(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2017-54594
(P2017-54594A)
(43)公開日　平成29年3月16日(2017.3.16)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 10/058	(2010.01)	H01M	10/058		5H021
H01M 2/16	(2006.01)	H01M	2/16	P	5H029

審査請求 未請求　請求項の数 3　ＯＬ　（全 18 頁）

(21)出願番号　特願2015-175613 (P2015-175613)
(22)出願日　平成27年9月7日 (2015.9.7)

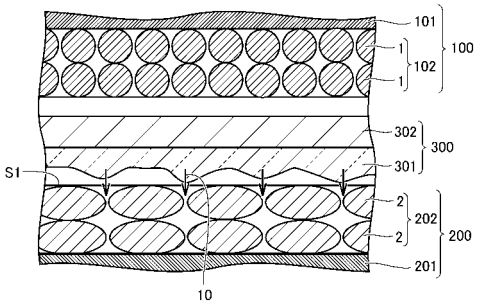
(71)出願人　000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町１番地
(74)代理人　110001195
特許業務法人深見特許事務所
(72)発明者　石原　裕也
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　落合　章浩
大阪府門真市大字門真１００６番地　パナソニック株式会社内

Ｆターム(参考)　5H021 CC02 EE04 HH06
5H029 AJ12 AK01 AK03 AL02 AL06 AL07 AL11 AM03 AM05 AM07 DJ04 EJ12 HJ00 HJ14

(54)【発明の名称】非水電解質二次電池

(57)【要約】
【課題】耐過充電特性が向上した非水電解質二次電池を提供する。
【解決手段】非水電解質二次電池は、正極板１００と、負極板２００と、正極板１００と負極板２００との間に配置されたセパレータ３００と、を備える。セパレータ３００は、多孔質樹脂層３０１を含む。多孔質樹脂層３０１は、融点が８０℃以上１３５℃以下であるポリオレフィンから構成されている。正極板１００または負極板２００の少なくとも一方は、多孔質樹脂層３０１と対向する表面Ｓ１を有している。当該表面Ｓ１は、ポリオレフィンの融滴との接触角が３０°以上である。
【選択図】図３

図3



【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極板と、
負極板と、
前記正極板と前記負極板との間に配置されたセパレータと、を備え、
前記セパレータは、多孔質樹脂層を含み、
前記多孔質樹脂層は、融点が８０℃以上１３５℃以下であるポリオレフィンから構成され、
前記正極板または前記負極板の少なくとも一方は、前記多孔質樹脂層と対向する表面を有し、
前記表面は、前記ポリオレフィンの融滴との接触角が３０°以上である、非水電解質二次電池。
【請求項２】
前記接触角は、３０°以上６０°以下である、請求項１に記載の非水電解質二次電池。
【請求項３】
前記接触角は、４５°以上６０°以下である、請求項２に記載の非水電解質二次電池。
【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。
【背景技術】
【０００２】
国際公開第２００８／０４４７６１号（特許文献１）には、シャットダウン機能を有し、電解液との接触角が４０°以下となるセパレータが開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】国際公開第２００８／０４４７６１号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
セパレータは、正極板と負極板との接触を防止し、電荷担体（典型的にはリチウムイオン）を透過させる隔離材である。またセパレータは、内部の空隙に電解液を保持する液保持材でもある。
【０００５】
特許文献１は、シャットダウン機能を有するセパレータを開示する。シャットダウン機能とは、たとえば過充電等の異常使用により、電池温度が過度に上昇した場合に、セパレータ素材が溶融することで、セパレータ内部の細孔が閉塞し、イオン透過を遮断する機能である。
【０００６】
特許文献１によれば、シャットダウン機能を有するセパレータにおいて、セパレータ表面に対する電解液の接触角を小さくすることにより、セパレータが電解液を保持しやすくなるため、電池性能が向上するとされている。
【０００７】
しかしながら、次の点に改善の余地がある。すなわち過充電時は、セパレータがシャットダウンした後も、高温状態が維持される可能性がある。この場合、セパレータの溶融が進行し、溶融したセパレータが電極板（正極板または負極板）の表面から電極板の内部へと浸透することになる。その結果、セパレータの厚さが減少し、正極板と負極板とが接触する可能性がある。
【０００８】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものである。すなわち本発明の目的は、耐過充電特性が向上した非水電解質二次電池の提供にある。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

〔１〕非水電解質二次電池は、正極板と、負極板と、該正極板と該負極板との間に配置されたセパレータと、を備える。セパレータは、多孔質樹脂層を含む。多孔質樹脂層は、融点が８０℃以上１３５℃以下であるポリオレフィンから構成されている。正極板または負極板の少なくとも一方は、多孔質樹脂層と対向する表面を有している。当該表面は、ポリオレフィンの融滴との接触角が３０°以上である。

【００１０】

上記〔１〕の構成において、ポリオレフィンから構成される多孔質樹脂層は、シャットダウン機能を果たす。すなわち電池内部の温度が８０℃以上になると、ポリオレフィンが溶融することにより、多孔質樹脂層内の細孔が閉塞し、イオン透過を遮断する。

【００１１】

その後高温状態が維持されると、溶融したポリオレフィンが、多孔質樹脂層と対向する電極板（正極板または負極板の少なくとも一方）に浸透することになる。しかし上記〔１〕の構成では、多孔質樹脂層と対向する電極板がポリオレフィン融液に濡れ難い固体表面を有する。すなわち多孔質樹脂層と対向する電極板の表面は、ポリオレフィンの融滴との接触角が３０°以上である。ここで接触角は濡れ難さの指標であり、接触角が大きい程、電極板の表面が溶融したポリオレフィンをはじき易い性質を有することを示す。本発明者の検討によれば、ポリオレフィンの融滴と電極板の表面との接触角を３０°以上に調整することより、溶融したポリオレフィンの電極板への浸透を顕著に抑制できる。これにより、正極板と負極板との間に溶融したポリオレフィンが保持され、正極板と負極板とが接触する可能性が低減される。

【００１２】

ただし、多孔質樹脂層を構成するポリオレフィンの融点は１３５℃以下とする。ポリオレフィンの融点が１３５℃を超えると、電池の発熱が始まってからシャットダウンが起こるまでの時間が長いために、耐過充電特性が低下する可能性がある。

【００１３】

なおポリオレフィンの融点を８０℃以上に設定した理由は、８０℃未満は、電池の作動温度帯に含まれるためである。すなわちポリオレフィンの融点が８０℃未満であると、通常使用の範囲でも、セパレータの細孔が収縮する等の不具合が起こる可能性がある。

【００１４】

〔２〕上記〔１〕の非水電解質二次電池において、接触角は３０°以上６０°以下であってもよい。ポリオレフィンの浸透を抑制するとの観点から、接触角は大きいほど好ましい。接触角の上限は、たとえば６０°としてもよい。

