

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-120621

(P2013-120621A)

(43) 公開日 平成25年6月17日(2013.6.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	5 H O 2 8
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 2	5 H O 2 9
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2	5 H O 5 0
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-266397 (P2011-266397)  
 (22) 出願日 平成23年12月6日 (2011.12.6)

(71) 出願人 000003207  
 トヨタ自動車株式会社  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地  
 (74) 代理人 100117606  
 弁理士 安部 誠  
 (74) 代理人 100136423  
 弁理士 大井 道子  
 (74) 代理人 100121186  
 弁理士 山根 広昭  
 (72) 発明者 小山 裕  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
 (72) 発明者 川瀬 聡美  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

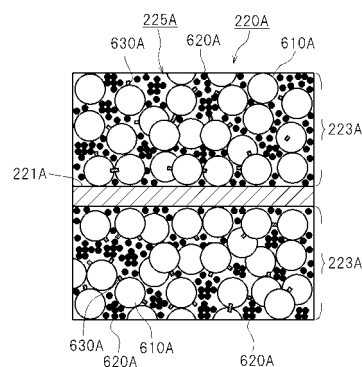
(57) 【要約】

【課題】 ハイレートでの充放電サイクルに対して、低抵抗かつ高容量を維持し得る非水系二次電池の提供

【解決手段】

非水系二次電池100Aでは、正極活物質層223Aの密度f1が、 $f1 = 2.85 \text{ g/cm}^3$ であり、正極活物質層223A中において、正極活物質粒子610Aの結晶子径f2がf2 = 1200であり、かつ、導電材620の一次粒子径f3と正極活物質粒子610Aの結晶子径f2との比f3/f2が0.32 (f3/f2) = 0.9である。

【選択図】 図11



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極集電体と、  
前記正極集電体に形成された正極活物質層と、  
前記正極活物質層に含まれた正極活物質粒子および導電材と、  
を備え、  
前記正極活物質層の密度  $f_1$  が、 $f_1 = 2.85 \text{ g/cm}^3$  であり、  
さらに、前記正極活物質層中において、前記正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  が  $f_2 = 1200$  であり、かつ、前記導電材の一次粒子径  $f_3$  と前記正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3/f_2$  が  $0.32 < (f_3/f_2) < 0.9$  である、  
非水系二次電池。

10

## 【請求項 2】

前記正極活物質層の密度  $f_1$  が、 $2.20 \text{ g/cm}^3 < f_1$  である、請求項 1 に記載された非水系二次電池。

## 【請求項 3】

前記正極活物質層には、 $0.05 \text{ MPa} < f_4 < 10 \text{ MPa}$  の面圧が作用している、請求項 1 または 2 に記載された非水系二次電池。

## 【請求項 4】

前記正極活物質粒子は、層状構造のリチウム遷移金属酸化物である、請求項 1 から 3 までの何れか一項に記載された非水系二次電池。

20

## 【請求項 5】

前記リチウム遷移金属酸化物は、Ni、Co および Mn を含む化合物である、請求項 4 に記載された非水系二次電池。

## 【請求項 6】

前記リチウム遷移金属酸化物は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{(1-y-z)}\text{M}\text{O}_2$  として含む層状構造の化合物であり、

ここで、 $0 < x < 0.2$ 、 $0.1 < y < 0.9$ 、 $0.1 < z < 0.4$  であり、 $0 < M < 0.01$  であり、

M は、Zr、W、Mg、Ca、Na、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、Al、B および F からなる群より選ばれた少なくとも一種の添加物である、請求項 1 から 5 までの何れか一項に記載された非水系二次電池。

30

## 【請求項 7】

請求項 1 から 6 までの何れか一項に記載された非水系二次電池が複数組み合わせられた組電池。

## 【請求項 8】

請求項 1 から 6 までの何れか一項に記載された非水系二次電池、又は、請求項 7 に記載された組電池を備えた車両駆動用電池。

## 【請求項 9】

正極活物質粒子と導電材とバインダとを少なくとも含む正極活物質層が正極集電体に形成された正極シートを用意する工程と、

40

負極活物質粒子とバインダを少なくとも含む負極活物質層が負極集電体に形成された負極シートを用意する工程と、

セパレータを介在させた状態で、前記正極活物質層と前記負極活物質層とが対向するように、前記正極シートと前記負極シートが重ねられた電極体を形成する工程と、

前記電極体を電池ケースに収容する工程と

を少なくとも含み、

前記正極シートを用意する工程で用意される正極シートが、

前記正極活物質層の密度  $f_1$  が、 $f_1 = 2.85 \text{ g/cm}^3$  であり、

前記正極活物質層に含まれる前記正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  が  $f_2 = 1200$  であり、かつ、

50

前記導電材の一次粒子径  $f_3$  と前記正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3/f_2$  が  $0.32$  ( $f_3/f_2$ )  $0.9$  である、  
非水系二次電池の製造方法。

【請求項 10】

前記正極シートを用意する工程で用意される正極シートが、  
前記正極活物質層の密度  $f_1$  が、 $2.20 \text{ g/cm}^3$   $f_1$  である、請求項 9 に記載された非水系二次電池。

【請求項 11】

前記電極体を電池ケースに収容する工程の後で、  
前記正極集電体と負極集電体とに電位差を付与する初期充電工程を含み、  
当該初期充電工程では  $1 \text{ C}$  以上の充電速度で充電する、請求項 9 または 10 に記載された非水系二次電池の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非水系二次電池に関する。

【0002】

本明細書において「二次電池」とは、繰り返し充電可能な電池一般をいい、リチウム二次電池（典型的にはリチウムイオン二次電池）、ニッケル水素電池等のいわゆる蓄電池を包含する。また、本明細書において「活物質」は、二次電池において電荷担体となる化学種（例えば、リチウムイオン二次電池ではリチウムイオン）を可逆的に吸蔵および放出（典型的には挿入および離脱）可能な物質をいう。また、二次電池のうち、非水電解質（例えば、非水電解液）が電解質として用いられた二次電池を適宜に「非水系二次電池」という。

20

【背景技術】

【0003】

非水系二次電池は、大型化することによって、夜間電力を貯蔵し電力消費の平坦化を行う用途、ハイブリッド電気自動車や電気自動車用電源などの用途において開発が進められている。これらの用途では、大電流充放電特性（ハイレート充放電特性）に優れ、かつ、サイクル特性（充放電サイクル後の容量維持率）に優れた非水系二次電池が求められている。かかる用途に好適な非水系二次電池として、例えば、特開 2000 243394 号公報には、所定のリチウム遷移金属酸化物を正極活物質として用いた非水系二次電池が開示されている。同公報では、一次粒子からなる二次粒子を形成し、かつ一次粒子の短尺方向平均長さ  $r$  と二次粒子の粒度分布の体積累積頻度が  $50\%$  に達する粒径  $D_{50}$  との比 ( $D_{50}/r$ ) が  $10$  ( $D_{50}/r$ )  $50$  である正極活物質粒子を用いることが提案されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2000 243394 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、駆動輪を電動モータで駆動させる車両駆動用の二次電池（車両駆動用電池）では、車両のスムーズな加速を実現するため格段に高い出力が求められる。また、ブレーキ時の回生エネルギーを利用して効率良く充電するため、ハイレートでの充電が求められている。このため、車両駆動用電池では、パソコンや携帯機器などのいわゆる民生用途に比べて格段にハイレートでの充放電性能が求められる。さらに、かかるハイレートでの充放電サイクルに対して、低抵抗かつ高容量を維持することなど性能を維持することが求められている。

50

## 【0006】

本発明者は、(シート状の)正極集電体に、正極活物質粒子を含む正極活物質層が形成された正極を備えたりチウムイオン二次電池について、ハイレートでの充放電特性に加えて、高容量化を、車両駆動用電池として要求される程度において両立させることを研究している。ハイレートでの充放電特性を考慮すれば、正極活物質層の密度は小さい方がよく、実際にそのような傾向が得られる。しかしながら、正極活物質層の密度を小さくした場合でも、ハイレートでの充放電に対して、リチウムイオン二次電池の抵抗が上昇し、容量が低下する場合がある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

10

本発明の一実施形態に係る非水系二次電池は、正極集電体と、正極集電体に形成された正極活物質層と、正極活物質層に含まれた正極活物質粒子および導電材とを備えている。ここで、この非水系二次電池では、正極活物質層の密度  $f_1$  が  $f_1 = 2.85 \text{ g/cm}^3$  である。さらに、正極活物質層中において、正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  が  $f_2 = 1200$  であり、かつ、導電材の一次粒子径  $f_3$  と前記正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3/f_2$  が  $0.32 < (f_3/f_2) < 0.9$  である。かかる非水系二次電池によれば、特にハイレートでの充放電サイクルに対して、抵抗上昇を小さく抑えることができ、かつ、容量を高く維持することができる。

## 【0008】

20

ここで、正極活物質層の密度  $f_1$  は、 $2.20 \text{ g/cm}^3 < f_1$  でもよい。これにより、正極活物質層  $223 \text{ A}$  は所要の剛性が確保される。ハイレートでの充放電サイクルに対して、より安定した性能が得られうる。また、正極活物質層には、 $0.05 \text{ MPa} < f_4 < 1.0 \text{ MPa}$  の面圧が作用しているとよい。これにより、ハイレートでの充放電サイクルに対して、正極活物質層の膨張収縮を小さく抑え、より確実に、抵抗上昇を小さく抑えることができ、かつ、容量を高く維持することができる。

## 【0009】

30

また、ここで、正極活物質粒子は、例えば、層状構造のリチウム遷移金属酸化物であるとよい。また、リチウム遷移金属酸化物は、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  および  $\text{Mn}$  を含む化合物であるとよい。また、リチウム遷移金属酸化物は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{(1-y-z)}\text{MO}_2$  として含む層状構造の化合物であるとよい。ここで、 $0 < x < 0.2$ 、 $0.1 < y < 0.9$ 、 $0.1 < z < 0.4$  であり、 $\text{M}$  は、添加物であり、 $0 < \text{M} < 0.01$  である。例えば、 $\text{M}$  は、 $\text{Zr}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{B}$  および  $\text{F}$  からなる群より選ばれた少なくとも一種の添加物であるとよい。これにより、低抵抗かつ高容量を維持する効果がより確実に得られる。

## 【0010】

また、本発明の一実施形態に係る非水系二次電池の製造方法は、正極シートを用意する工程と、負極シートを用意する工程と、電極体を形成する工程と、電極体を電池ケースに収容する工程とを少なくとも含んでいる。

## 【0011】

40

ここで、正極シートを用意する工程は、正極活物質粒子と導電材とバインダとを少なくとも含む正極活物質層が正極集電体に形成された正極シートを用意する工程である。負極シートを用意する工程は、負極活物質粒子とバインダを少なくとも含む負極活物質層が負極集電体に形成された負極シートを用意する工程である。電極体を形成する工程は、セパレータを介在させた状態で、正極活物質層と負極活物質層とが対向するように、正極シートと負極シートが重ねられた電極体を形成する工程である。

## 【0012】

50

この非水系二次電池の製造方法では、正極シートを用意する工程で用意される正極シートにおいて、正極活物質層の密度  $f_1$  が  $f_1 = 2.85 \text{ g/cm}^3$  である。また、正極活物質層に含まれる正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  が  $f_2 = 1200$  であり、かつ、導電材の一次粒子径  $f_3$  と正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3/f_2$  が  $0.32 < (f_3/f_2) < 0.9$  である。

3 / f 2 ) 0 . 9 である。

【 0 0 1 3 】

これにより、特にハイレートでの充放電サイクルに対して、抵抗上昇を小さく抑えることができ、容量を高く維持することができる非水系二次電池を提供することができる。

【 0 0 1 4 】

この場合、さらに、正極シートを用意する工程で用意される正極シートは、正極活物質層の密度  $f_1$  が  $2.20 \text{ g/cm}^3$   $f_1$  であるとよい。これにより、正極活物質層 2 2 3 A は所要の剛性が確保される。ハイレートでの充放電サイクルに対して、より安定した性能が得られうる。

【 0 0 1 5 】

さらに、電極体を電池ケースに収容する工程の後で、正極集電体と負極集電体とに電位差を付与する初期充電工程を含み、当該初期充電工程では 1 C 以上の充電速度で充電するとよい。これにより、当該初期充電工程において、正極活物質粒子の一次粒子レベルに割れを予め生じさせることができる。そして、上述したように、正極活物質層の密度  $f_1$  が  $f_1 = 2.85 \text{ g/cm}^3$  であり、また、正極活物質層に含まれる正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  が  $f_2 = 1200$  であり、かつ、導電材の一次粒子径  $f_3$  と正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3/f_2$  が  $0.32$  ( $f_3/f_2$ )  $0.9$  であることと合わせて、特にハイレートでの充放電サイクルに対して、より低抵抗かつ高容量を維持できる非水系二次電池が得られる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 6 】

