(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5218873号
(P5218873)

(45)発行日　平成25年6月26日(2013.6.26)　(24)登録日　平成25年3月15日(2013.3.15)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 10/0587	(2010.01)	H01M	10/0587	
H01M 10/052	(2010.01)	H01M	10/052	
H01M 2/16	(2006.01)	H01M	2/16	L
H01M 4/13	(2010.01)	H01M	4/13	
H01M 4/139	(2010.01)	H01M	4/139	

請求項の数 12　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願2011-507487 (P2011-507487)
(86)(22)出願日　平成22年6月11日 (2010.6.11)
(86)国際出願番号　PCT/JP2010/059933
(87)国際公開番号　WO2011/155060
(87)国際公開日　平成23年12月15日 (2011.12.15)
審査請求日　平成23年2月17日 (2011.2.17)

(73)特許権者　000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町１番地
(74)代理人　100117606
弁理士　安部　誠
(74)代理人　100136423
弁理士　大井　道子
(72)発明者　上木　智善
日本国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　福本　友祐
日本国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】リチウム二次電池およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

正極シートと負極シートとがセパレータシートを介して捲回された捲回電極体を備えたリチウム二次電池であって、

前記捲回電極体を構成する正極シート、負極シート及びセパレータシートの少なくともいずれかのシート表面には、該シートの長手方向に亘って多孔層が形成されており、

前記捲回電極体の捲回方向において、前記多孔層は、捲回中心部が捲回外側部よりも厚い、リチウム二次電池。

【請求項２】

前記捲回電極体の捲回方向において、前記多孔層が形成された前記シートのうち前記捲回電極体の捲回中心側の端部から２０％までに形成された多孔層の平均厚みが、前記捲回電極体の捲回外側の端部から２０％までに形成された多孔層の平均厚みよりも厚い、請求項１に記載のリチウム二次電池。

【請求項３】

前記多孔層は、前記捲回電極体の捲回外側から捲回中心側に向けて漸次厚くなるように形成されている、請求項１または２に記載のリチウム二次電池。

【請求項４】

前記多孔層は、最も厚い最厚部と最も薄い最薄部とを有し、

前記最厚部と前記最薄部との厚みの差が２μｍ～４μｍである、請求項１から３の何れか一つに記載のリチウム二次電池。

【請求項５】
前記多孔層の空孔率が４５％～６５％である、請求項１から４の何れか一つに記載のリチウム二次電池。
【請求項６】
前記多孔層は、金属化合物粒子から構成されている、請求項１から５の何れか一つに記載のリチウム二次電池。
【請求項７】
前記多孔層は、前記セパレータシートの表面に形成されている、請求項１から６の何れか一つに記載のリチウム二次電池。
【請求項８】
前記多孔層は、前記セパレータシートの負極シート側の表面に形成されている、請求項７に記載のリチウム二次電池。
【請求項９】
請求項１から８の何れかに記載のリチウム二次電池を製造する方法であって、
走行中の正極シート、負極シート及びセパレータシートの少なくともいずれかのシートの表面に、塗布手段により多孔層形成用塗料を塗布し、乾燥することにより多孔層を形成する工程を有し、
前記多孔層形成用塗料を前記シートの走行速度を変化させながら塗布することを特徴とする、リチウム二次電池の製造方法。
【請求項１０】
前記塗布手段は、グラビアロールであり、
前記多孔層形成用塗料を前記グラビアロールの回転速度を変化させながら塗布する、請求項９に記載の製造方法。
【請求項１１】
前記走行中のシート表面に複数の電池分に相当する多孔層を連続して形成する、請求項９または１０に記載の製造方法。
【請求項１２】
請求項１から８の何れかに記載のリチウム二次電池もしくは請求項９から１１の何れか一つに記載の製造方法により製造されたリチウム二次電池を搭載した車両。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、リチウム二次電池に関し、詳しくは、充放電サイクルに対する耐久性が高められたリチウム二次電池およびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、リチウムイオン電池、ニッケル水素電池その他の二次電池は、車両搭載用電源、或いはパソコンおよび携帯端末の電源として重要性が高まっている。特に、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウムイオン電池は、車両搭載用高出力電源として好ましく用いられるものとして期待されている。この種のリチウムイオン電池の一つの典型的な構成では、正極と負極との間をリチウムイオンが行き来することによって充電および放電が行われている。この種の二次電池に関する従来技術として例えば特許文献１～４が挙げられる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】国際公開第２００５／０６７０８０号パンフレット
【特許文献２】日本国特許出願公開２００４－０７１４９号公報
【特許文献３】日本国特許出願公開平０４－３４２９５４号公報
【特許文献４】国際公開第２００５／０６７０７９号パンフレット