【００１５】

〔３〕上記〔１〕の非水電解質二次電池において、接触角は４５°以上６０°以下であることが好ましい。耐過充電特性の向上が期待できるためである。

【発明の効果】

【００１６】

上記によれば、耐過充電特性が向上した非水電解質二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【００１７】

【図１】本実施形態に係る非水電解質二次電池の構成の一例を示す概略断面図である。

【図２】電極群の構成の一例を示す概略図である。

【図３】電極板とセパレータとの界面を示す概略断面図である。

【図４】接触角の測定方法を図解する概略断面図である。

【図５】正極板の構成の一例を示す概略図である。

【図６】負極板の構成の一例を示す概略図である。

【図７】造粒体から構成された電極板の一例を示す概略断面図である。
【図８】造粒粒子の構成の一例を示す概略概念図である。
【図９】電極製造装置を示す概略図である。
【図１０】接触角と過充電試験における到達電圧との関係を示すグラフである。
【図１１】多孔質樹脂層を構成するポリオレフィンの融点と過充電試験における到達電圧との関係を示すグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００１８】
以下、本発明の実施形態（以下「本実施形態」と記す）の一例を説明する。ただし、本実施形態は以下の説明に限定されるものではない。以下の説明では、非水電解質二次電池を単に「電池」と記す場合がある。
【００１９】
＜非水電解質二次電池＞
図１は、本実施形態の非水電解質二次電池の構成の一例を示す概略断面図である。電池１０００は、たとえば車載用途に使用される角形電池である。電池１０００は、角形の電池ケース５００を備える。電池ケース５００は、たとえばアルミニウム（Ａｌ）合金製である。電池ケース５００は、典型的には、有底角形のケース本体と、蓋とから構成される。
【００２０】
電池ケース５００には、外部端子である正極端子５０１および負極端子５０２が設けられている。電池ケース５００には、注液口、安全弁、電流遮断機構等が設けられていてもよい。電池ケース５００内には、電極群８００および電解液９００が収容されている。電極群８００は、正極端子５０１および負極端子５０２と接続されている。電解液は、電極群８００の内部にも浸透している。
【００２１】
《電極群》
図２は、電極群の構成の一例を示す概略図である。電極群８００は、巻回型の電極群である。電極群８００を構成する正極板１００、負極板２００およびセパレータ３００は、いずれも帯状のシート部材である。電極群８００は、正極板１００と負極板２００との間にセパレータ３００が介在するように、これらを積層し、さらに巻回してなる電極群である。電極群８００は、巻回後、外形が扁平状になるようにプレス成形されている。
【００２２】
図３は、電極板とセパレータとの界面を示す概略断面図である。図３に示すように、本実施形態の非水電解質二次電池は、正極板１００と、負極板２００と、正極板１００と負極板２００との間に配置されたセパレータ３００とを備える。
【００２３】
正極板１００は、正極集電体１０１と、正極活物質粒子１を含有する正極合材層１０２とを含む。正極板１００の表面は、正極合材層１０２によって構成されている。正極合材層１０２は多孔質層である。複数の固体粒子（正極活物質粒子）を含む正極合材層では、粒子間の空隙が完全には埋められないためである。
【００２４】
負極板２００は、負極集電体２０１と、負極活物質粒子２を含有する負極合材層２０２とを含む。負極板２００の表面Ｓ１は、負極合材層２０２によって構成されている。負極合材層２０２は多孔質層である。負極合材層は、正極合材層と同様に、複数の固体粒子（負極活物質粒子）を含むためである。
【００２５】
セパレータ３００は、融点が８０℃以上１３５℃以下であるポリオレフィンから構成される第１多孔質樹脂層３０１を含む。正極板１００または負極板２００の少なくとも一方は、第１多孔質樹脂層３０１と対向する表面を有する。図３では、一例として負極板２００が、第１多孔質樹脂層３０１と対向する表面Ｓ１を有する態様を示している。また図３

の例では、セパレータ３００は、融点が１３５℃を超えるポリオレフィンから構成される第２多孔質樹脂層３０２も含んでいる。正極板１００は、第２多孔質樹脂層３０２と対向している。

【００２６】

図３中の矢印１０は、過充電状態において、シャットダウンが起こった後に、溶融した第１多孔質樹脂層３０１が浸透する方向を示している。矢印１０が示すように、溶融した第１多孔質樹脂層３０１（ポリオレフィン）は、隣接する電極板（図３では負極板２００）に浸透する。負極板２００の表面Ｓ１を構成する負極合材層２０２が、多孔質層であるためである。図３の例では、第２多孔質樹脂層３０２は融点が高いため、未だ溶融が始まっていない。

【００２７】

本実施形態では、融点が８０℃以上１３５℃以下であるポリオレフィンから構成される多孔質樹脂層（図３では第１多孔質樹脂層３０１）と対向する電極板（図３では負極板２００）の表面Ｓ１は、該ポリオレフィンの融滴との接触角が３０°以上である。正極板および負極板の両方が、当該多孔質樹脂層と対向する表面を有する場合、正極板および負極板の両方の表面が、該ポリオレフィンの融滴との接触角が３０°以上となる。なお図３中の正極板１００の表面のように、たとえば融点が１３５℃を超える多孔質樹脂層（第２多孔質樹脂層３０２）等と対向している表面は、この限りでない。

【００２８】

負極板２００の表面Ｓ１が、第１多孔質樹脂層３０１を構成するポリオレフィンの融滴との接触角が３０°以上となる表面であることにより、溶融した第１多孔質樹脂層３０１（溶融したポリオレフィン）の負極合材層２０２への浸透が抑制される。これにより、正極板１００と負極板２００との間に、隔離材としてのポリオレフィンが保持され、正極板１００と負極板２００との接触が抑制される。

【００２９】

溶融したポリオレフィンの浸透を抑制するとの観点から、接触角は大きいほど好ましい。接触角は、好ましくは４５°以上である。これにより耐過充電特性の向上が期待できる。接触角の上限は、必ずしも限定されない。接触角の上限は、たとえば６０°としてもよい。正極板または負極板の表面を、溶融したポリオレフィンに濡れ難い表面とする方法は後述する。

【００３０】

《接触角の測定方法》

図４は、接触角の測定方法を図解する概略断面図である。接触角とは、電極板の表面にポリオレフィンの融滴を滴下した際に、融滴の接線と電極板の表面とのなす角を示す。ただし、ここでのなす角は、融滴の内部にある角を示す。図４では、融滴３の接線２０と表面Ｓ１とのなす角（θ）が接触角である。接触角は「θ／２法」によって求められる。すなわち、融滴の形状を球の一部とみなし、融滴に接している面（表面Ｓ１）の半径（ｒ）と高さ（ｈ）とを測定し、下記式（ｉ）：

$$\theta = 2\arctan(h/r) \qquad (i)$$

によって接触角を算出することができる。接触角は、市販の接触角計を用いて測定してもよい。接触角計としては、たとえばマツボー社製の商品名「ＰＧ－Ｘ」等を挙げることができる。測定環境は、１５０℃とする。滴下する融滴の量は、０．１ｇとする。

