

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 2 月 14 日 (14.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/018204 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/40 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/057891
- (22) 国際出願日: 2007 年 4 月 10 日 (10.04.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2006-219036 2006 年 8 月 10 日 (10.08.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎 1 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 茂出木 暁宏 (MODEKI, Akihiro) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). トドロフ ヤンコ マリノフ (TODOROV, Yanko Marinov) [BG/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 坂口 善樹 (SAKAGUCHI, Yoshiki) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市

原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目 8 番 6 号赤坂 HKN ビル 6 階 Tokyo (JP).

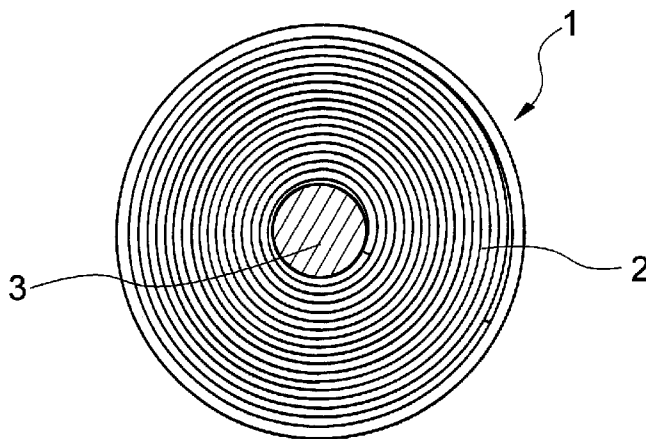
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池



(57) Abstract: Provided is a non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a wound element (1), in which a laminate (2) including an anode, a cathode having a cathode activating substance layer containing Si or Sn and a separator arranged between the former two is wound around a core (3). At the second and subsequent windings, the laminate (2) is so wound that the distance between the cathodes in the radial direction of the wound element (1) may satisfy the following formula (1). At the first winding of the wound element (1), the laminate (2) is preferably wound to leave no clearance between the laminate (2) and the core (3). Cathode Distance = (Anode Thickness) + (Separator Thickness) + (Cathode Thickness) + (Cathode Activating Substance Layer Thickness) x 0.5 to 3.0 (1)

(57) 要約: 正極、Si 又は Sn を含む負極活物質層を有する負極及びこれらの間に介在配置

されたセパレータを少なくとも含む積層体 2 が、芯材 3 を中心にして捲回されてなる捲回体 1 を備えている。2 周目以降の捲回において、積層体 2 は、捲回体 1 の半径方向における負極間の距離が以下の式 (1) を満たすように捲回されている。捲回体 1 の 1 周目の捲回においては、積層体 2 は、該積層体 2 と芯材 3 との間に隙間が生じないように捲回されていることが好ましい。負極間の距離 = 正極厚み + セパレータ厚み + 負極厚み + 負極活物質層厚み x 0.5 ~ 3.0 (1)

WO 2008/018204 A1

明 細 書

非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池などの非水電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池の形態として、正極と負極をセパレータを介して重ねて一体的に捲回してなる捲回体を備えてなる円筒型のものが知られている。円筒型の電池の製造においては、先ず巻芯の周りに正極等を所定回数だけ捲回して捲回体を得る。この捲回体を巻芯から取り外し、次いで捲回体の中心にセンターピンと呼ばれる芯材を挿入し、該捲回体をセンターピンと共に電池缶内に収容する（例えば特許文献1参照）。しかし、この方法で電池を製造すると、巻回体の中心部とセンターピンの間に隙間が生じてしまう。この隙間は、電池の充放電によって巻回体が膨張収縮することによって起因する電極の座屈発生の原因となることがある。

[0003] そこで、巻回体の中心に後工程でセンターピンを挿入せずに電池を製造することが提案されている。例えば特許文献2には、正極及び負極を、セパレータを介して芯材の周りに捲回してなる電極捲回群を備えたリチウム二次電池が提案されている。特許文献2の記載によれば、この電池では、正極及び負極等が芯材を中心として捲回され電極捲回群が構成されているので、正極及び負極等がきつく捲回された電極捲回群が得られ、また電解液の注液後に電池外装缶内に電極捲回群がしっかりと固定されるので、電極捲回群のずれが生じにくくなり、電池の信頼性が向上するとされている。

[0004] 特許文献2で用いられている負極活物質はグラファイト等の炭素系材料である。グラファイトは、リチウムの吸蔵放出に起因する膨張収縮の程度が小さいので、負極等をきつく捲回しても、負極活物質のリチウム吸蔵放出に起因する前記電極捲回群の膨張収縮の影響は少ない。しかし、次世代の負極活物質として提案されている、炭素系材料よりも容量の大きな材料であるシリコン系材料やスズ系材料は、充放電によって生ずる体積変化が上述のグラファイトよりも大きい。従ってこれらの材料を負極活

物質として用いた負極をきつく捲回すると、リチウム吸蔵放出に起因する負極活物質の膨張の程度が大きいことから、それに起因して電池の膨張や変形が生じてしまう。前記電極捲回群における芯材が配置された中央部ではかかる膨張の抑制は可能であるが、それ以外の部位においてはその抑制は困難であり、その結果、負極の座屈を始めとする変形が生じてしまう。

[0005] 特許文献1:特開平4-332481号公報

特許文献2:特開2001-126769号公報

[0006] 従って本発明の目的は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得る非水電解液二次電池を提供することにある。

発明の開示

[0007] 本発明は、正極、Si又はSnを含む負極活物質層を有する負極及びこれらの間に介在配置されたセパレータを少なくとも含む積層体が、芯材を中心にして捲回されてなる捲回体を備えた非水電解液二次電池であって、

2周目以降の捲回において、前記積層体は、前記捲回体の半径方向における前記負極間の距離が以下の式(1)を満たすように捲回されていることを特徴とする非水電解液二次電池を提供するものである。

$$\text{負極間の距離} = \text{正極厚み} + \text{セパレータ厚み} + \text{負極厚み} + \text{負極活物質層厚み} \times 0.5 \sim 3.0 \quad (1)$$

[0008] また本発明は、非水電解液二次電池の製造方法であって、

それぞれ長尺帯状の形状である、少なくとも正極と、セパレータと、負極とをロール状の原反から繰り出してこの順で重ね合わせ、これらを芯材のまわりに一体に捲回する工程を含み、

1周目の捲回においては前記の繰り出しのテンションを高めて前記の芯材の周りに隙間が生じないように捲回を行い、

2周目以降の捲回においては、前記の繰り出しのテンションを、1周面の捲回時の繰り出しのテンションよりも低くして捲回を行い、

このようにして得られた捲回体を、前記芯材を引き抜かずに電池缶に収容することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本発明の電池の一実施形態における捲回体の横断面の構造を示す模式図である。

[図2]図2は、図1に示す捲回体の製造方法の一例を示す模式図である。

[図3]図3は、スペーサ部材の平面視での配置状態を示す模式図である。

[図4]図4(a)及び図4(b)は、スペーサ部材を有する捲回体を示す斜視図である。

[図5]図5は、図1に示す捲回体の製造方法の他の例を示す模式図である。

[図6]図6は、本発明に用いられる負極の一実施形態の断面構造を示す模式図である。

[図7]図7(a)ないし図7(d)は、図7に示す負極の製造方法を示す工程図である。

[図8]図8(a)及び図8(b)は、実施例1で得られた電池の横断面のCTスキャン像である。

[図9]図9(a)及び図9(b)は、比較例1で得られた電池の横断面のCTスキャン像である。

発明の詳細な説明

[0010] 以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の非水電解液二次電池(以下、単に二次電池又は電池ともいう)は、その基本構成部材として、正極、負極及びこれらの間に配されたセパレータを有している。電池は、正極、負極及びこれらの間に介在配置されたセパレータを一体に捲回してなる捲回体を備えている。捲回体は、その横断面の形状が円形又は長円形であり得る。正極及び負極の集電体の一方の面にのみ正極活物質層及び負極活物質層が形成されている場合には、これら活物質層を対向させた状態下に、両者間にセパレータを介在配置させ、これら三者を捲回する。正極及び負極の集電体の両面に正極活物質層及び負極活物質層が形成されている場合には、正極と負極を対向させた状態下に、両者間にセパレータを介在配置させ、更に正極の外表面又は負極の外表面に第2のセパレータを配置させ、これら四者を捲回する。正極と負極との間はセパレータを介して非水電解液で満たされている。本発明の電池は、かかる捲回体を備えた円筒型や角型等の形態であり得る。

