(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5262323号
(P5262323)
(45)発行日　平成25年8月14日(2013.8.14)　(24)登録日　平成25年5月10日(2013.5.10)

(51)Int.Cl.　F I
H01M 4/133 (2010.01)　H01M 4/133
H01M 4/1393 (2010.01)　H01M 4/1393

請求項の数 3　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願2008-152469 (P2008-152469)
(22)出願日　平成20年6月11日 (2008.6.11)
(65)公開番号　特開2009-301765 (P2009-301765A)
(43)公開日　平成21年12月24日 (2009.12.24)
審査請求日　平成21年5月26日 (2009.5.26)

前置審査

(73)特許権者　000002185
ソニー株式会社
東京都港区港南１丁目７番１号
(74)代理人　100082762
弁理士　杉浦　正知
(74)代理人　100123973
弁理士　杉浦　拓真
(72)発明者　只野　純一
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下１番地の１　ソニーエナジー・デバイス株式会社内

審査官　山下　裕久

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多孔性保護膜付き負極、及び多孔性保護膜付き負極の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
集電体に活物質層を形成して成る負極と、
上記活物質層の表面に設けられ、微粒子、結着剤、界面活性剤及び増粘剤を含有する多孔性保護膜と、
を有し、
上記活物質層は、炭素材料からなり、
上記界面活性剤は、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸リチウム及びヘキサメタリン酸ナトリウムから成る群より選ばれた少なくとも１種を含み、
上記多孔性保護膜の厚さが、０．１～２００μｍである多孔性保護膜付き負極。
【請求項２】
微粒子、結着剤、界面活性剤、増粘剤及び溶媒を混合して多孔性保護膜形成用スラリーを調製する工程と、
集電体に活物質層を形成して成る負極上に、上記多孔性保護膜形成用スラリーを塗布し、乾燥することにより、多孔性保護膜を形成する工程と、
を含み、
上記活物質層は、炭素材料からなり、
上記界面活性剤は、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸リチウム及びヘキサメタリン酸ナトリウムから成る群より選ばれた少なくとも１種を含み、
上記多孔性保護膜の厚さが、０．１～２００μｍである多孔性保護膜付き負極の製造方

法。
【請求項３】
上記増粘剤の濃度が、０．１～２．０質量％である請求項２記載の多孔性保護膜付き負極の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、多孔性保護膜付き負極、及び多孔性保護膜付き負極の製造方法に関する。詳しくは、集電体に活物質層を形成して成る負極と、該活物質層の表面に設けられる、微粒子、結着剤、界面活性剤及び増粘剤を含有する多孔性保護膜とを有する多孔性保護膜付き負極、及び多孔性保護膜付き負極の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、このような電子機器に使用される電池に対しても高エネルギー密度化が強く要求されるようになっている。
従来、このような電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等の水系電解液二次電池が用いられている。
これらの二次電池は、放電電圧が低く、エネルギー密度が高い二次電池を得るという点では不十分である。
【０００３】
そこで、最近、ニッケル・カドミウム電池等に代わる二次電池として、非水電解液二次電池の研究・開発が盛んに行われている。
上記非水電解液二次電池としては、例えば負極活物質として炭素材料を用い、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物を用い、非水電解液として非水溶媒にリチウム塩を溶解して成るものを用いるものがある。
【０００４】
この二次電池は、電池電圧が高く、自己放電も少ないといった長所を有し、高いエネルギー密度を実現できる。上記炭素材料やリチウム複合酸化物を実際に活物質として用いるには、これらを平均粒径５～５０μｍの粉末とし、結着剤と共に溶媒に分散させて負極合剤スラリー、正極合剤スラリーをそれぞれ調製する。そして、各スラリーを各集電体となる金属箔に塗布し、負極活物質層、正極活物質層を形成する。集電体に負極活物質層、正極活物質層をそれぞれ形成して成る負極、正極を、その間にセパレータを介して互いを隔離し、その状態で電池缶内に収納する。
【０００５】
ここで、上述のような非水電解液二次電池において注意すべき点は、これに用いられる非水電解液の電導度が水系電解液に比べると２桁位小さいことにある。
したがって、十分な電池性能を得るには、電池の構造をできるだけ電解質が移動し易いものとすることが必要となる。
このため、上記非水電解液二次電池では、正極と負極とを隔離するためのセパレータとして、厚さ１０～５０μｍ程度の非常に薄いセパレータが使用されている。
【０００６】
上述したように非水電解液二次電池では、電極は集電体上に粉末の活物質を含んだ合剤スラリーを塗布して活物質層を形成することで作製され、その後、電池缶内に収納される。
このとき、活物質層が形成された電極は、電池缶内に収納されるまでの間には、電極とセパレータとの積層工程や所定の電極形状に裁断する裁断工程等、各種工程を通過する。
【０００７】
しかし、積層工程や裁断工程における電極原反の走行に際しては、活物質層がガイドローラ等と接触することによって活物質層から活物質が脱落し、脱落した活物質の一部が電

