

(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2013-120734

(P2013-120734A)

(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)
<b>HO 1 M 4/13 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/02 1 O 1	5 H O 5 O
<b>HO 1 M 4/505 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/50 1 O 2	
<b>HO 1 M 4/525 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/52 1 O 2	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2011-269379 (P2011-269379)	(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
(22) 出願日	平成23年12月8日 (2011.12.8)	(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	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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

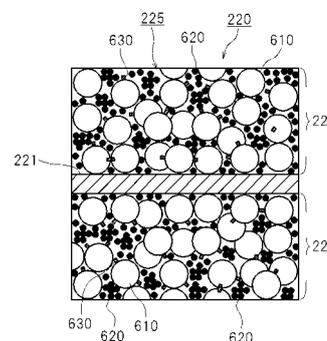
(57) 【要約】

【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】

この非水系二次電池100によれば、正極活物質層223の密度f1が、 $f1 = 2.85 \text{ g/cm}^3$ であり、正極活物質層223に含まれた正極活物質粒子610の算術平均において、正極活物質粒子610の一次粒子800のアスペクト比AsがAs = 1.5である。

【選択図】 図4



## 【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、  
前記正極活物質層に含まれた正極活物質粒子の算術平均において、前記正極活物質粒子の一次粒子のアスペクト比  $A_s$  が  $A_s = 1.5$  である、非水系二次電池。

## 【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】

前記正極活物質粒子の一次粒子のアスペクト比は、  
当該正極活物質粒子の一次粒子について、最も長い長径と、当該長径に直交する方向における前記正極活物質粒子の一次粒子の長さである短径との比（長径／短径）を求め、  
当該比（長径／短径）について、前記抽出された一次粒子の算術平均とした、請求項 1 又は 2 に記載された非水系二次電池。

## 【請求項 4】

前記正極活物質層に含まれた正極活物質粒子の算術平均において、前記正極活物質粒子の一次粒子の円形度  $M$  が  $0.92 < M < 0.98$  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。

## 【請求項 5】

前記正極活物質粒子の一次粒子の円形度  $M$  は、  
当該正極活物質粒子の一次粒子について、断面積  $S$  と周囲長  $L$  とに基づいて、円形度  $M$  を求める、ここで、円形度  $M$  を求める式は、 $M = 4S / L^2$  ; 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 5 までの何れか一項に記載された非水系二次電池。

## 【請求項 7】

前記リチウム遷移金属酸化物は、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  および  $\text{Mn}$  を含んでいる、請求項 6 に記載された非水系二次電池。

## 【請求項 8】

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、 $0 < M < 0.01$  であり、

$M$  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、請求項 7 に記載された非水系二次電池。

## 【請求項 9】

請求項 1 から 8 までの何れか一項に記載された非水系二次電池を複数組み合わせた組電池。

## 【請求項 10】

請求項 1 から 8 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 9 に記載された組電池を備えた車両駆動用電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

10

20

30

40

50

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。

【背景技術】

10

【0003】

リチウムイオン二次電池について、例えば、特開2005-228512号公報では、負極に含まれる活物質及び正極に含まれる活物質の少なくとも一方がアスペクト比1.02以上3以下の粒子状活物質である非水系二次電池が開示されている。特に、正極活物質粒子のアスペクト比については、1.02以上2.2以下であることが好ましいとされている。ここでは、アスペクト比が小さい粒子状活物質を用いる非水系電解液二次電池において、無機充填剤を含有する熱可塑性樹脂よりなる多孔質膜をセパレータとして組合せることで、サイクル特性を向上させることができる、とされている。

【0004】

また、特開2009-205893号公報では、リチウムイオン二次電池の正極活物質粒子として用いられる、所定の一般式で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物が開示されている。ここで開示されているリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、平均粒径が5~40 $\mu\text{m}$ 、BET比表面積が5~25 $\text{m}^2/\text{g}$ 、且つ、タップ密度が1.70 $\text{g}/\text{ml}$ 以上である。同公報によれば、かかるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質粒子として用いることによって、優れたサイクル特性および負荷特性を発揮しうるリチウムイオン二次電池が得られる、とされている。

20

【0005】

また、特開2007-91573号公報では、リチウムイオン二次電池用の正極活物質粒子として、プレス密度が3.1~4.5 $\text{g}/\text{cm}^3$ であるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を用いることが開示されている。同公報では、繰り返し充放電における安全性が高く、なおかつ高充填性、高電池性能のリチウムイオン二次電池が得られる、とされている。同公報では、充填性の指標として、タップ嵩密度の他、2 $\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧した場合のプレス密度（以下プレス密度と表す）が評価されており、充填性が良いほど、小型化、高容量化を図ることができる、とされている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-228512号公報

【特許文献2】特開2009-205893号公報

【特許文献3】特開2007-91573号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

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

## 【0008】

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リ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】

## 【0009】

本発明によって提案され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備えている。そして、正極活物質層の密度  $f_1$  が、 $f_1 \leq 2.85 \text{ g/cm}^3$  であり、正極活物質層に含まれた正極活物質粒子の算術平均において、正極活物質粒子の一次粒子のアスペクト比  $A_s$  が  $A_s \leq 1.5$  である。かかる二次電池によれば、ハイレートでの充放電に対して低抵抗かつ高容量を維持することができる。

## 【0010】

また、正極活物質層の密度  $f_1$  が、 $2.20 \text{ g/cm}^3 \leq f_1$  であってもよい。また、正極活物質粒子の一次粒子のアスペクト比は、正極活物質粒子の一次粒子について、最も長い長径と、当該長径に直交する方向における正極活物質粒子の一次粒子の長さである短径との比(長径/短径)を求めるとよい。この場合、例えば、正極活物質粒子の一次粒子が分かるように撮影された断面画像又は外観画像から、一次粒子のアスペクト比を評価するのに適当な少なくとも1つの一次粒子を抽出するとよい。そして、抽出された一次粒子について、それぞれ当該画像において最も長い長径と、当該長径に直交する方向における正極活物質粒子の一次粒子の長さである短径との比(長径/短径)を求めるとよい。また、当該比(長径/短径)については、抽出された一次粒子の算術平均で評価してもよい。