- [0011] 図1には、本発明の電池における捲回体1の一実施形態が示されている。捲回体1は、正極、負極及びこれらの間に介在配置されたセパレータを少なくとも含む積層体2が、芯材3を中心にして捲回されてなる円筒形をしている。積層体2は、正極、負極及びセパレータからなるか、或いは正極、負極、第1のセパレータ及び第2のセパレータからなる。なお後述するように、捲回体1においては、積層体2は1周目は強く捲回されており、2周目以降は積層体2間に空隙が生じるように緩く捲回されているが、図1においては便宜上、その空隙は表されていない。
- [0012] 捲回体1における芯材3は、中空又は中実の円筒形のものである。芯材3は、後述する負極の座屈を防止する観点から、高強度の材料から構成されていることが好ましい。また芯材3は、電池の重量エネルギー密度を高める観点から軽量であることも好ましい。これらの観点から、芯材3は、例えばポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂から構成されていることが好ましい。その場合、強度向上のためにガラス繊維を添加することが好ましい。また芯材3は、銅などの金属から構成されていてもよい。
- [0013] 本発明の電池に用いられる正極は、例えば集電体の少なくとも一面に正極活物質層が形成されてなるものである。正極活物質層には活物質が含まれている。この活物質としては、例えばリチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。リチウム遷移金属複合酸化物としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ などが用いられる。しかしこれらに制限されるものではない。これら正極活物質は一種又は二種以上を組み合わせ用いることができる。
- [0014] 本発明に用いられる正極は、前記の正極活物質を、アセチレンブラック等の導電剤及びポリフッ化ビニリデン等の結着剤とともに適当な溶媒に懸濁し、正極合剤を作製し、これをアルミニウム箔等の集電体の少なくとも一面に塗布、乾燥した後、ロール圧延、プレスすることにより得られる。
- [0015] 前記の方法で正極を製造する場合、前記のリチウム遷移金属複合酸化物はその一次粒子径の平均値は $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが、充填密度と反応面積との兼ね合いから好ましい。また結着剤として用いられるポリフッ化ビニリデンはその重量

平均分子量が350,000以上2,000,000以下であることが、低温環境での放電特性を向上させ得る点から好ましい。

[0016] 本発明の電池に用いられる負極は、例えば集電体の少なくとも一面に負極活物質層が形成されてなるものである。負極活物質層には活物質が含まれている。この活物質として本発明において用いられるものは、Si又はSnを含む物質である。Si又はSnを含む負極活物質は、リチウムの吸蔵時に膨張し、放出時に収縮する性質を有している。この膨張収縮の程度は、従来リチウム二次電池の負極活物質として用いられてきた炭素系材料に比較して極めて大きいものである。

[0017] Siを含む負極活物質はリチウムイオンの吸蔵放出が可能なものである。その例としては、シリコン単体、シリコンと金属との合金、シリコン酸化物などを用いることができる。これらの材料はそれぞれ単独で、或いはこれらを混合して用いることができる。前記の金属としては、例えばCu、Ni、Co、Cr、Fe、Ti、Pt、W、Mo及びAuからなる群から選択される1種類以上の元素が挙げられる。これらの金属のうち、Cu、Ni、Coが好ましく、特に電子伝導性に優れる点、及びリチウム化合物の形成能の低さの点から、Cu、Niを用いることが望ましい。また、負極を電池に組み込む前に、又は組み込んだ後に、シリコン系材料からなる活物質に対してリチウムを吸蔵させてもよい。特に好ましいシリコン系材料は、リチウムの吸蔵量の高さの点からシリコン又はシリコン酸化物である。

[0018] 一方、Snを含む負極活物質の例としては、スズ単体、スズと金属との合金などを用いることができる。これらの材料はそれぞれ単独で、或いはこれらを混合して用いることができる。スズと合金を形成する前記の金属としては、例えばCu、Ni、Co、Cr、Fe、Ti、Pt、W、Mo及びAuからなる群から選択される1種類以上の元素が挙げられる。これらの金属のうち、Cu、Ni、Coが好ましく、特にCu、Niを用いることが望ましい。

[0019] 負極活物質層は、例えば、前記の負極活物質からなる連続薄膜層、前記の負極活物質の粒子を含む塗膜層、前記の負極活物質の粒子を含む焼結体層等であり得る。また、後述する図7に示す構造の層であり得る。

[0020] 本発明の電池におけるセパレータとしては、合成樹脂製不織布、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、又はポリテトラフルオロエチレンの多孔質フィルム等

が好ましく用いられる。電池の過充電時に生じる電極の発熱を抑制する観点からは、ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面にフェロセン誘導体の薄膜が形成されてなるセパレータを用いることが好ましい。セパレータは、突刺強度が $0.2\text{N}/\mu\text{m}$ 厚以上 $0.49\text{N}/\mu\text{m}$ 厚以下であり、捲回軸方向の引張強度が 40MPa 以上 150MPa 以下であることが好ましい。充放電に伴い大きく膨張・収縮する負極活物質を用いても、セパレータの損傷を抑制することができ、内部短絡の発生を抑制することができるからである。

[0021] 非水電解液は、支持電解質であるリチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液からなる。リチウム塩としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が例示される。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのリチウム塩のうち、耐水分解性が優れている点から、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ を用いることが好ましい。有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。特に、非水電解液全体に対し $0.5\sim 5$ 重量%のビニレンカーボネート及び $0.1\sim 1$ 重量%のジビニルスルホン、 $0.1\sim 1.5$ 重量%の1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートを含有させることが充放電サイクル特性を更に向上する観点から好ましい。その理由について詳細は明らかでないが、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネートとジビニルスルホンが段階的に分解して、正極上に被膜を形成することにより、硫黄を含有する被膜がより緻密なものになるためであると考えられる。

[0022] 特に非水電解液としては、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン或いは4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オンなどのハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体のような比誘電率が30以上の高誘電率溶媒を用いることも好ましい。耐還元性が高く、分解されにくいからである。また、上記高誘電率溶媒と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、或いはメチルエチルカーボネートなどの粘度が $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である低粘度溶媒を混合した電解液も好ましい。より高いイオン伝導性を得ることができるからである。更に、電解液中のフッ素イオンの含有量が 14 質量ppm以上 1290 質量ppm以下の

範囲内であることも好ましい。電解液に適量なフッ素イオンが含まれていると、フッ素イオンに由来するフッ化リチウムなどの被膜が負極に形成され、負極における電解液の分解反応を抑制することができると考えられるからである。更に、酸無水物及びその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種の添加物が0.001重量%～10重量%含まれていることが好ましい。これにより負極の表面に被膜が形成され、電解液の分解反応を抑制することができるからである。この添加物としては、環に $-C(=O)-O-C(=O)-$ 基を含む環式化合物が好ましく、例えば無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水2-スルホ安息香酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、無水ヘキサフルオログルタル酸、無水3-フルオロフタル酸、無水4-フルオロフタル酸などの無水フタル酸誘導体、又は無水3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸、無水1,8-ナフタル酸、無水2,3-ナフタレンカルボン酸、無水1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸などの無水1,2-シクロアルカンジカルボン酸、又はシス-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物或いは3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物などのテトラヒドロフタル酸無水物、又はヘキサヒドロフタル酸無水物(シス異性体、トランス異性体)、3,4,5,6-テトラクロロフタル酸無水物、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸無水物、二無水ピロメリット酸、又はこれらの誘導体などが挙げられる。

[0023] 本実施形態の電池における捲回体1は、その捲回状態に特徴を有する。詳細には以下の通りである。捲回体1の1周目の捲回においては、積層体2は、該積層体2が芯材3との間に実質的な隙間が生じないように捲回されている。更に2周目以降の捲回においては、積層体2は、捲回体1の半径方向における負極間の距離が以下の式(1)を満たすように捲回されている。なお、ここで説明する捲回状態は、電池が充放電される前の状態に関するものである。

$$\text{負極間の距離} = \text{正極厚み} + \text{セパレータ厚み} + \text{負極厚み} + \text{負極活物質層厚み} \times 0.5 \sim 3.0 \quad (1)$$

[0024] 本実施形態において積層体2を上述の通りに捲回することの技術的意義は次の通りである。先ず、1周目の捲回については、積層体2と芯材3との間に隙間が生じないように該積層体2を捲回することで、負極活物質の膨張に起因して生ずる応力が捲

回体1の中心に局所的に加わっても、その応力を芯材3が受け止めることができる。その結果、負極の座屈が芯材3によって抑制される。1周目の捲回において、積層体2と芯材との間に隙間が生じていると、負極活物質の膨張に起因して、その隙間に向けて負極が変形し、座屈が起こってしまう。

[0025] 次に、2周目以降の捲回については、前記の式(1)を満たすように積層体を捲回することは、2周目以降の捲回を積層体2内に空隙が生じるように行うことを意味する。積層体2は、正極、負極及びセパレータを含んでいるので、積層体2内に空隙が生じることは、換言すればこれらの部材間に空隙が生じることと同じである。従って、前記の式(1)においては、左辺は負極間の距離になっているが、これを正極間の距離或いはセパレータ間の距離としても、右辺の式に変わりはない。なお負極間の距離とは、負極の厚み方向中心部間の距離のことである。正極間の距離及びセパレータ間の距離についても同様である。