極の表面に再び付着するといった不都合が生じている。また、電池缶内に電極を収納する工程においては、微小な金属粒子が電池内に混入するといった不都合が生じている。更に、電極表面に再付着した脱落活物質や電池内に混入した微小金属粒子は粒径が５～２００μｍとセパレータの厚みと同等かそれ以上であるため、組み立てられた電池内でセパレータを貫通し物理的な内部ショートを引き起こすという問題が生じている。

【０００８】

そこで、上記問題を解決するために、負極活物質層又は正極活物質層の何れかの表面に、結着剤と微粒子とを含む微粒子スラリーを塗布・乾燥させて成る多孔性保護膜を設けることが提案されている（特許文献１参照。）。

また、従来、この多孔性保護膜の透気度は６８０秒／１００ｍｌ程度に選ばれる。

【０００９】

【特許文献１】特開平７－２２０７５９号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

しかしながら、上記特許文献１に記載の非水電解液二次電池においては、安全性やサイクル特性が十分なものではない。

【００１１】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、優れた安全性と放電容量維持率を実現し得る多孔性保護膜付き負極、及び多孔性保護膜付き負極の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明者は、上記目的を達成すべく、鋭意検討を行った。その結果、微粒子、結着剤、界面活性剤及び増粘剤を含有する多孔性保護膜形成用スラリーを用いて、電極の表面に多孔性保護膜を形成することなどにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【００１３】

即ち、本発明の多孔性保護膜付き負極は、

集電体に活物質層を形成して成る負極と、

活物質層の表面に設けられ、微粒子、結着剤、界面活性剤及び増粘剤を含有する多孔性保護膜と、

を有し、

活物質層は、炭素材料からなり、

界面活性剤は、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸リチウム及びヘキサメタリン酸ナトリウムから成る群より選ばれた少なくとも１種を含み、

多孔性保護膜の厚さが、０．１～２００μｍである。

【００１５】

更に、本発明の多孔性保護膜付き負極の製造方法は、

微粒子、結着剤、界面活性剤、増粘剤及び溶媒を混合して多孔性保護膜形成用スラリーを調製する工程と、

集電体に活物質層を形成して成る負極上に、多孔性保護膜形成用スラリーを塗布し、乾燥することにより、多孔性保護膜を形成する工程と、

を含み、

活物質層は、炭素材料からなり、

界面活性剤は、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸リチウム及びヘキサメタリン酸ナトリウムから成る群より選ばれた少なくとも１種を含み、

多孔性保護膜の厚さが、０．１～２００μｍである。

【発明の効果】

【００１６】

本発明によれば、微粒子、結着剤、界面活性剤及び増粘剤を含有する多孔性保護膜形成用スラリーを用いて、電極の表面に多孔性保護膜を形成することなどとしたため、優れた安全性と放電容量維持率を実現し得る多孔性保護膜付き電極を提供することができる。

また、優れた安全性と放電容量維持率を実現し得る非水電解質二次電池を提供することができる。

更に、優れた安全性と放電容量維持率を実現し得る多孔性保護膜付き電極の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１７】

以下、本発明の若干の実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、以下の実施形態の全図においては、同一または対応する部分には同一の符号を付す。

【００１８】

（１）第１の実施形態

（１－１）非水電解質二次電池の構成

図１は、本発明の第１の実施形態におけ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。なお、この非水電解質二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものである。

同図に示すように、この非水電解質二次電池は、外装部材の一部であって、ほぼ中空円柱状の電池缶３１の内部に、巻回電極体２０を有している。巻回電極体２０は、負極２１と正極２２とがセパレータ２４を介して対向して位置し、巻回されているものである。

なお、セパレータ２４は、非水電解質の一例である非水電解液を含有している。また、巻回電極体２０と非水電解質を合わせたものを電池素子２０Ａということにする。

【００１９】

電池缶３１は、例えばニッケル（Ｎｉ）のめっきが施された鉄（Ｆｅ）により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶３１の内部には、巻回電極体２０を挟むように巻回周面に対して垂直に一対の絶縁板１１が配置されている。

【００２０】

また、電池缶３１の開放端部には、外装部材の一部を構成する電池蓋３２と、この電池蓋３２の内側に設けられた安全弁機構１２及び熱感抵抗素子（Ｐｏｓｉｔｉｖｅ Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ Ｃｏｅｆｆｉｃｉｅｎｔ；ＰＴＣ素子）１３とが、封口ガスケット１４を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶３１の内部は密閉されている。電池蓋３２は、例えば電池缶３１と同様の材料により構成されている。安全弁機構１２は、熱感抵抗素子１３を介して電池蓋３２と電気的に接続されており、内部短絡又は外部からの加熱等により電池内部の圧力が一定以上となった場合に、ディスク板１２Ａが反転して電池蓋３２と巻回電極体２０との電気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子１３は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。封口ガスケット１４は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【００２１】