## 【0011】

また、正極活物質層に含まれた正極活物質粒子の算術平均において、前記正極活物質粒子の一次粒子の円形度  $M$  が  $0.92 \leq M \leq 0.98$  であってもよい。

## 【0012】

また、正極活物質粒子の一次粒子の円形度  $M$  は、正極活物質粒子の一次粒子について、それぞれ断面積  $S$  と周囲長  $L$  とに基づいて、当該正極活物質粒子の円形度  $M$  を求める。ここで、円形度  $M$  を求める式は、 $M = 4\pi S / L^2$  ; であるとよい。この場合、正極活物質粒子の一次粒子の円形度  $M$  は、例えば、一次粒子が分かるように撮影された、正極活物質粒子の断面画像又は外観画像から、一次粒子の円形度を評価するのに適当な少なくとも1つの一次粒子を抽出してもよい。そして、当該抽出された一次粒子について、それぞれ断面積  $S$  と周囲長  $L$  とに基づいて、円形度  $M$  を求めてもよい。また、円形度  $M$  は、抽出された一次粒子の円形度  $M$  の算術平均で評価してもよい。

## 【0013】

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ってもよい。この場合、リチウム遷移金属酸化物は、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  および  $\text{Mn}$  を含んでいるとよい。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。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、 $0 < M < 0.01$  であり、 $M$  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。

## 【0014】

また、この非水系二次電池は、ハイレートでの充放電に対して低抵抗かつ高容量を維持することができる。また、複数組み合わせた組電池を構築でき、また、非水系二次電池、又は電池を備えた車両駆動用電池に採用することができる。

10

20

30

40

50

## 【図面の簡単な説明】

【0015】

【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III-III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、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7】図7(a), (b)は、正極活物質粒子610の電子顕微鏡写真である。

【図8】図8は、正極活物質粒子610の一次粒子800を示す模式図である。

10

【図9】図9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10】図10は、正極活物質粒子の一次粒子のアスペクト比と、充放電サイクル後の容量維持率との関係を示す図である。

【図11】図11は、正極活物質粒子の一次粒子のアスペクト比と、充放電サイクル後の容量維持率との関係を示す図である。

【図12】図12は、正極活物質粒子の一次粒子の円形度Mと、充放電サイクル後の容量維持率との関係を示す図である。

【図13】図13は、正極活物質粒子の一次粒子の円形度Mと、充放電サイクル後の容量維持率との関係を示す図である。

20

【図14】図14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】

【0016】

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。

30

【0017】

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。

【0018】

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。

40

【0019】

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 $\mu$ 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。

50

## 【0020】

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。

## 【0021】

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。

10

## 【0022】

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料が例示される。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。

20

## 【0023】

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(PVDC)、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。

30

40

## 【0024】

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。

50

## 【0025】

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。

## 【0026】

## 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。

10

## 【0027】

## 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。

20

## 【0028】

## 負極活物質粒子710

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。

30

## 【0029】

## 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。

40

## 【0030】

## 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

50

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)。

#### 【0031】

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。

10

#### 【0032】

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。

20

#### 【0033】

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側には、負極集電体241のうち負極活物質層243が形成されていない部分(未塗工部242)がはみ出ている。また、正極シート220と負極シート240とセパレータ262、264とは、このように重ねられた状態で、正極シート220の幅方向に設定した捲回軸WLに沿って捲回されている。

30

#### 【0034】

##### 電池ケース300

また、この例では、電池ケース300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320と、蓋体340とを備えている。容器本体320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340は、当該容器本体320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。

#### 【0035】

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300を構成する容器本体320と蓋体340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。

40

#### 【0036】

電池ケース300は、捲回電極体200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300の扁平な内部空間は、捲回電極体200よりも横幅が少し広い。この実施形態では、電池ケース300は、有底四角筒状の容器本体320と、容器本体320の開口を塞ぐ蓋体340とを備えている。また、電池ケース300の蓋体340には、電極端子420、440が取り付けられている。電極端子420、440は、電池ケース300(蓋体340)を貫通して電池ケース300の外部に出ている。また、蓋体340には注液孔350と安全弁360とが設けられている。

50

## 【0037】

捲回電極体200は、図2に示すように、捲回軸WL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221の未塗工部222と負極集電体241の未塗工部242は、それぞれセパレータ262、264の両側において、らせん状に露出している。この実施形態では、未塗工部222、242の中間部分を寄せ集め、電極端子420、440の先端部420a、440a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420と正極集電体221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440と負極集電体241の溶接には、例えば、抵抗溶接が用いられる。

## 【0038】

捲回電極体200は、扁平に押し曲げられた状態で、蓋体340に固定された電極端子420、440に取り付けられる。かかる捲回電極体200は、図1に示すように、容器本体320の扁平な内部空間に収容される。容器本体320は、捲回電極体200が収容された後、蓋体340によって塞がれる。蓋体340と容器本体320の合わせ目322（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200は、蓋体340（電池ケース300）に固定された電極端子420、440によって、電池ケース300内に位置決めされている。

## 【0039】

## 電解液

その後、蓋体340に設けられた注液孔350から電池ケース300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LiPF<sub>6</sub>を約1mol/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350に金属製の封止キャップ352を取り付けて（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。

## 【0040】

## 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。

## 【0041】

## 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。

## 【0042】

10

20

30

40

50

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。

#### 【0043】

##### 充電時の動作

図 6 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 6 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。

10

#### 【0044】

##### 放電時の動作

また、図示は省略するが、放電時には、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。

20

#### 【0045】

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、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 221 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 221 から導電材を通じて正極活物質に電荷が戻される。