[0026] 上述の空隙の程度は、前記の式(1)において、 $[\text{負極活物質層厚み} \times 0.5 \sim 3.0]$ の項で表現されている。このような空隙が生じるように捲回を行うことで、負極活物質がリチウムを吸蔵することに起因する負極の膨張を該空隙で緩和することができる。その結果、電池の膨張や変形を防止することができる。空隙の程度が $[\text{負極活物質層厚み} \times 0.5]$ に満たない場合には、リチウムの吸蔵に起因する負極の膨張を確実に緩和することができず、電池に膨張や変形が生じてしまう。空隙の程度が $[\text{負極活物質層厚み} \times 3.0]$ を超えると、捲回体1における積層体2の捲回にずれが生じやすくなり、電池の信頼性が低下する。負極の膨張を一層緩和し、且つ積層体2の捲回にずれが生じないようにする観点から、空隙の程度は $[\text{負極活物質層厚み} \times 0.5 \sim 1.5]$ であることが好ましい。なお、集電体の各面に活物質層が形成されている場合における負極活物質層厚みとは、各活物質層の厚みの和である。

[0027] なお前記の空隙は、捲回体1の半径方向の全域にわたって均一に存在していることが最も好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲において、捲回体1の半径方向の一部において前記の空隙を満たさない部位が存在していることは妨げられない。

[0028] 図2には、本実施形態の電池における捲回体の製造方法の一例が模式的に示さ

れており、図3には、図2における要部が拡大して示されている。本実施形態においては、図2に示すように、先ず、電池を構成する各部材を重ね合わせる。ここで用いられる構成部材は、第1のセパレータS1、第2のセパレータS2、正極C、負極Aの四部材である。これらの部材はすべて長尺帯状の形状をしている。第1のセパレータS1及び第2のセパレータS2の幅は、正極C及び負極Aの幅よりも広がっている。

[0029] なお図2においては、捲回前の負極Aに、後述するスペーサ部材P1、P2が既に取り付けられているように表されているが、これは発明の理解の助けとするために便宜的に表されたものであり、実際は捲回前の負極Aには、スペーサ部材P1、P2は取り付けられていない。

[0030] 前記の四部材は、正極Cと、第1のセパレータS1と、負極Aとがこの順で重ね合わされ、更に負極Aの外面に第2のセパレータS2が重ね合わされる。そしてこれら四部材からなる積層体が芯材のまわりに一体に捲回される。各部材の重ね合わせにおいては、隣り合う部材間は、重ね合わせのみによって接しており、接着剤などの接合手段によっては接合されていない。つまり、各部材は、機械的に剥離可能なように接しているだけである。

[0031] 前記の各部材を前述した順序で重ね合わせて、これらを捲回して捲回体(図示せず)を得る。捲回は、図2に示すように、正極Cの側が内向きになるように行う。このように捲回することで、捲回体においては、正極C、第1のセパレータS1、負極A、及び第2のセパレータS2がこの順で層状に配される。

[0032] 正極Cは、集電体(図示せず)の各面に正極活物質を含む活物質層(図示せず)が形成されてなるものである。一方、負極Aは、集電体(図示せず)の各面に、リチウムの吸蔵放出が可能な負極活物質を含む活物質層(図示せず)が形成されてなるものである。

[0033] これら4部材の重ね合わせに先立ち、第1のセパレータS1と負極Aとの間に、これらの部材の長手方向にわたって第1のスペーサ部材P1を配置する。これと共に第2のセパレータS2と負極Aとの間に、これらの部材の長手方向にわたって第2のスペーサ部材P2を配置する。但し、捲回の1周目には、これらのスペーサ部材P1、P2は配置せず、2周目以降に配置する。捲回の1周目においては、これら4部材を芯材との間

に隙間が生じないように該芯材のまわりに捲回する。両スペーサ部材P1, P2は何れも負極A等の長手方向の全域にわたり所定間隔をおいて不連続に配置される。第1のスペーサ部材P1と第2のスペーサ部材P2とは同じ形状でもよく、或いは異なる形状でもよい。更に、同じ材質でもよく、或いは異なる材質でもよい。本実施形態においては、第1のスペーサ部材P1と第2のスペーサ部材P2とは同じ形状であり、材質も同じである。両スペーサ部材P1, P2は何れも矩形であり、その長辺が負極A等の幅方向と一致するように配される。

[0034] 第1及び第2のスペーサ部材P1, P2の長辺は、負極A等の幅よりも大きい。このような形状を有する両スペーサ部材P1, P2は、それらの長手方向の端部が負極A等の側縁から延出するように、負極Aと両セパレータS1, S2との間に配される。詳細には、図3に示すように、第1のスペーサ部材P1の配置位置に関しては、第1の短辺M1と負極A等の第1の側縁L1が一致し、且つ第2の短辺M2側の端部が負極A等の第2の側縁L2から延出するように配されている。第2のスペーサ部材P2に関しては、第1の短辺N1と負極A等の第2の側縁L2が一致し、且つ第2の短辺N2側の端部が負極A等の第1の側縁L1から延出するように配されている。

[0035] 図3に示すように、第1のスペーサ部材P1と第2のスペーサ部材P2とは、捲回前の状態においてこれらを平面視したときに、互いに重なり合わない位置関係となるようにそれぞれ配される。また両スペーサ部材P1, P2は、捲回前の状態においてこれらを平面視したときに、それらの隣り合う長辺間に隙間Gが形成されるように配置される。このように両スペーサ部材P1, P2を配置することで、円柱状の捲回体を構成したときに、過度の空間が負極Aと両セパレータS1, S2との間に形成されることを防止することができる。過度の空間が形成されると、捲回体にたるみが生じることがある。また、このように両スペーサ部材P1, P2を配置することで、円柱状の捲回体の周面に凹凸が形成されることを防止することができる。

[0036] 第1及び第2のスペーサ部材P1, P2がこのように配されることで、図4(a)に示す状態の捲回体Rが得られる。捲回体Rは円柱状であり、その上面及び下面から両スペーサ部材P1, P2の端部が突出した状態になっている。捲回体Rにおいては、負極Aと両セパレータS1, S2とは、スペーサ部材P1, P2の厚みの分だけ離間した状態に

なっている。

[0037] 次に、図4(a)に示す状態の捲回体Rから両スペーサ部材P1, P2を除去する。捲回体Rから両スペーサ部材P1, P2を除去する手段として、本実施形態においては両スペーサ部材P1, P2を捲回体Rから引き抜き除去する方法を採用している。この場合、第1のスペーサ部材P1と第2のスペーサ部材P2とを、180度相反する方向に向けて、同時に且つ同速度で引き抜く。このような条件で両スペーサ部材P1, P2を引き抜くことで、捲回体Rの捲回状態を損なうことなく、両スペーサ部材P1, P2を首尾良く除去することができる。両スペーサ部材P1, P2の除去によって、負極Aと両セパレータS1, S2との間には、除去されたスペーサ部材P1, P2の厚み分の空間が形成される。スペーサ部材P1, P2が除去された捲回体Rは、芯材を引き抜かず、電池缶に収容される。

[0038] 本実施形態で用いられるスペーサ部材P1, P2は、先に述べた通り、負極Aの活物質に吸蔵されない材料から構成される。具体的には両スペーサ部材P1, P2をプラスチックや紙から構成することができる。また両スペーサ部材P1, P2を金属から構成することもできる。電池として18650型のものを作製する場合、スペーサ部材P1, P2としては、その厚みが10～200 μm 、特に15～100 μm であるものを用いることが、負極AとセパレータS1, S2との間に十分な空間を形成し得る点から好ましい。またスペーサ部材P1, P2はその短辺の長さが5～100mm、特に5～30mmであることが好ましい。スペーサ部材P1, P2の隣り合う長辺間の隙間Gは3～60mm、特に5～50mmであることが好ましい。

[0039] 図5には、本実施形態の電池における捲回体の製造方法の別の例が示されている。本製造方法に関し特に説明しない点については、先に述べた図2ないし図4に関する説明が適宜適用される。本製造方法においても、正極C、第1のセパレータS1、負極A、第2のセパレータS2を重ね合わせてなる積層体を捲回して捲回体Rを得る。但し本製造方法においては、図2ないし図4に示す製造方法と異なりスペーサ部材P1, P2を用いていない。スペーサ部材P1, P2を用いることに代えて、本製造方法においては、正極C、第1のセパレータS1、負極A、第2のセパレータS2の繰り出しのテンションを個別に制御することで捲回の強さをコントロールしている。