【００３１】

《セパレータ》

本実施形態においてセパレータとは、正極板と負極板との間に配置される部材を示す。

セパレータは、多孔質樹脂層を含む。多孔質樹脂層の厚さは、たとえば２～３０μｍ程度であり、好ましくは２～２０μｍ程度であり、より好ましくは２～１５μｍ程度である。多孔質樹脂層は、融点が８０℃以上１３５℃以下であるポリオレフィンから構成される。ポリオレフィンは、たとえばポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）等でよい。ポリオレフィンは、好ましくは低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、高密度ポリエチレン

（ＨＤＰＥ）等である。

【００３２】

過充電に対する応答を鋭敏にするとの観点から、ポリオレフィンの融点は、好ましくは１２０℃以下であり、より好ましくは１００℃以下である。ここで本明細書の樹脂の融点は、「ＪＩＳ　Ｋ　７１２１：２０１２　プラスチックの転移温度測定方法」の規定に準じた示差走査熱量測定（ＤＳＣ）における融解ピークのピークトップ温度を示すものとする。

【００３３】

セパレータは、単一の多孔質樹脂層から構成されていてもよいし、複数の多孔質樹脂層から構成されていてもよい。セパレータが複数の多孔質樹脂層を含む場合、融点が８０℃以上１３５℃以下であるポリオレフィンから構成される多孔質樹脂層を少なくとも一層含む限り、セパレータは、たとえば融点が１３５℃を超える多孔質樹脂層を含んでいてもよい。またセパレータは、多孔質樹脂層を少なくとも一層含む限り、たとえば樹脂繊維の不織布、あるいは、たとえば無機焼結体のような無機多孔質層等を含んでいてもよい。

【００３４】

複数の多孔質樹脂層を含む態様としては、たとえばＰＥの多孔質樹脂層と、ＰＰの多孔質樹脂層とが積層された構成等を挙げることができる。セパレータは、無機フィラー（たとえばアルミナ粒子等）を含有する無機フィラー層を有していてもよい。セパレータが無機フィラー層を有していても、本実施形態に期待される効果は示される。セパレータ全体の厚さは、たとえば２～５０μｍ程度であり、好ましくは２～２０μｍ程度であり、より好ましくは２～１５μｍ程度である。

【００３５】

多孔質樹脂層は、たとえば延伸開口法、相分離法等によって製造される。多孔質樹脂層の細孔径、気孔率等は、セパレータの透気度が所望の値となるように適宜調整すればよい。セパレータのガーレ透気度は、たとえば１００～４００ｓｅｃ／１００ｍｌ程度でよい。ガーレ透気度は、たとえばガーレ透気度試験機等によって測定できる。多孔質樹脂層の平均細孔径は、たとえば０．０５～０．５μｍ程度でよい。平均細孔径は、たとえば水銀ポロシメータ等によって測定できる。

【００３６】

《正極板》

図５は、正極板の構成の一例を示す概略図である。正極板１００は、正極集電体１０１と、正極集電体１０１上に配置された正極合材層１０２とを含む。正極合材層１０２は、正極集電体１０１の一方の主面に配置されていてもよいし、両方の主面に配置されていてもよい。正極集電体は、たとえばＡｌ箔等である。正極集電体の厚さは、たとえば５～２５μｍ程度でよい。正極集電体１０１が正極合材層１０２から露出した露出部１０３は、正極端子５０１と電極群８００とを接続するために設けられている（図１を参照のこと）。

【００３７】

正極合材層の厚さは、たとえば２０～１００μｍ程度である。正極合材層は、正極活物質粒子およびバインダ樹脂を含有する。正極合材層は、たとえば正極活物質粒子を８０～９９質量％程度含有する。正極活物質粒子は、典型的にはリチウム（Ｌｉ）含有金属酸化物の粒子である。Ｌｉ含有金属酸化物は、たとえば層状岩塩型構造、スピネル型構造、オリビン型構造等を有していてもよい。Ｌｉ含有金属酸化物としては、たとえば$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、一般式$LiNi_aCo_bO_2$（ただし式中、ａ＋ｂ＝１、０＜ａ＜１、０＜ｂ＜１である。）で表される化合物、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$、一般式$LiNi_aCo_bMn_cO_2$（ただし式中、ａ＋ｂ＋ｃ＝１、０＜ａ＜１、０＜ｂ＜１、０＜ｃ＜１である。）で表される化合物（たとえば$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$等）、$LiFePO_4$等が挙げられる。正極活物質粒子の平均粒径は、たとえば１～２０μｍ程度でよい。ここで本明細書の平均粒径は、レーザ回折・散乱法によって測定された体積基準の粒度分布において、累積値５０％での粒径（「ｄ５０」、「メジアン径」等とも称される）を示すも

のとする。

【００３８】

正極合材層は、たとえばバインダ樹脂を１～２０質量％程度含有する。バインダ樹脂は、セパレータにおいて多孔質樹脂層を構成するポリオレフィンよりも融点が高い樹脂であることが好ましい。ポリオレフィンの融滴との接触角を大きくするためである。バインダ樹脂は、たとえばポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）等であってもよい。あるいはバインダ樹脂は、フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）等の単量体と、その他の単量体との共重合体であってもよい。ＶＤＦまたはＴＦＥと共重合可能な単量体としては、たとえばヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）、エチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）等が挙げられる。共重合体は、交互共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体等であってもよい。バインダ樹脂は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００３９】

正極合材層は、導電材を含有していてもよい。正極合材層は、たとえば導電材を１～１０質量％程度含有する。導電材は、たとえばアセチレンブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類であってもよい。

【００４０】

《負極板》

図６は、負極板の構成の一例を示す概略図である。負極板２００は、負極集電体２０１と、負極集電体２０１上に配置された負極合材層２０２とを含む。負極合材層２０２は、負極集電体２０１の一方の主面に配置されていてもよいし、両方の主面に配置されていてもよい。負極集電体は、たとえば銅（Ｃｕ）箔等である。負極集電体の厚さは、たとえば５～２５μｍ程度でよい。負極集電体２０１が負極合材層２０２から露出した露出部２０３は、負極端子５０２と電極群８００とを接続するために設けられている（図１を参照のこと）。