【発明の概要】
【０００４】
ところで、リチウムイオン電池の用途のなかには、ハイレートでの充放電（急速充放電）を繰り返す態様で使用されることが想定されるものがある。車両の動力源として用いられるリチウムイオン電池（例えば、動力源としてリチウムイオン電池と内燃機関等のように作動原理の異なる他の動力源とを併用するハイブリッド車両に搭載されるリチウムイオン電池）は、このような使用態様が想定されるリチウムイオン電池の代表例である。しかし、従来の一般的なリチウムイオン電池は、ローレートでの充放電サイクルに対しては比較的高い耐久性を示すものであっても、ハイレート充放電を繰り返す充放電パターンでは性能劣化（電池容量の低下等）を起こしやすいことが知られていた。
【０００５】
本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、充放電に対するサイクル耐久性が高められたリチウム二次電池を提供することである。
【０００６】
本願発明者は、捲回型の電極体を備えたリチウム二次電池において、放電と充電とを連続して繰り返すと、電池容量が顕著に低下する事象がみられることに着目した。そこで、かかる充放電の繰り返しがリチウム二次電池に及ぼす影響を詳細に解析した。
【０００７】
その結果、充放電を繰り返したリチウム二次電池では、捲回電極体に浸透した非水電解液の電解液量に場所による斑（むら）が生じることを見出した。より詳しくは、充放電に伴う捲回電極体の膨張収縮によって捲回電極体の捲回中心部に浸透した非水電解液の一部が捲回電極体の外部に押し出され、捲回中心部の電解液量が必要量を下回ること（即ち電解液枯れが生じること）を見出した。
【０００８】
このように捲回中心部に電解液枯れが生じると、当該捲回中心部において充放電時に電極内の電解液量が不足することから、電池全体としての充放電性能が低下する。また、電解液量が相対的に多い部分（即ち捲回外側部分）に電池反応が集中するため当該部分の劣化が促進される。これらの事象は、いずれも充放電サイクルに対するリチウム二次電池の耐久性を低下させる（電池容量を劣化させる）要因になり得る。
【０００９】
本発明は、かかる知見に基づいて、上記捲回電極体の捲回中心部における電解液枯れを解消または緩和するというアプローチによって充放電サイクルに対するリチウム二次電池の耐久性を向上させるものである。
【００１０】
即ち、本発明によって提供されるリチウム二次電池は、正極シートと負極シートとがセパレータシートを介して捲回された捲回電極体を備えたリチウム二次電池である。上記捲回電極体を構成する正極シート、負極シート及びセパレータシートの少なくともいずれかのシート表面には、該シートの長手方向に亘って多孔層が形成されている。上記捲回電極体の捲回方向において、上記多孔層は、捲回中心部（捲回中心側に位置する部位）が捲回外側部（捲回外側に位置する部位）よりも厚い。
【００１１】
本発明の構成では、正極シート、負極シート及びセパレータシートの少なくともいずれかのシートの表面に多孔層を形成し、かつ、該多孔層の捲回中心部を捲回外側部よりも厚くしている。そのため、捲回電極体の捲回中心部に浸透する電解液量が多くなり、捲回中心部の保液性が向上する。この構成によれば、充放電により捲回電極体が膨張収縮を繰り返した場合でも、捲回中心部から非水電解液が押し出されることによって電解液枯れが生じるのを抑制することができ、捲回中心部の電解液量を適切に保つことができる。このことによって、充放電サイクルに対する耐久性（例えば充放電サイクル後における容量維持率）を向上させることができる。
【００１２】

ここに開示される一態様では、上記捲回電極体の捲回方向において、上記多孔層が形成された上記シートのうち上記捲回電極体の捲回中心側の端部から２０％までに形成された多孔層の平均厚みが、上記捲回電極体の捲回外側の端部から２０％までに形成された多孔層の平均厚みよりも厚くするとよい。これにより、捲回中心部から非水電解液が押し出されることによって電解液枯れが生じるのをより確実に抑制することができる。

【００１３】

ここに開示される好ましい一態様では、上記多孔層は、上記捲回電極体の捲回外側から捲回中心側に向けて漸次厚くなるように形成されている。これにより、捲回中心部から非水電解液が押し出されることによって電解液枯れが生じるのをより確実に抑制することができる。

【００１４】

ここに開示される好ましい一態様では、上記多孔層は、最も厚い最厚部と最も薄い最薄部とを有する。好ましくは、上記最厚部と上記最薄部との厚みの差が２μｍ～４μｍである。この範囲よりも小さすぎる（典型的には２μｍを下回る）と、捲回中心部の保液効果が低下し、上述したようなサイクル耐久性向上効果が得られない場合がある。この範囲よりも大きすぎる（典型的には４μｍを上回る）と、捲回中心部と捲回外側とで極板間距離の差が開きすぎるため、電池反応が不均一になり、サイクル耐久性が低下傾向になり得る。

【００１５】

また、好ましくは、上記多孔層の空孔率は４５％～６５％である。この範囲よりも小さすぎる（典型的には４５％を下回る）と、多孔層自体が抵抗成分として働くため、多孔層がない場合よりもサイクル耐久性が低下傾向になり得る。この範囲よりも大きすぎる（典型的には６５％を上回る）と、内部短絡時の発熱を十分に抑制できない場合があり得る。

【００１６】

ここに開示される好ましい一態様では、上記多孔層は、上記セパレータシートの表面に形成されている。好ましくは、上記多孔層は、上記セパレータシートの負極シート側の表面に形成されている。この場合、負極シートの表面に形成する場合に比べて、製造コストが安価になるとともに、入出力特性に影響を与えることなく多孔層を形成できる。

【００１７】

また、本発明は、ここに開示されるいずれかのリチウム二次電池を製造する方法を提供する。この製造方法は、走行中の正極シート、負極シート及びセパレータシートの少なくともいずれかのシートの表面に、塗布手段により多孔層形成用塗料を塗布し、乾燥することにより多孔層を形成する工程を有し、上記多孔層形成用塗料を上記シートの走行速度を変化させながら塗布することを特徴とする。これにより、シートの長手方向（捲回電極体の捲回方向）に厚みが異なる多孔層を容易に形成することができる。

【００１８】

好ましくは、上記塗布手段はグラビアロールである。そして、上記多孔層形成用塗料を上記グラビアロールの回転速度を変化させながら塗布する。これにより、シートの長手方向（捲回電極体の捲回方向）に厚みが異なる多孔層を容易に形成することができる。

【００１９】

ここに開示されるいずれかのリチウム二次電池は、車両に搭載される電池として適した性能（例えば高出力が得られること）を備え、特にハイレート充放電に対する耐久性に優れたものであり得る。したがって本発明によると、ここに開示されるいずれかのリチウム二次電池を備えた車両が提供される。特に、該リチウム二次電池を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として備える車両（例えば自動車）が提供される。

【００２０】

ここに開示される技術の好ましい適用対象として、５０Ａ以上（例えば５０Ａ～２５０Ａ）、さらには１００Ａ以上（例えば１００Ａ～２００Ａ）のハイレート充放電を含む充放電サイクルで使用され得ることが想定されるリチウム二次電池；理論容量が１Ａｈ以上

（さらには３Ａｈ以上）の大容量タイプであって２Ｃ以上（例えば２Ｃ～５０Ｃ）さらには１０Ｃ以上（例えば１０Ｃ～４０Ｃ）のハイレート充放電を含む充放電サイクルで使用されることが想定されるリチウム二次電池；等が例示される。

【図面の簡単な説明】

【００２１】

【図１】図１は本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池を模式的に示す側面図である。

【図２】図２は図１のＩＩ－ＩＩ線断面図である。

【図３】図３は本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の捲回電極体を模式的に示す図である。

【図４】図４は本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池のシート状電極体の要部を示す拡大断面図である。