#### 【0046】

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。

30

#### 【0047】

##### 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。

#### 【0048】

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。ここで、上述したリチウムイオン二次電池 100 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 100 の図を参照して説明する。

40

#### 【0049】

図 7 (a) は、正極活物質層 223 中の正極活物質粒子 610 の電子顕微鏡写真であり、図 7 (b) は、正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 が観察できる程度に拡大した電子顕微鏡写真である。図 8 は、正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 を示す模式図である。

#### 【0050】

50

リチウムイオン二次電池 100 は、図 1 および図 2 に示すように、正極集電体 221 と、正極集電体 221 に保持された正極活物質層 223 とを備えている。正極活物質層 223 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 とを含んでいる。ここでは、リチウムイオン二次電池 100 は、正極活物質層 223 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 223 に含まれた正極活物質粒子 610 の算術平均において、正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 のアスペクト比  $A_s$  が  $A_s = 1.5$  である。

#### 【0051】

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 610 を用いることによって、ハイレートでの充放電に対して、低抵抗かつ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 100 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 223 の密度  $f_1$  について説明し、その後、正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 のアスペクト比  $A_s$  について説明する。さらに、その後、正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 の円形度について言及する。

10

#### 【0052】

正極活物質層 223 の密度  $f_1$

正極活物質層 223 の密度  $f_1$  は、単位面積当たりの正極活物質層 223 の質量（目付量）を、正極活物質層 223 の厚さで割ることによって算出できる。正極活物質層 223 の質量（目付量）は、所定の面積に切り取られた正極シート 220 の質量から正極集電体 221 の質量を引くとよい。また、「正極活物質層 223 の厚さ」は、正極活物質層 223 の厚さの平均値で評価するとよい。

20

「正極活物質層 223 の密度  $f_1$ 」 = 「単位面積当たりの正極活物質層 223 の質量（目付量）」 ÷ 「正極活物質層 223 の厚さ」；

「正極活物質層 223 の質量（目付量）」 = 「正極シート 220 の質量」 - 「正極集電体 221 の質量」；

#### 【0053】

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、0.1C 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。

30

#### 【0054】

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、4C 或いは 5C 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 223 の密度が高いと、4C 或いは 5C 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 223 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、1C 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 Ah のセルでは  $1C = 2.2A$  である。

#### 【0055】

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。

40

#### 【0056】

評価用セル

ここで用意された評価用セルは、いわゆる 18650 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、18650 型の電池を例示しているが、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。

#### 【0057】

評価用セルの正極

50

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 (AB)、バインダとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) をそれぞれ用いた。なお、アセチレンブラック (AB) としては、電気化学工業デンカブラック粉状を使用した。

#### 【0058】

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 = 91 : 6 : 3 とした。これら正極活物質と、導電材と、バインダとを、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) と混合することによって正極合剤ペーストを調製した。次いで、正極合剤ペースト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。また、ここでは、正極活物質層の乾燥後の目付量は、正極集電体の両面を合わせて凡そ  $30\ \text{mg}/\text{cm}^2$  にした。正極シートは、正極集電体への正極合剤ペーストの塗布量や、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。

10

#### 【0059】

##### 評価用セルの負極

ここではまず、負極合剤は、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ペーストを調製した。次いで、負極合剤ペースト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  $10\ \mu\text{m}$ ) を用いた。また、負極活物質層の乾燥後の目付量は、ここでは、正極に対する負極の理論上の容量比 (負極の容量 / 正極の容量) が 1.4 になるように設定した。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ペーストの塗布量や、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、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、 $1.4\ \text{g}/\text{cm}^3$  にした。

20

30

#### 【0060】

##### 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。

#### 【0061】

##### 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  $1\ \text{mol}/\text{L}$  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 1 Ah となるように評価用セルを作成した。

40

#### 【0062】

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

50

。

## 【0063】

## 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。

## 【0064】

## 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、5分間休止する。

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、その後、5分間休止する。

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、5分間休止する。

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。

## 【0065】

## 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%、3.72V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、3.72V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。

## 【0066】

## 正極活物質層の密度と抵抗上昇率との関係

図9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。

## 【0067】

## 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。

## 【0068】

10

20

30

40

50

### 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。

#### 【0069】

例えば、図9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。

10

#### 【0070】

その結果、正極活物質層223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223の密度が $2.85 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.52 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.21 \text{ g/cm}^3$ 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4V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、4C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223の密度が $3.24 \text{ g/cm}^3$ 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、 $2.85 \text{ g/cm}^3$ 以下であると、抵抗上昇が抑えられる傾向があり、4C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。

20

#### 【0071】

このため、4C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、 $2.85 \text{ g/cm}^3$ 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、 $2.80 \text{ g/cm}^3$ 以下、さらに好ましくは正極活物質層の密度は、 $2.75 \text{ g/cm}^3$ 以下であるとよい。これにより、4C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。

30

#### 【0072】

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、4C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 $2.85 \text{ g/cm}^3$ 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染み渡る。このため4C程度のハイレートでの充放電サイクルに対して、抵抗上昇を抑えられると考えられる。

#### 【0073】

このリチウムイオン二次電池100では、正極活物質層223の密度 $f_1$ が $f_1 = 2.85 \text{ g/cm}^3$ と小さい。このため、4C程度のハイレートでの充放電サイクルに対して、抵抗上昇を抑えられる。さらに、正極活物質層223の密度 $f_1$ 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223の密度 $f_1$ は、凡そ $2.20 \text{ g/cm}^3$ 以上であるとよい（ $2.20 \text{ g/cm}^3 < f_1$ ）。これにより、正極活物質層223は所要の剛性が確保される。

40

#### 【0074】

このように、正極活物質層の密度 $f_1$ を $f_1 = 2.85 \text{ g/cm}^3$ とし、正極活物質層の密度 $f_1$ を小さくした。これによって、4C程度のハイレートでの充放電サイクルに対して、リチウムイオン二次電池100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223の密度 $f_1$ を、 $2.85 \text{ g/cm}^3$ 以下に小さくした場合でも、4C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場合がある。