【 図 1 】 図 1 は、リチウムイオン二次電池の構造の一例を示す図である。

【 図 2 】 図 2 は、リチウムイオン二次電池の捲回電極体を示す図である。

【 図 3 】 図 3 は、図 2 中の I I I - I I I 断面を示す断面図である。

【 図 4 】 図 4 は、正極合剤層の構造を示す断面図である。

【 図 5 】 図 5 は、負極合剤層の構造を示す断面図である。

【 図 6 】 図 6 は、捲回電極体の未塗工部と電極端子との溶接箇所を示す側面図である。

【 図 7 】 図 7 は、リチウムイオン二次電池の充電時の状態を模式的に示す図である。

【 図 8 】 図 8 は、リチウムイオン二次電池の放電時の状態を模式的に示す図である。

【 図 9 】 図 9 は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池 1 0 0 A の構造を示す図である。

【 図 1 0 】 図 1 0 は、捲回電極体 2 0 0 A を示す図である。

【 図 1 1 】 図 1 1 は、正極活物質層 2 2 3 A の構造を模式的に示す断面図である。

【 図 1 2 】 図 1 2 は、正極活物質粒子 6 1 0 A の電子顕微鏡写真である。

【 図 1 3 】 図 1 3 は、正極活物質粒子 6 1 0 A (二次粒子) の断面 S E M 画像である。

【 図 1 4 】 図 1 4 は、正極活物質粒子 6 1 0 A の一次粒子 8 0 0 を示す模式図である。

【 図 1 5 】 図 1 5 は、正極活物質粒子 6 1 0 A の結晶子を示す模式図である。

【 図 1 6 】 図 1 6 は、非水系二次電池について正極活物質層の密度と抵抗上昇率との関係を示している。

【 図 1 7 】 図 1 7 は、非水系二次電池について作用する拘束圧 P の模式図である。

【 図 1 8 】 図 1 8 は、拘束圧 P を作用させることができる組電池 6 0 の構成例を示す斜視図である。

【 図 1 9 】 図 1 9 は、非水系二次電池について、結晶子径  $f_2$  と容量維持率との関係を示すグラフである。

【 図 2 0 】 図 2 0 は、本発明の一実施形態に係る非水系二次電池 (車両駆動用電池) を備えた車両 (自動車) を模式的に示す側面図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明の一実施形態に係る非水系二次電池を図面に基づいて説明する。ここではまず、リチウムイオン二次電池を例に挙げて非水系二次電池の一構造例を説明する。その

10

20

30

40

50

後、かかる構造例を適宜に参照しつつ、本発明の一実施形態に係る非水系二次電池を説明する。なお、同じ作用を奏する部材、部位には適宜に同じ符号を付している。また、各図面は模式的に描かれており、必ずしも実物を反映していない。各図面は、一例を示すのみであり、特に言及されない限りにおいて本発明を限定しない。

#### 【0018】

リチウムイオン二次電池100

図1は、リチウムイオン二次電池100を示している。このリチウムイオン二次電池100は、図1に示すように、捲回電極体200と電池ケース300とを備えている。図2は、捲回電極体200を示す図である。図3は、図2中のIII-III断面を示している。

10

#### 【0019】

捲回電極体200は、図2に示すように、正極シート220、負極シート240およびセパレータ262、264を有している。正極シート220、負極シート240およびセパレータ262、264は、それぞれ帯状のシート材である。

#### 【0020】

正極シート220

正極シート220は、帯状の正極集電体221と正極活物質層223とを備えている。正極集電体221には、正極に適する金属箔が好適に使用され得る。正極集電体221には、例えば、所定の幅を有し、厚さが凡そ $15\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔を用いることができる。正極集電体221の幅方向片側の縁部に沿って未塗工部222が設定されている。図示例では、正極活物質層223は、図3に示すように、正極集電体221に設定された未塗工部222を除いて、正極集電体221の両面に保持されている。正極活物質層223には、正極活物質が含まれている。正極活物質層223は、正極活物質を含む正極合剤を正極集電体221に塗工することによって形成されている。

20

#### 【0021】

正極活物質層223および正極活物質粒子610

ここで、図4は、正極シート220の断面図である。なお、図4において、正極活物質層223の構造が明確になるように、正極活物質層223中の正極活物質粒子610と導電材620とバインダ630とを大きく模式的に表している。正極活物質層223には、図4に示すように、正極活物質粒子610と導電材620とバインダ630が含まれている。

30

#### 【0022】

正極活物質粒子610には、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いることができる物質を使用することができる。正極活物質粒子610の例を挙げると、 $\text{LiNiCoMnO}_2$  (リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物)、 $\text{LiNiO}_2$  (ニッケル酸リチウム)、 $\text{LiCoO}_2$  (コバルト酸リチウム)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (マンガン酸リチウム)、 $\text{LiFePO}_4$  (リン酸鉄リチウム)などのリチウム遷移金属酸化物が挙げられる。ここで、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、例えば、スピネル構造を有している。また、 $\text{LiNiO}_2$  或いは $\text{LiCoO}_2$ は層状の岩塩構造を有している。また、 $\text{LiFePO}_4$ は、例えば、オリビン構造を有している。オリビン構造の $\text{LiFePO}_4$ には、例えば、ナノメートルオーダーの粒子がある。また、オリビン構造の $\text{LiFePO}_4$ は、さらにカーボン膜で被覆することができる。

40

#### 【0023】

導電材620

導電材620としては、例えば、カーボン粉末、カーボンファイバーなどのカーボン材が例示される。導電材620としては、このような導電材から選択される一種を単独で用いてもよく二種以上を併用してもよい。カーボン粉末としては、種々のカーボンブラック(例えば、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、黒鉛化カーボンブラック、カーボンブラック、黒鉛、ケッチェンブラック)、グラファイト粉末などのカーボン粉末を用いることができる。

50

## 【0024】

## バインダ630

また、バインダ630は、正極活物質層223に含まれる正極活物質粒子610と導電材620の各粒子を結着させたり、これらの粒子と正極集電体221とを結着させたりする。かかるバインダ630としては、使用する溶媒に溶解または分散可能なポリマーを用いることができる。例えば、水性溶媒を用いた正極合剤組成物においては、セルロース系ポリマー（カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）など）、フッ素系樹脂（例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）など）、ゴム類（酢酸ビニル共重合体、スチレンブタジエン共重合体（SBR）、アクリル酸変性SBR樹脂（SBR系ラテックス）など）などの水溶性または水分散性ポリマーを好ましく採用することができる。また、非水溶媒を用いた正極合剤組成物においては、ポリマー（ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ塩化ビニリデン（PVC）、ポリアクリルニトリル（PAN）など）を好ましく採用することができる。

10

## 【0025】

## 増粘剤、溶媒

正極活物質層223は、例えば、上述した正極活物質粒子610と導電材620を溶媒にペースト状（スラリー状）に混ぜ合わせた正極合剤を作製し、正極集電体221に塗布し、乾燥させ、圧延することによって形成されている。この際、正極合剤の溶媒としては、水性溶媒および非水溶媒の何れも使用可能である。非水溶媒の好適な例としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）が挙げられる。上記バインダ630として例示したポリマー材料は、バインダとしての機能の他に、正極合剤の増粘剤その他の添加剤としての機能を発揮する目的で使用されることもあり得る。

20

## 【0026】

正極合剤全体に占める正極活物質の質量割合は、凡そ50wt%以上（典型的には50~95wt%）であることが好ましく、通常は凡そ70~95wt%（例えば75~90wt%）であることがより好ましい。また、正極合剤全体に占める導電材の割合は、例えば凡そ2~20wt%とすることができ、通常は凡そ2~15wt%とすることが好ましい。バインダを使用する組成では、正極合剤全体に占めるバインダの割合を例えば凡そ1~10wt%とすることができ、通常は凡そ2~5wt%とすることが好ましい。

30

## 【0027】

## 負極シート240

負極シート240は、図2に示すように、帯状の負極集電体241と、負極活物質層243とを備えている。負極集電体241には、負極に適する金属箔が好適に使用され得る。この負極集電体241には、所定の幅を有し、厚さが凡そ10 $\mu$ mの帯状の銅箔が用いられている。負極集電体241の幅方向片側には、縁部に沿って未塗工部242が設定されている。負極活物質層243は、負極集電体241に設定された未塗工部242を除いて、負極集電体241の両面に形成されている。負極活物質層243は、負極集電体241に保持され、少なくとも負極活物質が含まれている。負極活物質層243は、負極活物質を含む負極合剤が負極集電体241に塗工されている。

40

## 【0028】

## 負極活物質層243

図5は、リチウムイオン二次電池100の負極シート240の断面図である。負極活物質層243には、図5に示すように、負極活物質粒子710、増粘剤（図示省略）、バインダ730などが含まれている。図5では、負極活物質層243の構造が明確になるように、負極活物質層243中の負極活物質粒子710とバインダ730とを大きく模式的に表している。

## 【0029】

## 負極活物質粒子710

50

負極活物質粒子710としては、負極活物質として従来からリチウムイオン二次電池に用いられる材料の一種または二種以上を特に限定なく使用することができる。例えば、少なくとも一部にグラファイト構造（層状構造）を含む粒子状の炭素材料（カーボン粒子）が挙げられる。より具体的には、負極活物質は、例えば、天然黒鉛、非晶質の炭素材料でコートした天然黒鉛、黒鉛質（グラファイト）、難黒鉛化炭素質（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素質（ソフトカーボン）、または、これらを組み合わせた炭素材料でもよい。なお、ここでは、負極活物質粒子710は、いわゆる鱗片状黒鉛が用いられた場合を図示しているが、負極活物質粒子710は、図示例に限定されない。

#### 【0030】

増粘剤、溶媒

負極活物質層243は、例えば、上述した負極活物質粒子710とバインダ730を溶媒にペースト状（スラリー状）に混ぜ合わせた負極合剤を作製し、負極集電体241に塗布し、乾燥させ、圧延することによって形成されている。この際、負極合剤の溶媒としては、水性溶媒および非水溶媒の何れも使用可能である。非水溶媒の好適な例としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）が挙げられる。バインダ730には、上記正極活物質層223（図4参照）のバインダ630として例示したポリマー材料を用いることができる。また、上記正極活物質層223のバインダ630として例示したポリマー材料は、バインダとしての機能の他に、正極合剤の増粘剤その他の添加剤としての機能を発揮する目的で使用されることもあり得る。

#### 【0031】

セパレータ262、264

セパレータ262、264は、図1または図2に示すように、正極シート220と負極シート240とを隔てる部材である。この例では、セパレータ262、264は、微小な孔を複数有する所定幅の帯状のシート材で構成されている。セパレータ262、264には、例えば、多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成された単層構造のセパレータ或いは積層構造のセパレータを用いることができる。この例では、図2および図3に示すように、負極活物質層243の幅b1は、正極活物質層223の幅a1よりも少し広い。さらにセパレータ262、264の幅c1、c2は、負極活物質層243の幅b1よりも少し広い（ $c1、c2 > b1 > a1$ ）。

#### 【0032】

なお、図1および図2に示す例では、セパレータ262、264は、シート状の部材で構成されている。セパレータ262、264は、正極活物質層223と負極活物質層243とを絶縁するとともに、電解質の移動を許容する部材であればよい。したがって、シート状の部材に限定されない。セパレータ262、264は、シート状の部材に代えて、例えば、正極活物質層223または負極活物質層243の表面に形成された絶縁性を有する粒子の層で構成してもよい。ここで、絶縁性を有する粒子としては、絶縁性を有する無機フィラー（例えば、金属酸化物、金属水酸化物などのフィラー）、或いは、絶縁性を有する樹脂粒子（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの粒子）で構成してもよい。

#### 【0033】

この捲回電極体200では、図2および図3に示すように、正極シート220と負極シート240とは、セパレータ262、264を介在させた状態で、正極活物質層223と負極活物質層243とが対向するように重ねられている。より具体的には、捲回電極体200では、正極シート220と負極シート240とセパレータ262、264とは、正極シート220、セパレータ262、負極シート240、セパレータ264の順に重ねられている。

#### 【0034】

また、この際、正極活物質層223と負極活物質層243とは、セパレータ262、264が介在した状態で対向している。そして、正極活物質層223と負極活物質層243とが対向した部分の片側に、正極集電体221のうち正極活物質層223が形成されていない部分（未塗工部222）がはみ出ている。当該未塗工部222がはみ出た側とは反対

10

20

30

40

50

側には、負極集電体 2 4 1 のうち負極活物質層 2 4 3 が形成されていない部分（未塗工部 2 4 2）がはみ出ている。また、正極シート 2 2 0 と負極シート 2 4 0 とセパレータ 2 6 2、2 6 4 とは、このように重ねられた状態で、正極シート 2 2 0 の幅方向に設定した捲回軸 W L に沿って捲回されている。

#### 【 0 0 3 5 】

##### 電池ケース 3 0 0

また、この例では、電池ケース 3 0 0 は、図 1 に示すように、いわゆる角型の電池ケースであり、容器本体 3 2 0 と、蓋体 3 4 0 とを備えている。容器本体 3 2 0 は、有底四角筒状を有しており、一側面（上面）が開口した扁平な箱型の容器である。蓋体 3 4 0 は、当該容器本体 3 2 0 の開口（上面の開口）に取り付けられて当該開口を塞ぐ部材である。

10

#### 【 0 0 3 6 】

車載用の二次電池では、車両の燃費を向上させるため、重量エネルギー効率（単位重量当りの電池の容量）を向上させることが望まれる。この実施形態では、電池ケース 3 0 0 を構成する容器本体 3 2 0 と蓋体 3 4 0 は、アルミニウム、アルミニウム合金などの軽量金属が採用されている。これにより重量エネルギー効率を向上させることができる。