- [0040] 詳細には、正極C、第1のセパレータS1、負極A、第2のセパレータS2の繰り出し装置はそれぞれ個別のモータでその回転が制御されている。つまり、正極C、第1のセパレータS1、負極A、第2のセパレータS2は、連れ回りによって繰り出されているのではない。これらの部材の繰り出し速度をモータで個別に制御することで、それらのテンションが個別に制御される。その結果、捲回体Rにおけるこれらの部材の捲回の強さがコントロールされる。
- [0041] 具体的には、それぞれ長尺帯状の形状である、正極Cと、第1のセパレータS1と、負極A、第2のセパレータS2とをそれぞれロール状の原反から繰り出して捲回するに際して、1周目の捲回においては繰り出しのテンションを高めて芯材の周りに隙間が生じないように捲回を行う。2周目以降の捲回においては、繰り出しのテンションを、1周目の捲回時の繰り出しのテンションよりも低くして捲回を行う。そして、このようにして得られた捲回体を、芯材を引き抜かずに電池缶に収容する。
- [0042] 図6には本発明において用いられる負極の好適な一実施形態の断面構造の模式図が示されている。本実施形態の負極10は、集電体11と、その少なくとも一面に形成された活物質層12を備えている。なお図6においては、便宜的に集電体11の片面にのみ活物質層12が形成されている状態が示されているが、活物質層は集電体の両面に形成されていてもよい。
- [0043] 活物質層12においては、Siを含む活物質の粒子12aの表面の少なくとも一部が、リチウム化合物の形成能の低い金属材料で被覆されている。この金属材料13は、粒子12aの構成材料と異なる材料である。該金属材料で被覆された該粒子12aの間には空隙が形成されている。つまり該金属材料は、リチウムイオンを含む非水電解液が粒子12aへ到達可能なような隙間を確保した状態で該粒子12aの表面を被覆している。図6中、金属材料13は、粒子12aの周囲を取り囲む太線として便宜的に表されている。なお同図は活物質層12を二次元的にみた模式図であり、実際は各粒子は他の粒子と直接ないし金属材料13を介して接触している。「リチウム化合物の形成能の低い」とは、リチウムと金属間化合物若しくは固溶体を形成しないか、又は形成したとしてもリチウムが微量であるか若しくは非常に不安定であることを意味する。
- [0044] 金属材料13は導電性を有するものであり、その例としては銅、ニッケル、鉄、コバル

ト又はこれらの金属の合金などが挙げられる。特に金属材料13は、活物質の粒子12aが膨張収縮しても該粒子12aの表面の被覆が破壊されにくい延性の高い材料であることが好ましい。そのような材料としては銅を用いることが好ましい。

[0045] 金属材料13は、活物質層12の厚み方向全域にわたって活物質の粒子12aの表面に存在していることが好ましい。そして金属材料13のマトリックス中に活物質の粒子12aが存在していることが好ましい。これによって、充放電によって該粒子12aが膨張収縮することに起因して微粉化しても、その脱落が起こりづらくなる。また、金属材料13を通じて活物質層12全体の電子伝導性が確保されるので、電氣的に孤立した活物質の粒子12aが生成すること、特に活物質層12の深部に電氣的に孤立した活物質の粒子12aが生成することが効果的に防止される。金属材料13が活物質層12の厚み方向全域にわたって活物質の粒子12aの表面に存在していることは、該材料13を測定対象とした電子顕微鏡マッピングによって確認できる。

[0046] 金属材料13は、粒子12aの表面を連続に又は不連続に被覆している。金属材料13が粒子12aの表面を連続に被覆している場合には、金属材料13の被覆に、非水電解液の流通が可能な微細な空隙を形成することが好ましい。金属材料13が粒子12aの表面を不連続に被覆している場合には、粒子12aの表面のうち、金属材料13で被覆されていない部位を通じて該粒子12aへ非水電解液が供給される。このような構造の金属材料13の被覆を形成するためには、例えば後述する条件に従う電解めっきによって金属材料13を粒子12aの表面に析出させればよい。

[0047] 活物質の粒子12aの表面を被覆している金属材料13は、その厚みの平均が好ましくは $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 0.25 \mu\text{m}$ という薄いものである。つまり金属材料13は最低限の厚みで以て活物質の粒子12aの表面を被覆している。これによって、エネルギー密度を高めつつ、充放電によって粒子12aが膨張収縮して微粉化することに起因する脱落を防止している。ここでいう「厚みの平均」とは、活物質の粒子12aの表面のうち、実際に金属材料13が被覆している部分に基づき計算された値である。従って活物質の粒子12aの表面のうち金属材料13で被覆されていない部分は、平均値の算出の基礎にはされない。

[0048] 金属材料13で被覆された粒子12a間に形成された空隙は、リチウムイオンを含む

非水電解液の流通の経路としての働きを有している。この空隙の存在によって非水電解液が活物質層12の厚み方向へ円滑に流通するので、サイクル特性を向上させることができる。更に、粒子12a間に形成されている空隙は、充放電で活物質の粒子12aが体積変化することに起因する応力を緩和するための空間としての働きも有する。充電によって体積が増加した活物質の粒子12aの体積の増加分は、この空隙に吸収される。その結果、該粒子12aの微粉化が起こりづらくなり、また負極10の著しい変形が効果的に防止される。

[0049] 活物質層12は、後述するように、好適には粒子12a及び結着剤を含むスラリーを集電体上に塗布し乾燥させて得られた塗膜に対し、所定のめっき浴を用いた電解めっきを行い、粒子12a間に金属材料13を析出させることで形成される。

[0050] 非水電解液の流通が可能な空隙を活物質層12内に必要且つ十分に形成するためには、前記の塗膜内にめっき液を十分浸透させることが好ましい。これに加えて、該めっき液を用いた電解めっきによって金属材料13を析出させるための条件を適切なものとすることが好ましい。めっきの条件にはめっき浴の組成、めっき浴のpH、電解の電流密度などがある。めっき浴のpHに関しては、これを7.1～11に調整することが好ましい。pHをこの範囲内とすることで、活物質の粒子12aの溶解が抑制されつつ、該粒子12aの表面が清浄化されて、粒子表面へのめっきが促進され、同時に粒子12a間に適度な空隙が形成される。pHの値は、めっき時の温度において測定されたものである。

[0051] めっきの金属材料13として銅を用いる場合には、ピロリン酸銅浴を用いることが好ましい。また該金属材料としてニッケルを用いる場合には、例えばアルカリ性のニッケル浴を用いることが好ましい。特に、ピロリン酸銅浴を用いると、活物質層12を厚くした場合であっても、該層の厚み方向全域にわたって、前記の空隙を容易に形成し得るので好ましい。また、活物質の粒子12aの表面には金属材料13が析出し、且つ該粒子12a間では金属材料13の析出が起こりづらくなるので、該粒子12a間の空隙が首尾良く形成されるという点でも好ましい。ピロリン酸銅浴を用いる場合、その浴組成、電解条件及びpHは次の通りであることが好ましい。

・ピロリン酸銅三水和物:85～120g/l

- ・ピロリン酸カリウム: 300～600g/l
- ・硝酸カリウム: 15～65g/l
- ・浴温度: 45～60℃
- ・電流密度: 1～7A/dm²
- ・pH: アンモニア水とポリリン酸を添加してpH7. 1～9. 5になるように調整する。

[0052] ピロリン酸銅浴を用いる場合には特に、 P_2O_7 の重量とCuの重量との比(P_2O_7/Cu)で定義されるP比が5～12であるものを用いることが好ましい。P比が5未満のものを用いると、活物質の粒子12aを被覆する金属材料13が厚くなる傾向となり、粒子12a間に所望の空隙を形成させづらい場合がある。また、P比が12を超えるものを用いると、電流効率が悪くなり、ガス発生などが生じやすくなることから生産安定性が低下する場合がある。更に好ましいピロリン酸銅浴として、P比が6. 5～10. 5であるものを用いると、活物質の粒子12a間に形成される空隙のサイズ及び数が、活物質層12内での非水電解液の流通に非常に有利になる。

[0053] アルカリ性のニッケル浴を用いる場合には、その浴組成、電解条件及びpHは次の通りであることが好ましい。

- ・硫酸ニッケル: 100～250g/l
- ・塩化アンモニウム: 15～30g/l
- ・ホウ酸: 15～45g/l
- ・浴温度: 45～60℃
- ・電流密度: 1～7A/dm²
- ・pH: 25重量%アンモニア水: 100～300g/lの範囲でpH8～11となるように調整する。

このアルカリ性のニッケル浴と前述のピロリン酸銅浴とを比べると、ピロリン酸銅浴を用いた場合の方が活物質層12内に適度な空隙が形成される傾向があり、負極の長寿命化を図りやすいので好ましい。

[0054] 前記の各種めっき浴に、タンパク質、活性硫黄化合物、セルロース等の銅箔製造用電解液に用いられる各種添加剤を加えることにより、金属材料13の特性を適宜調整することも可能である。

