

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6016015号
(P6016015)

(45) 発行日 平成28年10月26日 (2016. 10. 26)

(24) 登録日 平成28年10月7日 (2016. 10. 7)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0587 (2010. 01)	HO 1 M 10/0587
HO 1 M 10/0567 (2010. 01)	HO 1 M 10/0567
HO 1 M 2/34 (2006. 01)	HO 1 M 2/34 A
HO 1 M 2/18 (2006. 01)	HO 1 M 2/18 Z
HO 1 M 10/0525 (2010. 01)	HO 1 M 10/0525

請求項の数 9 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2012-162940 (P2012-162940)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成24年7月23日 (2012. 7. 23)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2014-22324 (P2014-22324A)	(74) 代理人	100117606 弁理士 安部 誠
(43) 公開日	平成26年2月3日 (2014. 2. 3)	(74) 代理人	100136423 弁理士 大井 道子
審査請求日	平成26年12月2日 (2014. 12. 2)	(74) 代理人	100154449 弁理士 谷 征史
		(72) 発明者	三橋 利彦 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	岡田 行広 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】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極および負極を捲回してなる捲回電極体と、ガス発生剤を含有する非水電解質と、電池ケースの内圧が上昇することによって作動する電流遮断機構と、を備えており、

前記捲回電極体は、捲回軸に直交する断面において、該捲回電極体の最内周部分を含む領域Aと、該領域Aより外方に位置する領域Bとを有しており、

前記領域Aは、前記捲回電極体の捲回厚の5～40%を占める領域であり、

前記領域Aにおける正負極間の極間距離 D_A と、前記領域Bにおける正負極間の極間距離 D_B とは、 $D_A > D_B$ の関係を満たし、かつ前記極間距離 D_B に対する前記極間距離 D_A の比(D_A / D_B)は4以下であり、

前記正極と前記負極との間にはセパレータが配置されており、

前記 $D_A > D_B$ の関係は、前記領域Aにおけるセパレータを少なくとも2重に配置することによって実現されており、

前記少なくとも2重に配置されるセパレータは、前記領域Aから前記領域Bにわたって配置されている第1セパレータと、前記領域Aに配置されているが前記領域Bに配置されていない第2セパレータと、を含み、

前記第2セパレータの多孔度は、前記第1セパレータの多孔度より大きく、

前記ガス発生剤の酸化電位(v_{sLi} / Li^+)は、前記正極の上限電位(v_{sLi} / Li^+)よりも0.1V以上高く、前記非水電解質の非水溶媒の酸化電位(v_{sLi} / Li^+)よりも0.1V以上低い、非水電解質二次電池。

【請求項 2】

正極および負極を捲回してなる捲回電極体と、ガス発生剤を含有する非水電解質と、電池ケースの内圧が上昇することによって作動する電流遮断機構と、を備える非水電解質二次電池であって、

前記捲回電極体は、捲回軸に直交する断面において、該捲回電極体の最内周部分を含む領域 A と、該領域 A より外方に位置する領域 B とを有しており、

前記領域 A は、前記捲回電極体の捲回厚の 10 ~ 40 % を占める領域であり、

前記領域 A における正負極間の極間距離 D_A と、前記領域 B における正負極間の極間距離 D_B とは、 $D_A > D_B$ の関係を満たし、かつ前記極間距離 D_B に対する前記極間距離 D_A の比 (D_A / D_B) は 1.5 以上 4 以下であり、

前記負極は、負極活物質として炭素材料を含む負極合材層を有しており、

前記捲回電極体は扁平形状を有し、その捲回厚は 10 mm 以上であり、

前記非水電解質二次電池はリチウムイオン二次電池であり、

前記ガス発生剤の酸化電位 (v_{sLi} / Li^+) は、前記正極の上限電位 (v_{sLi} / Li^+) よりも 0.1 V 以上高く、前記非水電解質の非水溶媒の酸化電位 (v_{sLi} / Li^+) よりも 0.1 V 以上低い、非水電解質二次電池。

10

【請求項 3】

前記正極と前記負極との間にはセパレータが配置されており、

前記 $D_A > D_B$ の関係は、前記領域 A におけるセパレータを少なくとも 2 重に配置することによって実現されており、

前記少なくとも 2 重に配置されるセパレータは、前記領域 A から前記領域 B にわたって配置されている第 1 セパレータと、前記領域 A に配置されているが前記領域 B に配置されていない第 2 セパレータと、を含む、請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

20

【請求項 4】

前記第 2 セパレータの多孔度は、前記第 1 セパレータの多孔度より大きい、請求項 3 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記第 2 セパレータの厚さは 20 μm 以上 40 μm 以下である、請求項 1、3 または 4 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記領域 A は、前記捲回電極体の捲回厚の 10 ~ 30 % を占める領域である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

30

【請求項 7】

前記極間距離 D_B に対する前記極間距離 D_A の比 (D_A / D_B) は、 $1.5 < (D_A / D_B) < 3$ を満たす、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】

前記捲回電極体の捲回厚は 15 mm 以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の非水電解質二次電池を備える車両。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に関する。詳しくは、車両搭載用電源に適用可能なリチウム二次電池その他の非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池やニッケル水素電池等の二次電池は、電気を駆動源とする車両搭載用電源、あるいはパソコンおよび携帯端末その他の電気製品等に搭載される電源として好ましく用いられている。特に、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウム二次電池その他

50

の非水電解質二次電池は、電気自動車、ハイブリッド自動車等の車両搭載用高出力電源として、重要性がますます高まっている。このような非水電解質二次電池では、充電処理を行う際に、例えば充電対象電池が不良電池であった場合や、充電装置が故障して誤作動を起こした場合に、電池に通常以上の電流が供給されて過充電状態に陥り、不具合が生じる虞がある。そこで、かかる不具合を未然に防止するため、過充電状態を電池温度や電池内圧等により検知し、過充電状態を検知した場合に電流を遮断する機構（電流遮断機構：CID：Current Interrupt Device）を設けた電池が採用されている。

【0003】

上記CIDを設けた二次電池では、シクロヘキシルベンゼン（CHB）、ピフェニル（BP）等のガス発生剤を電解液中に含有させることが行われている。上記ガス発生剤は、電池が過充電状態になると電解液が分解する前に反応してガスを発生する。これを利用して、過充電状態になったときの電池内圧の上昇量や上昇速度を引き上げ、過充電に対するCIDの作動精度を高めている。CIDを備え、非水電解質中にガス発生剤を含む二次電池を開示している文献として特許文献1が挙げられる。

10

【0004】

また、従来二次電池は、正極と負極との間に多孔性のセパレータが配置されていることを基本構成としている。この種の従来技術において、特許文献4には、短絡防止を目的として捲回電極体の中心部に補助セパレータを配置する水系二次電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【特許文献1】特開2006-324235号公報

【特許文献2】特開2000-090959号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記CIDを搭載した二次電池内に存在するガス発生剤は、過充電状態になると正極側で電子を放出してラジカルカチオンとなる。このラジカルカチオンは、さらに反応（例えばラジカルカチオン同士が重合）し、その際に多量の H^+ を発生する。この H^+ が電極体内を移動して負極の表面で還元されることにより、水素ガス（ H_2 ）が発生する。この水素ガスによって、電池内の内圧が上昇してCIDが作動する。これが、過充電状態におけるガス発生剤の作用の典型例である。

30

【0007】

しかし、上記ガス発生剤のラジカルカチオンは、正極側に留まらずに負極側に移動して元のガス発生剤に還元される場合がある。還元されたガス発生剤は正極側に戻って、再びラジカルカチオンとなり得る。このように、ガス発生剤あるいはそのラジカルカチオンが正負極を行き来する現象（反応）をガス発生剤のシャトル反応という。このシャトル反応が起こると、多量の H^+ を発生する反応（例えばラジカルカチオンの重合）が充分に行われず、過充電時に充分量のガスが発生しない虞がある。

【0008】

そこで、本発明者らは鋭意検討した結果、上記のシャトル反応は高温環境下で促進されることと、正負極間の距離を大きくすることで上記のシャトル反応を有効に抑制し得ることを発見した。そして、これらの発見に基づき、本発明を完成するに至った。

40

【0009】

本発明は、CIDを備え、非水電解質中にガス発生剤を含む非水電解質二次電池の改良に関するものであり、その目的は、過充電状態におけるCIDの作動精度が向上し、かつ電池特性の低下が抑制された非水電解質二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を実現するべく、本発明により、正極および負極を捲回してなる捲回電極体と

50

、ガス発生剤を含有する非水電解質と、電池ケースの内圧が上昇することによって作動する電流遮断機構とを備える非水電解質二次電池が提供される。この非水電解質二次電池において、前記捲回電極体は、捲回軸に直交する断面において、該捲回電極体の最内周部分を含む領域Aと、該領域Aより外方に位置する領域Bとを有している。また、前記領域Aにおける正負極間の極間距離 D_A と、前記領域Bにおける正負極間の極間距離 D_B とは、 $D_A > D_B$ の関係を満たす。

【0011】

かかる構成によると、高温状態になりやすい捲回電極体の捲回中心側領域（領域A）における正負極間の極間距離が、捲回外側領域（領域B）における正負極間の極間距離より大きくなる。これにより、高温状態になりやすい捲回中心側におけるガス発生剤のシャトル反応が効果的に抑制されて、過充電状態におけるガス発生量が增大する。このガス発生量の増大により、過充電状態におけるCIDの作動精度が向上する。また、この構成では電池特性の低下が抑制されている。したがって、本発明によると、過充電状態におけるCIDの作動精度が向上し、かつ電池特性の低下が抑制された非水電解質二次電池が提供される。なお、本明細書において「極間距離」とは、対向する正極と負極との間の最短距離を意味し、典型的には、正極の一表面と該一表面に向かいあう負極表面との最短距離を指すものとする。

10

【0012】

ここで開示される非水電解質二次電池の好適な一態様では、前記領域Aは、前記捲回電極体の捲回厚の10～30%を占める領域である。極間距離 D_A の大きい領域Aを捲回電極体の捲回厚の10%以上とすることによって、高温状態になりやすい捲回中心側におけるガス発生剤のシャトル反応が効果的に抑制されて、過充電状態におけるガス発生量の増大傾向が高まる。領域Aを捲回厚の30%以下とすることで、電池特性の低下（典型的には電池抵抗の上昇）が抑制される傾向が高まる。つまり、領域Aの厚さを上記範囲に設定することにより、電池特性を高いレベルに維持しながら、ガス発生量のさらなる増大を実現することができる。なお、本明細書において「捲回電極体の捲回厚」とは、捲回電極体の最内周の内表面（捲回内表面）から最外周の外表面（捲回外表面）までの最短距離を指すものとする。