#### 【 0 0 3 7 】

電池ケース 3 0 0 は、捲回電極体 2 0 0 を収容する空間として、扁平な矩形の内部空間を有している。また、図 1 に示すように、電池ケース 3 0 0 の扁平な内部空間は、捲回電極体 2 0 0 よりも横幅が少し広い。この実施形態では、電池ケース 3 0 0 は、有底四角筒状の容器本体 3 2 0 と、容器本体 3 2 0 の開口を塞ぐ蓋体 3 4 0 とを備えている。また、電池ケース 3 0 0 の蓋体 3 4 0 には、電極端子 4 2 0、4 4 0 が取り付けられている。電極端子 4 2 0、4 4 0 は、電池ケース 3 0 0（蓋体 3 4 0）を貫通して電池ケース 3 0 0 の外部に出ている。また、蓋体 3 4 0 には注液孔 3 5 0 と安全弁 3 6 0 とが設けられている。

20

#### 【 0 0 3 8 】

捲回電極体 2 0 0 は、図 2 に示すように、捲回軸 W L に直交する一方向において扁平に押し曲げられている。図 2 に示す例では、正極集電体 2 2 1 の未塗工部 2 2 2 と負極集電体 2 4 1 の未塗工部 2 4 2 は、それぞれセパレータ 2 6 2、2 6 4 の両側において、らせん状に露出している。図 6 に示すように、この実施形態では、未塗工部 2 2 2、2 4 2 の中間部分 2 2 4、2 4 4 を寄せ集め、電極端子 4 2 0、4 4 0 の先端部 4 2 0 a、4 4 0 a に溶接している。この際、それぞれの材質の違いから、電極端子 4 2 0 と正極集電体 2 2 1 の溶接には、例えば、超音波溶接が用いられる。また、電極端子 4 4 0 と負極集電体 2 4 1 の溶接には、例えば、抵抗溶接が用いられる。ここで、図 6 は、捲回電極体 2 0 0 の未塗工部 2 2 2（2 4 2）の中間部分 2 2 4（2 4 4）と電極端子 4 2 0（4 4 0）との溶接箇所を示す側面図であり、図 1 の V I - V I 断面図である。

30

#### 【 0 0 3 9 】

捲回電極体 2 0 0 は、扁平に押し曲げられた状態で、蓋体 3 4 0 に固定された電極端子 4 2 0、4 4 0 に取り付けられる。かかる捲回電極体 2 0 0 は、図 1 に示すように、容器本体 3 2 0 の扁平な内部空間に収容される。容器本体 3 2 0 は、捲回電極体 2 0 0 が収容された後、蓋体 3 4 0 によって塞がれる。蓋体 3 4 0 と容器本体 3 2 0 の合わせ目 3 2 2（図 1 参照）は、例えば、レーザ溶接によって溶接されて封止されている。このように、この例では、捲回電極体 2 0 0 は、蓋体 3 4 0（電池ケース 3 0 0）に固定された電極端子 4 2 0、4 4 0 によって、電池ケース 3 0 0 内に位置決めされている。

40

#### 【 0 0 4 0 】

##### 電解液

その後、蓋体 3 4 0 に設けられた注液孔 3 5 0 から電池ケース 3 0 0 内に電解液が注入される。電解液は、水を溶媒としていない、いわゆる非水電解液が用いられている。この例では、電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（例えば、体積比 1 : 1 程度の混合溶媒）に L i P F<sub>6</sub> を約 1 m o l / リットルの濃度で含有させた電解液が用いられている。その後、注液孔 3 5 0 に金属製の封止キャップ 3 5 2 を取り

50

付けて（例えば溶接して）電池ケース300を封止する。なお、電解液は、ここで例示された電解液に限定されない。例えば、従来からリチウムイオン二次電池に用いられている非水電解液は適宜に使用することができる。

#### 【0041】

##### 空孔

ここで、正極活物質層223は、例えば、正極活物質粒子610と導電材620の粒子間などに、空洞とも称すべき微小な隙間225を有している（図4参照）。かかる正極活物質層223の微小な隙間には電解液（図示省略）が浸み込み得る。また、負極活物質層243は、例えば、負極活物質粒子710の粒子間などに、空洞とも称すべき微小な隙間245を有している（図5参照）。ここでは、かかる隙間225、245（空洞）を適宜に「空孔」と称する。また、捲回電極体200は、図2に示すように、捲回軸WLに沿った両側において、未塗工部222、242が螺旋状に巻かれている。かかる捲回軸WLに沿った両側252、254において、未塗工部222、242の隙間から、電解液が浸み込みうる。このため、リチウムイオン二次電池100の内部では、正極活物質層223と負極活物質層243に電解液が浸み渡っている。

10

#### 【0042】

##### ガス抜け経路

また、この例では、当該電池ケース300の扁平な内部空間は、扁平に変形した捲回電極体200よりも少し広い。捲回電極体200の両側には、捲回電極体200と電池ケース300との間に隙間310、312が設けられている。当該隙間310、312は、ガス抜け経路になる。例えば、過充電が生じた場合などにおいて、リチウムイオン二次電池100の温度が異常に高くなると、電解液が分解されてガスが異常に発生する場合がある。この実施形態では、異常に発生したガスは、捲回電極体200の両側における捲回電極体200と電池ケース300との隙間310、312を通して安全弁360の方へ移動し、安全弁360から電池ケース300の外に排気される。

20

#### 【0043】

かかるリチウムイオン二次電池100では、正極集電体221と負極集電体241は、電池ケース300を貫通した電極端子420、440を通じて外部の装置に電氣的に接続される。以下、充電時と放電時のリチウムイオン二次電池100の動作を説明する。

#### 【0044】

##### 充電時の動作

図7は、かかるリチウムイオン二次電池100の充電時の状態を模式的に示している。充電時においては、図7に示すように、リチウムイオン二次電池100の電極端子420、440（図1参照）は、充電器290に接続される。充電器290の作用によって、充電時には、正極活物質層223中の正極活物質からリチウムイオン(Li)が電解液280に放出される。また、正極活物質層223からは電荷が放出される。放出された電荷は、導電材（図示省略）を通じて正極集電体221に送られ、さらに、充電器290を通じて負極シート240へ送られる。また、負極シート240では電荷が蓄えられるとともに、電解液280中のリチウムイオン(Li)が、負極活物質層243中の負極活物質に吸収され、かつ、貯蔵される。

40

#### 【0045】

##### 放電時の動作

図8は、かかるリチウムイオン二次電池100の放電時の状態を模式的に示している。放電時には、図8に示すように、負極シート240から正極シート220に電荷が送られるとともに、負極活物質層243に貯蔵されたリチウムイオンが、電解液280に放出される。また、正極では、正極活物質層223中の正極活物質に電解液280中のリチウムイオンが取り込まれる。

#### 【0046】

このようにリチウムイオン二次電池100の充放電において、電解液280を介して、正極活物質層223と負極活物質層243との間でリチウムイオンが行き来する。また、

50

充電時においては、正極活物質から導電材を通じて正極集電体 2 2 1 に電荷が送られる。これに対して、放電時においては、正極集電体 2 2 1 から導電材を通じて正極活物質に電荷が戻される。

【 0 0 4 7 】

充電時においては、リチウムイオンの移動および電子の移動がスムーズなほど、効率的で急速な充電が可能になると考えられる。放電時においては、リチウムイオンの移動および電子の移動がスムーズなほど、電池の抵抗が低下し、放電量が増加し、電池の出力が向上すると考えられる。

【 0 0 4 8 】

他の電池形態

なお、上記はリチウムイオン二次電池の一例を示すものである。リチウムイオン二次電池は上記形態に限定されない。また、同様に金属箔に電極合剤が塗工された電極シートは、他にも種々の電池形態に用いられる。例えば、他の電池形態として、円筒型電池或いはラミネート型電池などが知られている。円筒型電池は、円筒型の電池ケースに捲回電極体を収容した電池である。また、ラミネート型電池は、正極シートと負極シートとをセパレータを介在させて積層した電池である。

10

【 0 0 4 9 】

以下、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池を説明する。なお、ここで、上述したリチウムイオン二次電池 1 0 0 と同じ作用を奏する部材または部位には、適宜に同じ符号を用い、必要に応じて上述したリチウムイオン二次電池 1 0 0 の図を参照して説明する。また、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池 1 0 0 A の部材または部位には、適宜、符号に「 A 」の文字を添えている。本発明では、主に、正極活物質として用いるリチウム遷移金属酸化物を工夫している。

20

【 0 0 5 0 】

図 9 は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池 1 0 0 A を示す図である。図 1 0 は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池 1 0 0 A の捲回電極体 2 0 0 A を示す図である。図 1 1 は、リチウムイオン二次電池 1 0 0 A の正極活物質層 2 2 3 A の構造を示す図である。図 1 2 は、正極活物質層 2 2 3 A 中の正極活物質粒子 6 1 0 A の電子顕微鏡写真である。また、図 1 3 は、正極活物質層 2 2 3 A 中の正極活物質粒子 6 1 0 A (二次粒子)の断面 SEM 画像である。図 1 4 は、正極活物質粒子 6 1 0 A の一次粒子 8 0 0 を示す模式図である。図 1 5 は、正極活物質粒子 6 1 0 A の結晶子を示す模式図である。

30

【 0 0 5 1 】

リチウムイオン二次電池 1 0 0 A は、図 9 および図 1 0 に示すように、正極集電体 2 2 1 A と、正極集電体 2 2 1 A に保持された正極活物質層 2 2 3 A とを備えている。この実施形態では、正極活物質層 2 2 3 A は、図 1 1 に示すように、正極活物質粒子 6 1 0 A と、導電材 6 2 0 A と、バインダ 6 3 0 A とを含んでいる。このリチウムイオン二次電池 1 0 0 A は、正極活物質層 2 2 3 中において、正極活物質粒子 6 1 0 A の結晶子径  $f_2$  が  $f_2 = 1.2 \mu\text{m}$  であり、かつ、導電材 6 2 0 A の一次粒子径  $f_3$  と正極活物質粒子 6 1 0 A の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3 / f_2$  が  $0.32 < (f_3 / f_2) < 0.9$  である。さらに、正極活物質層 2 2 3 の密度  $f_1$  が、  $2.20 \text{ g / cm}^3 < f_1 < 2.85 \text{ g / cm}^3$  である。

40

【 0 0 5 2 】

発明者は、非水系二次電池について、かかる特徴を有する正極活物質粒子 6 1 0 A を用いることによって、ハイレートでの充放電に対して低抵抗および高容量を維持することができることを見出した。以下、かかるリチウムイオン二次電池 1 0 0 A について、より具体的に説明する。ここではまず、正極活物質層 2 2 3 A の密度  $f_1$  について説明する。その後、正極活物質粒子 6 1 0 A の結晶子径  $f_2$ 、および、導電材 6 2 0 A の一次粒子径  $f_3$  と正極活物質粒子 6 1 0 A の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3 / f_2$  を説明する。

【 0 0 5 3 】

50

正極活物質層 2 2 3 A の密度  $f_1$

正極活物質層 2 2 3 A の密度  $f_1$  は、単位面積当たりの正極活物質層 2 2 3 A の質量（目付量）を、正極活物質層 2 2 3 A の厚さで割ることによって算出できる。正極活物質層 2 2 3 A の質量（目付量）は、所定の面積に切り取られた正極シート 2 2 0 A の質量から正極集電体 2 2 1 A の質量を引くとよい。また、「正極活物質層 2 2 3 A の厚さ」は、正極活物質層 2 2 3 A の厚さの平均値で評価するとよい。

「正極活物質層 2 2 3 A の密度  $f_1$ 」 = 「単位面積当たりの正極活物質層 2 2 3 A の質量（目付量）」 ÷ 「正極活物質層 2 2 3 A の厚さ」；

「正極活物質層 2 2 3 A の質量（目付量）」 = 「正極シート 2 2 0 A の質量」 - 「正極集電体 2 2 1 A の質量」；

【 0 0 5 4 】

本発明者の知見では、小型軽量化および高容量化（エネルギー密度を高めること）が求められる場合、正極活物質粒子のタップ密度やプレス密度が高い正極活物質粒子を用い、正極活物質層の密度を高くするとよい。この場合、0.1 C 程度の低い出力で使用する分には、耐久性があり、容量を高く維持できる。

【 0 0 5 5 】

しかし、車両駆動用の用途では、格段に高い出力が求められ、例えば、4 C 或いは 5 C 程度のハイレートでの充放電サイクルに対する耐久性が求められる。本発明者の知見では、正極活物質層 2 2 3 A の密度が高いと、4 C 或いは 5 C 程度のハイレートでの充放電サイクルに対する耐久性（例えば、抵抗上昇率）が悪くなる。このような耐久性を考慮すると、正極活物質層 2 2 3 A の密度  $f_1$  は、例えば、 $f_1 = 2.85$  に小さいことが望ましい。ここで、1 C とは、セルを定電流放電してちょうど 1 時間で放電終了となる電流値のことであり、例えば、定格容量が 2.22 A h のセルでは 1 C = 2.2 A である。