- [0055] 上述の各種方法によって形成される活物質層全体の空隙の割合、つまり空隙率は、15～45体積％程度、特に20～40体積％程度であることが好ましい。空隙率をこの範囲内とすることで、非水電解液の流通が可能な空隙を活物質層12内に必要且つ十分に形成することが可能となる。活物質層12の空隙量は、水銀圧入法(JIS R 1655)で測定される。水銀圧入法は、固体中の細孔の大きさやその容積を測定することによって、その固体の物理的形状の情報を得るための手法である。水銀圧入法の原理は、水銀に圧力を加えて測定対象物の細孔中へ圧入し、その時に加えた圧力と、押し込まれた(浸入した)水銀体積の関係を測定することにある。この場合、水銀は活物質層12内に存在する大きな空隙から順に浸入していく。本発明においては、圧力90MPaで測定した空隙量を全体の空隙量とみなしている。活物質層12の空隙率(%)は、前記の方法で測定された単位面積当たりの空隙量を、単位面積当たりの活物質層12の見かけの体積で除し、それに100を乗じることにより求める。
- [0056] 活物質の粒子12aの粒径を適切に選択することによっても、前記の空隙率をコントロールすることができる。この観点から、粒子12aはその最大粒径が好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下である。また粒子の粒径を D_{50} 値で表すと $0.1\sim 8\ \mu\text{m}$ 、特に $0.3\sim 4\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。粒子の粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定、電子顕微鏡観察(SEM観察)によって測定される。
- [0057] 負極全体に対する活物質の量が少なすぎると電池のエネルギー密度を十分に向上させにくく、逆に多すぎると強度が低下し活物質の脱落が起こりやすくなる傾向にある。これらを勘案すると、活物質層の厚みは $10\sim 40\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim 30\ \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $18\sim 25\ \mu\text{m}$ である。
- [0058] 本実施形態の負極10においては、活物質層12の表面に薄い表面層(図示せず)が形成されていてもよい。また負極10はそのような表面層を有していなくてもよい。表面層の厚みは、 $0.25\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下という薄いものである。表面層の厚みの下限値に制限はない。表面層を形成することで、微粉化した活物質の粒子12aの脱落を一層防止することができる。尤も、本実施形態においては、活物質層12の空隙率を上述した範囲内に設定することによって、表面層を用いなくても微粉化した活物質の粒子12aの脱落を十分に防止することが可能である。

- [0059] 負極10が前記の厚みの薄い表面層を有するか又は該表面層を有していないことによって、負極10を用いて二次電池を組み立て、当該電池の初期充電を行うときの過電圧を低くすることができる。このことは、二次電池の充電時に負極10の表面でリチウムが還元することを防止できることを意味する。リチウムの還元は、両極の短絡の原因となるデンドライトの発生につながる。
- [0060] 負極10が表面層を有している場合、該表面層は活物質層12の表面を連続又は不連続に被覆している。表面層が活物質層12の表面を連続に被覆している場合、該表面層は、その表面において開孔し且つ活物質層12と通ずる多数の微細空隙(図示せず)を有していることが好ましい。微細空隙は表面層の厚さ方向へ延びるように表面層中に存在していることが好ましい。微細空隙は非水電解液の流通が可能なものである。微細空隙の役割は、活物質層12内に非水電解液を供給することにある。微細空隙は、負極10の表面を電子顕微鏡観察により平面視したとき、金属材料13で被覆されている面積の割合、即ち被覆率が95%以下、特に80%以下、とりわけ60%以下となるような大きさであることが好ましい。被覆率が95%を超えると、高粘度な非水電解液が浸入しづらくなり、非水電解液の選択の幅が狭くなるおそれがある。
- [0061] 表面層は、リチウム化合物の形成能の低い金属材料から構成されている。この金属材料は、活物質層12中に存在している金属材料13と同種でもよく、或いは異種でもよい。また表面層は、異なる2種以上の金属材料からなる2層以上の構造であってもよい。負極10の製造の容易さを考慮すると、活物質層12中に存在している金属材料13と、表面層を構成する金属材料とは同種であることが好ましい。
- [0062] 本実施形態の負極10において、活物質層12中の空隙率が前述の値になっている場合には、折り曲げに対する負極10の耐性が高くなる。具体的には、JIS C 6471に従い測定されたMIT耐折性が好ましくは30回以上、更に好ましくは50回以上という高耐折性を有するようになる。耐折性が高いことは、負極10を折り畳んだり捲回したりして電池容器内に収容する場合に、負極10に折れが生じにくくなることから極めて有利である。MIT耐折装置としては、例えば東洋精機製作所製の槽付フィルム耐折疲労試験機(品番549)が用いられ、屈曲半径0.8mm、荷重0.5kgf、サンプルサイズ15×150mmで測定することができる。

[0063] 負極10における集電体11としては、非水電解液二次電池用負極の集電体として従来用いられているものと同様のものを用いることができる。集電体11は、先に述べたリチウム化合物の形成能の低い金属材料から構成されていることが好ましい。そのような金属材料の例は既に述べた通りである。特に、銅、ニッケル、ステンレス等からなることが好ましい。また、コルソン合金箔に代表されるような銅合金箔の使用も可能である。更に集電体として、常態抗張力(JIS C 2318)が好ましくは500MPa以上である金属箔、例えば前記のコルソン合金箔の少なくとも一方の面に銅被膜層を形成したものをを用いることもできる。更に集電体として常態伸度(JIS C 2318)が4%以上のものをを用いることも好ましい。抗張力が低いと活物質が膨張した際の応力によりシワが生じ、伸び率が低いと該応力により集電体に亀裂が入ることがあるからである。これらの集電体を用いることで、上述した負極10の耐折性を一層高めることが可能となる。集電体11の厚みは、負極10の強度維持と、エネルギー密度向上とのバランスを考慮すると、9～35 μm であることが好ましい。なお、集電体11として銅箔を使用する場合には、クロメート処理や、トリアゾール系化合物及びイミダゾール系化合物などの有機化合物を用いた防錆処理を施しておくことが好ましい。

[0064] 次に、本実施形態の負極10の好ましい製造方法について、図7を参照しながら説明する。本製造方法では、活物質の粒子及び結着剤を含むスラリーを用いて集電体11上に塗膜を形成し、次いでその塗膜に対して電解めっきを行う。

[0065] 先ず図7(a)に示すように集電体11を用意する。そして集電体11上に、活物質の粒子12aを含むスラリーを塗布して塗膜15を形成する。集電体11における塗膜形成面の表面粗さは、輪郭曲線の最大高さで0.5～4 μm であることが好ましい。最大高さが4 μm を超えると塗膜15の形成精度が低下する上、凸部に浸透めっきの電流集中が起こりやすい。最大高さが0.5 μm を下回ると、活物質層12の密着性が低下しやすい。活物質の粒子12aとしては、好適に上述した粒度分布及び平均粒径を有するものを用いる。

[0066] スラリーは、活物質の粒子の他に、結着剤及び希釈溶媒などを含んでいる。またスラリーはアセチレンブラックやグラファイトなどの導電性炭素材料の粒子を少量含んでいてもよい。特に、活物質の粒子12aがシリコン系材料から構成されている場合に

は、該活物質の粒子12aの重量に対して導電性炭素材料を1～3重量%含有することが好ましい。導電性炭素材料の含有量が1重量%未満であると、スラリーの粘度が低下して活物質の粒子12aの沈降が促進されるため、良好な塗膜15及び均一な空隙を形成しにくくなる。また導電性炭素材料の含有量が3重量%を超えると、該導電性炭素材料の表面にめっき核が集中し、良好な被覆を形成しにくくなる。

[0067] 結着剤としてはスチレンブタジエンラバー(SBR)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエチレン(PE)、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)などが用いられる。希釈溶媒としてはN-メチルピロリドン、シクロヘキサンなどが用いられる。スラリー中における活物質の粒子12aの量は30～70重量%程度とすることが好ましい。結着剤の量は0.4～4重量%程度とすることが好ましい。これらに希釈溶媒を加えてスラリーとする。

[0068] 形成された塗膜15は、粒子12a間に多数の微小空間を有する。塗膜15が形成された集電体11を、リチウム化合物の形成能の低い金属材料を含むめっき浴中に浸漬する。めっき浴への浸漬によって、めっき液が塗膜15内の前記微小空間に浸入して、塗膜15と集電体11との界面にまで達する。その状態下に電解めっきを行い、めっき金属種を粒子12aの表面に析出させる(以下、このめっきを浸透めっきともいう)。浸透めっきは、集電体11をカソードとして用い、めっき浴中にアノードとしての対極を浸漬し、両極を電源に接続して行う。

[0069] 浸透めっきによる金属材料の析出は、塗膜15の一方の側から他方の側に向かって進行させることが好ましい。具体的には、図7(b)ないし(d)に示すように、塗膜15と集電体11との界面から塗膜の表面に向けて金属材料13の析出が進行するように電解めっきを行う。金属材料13をこのように析出させることで、活物質の粒子12aの表面を金属材料13で首尾よく被覆することができると共に、金属材料13で被覆された粒子12a間に空隙を首尾よく形成することができる。