巻回電極体２０は、例えば、センターピン１５を中心に巻回されている。巻回電極体２０の負極２１にはニッケルなどより成る負極リード１６が接続されており、正極２２にはアルミニウムなどより成る正極リード１７が接続されている。負極リード１６は電池缶３１に溶接され電気的に接続されており、正極リード１７は安全弁機構１２に溶接されることにより電池蓋３２と電気的に接続されている。

【００２２】

図２は、図１に示した巻回電極体２０の一部を拡大して示すものである。

以下、図２を参照しながら、二次電池を構成する負極２１、正極２２、セパレータ２４、非水電解質について順次説明する。

【００２３】

（負極）
負極２１は、例えば、対向する一対の面を有する負極集電体２１Ａの両面に負極活物質層２１Ｂが設けられた構造を有している。また、負極活物質層２１Ｂの表面には、多孔性保護膜２１Ｃが設けられている。
なお、図示はしないが、負極集電体２１Ａの片面のみに負極活物質層２１Ｂを設けるようにしてもよい。
【００２４】
負極集電体２１Ａは、例えば、銅箔等の金属箔により構成されている。負極活物質層２１Ｂは、負極活物質として、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な負極材料のいずれか１種又は２種以上を含んで構成されており、必要に応じてポリフッ化ビニリデン等の結着剤を含んでいてもよい。また、結着剤として、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）等のゴム系結着剤を用いるようにしてもよい。
【００２５】
なお、この二次電池では、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な負極材料の電気化学当量が、正極２２の電気化学当量よりも大きくなっており、充電の途中において負極２１にリチウム金属が析出しないようになっている。
【００２６】
負極活物質としては、例えば、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料、結晶質、非結晶質金属酸化物等が用いられる。炭素材料としては、コークスやガラス状炭素等の難黒鉛化性炭素材料、結晶構造が発達した高結晶性炭素材料の黒鉛類等が挙げられる。具体的には、熱分解炭素類、コークス類、（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト、ガラス状炭素類、高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適切な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等が挙げられる。
【００２７】
また、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な負極材料としては、リチウムを吸蔵及び放出することが可能であり、金属元素及び半金属元素のうちの少なくとも１種を構成元素として含む材料が挙げられる。このような材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができる。特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるのでより好ましい。この負極材料は金属元素又は半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、また、これらの１種又は２種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。
なお、本発明において、合金には２種以上の金属元素から成るものに加えて、１種以上の金属元素と１種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物又はそれらのうちの２種以上が共存するものがある。
【００２８】
この負極材料を構成する金属元素又は半金属元素としては、例えば、マグネシウム（Ｍｇ）、ホウ素（Ｂ）、アルミニウム（Ａｌ）、ガリウム（Ｇａ）、インジウム（Ｉｎ）、ケイ素（Ｓｉ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、スズ（Ｓｎ）、鉛（Ｐｂ）、ビスマス（Ｂｉ）、カドミウム（Ｃｄ）、銀（Ａｇ）、亜鉛（Ｚｎ）、ハフニウム（Ｈｆ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、イットリウム（Ｙ）、パラジウム（Ｐｄ）、白金（Ｐｔ）等が挙げられる。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。
【００２９】
中でも、この負極材料としては、短周期型周期表における４Ｂ族の金属元素又は半金属元素を構成元素として含むものが好ましく、特に好ましいのはケイ素（Ｓｉ）及びスズ（Ｓｎ）の少なくとも一方を構成元素として含むものである。ケイ素（Ｓｉ）及びスズ（Ｓｎ）は、リチウム（Ｌｉ）を吸蔵及び放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。
【００３０】

スズ（Ｓｎ）の合金としては、例えば、スズ（Ｓｎ）以外の第２の構成元素として、ケイ素（Ｓｉ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）、亜鉛（Ｚｎ）、インジウム（Ｉｎ）、銀（Ａｇ）、チタン（Ｔｉ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、ビスマス（Ｂｉ）、アンチモン（Ｓｂ）、及びクロム（Ｃｒ）から成る群のうちの少なくとも１種を含むものが挙げられる。

ケイ素（Ｓｉ）の合金としては、例えば、ケイ素（Ｓｉ）以外の第２の構成元素として、スズ（Ｓｎ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）、亜鉛（Ｚｎ）、インジウム（Ｉｎ）、銀（Ａｇ）、チタン（Ｔｉ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、ビスマス（Ｂｉ）、アンチモン（Ｓｂ）及びクロム（Ｃｒ）から成る群のうちの少なくとも１種を含むものが挙げられる。

【００３１】

スズ（Ｓｎ）の化合物又はケイ素（Ｓｉ）の化合物としては、例えば、酸素（Ｏ）又は炭素（Ｃ）を含むものが挙げられ、スズ（Ｓｎ）又はケイ素（Ｓｉ）に加えて、上述した第２の構成元素を含んでいてもよい。