20

【0013】

ここで開示される非水電解質二次電池の好適な一態様では、前記極間距離 D_B に対する前記極間距離 D_A の比 (D_A / D_B) は、 $1.5 < (D_A / D_B) < 3$ を満たす。比 (D_A / D_B) を1.5以上とすることによって、高温状態になりやすい捲回中心側におけるガス発生剤のシャトル反応をより効果的に抑制することができる。また、比 (D_A / D_B) を3以下とすることによって、電池特性の低下をさらに抑制することができる。

30

【0014】

ここで開示される非水電解質二次電池の好適な一態様では、前記正極と前記負極との間にはセパレータが配置されており、前記 $D_A > D_B$ の関係は、前記領域Aにおけるセパレータを少なくとも2重に配置することによって実現されている。また、前記少なくとも2重に配置されるセパレータは、前記領域Aから前記領域Bにわたって配置されている第1セパレータと、前記領域Aに配置されているが前記領域Bに配置されていない第2セパレータと、を含むことが好ましい。このように構成することで、捲回中心側領域における極間距離が捲回外側領域よりも大きい構成を好適に実現することができる。前記第2セパレータの厚さは20 μm 以上40 μm 以下であることがより好ましい。

40

【0015】

ここで開示される非水電解質二次電池の好適な一態様では、前記第2セパレータの多孔度は、前記第1セパレータの多孔度より大きい。このように構成することで、過充電時のガス発生量増大に寄与する第2セパレータは、電荷担体（例えばリチウムイオン二次電池の場合、 Li^+ イオン）の通過性を阻害しない傾向が高まる。また、上記第2セパレータによって、捲回中心側における非水電解質の保持性が向上する。

【0016】

50

ここで開示される非水電解質二次電池の好適な一態様では、前記捲回電極体の捲回厚は15mm以上である。捲回電極体が大きいほど捲回中心側の放熱性は低下し、高温状態になりやすい傾向がある。ガス発生剤のシャトル反応は高温状態で促進されやすいため、大型の電池では捲回中心側のガス発生量が減少する傾向が強い。本発明によると、捲回中心側におけるガス発生剤のシャトル反応が効果的に抑制されるので、上記のような捲回厚の大きい捲回電極体を用いる二次電池に対して、過充電状態におけるガス発生量の増大が好適に実現される。

【0017】

ここで開示される非水電解質二次電池は、過充電状態におけるCIDの作動精度が向上しており、かつ電池特性の低下が抑制されている。また、その効果は、捲回電極体の捲回中心が高温になりやすい大型の二次電池において好適に発揮され得る。したがって、この特徴を活かして、ハイブリッド自動車(HV)やプラグインハイブリッド自動車(PHV)、電気自動車(EV)等のような車両の駆動電源等の大型の二次電池として好適に利用され得る。本発明によると、ここで開示されるいずれかの非水電解質二次電池(複数の電池が接続された組電池の形態であり得る。)を搭載した車両が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】一実施形態に係るリチウム二次電池の構成を模式的に示す図である。

【図2】図1の捲回電極体の構成を模式的に示す図である。

【図3】図1の捲回電極体の捲回軸に直交する断面を模式的に示す図である。

【図4】図3に対応する図であって、捲回電極体の他の構成例を模式的に示す断面図である。

【図5】図3の捲回電極体の領域Aにおける正負極間の一部を拡大して示す図である。

【図6】図3の捲回電極体の領域Bにおける正負極間の一部を拡大して示す図である。

【図7】一実施形態に係るリチウム二次電池を備えた車両(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】

【0019】

以下、図面を参照しながら、本発明による一実施形態を説明する。なお、各図における寸法関係(長さ、幅、厚さ等)は実際の寸法関係を反映するものではない。また、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄(例えば、正極および負極を備えた電極体の構成および製法、電池(ケース)の形状等、電池の構築に係る一般的技術等)は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。また、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明し、重複する説明は省略または簡略化することがある。

【0020】

ここに開示される非水電解質二次電池に係る好適な実施形態として、リチウム二次電池を例にして説明するが、本発明の適用対象をかかると限定することを意図したものではない。例えば、リチウムイオン(Liイオン)以外の金属イオン(例えばナトリウムイオン)を電荷担体とする非水電解質二次電池に本発明を適用することも可能である。また、本明細書において「二次電池」とは、繰り返し充放電可能な電池一般をいい、リチウム二次電池等の蓄電池(すなわち化学電池)のほか、電気二重層キャパシタ等のキャパシタ(すなわち物理電池)を包含する。また、本明細書において「リチウム二次電池」とは、電解質イオンとしてLiイオンを利用し、正負極間におけるLiイオンに伴う電荷の移動により充放電が実現される二次電池をいう。一般にリチウムイオン二次電池と称される電池は、本明細書におけるリチウム二次電池に包含される典型例である。

【0021】

図1は、一実施形態に係るリチウム二次電池の構成を模式的に示す図である。図1に示すように、リチウム二次電池100は、角型の電池ケース50と、電池ケース50内に収

10

20

30

40

50

容される捲回電極体 80 とを備える。電池ケース 50 内にはまた、非水電解質（非水電解液）90 が收容されている。非水電解液 90 は捲回電極体 80 に含浸されている。電池ケース 50 は、上面に開口部を有する扁平箱形状のケース本体 52 と、その開口部を塞ぐ蓋体 54 とを備える。ケース本体 52 の開口部は、捲回電極体 80 を上記開口部からケース本体 52 内に收容した後、蓋体 54 によって封止される。このように電池ケース 50 の内部が密閉されることにより、リチウム二次電池 100 は密閉型電池となる。

【0022】

電池ケース 50 の上面（蓋体 54）には、正極端子 70 および負極端子 72 が設けられている。正極端子 70 は正極（正極シート）10 の幅方向の一端に付設された正極集電板 74 と電氣的に接続されている。負極端子 72 は負極（負極シート）20 の幅方向の一端

10

【0023】

電池ケース 50 内には、電池ケース 50 の内圧上昇により作動する CID 30 が設けられている。CID 30 は、蓋体 54 に固定した正極端子 70 と捲回電極体 80 との間に設けられ、電池ケース 50 の内圧が上昇し、所定の圧力に達したときに正極端子 70 から正極 10 に至る導電経路を電氣的に分断するように構成されている。

【0024】

CID 30 は、変形金属板 32 と、変形金属板 32 に接合された接続金属板 34 とを備える。変形金属板 32 は、中央部分が下方へ湾曲したアーチ形状の湾曲部分 33 を有する。湾曲部分 33 の周縁部分は、集電リード端子 35 を介して正極端子 70 の下面に接続さ

20

【0025】

CID 30 はまた、プラスチックにより形成された絶縁ケース 38 を備えている。なお、絶縁ケースの材質はプラスチックに限定されるものではなく、絶縁性を有し、気密性を有するものであればよい。絶縁ケース 38 は、変形金属板 32 を囲むように設けられている。絶縁ケース 38 には、変形金属板 32 の湾曲部分 33 を嵌入する開口部が形成されており、変形金属板 32 の湾曲部分 33 は、該開口部に嵌入されることで該開口部を封止し

30

【0026】

この実施形態では、CID 30 は変形金属板 32 が変形するものであったが、これに限定されない。電池ケースの内圧が上昇したときに、上方に配置された第一部材（本実施形態の変形金属板 32 の位置に配置された部材）ではなく下方に配置された第二部材（本実施形態の接続金属板 34 の位置に配置された部材）が変形して他方から離隔することにより上記導電経路を電氣的に分断するように構成されていてもよく、第一部材および第二部材の両方が変形するものであってもよい。また、上記のような CID は、正極端子側に限らず、負極端子側に設けてもよい。また CID は、電池ケースの内圧が上昇したときに、正負の電極の少なくとも一方と電池ケース外部に露出する外部端子（正極端子または負極端子）とを導通する導電経路を電氣的に分断するように構成されていればよく、特定の形

40

50

状、構造に限定されない。さらにC I Dは、上述した第一部材および/または第二部材の変形を伴う機械的な切断を行うものに限定されない。例えば、電池ケースの内圧をセンサで検知し、該センサで検知した内圧が設定圧力を超えると充電電流を遮断するような外部回路を設けたC I Dであってもよい。

【0027】

図2は、図1の捲回電極体の構成を模式的に示す図であり、捲回電極体80を構築する前段階における長尺状のシート構造(電極シート)を示している。図2に示すように、捲回電極体80は、長尺シート状の正極(正極シート)10と、長尺シート状の負極(負極シート)20とを備える。正極シート10は、長尺状の正極集電体12と、正極集電体12の少なくとも一方の表面(典型的には両面)に形成された正極合材層14とを備える。また、負極シート20は、負極集電体22と、負極集電体22の少なくとも一方の表面(典型的には両面)に形成された負極合材層24とを備える。

10

【0028】

捲回電極体80はまた、長尺シート状の2枚のセパレータ(セパレータシート)40A, 40Bを備える。正極シート10および負極シート20は、2枚のセパレータシート40A, 40Bを介して積層されており、図2では、正極シート10、セパレータシート40B、負極シート20、セパレータシート40Aの順に積層されている。この積層体は、長尺方向に捲回されることによって捲回体とされ、さらにこの捲回体を側面方向から押しつぶして上げさせることによって扁平形状に成形されている。なお、セパレータシート40A, 40Bは、正極合材層14および負極合材層24の積層部分の幅より大きく、捲回電極体80の幅より小さい幅を有する。これを正極合材層14および負極合材層24の積層部分に挟むように配することで、正極合材層14および負極合材層24が互いに接触して内部短絡が生じることを防いでいる。また、捲回電極体は扁平形状のものに限定されない。電池の形状や使用目的に応じて円柱状等の形状とすることができる。