[0070] 前述のように金属材料13を析出させるための浸透めっきの条件には、めっき浴の組成、めっき浴のpH、電解の電流密度などがある。このような条件については既に述べた通りである。

[0071] 図7(b)ないし(d)に示されているように、塗膜15と集電体11との界面から塗膜の表

面に向けて金属材料13の析出が進行するようにめっきを行うと、析出反応の最前面部においては、ほぼ一定の厚みで金属材料13のめっき核からなる微小粒子13aが層状に存在している。金属材料13の析出が進行すると、隣り合う微小粒子13aどうしが結合して更に大きな粒子となり、更に析出が進行すると、該粒子どうしが結合して活物質の粒子12aの表面を連続的に被覆するようになる。

[0072] 浸透めっきは、塗膜15の厚み方向全域に金属材料13が析出した時点で終了させる。めっきの終了時点を調節することで、活物質層12の上面に表面層(図示せず)を形成することができる。このようにして、図7(d)に示すように、目的とする負極が得られる。

[0073] 浸透めっき後、負極10を防錆処理することも好ましい。防錆処理としては、例えばベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール等のトリアゾール系化合物及びイミダゾール等を用いる有機防錆や、コバルト、ニッケル、クロメート等を用いる無機防錆を採用できる。

実施例

[0074] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。

[0075] [実施例1]

厚さ18 μm の電解銅箔からなる集電体を室温で30秒間酸洗浄した。処理後、15秒間純水洗浄した。集電体の両面上にケイ素からなる粒子を含むスラリーを膜厚20 μm になるように塗布し塗膜を形成した。スラリーの組成は、粒子:スチレンブタジエンラバー(結着剤):アセチレンブラック=100:1.7:2(重量比)であった。粒子の平均粒径 D_{50} は2 μm であった。平均粒径 D_{50} は、日機装(株)製のマイクロトラック粒度分布測定装置(No. 9320-X100)を使用して測定した。

[0076] 塗膜が形成された集電体を、以下の浴組成を有するピロリン酸銅浴に浸漬させ、電解により、塗膜に対して銅の浸透めっきを行い、活物質層を形成した。電解の条件は以下の通りとした。陽極にはDSEを用いた。電源は直流電源を用いた。

・ピロリン酸銅三水和物:105g/l

・ピロリン酸カリウム:450g/l

- ・硝酸カリウム:30g/1
- ・P比:7.7
- ・浴温度:50°C
- ・電流密度:3A/dm²
- ・pH:アンモニア水とポリリン酸を添加してpH8.2になるように調整した。

[0077] 浸透めっきは、塗膜の厚み方向全域にわたって銅が析出した時点で終了させた。このようにして目的とする負極を得た。活物質層の縦断面のSEM観察によって該活物質層においては、活物質の粒子は、平均厚み240nmの銅の被膜で被覆されていることを確認した。また、活物質層の空隙率は30%であった。活物質層の厚みは20 μ mであった。

[0078] 正極活物質として $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を用いた。これを、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデンともに、溶媒であるポリビニルピロリドンに懸濁させ正極合剤を得た。この正極合剤をアルミニウム箔からなる集電体に塗布、乾燥した後、ロール圧延及びプレスを行い正極を得た。集電体及び活物質層を含む正極全体の厚みは160 μ mであった。第1及び第2のセパレータとして厚み20 μ mのポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた。

[0079] 負極、正極並びに第1及び第2のセパレータは、幅60mmの長尺帯状に形成した。これらの部材を図2に示す順序で重ね合わせ、直径4.2mmのポリプロピレン製の円筒管からなる芯材のまわりに捲回した。捲回の1周面はこれらの部材を芯材のまわりに隙間なく捲回した。2周目以降は、負極と第1及び第2のセパレータの間にニッケルからなる第1及び第2のスペーサ部材を配置した。スペーサ部材は、長辺の長さが80mm、短辺の長さが2.5mmで、厚みが100 μ mであった。図3に示す隙間Gは50mmに設定した。捲回体からスペーサ部材を引き抜き除去し、次いで該捲回体を電池缶に収容した。捲回体の収容に際しては、芯材の引き抜きは行わなかった。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1体積%混合溶媒に1mol/lの LiPF_6 を溶解した溶液に対して、ビニレンカーボネートを2体積%外添したものをを用いた。電解液を充填した後に電池缶を密閉して、リチウム二次電池を得た。電池の直径は18mm、高さは65mmであった(18650型)。電池の横断面をCTスキャン

して、捲回体における負極間の距離を測定したところ $280\ \mu\text{m}$ であった。

[0080] [比較例1]

実施例1と同様の正極、負極並びに第1及び第2のセパレータを用い、実施例1と同様の芯材のまわりにこれらの部材を捲回して捲回体を得た。捲回は、これらの部材間に隙間が生じないように行った。捲回完了後、捲回体から円筒管を引き抜いた。円筒管が引き抜かれた後の捲回体を、実施例1と同様にして電池缶に収容し、リチウム二次電池を得た。

[0081] [評価]

実施例及び比較例で得られた電池について50サイクルの充放電を行った。充電条件は0.5C、終止電圧4.2Vで、定電流・定電圧(CCCV)とした。放電条件は0.5C、終止電圧2.7Vで、定電流(CC)とした。但し、1サイクル目の充放電は0.05Cとし、2～4サイクル目の充放電は0.1C、5～7サイクル目の充放電は0.5C、8～10サイクル目の充放電は1Cとした。50サイクルの充放電後の電池について、その横断面をCTスキャンして捲回体の状態を非破壊観察した。その結果を図8(実施例1)及び図9(比較例1)に示す。なお、図8及び図9には、充放電前の電池のCTスキャン像も併せて示されている。

[0082] 図8及び図9に示す結果から明らかなように、実施例の電池においては、50サイクルの充放電後において負極等に変形が殆ど生じていないのに対し、比較例の電池においては、50サイクルの充放電後において負極等に甚だしい座屈が生じていることが判る。なお、実施例1で用いた芯材はポリプロピレン製であることから、そのCTスキャン像である図8においては芯材が現れていない。

産業上の利用可能性

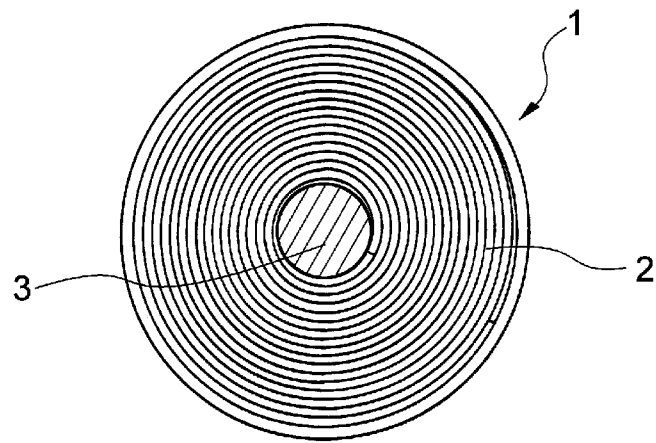
[0083] 本発明によれば、正極及び負極等からなる捲回体が強く捲回された状態になっておらず、該捲回体内に空隙を有している。この空隙によって、負極活物質がリチウムを吸蔵することに起因する負極の膨張を緩和することができる。その結果、電池の膨張や変形を防止することができる。しかも、捲回体の中心には芯材が備えられているので、負極の膨張に起因して生ずる応力が捲回体の中心に局所的に加わっても、負極の座屈が該芯材によって抑制される。