【００４１】

負極合材層の厚さは、たとえば２０～１００μｍ程度である。負極合材層は、負極活物質粒子およびバインダ樹脂を含有する。負極合材層は、たとえば負極活物質粒子を８０～９９質量％程度含有する。負極活物質粒子は、炭素系負極活物質の粒子でもよいし、合金系負極活物質の粒子でもよい。炭素系負極活物質としては、たとえば黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素等が挙げられる。合金系負極活物質としては、珪素（Ｓｉ）、酸化珪素（SiO_2）、錫（Ｓｎ）、錫銅合金（ＳｎＣｕ）等が挙げられる。

【００４２】

負極合材層は、たとえばバインダ樹脂を１～１０質量％程度含有する。バインダ樹脂は、正極合材層の説明において例示したバインダ樹脂の他、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）、カルボキシメチルセルロースナトリウム（ＣＭＣ－Ｎａ）、ポリアクリル酸ナトリウム（ＰＡＡ－Ｎａ）等であってもよい。バインダ樹脂は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００４３】

《ポリオレフィンの融滴との接触角が大きい電極板構成》

ポリオレフィンの融滴との接触角が大きい電極板の構成としては、たとえば電極合材層（正極合材層または負極合材層）において、バインダ樹脂が電極合材層の表面側に偏析した構成が考えられる。ここで表面側とは、電極集電体（正極集電体または負極集電体）が位置する側と反対側を示す。電極合材層の表面を構成する部分は、バインダ樹脂を好ましくは８質量％以上２０質量％以下含有する。これにより、ポリオレフィンの融滴と、電極板の表面との接触角を３０°以上にすることができる。

【００４４】

あるいは電極合材層の表面に、バインダ樹脂を好ましくは８質量％以上２０質量％以下含有し、残部として無機フィラーを含有する無機フィラー層を配置してもよい。かかる無

機フィラー層でも、無機フィラーの周囲の空隙を完全に埋めることはできたいため、無機フィラー層は多孔質層となる。

【００４５】

（造粒体）

電極合材層の表面に、前述の無機フィラーを配置すると、無機フィラー層のバインダ樹脂が電極合材層に浸透し、放電性能が低下する可能性もある。また電極合材層におけるバインダ樹脂の含有量として８～２０質量％の範囲は、比較的高い含有量となる。バインダ樹脂は抵抗成分であるため、単純にバインダ樹脂の含有量を８～２０質量％に設定すると、放電性能が低下する可能性もある。

【００４６】

放電性能の低下を抑制しつつ、接触角を大きくできる電極板の構成として、造粒体から構成された電極合材層が考えられる。造粒体とは、造粒粒子の集合体を示す。造粒粒子とは、電極活物質粒子（正極活物質粒子または負極活物質粒子）およびバインダ樹脂等を造粒することにより得られた複合粒子を示す。本発明者の検討によると、特に２段階の造粒操作によって形成された造粒体を用いることにより、放電性能の低下を抑制しつつ、電極板の表面の接触角を効率的に増加させることができる。

【００４７】

図７は、造粒体から構成された電極板の一例を示す概略断面図である。図７では、一例として正極板を示している。もちろん、造粒体から負極板を構成することも可能である。正極板１００は、正極集電体１０１と、正極集電体１０１上に配置された正極合材層１０２とを含む。正極合材層１０２は、複数の造粒粒子５０を含む。

【００４８】

造粒粒子５０は、いわゆるコアシェル構造を含む。すなわち造粒粒子５０は、第１造粒部５１をコアとし、第２造粒部５２をシェルとするコアシェル構造を含む。第２造粒部５２は、正極板１００の表面Ｓ１を構成している。

【００４９】

第１造粒部５１および第２造粒部５２は、それぞれ正極活物質粒子およびバインダ樹脂を含有する。便宜上、図７では正極活物質粒子およびバインダ樹脂を図示していない。第２造粒部５２は、バインダ樹脂を好ましくは８質量％以上２０質量％以下含有する。第１造粒部５１は、第２造粒部５２よりも少ない含有量でバインダ樹脂を含有する。第１造粒部５１は、たとえばバインダ樹脂を１質量％～４質量％程度（典型的には２質量％程度）含有する。

【００５０】

かかる構成によれば、電極板の表面において、バインダ樹脂の含有量を局所的に高められるため、放電性能の低下を抑制しつつ、接触角を効率的に増加させることができる。電極合材層の厚さに対する第２造粒部の厚さの比率は、たとえば１～３０％程度に調整するとよい。なお当該比率は、第２造粒部の厚さを電極合材層の厚さで除した値の百分率を示している。

【００５１】

（造粒体および電極板の製造方法）

次に造粒体の製造方法、ならびに造粒体を用いた電極板の製造方法を説明する。

【００５２】

１．造粒体の製造方法

造粒体の製造には、一般的な造粒装置を用いることができる。造粒方式は、たとえば攪拌造粒、転動造粒、流動層造粒等でよい。図８は、造粒粒子の構成の一例を示す概略概念図である。本実施形態では、好ましくは２段階の造粒操作によって、図８に示す造粒粒子５０の集合体すなわち造粒体を製造する。

【００５３】

１－１．１次造粒操作

先ず、第１造粒部５１（コア）となるべき１次造粒粒子を製造する。１次造粒粒子は、

造粒装置の造粒槽に、電極活物質粒子、バインダ樹脂および溶媒等を所定の配合で投入し、造粒することにより製造できる。１次造粒粒子の粒径は、たとえば０．１～５ｍｍ程度でよい。造粒粒子は、薄く引き延ばされて電極合材層を構成することになるため、目的とする電極合材層の厚さよりも、造粒粒子の粒径は大きく調整される。

【００５４】

１－２．２次造粒操作

次いで、第１造粒部５１（コア）に第２造粒部５２（シェル）が付着した造粒粒子５０（２次造粒粒子）を製造する。造粒粒子は、造粒装置の造粒槽に、１次造粒粒子、電極活物質粒子、バインダ樹脂および溶媒等を所定の配合で投入し、造粒することにより製造できる。この段階で投入された電極活物質粒子およびバインダ樹脂は、第２造粒部（シェル）を構成することになる。第２造粒部におけるバインダ樹脂の含有量は、第１造粒部におけるバインダ樹脂の含有量よりも高く設定される。

【００５５】

以上より、図８に示す造粒粒子５０を製造できる。造粒粒子の粒径は、たとえば０．１～５ｍｍ程度でよい。なお本実施形態において、第２造粒部は第１造粒部に付着していればよく、第１造粒部を完全に被覆していなくてもよい。

【００５６】

２．電極板の製造方法

続いて、造粒体を用いた電極板の製造方法を説明する。図９は、電極製造装置の構成の一例を示す概略図である。電極製造装置９０は、フィーダ９５と、３本のロール（Ａロール９１、Ｂロール９２およびＣロール９３）とから構成される。各ロールに描かれた曲線矢印は、各ロールの回転方向を示している。