20

【0029】

捲回電極体80の幅方向(捲回方向に直交する方向)の中心部には、正極集電体12の表面に形成された正極合材層14と、負極集電体22の表面に形成された負極合材層24とが重なり合って密に積層された部分が形成されている。また、正極シート10の幅方向の一方の端部には、正極合材層14が形成されずに正極集電体12が露出した部分(正極合材層非形成部16)が設けられている。この正極合材層非形成部16は、セパレータシート40A, 40Bおよび負極シート20からはみ出た状態となっている。すなわち、捲回電極体80の幅方向の一端には、正極集電体12の正極合材層非形成部16が重なり合った正極集電体積層部15が形成されている。また、捲回電極体80の幅方向の他端にも、上記一端の正極シート10の場合と同様に、負極集電体12の負極合材層非形成部26が重なり合った負極集電体積層部25が形成されている。

30

【0030】

<極間距離>

図3は、図1の捲回電極体の捲回軸に直交する断面を模式的に示す図(断面図)である。図3に示すように、捲回電極体80は、上記断面図において、捲回電極体80の最内周部分を含む領域A(図3中、符号Aで示す領域)と、領域Aより外方に位置する領域B(図3中、符号Bで示す領域)とを有する。上記領域Aは、上記断面図において、捲回電極体80の捲回内表面から、所定の捲回数まで外方に延びた領域(捲回領域)であり得る。また、上記領域Bは、上記断面図において、領域Aの外周端から、さらに外方に延びて捲回電極体80の捲回外表面に至る領域(捲回領域)であり得る。そして、この領域Aにおける正負極間の極間距離 D_A と、領域Bにおける正負極間の極間距離 D_B とは、 $D_A > D_B$ の関係を満たす。つまり、領域Aにおける極間距離 D_A は、領域Bにおける極間距離 D_B より大きい。なお、上記の構成は、例えば図4に示すような円柱形状の捲回電極体80においても適用可能である。

40

【0031】

上記極間距離 $D_A > D_B$ とする技術的意義について説明する。ガス発生剤のシャトル反

50

応が起こると、過充電状態におけるガス発生量が減少する虞があることは上述のとおりである。このシャトル反応は、ラジカルカチオン等の拡散性が向上する高温環境下で促進されること、また、上記のシャトル反応は正負極間の距離を大きくすることで有効に抑制し得ることが本発明者らの検討によって明らかになった。これらの知見に基づき、高温状態になりやすい捲回電極体の捲回中心側領域（領域A）における極間距離 D_A を、捲回外側領域（領域B）における極間距離 D_B より大きくなるように構成する。これによって、捲回中心側におけるガス発生剤のシャトル反応が効果的に抑制されて、過充電状態におけるガス発生量の増大が実現される。上記の構成によると、例えば40以上（典型的には50以上）の高温環境下においても充分量のガス発生を実現できる。このガス発生量の増大により、過充電状態におけるCIDの作動精度を向上させることができる。そして、この構成では、電池特性の低下（典型的には電池抵抗の上昇）が抑制されている。また、ガス発生剤の添加量を増やすことなくガス発生量を増大させ得るので、ガス発生剤の使用量（添加量）を必要最小限に留めることが可能となる。これにより、ガス発生剤が過剰に含まれることに起因する電池特性の低下（典型的には電池抵抗の上昇）を抑制することも可能となる。以下、極間距離 $D_A > D_B$ の関係を満たす構成について具体的に説明する。

【0032】

図5は、捲回電極体80の領域Aにおける正負極間の一部を拡大して示す図であり、図6は、捲回電極体80の領域Bにおける正負極間の一部を拡大して示す図である。図5および図6に示すように、正極シート10および負極シート20の間には、領域Aから領域Bに亘る捲回方向の全体に第1セパレータ41が配置されている。また、領域Aには、第2セパレータ42が第1セパレータ41に積層するように配置されている。この第2セパレータ42は領域Bには配置されていない。換言すると、領域Aは第2セパレータ42が配置されている領域であり、領域Bは第1セパレータ41のみが配置されている領域であるといえることができる。このように構成することによって、領域Aにおける極間距離 D_A を、領域Bにおける極間距離 D_B より大きくすることができる。

【0033】

第1セパレータ41および第2セパレータ42はいずれも、多孔性の樹脂シートから構成されている。特に限定されるものではなく、また特に図示しないが、これら2つのセパレータはいずれもポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンからなる3層構造のシートである。なお、第1セパレータ41および第2セパレータ42は、セパレータ40Aを構成する部材である。セパレータ40Bの構成は従来と同様の構成、すなわち第2セパレータを用いない構成としてもよく、あるいはセパレータ40Aと基本的に同じ構成としてもよい。その場合のセパレータ40Bの構成としては、セパレータ40Aについての上述の説明を独立して適宜採用することができるので、ここでは説明は繰り返さない。

【0034】

図3に示す領域Aの厚さ T_A は、捲回電極体80の捲回厚 T_T の所定範囲を占める領域であり得る。ここで、捲回電極体の捲回厚 T_T とは、捲回電極体の最内周の内表面（捲回内表面）から最外周の外表面（捲回外表面）までの最短距離を指すものとする。また、領域Aの厚さ T_A とは、捲回電極体の最内周の内表面（捲回内表面）から最外周の外表面（捲回外表面）までの最短距離を示す線分において、領域Aが占める長さ（厚さ）を指すものとする。上記実施形態では、上記線分において、捲回電極体80の最内周の内表面から第2セパレータ42の最外周の外表面までの距離とも定義され得る。

【0035】

領域Aの厚さ T_A は、捲回電極体の捲回厚 T_T の5%以上とすることが好ましく、10%以上（例えば20%以上、典型的には30%以上）とすることがさらに好ましい。極間距離 D_A の大きい領域Aの厚さ T_A が大きくなるほど、高温状態になりやすい捲回中心側におけるガス発生剤のシャトル反応が効果的に抑制されて、過充電状態におけるガス発生量が増大する傾向があるためである。ガス発生量の増大を特に重視する場合、領域Aの厚さ T_A は40%以上であってもよい。一方、領域Aの厚さ T_A が小さくなるほど、電池特性の低下（典型的には電池抵抗の上昇）が抑制される傾向がある。この観点から、領域A

10

20

30

40

50

の厚さ T_A は捲回電極体の捲回厚 T_T の 40% 以下とすることが好ましく、30% 以下（例えば 20% 以下、典型的には 10% 以下）とすることがさらに好ましい。なお、本明細書において、領域 A の厚さ T_A が捲回電極体の捲回厚 T_T の X% であることを、比 (T_A / T_T) が X% であると表現することもできる。

【0036】

極間距離 D_A の厚さは、電極体サイズ等によって異なり得るため特に限定されないが、ガス発生剤のシャトル反応を抑制する観点から、 $30\ \mu\text{m}$ を超えることが好ましく、 $35\ \mu\text{m}$ 以上（例えば $40\ \mu\text{m}$ 以上、典型的には $45\ \mu\text{m}$ 以上）とすることがさらに好ましい。極間距離 D_A の厚さの上限も特に限定されないが、イオン通過性等を考慮して、 $80\ \mu\text{m}$ 未満（例えば $60\ \mu\text{m}$ 未満、典型的には $55\ \mu\text{m}$ 未満）とすることが好ましい。極間距離 D_A の厚さは、領域 A における正負極間の極間距離を捲回方向の一定間隔で複数点（少なくとも 3 点、好適には 10 点以上）測定し、それら測定値の平均を採用することが望ましいが、便宜的に例えば、正負極が対向する領域の捲回方向の内側端部における正負極間に存在する部材（セパレータ、耐熱層等）の厚さを測定し、その測定値（典型的には合計厚さ）から算出してよい。

10

【0037】

極間距離 D_B の厚さは、従来の二次電池と同様でよく、凡そ $5\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ （例えば $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 、典型的には $15\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ ）とすることが適当である。極間距離 D_B の厚さは、領域 B における正負極間の極間距離を捲回方向の一定間隔で複数点（少なくとも 3 点、好適には 10 点以上）測定し、それら測定値の平均を採用することが望ましいが、便宜的に例えば、正負極が対向する領域の捲回方向の外側端部における正負極間に存在する部材（セパレータ、耐熱層等）の厚さを測定し、その測定値（典型的には合計厚さ）から算出してよい。

20

【0038】

極間距離 D_B に対する極間距離 D_A の比 (D_A / D_B) は、1.1 以上（例えば 1.5 以上、典型的には 1.8 以上）とすることが好ましい。これによって、高温状態になりやすい捲回中心側におけるガス発生剤のシャトル反応がより効果的に抑制されて、ガス発生量がさらに増大する。一方、比 (D_A / D_B) が大きすぎると、捲回中心側におけるイオン通過性が低下し、電池特性が低下する虞がある。これを抑制する観点から、比 (D_A / D_B) は、4 以下（例えば 3 以下、典型的には 2.5 以下）とすることが好ましい。

30

【0039】

また、極間距離 D_A と極間距離 D_B との差 $(D_A - D_B)$ は、電極体サイズ等によって異なり得るため特に限定されないが、捲回中心側における上記シャトル反応抑制とイオン通過性とを考慮して、 $10\ \mu\text{m}$ を超えることが好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 以上（例えば $20\ \mu\text{m}$ 以上、典型的には $22\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 未満）とすることがさらに好ましい。

【0040】

なお、上記実施形態では、極間距離 $D_A > D_B$ の関係は、領域 A において、2 枚のセパレータ（第 1 セパレータおよび第 2 セパレータ）を重ねて配置することによって実現されていたが、これに限定されない。上記 $D_A > D_B$ の関係は、例えばセパレータを 3 重以上に積層することによって実現してもよい。あるいは、1 枚の長尺状セパレータシートの厚さを長手方向に異ならせることによって実現可能である。また、セパレータではなく、セパレータや正負極の表面に所定の厚さを有するフィルター層を形成することによって $D_A > D_B$ の関係を実現することができる。

40

【0041】

< 正極 >

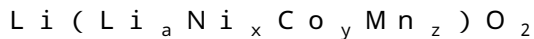
次に、上述のリチウム二次電池を構成する各構成要素について説明する。リチウム二次電池の正極（典型的には正極シート）を構成する正極集電体としては、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。そのような導電性部材としては、例えば、アルミニウムまたはアルミニウムを主成分とする合金を用いることができる。正極集電体の形状は、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。正極集電体の厚さも