【図５】図５は本発明の一実施形態に係る塗工装置を模式的に示す図である。

【図６】図６は本発明の一実施形態に係る多孔層形成工程を模式的に示す図である。

【図７】図７は本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池を備えた車両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】

【００２２】

以下、図面を参照しながら、本発明による実施の形態を説明する。以下の図面においては、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ている。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、セパレータや電解質の構成および製法、リチウム二次電池その他の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。

【００２３】

特に限定することを意図したものではないが、以下では捲回された電極体（捲回電極体）と非水電解液とを円筒型の容器に収容した形態のリチウム二次電池（リチウムイオン電池）を例として本発明を詳細に説明する。

【００２４】

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン電池の概略構成を図１～３に示す。

【００２５】

このリチウム二次電池１００は、長尺状の正極シート１０と長尺状の負極シート２０が長尺状のセパレータ４０を介して捲回された形態の電極体（捲回電極体）８０が、図示しない非水電解液とともに、該捲回電極体８０を収容し得る形状（円筒型）の容器５０に収容された構成を有する。

【００２６】

容器５０は、上端が開放された有底円筒状の容器本体５２と、その開口部を塞ぐ蓋体５４とを備える。容器５０を構成する材質としては、アルミニウム、スチール、Ｎｉめっきステンレス等の金属材料が好ましく用いられる（本実施形態ではＮｉめっきＳＵＳ）。あるいは、ＰＰＳ、ポリイミド樹脂等の樹脂材料を成形してなる容器５０であってもよい。容器５０の上面（すなわち蓋体５４）には、捲回電極体８０の正極１０と電気的に接続する正極端子７０が設けられている。容器５０の下面には、捲回電極体８０の負極２０と電気的に接続する負極端子７２（この実施形態では容器本体５２が兼ねる。）が設けられている。容器５０の内部には、捲回電極体８０が図示しない非水電解液とともに収容される。

【００２７】

本実施形態に係る捲回電極体８０は、後述するセパレータ４０の構成を除いては通常のリチウムイオン電池の捲回電極体と同様であり、図３に示すように、捲回電極体８０を組み立てる前段階において長尺状のシート構造（シート状電極体）８８を有している。

【００２８】

正極シート１０は、正極シート１０は、長尺シート状の箔状の正極集電体１２の両面に正極活物質を含む正極活物質層１４が保持された構造を有している。ただし、正極活物質層１４は正極シート１０の幅方向の端辺に沿う一方の側縁（図では下側の側縁部分）には付着されず、正極集電体１２を一定の幅にて露出させた正極活物質層非形成部が形成されている。

【００２９】

負極シート２０も正極シート１０と同様に、長尺シート状の箔状の負極集電体２２の両面に負極活物質を含む負極活物質層２４が保持された構造を有している。ただし、負極活物質層２４は負極シート２０の幅方向の端辺に沿う一方の側縁（図では上側の側縁部分）には付着されず、負極集電体２２を一定の幅にて露出させた負極活物質層非形成部が形成されている。

【００３０】

捲回電極体８０を作製するに際しては、図３に示すように、正極シート１０と負極シート２０とを２枚のセパレータシート４０を介して積層し、シート状電極体８８を作製する。このとき、正極シート１０の正極活物質層非形成部分と負極シート２０の負極活物質層非形成部分とがセパレータシート４０の幅方向の両側からそれぞれはみ出すように、正極シート１０と負極シート２０とを幅方向にややずらして重ね合わせる。このように重ね合わせて作製したシート状電極体８８を捲回することによって捲回電極体８０が作製され得る。

【００３１】

捲回電極体８０の捲回軸方向における中央部分には、捲回コア部分８２（即ち正極シート１０の正極活物質層１４と負極シート２０の負極活物質層２４とセパレータシート４０とが密に積層された部分）が形成される。また、捲回電極体８０の捲回軸方向の両端部には、正極シート１０および負極シート２０の電極活物質層非形成部分がそれぞれ捲回コア部分８２から外方にはみ出ている。かかる正極側はみ出し部分（すなわち正極活物質層１４の非形成部分）８４および負極側はみ出し部分（すなわち負極活物質層２４の非形成部分）８６には、正極リード端子７４および負極リード端子７６がそれぞれ付設されており、上述の正極端子７０および負極端子７２（ここでは容器本体５２が兼ねる。）とそれぞれ電気的に接続される。

【００３２】

かかる捲回電極体８０を構成する構成要素は、セパレータシート４０を除いて、従来のリチウムイオン電池の捲回電極体と同様でよく、特に制限はない。例えば、正極シート１０は、長尺状の正極集電体１２の上にリチウムイオン電池用正極活物質を主成分とする正極活物質層１４が付与されて形成され得る。正極集電体１２にはアルミニウム箔その他の正極に適する金属箔が好適に使用される。正極活物質としては、従来からリチウムイオン電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定することなく使用することができる。ここに開示される技術の好ましい適用対象として、リチウムニッケル酸化物（$LiMn_2O_4$）、リチウムコバルト酸化物（$LiCoO_2$）、リチウムマンガン酸化物（$LiNiO_2$）等の、リチウムと遷移金属元素とを構成金属元素として含む酸化物（リチウム遷移金属酸化物）を主成分とする正極活物質が挙げられる。

【００３３】

負極シート２０は、長尺状の負極集電体２２の上にリチウムイオン電池用負極活物質を主成分とする負極活物質層２４が付与されて形成され得る。負極集電体２２には銅箔その他の負極に適する金属箔が好適に使用される。負極活物質は従来からリチウムイオン電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定することなく使用することができる。好適例として、グラファイトカーボン、アモルファスカーボン等の炭素系材料、リチウム含有遷移金属酸化物や遷移金属窒化物等が挙げられる。

【００３４】

正負極シート１０、２０間に使用される好適なセパレータシート４０としては多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成されたものが挙げられる。例えば、合成樹脂製（例えばポリエ

チレン等のポリオレフィン製）多孔質セパレータシートが好適に使用し得る。

【００３５】

ここで、本実施形態においては、図３に示すように、捲回電極体を構成するセパレータシート４０の表面に多孔層６０が形成されている。多孔層６０は、セパレータシートの長手方向に亘って形成されている。この実施形態では、多孔層６０は、セパレータシートと負極シートとの界面であってセパレータシートの負極シート側の表面４６に形成されている。多孔層６０は、金属化合物粒子とバインダ（結着剤）とから構成され、バインダによって金属化合物粒子間や金属化合物粒子とセパレータシートとの間が結合されている。