50

## 【0075】

本発明者は、正極活物質粒子610についてより詳しく調べた。その結果、4C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、正極活物質粒子610の一次粒子800の形状が関与していることが見出された。さらに、正極活物質粒子610の一次粒子800について、4C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が見出された。

## 【0076】

正極活物質粒子610の一次粒子

ここで正極活物質粒子610を二次粒子とする。正極活物質粒子610の一次粒子800は、かかる二次粒子としての正極活物質粒子610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800としている。さらに一次粒子800は、図8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810の集合体である。

10

## 【0077】

一次粒子800は、例えば、正極活物質粒子610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610の電子顕微鏡写真や正極活物質粒子610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-9800や日立超高分解能電解放出形走査顕微鏡S5500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Viewtrac)によって、濃淡や色調の差を利用して、一次粒子800を自動判別することができる。さらに、一次粒子800の周囲長や面積、同時に短径や長径、さらには、後述する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。ここで、図7(a)は、正極活物質層223を折り曲げて割った断面のSEM画像である。かかるSEM画像によれば、図7(b)に示すように、正極活物質層223中の正極活物質粒子610の一次粒子800を観察することができる。

20

## 【0078】

正極活物質粒子610の一次粒子800のアスペクト比 $A_s$

ここでは、正極活物質粒子610の一次粒子800のアスペクト比 $A_s$ を評価する。かかるアスペクト比 $A_s$ の評価では、例えば、正極活物質粒子610の一次粒子800について、図8に示すように、最も長い長径 $L_1$ と、当該長径 $L_1$ に直交する方向における正極活物質粒子610の一次粒子800の長さである短径 $L_2$ との比(長径/短径)を求めるとよい。

30

## 【0079】

例えば、正極活物質粒子610の一次粒子800が分かるように撮影された断面画像又は外観画像から、一次粒子800のアスペクト比 $A_s$ を評価するのに適当な少なくとも1つの一次粒子800を抽出するとよい。そして、当該抽出された一次粒子800について、図8に示すように、それぞれ当該画像において最も長い長径 $L_1$ と、当該長径 $L_1$ に直交する方向における正極活物質粒子610の一次粒子800の長さである短径 $L_2$ との比(長径/短径)を求めるとよい。そして、当該正極活物質粒子610について、抽出された一次粒子800の当該比(長径/短径)について算術平均を、正極活物質粒子610の一次粒子800のアスペクト比 $A_s$ とするとよい。

40

## 【0080】

一次粒子800の長径 $L_1$ は、正極活物質粒子610の電子顕微鏡写真や正極活物質粒子610の粒子表面のTEM画像やSEM画像などを基に測定することができる。一次粒子800の長径 $L_1$ を測定する場合には、二次粒子である正極活物質粒子610の粒子表面のTEM画像やSEM画像から、一次粒子800の長径 $L_1$ を特定するのに適当な一次粒子800を特定する。

## 【0081】

例えば、二次粒子である正極活物質粒子610の粒子表面のTEM画像やSEM画像には、複数の一次粒子800が写っている。このうち、面積が大きな順に一次粒子800を

50

並べて、面積が大きな一次粒子 800 を複数個抽出する。これにより、当該粒子表面の TEM 画像の SEM 画像において、概ね中心に沿って分割された一次粒子 800 を抽出することができる。そして、図 8 に示すように、当該抽出された一次粒子 800 において最も長い幅（長径）を一次粒子 800 の長径  $L_1$  とする。また、かかる長径  $L_1$  に直交する方向で最も長い幅を一次粒子 800 の短径  $L_2$  とする。

#### 【0082】

ここで、正極活物質粒子 610 について、一次粒子 800 の長径  $L_1$  および短径  $L_2$  という場合には、単一の正極活物質粒子 610 に含まれる複数の一次粒子 800 における算術平均で評価するとよい。また、正極活物質層 223 では、さらに正極活物質層 223 に含まれる複数の正極活物質粒子 610 についての算術平均で評価するとよい。

10

#### 【0083】

このリチウムイオン二次電池 100 は、正極活物質層 223 の密度  $f_1$  が、 $f_1 = 2.85 \text{ g/cm}^3$  である。本発明者の知見によれば、さらに正極活物質粒子 610 の一次粒子のアスペクト比  $A_s$  が  $A_s = 1.5$  であるとよい。要するに、リチウムイオン二次電池 100 は、正極活物質層 223 の密度  $f_1$  が小さく、かつ、正極活物質層 223 の正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 が縦長（横長）であるとよい。これにより、4C 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。

#### 【0084】

このように、一次粒子 800 のアスペクト比  $A_s$  が凡そ 1.5 以上の正極活物質粒子 610 を採用することによって、4C 程度のハイレートでの充放電サイクルに対して容量を高く維持できる。これについて理由は解明されていない。本発明者が推察するところでは、4C 程度のハイレートの充放電サイクルによって、リチウムイオンの放出や吸蔵が繰り返されるために、正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 に膨張収縮が起こる。密度が小さい正極活物質層 223 では、正極活物質粒子 610 を押さえつける力が小さい。かかる膨張収縮に伴う応力によって、正極活物質粒子 610 は一次粒子 800 間に割れが生じる。正極活物質粒子 610 は一次粒子 800 間に割れが生じると、正極活物質粒子 610 内の導電パスが切れ、正極活物質粒子 610 において導電経路から分離独立した一次粒子 800 が生じる。正極活物質粒子 610 において導電経路から分離独立した一次粒子 800 が生じることは、リチウムイオン二次電池 100 の容量低下が生じる原因の一つと考えられる。

20

30

#### 【0085】

これに対して、正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 が縦長（横長）であると、一次粒子 800 のレベルで見ると、一次粒子 800 が縦長（横長）である分、一次粒子 800 間の接触点が多くなる。このため、一次粒子 800 が縦長（横長）であると、一次粒子 800 間に割れが生じてても、導電経路が確保され易い。このため、4C 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 100 の容量を高く維持することができる。