請求の範囲

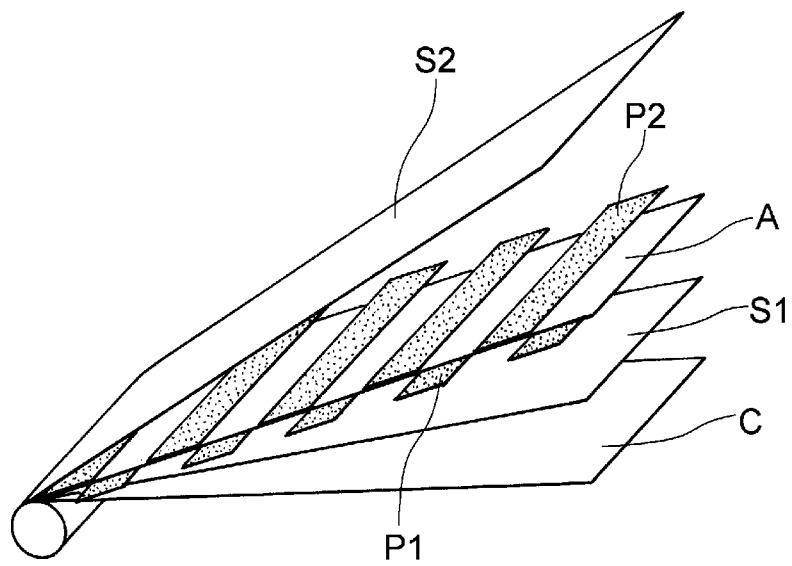
- [1] 正極、Si又はSnを含む負極活物質層を有する負極及びこれらの中に介在配置されたセパレータを少なくとも含む積層体が、芯材を中心にして捲回されてなる捲回体を備えた非水電解液二次電池であって、
- 2周目以降の捲回において、前記積層体は、前記捲回体の半径方向における前記負極間の距離が以下の式(1)を満たすように捲回されていることを特徴とする非水電解液二次電池。
- $$\text{負極間の距離} = \text{正極厚み} + \text{セパレータ厚み} + \text{負極厚み} + \text{負極活物質層厚み} \times 0.5 \sim 3.0 \quad (1)$$
- [2] 前記捲回体の1周目の捲回においては、前記積層体は、該積層体と前記芯材との間に隙間が生じないように捲回されている請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池。
- [3] 前記負極活物質層がSi又はSnを含む活物質の粒子を含有し、該粒子の表面の少なくとも一部がリチウム化合物の形成能の低い金属材料で被覆されていると共に、該金属材料で被覆された該粒子どうしの間に空隙が形成されている請求の範囲第1項又は第2項記載の非水電解液二次電池。
- [4] 前記金属材料が、前記負極活物質層の厚み方向全域にわたって前記粒子の表面に存在している請求の範囲第3項記載の非水電解液二次電池。
- [5] 前記負極活物質層の空隙率が15～45体積%である請求の範囲第3項又は第4項記載の非水電解液二次電池。
- [6] それぞれ長尺帯状の形状である、少なくとも正極と、セパレータと、負極とをロール状の原反から繰り出してこの順で重ね合わせ、これらを芯材のまわりに一体に捲回する工程を含み、
- 1周目の捲回においては前記の繰り出しのテンションを高めて前記の芯材の周りに隙間が生じないように捲回を行い、
- 2周目以降の捲回においては、前記の繰り出しのテンションを、1周面の捲回時の繰り出しのテンションよりも低くして捲回を行い、
- このようにして得られた捲回体を、前記芯材を引き抜かずに電池缶に收容すること

を特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

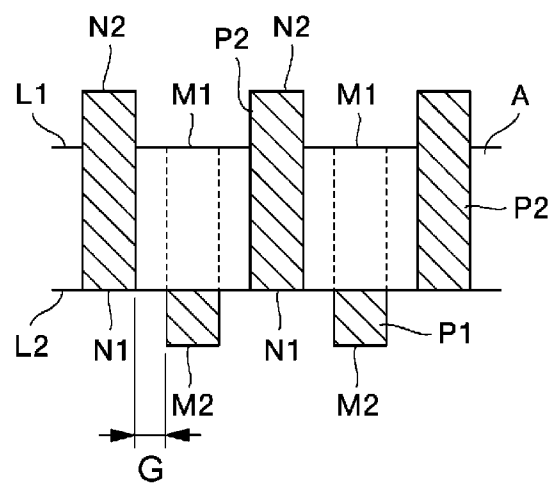
[図1]



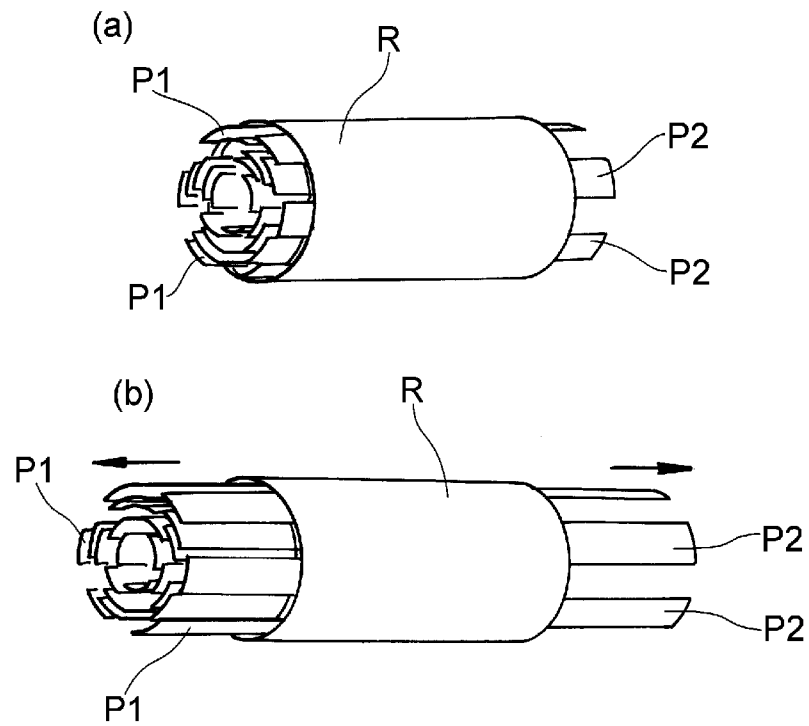
[図2]



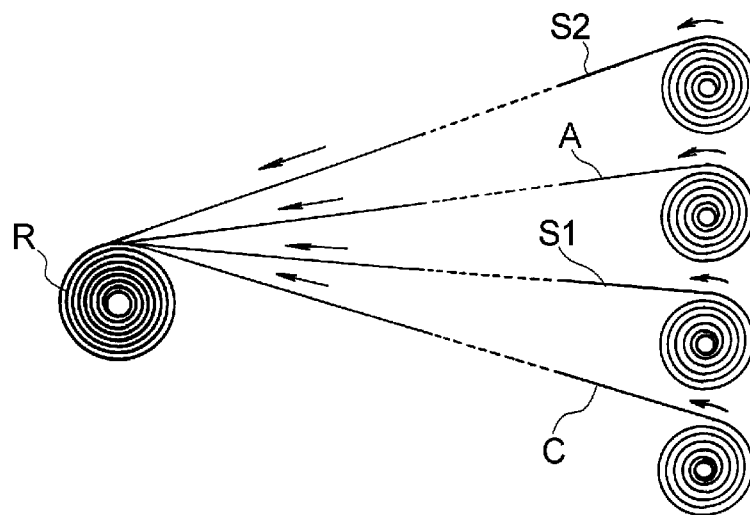
[図3]



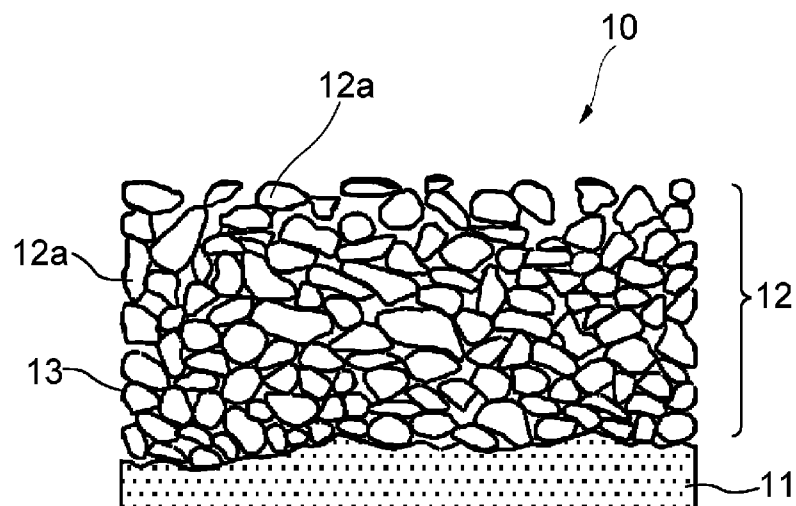
[図4]