【 0 0 5 6 】

ここで、本発明者は、正極活物質層の密度が異なる評価用セルを作成し、所定の充放電サイクルに対して、所定サイクル毎に I V 抵抗を測定して、I V 抵抗の上昇傾向を調べた。

【 0 0 5 7 】

評価用セル

ここで用意された評価用セルは、いわゆる 1 8 6 5 0 型の電池（図示省略）で構成されている。なお、ここでは、評価用セルとして、1 8 6 5 0 型の電池が例示されているが、他のサイズの円筒型電池、角型やラミネート型などの他の形状の電池においても同じような傾向が得られうる。このため、評価用セルの形状や構造は、特段、本発明を限定しない。

【 0 0 5 8 】

評価用セルの正極

正極における正極活物質層を形成するのに正極合剤を調製した。ここで、正極合剤は、正極活物質として三元系のリチウム遷移金属酸化物（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）、導電材としてアセチレンブラック（A B）、バインダとしてポリフッ化ビニリデン（P V D F）をそれぞれ用いた。なお、アセチレンブラック（A B）としては、電気化学工業デンカブラック粉状を使用した。

【 0 0 5 9 】

ここでは、正極活物質と、導電材と、バインダの質量比を、正極活物質：導電材：バインダ = 9 1 : 6 : 3 とした。これら正極活物質と、導電材と、バインダとを、イオン交換水と混合することによって正極合剤を調製した。次いで、正極合剤を正極集電体に塗布して乾燥させた。ここでは、正極集電体としてのアルミニウム箔（厚さ 15  $\mu\text{m}$ ）を用いた。正極活物質層は、正極集電体の両面に形成した。正極シートは、正極集電体への正極合剤の塗布量や、乾燥後、ローラプレス機にて圧延する際の圧延量などを調整することによって、正極活物質層の密度や正極活物質層の厚さを調整した。

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

50

### 評価用セルの負極

ここではまず、負極合剤における負極活物質粒子としては、グラファイト（例えば、少なくとも一部が非晶質炭素膜で覆われた天然黒鉛の粒子）を用いた。また、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）を用い、バインダとしてスチレン・ブタジエンゴム（SBR）を用いた。ここで、負極活物質粒子と、増粘剤（CMC）と、バインダ（SBR）の質量比を、負極活物質粒子：CMC：SBR = 98：1：1とした。これら負極活物質粒子と、CMCと、SBRとを、イオン交換水と混合することによって負極合剤を調製した。次いで、負極合剤を負極集電体に塗布して乾燥させた。ここでは、負極集電体としての銅箔（厚さ10 $\mu$ m）を用いた。また、負極活物質層の乾燥後の目付量を17mg/cm<sup>2</sup>にした。また、負極活物質層は、負極集電体の両面に形成した。負極シートは、負極集電体への負極合剤の塗布量や、乾燥後、ロープレス機にて圧延する際の圧延量などを調整することによって、負極活物質層の密度や負極活物質層の厚さを調整した。ここでは、負極活物質層の密度は、1.4g/cm<sup>3</sup>にした。

10

#### 【0061】

##### 評価用セルのセパレータ

セパレータとしては、ポリプロピレン（PP）と、ポリエチレン（PE）の三層構造（PP/PE/PP）の多孔質シートからなるセパレータを用いた。ここでは、ポリプロピレン（PP）とポリエチレン（PE）の質量比を、PP：PE：PP = 3：4：3とした。

#### 【0062】

##### 評価用セルの組み立て

上記で作製した負極と、正極と、セパレータとを用いて、試験用の18650型セル（リチウムイオン二次電池）を構築した。ここでは、セパレータを介在させた状態で、正極シートと負極シートとを積層して捲回した捲回電極体を作製した。そして、捲回電極体を円筒型の電池ケースに収容し、非水電解液を注液して封口し、評価用セルを構築した。ここで、非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）と、ジメチルカーボネート（DMC）とを、所定の体積比（EC：DMC = 3：7）で混合溶媒に、リチウム塩としての1mol/LのLiPF<sub>6</sub>を溶解させた電解液を用いた。ここでは、定格容量が凡そ1Ahとなるように評価用セルを作成した。

20

#### 【0063】

ここでは、正極活物質層の密度または正極活物質粒子の一次粒子の形状が異なる評価用セルを得る。なお、ここでの各評価用セルはかかる正極が異なる点を除き、概ね同じ構成とした。そして、かかる評価用セルについて、所定のコンディショニングを施した後で、所定の充放電サイクルを施し、充放電サイクルによる抵抗上昇率や容量維持率を評価した。

30

#### 【0064】

##### コンディショニング

ここでコンディショニングは、次の手順1、2によって行なわれる。

手順1：1Cの定電流充電にて4.1Vに到達した後、5分間休止する。

手順2：手順1の後、定電圧充電にて1.5時間充電し、5分間休止する。

かかるコンディショニングでは、初期充電によって所要の反応が生じてガスが発生する。また、負極活物質層などに所要の被膜形成が形成される。

40

#### 【0065】

##### 定格容量の測定

上記コンディショニングの後、評価用セルについて定格容量が測定される。定格容量の測定は、次の手順1～3によって測定されている。なお、ここでは温度による影響を一定にするため、定格容量は25の温度環境において測定されている。また、ここでは、評価用セルについてSOC0%を3.0Vとし、SOC100%を4.1Vとした。

手順1：1Cの定電流放電によって3.0Vに到達後、定電圧放電にて2時間放電し、その後、10秒間休止する。

手順2：1Cの定電流充電によって4.1Vに到達後、定電圧充電にて2.5時間充電し

50

、その後、10秒間休止する。

手順3：0.5Cの定電流放電によって3.0Vに到達後、定電圧放電にて2時間放電し、その後、10秒間停止する。

ここで、手順3における定電流放電から定電圧放電に至る放電における放電容量(CCV放電容量)を「定格容量」とする。

#### 【0066】

##### SOC調整

SOC調整は、次の1、2の手順によって調整される。ここで、SOC調整は、上記コンディショニング工程および定格容量の測定の後に行なうとよい。また、ここでは、温度による影響を一定にするため、25の温度環境下でSOC調整を行なっている。

手順1：3Vから1Cの定電流で充電し、定格容量の凡そ60%の充電状態にする(ここでは、SOC60%、3.66Vの電圧まで定電流で充電する)。

手順2：手順1の後、2.5時間、定電圧充電する(ここでは、3.66Vの定電圧で2.5時間充電する)。

これにより、評価用セルは、所定の充電状態に調整することができる。なお、ここでは、SOCを60%に調整する場合を記載しているが、手順1で充電状態を変更することによって、任意の充電状態に調整できる。例えば、SOC90%に調整する場合には、手順1において、評価用セルを定格容量の90%の充電状態(SOC90%)にするとよい。

#### 【0067】

##### 正極活物質層の密度と抵抗上昇率との関係

図16は、非水系二次電池(ここでは、リチウムイオン二次電池)について、正極活物質層の密度と抵抗上昇率との関係を示している。ここでは、評価用セルについて、上記コンディショニング後、所定のIV抵抗を測定し、初期抵抗とする。次に、所定の充放電サイクルを行い、所定サイクル毎に、初期抵抗と同様の方法にて所定のIV抵抗を測定した。これにより、正極活物質層の密度が異なる評価用セルについて、それぞれ抵抗が上昇する傾向を調べた。

#### 【0068】

##### IV抵抗

ここで、かかるIV抵抗の測定は、25の温度環境で、それぞれ評価用セルをSOC30%に調整する。そして、10分間休止させた後で、評価用セルを20C(ここでは、約20A)の定電流で10秒間放電した(CC放電)。そして、10秒後の電圧ドロップ(電圧降下量V)を求め、そこからIV抵抗( $R = V / I$ )を求めた。ここで、Iは、20C(約20A)とした。

#### 【0069】

##### 充放電サイクル

ここでは、まず評価用セルを25の温度環境においてSOC60%に調整する。次に、60の温度環境において、4Cの定電流で放電し、電圧が3.0Vに低下したら、10分間の休止、次に、4Cの定電流で充電し、電圧が4.1Vになったら、10分間の休止、これを1サイクルとし、3.0Vから4.1Vの範囲で、放電と充電を繰り返す。ここでは、100サイクル毎に、IV抵抗を測定するとともに、評価用セルを25の環境でSOC60%に調整しつつ、上記充放電サイクルを2000サイクル行なった。これにより、ハイレート充放電サイクルに対するIV抵抗の上昇傾向が得られる。

#### 【0070】

例えば、図16では、正極活物質層の密度が、 $3.24 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.85 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.52 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.21 \text{ g/cm}^3$ の評価用セルについて、上述したハイレート充放電サイクルによるIV抵抗の上昇傾向を測定した結果である。

#### 【0071】

その結果、正極活物質層223Aの密度が $3.24 \text{ g/cm}^3$ である場合には、所定のハイレートでの充放電サイクルに対して抵抗が格段に上昇する傾向が見られた。これに対して、正極活物質層223Aの密度が $2.85 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.52 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.2$

10

20

30

40

50

1 g / cm<sup>3</sup> の評価用セルでは、所定のハイレートでの充放電サイクルに対して抵抗上昇が低く抑えられた。このため、放電電圧が4 V以上になりうるリチウムイオン二次電池のような非水系二次電池では、4 C程度のハイレートでの充放電サイクルに対しては、正極活物質層223Aの密度が3.24 g / cm<sup>3</sup>であると、抵抗が上昇する傾向があり、所要のサイクル耐久性が得られない。これに対して、2.85 g / cm<sup>3</sup>以下であると、抵抗上昇が抑えられる傾向があり、4 C程度のハイレートでの充放電サイクルに対して所要のサイクル耐久性が得られ得る。

【0072】

このため、4 C程度のハイレートでの充放電サイクルに対して所要のサイクル耐久性が求められる用途（例えば、車両駆動用電池）では、正極活物質層の密度は、2.85 g / cm<sup>3</sup>以下であるとよい。また、より好ましくは、正極活物質層の密度は、2.80 g / cm<sup>3</sup>以下、さらに好ましくは正極活物質層の密度は、2.75 g / cm<sup>3</sup>以下であるとよい。これにより、4 C程度のハイレートでの充放電サイクルに対して、より安定したサイクル耐久性が得られ得る。

10

【0073】

本発明者の推察するところでは、正極活物質層の密度が高い場合、4 C程度のハイレートでの充放電サイクルに対して、正極活物質層中で電解液の塩濃度が偏りやすい。これに対して、正極活物質層の密度は2.85 g / cm<sup>3</sup>以下と小さく設定するとよい。この場合、正極活物質層中に所要の空隙が確保されており、正極活物質層に十分な電解液が浸み渡る。このため4 C程度のハイレートでの充放電サイクルに対して、抵抗上昇を抑えられると考えられる。

20

【0074】

このリチウムイオン二次電池100Aでは、正極活物質層223Aの密度f1がf1 2.85 g / cm<sup>3</sup>と小さい。このため、4 C程度のハイレートでの充放電サイクルに対して、抵抗上昇を抑えられる。さらに、正極活物質層223Aの密度f1は、小さすぎると充放電の膨張収縮に対して所要の剛性が確保されない可能性がある。この場合、正極活物質層223Aの密度f1は、凡そ2.20 g / cm<sup>3</sup>以上であるとよい（2.20 g / cm<sup>3</sup> f1）。これにより、正極活物質層223Aは所要の剛性が確保される。

【0075】

このように、正極活物質層の密度f1をf1 2.85 g / cm<sup>3</sup>とし、正極活物質層の密度f1を小さくした。これによって、4 C程度のハイレートでの充放電サイクルに対して、リチウムイオン二次電池100Aの抵抗上昇を抑えることができる。ところが、正極活物質層223Aの密度f1を、2.85 g / cm<sup>3</sup>以下に小さくした場合でも、4 C程度のハイレートでの充放電サイクルに対して、サイクル後に容量が低下する場合がある。

30

【0076】

本発明者は、正極活物質粒子610Aについてより詳しく調べた。その結果、4 C程度のハイレートでの充放電サイクルに対して容量が低下する事象について、さらに正極活物質粒子610Aが一次粒子800（図13参照）のレベルにおいて割れが生じていることが見出された。そして、かかる一次粒子800のレベルでの割れによって導電経路が断たれ、電池反応に寄与しない部分が正極活物質粒子610Aに生じている、と推察された。かかる推察を基に、本発明者は、正極活物質粒子610Aの一次粒子800について、4 C程度のハイレートでの充放電サイクルに対して容量を高く維持できる条件を見出した。

40

【0077】

本発明者の得た知見によれば、例えば、正極活物質層223A中において、正極活物質粒子610Aの結晶子径f2（図15）がf2 1200 であり、かつ、導電材620Aの一次粒子径f3と正極活物質粒子610Aの結晶子径f2との比f3/f2が0.32（f3/f2）0.9であるとよい。本発明者は、かかる構成によって、4 C程度のハイレートでの充放電サイクルに対して、サイクル後に容量が低下するのを小さく抑えることができることを見出した。