#### 【0086】

以上は、本発明者の推察によるが、実際に、リチウムイオン二次電池 100 は、正極活物質層 223 の密度が小さい場合でも、一次粒子 800 が縦長（横長）の正極活物質粒子 610 を採用することによって、ハイレートでの充放電サイクル後の抵抗上昇を小さく抑え、かつ、容量を高く維持できる。

40

#### 【0087】

例えば、図 10 および図 11 は、正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 のアスペクト比と、充放電サイクル後の容量維持率との関係を示している。図 10 は、60 の温度環境において、3.0V から 4.1V の範囲において 0.1C の定電流で放電と充電を所定のサイクル数（1000 サイクル）繰り返した場合である。図 11 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（ここでは、1000 サイクル）繰り返した場合である。図 10、図 11 において、正極活物質層 223 の密度が、 $2.52 \text{ g/cm}^3$  の場合は「 $\square$ 」でプロットしている

50

。正極活物質層 2 2 3 の密度が、 $2.85 \text{ g/cm}^3$  の場合は「x」でプロットしている。  
 。正極活物質層 2 2 3 の密度が、 $3.24 \text{ g/cm}^3$  の場合は「 」でプロットしている。

なお、ここでは、キーエンス製 VE-9800 によって得た正極活物質層 2 2 3 の断面の画像を基に、正極活物質層 2 2 3 中の正極活物質粒子 6 1 0 の一次粒子 8 0 0 の画像を観察し、正極活物質粒子 6 1 0 の一次粒子 8 0 0 のアスペクト比を求めた。

#### 【0088】

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。

「容量維持率」=「サイクル後容量」/「初期容量」；

#### 【0089】

ここで、評価用セルの容量は、25 の温度環境において、SOC 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（SOC 100%）から 3.0V（SOC 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。

#### 【0090】

図 10 に示すように、0.1C の定電流で放電と充電が繰り返される充放電サイクル（ローレートでの充放電サイクル）では、正極活物質層 2 2 3 の密度が凡そ  $2.52 \text{ g/cm}^3$  の場合に、容量維持率が低下する傾向が見られる場合がある。この場合でも、正極活物質粒子 6 1 0 の一次粒子 8 0 0 のアスペクト比が 1.5 以上であれば、リチウムイオン二次電池の容量は高く維持できる。

#### 【0091】

図 11 に示すように、4C の定電流で放電と充電が繰り返される充放電サイクル（ハイレートでの充放電サイクル）では、正極活物質層 2 2 3 の密度が高い場合に、正極活物質層 2 2 3 中の電解液が不足（液枯れ）する。このため容量が低下する傾向がある。また、正極活物質層 2 2 3 の密度が低い場合でも割れが生じる。このため、アスペクト比が 1 に近い場合には、容量が低下する傾向がある。これに対して、正極活物質粒子 6 1 0 のアスペクト比が 1.5 以上と大きくなると容量が高く維持される傾向がある。このため、正極活物質粒子 6 1 0 のアスペクト比は 1.5 以上、より好ましくは 2 以上であるとよい。これにより、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の容量を高く維持できる。

#### 【0092】

一次粒子 8 0 0 の円形度 M

ここで、正極活物質粒子 6 1 0 の一次粒子 8 0 0 の円形度 M は、一次粒子 8 0 0 について、当該一次粒子 8 0 0 の断面積 S と、当該一次粒子 8 0 0 の周囲長 L とに基づいて、 $M = 4 S / L^2$ ；の式に基づいて求めるとよい。

#### 【0093】

例えば、正極活物質粒子 6 1 0 の一次粒子 8 0 0 の円形度 M は、正極活物質粒子 6 1 0 の一次粒子 8 0 0 が分かるように撮影された断面画像又は外観画像から、一次粒子 8 0 0 の円形度 M を評価するのに適当な少なくとも 1 つの一次粒子 8 0 0 を抽出するとよい。そして、当該抽出された一次粒子 8 0 0 について、当該一次粒子 8 0 0 の断面積 S と、当該一次粒子 8 0 0 の周囲長 L とに基づいて、

$M = 4 S / L^2$ ；

の式に基づいて求めるとよい。

#### 【0094】

ここで、正極活物質粒子 6 1 0 から複数の一次粒子 8 0 0 を抽出した場合には、抽出さ

10

20

30

40

50

れた一次粒子の算術平均によって、当該正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 の円形度 M を評価するとよい。なお、ここでは、正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 が分かるように撮影された断面画像から、一次粒子 800 の断面積のうち短径が、上述したアスペクト比を算出する際の短径の平均値に近い、一次粒子 800 を幾つか抽出する。そのうち、一次粒子 800 の円形度 M が最も 1 に近い一次粒子 800 の円形度 M を、当該正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 の円形度 M にしている。なお、上述したアスペクト比を算出する際の短径の平均値に近い、一次粒子 800 を幾つか抽出し、一次粒子 800 の円形度が 1 に近い一次粒子 800 を幾つか（例えば、5 つ）抽出し、抽出された一次粒子 800 の円形度の算術平均を当該正極活物質粒子 610 の円形度 M にしてもよい。

#### 【0095】

かかる一次粒子 800 の円形度 M は 1 に近いほど、一次粒子 800 の長径に直交する断面が真円に近いことを示している。本発明者の得た知見によれば、特に、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 223 の密度が、 $2.85 \text{ g/cm}^3$  以下であるとともに、正極活物質層に含まれた正極活物質粒子の算術平均において、正極活物質粒子の一次粒子の円形度 M が  $0.92 \leq M \leq 0.98$  であるとよい。これにより、リチウムイオン二次電池 100 の容量維持率を高く維持することができる。