【００５７】

造粒体は、フィーダ９５に供給される。フィーダ９５は、造粒体６０をＡロール９１とＢロール９２とのギャップに供給する。Ａロール９１には所定の荷重が印加される。Ａロール９１とＢロール９２とのギャップでは、造粒体が圧密され、シート状に成形される。シート状となった造粒体の目付量（単位面積当たりの質量）は、ロール間のギャップによって調整可能である。

【００５８】

次いで、シート状となった造粒体６１を電極集電体上に配置する。図９では電極集電体として、正極集電体１０１を示している。図９に示すように、正極集電体１０１はＣロール９３上を搬送され、Ｂロール９２とＣロール９３とのギャップに供給される。造粒体６１は、Ａロール９１とＢロール９２とのギャップを出た後、Ｂロール９２上を搬送され、Ｂロール９２とＣロール９３とのギャップに供給される。

【００５９】

Ｂロール９２とＣロール９３とのギャップでは、造粒体６１が正極集電体１０１に押しつけられ、造粒体６１はＢロール９２から離れて、正極集電体１０１に圧着される。換言すれば、造粒体が正極集電体に転写される。こうして電極集電体上に造粒体がシート状に配置される。

【００６０】

造粒体を電極集電体上に配置した後、造粒体に残存する溶媒を揮発させるために、乾燥操作を行ってもよい。乾燥操作は、たとえばＣロール９３以降のパスライン上に設けられた熱風乾燥炉（図示せず）をおいて行われる。また一方の面に造粒体が配置された電極集電体を再度Ｃロール９３に供給することにより、電極集電体の両面に造粒体を配置することもできる。

【００６１】

電極集電体上に配置された造粒体は、電極合材層となる。その後、電極合材層の厚さおよび密度を調整するために、圧縮操作を行ってもよい。圧縮操作は、たとえばロール圧延機を用いて行われる。

【００６２】

最後に、たとえばスリッタ等を用いて所定のサイズに切断加工することにより、たとえば図５に示す正極板１００が完成する。

【００６３】

以上、ポリオレフィンの融滴との接触角が大きい電極板の構成を説明した。かかる構成の特徴をまとめると次のとおりである。

【００６４】

〔４〕多孔質樹脂層と対向する電極板の表面は、バインダ樹脂を８質量％以上２０質量％以下含有する多孔質層から構成される。

【００６５】

当該多孔質層は、電極合材層の表面に配置された無機フィラー層であってもよい。多孔質層は、電極活物質粒子（正極活物質粒子または負極活物質粒子）を含有する電極合材層（正極合材層または負極合材層）であってもよい。

【００６６】

〔５〕電極合材層は、複数の造粒粒子を含む。造粒粒子は、第１造粒部をコア、第２造粒部をシェルとするコアシェル構造を含む。第１造粒部および第２造粒部は、それぞれ電極活物質粒子およびバインダ樹脂を含有する。第２造粒部は、バインダ樹脂を８質量％以上２０質量％以下含有する。第１造粒部は、第２造粒部よりもバインダ樹脂の含有量が少ない。第２造粒部は、多孔質樹脂層と対向する電極板の表面を構成する。

【００６７】

《電解液》

電解液は、非プロトン性溶媒に、支持電解質としてリチウム（Ｌｉ）塩を溶解させた液体電解質である。非プロトン性溶媒には、たと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）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）およびγ－ブチロラクトン（γＢＬ）等の環状カーボネート類、ならびにジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）およびジエチルカーボネート（ＤＥＣ）等の鎖状カーボネート類等を用いることができる。これらの非プロトン性溶媒を２種以上混合して混合溶媒としてもよい。混合溶媒において、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との体積比は、たとえば環状カーボネート類：鎖状カーボネート類＝１：９～５：５程度でよい。かかる範囲において、電気伝導率と電気化学的な安定性とのバランスが良い。

【００６８】

Ｌｉ塩には、たとえば$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$Li[(FSO_2)_2N]$（略称「ＬｉＦＳＩ」）、$Li[(CF_3SO_2)_2N]$（略称「ＬｉＴＦＳＩ」）、$Li[CF_3SO_3]$等を用いることができる。電解液は２種以上のＬｉ塩を含有していてもよい。Ｌｉ塩の濃度は、たとえば０．５～２．０ｍｏｌ／ｌ（モル／リットル）程度（典型的には０．８～１．２ｍｏｌ／ｌ程度）である。

【００６９】

電解液は、上記の成分の他、添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、たとえば、$Li[(C_2O_4)_2B]$（略称「ＬｉＢＯＢ」）、$Li[(C_2O_4)BF_2]$、$Li[(C_2O_4)_2PF_2]$等のオキサラト錯体をアニオンとするＬｉ塩、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）、エチレンサルファイト（ＥＳ）、プロパンスルトン（ＰＳ）、$Li[PO_2F_2]$、シクロヘキシルベンゼン（ＣＨＢ）、ビフェニル（ＢＰ）等を用いることができる。

【００７０】

なお本実施形態では、電解液（液体電解質）に代えてゲル状電解質あるいは固体電解質を用いることもできる。

【００７１】

以上、角形電池を例にとって本実施形態を説明した。ただし本実施形態は角形電池に限定されない。本実施形態は円筒形電池およびラミネート式電池等に適用してもよい。電極群も巻回型に限定されない。電極群は積層型（「スタック型」とも称される）としてもよい。本実施形態は、耐過充電特性が重視される車載用途に好適である。