【００３２】

リチウムを吸蔵及び放出することが可能な負極材料としては、更に、他の金属化合物又は高分子材料が挙げられる。他の金属化合物としては、MnO_2、V_2O_5、V_6O_{13}等の酸化物、ＮｉＳ、ＭｏＳ等の硫化物、又はLiN_3等のリチウム窒化物が挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール等が挙げられる。

【００３３】

多孔性保護膜２１Ｃは、微粒子、結着剤、界面活性剤及び増粘剤を含んでいる。

多孔性保護膜は、微粒子１００重量部当たり増粘剤を好ましくは１～１００重量部の割合で含むものであり、より好ましくは１～２０重量部の割合で含むものである。

増粘剤の含有量が１重量部未満の場合には、十分な放電容量維持率を確保できないことがあり、増粘剤の含有量が１００重量部を超える場合にも十分な放電容量維持率を確保できないことがある。

【００３４】

微粒子としては、物理的、化学的内部ショートを防止する観点から、絶縁性微粒子を好適に用いることができる。また、微粒子としては、非水電解質の存在下で用いられ、非水溶媒に不溶であることが更に望ましいという観点から、金属酸化物を含むないしは金属酸化物から成る微粒子を好適に用いることができる。

このような金属酸化物としては、例えばアルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。中でも、アルミナを用いることが好ましい。

【００３５】

微粒子の粒径は、例えば０．１～５０μｍの範囲であれば差し支えないが、０．１～１．０μｍであることが好ましい。微粒子の粒径を０．１～１．０μｍにすると以下の（１）～（４）の効果を得ることができるからである。

（１）多孔性保護膜に対する非水電解液の浸透性を良好にすることができる。

（２）多孔性保護膜を適切な厚さにできるので、物理的な内部ショートの発生を抑制し安全性を向上することができる。

（３）電池の放電容量維持率低下の抑制が可能である。

（４）透気度が３～６００秒／１００ｍｌである多孔性保護膜を得やすい。

【００３６】

結着剤としては、耐非水電解液性を有するものであることが望ましく、特に限定されるものではないが、例えば、フッ素系樹脂、ゴム系樹脂等を挙げることができる。これらは単独で又は混合して用いることができ、これらの混合系の樹脂を用いることが好ましい。混合系の樹脂を用いると、柔軟性があり、且つ強度が高い多孔性保護膜の形成が可能である。

【００３７】

フッ素系樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）などを挙げることができる。ゴム系樹脂としては、例えば、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、アクリルゴム、ブタジエンゴムなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

【００３８】

フッ素系樹脂Ａとゴム系樹脂Ｂとの質量比Ａ：Ｂが、１：９～９：１であることが好ましい。フッ素系樹脂の比率が上記比率より小さくなると、多孔性保護膜の強度を十分に保つことができず電池内に異物が混入した場合、物理ショートに対する耐性が低下する可能性がある。また、フッ素系樹脂の比率が上記比率より大きくなると、多孔性保護膜の柔軟性が失われ、電極原反の走行時に、活物質層から活物質が脱落し、脱落した活物質の一部が電極の表面に再び付着した場合、物理的な内部ショートを引き起こす可能性がある。

【００３９】

界面活性剤としては、例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸リチウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等を好適に用いることができる。これらは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

【００４０】

増粘剤としては、多孔性保護膜形成用スラリーの溶媒に溶けるものであれば、特に限定されるものではない。電池特性への影響を考慮すると、例えば、ヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

【００４１】

図３は、図１に示した負極２１の一部を拡大して示すものである。負極２１の負極活物質２１１を含む負極活物質層２１Ｂの表面には、微粒子２１２を含む多孔性保護膜２１Ｃが設けられている。

多孔性保護膜としては、例えば、微粒子を結着剤、界面活性剤及び増粘剤と共に溶媒に分散させて成る多孔性保護膜形成用スラリーを調製し、この多孔性保護膜形成用スラリーを負極活物質層上に塗布して成るコーティング膜を用いることができる。

保護膜として多孔性のものを用いるのは、電極本来の機能、即ち電解液中の電解質イオンとの反応が損なわれないようにするためである。

【００４２】

多孔性保護膜の透気度は、好ましくは３～６００秒／１００ｍｌであり、より好ましくは１０～１００秒／１００ｍｌである。

なお、図示しないが、多孔性保護膜が正極活物質層の表面にのみ設けられている場合には、正極活物質層の表面に設けられた多孔性保護膜の透気度が３～６００秒／１００ｍｌであることが好ましい。

また、多孔性保護膜が正極活物質層の表面及び負極活物質層の表面の双方に設けられている場合には、正極活物質層の表面及び負極活物質層の表面に設けられた多孔性保護膜の合計の透気度が３～６００秒／１００ｍｌであることが好ましい。

３秒／１００ｍｌ未満であると安全性が低下することがあり、６００秒／１００ｍｌを超えると放電容量維持率が著しく低下することがある。

【００４３】

この多孔性保護膜の厚さは、０．１～２００μｍの範囲とすることが好ましい。多孔性保護膜の厚さが０．１μｍ未満の場合には、保護効果が不足し、物理的な内部ショートを十分に防止することができないことがある。