50

特に限定されず、例えば5 μm ~ 30 μmとすることができる。正極合材層は、正極活物質の他、必要に応じて導電材、結着材（バインダ）等の添加材を含有し得る。

【0042】

正極活物質としては、リチウム（Li）および少なくとも1種の遷移金属元素（好ましくはニッケル（Ni）、コバルト（Co）およびマンガン（Mn）のうちの少なくとも1種）を含むリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。上記複合酸化物としては、例えば、上記遷移金属元素を1種含むいわゆる一元系リチウム遷移金属複合酸化物、上記遷移金属元素を2種含むいわゆる二元系リチウム遷移金属複合酸化物、遷移金属元素としてNi、CoおよびMnを構成元素として含む三元系リチウム遷移金属複合酸化物、固溶型のリチウム過剰遷移金属複合酸化物が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。また、正極活物質として、一般式がLiMAO₄（ここでMは、Fe、Co、NiおよびMnからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素であり、Aは、P、Si、SおよびVからなる群から選択される元素である。）で表されるポリアニオン型化合物も好ましく用いられる。なかでも、遷移金属元素としてNi、CoおよびMnを構成元素として含む三元系リチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。この三元系リチウム遷移金属複合酸化物の典型例としては、一般式：



（上記一般式中のa、x、y、zはa + x + y + z = 1を満足する実数）で表される三元系リチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

【0043】

また、正極活物質は、Al、Cr、V、Mg、Ca、Ti、Zr、Nb、Mo、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La、WおよびCeからなる群から選択される1種または2種以上の金属元素がさらに添加されたものであってもよい。これらの金属元素の添加量（配合量）は特に限定されないが、0.01質量% ~ 5質量%（例えば0.05質量% ~ 2質量%、典型的には0.1質量% ~ 0.8質量%）とするのが適当である。

【0044】

導電材としては、カーボン粉末やカーボンファイバー等の導電性粉末材料が好ましく用いられる。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、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、グラファイト粉末が好ましい。また、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料等を、1種を単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。

【0045】

結着材としては各種のポリマー材料が挙げられる。例えば、水系の組成物（活物質粒子の分散媒として水または水を主成分とする混合溶媒を用いた組成物）を用いて正極合材層を形成する場合には、水溶性または水分散性のポリマー材料を結着材として好ましく採用し得る。水溶性または水分散性のポリマー材料としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）等のセルロース系ポリマー；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）等のフッ素系樹脂；酢酸ビニル重合体；スチレンブタジエンゴム（SBR）、アクリル酸変性SBR樹脂（SBR系ラテックス）等のゴム類；が例示される。

【0046】

あるいは、溶剤系の組成物（活物質粒子の分散媒が主として有機溶媒である組成物）を用いて正極合材層を形成する場合には、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）等のハロゲン化ビニル樹脂；ポリエチレンオキサイド（PEO）等のポリアルキレンオキサイド；等のポリマー材料を用いることができる。このような結着材は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、上記で例示したポリマー材料は、結着材として用いられる他に、正極合材層形成用組成物の増粘材その他の添加材として使用されることもあり得る。

【0047】

10

20

30

40

50

正極合材層に占める正極活物質の割合は凡そ50質量%を超え、凡そ70質量%～97質量%（例えば75質量%～95質量%）であることが好ましい。また、正極合材層に占める添加材の割合は特に限定されないが、導電材の割合は、正極活物質100質量部に対して凡そ1質量部～20質量部（例えば2質量部～10質量部、典型的には3質量部～7質量部）とすることが好ましい。結着材の割合は、正極活物質100質量部に対して凡そ0.8質量部～10質量部（例えば1質量部～7質量部、典型的には2質量部～5質量部）とすることが好ましい。

【0048】

正極集電体上への正極合材層の単位面積当たりの目付量（正極合材層形成用組成物の固形分換算の塗付量）は特に限定されるものではないが、十分な導電経路（導電パス）を確保する観点から、正極集電体の片面当たり 3 mg/cm^2 以上（例えば 6 mg/cm^2 以上、典型的には 12 mg/cm^2 以上）であり、 45 mg/cm^2 以下（例えば 28 mg/cm^2 以下、典型的には 18 mg/cm^2 以下）とすることが好ましい。正極合材層の密度も特に限定されないが、 1.0 g/cm^3 ～ 3.8 g/cm^3 （例えば 1.5 g/cm^3 ～ 3.5 g/cm^3 、典型的には 2.0 g/cm^3 ～ 3.0 g/cm^3 ）とすることが好ましい。

【0049】

<負極>

負極（典型的には負極シート）を構成する負極集電体としては、従来のリチウム二次電池と同様に、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。そのような導電性部材としては、例えば、銅または銅を主成分とする合金を用いることができる。負極集電体の形状は、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。負極集電体の厚さは特に限定されず、例えば $5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $30\text{ }\mu\text{m}$ とすることができ

【0050】

負極合材層には、電荷担体となるLiイオンを吸蔵および放出可能な負極活物質が含まれる。負極活物質の組成や形状に特に制限はなく、従来からリチウム二次電池に用いられる物質の1種または2種以上を使用することができる。そのような負極活物質としては、リチウム二次電池で一般的に用いられる炭素材料が挙げられる。上記炭素材料の代表例としては、グラファイトカーボン（黒鉛）、アモルファスカーボン等が挙げられる。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）が好ましく用いられる。なかでも天然黒鉛を主成分とする炭素材料の使用が好ましい。天然黒鉛は鱗片状の黒鉛を球形化したものであり得る。また、黒鉛の表面にアモルファスカーボンがコートされた炭素質粉末を用いてもよい。その他、負極活物質として、チタン酸リチウム等の酸化物、ケイ素材料、スズ材料等の単体、合金、化合物、上記材料を併用した複合材料を用いることも可能である。

【0051】

負極合材層は、負極活物質の他に、一般的なりチウム二次電池の負極合材層に配合され得る1種または2種以上の結着材や増粘材その他の添加材を必要に応じて含有することができる。結着材としては各種のポリマー材料が挙げられる。例えば、水系の組成物または溶剤系の組成物に対して、正極合材層に含有され得るものを好ましく用いることができる。上記結着材は、結着材として用いられる他に、負極合材層形成用組成物の増粘材その他の添加材として使用されることもあり得る。

【0052】

負極合材層に占める負極活物質の割合は、凡そ90質量%～99質量%（例えば95質量%～99質量%、典型的には97質量%～99質量%）とするのが適当である。また、負極合材層に占める添加材の割合は特に限定されないが、凡そ0.8質量%～10質量%（例えば凡そ1質量%～5質量%、典型的には1質量%～3質量%）であり得る。

【0053】

負極集電体上への負極合材層の単位面積当たりの目付量（負極合材層形成用組成物の固形分換算の塗付量）は特に限定されるものではないが、十分な導電経路（導電パス）を確

10

20

30

40

50

保する観点から、負極集電体の片面当たり $2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上（例えば $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上、典型的には $8 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上）であり、 $40 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下（例えば $22 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下、典型的には $14 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下）とすることが好ましい。負極合材層の密度も特に限定されないが、 $1.0 \text{ g} / \text{cm}^3 \sim 3.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ （例えば $1.2 \text{ g} / \text{cm}^3 \sim 2.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、典型的には $1.3 \text{ g} / \text{cm}^3 \sim 1.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ ）とすることが好ましい。

【0054】

<セパレータ>

正極と負極とを隔てるように配置されるセパレータ（セパレータシート）は、正極合材層と負極合材層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。上記セパレータとしては、従来のリチウム二次電池においてセパレータとして用いられるシートと同様のものを用いることができる。そのような部材としては、例えば、多孔質体や不織布状体、布状体等が挙げられる。なかでも、樹脂からなる多孔性シート（多孔性樹脂シート）を好ましく用いることができる。

10

【0055】

上記多孔性樹脂シートの好適例としては、ポリオレフィン（ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等）、ポリエステル、ポリアミド等の熱可塑性樹脂を主体に構成されたシートが挙げられる。一好適例として、1種または2種以上のポリオレフィン系樹脂を主体に構成された単層または多層構造のシート（ポリオレフィン系シート）が挙げられる。例えば、PEシート、PPシート、PE層の両側にPP層が積層された3層構造（PP/PE/PP構造）のシート等を好適に使用し得る。上記PEは、一般に高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン（LLDPE）と称されるいずれのポリエチレンであってもよく、これらの混合物であってもよい。また、上記セパレータは、必要に応じて、各種可塑剤、酸化防止剤等の添加剤を含有することもできる。

20

【0056】

単層構造または多層構造のセパレータを構成する樹脂シートとしては、例えば一軸延伸または二軸延伸された多孔性樹脂シートを好適に用いることができる。なかでも、長手方向に一軸延伸された多孔性樹脂シートは、適度な強度を備えつつ幅方向の熱収縮が少ないため特に好ましい。一軸延伸された多孔性樹脂シートを有するセパレータを用いると、長尺シート状の正極および負極とともに捲回された態様において、長手方向の熱収縮も抑制され得る。したがって、長手方向に一軸延伸された多孔性樹脂シートは、上記捲回電極体を構成するセパレータの一要素として特に好適である。

30

【0057】

セパレータの多孔度（空孔率） P_s は、概ね20～70%程度であることが好ましく、例えば30～60%程度であることがより好ましい。セパレータの多孔度 P_s が大きすぎると、強度が不足したり、熱収縮が著しくなったりすることがあり得る。一方、上記多孔度 P_s が小さすぎると、セパレータに保持可能な電解液量が少なくなり、イオン通過性が低下して、充放電特性が低下傾向となることがあり得る。なお、セパレータの多孔度 P_s は以下の方法により算出することができる。単位面積（表面積）のセパレータが占める見かけの体積を $V_1 [\text{cm}^3]$ とし、上記単位面積のセパレータの質量を $W [\text{g}]$ とする。この質量 W と上記セパレータを構成する樹脂材料の真密度 $[\text{g} / \text{cm}^3]$ との比、すなわち $W /$ を V_0 とする。なお、 V_0 は質量 W の樹脂材料の緻密体が占める体積である。セパレータの多孔度 P_s は、 $[(V_1 - V_0) / V_1] \times 100$ から算出することができる。セパレータの多孔度 P_s は樹脂の材質、延伸強度等により調整し得る。