50

## 【 0 0 7 8 】

正極活物質粒子 6 1 0 A の一次粒子

ここで正極活物質粒子 6 1 0 A を二次粒子とする。正極活物質粒子 6 1 0 A の一次粒子 8 0 0 は、かかる二次粒子としての正極活物質粒子 6 1 0 A を形成し、かつ、外見上の幾何学的形態から判断して、単位粒子(ultimate particle)と考えられる粒子形態を一次粒子 8 0 0 としている。さらに一次粒子 8 0 0 は、図 1 4 に示すように、正極活物質(例えば、リチウム遷移金属酸化物)の結晶子 8 1 0 の集合体である。なお、図 1 4 中、L 1 は、一次粒子 8 0 0 の長径を示しており、L 2 は一次粒子 8 0 0 の短径を示している。

## 【 0 0 7 9 】

正極活物質粒子 6 1 0 A の結晶子

ここで、正極活物質(例えば、リチウム遷移金属酸化物)の結晶子とは、リチウム遷移金属酸化物の単結晶とみなせる最大の集まりをいう。この実施形態では、リチウム遷移金属酸化物の結晶子 8 1 0 は、図 1 5 に示すように、層構造(層状岩塩構造)であり、充電時には、リチウムイオンは当該層間に沿って、正極活物質粒子 6 1 0 A 中を移動すると考えられる。結晶子 8 1 0 の各層は、図 1 5 に示すように、Cu K 線による X 線回折分析から得られる 0 0 3 面方向に沿って積層されている。

## 【 0 0 8 0 】

ここで、0 0 3 面結晶子径  $f_2$  ( ) の方向は、図 1 5 に示すように、リチウム遷移金属酸化物の各層の法線方向に関係するところ、0 0 3 面結晶子径  $f_2$  ( ) の方向に直交する方向は、かかる法線方向に直交しており、層構造のリチウム遷移金属酸化物の層間に沿った一方向を示している。リチウムイオンは、層構造のリチウム遷移金属酸化物において層間に沿って移動すると考えられる。

## 【 0 0 8 1 】

正極活物質粒子 6 1 0 A の結晶子径

本発明者は、Cu K 線による X 線回折分析から得られる 0 0 3 面方向に沿った正極活物質粒子 6 1 0 A の結晶子径を測定した。ここで、結晶子径  $f_2$  は、以下の式によって、算出される。

$$f_2 = (0.9 \times \quad) / (\quad \times \cos \quad);$$

$f_2$ 、 $\quad$ 、および  $\quad$  は、それぞれ以下の内容を意味する。

$f_2$  : 結晶子径

: X 線の波長 (Cu K ) [ ]

: 結晶子由来の回折ピークの広がり [ rad ]

: 回折線のブラック角

正極活物質粒子 6 1 0 A は、Cu K 線による X 線回折分析から得られる 0 0 3 面方向に沿った 0 0 3 結晶子を有している。このため、回折線のブラック角  $\quad$  として、 $17.9^\circ \sim 19.9^\circ$  の半価幅  $\quad$  を上記の式に当てはめる。

## 【 0 0 8 2 】

ここで、正極活物質粒子 6 1 0 A の一次粒子 8 0 0 は、例えば、正極活物質粒子 6 1 0 A の粒子表面の TEM 画像や SEM 画像などを基に観察することが可能である。正極活物質粒子 6 1 0 A の電子顕微鏡写真や正極活物質粒子 6 1 0 A の粒子表面の TEM 画像や SEM 画像などは、例えば、キーエンス製 VE - 9 8 0 0 によって得ることができる。この場合、例えば、画像解析ソフト(例えば、日機装 View trac)によって、濃淡や色調の差を利用して、一次粒子 8 0 0 を自動判別することができる。さらに、一次粒子 8 0 0 の周囲長や面積、同時に短径や長径、さらには一次粒子 8 0 0 のアスペクト比や円形度 M についても、予めプログラムしておくことによって自動的に測定可能である。

## 【 0 0 8 3 】

10

20

30

40

50

また、正極活物質粒子 610 A の結晶子径は、上述したように X 線回折を基に算出される。この場合、正極活物質粒子 610 A の X 線回折装置としては、例えば、正極活物質粒子 610 A の結晶子径を捉えうる公知の X 線回折装置から適当な X 線回折装置を用いることができる。

【0084】

かかる正極活物質粒子 610 A の結晶子径は、正極シート 220 A を作成するのに用意される正極活物質粒子 610 A の粉末を基に測定するとよい。また、非水系二次電池の正極シート 220 A から正極活物質粒子 610 A を取り出し、取り出された正極活物質粒子 610 A を基に測定してもよい。

【0085】

導電材 620 A の一次粒子径

これに対して導電材 620 A の一次粒子は、導電剤材料の単一粒子とみなせる最大の集まりをいう。この実施形態では、導電材材料は、例えば、アセチレンブラック (AB) などの導電材料粉末である。導電材 620 A の一次粒子径は、例えば、動的光散乱法によって測定することができ、平均粒径 (D50) で評価するとよい。動的光散乱法によって導電材 620 A の一次粒子径を測定する装置としては、例えば、動的光散乱法を実施し得る公知の装置から適当な装置を用いることができる。

【0086】

かかる導電材 620 A の一次粒子径は、正極シート 220 A を作成するのに用意される導電材 620 A の粉末を基に測定するとよい。また、非水系二次電池の正極シート 220 A から導電材 620 A を取り出し、取り出された導電材 620 A を基に測定してもよい。

【0087】

本発明者の得た知見によれば、例えば、正極活物質層 223 A 中において、正極活物質粒子 610 A の結晶子径  $f_2$  (図示省略) が  $f_2 = 1200$  であり、かつ、導電材 620 A の一次粒子径  $f_3$  と正極活物質粒子 610 A の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3/f_2$  が  $0.32 < (f_3/f_2) < 0.9$  であるとよい。かかる構成によって、4C 程度のハイレートでの充放電サイクルに対して、サイクル後に容量が低下するのを小さく抑えることができる。これにより、リチウムイオン二次電池 100 A は、高容量を維持できる。

【0088】

上述したように、4C 程度のハイレートでの充放電サイクルに対してサイクル後にリチウムイオン二次電池の容量が低下する場合がある。この理由について、本発明者は、4C 程度のハイレートでの充放電サイクルによって一次粒子のレベルで正極活物質粒子が割れて、正極活物質粒子内で導電経路が部分的に断たれるからと推察している。

【0089】

これに対して、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池 100 A では、正極活物質粒子 610 A の結晶子径  $f_2$  (図示省略) が  $f_2 = 1200$  であり、かつ、導電材 620 A の一次粒子径  $f_3$  と正極活物質粒子 610 A の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3/f_2$  が  $0.32 < (f_3/f_2) < 0.9$  である。このリチウムイオン二次電池 100 A では、正極活物質粒子 610 A の結晶子径  $f_2$  (図示省略) が  $f_2 = 1200$  であり、正極活物質粒子 610 A の結晶子径  $f_2$  が小さく、正極活物質粒子 610 A が割れてもリチウムイオンの出入り口となり得るポイントが多く存在する。

【0090】

さらに、このリチウムイオン二次電池 100 A では、導電材 620 A の一次粒子径  $f_3$  と正極活物質粒子 610 A の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3/f_2$  が  $0.32 < (f_3/f_2) < 0.9$  である。この場合、正極活物質粒子 610 A の結晶子径  $f_2$  に比べて導電材 620 A の一次粒子径  $f_3$  が適当に小さい。このため、正極活物質粒子 610 A は、一次粒子 800 レベルで見た場合においても導電パスが細かく多点に形成されている。

【0091】

このように、このリチウムイオン二次電池 100 A では、上述したように、正極活物質層 223 A の密度  $f_1$  が  $f_1 = 2.85 \text{ g/cm}^3$  と適当に小さい。このため、正極活物

10

20

30

40

50

質層 2 2 3 A に電解液が浸み渡りやすい。また、正極活物質粒子 6 1 0 A の結晶子径  $f_2$  が  $f_2 = 1 2 0 0$  と適当に小さい。このため、リチウムイオンの出入り口となり得るポイントが多い。さらに、導電材 6 2 0 A の一次粒子径  $f_3$  と正極活物質粒子 6 1 0 A の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3 / f_2$  が  $0.32$  ( $f_3 / f_2 = 0.9$ ) と、正極活物質粒子 6 1 0 A の結晶子径  $f_2$  に比べて導電材 6 2 0 A の一次粒子径  $f_3$  が適当に小さい。このため、正極活物質粒子 6 1 0 A の一次粒子 8 0 0 の大きさに応じた細かい導電経路が、正極活物質粒子 6 1 0 A に形成される。

【 0 0 9 2 】

なお、かかる観点において、正極活物質粒子 6 1 0 A の結晶子径  $f_2$  は、例えば、 $f_2 = 1 1 0 0$  であるとよく、より好ましくは、 $f_2 = 1 0 0 0$  であるとよい。また、導電材 6 2 0 A の一次粒子径  $f_3$  と正極活物質粒子 6 1 0 A の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3 / f_2$  は、例えば、 $0.4$  ( $f_3 / f_2 = 0.8$ ) であってもよく、また、 $(f_3 / f_2) = 0.8$  であってもよい。これにより、4 C 程度のハイレートでの充放電サイクルに対して低抵抗かつ高容量をより確実に維持できる。

10

【 0 0 9 3 】

このような構成によって、4 C 程度のハイレートでの充放電サイクルによって、正極活物質粒子 6 1 0 A が一次粒子 8 0 0 レベルで割れた場合でも、正極活物質層 2 2 3 A 内では正極活物質粒子 6 1 0 A の機能が維持される（性能が劣化し難い）。このため、リチウムイオン二次電池 1 0 0 A は、4 C 程度のハイレートでの充放電サイクルに対して低抵抗かつ高容量を維持できる。

20

【 0 0 9 4 】

初期充電工程

また、この実施形態では、リチウムイオン二次電池 1 0 0 A は、電極体（捲回電極体 2 0 0 A）を電池ケース 3 0 0 A に収容する工程の後で、正極集電体 2 2 1 A と、負極集電体 2 4 1 とに電位差を付与する最初の工程である初期充電工程を含んでいる。この際、当該初期充電工程では 1 C 以上の充電速度で充電するとよい。これにより、初期充電工程において、正極活物質粒子 6 1 0 A が一次粒子 8 0 0 レベルで割れる。この際、正極活物質粒子 6 1 0 A の割れた部分に、電解液が浸入する。これにより、正極活物質粒子 6 1 0 A の導電性をより確実に確保できる。

30

【 0 0 9 5 】

かかる事象について、本発明者の推察では、初期充電工程において、1 C 以上のハイレートでの充電を行なうことによって、正極活物質層 2 2 3 A 中の正極活物質粒子 6 1 0 A のうち、一次粒子 8 0 0 レベルで割れる箇所が予め割れる。かかる工程において割れた部位には、電解液が浸み込む。これにより、正極活物質粒子 6 1 0 A は、一次粒子 8 0 0 レベルで割れた箇所においても機能が維持される。このため、低抵抗、かつ、高容量をより安定して維持できるリチウムイオン二次電池 1 0 0 A が得られる。かかる初期充電工程は、例えば、上述したコンディショニングにおいて具現化するとよい。

【 0 0 9 6 】

正極活物質層 2 2 3 A の面圧  $f_4$

さらに、このリチウムイオン二次電池 1 0 0 A は、正極活物質層 2 2 3 A に、 $0.05$  MPa  $f_4 = 1 0$  MPa の面圧  $f_4$  が作用しているとよい。すなわち、正極活物質層 2 2 3 A が、 $0.05$  MPa  $f_4$  の所定の面圧で押さえられていると良い。これにより、4 C 程度のハイレートでの充放電サイクルにおいて、正極活物質層 2 2 3 A の過度の膨張が防止できる。この場合、正極活物質層 2 2 3 A に作用する面圧  $f_4$  は、より好ましくは、 $0.1$  MPa 以上 ( $0.1$  MPa  $f_4$ )、さらに好ましくは  $0.5$  MPa 以上 ( $0.5$  MPa  $f_4$ ) であるとよい。また、かかる面圧  $f_4$  は、あまりに大きいとリチウムイオン二次電池 1 0 0 A の抵抗が高くなる。これは、正極活物質層 2 2 3 A と負極活物質層 2 4 3 との間に介在させるセパレータ 2 6 2、2 6 4 に起因する抵抗が高くなるためと考えられる。このため、かかる面圧  $f_4$  は  $f_4 = 1 0$  MPa であるとよく、より好ましくは  $5$  MPa 以下 ( $f_4 = 5$  MPa)、さらには、 $1$  MPa 以下 ( $f_4 = 1$  MPa) であると

40

50

よい。

【0097】

このような正極活物質層223Aに対する面圧 $f_4$ は、例えば、図17に示すように、扁平に押し曲げられた捲回電極体200Aが収容された角型電池では、扁平に押し曲げられた捲回電極体200Aの平らな部分が押当たる電池ケース300Aの側面に拘束圧Pを付与するとよい。

【0098】

ここで、図17は、非水系二次電池について作用する拘束圧Pの模式図である。また、図18は、拘束圧Pを作用させることができる組電池60の構成例を示す斜視図である。ここで、組電池60は、図9に示すような電池100Aの複数個（典型的には10個以上、好ましくは10～30個程度、例えば20個）を用いて構築されている。これらの電池（単電池）100Aは、それぞれの正極端子420及び負極端子440が交互に配置されるように一つずつ反転させつつ、電池ケース300Aの幅広な面320a、320b（図17参照）が対向する方向に配列されている。