#### 【0096】

例えば、図 12 および図 13 は、正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 の円形度 M と、充放電サイクル後の容量維持率との関係を示している。図 12 は、3.0 V から 4.1 V の範囲において 0.5 C の定電流で放電と充電を繰り返す充放電サイクルを行なった場合について、円形度 M とリチウムイオン二次電池の容量維持率（サイクル後容量維持率）との関係が示されている。図 12 では、正極活物質層の密度が  $2.52 \text{ g/cm}^3$  である場合について示されている。図 13 は、3.0 V から 4.1 V の範囲において 4 C の定電流で放電と充電を繰り返す充放電サイクルを行なった場合について、円形度 M とリチウムイオン二次電池の容量維持率（サイクル後容量維持率）との関係が示されている。図 13 では、正極活物質層の密度が  $2.52 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.85 \text{ g/cm}^3$ 、 $3.24 \text{ g/cm}^3$  である場合について示されている。

なお、ここでは、キーエンス製 VE-9800 によって得た正極活物質層 223 の断面の画像を基に、正極活物質層 223 中の正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 の画像を観察し、正極活物質粒子 610 の一次粒子 800 の円形度 M を求めた。

#### 【0097】

図 12 に示すように、0.5 C 程度の比較的低い電流で放電と充電とが繰り返される用途では、正極活物質層の密度が  $2.52 \text{ g/cm}^3$  と低い場合には、円形度 M が 1 に近くよりも、円形度 M がより小さく、真円でない方が、リチウムイオン二次電池の容量維持率は高い傾向がある。これに対して、図 13 に示すように、正極活物質層の密度が  $2.85 \text{ g/cm}^3$  以下、例えば、正極活物質層の密度が  $2.52 \text{ g/cm}^3$  である場合には、正極活物質粒子の一次粒子の円形度 M が  $0.92 \leq M \leq 0.98$  であることによって、リチウムイオン二次電池の容量を高く維持できる。

#### 【0098】

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 100 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 100 は、種々の変更が可能である。

#### 【0099】

正極活物質粒子 610

例えば、正極活物質粒子 610 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 610 を用いることによって、上述した正極活物質層 223 の密度 f1、アスペクト比または円形度 M についての傾向がより確実に得られる。

#### 【0100】

より具体的には、リチウム遷移金属酸化物は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{(1-y-z)}$

10

20

30

40

50

z) M O<sub>2</sub>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、 $0 < M < 0.01$ 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。

#### 【0101】

また、上述した正極活物質層223の密度f1、アスペクト比または円形度Mについての傾向は、上述した18650型の評価用セルに限定されず、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。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。

10

#### 【0102】

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。

#### 【0103】

ここで開示される非水系二次電池は、特に、低温環境における抵抗上昇率を低く抑えることができる。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14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。

20

#### 【符号の説明】

#### 【0104】

- 10 非水系二次電池
- 100 リチウムイオン二次電池
- 200 捲回電極体
- 220 正極シート
- 221 正極集電体
- 222 未塗工部
- 223 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、264 セパレータ
- 280 電解液
- 290 充電器
- 300 電池ケース
- 310 隙間
- 320 容器本体
- 340 蓋体
- 350 注液孔
- 352 封止キャップ
- 360 安全弁
- 420 電極端子

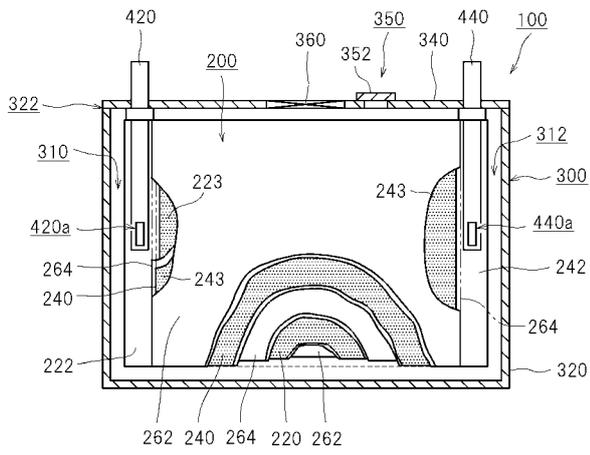
30

40

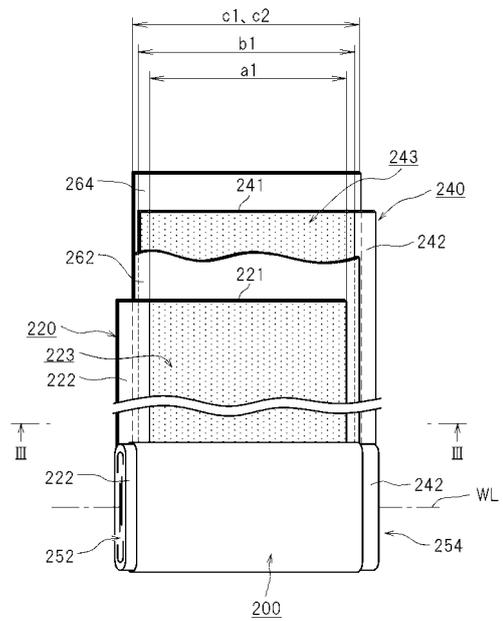
50

- 4 4 0 電極端子
- 6 1 0 正極活物質粒子
- 6 2 0 導電材
- 6 3 0 バインダ
- 7 1 0 負極活物質粒子
- 7 3 0 バインダ
- 8 0 0 一次粒子
- 1 0 0 0 車両
- W L 捲回軸