また、多孔性保護膜の厚さが２００μｍを超える場合には、多孔性保護膜が電極と電解液中のイオンとの反応を妨げ、電池性能が劣化することがある。

【００４４】

（正極）

正極２２は、例えば、対向する一対の面を有する正極集電体２２Ａの両面に正極活物質層２２Ｂが設けられた構造を有している。

なお、図示はしないが、正極集電体２２Ａの片面のみに正極活物質層２２Ｂを設けるようにしてもよい。

【００４５】

正極集電体２２Ａは、例えば、アルミニウム箔等の金属箔により構成されている。

正極活物質層２２Ｂは、例えば、正極活物質として、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な正極材料のいずれか１種又は２種以上を含んでおり、必要に応じてグラファイト等の導電剤及びポリフッ化ビニリデン等の結着剤を含んでいてもよい。

また、結着剤として、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）等のゴム系結着剤を用いるようにしてもよい。

【００４６】

正極活物質としては、リチウムを吸蔵及び放出することが可能であり、十分な量のリチウムを含んでいる公知の正極材料であれば、何れであってもよい。

具体的には、一般式$LiMO_2$（但し、ＭはＣｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｖ、Ｔｉのうち少なくとも１種類を含有する。）で表されるリチウムと遷移金属から成る複合金属酸化物や、リチウムを含んだ層間化合物等を用いることが好ましい。

また、この他にLi_aMX_b（Ｍは遷移金属から選ばれる１種、ＸはＳ、Ｓｅ、PO_4から選ばれ、０＜ａ、ｂは整数である。）を用いることもできる。

特に、正極活物質としては、Li_xMIO_2又は$Li_yMII_2O_4$で表されるリチウム複合酸化物を用いれば、高電圧を発生させることができ、エネルギー密度を高くすることができるので好ましい。

これらの組成式においてＭＩは１種類以上の遷移金属元素を表しており、好ましくはコバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）のうちの少なくとも１種である。

ＭＩＩは１種類以上の遷移金属元素を表しており、好ましくはマンガン（Ｍｎ）である。また、ｘ及びｙの値は電池の充放電状態によって異なり、通常、０．０５以上１．１０以下の範囲内である。

このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiNi_zCo_{1-z}O_2$（但し、０＜ｚ＜１）又は$LiMn_2O_4$等が挙げられる。

【００４７】

（セパレータ）

セパレータ２４は、電気的に安定であると共に、負極活物質、正極活物質又は溶媒に対して化学的に安定であり、かつ電気伝導性を有していなければどのようなものを用いてもよい。

例えば、高分子の不織布、多孔質フィルム、ガラスあるいはセラミックスの繊維を紙状にしたものを用いることができ、これらを複数積層して用いてもよい。

特に、多孔質ポリオレフィンフィルムを用いることが好ましく、これをポリイミド、ガラス又はセラミックスの繊維等より成る耐熱性の材料と複合させたものを用いてもよい。

【００４８】

（非水電解質）

非水電解質の一例である非水電解液は、非水溶媒に電解質塩として例えばリチウム塩が溶解されたものである。

非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、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、メチルエチルカーボネート、γ－ブチルラクトン、テトラヒドロフラン、１，２－ジメトキシエタン、１，３－ジオキソラン、４－メチル－１，３－ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等の有機溶媒が好ましく、これらのうちのいずれか１種又は２種以上が混合して用いられている。

リチウム塩としては、例えば、ＬｉＣｌ、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiB(C_6H_5)_4$、ＬｉＢｒ、CH_3SO_3Li、CF_3SO_3Li、$N(C_nF_{2n+1}SO_2)_2Li$等があり、これらのうちのいずれか１種又は２種以上が混合して用いられている。中でも、$LiPF_6$を主として用いることが好ましい。