10

【0099】

換言すれば、電池ケース300A内に収容される捲回電極体200Aの扁平面に対応する面320a、320bを重ね合わせるように配列されている。また、このように配列された各単電池100A間及び当該配列された両外側には、スペーサ61が配置されている。スペーサ61は電池ケース300Aの幅広な面320a、320bよりも一回り小さく、各単電池100Aの電池ケース300Aに密接した状態で配置されている。図18に示す例では、隣接する単電池100A間において、一方の正極端子420と他方の負極端子440とが接続具67によって電氣的に接続されている。このように各単電池20を直列に接続することにより、所望する電圧の組電池60が構築されている。

20

【0100】

そして、上記のように配列された単電池100A及びスペーサ61（以下、これらを総称して「単電池群」ともいう。）の両アウトサイドに配置されたスペーサ61のさらに外側には、一对のエンドプレート68、69が配置されている。このように単電池100Aの積層方向に配列された単電池群及びエンドプレート68、69を含む全体（以下「被拘束体」ともいう。）が、両エンドプレート68、69間を架橋するように取り付けられた締め付け用の拘束バンド71によって、当該被拘束体の積層方向に、規定の拘束圧で拘束されている。より詳しくは、拘束バンド71の端部をビス72によりエンドプレート68、69に締め付け且つ固定することによって、上記積層方向に規定の拘束圧が加わるように拘束されている。これにより、例えば、この際、電池ケース300Aの幅広面320a、320b（図17参照）には、スペーサ61によって所定の拘束圧Pが作用する。電池ケース300Aの幅広面320a、320b（図17参照）が受ける拘束圧Pを調整することによって、上記正極活物質層223Aに作用する面圧 $f_4$ を調整することができる。ここでは、上記正極活物質層223Aに作用する面圧 $f_4$ が0.05MPa、 $f_4$ 10MPa程度になるように、電池ケース300Aの幅広面320a、320bに作用する拘束圧Pを調整するとよい。

30

【0101】

図19は、非水系二次電池について、結晶子径 $f_2$ と容量維持率との関係を示すグラフである。ここで、本発明者は、非水系二次電池について、図9に示すような試験用の角型電池を作成し、結晶子径 $f_2$ と容量維持率との関係を調べた。特に、正極活物質層223Aの密度や初期充電工程での充電速度や拘束圧P（図17参照）などが、容量維持率（サイクル後容量維持率）に与える影響を調べた。ここで用意された試験用の角型電池について以下に説明する。

40

【0102】

サンプル1

<正極シート220A、正極シートを用意する工程>

ここで、正極シート220Aを用意する工程は、正極活物質粒子610Aと導電材62

50

0 A とバインダ 6 3 0 A とを少なくとも含む正極活物質層 2 2 3 A が正極集電体 2 2 1 A に形成された正極シート 2 2 0 A を用意する工程である。ここで用意された角型電池のサンプル 1 は、正極活物質粒子 6 1 0 A として三元系のリチウム遷移金属酸化物 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )、導電材 6 2 0 A としてアセチレンブラック (A B)、バインダ 6 3 0 A としてポリフッ化ビニリデン (P V D F) をそれぞれ用いた。正極活物質粒子 6 1 0 A としてのリチウム遷移金属酸化物 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ) の結晶子径  $f_2$  は凡そ 5 8 0 である。また、導電材 6 2 0 A として、アセチレンブラックの一次粒子径  $f_3$  は 3 5 n m である。このため、比  $f_3 / f_2$  は、凡そ 0 . 6 0 である。

#### 【 0 1 0 3 】

正極活物質層 2 2 3 A の組成比 (質量比 (w t %)) は、正極活物質粒子 6 1 0 A : 導電材 6 2 0 A : バインダ 6 3 0 A = 9 3 : 4 : 3 にした (図 1 1 参照)。負極シート 2 4 0 は、負極集電体 2 4 1 の両面に負極活物質層 2 4 3 が形成されている。負極活物質層 2 4 3 の乾燥後の目付量は、負極集電体 2 4 1 の両面を合わせて  $17 \text{ mg} / \text{cm}^2$  である。また、負極活物質層 2 4 3 のプレス後 (圧延後) の密度は  $1.4 \text{ g} / \text{cm}^3$  である。

#### 【 0 1 0 4 】

< 負極シート 2 4 0、負極シート 2 4 0 を用意する工程 >

また、負極シート 2 4 0 を用意する工程は、負極活物質粒子 7 1 0 とバインダ 7 3 0 を少なくとも含む負極活物質層 2 4 3 が、負極集電体 2 4 1 に形成された負極シート 2 4 0 を用意する工程である。ここで、負極シート 2 4 0 では、負極活物質粒子 7 1 0 としてのグラファイト、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース (C M C)、バインダとしてスチレン・ブタジエンゴム (S B R) を用いた。正極活物質層 2 2 3 A の組成比 (質量比 (w t %)) は、グラファイト : C M C : S B R = 9 8 : 1 : 1 とした。負極シート 2 4 0 は、負極集電体 2 4 1 の両面に負極活物質層 2 4 3 が形成されている。負極活物質層 2 4 3 の乾燥後の目付量は、負極集電体 2 4 1 の両面を合わせて  $17 \text{ mg} / \text{cm}^2$  である。また、負極活物質層 2 4 3 のプレス後 (圧延後) の密度は  $1.4 \text{ g} / \text{cm}^3$  である。

#### 【 0 1 0 5 】

< 電極体を形成する工程 >

電極体を形成する工程は、セパレータ 2 6 2、2 6 4 を介在させた状態で、正極活物質層 2 2 3 A と負極活物質層 2 4 3 とが対向するように、正極シート 2 2 0 A と負極シート 2 4 0 が重ねられた電極体 (捲回電極体 2 0 0 A) を形成する工程である。ここでは、セパレータ 2 6 2、2 6 4 は、上述した評価用セルと同様のものを用いており、セパレータとしては、ポリプロピレン (P P) と、ポリエチレン (P E) の三層構造 (P P / P E / P P) の多孔質シートからなるセパレータを用いた。

#### 【 0 1 0 6 】

組み立て

< 電極体を電池ケースに収容する工程 >

上記で作製した負極シート 2 4 0 と、正極シート 2 2 0 A と、セパレータ 2 6 2、2 6 4 とを用い、セパレータ 2 6 2、2 6 4 を介在させた状態で、正極シート 2 2 0 A と負極シート 2 4 0 とを積層して捲回した捲回電極体 2 0 0 A を作製した。そして、捲回電極体 2 0 0 A を扁平に押し曲げて角型の電池ケース 3 0 0 A に収容し、非水電解液を注液して封口した。ここで、非水電解液としては、エチレンカーボネート (E C) と、ジメチルカーボネート (D M C) とを、所定の体積比 (E C : D M C = 3 : 7) で混合溶媒に、リチウム塩としての  $1 \text{ mol} / \text{L}$  の  $\text{LiPF}_6$  を溶解させた電解液を用いた。ここでは、定格容量が凡そ 5 A h となるように角型電池を構築した。

#### 【 0 1 0 7 】

初期充放電

ここでは、上記のように構築された角型電池に次の手順 1、2 による充放電を行なう。手順 1 :  $1.5 \text{ C}$  ( $7.5 \text{ A}$ ) の定電流充電にて  $4.1 \text{ V}$  に到達するまで一気に充電する。その後、5 分間休止する。

10

20

30

40

50

手順 2 : 手順 1 の後、同じく  $1.5C$  ( $7.5A$ ) の定電流充電にて  $3.0V$  まで一気に放電する。

【0108】

容量維持率 ( サイクル後容量維持率 )

ここで容量維持率 ( サイクル後容量維持率 ) は、所定の充放電サイクルの前後において、それぞれ所定の充電状態に調整された評価用セルを基に容量を評価する。ここでは、所定の充放電サイクル前の評価用セルの容量を「初期容量」とし、所定の充放電サイクル後の評価用セルの容量を「サイクル後容量」としている。「容量維持率」は、「サイクル後容量」を「初期容量」で割った値である。ここでは、 $60$  の温度環境において、 $3.0V$  から  $4.1V$  の範囲において  $4C$  の定電流で放電と充電を所定のサイクル数繰り返した場合である。

10

「容量維持率」 = 「サイクル後容量」 / 「初期容量」 ;

【0109】

ここで、評価用セルの容量は、 $25$  の温度環境において、 $SO C 100\%$  ( $4.1V$ ) に調整された評価用セルを基に測定した放電容量である。ここで、「放電容量」は、それぞれ  $25$  の温度環境において、 $4.1V$  ( $SO C 100\%$ ) から  $3.0V$  ( $SO C 0\%$ ) まで  $1C$  の定電流で放電させ、続いて合計放電時間が 2 時間となるまで定電圧で放電させた際に測定される積算容量 ( 積算放電量 ) である。

【0110】

図 19 では、かかるサンプル 1 について、結晶子径  $f_2$  が約  $580$  の正極活物質粒子  $610A$  を用いられ、比  $f_3 / f_2$  が、凡そ  $0.6$  の場合を A としている。さらに、ここでは、かかるサンプル 1 について、結晶子径  $f_2$  が約  $580$  の正極活物質粒子  $610A$  を用いる他、さらに結晶子径  $f_2$  が異なる正極活物質粒子  $610A$  を用いて正極シート  $220A$  を形成し、それぞれ角型電池を構築した。そして、構築された角型電池について、上述した初期充放電の後で、それぞれ容量維持率を測定した。図 19 では、かかるサンプル 1 の群に属する角型電池について、正極活物質粒子  $610A$  の結晶子径  $f_2$  と、容量維持率との関係を「」でプロットした。

20

【0111】

この場合、正極活物質層  $223A$  の密度が小さく、かつ、結晶子径  $f_2$  が約  $580$  と小さく、さらに、結晶子径  $f_2$  が約  $580$  に対して、導電材  $620$  の一次粒子径が相当程度と小さい。このため、A のプロットで示されるように、極めて高い容量維持率を実現できる。かかるサンプル 1 の群では、正極活物質粒子  $610A$  の結晶子径  $f_2$  が大きくなるにつれて、徐々に容量維持率が低下するが、凡そ比  $f_3 / f_2$  が、凡そ  $0.3$  程度となる領域でも、高い容量維持率を実現されている。

30

【0112】

サンプル 2

サンプル 2 は、正極活物質層  $223A$  の密度を  $2.52 g / cm^3$  とし、正極活物質層  $223A$  の導電材  $620A$  としてのアセチレンブラックの一次粒子径を  $48 nm$  とした。また、角型電池は、特に拘束せず ( 拘束圧  $P = 0$  )、また上述した初期充放電の充放電レートを、約  $1 / 3C$  ( $1.67A$ ) とした。サンプル 2 では、特に言及しない他の構成についてサンプル 1 と同じとした。

40

【0113】

図 19 では、かかるサンプル 2 について、結晶子径  $f_2$  が約  $580$  の正極活物質粒子  $610A$  を用いられ、比  $f_3 / f_2$  が、凡そ  $0.83$  の場合を B としている。さらに、ここでは、かかるサンプル 2 について、結晶子径  $f_2$  が約  $580$  の正極活物質粒子  $610A$  を用いる他、さらに結晶子径  $f_2$  が異なる正極活物質粒子  $610A$  を用いて正極シート  $220A$  を形成し、それぞれ角型電池を構築した。そして、構築された角型電池について、上述した初期充放電の後で、それぞれ容量維持率を測定した。図 19 では、かかるサンプル 2 の群に属する角型電池について、正極活物質粒子  $610A$  の結晶子径  $f_2$  と、容量維持率との関係を「」でプロットした。

50

## 【0114】

ここで、かかるサンプル2では、サンプル1に比べてアセチレンブラックの一次粒子径が大きい、比  $f_3 / f_2$  が、凡そ0.83程度である。この場合、ハイレートでの充放電サイクルに対して、サンプル1ほどではないが、85%以上の高い容量維持率が確保されている。特に、ここでは、導電材620A（アセチレンブラック）の一次粒子径  $f_3$  が48nmであり、正極活物質粒子610Aの結晶子径  $f_2$  が1000nmでも、比  $f_3 / f_2$  が0.48である。このように、比  $f_3 / f_2$  のバランスがよいと容量維持率が高くなると考えられる。

## 【0115】

しかしながら、サンプル1、サンプル2の何れでも、正極活物質粒子610Aの結晶子径  $f_2$  がさらに大きくなると、比  $f_3 / f_2$  が小さくなる。そして、比  $f_3 / f_2$  がある程度小さくなり、導電材620A（アセチレンブラック）の一次粒子径  $f_3$  と、正極活物質粒子610Aの結晶子径  $f_2$  とのバランスが崩れると、ハイレート充放電にサイクルに対して、容量維持率が著しく低くなる。これは、正極活物質粒子610Aの一次粒子800nmレベルでの割れに対して、抵抗が著しく増加していることを意味している。