【実施例】
【００７２】
以下、実施例を用いて本実施形態を説明する。ただし本実施形態はこれらの例に限定されるものではない。
【００７３】
＜非水電解質二次電池の製造＞
以下のようにして、各種非水電解質二次電池を製造し、耐過充電特性を評価した。
【００７４】
《Ｎｏ．１》
１．正極板の製造
以下の材料を準備した。
【００７５】
正極活物質粒子：リチウム含有層状ニッケルマンガンコバルト複合酸化物
導電材　　：アセチレンブラック
バインダ樹脂　：ＰＶＤＦ
正極集電体　　：Ａｌ箔（厚さ＝２０μｍ）
溶媒　　：ＮＭＰ。
【００７６】
１－１．１次造粒
造粒装置の造粒槽に、正極活物質粒子、導電材およびバインダ樹脂を、質量比で正極活物質粒子：導電材：バインダ樹脂＝９０：８：２となるように投入し、さらに少量の溶媒を加えて１次造粒を行った。これにより第１造粒部となるべき１次造粒粒子の集合体を得た。
【００７７】
１－２．２次造粒
造粒装置の造粒槽に、上記で得た１次造粒粒子と、第２造粒部となるべき正極活物質粒子、導電材およびバインダ樹脂とを投入し、さらに少量の溶媒を加えて２次造粒を行った。第２造粒部となるべき正極活物質粒子、導電材およびバインダ樹脂の配合は、質量比で８４：８：８とした。以上より、造粒粒子の集合体である造粒体を得た。この造粒体において、造粒粒子は、第１造粒部をコアとし、第２造粒部をシェルとするコアシェル構造を有するものである。
【００７８】
１－３．電極板の製造
図９に示す電極製造装置に、造粒粒子を供給し、前述のようにして正極集電体上に造粒体をシート状に配置した。さらに全体を所定の寸法に切断することにより、図５に示す正極板１００を得た。正極板１００では、バインダ樹脂を８質量％含有する第２造粒部が、正極合材層１０２の表面（正極板の表面）を構成している。正極合材層１０２の単位面積あたりの質量は、１５ｍｇ／ｃｍ^{2}とした。図５に示す各部の寸法は、以下のように設定した。
【００７９】
正極合材層１０２の幅（Ｗ１０２）＝１１０ｍｍ
露出部１０３の幅（Ｗ１０３）＝２０ｍｍ。
【００８０】
２．負極板の製造
以下の材料を準備した。
【００８１】
負極活物質粒子：天然黒鉛粒子
バインダ樹脂　：ＰＶＤＦ
負極集電体　　：Ｃｕ箔（厚さ＝１０μｍ）
溶媒　　：ＮＭＰ。

【００８２】
２－１．１次造粒
造粒装置の造粒槽に、負極活物質粒子およびバインダ樹脂を、質量比で負極活物質粒子：バインダ樹脂＝９８：２となるように投入し、さらに少量の溶媒を加えて１次造粒を行った。これにより第１造粒部となるべき１次造粒粒子の集合体を得た。
【００８３】
２－２．２次造粒
造粒装置の造粒槽に、上記で得た１次造粒粒子と、第２造粒部となるべき負極活物質粒子およびバインダ樹脂とを投入し、さらに少量の溶媒を加えて２次造粒を行った。第２造粒部となるべき負極活物質粒子およびバインダ樹脂の配合は、質量比で９２：８とした。以上より、造粒粒子の集合体である造粒体を得た。この造粒体において、造粒粒子は、第１造粒部をコアとし、第２造粒部をシェルとするコアシェル構造を有するものである。
【００８４】
２－３．電極板の製造
図９に示す電極製造装置に、造粒粒子を供給し、前述のようにして負極集電体上に造粒体をシート状に配置した。さらに全体を所定の寸法に切断することにより、図６に示す負極板２００を得た。負極板２００は、バインダ樹脂を８質量％含有する第２造粒部が、負極合材層２０２の表面（負極板の表面）を構成している。負極合材層２０２の単位面積あたりの質量は、１５ｍｇ／ｃｍ^{2}とした。図６に示す各部の寸法は、以下のように設定した。
【００８５】
負極合材層２０２の幅（Ｗ２０２）＝１１５ｍｍ
露出部２０３の幅（Ｗ２０３）＝２０ｍｍ。
【００８６】
３．電極群の製造
幅１２０ｍｍ、厚さ１０μｍであるセパレータを準備した。当該セパレータは、単一の多孔質樹脂層からなる。多孔質樹脂層は、融点が１３５℃であるＰＥ（ポリオレフィン）から構成される。
【００８７】
巻回装置を用いて、正極板と負極板との間にセパレータが配置されるように、これらを積層し、さらに巻回した。これにより楕円状の巻回体を得た。平板プレス装置を用いて、該巻回体を扁平状にプレス成形した。これにより図２に示す電極群８００を製造した。
【００８８】
４．組み立て
角形の電池ケース（縦７５ｍｍ、幅１２０ｍｍ、奥行き１５ｍｍ、板厚１ｍｍ）を準備した。図１に示すように、露出部１０３と正極端子５０１とを接続し、露出部２０３と負極端子５０２とを接続し、電極群８００を電池ケース５００に収容した。
【００８９】
５．注液
ＥＣ、ＥＭＣおよびＤＥＣを、体積比でＥＣ：ＥＭＣ：ＤＥＣ＝３：５：２となるように混合することにより、混合溶媒を調製した。さらに該混合溶媒に、$LiPF_6$をその濃度が１Ｍ（１ｍｏｌ／ｌ）となるように溶解させることにより、電解液を調製した。電池ケースの注液口から、電解液を注入し、注液口を封口した。
【００９０】
６．初期充放電
２５℃環境において、以下の充放電サイクルを行い、初期容量（２サイクル目の放電容量）を確認した。ここで電流の単位「Ｃ」は、電池の定格容量を１時間で放電しきる電流を示している。
【００９１】
（１サイクル目）

ＣＣ充電：ＣＣ電流＝１Ｃ、カット電圧４．２Ｖ
休止　　：５分
ＣＣ放電：ＣＣ電流＝１Ｃ、カット電圧３．０Ｖ
休止　　：５分。

【００９２】

（２サイクル目）
ＣＣ－ＣＶ充電：ＣＣ電流＝１Ｃ、ＣＶ電圧＝４．１Ｖ、カット電流＝０．０１Ｃ
ＣＣ－ＣＶ放電：ＣＣ電流＝１Ｃ、ＣＶ電圧＝３．０Ｖ、カット電流＝０．０１Ｃ。

【００９３】

以上より、Ｎｏ．１に係る非水電解質二次電池（定格容量＝５Ａｈ）を製造した。

【００９４】

《Ｎｏ．２～Ｎｏ．１４》
表１に示すように、多孔質樹脂層を構成するポリオレフィン（ＰＥ）の融点が異なる各種セパレータを準備した。

【００９５】

さらに表１に示すように、２次造粒におけるバインダ樹脂の質量比率を変更して、電極板の表面（第２造粒部）におけるバインダ樹脂の含有量が異なる各種正極板および各種負極板を製造した。

【００９６】

これらを表１に示すように組み合わせることを除いては、Ｎｏ．１と同様にして、各種電池を作製した。表１中、Ｎｏ．１～Ｎｏ．８が実施例であり、Ｎｏ．９～１４が比較例である。

【００９７】

【表１】

Table 1

No.	ｾﾊﾟﾚｰﾀ	正極板の表面		負極板の表面		耐過充電特性
	多孔質樹脂層 ﾎﾟﾘｵﾚﾌｨﾝの融点	ﾊﾞｲﾝﾀﾞ樹脂含有量	接触角	ﾊﾞｲﾝﾀﾞ樹脂含有量	接触角	到達電圧
	[℃]	[質量%]	[°]	[質量%]	[°]	[V]
1	135	8	30	8	30	30
2	135	12	45	12	45	35
3	135	20	60	20	60	35
4	135	8	30	20	60	25
5	135	20	60	8	30	25
6	120	8	30	8	30	35
7	100	8	30	8	30	38
8	80	8	30	8	30	40
9	135	2	20	2	20	10
10	135	2	20	8	30	10
11	135	8	30	2	20	10
12	100	2	20	2	20	8
13	140	8	30	8	30	10
14	140	2	20	2	20	10