40

【0058】

また、極間距離 $D_A > D_B$ の関係を、捲回電極体の最内周部分を含む領域Aに2枚以上のセパレータを配置することで実現する場合、各セパレータは、それぞれ独立して上述の材料、製法、多孔度等を採用することができる。例えば、領域Aに2枚のセパレータを配置する場合、捲回方向の全体（領域Aおよび領域B）に配置される第1セパレータの多孔

50

度 P_{S1} としては、上述の多孔度を採用することができる。また、領域 A にのみ配置される第 2 セパレータの多孔度 P_{S2} は、捲回中心側におけるイオン通過性と非水電解質の保持性の観点から、第 1 セパレータの多孔度 P_{S1} より大きく、かつ凡そ 30 ~ 70 % (例えば 40 ~ 60 %、典型的には 45 ~ 55 %) とすることが好ましい。なお、第 2 セパレータの多孔度 P_{S2} を大きくしてもガス発生量は低下しないことが確認されている。

【0059】

また、領域 A に 2 枚のセパレータを配置する場合における、上記第 1 セパレータの多孔度 P_{S1} に対する上記第 2 セパレータの多孔度 P_{S2} の比 (P_{S2} / P_{S1}) は、捲回中心側におけるイオン通過性と非水電解質の保持性の観点から、1 より大きいことが好ましく、1.05 以上 (例えば 1.1 以上、典型的には 1.2 以上 1.5 未満) とすることが好ましい。また、第 1 セパレータの多孔度 P_{S1} (%) と第 2 セパレータの多孔度 P_{S2} (%) の差 ($P_{S2} - P_{S1}$) は、上記比 (P_{S2} / P_{S1}) と同様の観点から、3 (%) 以上 (例えば 5 (%) 以上、典型的には 8 (%) 以上 30 (%) 未満) とすることが好ましい。

【0060】

セパレータの厚さ T_S は特に限定されるものではないが、5 μm ~ 40 μm (例えば 10 μm ~ 30 μm 、典型的には 15 μm ~ 25 μm) 程度が好ましい。セパレータの厚さ T_S が上記の範囲内であることにより、セパレータのイオン通過性がより良好となり、また、破膜がより生じにくくなる。

【0061】

極間距離 $D_A > D_B$ の関係を、捲回電極体の最内周部分を含む領域 A に 2 枚以上のセパレータを配置することで実現する場合、各セパレータは、それぞれ独立して上述の厚さを採用することができる。例えば、領域 A に 2 枚のセパレータを配置する場合、捲回方向の全体 (領域 A および領域 B) に配置される第 1 セパレータの厚さ T_{S1} として、上述の厚さを採用することができる。また、領域 A にのみ配置される第 2 セパレータの厚さ T_{S2} は、ガス発生剤のシャトル反応抑制とイオン通過性を考慮して、10 μm を超えることが好ましく、15 μm 以上 (例えば 20 μm 以上、典型的には 22 μm 以上 40 μm 未満) とすることがさらに好ましい。なお、領域 A にのみ配置するセパレータを 3 枚以上とする場合、その合計厚さとして、上記の厚さ T_{S2} の値を好ましく採用することができる。

【0062】

また、領域 A に 2 枚のセパレータを配置する場合における、上記第 1 セパレータの厚さ T_{S1} に対する上記第 2 セパレータの厚さ T_{S2} の比 (T_{S2} / T_{S1}) は、捲回中心側におけるガス発生剤のシャトル反応を抑制する観点から、0.1 以上 (例えば 0.5 以上、典型的には 0.8 以上) とすることが好ましい。また、捲回中心側におけるイオン通過性を考慮して、比 (T_{S2} / T_{S1}) は、2 以下 (例えば 1.5 以下、典型的には 1.2 以下) とすることが好ましい。なお、領域 A にのみ配置するセパレータを 3 枚以上とする場合、その合計厚さを上記の厚さ T_{S2} として用いることにより、上記比 (T_{S2} / T_{S1}) の値を好ましく適用することができる。

【0063】

<耐熱層>

また、上記のセパレータ、正極および負極の少なくとも 1 つには、耐熱層の少なくとも 1 層が設けられていることが好ましい。上記耐熱層は、セパレータ、正極および負極のうち少なくとも 1 つの表面 (片面または両面) の長手方向 (捲回方向) および幅方向の全体に亘って形成されているものであり得る。なかでも、セパレータの一表面に形成されていることが好ましい。

【0064】

上記耐熱層は、無機フィラー (例えば金属酸化物、金属水酸化物等のフィラー) や、有機フィラー (例えばポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂粒子) を主成分とするものであり得る。上記耐熱層の主成分となり得るフィラーは、有機フィラー、無機フィラーのいずれであってもよいが、耐熱性や分散性、安定性を考慮すると、無機フィラーを用いるこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。無機フィラーとしては、特に限定されないが、例えばアルミナ、ペーサイト、シリカ、チタニア、ジルコニア、カルシア、マグネシア、酸化鉄等の無機酸化物、窒化アルミニウム等の無機窒化物、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、硫酸バリウム等の硫酸塩、塩化マグネシウム等の塩化物、フッ化バリウム等のフッ化物、シリコン等の共有結合性結晶、タルク、クレー、マイカ、ベントナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、アバタイト、カオリン、ムライト、セリサイト等の鉱物系材料あるいはこれらの人造物等であってもよい。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。なかでも、電気化学的安定性が高く、耐熱性および機械的強度にも優れるという理由から、アルミナ、ペーサイト、シリカ、チタニア、ジルコニア、カルシア、マグネシアが好ましく、ペーサイト、アルミナが特に好ましい。

10

【0065】

フィラーの形態は特に限定されず、例えば粒子状、繊維状、板状（フレーク状）等であり得る。フィラーの平均粒径は特に限定されないが、分散性等を考慮して $0.1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ （例えば $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、典型的には $0.2\mu\text{m} \sim 1.5\mu\text{m}$ ）とするのが適当である。フィラーの平均粒径としては、レーザー散乱・回折法に基づく粒度分布測定装置に基づいて測定した粒度分布から導き出せるメジアン径（平均粒径 D_{50} ：50%体積平均粒径）を採用することができる。

【0066】

耐熱層はまた、結着材等の添加材を含有することが好ましい。耐熱層形成用組成物が水系の溶媒（結着材の分散媒として水または水を主成分とする混合溶媒を用いた溶液）の場合には、結着材は水系の溶媒に分散または溶解するポリマーを用いることができる。水系溶媒に分散または溶解するポリマーとしては、例えばアクリル系樹脂が挙げられる。アクリル系樹脂としては、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のモノマーを1種類で重合した単独重合体が好ましく用いられる。あるいは、上記モノマーの2種以上を重合した共重合体であってもよい。さらに、上記単独重合体および共重合体の2種類以上を混合したものであってもよい。上述したアクリル系樹脂のほかに、スチレンブタジエンゴム（SBR）、アクリル酸変性SBR樹脂（SBR系ラテックス）、アラビアゴム等のゴム類；ポリエチレン（PE）等のポリオレフィン系樹脂；カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース（MC）等のセルロース系ポリマー；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）等のフッ素系樹脂；酢酸ビニル重合体；ポリエチレンオキサイド（PEO）等のポリアルキレンオキサイド；等を用いることができる。これらポリマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。なかでも、アクリル系樹脂、SBR、ポリオレフィン系樹脂、CMCが好ましい。これらの水系結着材は、大気中の水分と反応・硬化しないので、耐熱層の伸展性を容易に（例えば製造時に水分管理を行うことなく）調整し得る点で好ましい。

20

30

【0067】

また、耐熱層形成用組成物が溶剤系の溶媒（結着材の分散媒が主として有機溶媒である溶液）の場合には、結着材は溶剤系の溶媒に分散または溶解するポリマーを用いることができる。溶剤系溶媒に分散または溶解するポリマーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のハロゲン化ビニル樹脂が挙げられる。ポリフッ化ビニリデンとしては、フッ化ビニリデンの単独重合体が好ましく用いられる。さらに、ポリフッ化ビニリデンは、フッ化ビニリデンと共重合可能なビニル系単量体との共重合体であってもよい。フッ化ビニリデンと共重合可能なビニル系単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、三塩化フッ化エチレン等が例示される。あるいは、溶剤系溶媒に分散または溶解するポリマーとして、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル等も好ましく用いられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【0068】

50

耐熱層全体に占めるフィラー（例えば無機フィラー）の割合は特に限定されないが、凡そ90質量%以上（例えば92質量%～99.5質量%、典型的には95質量%～99質量%）であることが好ましい。また、耐熱層が結着材、増粘材等の添加材を含有する場合、耐熱層に占める添加材の割合は凡そ10質量%以下（例えば0.5質量%～8質量%、典型的には1質量%～5質量%）とすることが好ましい。フィラー、必要であれば結着材やその他の添加材の割合が上記の範囲内であることにより、耐熱層の投錨性や耐熱層自体の強度（保形性）が向上する。また、耐熱層の多孔度を良好な範囲に調整しやすくなり、イオン通過性がより向上する傾向がある。さらに、耐熱層をセパレータ上に形成する場合には、セパレータの強度や伸び率を好適な範囲に調整しやすい。

【0069】

耐熱層の多孔度（空孔率）は特に限定されないが、非水電解質の保持性やイオン通過性向上の観点から40%以上（例えば45%以上、典型的には50%以上）であることが好ましい。また上記多孔度は、熱収縮を抑制する観点、ヒビや剥落等の不具合が生じない程度の強度を得る観点から75%以下（例えば70%以下、典型的には65%以下）であることが好ましい。耐熱層の多孔度は、セパレータの多孔度 P_S の算出と同様の方法により算出することができる。その場合において、耐熱層の質量 W は例えば以下のようにして測定することができる。すなわち、耐熱層が形成されたセパレータ、正極または負極を所定の面積に切り抜いて試料とし、その質量を測定する。次に、その試料の質量から、上記所定面積のセパレータ、正極または負極の質量を減ずることにより、上記所定面積の耐熱層の質量を算出する。このようにして算出した耐熱層の質量を単位面積当たり換算することにより、耐熱層の質量 W [g]を算出することができる。耐熱層の多孔度は、構成成分やその配合比率、塗付方法、乾燥方法等により調整し得る。