【００３６】

捲回電極体内に異物が混入して微小な内部短絡が発生すると、その熱によりセパレータシートが溶融し、内部短絡が拡大する（延いては電池が発熱する）ことが想定され得るが、このようにセパレータシート４０と負極シート２０との界面に多孔層６０を設けることによって、内部短絡の拡大を防いで、電池の発熱を抑制することができる。

【００３７】

多孔層を構成する金属化合物粒子としては、耐熱性があり、かつ電池の使用範囲内で電気化学的に安定であるものが好ましい。好適例として、アルミナ（Al_2O_3）、アルミナ水和物（例えばベーマイト（$Al_2O_3 \cdot H_2O$））、水酸化マグネシウム（$Mg(OH)_2$）、炭酸マグネシウム（$MgCO_3$）、等が例示される。これらの金属化合物材料の一種又は二種以上を用いることができる。中でもアルミナまたはアルミナ水和物はモース硬度が高いため、多孔層の耐久性を向上できる点で好ましい。

【００３８】

上記多孔層に用いられるバインダは、金属化合物粒子を結合するためのものであり、該バインダを構成する材料自体は特に限定されず種々のものを幅広く使用することができる。好適例として、アクリル系樹脂が挙げられる。アクリル系樹脂としては、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、メタアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、ブチルア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。また、アクリル系樹脂は、２種以上の上記モノマーを重合した共重合体であってもよい。さらに、上記単独重合体及び共重合体の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、ポリフッ化ビニリデン、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、等を用いることもできる。

【００３９】

特に限定されるものではないが、上記多孔層全体に占める金属化合物粒子の割合は凡そ９０質量％以上（典型的には９０～９８質量％）であることが好ましく、凡そ９２～９６質量％であることが好ましい。また、多孔層全体に占めるバインダの割合を例えば２～１０質量％とすることができ、凡そ４～８質量％であることが好ましい。

【００４０】

続いて、図４を加えて、本実施形態に係る捲回電極体８０について詳細に説明する。図４は、捲回電極体を構築する前段階であるシート状電極体８８の長手方向に沿う断面の一部を拡大して示す模式的断面図であって、セパレータシート４０と、該セパレータシート４０の表面に設けられた多孔層６０とを示したものである。図中の左側が捲回中心側（巻き始め側）であり、右側が捲回外側（巻き終わり側）である。

【００４１】

図４に示すように、多孔層６０は、セパレータシート４０の長手方向に亘って形成されている。多孔層６０は、金属化合物粒子６１と図示しないバインダとから構成され、バインダによって金属化合物粒子６１間や金属化合物粒子６１とセパレータシート４０との間が結合されている。隣り合う金属化合物粒子６１間には、バインダで結着されていない部位に多数の空孔６３が形成されており、この空孔６３に非水電解液を保持することができる（即ち多孔層に非水電解液を染み込ませることができる）。

【００４２】
また、多孔層６０は、捲回電極体の捲回方向（シート４０の長手方向）において、捲回中心部（捲回中心側に位置する部位）６２が捲回外側部（捲回外側に位置する部位）６４よりも厚い。この実施形態では、多孔層６０は、捲回電極体の捲回外側から捲回中心側に向けて漸次厚くなるように形成されている。そして、該多孔層の捲回方向（長手方向）の一端に設けられた捲回中心部６２の厚み（Ｄ１）が、該多孔層の捲回方向（長手方向）の他端に設けられた捲回外側部６４の厚み（Ｄ２）よりも厚くなっている（Ｄ１＞Ｄ２）。この構成によれば、捲回電極体の捲回中心部に浸透している電解液量が多くなり、捲回中心部の保液性が向上する。

【００４３】
ここで、上記多孔層を形成していない従来のリチウム二次電池では、放電と充電とを連続して繰り返すと、充放電に伴う捲回電極体の膨張収縮によって捲回電極体の捲回中心部に浸透した非水電解液の一部が捲回電極体の外部に押し出される。そのため、捲回中心部の非水電解液の電解液量が必要量を下回り、電解液枯れが生じることがあった。このように捲回中心部に電解液枯れが生じると、当該捲回中心部において充放電時に電極内の電解液量が不足することから、電池全体としての充放電性能が低下する。また、電解液量が相対的に多い部分（即ち捲回外側部分）に電池反応が集中するため当該部分の劣化が促進される。これらの事象は、いずれも充放電サイクルに対するリチウム二次電池の耐久性を低下させる（電池容量を劣化させる）要因になり得る。

【００４４】
これに対し、本実施形態では、セパレータシート４０の表面に多孔層（非水電解液を保持し得る空孔６３を有する層）６０を形成し、かつ、該多孔層６０の捲回中心部６２を捲回外側部６４よりも厚くしている。そのため、捲回電極体の捲回中心部に浸透する電解液量が多くなり、捲回中心部の保液性が向上する。この構成によれば、充放電により捲回電極体が膨張収縮を繰り返した場合でも、捲回中心部から非水電解液が押し出されることによって電解液枯れが生じるのを抑制することができ、捲回中心部の電解液量を適切に保つことができる。このことによって、充放電サイクルに対する耐久性（例えば充放電サイクル後における容量維持率）を向上させることができる。

【００４５】
上記多孔層の捲回中心部６２を捲回外側部６４よりも厚くする構成は、例えば、捲回電極体の捲回方向において、多孔層６０が形成されたシート４０のうち捲回電極体の捲回中心側の端部４２から２０％までに形成された多孔層６０の平均厚みが、捲回電極体の捲回外側の端部４４から２０％までに形成された多孔層６０の平均厚みよりも厚くすることによって実現するとよい。これにより、捲回中心部から非水電解液が押し出されることによって電解液枯れが生じるのをより確実に抑制することができる。

【００４６】
また、捲回中心部６２が捲回外側部６４よりも厚い多孔層は、例えば、多孔層６０を捲回電極体の捲回外側から捲回中心側に向けて漸次厚くなるように形成することによって実現するとよい。これにより、捲回中心部から非水電解液が押し出されることによって電解液枯れが生じるのをより確実に抑制することができる。