【００９８】

７．評価

７－１．接触角の測定

前述のようにして、各多孔質樹脂層を構成するＰＥの融滴と、各電池に使用した正極板および負極板の表面と接触角を測定した。結果を表１に示す。

【００９９】

７－２．過充電試験

過充電試験により、電池の耐過充電特性を評価した。試験条件は次のとおりである。先ず、２５℃環境において、ＣＣ－ＣＶ充電（ＣＣ電流＝１Ｃ、ＣＶ電圧＝４．１Ｖ、カット電流＝０．０１）により、電池のＳＯＣ（Ｓｔａｔｅ　Ｏｆ　Ｃｈａｒｇｅ）を１００％に調整した。

【０１００】

次いで、８Ｖの定電圧充電を行い、電池が発煙しなかった場合は、１Ｖ電圧を上昇させて、９Ｖの定電圧充電を行った。同様に、１Ｖ刻みで電圧を上昇させながら、電池が発煙するまで試験を続行した。今回の試験では、充電電圧は４０Ｖまでとした。試験結果を表１に示す。表１中、「到達電圧」は、電池が発煙した際の充電電圧を示している。この試験では、「到達電圧」が高いほど、耐過充電特性が良好である。

【０１０１】

＜結果と考察＞

《Ｎｏ．１～Ｎｏ．１４》

表１より、多孔質樹脂層と対向する電極板の表面が、ポリオレフィンの融滴との接触角が３０°以上となる電池は、かかる条件を満たさない電池に比し、到達電圧が高く、耐過充電特性が良好である。また電極板（合材層）の表面におけるバインダ樹脂の含有量が多い程、接触角は大きい傾向にある。

【０１０２】

《Ｎｏ．１～Ｎｏ．３およびＮｏ．９》

図１０は、接触角と到達電圧との関係を示すグラフである。図１０は、表１中のＮｏ．１～Ｎｏ．３およびＮｏ．９の結果をプロットしたものである。

【０１０３】

図１０より、接触角が２０°から３０°に増加すると、到達電圧が顕著に向上することが分かる。今回の実験では、接触角が６０°となる電極板を製造できた。よって接触角の上限は、たとえば６０°でもよい。図１０より、接触角が４５°以上６０°以下の範囲において、耐過充電特性が特に良好であることが分かる。

【０１０４】

《Ｎｏ．１、Ｎｏ．１０およびＮｏ．１１》

表１より、Ｎｏ．１０およびＮｏ．１１は、到達電圧が低い。今回の実験では、正極板の表面および負極板の表面の両方を、多孔質樹脂層と対向させている。Ｎｏ．１０では、正極板の表面の接触角が３０°未満であり、Ｎｏ．１１では、負極板の表面の接触角が３０°未満である。すなわち、これらの電池には、多孔質樹脂層と対向しているにもかかわらず、ポリオレフィンの融滴との接触角が３０°未満である電極板の表面が含まれている。この場合、一方の電極板でポリオレフィンの浸透を抑制できても、他方の電極板にポリオレフィンが浸透するため、到達電圧が高くならないと考えられる。

【０１０５】

ゆえに、正極板または負極板の少なくとも一方のうち、多孔質樹脂層と対向する電極板は、ポリオレフィンの融滴との接触角が３０°以上となる表面を有する必要がある（たとえばＮｏ．１を参照のこと）。換言すれば、正極板および負極板の両方が多孔質樹脂層と対向している場合には、正極板および負極板の両方が、ポリオレフィンの融滴との接触角が３０°以上となる表面を有する必要がある。

【０１０６】

《Ｎｏ．１、Ｎｏ．６～Ｎｏ．８およびＮｏ．１３》

図１１は、ポリオレフィンの融点と到達電圧との関係を示すグラフである。図１１は、

表１中のＮｏ．１、Ｎｏ．６～Ｎｏ．８およびＮｏ．１３の結果をプロットしたものである。図１１より、融点が１３５℃から１４０℃に上がると、耐電圧が大幅に悪化している。融点が１３５℃を超えると、過充電初期の電池発熱に対する多孔質樹脂層の応答（すなわちシャットダウン）が遅くなるため、耐過充電特性が低下すると考えられる。図１１より、ポリオレフィンの融点は、好ましくは８０℃以上１２０℃以下であり、より好ましくは８０℃以上１００℃以下であると考えられる。

【０１０７】

《Ｎｏ．９、Ｎｏ．１２およびＮｏ．１４》

電極板の表面の接触角が３０°未満である構成において、ポリオレフィンの融点を下げると、耐過充電特性はむしろ低下する。溶融したポリオレフィンが電極板に浸透しやすい構成において、さらにポリオレフィンが溶融しやすくなることにより、ポリオレフィンの浸透量が多くなるためと考えられる。

【０１０８】

今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明ではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

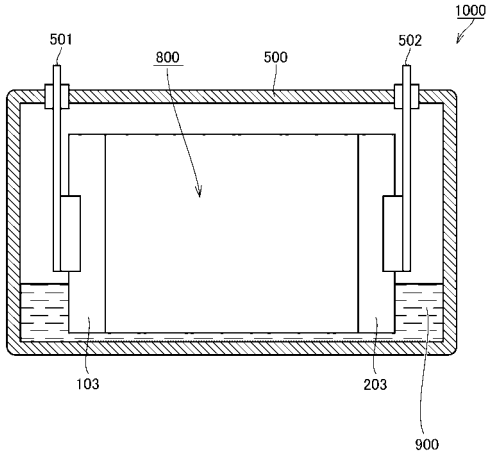
【符号の説明】

【０１０９】

１　正極活物質粒子、２　負極活物質粒子、３　融滴、１０　矢印、２０　接線、５０　造粒粒子、５１　第１造粒部、５２　第２造粒部、６０　造粒体、６１　シート状となった造粒体、９０　電極製造装置、９１　Ａロール、９２　Ｂロール、９３　Ｃロール、９５　フィーダ、１００　正極板、１０１　正極集電体、１０２　正極合材層、１０３，２０３　露出部、２００　負極板、２０１　負極集電体、２０２　負極合材層、３００　セパレータ、３０１　第１多孔質樹脂層、３０２　第２多孔質樹脂層、５００　電池ケース、５０１　正極端子、５０２　負極端子、８００　電極群、９００　電解液、１０００　電池、Ｓ１　表面。