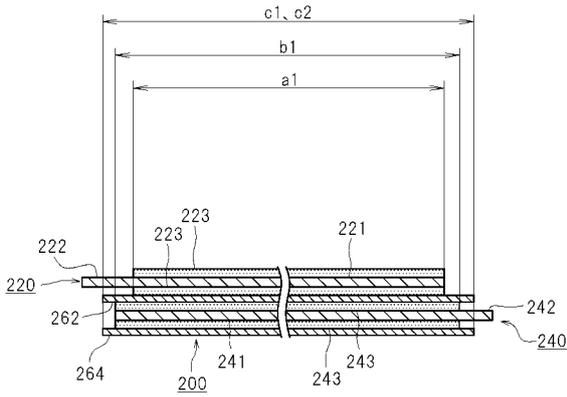
【 図 1 】



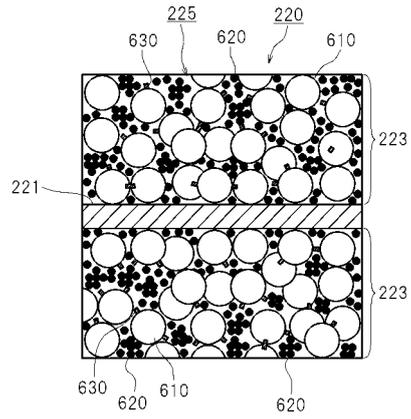
【 図 2 】



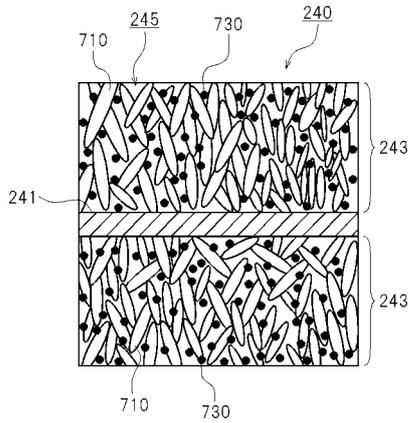
【 図 3 】



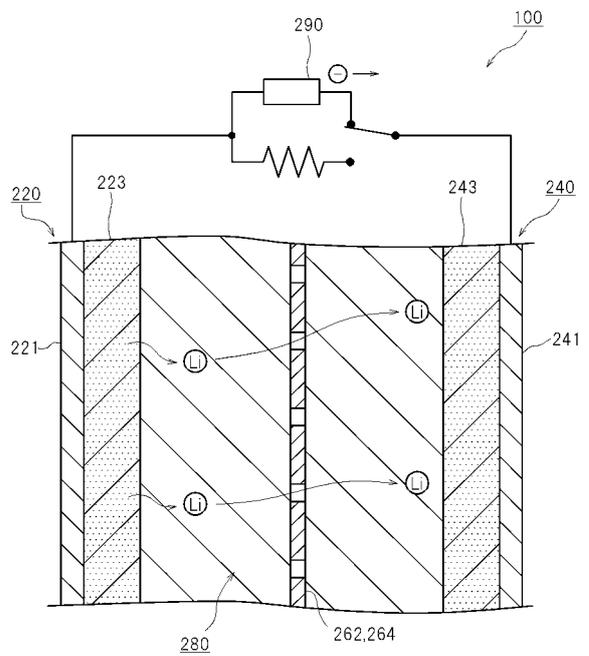
【 図 4 】



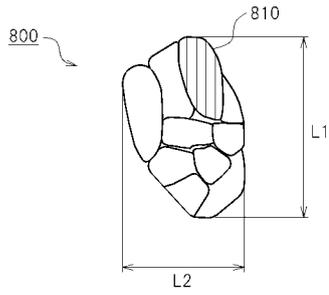
【 図 5 】



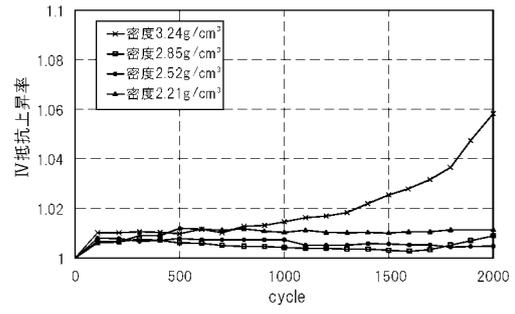
【 図 6 】



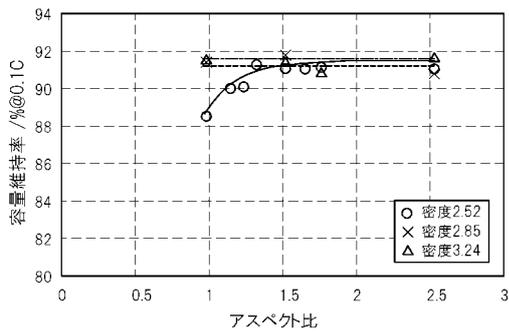
【 図 8 】



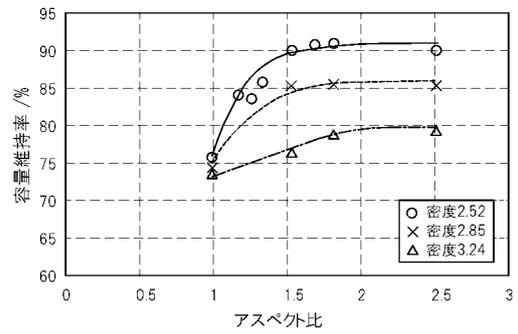