【００４７】
また、ここに開示される技術では、多孔層６０は、最も厚い最厚部６６と最も薄い最薄部６８とを有する。この実施形態では、多孔層６０は、該多孔層の捲回方向（長手方向）の一端に設けられた捲回中心部６２に最も厚い最厚部６６を有し、該多孔層の捲回方向（長手方向）の他端に設けられた捲回外側部６４に最も薄い最薄部６８を有する。

【００４８】
好ましくは、最厚部と最薄部との厚みの差が２μｍ～４μｍである。この範囲よりも小さすぎる（典型的には２μｍを下回る）と、捲回中心部の保液効果が低下し、上述したようなサイクル耐久性向上効果が得られない場合がある。また、この範囲よりも大きすぎる（典型的には４μｍを上回る）と、捲回中心部と捲回外側とで極板間距離の差が開きすぎ

るため、電池反応が不均一になり、サイクル耐久性が低下傾向になり得る。最厚部と最薄部の厚み差は概ね２μｍ～４μｍが適当であり、より好ましくは２．５μｍ～４μｍであり、特に好ましくは３μｍ～４μｍである。最薄部６８の厚み（Ｄ２）は特に制限されないが、概ね２μｍ以上（典型的には２μｍ～１０μｍ、例えば４μｍ程度）にすればよい。

【００４９】

また、好ましくは、多孔層の空孔率は４５％～６５％である。この範囲よりも小さすぎる（典型的には４５％を下回る）と、多孔層自体が抵抗成分として働くため、多孔層がない場合よりもサイクル耐久性が低下傾向になり得る。また、この範囲よりも大きすぎる（典型的には６５％を上回る）と、内部短絡時の発熱を十分に抑制できない場合があり得る。空孔率は概ね４５％～６５％が適当であり、より好ましくは５０％～６５％であり、特に好ましくは５０％～６０％である。なお、上記空孔率は、多孔層の空孔を含まない真体積Ｖ１と空孔を含む見掛けの体積Ｖ２とから、下記式（１）により算出するとよい。

空孔率（％）＝［（Ｖ２－Ｖ１）／Ｖ２］×１００　　（１）

ここで、真体積Ｖ１は金属化合物粒子およびバインダの真密度とその配合比とから算出することができる。また、見掛け体積Ｖ２は多孔層の外寸（厚みと面積）から求めることができる。

【００５０】

なお、セパレータシート４０は、該シートのうち捲回電極体の捲回中心側の端部４２から所定の位置４８まで負極シート２０と対向していない（即ち負極シート２０の捲回中心側の端部からはみ出した）巻き捨て部分Ｌを有する。この巻き捨て部分Ｌは、例えば、巻き芯に巻き付けるための余巻き部分としてもよい。この場合、巻き捨て部分Ｌに形成された多孔層６０の厚みは特に制限されない。この実施形態では、負極シートと対向している領域において最厚部６６が捲回電極体のもっとも捲回中心側となるように配置され、巻き捨て部分Ｌに形成された多孔層は、最厚部６６から捲回中心側の端部６５に向けて漸次薄くなるように形成されている。

【００５１】

続いて、上記多孔層の形成方法について説明する。ここに開示される多孔層６０は、例えば、金属化合物粒子、バインダ、その他の多孔層形成成分を適当な溶媒（好ましくは有機系溶媒）に分散した多孔層形成用塗料をセパレータシートの片面または両面（ここでは片面）に帯状に塗布し、乾燥させることにより形成され得る。

【００５２】

上記多孔層形成用塗料に用いられる溶媒としては、Ｎ‐メチルピロリドン（ＮＭＰ）、ピロリドン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクサヘキサノン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、等の有機系溶媒またはこれらの２種以上の組み合わせが挙げられる。あるいは、水または水を主体とする混合溶媒であってもよい。かかる混合溶媒を構成する水以外の溶媒としては、水と均一に混合し得る有機溶媒（低級アルコール、低級ケトン等）の一種または二種以上を適宜選択して用いることができる。

【００５３】

このような多孔層形成用塗料をセパレータシートの表面に塗布する操作（工程）は特に限定されず、種々のものを幅広く使用することができる。例えば、適当な塗工装置を使用して上記セパレータシートに所定量の多孔層形成用塗料を塗布することにより形成され得る。

【００５４】

セパレータシートに多孔層形成用塗料を塗布する装置としては、例えば図５のような塗工装置２００が挙げられる。この塗工装置２００では、セパレータシート４０をバックアップロール２２０の回転により搬送しつつ、バックアップロール２２０と塗布手段２３０との隙間を通過させ、搬送中のセパレータシートの長手方向に亘って塗布手段２３０から多孔層形成用塗料２４０を塗布する。そして、乾燥炉２５０を通して多孔層形成用塗料２

４０中の溶媒（例えばＮＭＰ）を揮発させ、多孔層６０を形成する。

【００５５】

この実施形態では、塗工装置２００はグラビア塗工装置であり、塗布手段２３０はグラビアロールである。この場合、グラビアロール２３０の表面凹凸に付着した多孔層形成用塗料２４０は、図示しないブレードで掻き落された後、該グラビアロール２３０の回転と同じ方向に回転するバックアップロール２２０とともに走行するセパレータシート４０の表面に転写され、塗布される。

【００５６】

ここで、本実施形態においては、シートの長手方向に厚みが異なる多孔層６０を形成することが重要である。かかる多孔層６０は、例えば、走行中のセパレータシート４０の表面に、該シート４０の走行速度を変化させながら多孔層形成用塗料を塗布することにより形成され得る。一般に、塗布手段２３０からの供給量が同じであれば、シートの走行速度が相対的に下がるほど多孔層形成用塗料は厚塗りとなる。したがって、多孔層形成用塗料をシートの走行速度を変化させながら塗布することによって、シートの長手方向に厚みが異なる多孔層を形成することができる。この実施形態では、多孔層形成用塗料をシートの走行速度を漸次変化させながら塗布する。これにより、シートの長手方向に連続的に厚みが異なる多孔層を形成することができる。