【0070】

耐熱層の厚さは特に限定されないが、凡そ $1\mu\text{m}$ ～ $12\mu\text{m}$ （例えば $2\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 、典型的には $3\mu\text{m}$ ～ $8\mu\text{m}$ ）であることがより好ましい。耐熱層の厚さが上記の範囲内であることにより、短絡防止効果や非水電解質の保持性が向上する。また、セパレータ上に耐熱層を設ける場合には、セパレータの強度や伸び率を好適な範囲に調整しやすい。耐熱層の厚さは、SEM（Scanning Electron Microscope）により撮影した画像を解析することにより求めることができる。

【0071】

<フィラー層>

また、極間距離 $D_A > D_B$ の関係は、捲回電極体の最内周部分を含む領域Aにおけるセパレータ、正極および負極の少なくとも1つにフィラー層を形成することによって実現してもよい。このフィラー層は領域Aには形成されているが領域Bには形成されていない。このフィラー層の組成、製法、物理的特性（例えば多孔度や厚さ）は、上述の耐熱層における組成、製法、物理的性状を好ましく採用することができるので、ここでは説明は繰り返さない。なお、上記フィラー層は、上述の耐熱層と併用して形成してもよく、あるいは耐熱層を形成せずにフィラー層のみを形成してもよい。また、上記フィラー層は、上述の第2セパレータとも併用可能である。

【0072】

領域Aにのみ配置されるフィラー層の多孔度 P_F は、捲回中心側におけるイオン通過性と非水電解質の保持性の観点から、セパレータの多孔度 P_S より大きく、かつ凡そ40～75%（例えば45～70%、典型的には50～65%）とすることが好ましい。また、上記セパレータの多孔度 P_S に対する上記フィラー層の多孔度 P_F の比（ P_F / P_S ）は、捲回中心側におけるイオン通過性と非水電解質の保持性を考慮して、1より大きいことが好ましく、1.05以上（例えば1.1以上、典型的には1.2以上1.5未満）とすることが好ましい。また、セパレータの多孔度 P_S （%）とフィラー層の多孔度 P_F （%）の差（ $P_F - P_S$ ）は、上記比（ P_F / P_S ）と同様の観点から、3（%）以上（例えば5（%）以上、典型的には8（%）以上30（%）未満）とすることが好ましい。

【0073】

10

20

30

40

50

領域 A にのみ配置されるフィラー層の厚さ T_F は、捲回中心側におけるガス発生剤のシャトル反応抑制とイオン通過性を考慮して、 $10 \mu\text{m}$ を超えることが好ましく、 $12 \mu\text{m}$ 以上（例えば $14 \mu\text{m}$ 以上、典型的には $16 \mu\text{m}$ 以上 $22 \mu\text{m}$ 未満）とすることがさらに好ましい。また、セパレータの厚さ T_S に対するフィラー層の厚さ T_F の比（ T_F / T_S ）は、捲回中心側におけるガス発生剤のシャトル反応を抑制する観点から、 0.1 以上（例えば 0.3 以上、典型的には 0.5 以上）とすることが好ましい。また、捲回中心側におけるイオン通過性を考慮して、比（ T_F / T_S ）は、 2 以下（例えば 1.5 以下、典型的には 1 以下）とすることが好ましい。

【0074】

< 非水電解質 >

リチウム二次電池に注入される非水電解質を構成する非水溶媒と支持塩は、従来からリチウム二次電池に用いられるものを特に限定なく使用することができる。上記非水電解質は、典型的には適当な非水溶媒に支持塩を含有させた組成を有する電解液である。上記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 3 - ジオキソラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ - ブチロラクトンが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。なかでも、EC、DMCおよびEMCの混合溶媒が好ましい。

【0075】

また、上記支持塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiI 等のリチウム化合物（リチウム塩）の1種または2種以上を用いることができる。なお、支持塩の濃度は特に限定されないが、凡そ $0.1 \text{ mol/L} \sim 5 \text{ mol/L}$ （例えば $0.5 \text{ mol/L} \sim 3 \text{ mol/L}$ 、典型的には $0.8 \text{ mol/L} \sim 1.5 \text{ mol/L}$ ）の濃度とすることができる。

【0076】

非水電解質はまた、ガス発生剤を含み得る。ここでガス発生剤とは、非水電解質中に溶解または分散し得る化合物であり、電池が過充電状態になったときに反応し、非水電解質に含まれる非水溶媒の分解より先にガスを発生する化合物をいう。なかでも水素ガスを発生するガス発生剤が好ましい。

【0077】

ガス発生剤は、電池の稼働電圧では酸化されないが、過充電状態になったときに非水電解質の非水溶媒の酸化分解よりも先に反応（酸化）する。したがって、ガス発生剤の酸化電位（酸化開始電位）は、稼働電圧の最大値に対応した正極の上限電位より高い。また、非水電解質の非水溶媒の酸化電位（酸化開始電位）より低い。上記の観点から、ガス発生剤の酸化電位（ $v_{s\text{Li}}/\text{Li}^+$ ）は、正極の上限電位（ $v_{s\text{Li}}/\text{Li}^+$ ）より 0.1 V 以上（例えば 0.2 V 以上、典型的には 0.3 V 以上）高いことが好ましい。また、非水溶媒の酸化電位（ $v_{s\text{Li}}/\text{Li}^+$ ）より 0.1 V 以上（例えば 0.2 V 以上、典型的には 0.3 V 以上）低いことが好ましい。例えば、正極の上限電位が 4.2 V 以下（典型的には $4.0 \text{ V} \sim 4.2 \text{ V}$ ）の二次電池の場合、ガス発生剤の酸化電位の好適な範囲は、 4.3 V 以上（例えば 4.4 V 以上、典型的には 4.5 V 以上）であり、また 5.0 V 以下（例えば 4.9 V 以下、典型的には 4.8 V 以下）である。

【0078】

ガス発生剤の好適例としては、例えばアルキルベンゼン類、シクロアルキルベンゼン類、ピフェニル類、ターフェニル類、ジフェニルエーテル類、ジベンゾフラン類が挙げられる。アルキルベンゼン類としては、例えば、炭素数 $3 \sim 5$ のアルキル基を有するアルキル

10

20

30

40

50

ベンゼンが挙げられる。上記アルキル基は、ガス発生剤（典型的にはアルキルベンゼン類を含むガス発生剤）の重合に際して、重合の障害とならない構造を有するものであり、重合する他方のアルキルベンゼンのベンゼン環と共役し得る構造を有することが好ましい。また、上記アルキル基は分岐状であることが好ましい。アルキルベンゼン類の具体例としては、例えばクメン、ジイソプロピルベンゼン、*sec*-ブチルベンゼン、*sec*-ジブチルベンゼン、*sec*-アミルベンゼン等のアルキルベンゼンが挙げられる。シクロアルキルベンゼン類としては、例えば、シクロヘキシルベンゼン（*CHB*）や、該シクロヘキシルベンゼンを構成する炭素原子に結合する水素原子の少なくとも1個が、ガス発生剤化合物の重合の障害とならない基（置換基）に置換されているシクロヘキシルベンゼン誘導体が挙げられる。シクロアルキルベンゼン類の具体例としては、*CHB*のほか、例えばイソプロピルシクロヘキシルベンゼン等のアルキル化シクロアルキルベンゼンが挙げられる。ビフェニル類としては、ビフェニル（*BP*）や、*BP*を構成する炭素原子に結合する水素原子の少なくとも1個が、ガス発生剤化合物の重合の障害とならない基に置換されているビフェニル誘導体が挙げられる。ビフェニル類の具体例としては、*BP*の他、イソプロピルビフェニル、*sec*-ブチルビフェニル等のアルキルビフェニルが挙げられる。ターフェニル類、ジフェニルエーテル類、ジベンゾフラン類としては、ターフェニル、ジフェニルエーテル、ジベンゾフランや、それらを構成する炭素原子に結合する水素原子の少なくとも1個が、ガス発生剤化合物の重合の障害とならない基に置換されている各誘導体（ターフェニル誘導体、ジフェニルエーテル誘導体、ジベンゾフラン誘導体）が挙げられる。ターフェニルは、その一部に水素原子が付加したターフェニルの部分水素化物であってもよい。上述のガス発生剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。なかでも、アルキルベンゼン類、シクロアルキルベンゼン類、ビフェニル類、ジフェニルエーテル類が好ましく、シクロアルキルベンゼン類（典型的には*CHB*）、ビフェニル類（典型的には*BP*）がさらに好ましく、シクロアルキルベンゼン類（典型的には*CHB*）、ビフェニル類（典型的には*BP*）の併用が特に好ましい。ガス発生剤の使用量（添加量）は、非水電解質中に凡そ0.1質量%～10質量%（例えば0.5質量%～7質量%、典型的には1質量%～5質量%）とすることが好ましい。

【0079】

捲回電極体の大きさは特に限定されない。しかし、捲回電極体が大きいかほどその捲回中心側の放熱性は低下し、過充電状態になったときに高温状態になる傾向がある。高温状態で促進されやすいガス発生剤のシャトル反応をより効果的に抑制するため、捲回厚が10mm以上（例えば15mm以上、典型的には20mm以上）の捲回電極体に本発明の構成を適用することが好ましい。また、同様の理由で、電池サイズ（典型的には電池容量）が大きいほどガス発生剤のシャトル反応に起因するガス発生量の減少が懸念される。これをより効果的に回避するため、定格容量（設計容量）が5Ah以上（例えば10Ah以上、典型的には20Ah以上）の二次電池に本発明の構成を適用することが好ましい。

【0080】

このような構成を有するリチウム二次電池は、上述のように、過充電状態におけるCIDの作動精度が向上し、かつ電池特性の低下が抑制されている。そのため、各種用途向けの二次電池として利用可能である。また、その効果は、捲回電極体の捲回中心近傍が高温になりやすい大型の二次電池において好適に発揮され得る。そのような理由から、例えば図7に示すように、リチウム二次電池100は、自動車等の車両1に搭載され、車両1を駆動するモータ等の駆動源用の電源として好適に利用され得る。したがって、本発明は、上記リチウム二次電池（典型的には複数直列接続してなる組電池）100を電源として備える車両（典型的には自動車、特にハイブリッド自動車（HV）、プラグインハイブリッド自動車（PHV）、電気自動車（EV）、燃料電池自動車のような電動機を備える自動車）1を提供することができる。