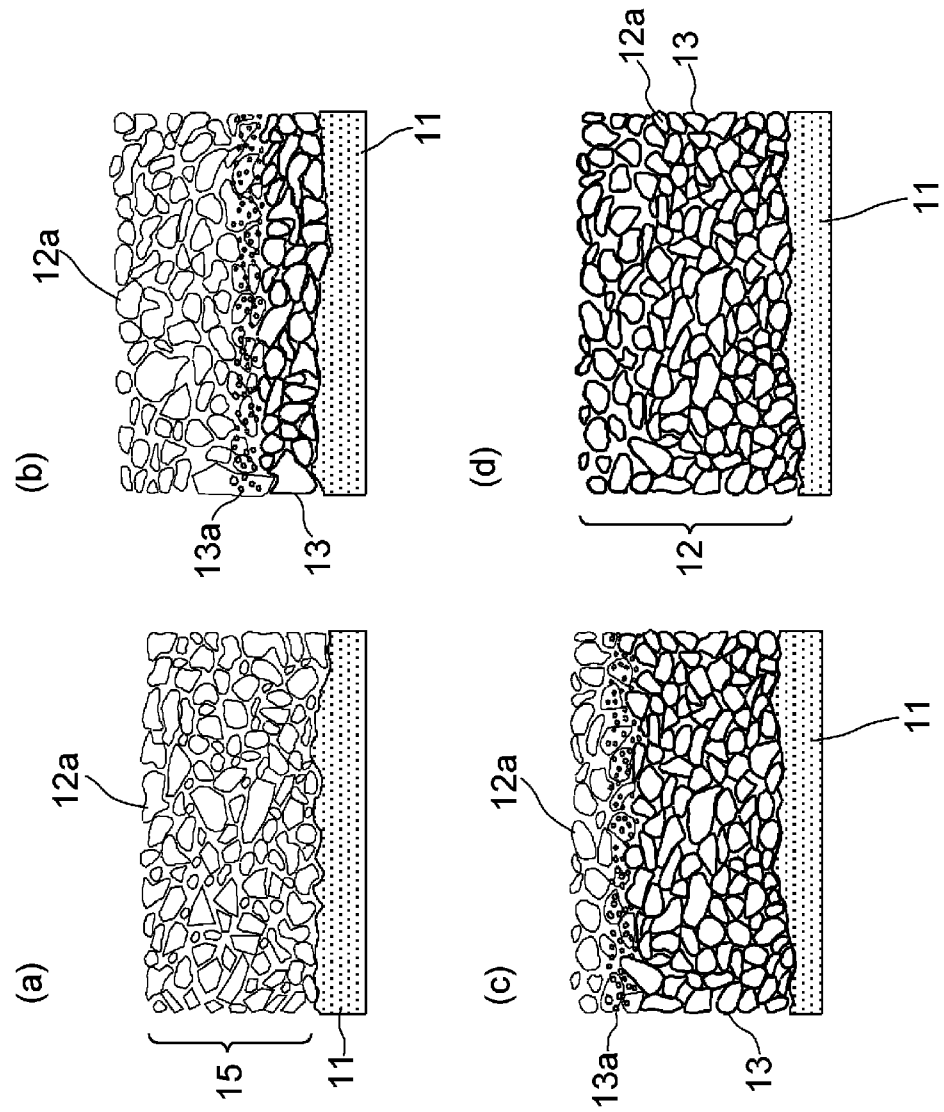
[図5]



[図6]

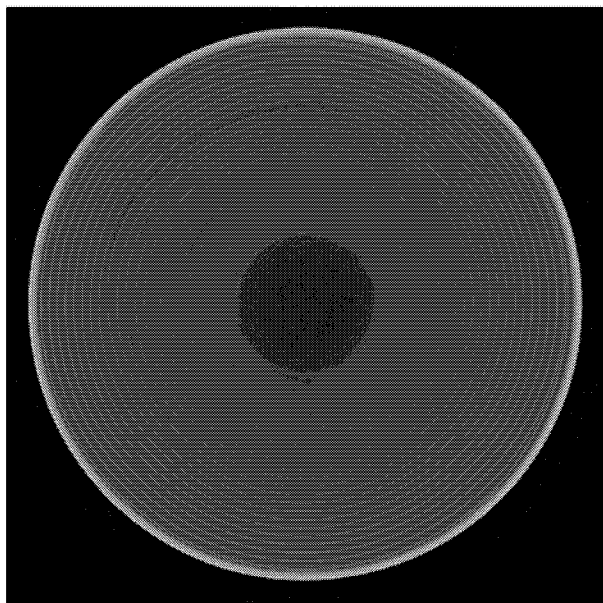


[図7]

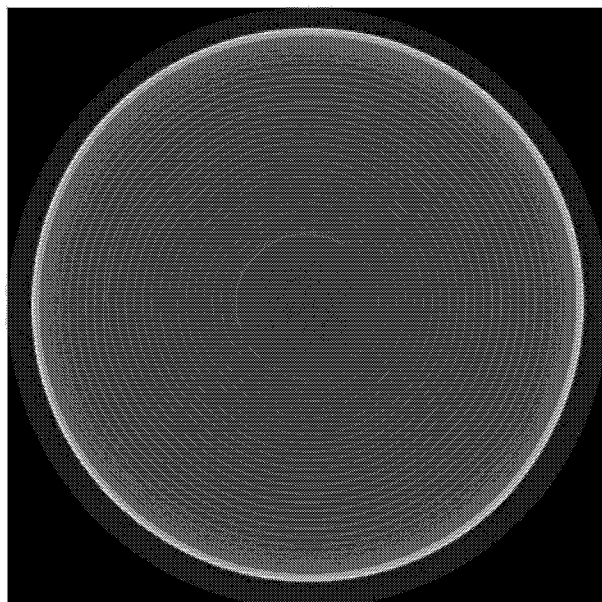


[図8]

(a) 充放電前

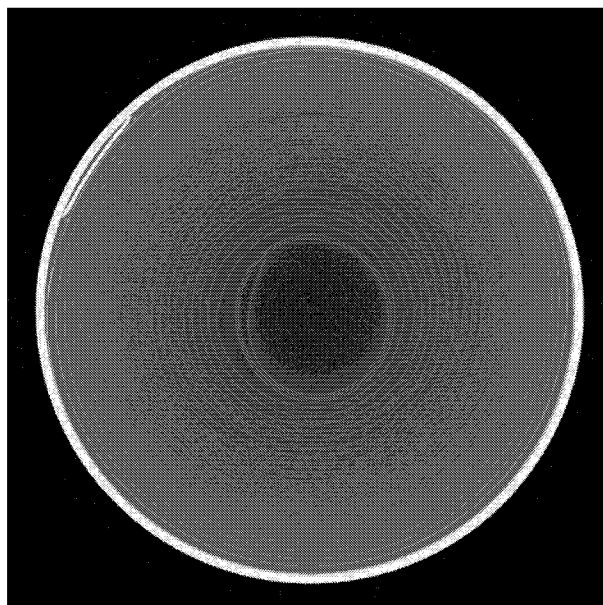


(b) 50サイクル充放電後

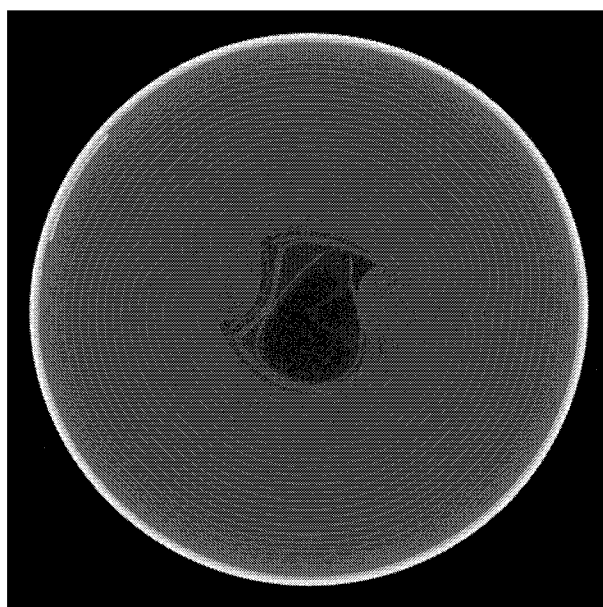


[図9]

(a) 充放電前



(b) 50サイクル充放電後



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/40(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/40, H01M4/02, H01M4/36, H01M4/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-241329 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 26 August, 2004 (26.08.04), Claims 1 to 8; Par. No. [0022]; examples (Family: none)	1-5
Y	JP 2004-296412 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 21 October, 2004 (21.10.04), Claims 1 to 7; Par. No. [0025]; examples (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 July, 2007 (11.07.07)

Date of mailing of the international search report
24 July, 2007 (24.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057891

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-242954 A (Canon Inc.), 07 September, 1999 (07.09.99), Claims 1 to 135; Par. Nos. [0035] to [0122], [0152], [0153] & EP 855752 A2 & US 6432585 B2 & JP 2005-044814 A	1-5
X Y	JP 2001-189167 A (Sony Corp.), 10 July, 2001 (10.07.01), Claims 1 to 4; Par. No. [0029]; examples & US 2002/90544 A1	6 1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/40 (2006.01) i, H01M4/02 (2006.01) i, H01M4/36 (2006.01) i, H01M4/38 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/40, H01M4/02, H01M4/36, H01M4/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-241329 A (三井金属鉱業株式会社) 2004.08.26, 請求項 1-8, 段落 0022, 実施例など (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2004-296412 A (三井金属鉱業株式会社) 2004.10.21, 請求項 1-7, 段落 0025, 実施例など (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 11-242954 A (キャノン株式会社) 1999.09.07, 請求項 1-135, 段落 0035-0122, 0152, 0153 など & EP 855752 A2 & US 6432585 B2 & JP 2005-044814 A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植前 充司

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 4 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-189167 A (ソニー株式会社) 2001. 07. 10, 請求項 1-4, 段落 0029, 実施例など & US 2002/90544 A1	6 1-5