10

## 【0116】

また、サンプル3では、正極活物質層223Aの密度が、 $3.24 \text{ g/cm}^3$  と、サンプル2に比べて密度が大きい場合である。サンプル3は、他はサンプル2と概ね同じ条件で構築されている。図19では、正極活物質粒子610Aの結晶子径  $f_2$  が約580nmの正極活物質粒子610Aを用いられ、比  $f_3 / f_2$  が凡そ0.83の場合をCとしている。この場合は、サンプル3では、正極活物質粒子610Aの結晶子径  $f_2$  が580nmである場合に、容量維持率が低い。これは、正極活物質層223Aの密度が高く、正極活物質層223A中に含まれた電解液が少ない。このため、正極活物質層223Aにおいて、リチウムイオンの拡散抵抗が高く、ハイレートでの充放電では、抵抗が高くなるためだと考えられる。

20

## 【0117】

なお、図19では、かかるサンプル3について、結晶子径  $f_2$  が約580nmの正極活物質粒子610Aを用いる他、さらに結晶子径  $f_2$  が異なる正極活物質粒子610Aを用いて正極シート220Aを形成し、それぞれ角型電池を構築した。そして、構築された角型電池について、上述した初期充放電の後で、それぞれ容量維持率を測定した。図19では、かかるサンプル3の群に属する角型電池について、正極活物質粒子610Aの結晶子径  $f_2$  と、容量維持率との関係を「C」でプロットした。

30

## 【0118】

以上、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池100Aを説明したが、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池100Aは、種々の変更が可能である。

## 【0119】

正極活物質粒子610A

例えば、正極活物質粒子610Aは、層状構造のリチウム遷移金属酸化物であるとよい。この場合、リチウム遷移金属酸化物は、Ni、CoおよびMnを含んでいるとよい。このようなリチウム遷移金属酸化物からなる正極活物質粒子610Aを用いることによって、上述した正極活物質層223Aの密度  $f_1$ 、前記正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  が  $f_2 = 1200 \text{ nm}$  であり、かつ、前記導電材の一次粒子径  $f_3$  と前記正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3 / f_2$  についての傾向がより確実に得られる。

40

## 【0120】

より具体的には、リチウム遷移金属酸化物は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{(1-y-z)}\text{M}\text{O}_2$  として含む層状構造の化合物であり、ここで、 $0 < x < 0.2$ 、 $0.1 < y < 0.9$ 、 $0.1 < z < 0.4$  であり、Mは、添加物であり、 $0 < \text{M} < 0.01$  であり、Mは、Zr、W、Mg、Ca、Na、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、Al、BおよびFからなる群より選ばれた少なくとも一種の添加物であるとよい。

## 【0121】

50

また、上述した正極活物質層 223A の密度  $f_1$ 、前記正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  が  $f_2 = 1000$  であり、かつ、前記導電材の一次粒子径  $f_3$  と前記正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3/f_2$  についての傾向は、上述した 18650 型の電池、角型に限定されず、他のサイズの円筒型電池、角型電池、さらにラミネート型などの他の形状の電池においても、同じような傾向が得られうる。したがって、本発明は、18650 型の評価用セルに限定されず、広く他のサイズの円筒型電池、角型やラミネート型などの他の形状の電池において適用できる。

#### 【0122】

##### 非水系二次電池の製造方法

以上のように、非水系二次電池の製造方法は、正極シートを用意する工程と、負極シートを用意する工程と、電極体を形成する工程と、電極体を電池ケースに収容する工程とを少なくとも含んでいるとよい。

10

#### 【0123】

ここで、正極シートを用意する工程は、正極活物質粒子と導電材とバインダとを少なくとも含む正極活物質層が正極集電体に形成された正極シートを用意する工程である。負極シートを用意する工程は、負極活物質粒子とバインダを少なくとも含む負極活物質層が負極集電体に形成された負極シートを用意する工程である。電極体を形成する工程は、セパレータを介在させた状態で、正極活物質層と負極活物質層とが対向するように、正極シートと負極シートが重ねられた電極体を形成する工程である。

20

#### 【0124】

この非水系二次電池の製造方法では、正極シートを用意する工程で用意される正極シートにおいて、正極活物質層の密度  $f_1$  が  $f_1 = 2.85 \text{ g/cm}^3$  である。また、正極活物質層に含まれる正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  が  $f_2 = 1200$  であり、かつ、導電材の一次粒子径  $f_3$  と正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3/f_2$  が  $0.32$  ( $f_3/f_2 = 0.9$ ) である。これにより、特にハイレートでの充放電サイクルに対して、抵抗上昇を小さく抑えることができ、容量を高く維持することができる非水系二次電池を提供することができる。

#### 【0125】

また、この場合、さらに正極シートを用意する工程で用意される正極シートは、正極活物質層の密度  $f_1$  が  $2.20 \text{ g/cm}^3$   $f_1$  であるとよい。これにより、正極活物質層 223A は所要の剛性が確保される。ハイレートでの充放電サイクルに対して、より安定した性能が得られうる。

30

#### 【0126】

さらに、電極体を電池ケースに収容する工程の後で、正極集電体と負極集電体とに電位差を付与する初期充電工程を含み、当該初期充電工程では 1C 以上の充電速度で充電するとよい。これにより、当該初期充電工程において、正極活物質粒子の一次粒子レベルに割れを予め生じさせることができる。そして、上述したように、正極活物質層の密度  $f_1$  が  $f_1 = 2.85 \text{ g/cm}^3$  であり、また、正極活物質層に含まれる正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  が  $f_2 = 1200$  であり、かつ、導電材の一次粒子径  $f_3$  と正極活物質粒子の結晶子径  $f_2$  との比  $f_3/f_2$  が  $0.32$  ( $f_3/f_2 = 0.9$ ) であることと合わせて、特にハイレートでの充放電サイクルに対して、より低抵抗かつ高容量を維持できる非水系二次電池が得られる。

40

#### 【0127】

以上、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池を説明したが、本発明に係る非水系二次電池は、特に言及されない限りにおいて、上述したリチウムイオン二次電池に限定されない。

#### 【0128】

ここで開示される非水系二次電池は、特に、4C 程度のハイレートでの充放電サイクルに対して、抵抗上昇率を低く抑え、かつ、容量を高く維持することができる。このため、特にハイレートでの充放電が繰り返される用途、例えば、ハイブリッド車（プラグインハ

50

イブリッド車を含む)や電気自動車などにおいて、駆動輪を電動モータで駆動させる車両駆動用電池として好適である。かかる車両駆動用電池の用途においては、加速時には、高出力で放電することが求められ、減速時には回生されるエネルギーを急速に充電することが求められる。ここで開示される非水系二次電池は、かかるハイレートで充放電が繰り返される用途において抵抗上昇を低く抑えることができ、さらに容量を高く維持できる。したがって、図20に示されるように、かかる非水系二次電池10(当該非水系二次電池10を複数個直列に接続して形成される組電池の形態であり得る。)を電源(車両駆動用電池)として備える車両1000(典型的には自動車、特にハイブリッド自動車、電気自動車のような電動機を備える自動車)を提供することができる。

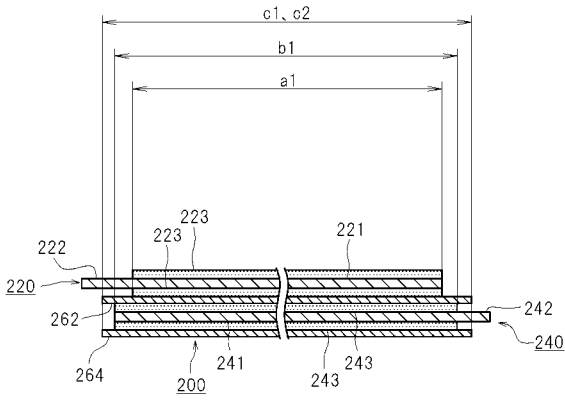
【符号の説明】

【0129】

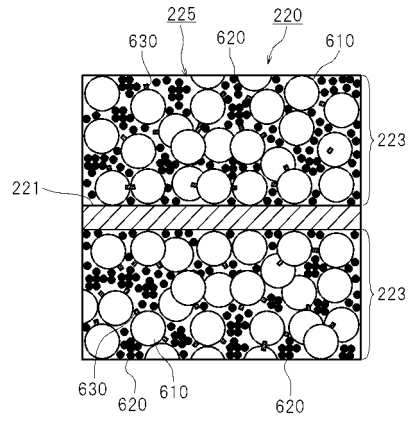
10	非水系二次電池	
60	組電池	
61	スペーサ	
67	接続具	
68, 69	エンドプレート	
71	拘束バンド	
72	ビス	
100, 100A	リチウムイオン二次電池(非水系二次電池)	
200, 200A	捲回電極体	20
220, 220A	正極シート	
221, 221A	正極集電体	
222, 222A	未塗工部	
223, 223A	正極活物質層	
240	負極シート	
241	負極集電体	
242	未塗工部	
243	負極活物質層	
262	セパレータ	
264	セパレータ	30
280	電解液	
290	充電器	
300, 300A	電池ケース	
310	隙間	
320	容器本体	
320a, 320b	幅広面	
340	蓋体	
350	注液孔	
352	封止キャップ	
360	安全弁	40
420	正極端子(電極端子)	
440	負極端子(電極端子)	
610, 610A	正極活物質粒子	
620, 620A	導電材	
630, 630A	バインダ	
710	負極活物質粒子	
730	バインダ	
800	一次粒子	
810	結晶子	
1000	車両	50