【0081】

次に、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかると示すものに限定することを意図したものではない。なお、以下の説明において「部」および「%

10

20

30

40

50

」は、特に断りがない限り質量基準である。

【0082】

<原理検証試験>

[正極シートの作製]

Ni : Co : Mn : Zr のモル比が 33 : 33 : 33 : 0.5 となるように正極活物質の前駆体となる遷移金属 (Me) 水酸化物を作製した。この Me 水酸化物と Li_2CO_3 とを混合し、900 で 48 時間焼成することによって正極活物質を作製した。この正極活物質の Li / Me のモル比は、ICP (Inductive Coupled Plasma : 誘導結合プラズマ) 分析の結果、1.05 であった。このようにして得た正極活物質とアセチレンブラック (AB) とポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを、これらの材料の質量比が 91 : 6 : 3 となるように NMP で混合して、ペースト状の正極合材層形成用組成物を調製した。この組成物をアルミニウム箔 (正極集電体 : 厚さ 15 μm) の両面に合計塗付量が 30 mg/cm^2 (固形分基準) となるように均一に塗付し、乾燥後、圧縮することによってシート状の正極 (正極シート) を作製した。正極合材層の密度は 2.8 g/cm^3 であった。

10

【0083】

[負極シートの作製]

グラファイト粉末とスチレン - ブタジエン共重合体 (SBR) とカルボキシメチルセルロース (CMC) とを、これらの材料の質量比が 98 : 1 : 1 となるようにイオン交換水で混合して、ペースト状の負極合材層形成用組成物を調製した。この組成物を、塗付量が 17 mg/cm^2 (固形分基準) となるように銅箔 (厚さ 14 μm) に均一に塗付し、乾燥後、圧縮することによって、シート状の負極 (負極シート) を作製した。負極合材層の密度は 1.4 g/cm^3 であった。

20

【0084】

[リチウム二次電池の構築]

上記のようにして作製した正極シートと負極シートとを、それぞれ 4.4 cm 角となり、かつタブを有するように切断し、タブ部の合材層を剥がしとって、シール付きリードを取り付けた。正極シート 1 枚に対し、セパレータシートを介して 2 枚の負極シートを重ね合わせて電極体を作製した。この電極体は、正極シートと負極シートとの間にセパレータシートが 1 枚配置されている。セパレータシートとしては、ポリプロピレン (PP) / ポリエチレン (PE) / ポリプロピレン (PP) からなる 3 層構造のセパレータシート (厚さ : 24 μm 、多孔度 : 42%) を用いた。この電極体をアルミラミネートフィルム製の袋に収容し、非水電解液を袋内に注入した。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) とエチルメチルカーボネート (EMC) との 3 : 4 : 3 (体積比) 混合溶媒に、支持塩として約 1 mol/L の $LiPF_6$ を溶解し、さらにシクロヘキシルベンゼン (CHB) 2% とピフェニル (BP) 2% を含有させた電解液を用いた。袋内を真空にひきながらアルミラミネートフィルムとリードに取り付けられたシール部とを熱溶着した。さらに 2 枚のガラス板とクリップを用いて挟み込み、合材層部分を拘束した状態のラミネート電池 A を作製した。

30

【0085】

また、正極シートと負極シートとの間のセパレータシートを 2 枚とし、それら 2 枚を重ね合わせて用いた他はラミネート電池 A と同様にして、ラミネート電池 B を作製した。

40

【0086】

[ガス発生量測定]

作製したラミネート電池 A, B につき、25 の環境下にて 1 C レートで 4.1 V まで充電し、4.1 V になった時点で定電圧 (CV) 充電を電流が 0.1 C になるまで行った。そして 1 C レートで 3 V まで放電した。この充放電を 3 回繰り返した後、次に述べる過充電試験を行った。まず、SOC (State of Charge) 100% でガラス板を外し、水で満たしたピーカーに水没させ、その重量 (AO) を測定した。このとき、電池がピーカーに触れないようにピンセットで調整した。電池をピーカーから取り出し、再度ガラス板

50

で挟み込んだ後、25℃の環境下と60℃の環境下で、それぞれ1CレートでSOCが160%になるまで過充電を行った。なお、SOC100%とは、1Cレートで4.1Vまで充電し、4.1Vになった時点でCV充電を電流が0.1Cになるまで行った状態とし、SOC0%は1Cで3Vまで放電した状態と定義した。SOC160%でガラス板を外し、水を満たしたビーカーに水没させ、この重量(A1)を測定した。このとき、上記と同様、電池がビーカーに触れないようにピンセットで調整した。A1-A0をガス発生で増加した体積とし、これを電池容量で除すことで、25℃と60℃の各温度条件における過充電時のガス発生量(cc/Ah)を求めた。結果を表1に示す。

【0087】

【表1】

10

表 1

	セパレータの枚数	極間距離(μm)	ガス発生量(cc/Ah)	
			25℃	60℃
ラミネート電池A	1	24	42	20
ラミネート電池B	2	48	42	50

20

【0088】

表1に示されるように、25℃環境下でのガス発生量については、極間距離による違いは認められなかった。しかし60℃環境下では、ラミネート電池Aのガス発生量が顕著に低下した。これは、高温環境下においてガス発生剤のシャトル反応が促進され、ガス発生量が減少したためと考えられる。一方、極間距離の大きいラミネート電池Bでは、60℃環境下でのガス発生量はむしろ増大した。この結果から、極間距離を大きくすることで、高温条件下におけるガス発生剤のシャトル反応が効果的に抑制され、ガス発生量が増大したと考えられる。

【0089】

<例1>

30

上記原理検証試験と同様にしてペースト状の正極合材層形成用組成物を調製した。この組成物を長尺状のアルミニウム箔(正極集電体:厚さ15μm)の両面に合計塗付量が30mg/cm²(固形分基準)となるように均一に塗付し、乾燥後、圧縮することによってシート状の正極(正極シート)を作製した。正極合材層の密度は2.8g/cm³であった。また、上記原理検証試験と同様にしてペースト状の負極合材層形成用組成物を調製した。この組成物を長尺状の銅箔(厚さ14μm)の両面に片面当たりの塗付量が17mg/cm²(固形分基準)となるように均一に塗付し、乾燥後、圧縮することによって、シート状の負極(負極シート)を作製した。負極合材層の密度は1.4g/cm³であった。

【0090】

40

作製した正極シートと負極シートとを、セパレータシートを介して積層して捲回し、その捲回体を側面方向から押圧して上げさせることにより扁平形状の捲回電極体を作製した。具体的には、正負極間に配置するセパレータシートとして、長さの異なる2枚の長尺状セパレータシートを用意した。このセパレータシートはいずれも、PP/PE/PPからなる3層構造のシート(厚さ:24μm、多孔度:42%)である。上記2枚のセパレータシートのうちの一方のセパレータシート(以下、第1セパレータともいう。)を、図3に模式的に示すような捲回電極体80の断面における領域Aから領域Bに亘るように捲回方向の全体に配置した。また、第1セパレータより短い他方のセパレータシート(以下、第2セパレータともいう。)を上記領域Aに配置した。この第2セパレータは上記領域Bには配置されていない。これら正極シート、負極シート、第1セパレータおよび第2セパ

50

レータを捲回した後、側面方向からプレスすることで、図3に示すような断面において、捲回中心側の領域Aと捲回外側の領域Bとを有し、領域Aの極間距離 D_A と領域Bの極間距離 D_B とが $D_A > D_B$ の関係を満たす扁平形状の捲回電極体80を作製した。領域Aの厚さ T_A は1mmであり、捲回電極体80の捲回厚 T_T は30mmであり、捲回電極体80の捲回厚 T_T に対する領域Aの厚さ T_A の比(T_A / T_T)は3.3%であった。

【0091】

この捲回電極体の正負の電極集電体の端部にそれぞれ電極端子を溶接し、角型のアルミケースに収容し、レーザーで封缶した。その後、アルミケース内部を真空にひきながら非水電解液を注液口から注入した。注液口を封止することにより、例1に係る角型リチウム二次電池を作製した。非水電解液としては、ECとDMCとEMCとの3:4:3(体積比)混合溶媒に、支持塩として約1mol/LのLiPF₆を溶解し、CHB2%とBP2%を含有させた電解液を用いた。

10

【0092】

<例2~例7>

例1とは長さの異なる第2セパレータを用意し、領域Aの厚さ T_A が表2に示す厚さとなるようにした他は例1と同様にして例2~例7に係るリチウム二次電池を作製した。表2には、捲回電極体の捲回厚 T_T に対する領域Aの厚さ T_A の比(T_A / T_T)も示す。

【0093】

<例8>

第2セパレータを使用しなかった他は例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

20

【0094】

[電池抵抗測定]

作製した各電池に対し、25℃の環境下にて1Cレートで4.1Vまで充電し、4.1Vになった時点でCV充電を電流が0.1Cになるまで行った。その後、50℃の環境下で6日間エージングを行った。エージング後、25℃の環境下にて1Cで3Vまで放電し、1Cレートで4.1Vまで充電し、4.1Vになった時点でCV充電を電流が0.1Cになるまで行った。そして1Cで3Vまで放電した。この充放電を3回繰り返した後、電池抵抗の測定を行った。電池抵抗の測定は、25℃の環境下にてSOC60%に調整した後、30分放置した電圧を V_0 とし、4Cの放電レートで10秒放電し、そのときの到達電圧を V_1 とし、 $V_0 - V_1$ から電池抵抗を求めた。得られた電池抵抗は例8の値を100として相対値で示す。値が小さいほど抵抗の小さい出力特性に優れた電池となる。結果を表2に示す。

30

【0095】

[ガス発生量測定]

電池抵抗を測定した後、25℃の環境下にて1Cレートで過充電試験を行った。過充電時のガス発生量は角型電池に取り付けた内圧センサに基づき算出した。結果を表2に示す。

【0096】

【表 2】

表 2

	T_A (mm)	比 (T_A/T_T) (%)	ガス発生量 (cc/Ah)	電池抵抗
例 1	1	3.3	23	100
例 2	1.5	5	29	100
例 3	3	10	35	101
例 4	6	20	36	102
例 5	9	30	37	103
例 6	12	40	39	105
例 7	15	50	39	110
例 8	—	—	16	100