【００４９】
（１－２）二次電池の製造方法
上述の構成を有する非水電解質二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。
例えば、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を１－メチル－２－ピロリドンや水などの溶媒に分散させて負極合剤スラリーとする。
次いで、この負極合剤スラリーを負極集電体２１Ａに塗布し溶媒を乾燥させた後、ロールプレス機等により圧縮成型して負極活物質層２１Ｂを形成し、負極２１を作製する。
また、例えば、正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を１－メチル－２－ピロリドン等の溶媒に分散させて正極合剤スラリーとする。
次いで、この正極合剤スラリーを正極集電体２２Ａに塗布し溶媒を乾燥させた後、ロールプレス機等により圧縮成型して正極活物質層２２Ｂを形成し、正極２２を作製する。
【００５０】
次に、例えば、結着剤、微粒子、界面活性剤及び増粘剤を溶媒に分散させて多孔性保護膜形成用スラリーを調製する。
【００５１】
増粘剤の濃度は、０．１～２．０質量％であることが好ましい。
０．１質量％未満であると、十分な増粘効果が得られず塗布ギャップの確保や浸み込みを防ぐことができないことがある。また、２．０質量％を超えると、多孔性保護膜内に増粘剤が目詰まりを起こし、非水電解液やリチウムイオンの移動経路が十分に確保できず、電池特性に影響を与えることがある。
【００５２】
界面活性剤の濃度は、０．０１～３．０質量％であることが好ましい。０．０１質量％未満であると、はじき発生の抑制に対し、十分な効果を示さなくなり、３．０質量％を超えると、作製時に大量の気泡が発生し多孔性保護膜形成用スラリーが作製不可能となる。
また、多孔性保護膜形成用スラリー混合工程等の観点から、界面活性剤の濃度は０．０５～１．０質量％が好ましい。更に、多孔性保護膜形成用スラリーの濃度をコントロールすることで電極表面上のはじきを減らすことができる。
ここで、はじきとは、多孔性保護膜に覆われず活物質層の表面が露出した領域を意味する。
【００５３】
多孔性保護膜形成用スラリーの粘度は、０．１～３．５Ｐａ・ｓの範囲内であることが好ましい。粘度が高いほどはじきの数を減らすことが可能である。
粘度が０．２Ｐａ・ｓ未満であると多孔性保護膜形成用スラリーが活物質層表面に浸み込み、十分な多孔性保護膜が形成できない可能性があり、１．０Ｐａ・ｓを超えると多孔性保護膜形成用スラリーが塗布ギャップに対し均一に広がらず、均一な多孔性保護膜の形成が困難となる。
【００５４】
ここで、多孔性保護膜形成用スラリーの総固形分は、３～２５質量％の範囲とすることが好ましい。多孔性保護膜形成用スラリーの総固形分が３質量％未満だと、多孔性保護膜形成用スラリー中の微粒子が沈降・凝集し安定した多孔性保護膜形成用スラリーを作製することができない。また、微粒子スラリーの総固形分が２５質量％を超えると、固まり状になりスラリーを形成することができない。
ここで、総固形分とは、溶媒を除く固形分の総和のことを示し、例えば、結着剤、微粒子、界面活性剤及び増粘剤の総和を示す。
【００５５】
次に、負極活物質層表面に、多孔性保護膜形成用スラリーを塗布する。これにより、多孔性保護膜形成用スラリー中の結着剤が微粒子同士の接触界面又は微粒子と正極活物質層との接触界面近傍に集まる。
これにより、この接触界面以外の部分がいわば孔の空いた状態になり、このような孔部

を多数有する多孔性保護膜が形成される。

【００５６】

次に、負極集電体２１Ａに負極リード１６を溶接等により取り付けると共に、正極集電体２２Ａに正極リード１７を溶接等により取り付ける。

その後、負極２１と正極２２とをセパレータ２４を介して巻回し、負極リード１６の先端部を電池缶３１に溶接すると共に、正極リード１７の先端部を安全弁機構１２に溶接して、巻回した負極２１及び正極２２を一対の絶縁板１１で挟み電池缶３１の内部に収納する。

負極２１及び正極２２を電池缶３１の内部に収納した後、非水電解液を電池缶３１の内部に注入し、セパレータ２４に含浸させる。

その後、電池缶３１の開口端部に電池蓋３２、安全弁機構１２及び熱感抵抗素子１３を、封口ガスケット１４を介してかしめて固定するこれにより、図１に示した非水電解質二次電池が完成する。

【００５７】

上述したように、この第１の実施形態によれば、負極活物質層の表面に、多孔性保護膜が形成されているので、活物質層を形成した後、電極が電池缶内に収納されるまでの間に活物質の脱落や微粒子金属片の混入があっても、それらによって誘発される物理的な内部ショートを抑制できる。

したがって、電池の安全性を向上することができる。

【００５８】

また、結着剤、微粒子、界面活性剤、増粘剤及び溶媒を混合して多孔性保護膜形成用スラリーを調製し、この多孔性保護膜形成用スラリーを電極上に塗布するので、多孔性保護膜形成用スラリーに被覆されず、電極表面が露出することを抑制できる。

したがって、活物質層表面の露出による物理的な内部ショート発生を抑制することができる。すなわち、電池の安全性をより向上することができる。

【００５９】

また、多孔性保護膜形成用スラリー、多孔性保護膜の物性を適切に選んだ場合、電池の安全性やサイクル特性を更に向上させることができる。

例えば、多孔性保護膜の透気度を４～６００秒／１００ｍｌの範囲内でコントロールした場合には、サイクル試験後の放電容量維持率が多孔性保護膜なしのものと比較し、同等又は同等以上のものとなる。

よって、電池性能を低下させずに内部ショートを抑制でき、高い安全性の電池を得ることができる。

【００６０】

（２）第２の実施形態

（２－１）二次電池の構成

図４は、本発明の第２の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斜視図である。

この非水電解質二次電池は、負極リード１６及び正極リード１７が取り付けられた電池素子２０Ａを外装部材の一例であるラミネートフィルムフィルム３３の内部に収容したものであり、小型化、軽量化及び薄型化が可能となっている。