【００５７】

また、この実施形態では、塗布手段としてグラビアロール２３０を使用する。この場合、多孔層形成用塗料をグラビアロール２３０の回転速度を変化させながら塗布してもよい。一般に、シート４０の走行速度が同じであれば、グラビアロール２３０の回転速度が相対的に上がるほど多孔層形成用塗料は厚塗りとなる。したがって、多孔層形成用塗料をグラビアロールの回転速度を変化させながら塗布することによって、シートの長手方向に厚みが異なる多孔層を形成することができる。この実施形態では、多孔層形成用塗料をグラビアロールの回転速度を漸次変化させながら塗布する。これにより、シートの長手方向に連続的に厚みが異なる多孔層を形成することができる。

【００５８】

また、この実施形態では、図６に示すように、走行中のシート４０の表面に複数の電池分に相当する多孔層６０を連続して形成する。本構成によれば、多孔層形成用塗料をシートの走行速度（およびグラビアロールの回転速度）を変化させながら塗布するので、シートの長手方向に厚みが異なる多孔層６０を走行中のシート４０の表面に連続して形成することができる。

【００５９】

このようにして、セパレータシート４０の表面に厚みが異なる多孔層６０を形成したら、次いで、電池１個分に相当する長さにセパレータシート４０を切断する。そして、正極シート１０と負極シート２０とを２枚のセパレータシート４０を介して捲回することによって捲回電極体８０を構築する。

【００６０】

具体的には、まず、正極シート１０と負極シート２０とを２枚のセパレータシート４０を介して積層することによりシート状電極体８８（図３）を作製する。その際、セパレータシート４０の表面に形成された多孔層６０（但し、巻き捨て部分Ｌ（図４）に形成された多孔層は除く。）と負極シート２０とが対向するように配置するとよい。そして、シート状電極体８８を捲回することにより捲回電極体８０を構築する。その際、負極シート２０と対向している領域において最厚部６６が捲回電極体のもっとも捲回中心側となるように捲回するとよい。このようにして、本実施形態に係る捲回電極体８０の構築が完了する。

【００６１】

その後、図１及び図２に示すように、かかる構成の捲回電極体８０を容器本体５２に収容し、その容器本体５２内に適当な非水電解液を配置（注液）する。容器本体５２内に上記捲回電極体８０と共に収容される非水電解液としては、従来のリチウム二次電池に用い

られる非水電解液と同様のものを特に限定なく使用することができる。かかる非水電解液は、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。上記非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（ＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）等を用いることができる。また、上記支持塩としては、例えば、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiClO_4$等のリチウム塩を好ましく用いることができる。例えば、ＥＣとＥＭＣとＤＭＣとを３：４：３の体積比で含む混合溶媒に支持塩としての$LiPF_6$を約１ｍｏｌ／リットルの濃度で含有させた非水電解液を好ましく用いることができる。

【００６２】

上記非水電解液を捲回電極体８０とともに容器本体５２に収容し、容器本体５２の開口部を蓋体５４で封止することにより、本実施形態に係るリチウム二次電池１００の構築（組み立て）が完成する。なお、容器本体５２の封止プロセスや電解液の配置（注液）プロセスは、従来のリチウム二次電池の製造で行われている手法と同様にして行うことができる。その後、該電池のコンディショニング（初期充放電）を行う。必要に応じてガス抜きや品質検査等の工程を行ってもよい。

【００６３】

以下、本発明に関する試験例を説明するが、本発明を以下の試験例に示すものに限定することを意図したものではない。

【００６４】

＜試験例１：多孔層形成用塗料の作製＞

金属化合物粒子としての平均粒径０．７μｍのアルミナ粉末と、バインダとしてのアクリル樹脂を含むバインダ溶液とを使用し、アルミナ粉末とバインダとの質量比が９５：５となり固形分濃度が約４０質量％となるようにＮＭＰ中で混合した。該混合物を高速攪拌分散機（クレアミックス：Ｍテクニック社製）で１５０００ｒｐｍ、５分間、予備混練し、次いで、２００００ｒｐｍ、１５分間、本混練することにより、多孔層形成用塗料を調製した。

【００６５】

＜試験例２：多孔層の形成＞

上記試験例１で作製した各種の多孔層形成用塗料を長尺状のセパレータシート４０（厚み２０μｍ、ポリプロピレン（ＰＰ）－ポリエチレン（ＰＥ）－ポリプロピレン（ＰＰ）の３層構造を使用した。）の片面にグラビアロール（キスリバース方式）により帯状に塗布して乾燥することにより、多孔層６０を形成した。その際、セパレータシートの走行速度Ａに対するグラビアロールの回転速度Ｂの比率（速比＝Ａ／Ｂ）を１．１～１．５で漸次変化させながら多孔層形成用塗料を塗布することによって、シートの長手方向に厚みが異なる５種類の多孔層６０を形成した（サンプル１～５）。最厚部の厚みＤ１、最薄部の厚みＤ２、厚み差ｄをそれぞれ表１に示す。

【００６６】

【表１】

TABLE.1

	空孔率	最薄部 D1	最厚部 D2	最薄部と最厚部の厚み差 d	初期容量	耐久特性 容量維持率	セパレータ	安全性 異物内部短絡試験
	[%]	[μm]	[μm]	[μm]	[mAh]	[%]		
サンプル1	55	4	5	1	829.7	74	PP/PE/PP	0/5
サンプル2	55	4	6	2	832.1	80	PP/PE/PP	0/5
サンプル3	55	4	7	3	830.6	83	PP/PE/PP	0/5
サンプル4	55	4	8	4	830.7	85	PP/PE/PP	0/5
サンプル5	55	4	9	5	831.0	70	PP/PE/PP	0/5
サンプル6	65	4	7	3	831.3	85	PP/PE/PP	0/5
サンプル7	45	4	7	3	831.8	80	PP/PE/PP	0/5
サンプル8	40	4	7	3	831.0	50	PP/PE/PP	0/5
サンプル9	68	4	7	3	829.6	88	PP/PE/PP	1/5
サンプル10	55	4	6	2	830.2	82	PE単層	0/5
サンプル11	55	4	7	3	832.5	86	PE単層	0/5
サンプル12	55	4	8	4	830.2	86	PE単層	0/5
サンプル13	55	4	4	0	830.0	74	PP/PE/PP	0/5
サンプル14	多孔層なし	ー	ー	ー	832.3	71	PP/PE/PP	3/5