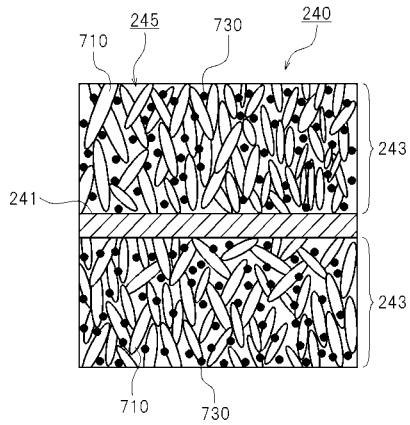
【 図 3 】



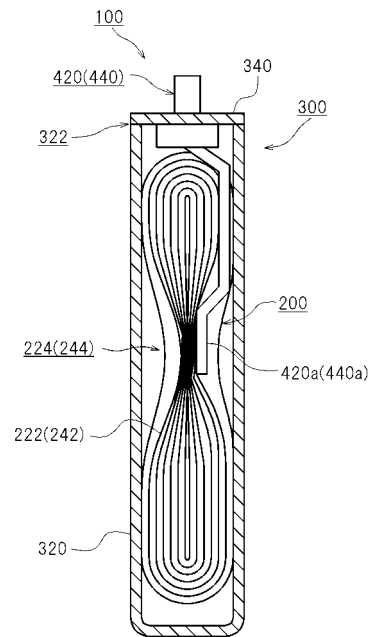
【 図 4 】



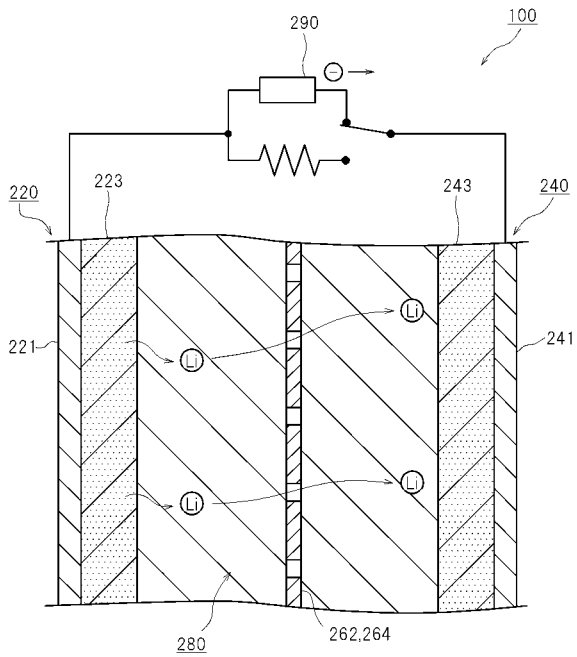
【 図 5 】



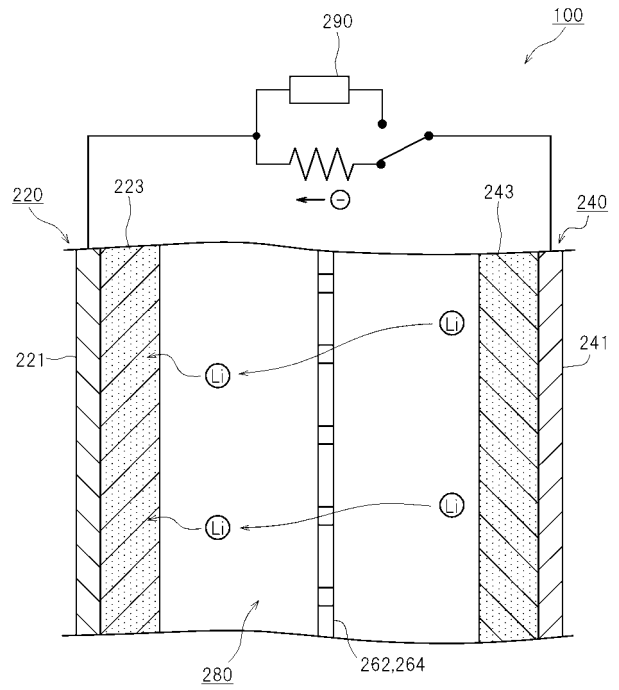
【 図 6 】



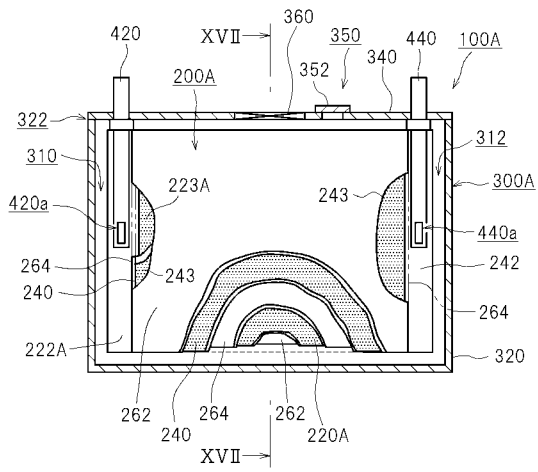
【 図 7 】



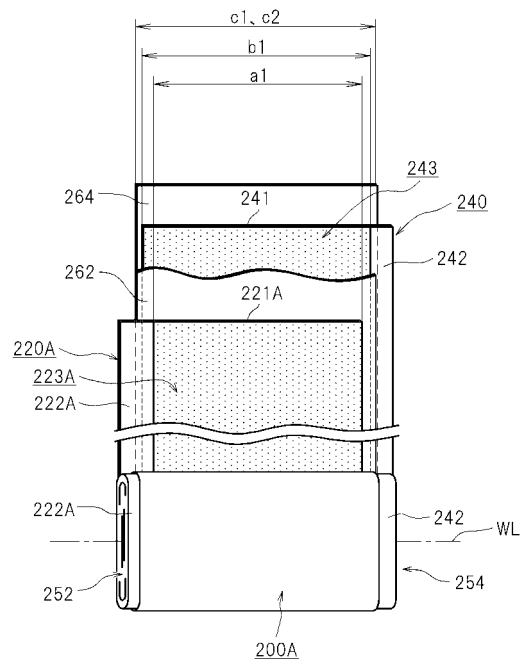
【 図 8 】



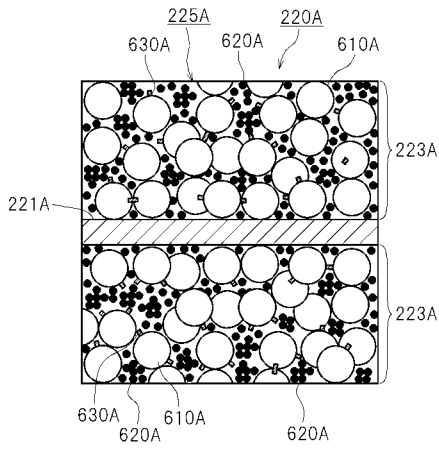
【 図 9 】



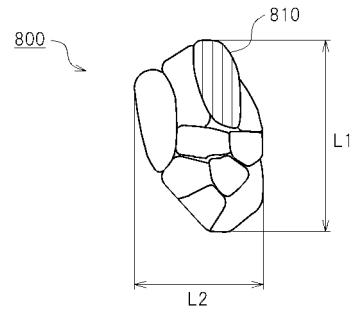
【 図 10 】



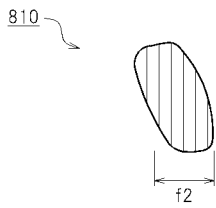
【 図 1 1 】



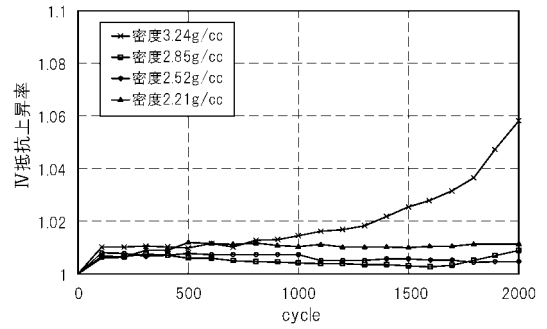
【 図 1 4 】



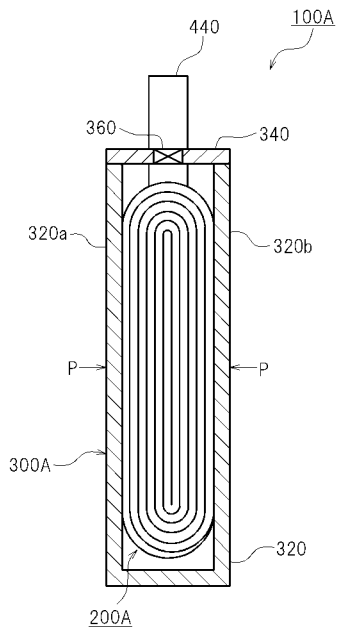
【 図 1 5 】



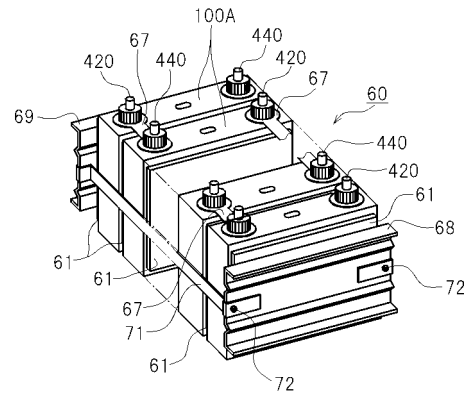
【 図 1 6 】



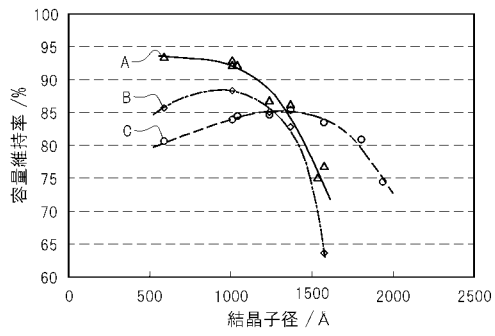
【 図 1 7 】



【 図 1 8 】

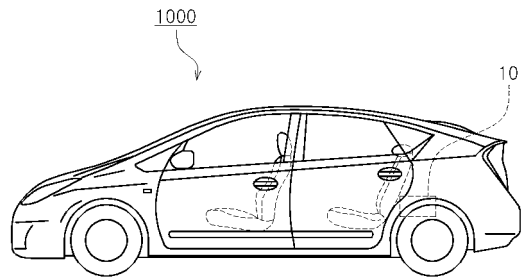


【 図 1 9 】

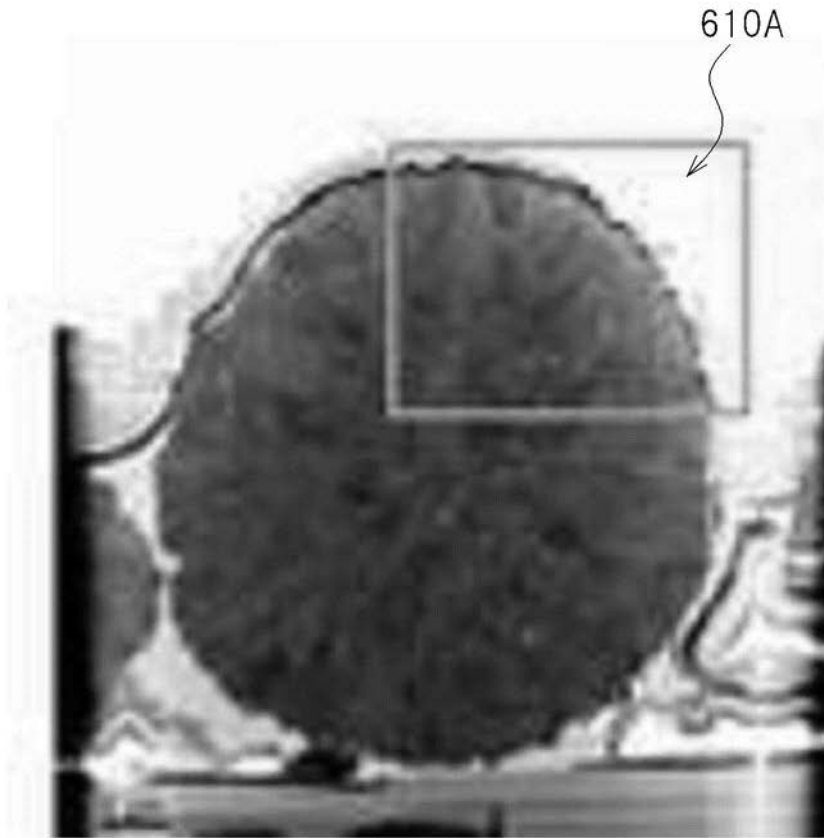


【 図 2 0 】

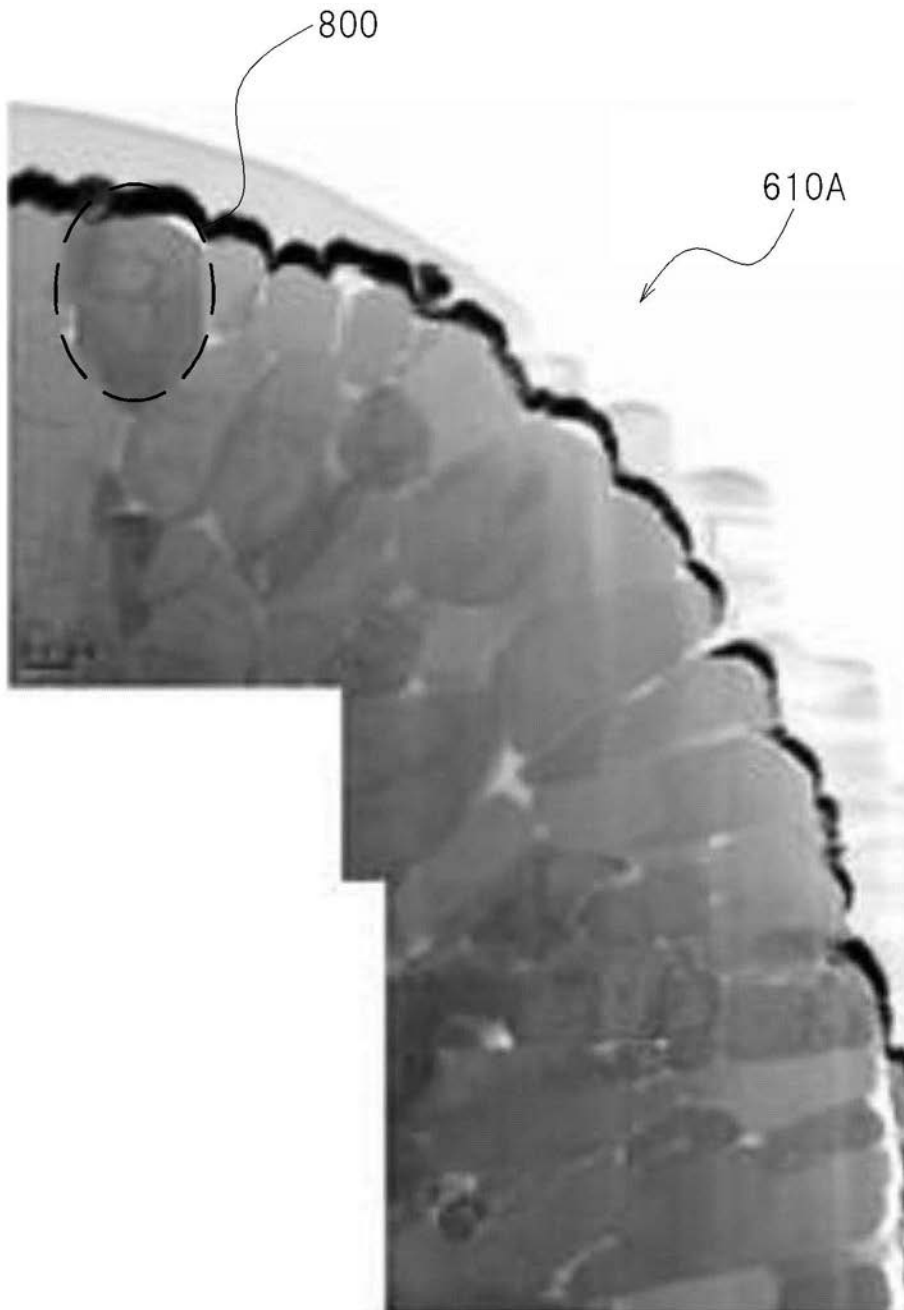
【 図 20 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
<i>H 0 1 M 10/04 (2006.01)</i>			H 0 1 M 10/04		Z	
<i>H 0 1 M 10/058 (2010.01)</i>			H 0 1 M 10/00		1 1 5	

(72)発明者 福士 貴宣  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 岩尾 孝士  
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

Fターム(参考) 5H028 AA07 BB10 CC12 HH10  
5H029 AJ03 AJ06 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL08 AL11 AM03  
AM05 AM07 BJ14 DJ04 DJ07 HJ05 HJ08 HJ15  
5H050 AA08 AA12 BA15 CA07 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08  
CB09 CB11 DA04 DA11 DA19 FA05 GA18 HA02 HA05 HA08  
HA15