【００６１】

負極リード１６及び正極リード１７は、それぞれ、ラミネートフィルム３３の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。

負極リード１６及び正極リード１７は、例えば、アルミニウム（Ａｌ）、銅（Ｃｕ）、ニッケル（Ｎｉ）、ステンレス等の金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状又は網目状とされている。

【００６２】

ラミネートフィルム３３は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成さ

れている。
アルミラミネートフィルムは、例えば、ポリエチレンフィルム側と電池素子２０Ａとが対向するように配設されており、各外縁部が融着又は接着剤により互いに密着されている。　ラミネートフィルムと負極リード１６及び正極リード１７との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム３４が挿入されている。
密着フィルム３４は、負極リード１６及び正極リード１７に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン又は変性ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂により構成されている。
【００６３】
なお、ラミネートフィルム３３は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレン等の高分子フィルム又は金属フィルムにより構成するようにしてもよい。
【００６４】
図５は、図４に示した電池素子２０Ａの一部を拡大して表すものである。
電池素子２０Ａは、負極２１と正極２２とを非水電解質層２３及びセパレータ２４を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープにより保護されている。
【００６５】
負極２１は、負極集電体２１Ａの片面又は両面に負極活物質層２１Ｂが設けられた構造を有している。この負極活物質層２１Ｂの片面又は両面に多孔性保護膜２１Ｃが設けられている。
正極２２は、正極集電体２２Ａの片面又は両面に正極活物質層２２Ｂが設けられた構造を有しており、負極活物質層２１Ｂと正極活物質層２２Ｂとが対向するように配置されている。この正極活物質層２２の片面又は両面に多孔性保護膜２２Ｃが設けられている。
この実施形態では、多孔性保護膜が負極活物質層の表面及び正極活物質層の表面の両方に設けられている場合を例として説明するが、多孔性保護膜を負極活物質層の表面及び正極活物質層の表面の一方に設けるようにしてもよい。
【００６６】
負極集電体２１Ａ、負極活物質層２１Ｂ、多孔性保護膜２１Ｃ、正極集電体２２Ａ、正極活物質層２２Ｂ、多孔性保護膜２２Ｃ、セパレータ２４の構成は、それぞれ第１の実施形態と同様である。
【００６７】
非水電解質層２３は、非水電解液と、この非水電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。
ゲル状の非水電解質層２３は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。
非水電解液（即ち、非水溶媒及び電解質塩等）の構成は、上述の第１の実施形態による非水電解質二次電池と同様である。
高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン－ブタジエンゴム、ニトリル－ブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリカーボネート等が挙げられる。
特に、電気化学的な安定性を考慮すると、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド等が好ましい。
【００６８】
（２－２）二次電池の製造方法
上述の構成を有する非水電解質二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。
まず、負極２１及び正極２２のそれぞれに、非水溶媒と、電解質塩と、高分子化合物

と、混合溶媒とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶媒を揮発させて非水電解質層２３を形成する。

その後、負極集電体２１Ａの端部に負極リード１６を溶接等により取り付けると共に、正極集電体２２Ａの端部に正極リード１７を溶接等により取り付ける。

次に、非水電解質層２３が形成された負極２１と正極２２とをセパレータ２４を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープを接着して電池素子２０Ａを形成する。

最後に、例えば、ラミネートフィルム３３の間に電池素子２０Ａを挟み込み、ラミネートフィルム３３の外縁部同士を熱融着等により密着させて封入する。

その際、負極１６及び正極リード１７とラミネートフィルム３３との間には密着フィルム３４を挿入する。

これにより、図４に示した非水電解質二次電池が得られる。

【００６９】

また、この非水電解質二次電池は、次のようにして作製してもよい。

まず、上述したようにして負極２１及び正極２２を作製し、負極２１及び正極２２に負極リード１６及び正極リード１７を取り付けたのち、負極２１と正極２２とをセパレータ２４を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープを接着して、電池素子２０Ａの前駆体である巻回電極体を形成する。

次に、この巻回電極体をラミネートフィルム３３に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、ラミネートフィルム３３の内部に収納する。

次に、非水溶媒と、電解質塩と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤等の他の材料とを含む非水電解質層形成用組成物を用意し、袋状に形成したラミネートフィルム３３の内部に注入する。

【００７０】

非水電解質層形成用組成物を注入したのち、袋状に形成したラミネートフィルム３３の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。

次に、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の非水電解質層２３を形成する。

以上により、図４に示した非水電解質二次電池が得られる。

【００７１】

この第２の実施形態の作用および効果は、上述の第１の実施形態と同様である。

【実施例】

【００７２】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明する。

具体的には、以下の各例に記載したような操作を行い、図１に示したような非水電解質二次電池を作製し、その性能を評価した。

【００７３】

（実施例１）

まず、負極活物質としてグラファイトを９７．６重量部と、結着材としてスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）を１．２重量部、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）を１．２重量部とを混合し、負極合剤を調製した。この負極合剤を溶媒であるイオン交換水に分散させて負極合剤スラリーを調製した。