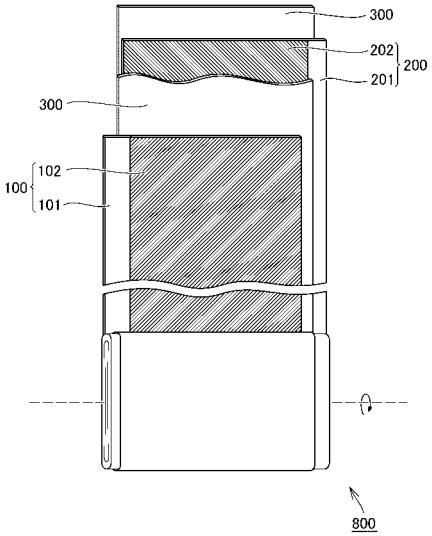
【図１】

図1



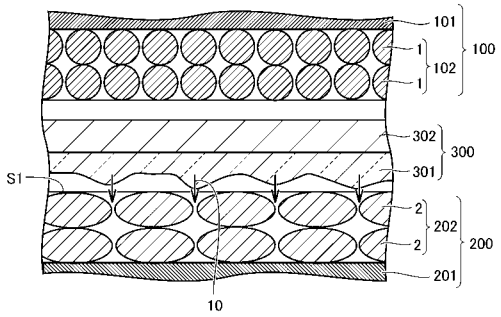
【図２】

図2



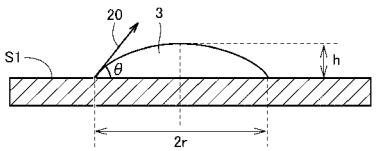
【図３】

図3



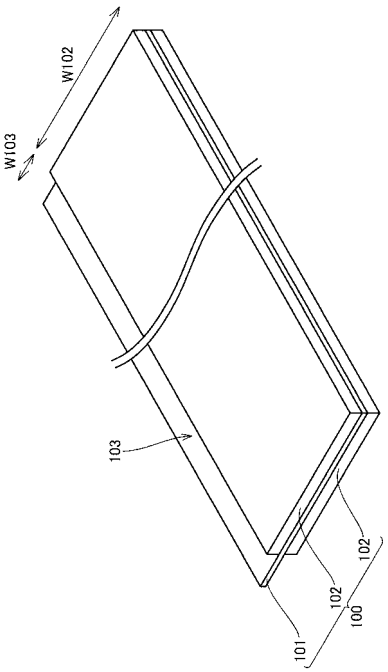
【図４】

図4



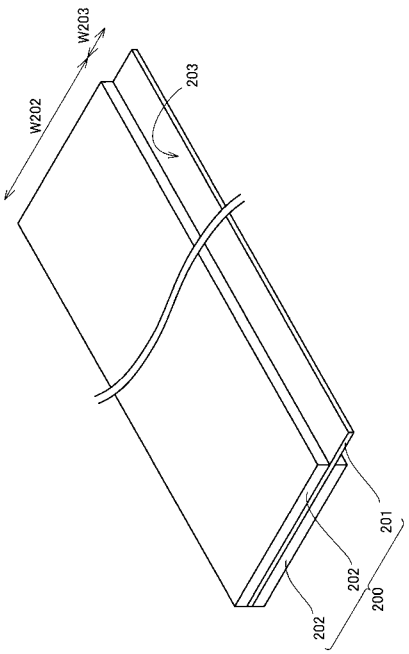
【図５】

図5



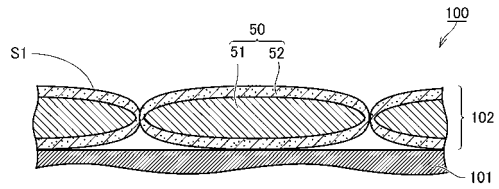
【図６】

図6



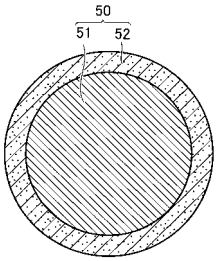
【図７】

図7



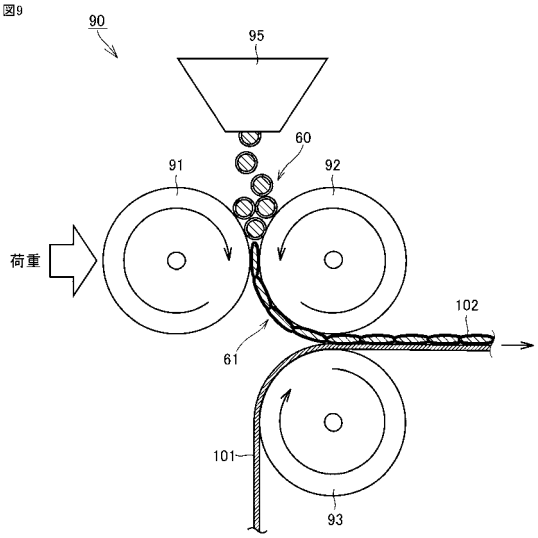
【図８】

図8



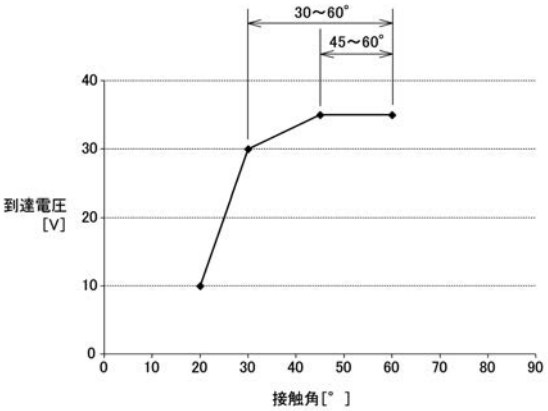
【図９】

図9

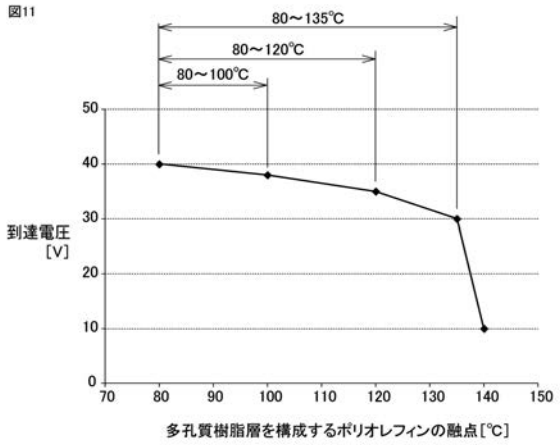


【図１０】

図10



【図１１】


図11
80～135℃
80～120℃
80～100℃
50
40
30
20
10
0
到達電圧
[V]
70
80
90
100
110
120
130
140
150
多孔質樹脂層を構成するポリオレフィンの融点[℃]