【 図 9 】



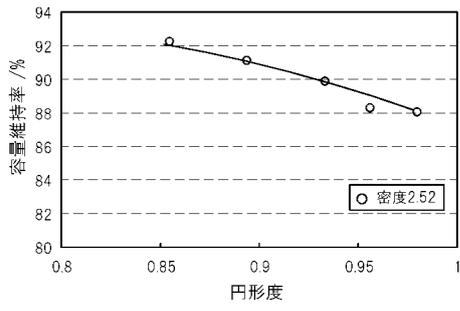
【 図 10 】



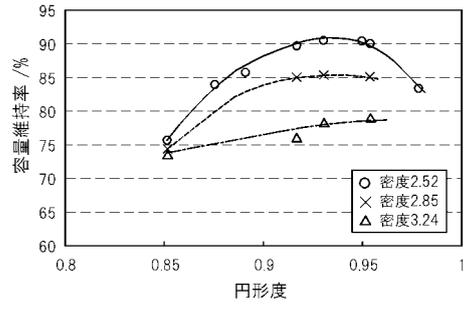
【 図 11 】



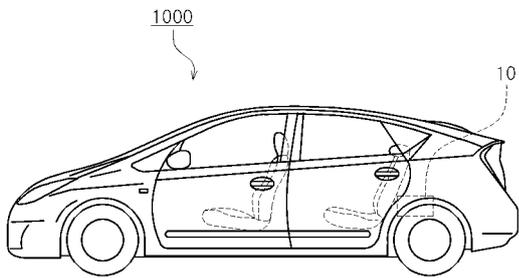
【 図 1 2 】



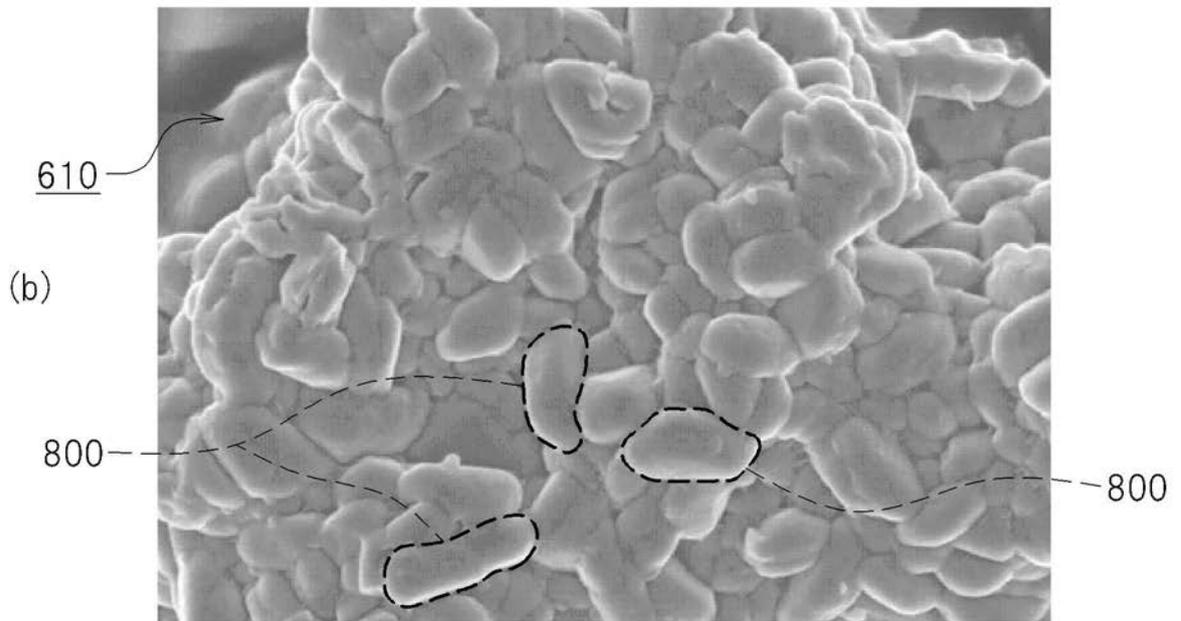
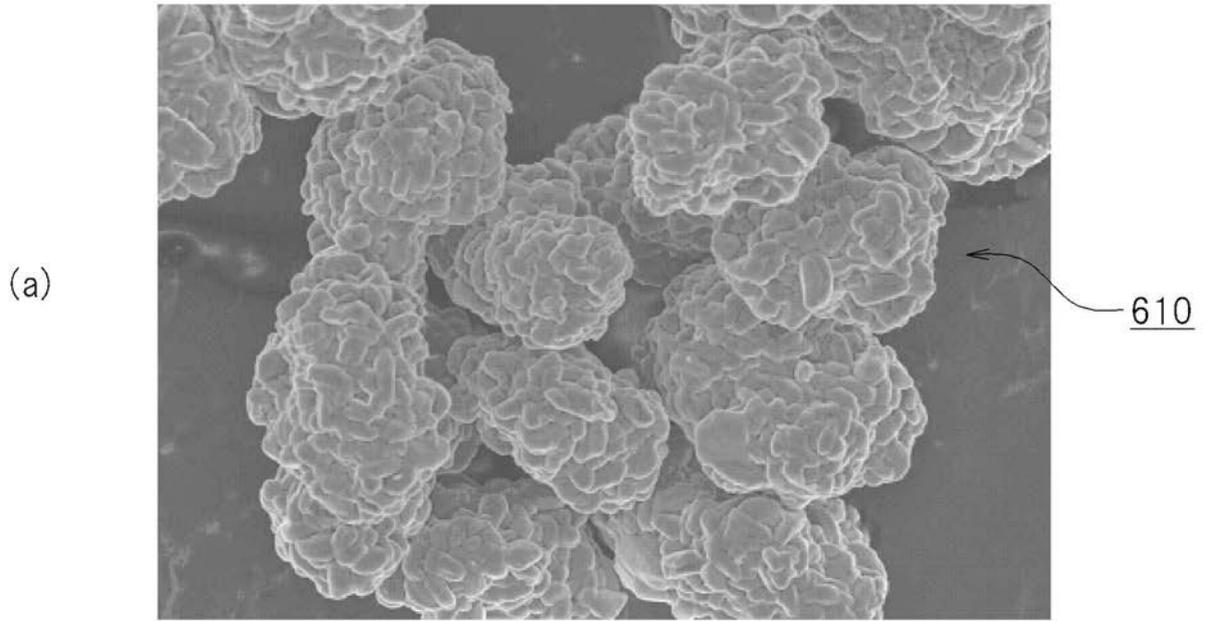
【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA08 AA12 BA15 CA08 CA09 CB07 CB08 CB09 FA05  
HA00 HA02 HA05 HA08