【００６７】

また、本試験例では、多孔層形成用塗料の乾燥条件（乾燥速度）を変えることによって、空孔率が異なる４種類の多孔層６０を形成した（サンプル６～９）。上記空孔率は、多孔層の空孔を含まない真体積Ｖ１と空孔を含む見掛けの体積Ｖ２とから前述した式（１）を用いて算出した。さらに、本試験例では、セパレータの種類をポリエチレン（ＰＥ）の単層構造に変更して３種類の多孔層６０を形成した（サンプル１０～１２）。また、比較のために、厚み差ｄを０μｍにした（即ち長手方向の厚みが一定である）多孔層を形成した（サンプル１３）。

【００６８】

＜試験例３：リチウム二次電池の作製＞

上記試験例２で作製した各種の多孔層６０が設けられたセパレータシート４０を用いてリチウム二次電池を作製した。リチウム二次電池の作製は、以下のようにして行った。

【００６９】

正極活物質としての平均粒径５μｍのニッケルコバルトマンガン酸リチウム（$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$）粉末と、導電材としてのアセチレンブラック（ＡＢ）と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、これらの材料の質量比が８５：１０：５となるようにＮＭＰ中で混合して、正極活物質層形成用ペーストを調製した。この正極活物質層形成用ペーストを厚み１５μｍの長尺シート状のアルミニウム箔（正極集電体１２）の両面に帯状に塗布して乾燥することにより、正極集電体１２の両面に正極活物質層１４が設けられた正極シート１０を作製した。正極活物質層形成用ペーストの塗布量は、両面合わせて約１６．８ｍｇ／ｃｍ^2（固形分基準）となるように調節した。

【００７０】

また、負極活物質としての平均粒径１０μｍ黒鉛粉末と、バインダとしてのスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）と、増粘剤としての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となるように水中で混合して、負極活物質層形成用ペーストを調製した。この負極活物質層形成用ペーストを厚み１０μｍの長尺シート状の銅箔（負極集電体２２）の両面に帯状に塗布して乾燥することにより、負極集電体２２の両面に負極活物質層２４が設けられた負極シート２０を作製した。負極活物質層形成用ペーストの塗布量は、両面合わせて約９．２ｍｇ／ｃｍ^2（固形分基準）となるように調節した。

【００７１】

そして、正極シート１０及び負極シート２０を２枚のセパレータシート４０を介して捲回することによって捲回電極体８０を作製した。その際、セパレータシート表面の多孔層６０と負極シート２０とが対向するように配置し、多孔層６０の最厚部６６が捲回電極体の捲回中心側に位置するように捲回した。このようにして得られた捲回電極体８０を非水電解液とともに円筒形の電池容器５０に収容し、電池容器５０の開口部を気密に封口した。非水電解液としてはエチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とジメチルカーボネート（ＤＭＣ）とを１：１：１の体積比で含む混合溶媒に支持塩としてのＬｉＰＦ$_6$を約１ｍｏｌ／リットルの濃度で含有させた非水電解液を使用した。このようにしてリチウム二次電池１００を組み立てた。その後、常法により初期充放電処理（コンディショニング）を行って試験用のリチウム二次電池を得た。また、比較のために、表面に多孔層が形成されていないセパレータシートを用いてリチウム二次電池を構築した（サンプル１４）。

【００７２】

＜試験例４：充放電サイクル試験＞

上記試験例３で作製した各種のリチウム二次電池のそれぞれに対し、充放電サイクル試験を行った。具体的には、２５℃において、２Ｃの電流で４．１Ｖまで定電流方式で充電を行い、さらに１／２０Ｃの電流で４．１Ｖの定電圧方式で充電し、１分間の休止後、２Ｃの電流で３Ｖになるまで定電流方式で放電を行う充放電サイクルを１０００回連続して繰り返した。そして、上記充放電サイクル試験前における初期の容量と、上記充放電サイクル試験後における放電容量とから、充放電サイクル試験後の容量維持率（＝［充放電サイクル試験後の放電容量／充放電サイクル試験前の初期容量］×１００）を算出した。その結果を表１の該当箇所に示す。

【００７３】

表１から明らかなように、多孔層に厚み差を設けたサンプル１～１２のリチウム二次電池は、厚み差を０μｍにしたサンプル１３の電池や、多孔層を形成していないサンプル１４の電池に比べて、容量維持率が増大傾向を示し、サイクル耐久性に優れた電池であることが確かめられた。

特に限定されるものではないが、ここで供試した電池の場合、サンプル１～５の比較から、最厚部と最薄部の厚み差ｄを２μｍ～４μｍにすることによって、８０％以上という極めて高い容量維持率を達成できた。また、サンプル３及び６～９の比較から、多孔層の空孔率を４５％以上にすることによって、８０％以上という極めて高い容量維持率を達成できた。さらに、サンプル２～４及び１０～１２の比較から、セパレータシートの材質に関係なく、サイクル耐久性を向上できることが確認できた。

【００７４】

＜試験例５：異物内部短絡試験＞

上記試験例３で作製した各種のリチウム二次電池を５個ずつ作製し、それぞれの電池に対し、異物内部短絡試験を実施した。異物内部短絡試験は、高さ０．２ｍｍ×幅０．１ｍｍで各辺１ｍｍのＬ字形のニッケル小片を用いてＪＩＳＣ８７１４に準じて行った。そして、異常発熱に至ったＮＧ品の数を評価した。結果を表１の該当箇所に示す。

【００７５】

表１に示すように、多孔層を形成したサンプル１～１３のリチウム二次電池は、多孔層を形成していないサンプル１４の電池に比べて、異常発熱に至る電池が明らかに少なく、安全性に優れた電池であることが確認できた。特に限定されるものではないが、ここで供

試した電池の場合、サンプル３及び６～９の比較から、多孔層の空孔率を６５％以下にすることによって、より安全性に優れた電池を実現できることが確かめられた。

【００７６】

以上、本発明を好適な実施形態により説明してきたが、こうした記述は限定事項ではなく、勿論、種々の改変が可能である。

【００７７】

例えば、ここで開示される多孔層は、セパレータシートと負極シートとの界面であってセパレータシートの負極シート側の表面に形成されているが、これに限定されない。多孔層は、セパレータシートの正極シート側の表面に形成してもよいし、正極シートの表面に形成してもよいし、負極シートの表面に形成してもよい。