10

20

【0097】

表 2 に示されるように、捲回電極体の捲回中心側の極間距離を大きくした例 1 ~ 例 7 に係るリチウム二次電池は、極間距離が一定の例 8 よりも、ガス発生剤の使用量は同じであるにもかかわらずガス発生量が増大した。また、例 1 ~ 5 と例 6, 7 とを対比すると、捲回中心から離れた箇所でも極間距離を大きくしてもガス発生量の増大効果は得られ難い傾向にあることがわかる。また、比 (T_A / T_T) が 5 ~ 40% の範囲にある例 2 ~ 例 6 は、ガス発生量増大と電池抵抗の上昇抑制とを両立した。特に比 (T_A / T_T) が 10 ~ 30% の範囲にある例 3 ~ 例 5 は、ガス発生量増大と電池抵抗の上昇抑制とを高度に両立した。これらの結果から、ガス発生量を減少させる一因と考えられるガス発生剤のシャトル反応は、高温状態の捲回中心側で頻発しており、捲回中心側の所定範囲における極間距離 D_A を大きくすることで捲回中心側における上記シャトル反応が効果的に抑制されたものと考えられる。

30

【0098】

< 例 9 ~ 例 11 >

例 1 とは異なる長さを有する電極体構成部材（正極シート、負極シート、第 1 セパレータおよび第 2 セパレータ）を用意し、捲回電極体の捲回厚 T_T を 30 mm から表 3 に示す厚さ (mm) に変更し、第 2 セパレータが配置された領域 A の捲回厚 T_A を表 3 に示す厚さ (mm) に変更した他は例 4 と同様にして例 9 ~ 例 11 に係るリチウム二次電池を作製した。得られた各例の電池につき、例 1 と同様にしてガス発生量の測定を行った。結果を表 3 に示す。表 3 には、各例に係る捲回電極体の比 (T_A / T_T) (%) も示す。

40

【0099】

< 例 12 ~ 例 14 >

例 8 とは異なる長さを有する電極体構成部材（正極シート、負極シートおよび第 1 セパレータ）を用意し、捲回電極体の捲回厚 T_T を 30 mm から表 3 に示す厚さ (mm) に変更した他は例 8 と同様にして例 12 ~ 例 14 に係るリチウム二次電池を作製した。得られた各例の電池につき、例 1 と同様にしてガス発生量の測定を行った。結果を表 3 に示す。

【0100】

【表 3】

表 3

	T_A (mm)	T_T (mm)	比 (T_A/T_T) (%)	ガス発生量 (cc/Ah)
例9	2	10	20	40
例10	3	15	20	37
例11	8	40	20	32
例12	—	10	—	38
例13	—	15	—	21
例14	—	40	—	12

10

【0101】

例9と例12、例10と例13、例11と例14は、それぞれ捲回電極体のサイズが同じであり、捲回厚も同じである。これらをそれぞれ対比すると、表3に示されるように、捲回電極体の捲回厚が大きくなるほど、極間距離 D_A を大きくすることによるガス発生量増大効果が大きくなる傾向にあることがわかる。これは、捲回電極体の捲回厚が大きくなるほど捲回中心側の放熱性が低下して過充電時に高温状態となり、ガス発生剤のシャトル反応が起こりやすいことから、捲回中心側の極間距離 D_A を大きくすることによる効果、すなわちガス発生剤のシャトル反応を抑制する効果が顕著に現れたためと考えられる。

20

【0102】

<例15および例16>

第2セパレータを、表4に示す多孔度を有するセパレータに変更した他は例4と同様にしてリチウム二次電池を作製した。得られた各例の電池につき、例1と同様にして電池抵抗とガス発生量の測定を行った。結果を表4に示す。

30

【0103】

【表4】

表 4

	比 (T_A/T_T) (%)	第2セパレータの 多孔度 (%)	ガス発生量 (cc/Ah)	電池抵抗 (%)
例15	20	35	36	105
例16	20	50	36	101

【0104】

表4に示されるように、第2セパレータの多孔度が大きいほど電池抵抗の上昇を抑制できることがわかる。また、多孔度を大きくしてもガス発生量が低下する等のデメリットは認められなかった。この結果から、ガス発生剤のシャトル反応は、セパレータの多孔度等の他の条件よりも極間距離に大きく依存することが推察される。

40

【0105】

<例17>

非水電解液中のガス発生剤をCHB2%およびBP2%からBP4%に変更した他は例4と同様にしてリチウム二次電池を作製した。得られた電池につき、例1と同様にして電池抵抗とガス発生量の測定を行った。結果を表5に示す。表5には、 T_A (mm)、比 (T_A/T_T) (%) も示す。

50

【 0 1 0 6 】

< 例 1 8 >

非水電解液中のガス発生剤を C H B 2 % および B P 2 % から B P 4 % に変更した他は例 8 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。得られた電池につき、例 1 と同様にして電池抵抗とガス発生量の測定を行った。結果を表 5 に示す。

【 0 1 0 7 】

【表 5】

表 5

	ガス発生剤		T _A (mm)	比 (T _A /T _T) (%)	ガス発生量 (cc/Ah)	電池抵抗 (%)
	種類	含量 (%)				
例17	BP	4	6	20	33	103
例18	BP	4	—	—	10	100

10

【 0 1 0 8 】

表 5 に示されるように、ガス発生剤の種類を B P のみに変更してもガス発生量は増大した。

20

【 0 1 0 9 】

このように、本発明によると、過充電状態におけるガス発生量を増大させることができる。このガス発生量の増大により、過充電状態における C I D の作動精度を向上させることができる。それにもかかわらず、電池特性の低下（典型的には電池抵抗の上昇）は抑制されている。したがって、本発明によると、電池特性の低下を抑制しながら、過充電状態における C I D の作動精度を向上させることができる。

【 0 1 1 0 】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。ここで開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれ得る。

30

【符号の説明】

【 0 1 1 1 】

- 1 自動車（車両）
- 1 0 正極シート（正極）
- 1 2 正極集電体
- 1 4 正極合材層
- 1 5 正極集電体積層部
- 1 6 正極合材層非形成部
- 2 0 負極シート（負極）
- 2 2 負極集電体
- 2 4 負極合材層
- 2 5 負極集電体積層部
- 2 6 負極合材層非形成部
- 3 0 C I D（電流遮断機構）
- 3 2 変形金属板
- 3 3 湾曲部分
- 3 4 接続金属板
- 3 5 集電リード端子
- 3 6 接合点
- 3 8 絶縁ケース

40

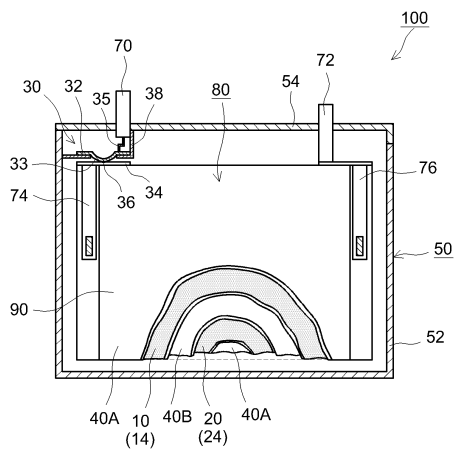
50

- 40 A , 40 B セパレータ
- 41 第1セパレータ
- 42 第2セパレータ
- 50 電池ケース
- 52 ケース本体
- 54 蓋体
- 70 正極端子
- 72 負極端子
- 74 正極集電板
- 76 負極集電板
- 80 捲回電極体
- 90 非水電解液
- 100 リチウム二次電池
- A 領域 A
- B 領域 B
- D_A 領域 A における極間距離
- D_B 領域 B における極間距離
- T_A 領域 A の厚さ
- T_T 捲回電極体の捲回厚

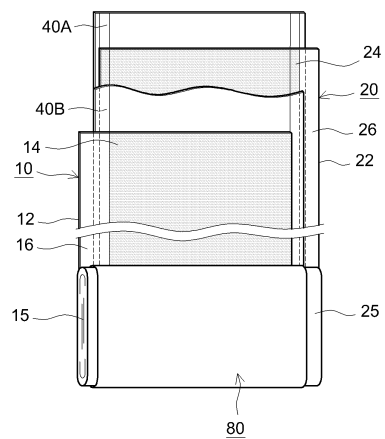
10

20

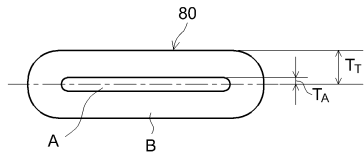
【図1】



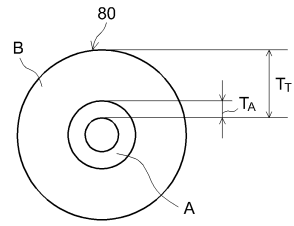
【図2】



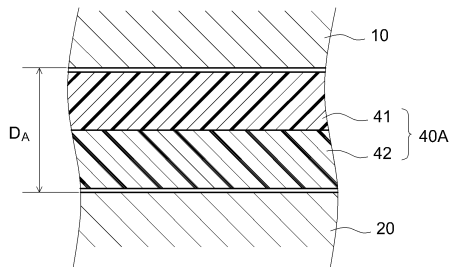
【図3】



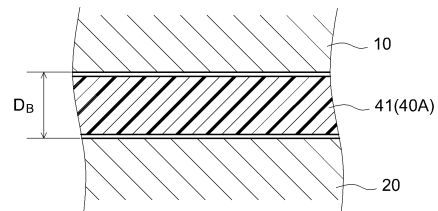
【図4】



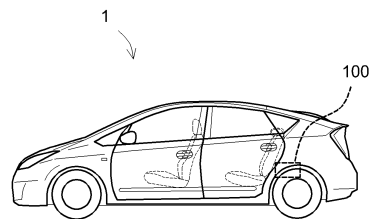
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

- (72)発明者 藤田 秀明
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 谷口 明宏
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 小森 重樹

- (56)参考文献 国際公開第2011/155060(WO, A1)
特開2012-119183(JP, A)
特開平11-162512(JP, A)
特開昭62-272473(JP, A)
特開2004-039642(JP, A)
特開平05-135756(JP, A)
特開2009-211949(JP, A)
特開平11-040126(JP, A)
特開2008-108464(JP, A)
特開平11-144765(JP, A)
特開2008-262826(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0587
H01M 10/0567
H01M 2/34
H01M 2/18