【００７８】

また、ここで開示される多孔層は、捲回電極体の捲回外側から捲回中心側に向けて漸次厚くなるように形成されているが、これに限定されない。例えば、段階的に厚みが異なる段差状の多孔層を形成することも可能である。

【００７９】

なお、ここで開示される多孔層がセパレータシートの表面に設けられた構成が採用される限りにおいて、構築されるリチウム二次電池の形状（外形やサイズ）には特に制限はない。外装がラミネートフィルム等で構成される薄型シートタイプであってもよく、電池外装ケースが円筒形状や直方体形状の電池でもよく、或いは小型のボタン形状であってもよい。

【００８０】

なお、ここに開示されるいずれかのリチウム二次電池１００は、車両に搭載される電池として適した性能（例えば高出力が得られること）を備え、特にハイレート充放電に対する耐久性に優れたものであり得る。したがって本発明によると、図７に示すように、ここに開示されるいずれかのリチウム二次電池１００を備えた車両１が提供される。特に、該リチウム二次電池１００を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として備える車両１（例えば自動車）が提供される。

【００８１】

また、ここに開示される技術の好ましい適用対象として、５０Ａ以上（例えば５０Ａ～２５０Ａ）、さらには１００Ａ以上（例えば１００Ａ～２００Ａ）のハイレート放電を含む充放電サイクルで使用され得ることが想定されるリチウム二次電池１００；理論容量が１Ａｈ以上（さらには３Ａｈ以上）の大容量タイプであって２Ｃ以上（例えば２Ｃ～５０Ｃ）さらには１０Ｃ以上（例えば１０Ｃ～４０Ｃ）のハイレート充放電を含む充放電サイクルで使用されることが想定されるリチウム二次電池；等が例示される。

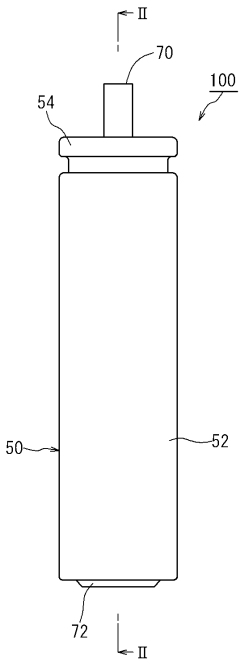
【産業上の利用可能性】

【００８２】

本発明の構成によれば、充放電サイクルに対する耐久性が高められたリチウム二次電池を提供することができる。

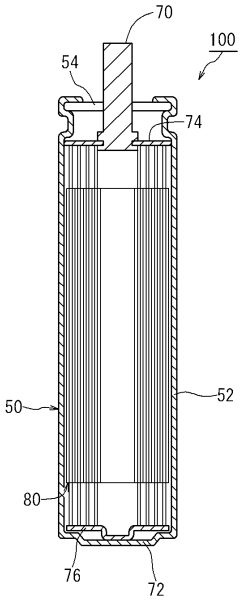
【図１】

FIG. 1



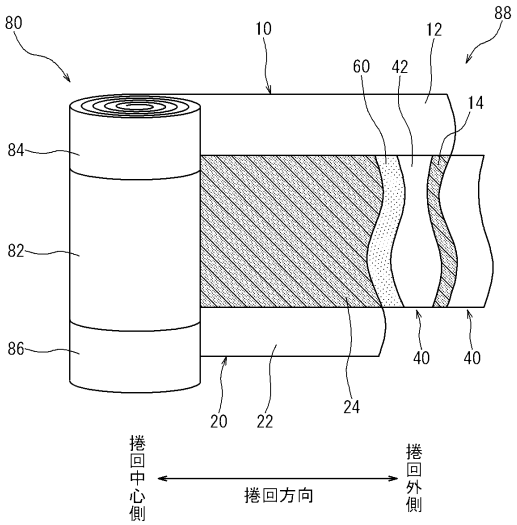
【図２】

FIG. 2



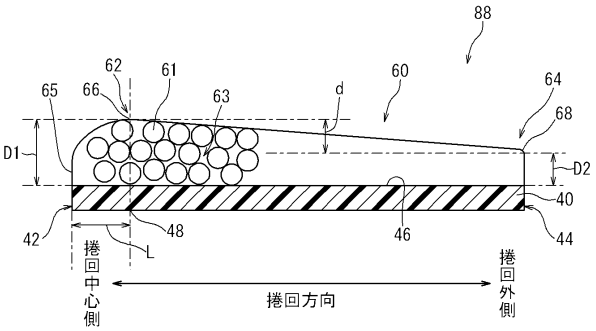
【図３】

FIG. 3



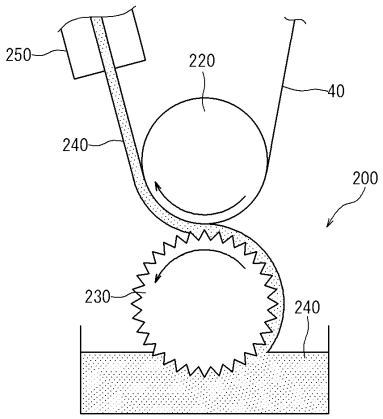
【図４】

FIG. 4



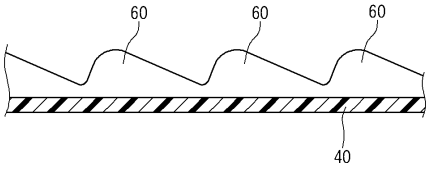
【図５】

FIG. 5



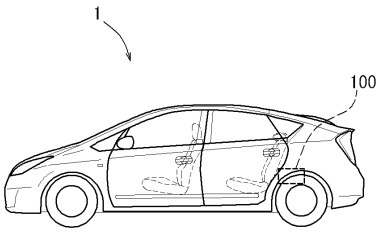
【図６】

FIG. 6



【図７】

FIG. 7



フロントページの続き

(72)発明者　島村　治成
日本国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　原　和秀

(56)参考文献　特開昭５６－０３２６７４（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１９０８１４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２５５８４７（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０５６６８１（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０７８９９４（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０９３３７５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００５／１１７１６９（WO，Ａ１）
特開２００６－３１３７３７（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－０５３２０６（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１５９３８５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　１０／０５８７
Ｈ０１Ｍ　２／１６
Ｈ０１Ｍ　４／１３
Ｈ０１Ｍ　４／１３９
Ｈ０１Ｍ　１０／０５２