次いで、この負極合剤スラリーを、厚さ８μｍの帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥し、プレス機にて圧縮成形することで帯状の負極を作製した。

次いで、微粒子として平均粒径０．３μｍのアルミナ粉末を５．０重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を１．０重量部と、界面活性剤としてドデシル硫酸リチウムを０．１重量部と、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）を０．０５重量部と、溶媒として１－メチル－２－ピロリドン９３．８５重量部とを混合して、多孔性保護膜形成用スラリーを調製した。

次に、負極活物質層の表面に多孔性保護膜形成用スラリーを多孔性保護膜の厚さが３μ

m、面積密度が０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように塗布し、乾燥させ、プレス機にて圧縮成形して、多孔性保護膜を形成した。

なお、成形後の負極活物質層の膜厚が負極活物質両面で１８０μｍであり、幅が５８．５ｍｍ、長さがそれぞれ５８１ｍｍ／５２２ｍｍであった。

【００７４】

次に、正極活物質としてＬｉＣｏＯ２を９６．７重量部と、導電剤としてグラファイトを１．３重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）２．０重量部とを混合し、正極合剤を調製した。この正極合剤を溶媒である１－メチル－２－ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとした。

次いで、この正極合剤スラリーを、厚さ１５μｍの帯状のアルミニウム箔の両面へ均一に塗布し、乾燥し、プレス機にて圧縮成形することで帯状の正極を作製した。

なお、成形後の正極活物質層の厚さが両面で１７５μｍであり、幅が５７．５ｍｍ、長さがそれぞれ５３３ｍｍ／５２１ｍｍであった。

【００７５】

以上のようにして作製した帯状負極と帯状正極を、厚さ１８μｍ，幅６０．３ｍｍの微多孔性ポリプロピレンフィルムを介して、負極、セパレータ、正極、セパレータの順に積層して４層構造の積層電極体とした。

そして、この積層電極体をその長さ方向に沿って負極を内側にして渦巻型に多数回巻回し、更に最外周に位置するセパレータの端部をテープで固定し、巻回電極体を作製した。

この巻回電極体は、外径が約１７．４ｍｍであった。

【００７６】

以上のように作製した巻回電極体を、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶内に収納し、巻回電極体の上下両面に絶縁板を設置した。

そして、負極の集電を行うために、ニッケル製負極リードを銅箔から導出して電池缶に溶接した。また、正極の集電を行うために、アルミニウム製リードをアルミニウム箔から導出して電池蓋に溶接した。

次に、巻回電極体が収納された電池缶の中に、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等容量混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を溶解した非水電解液を５．１ｇ注入して、巻回電極体に含浸させた。

そして、絶縁封口ガスケットを介して電池缶をかしめることで電池蓋を固定し、電池内に気密性を保持させ、直径１８ｍｍ、高さ６５ｍｍの円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【００７７】

（実施例２）

微粒子として平均粒径０．３μｍのアルミナ粉末を５．０重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を１．０重量部と、界面活性剤としてドデシル硫酸リチウムを０．１重量部と、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）を０．１０重量部と、溶媒として１－メチル－２－ピロリドン９３．８重量部とを混合して得られた多孔性保護膜形成用スラリーを用いたこと以外は、実施例１と同様の操作を繰り返して、本例の非水電解質二次電池を得た。

【００７８】

（実施例３）

微粒子として平均粒径０．３μｍのアルミナ粉末を５．０重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を１．０重量部と、界面活性剤としてドデシル硫酸リチウムを０．１重量部と、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）を０．５０重量部と、溶媒として１－メチル－２－ピロリドン９３．４重量部とを混合して得られた多孔性保護膜形成用スラリーを用いたこと以外は、実施例１と同様の操作を繰り返して、本例の非水電解質二次電池を得た。

【００７９】

（実施例４）

微粒子として平均粒径０．３μｍのアルミナ粉末を５．０重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を１．０重量部と、界面活性剤としてドデシル硫酸リチウムを０．１重量部と、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）を１．０重量部と、溶媒として１－メチル－２－ピロリドン９２．９重量部とを混合して得られた多孔性保護膜形成用スラリーを用いたこと以外は、実施例１と同様の操作を繰り返して、本例の非水電解質二次電池を得た。

【００８０】

（実施例５）

微粒子として平均粒径０．３μｍのアルミナ粉末を５．０重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を１．０重量部と、界面活性剤としてドデシル硫酸リチウムを０．１重量部と、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）を３．０重量部と、溶媒として１－メチル－２－ピロリドン９０．９重量部とを混合して得られた多孔性保護膜形成用スラリーを用いたこと以外は、実施例１と同様の操作を繰り返して、本例の非水電解質二次電池を得た。

【００８１】

（実施例６）

微粒子として平均粒径０．３μｍのアルミナ粉末を５．０重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を１．０重量部と、界面活性剤としてドデシル硫酸リチウムを０．１重量部と、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）を５．０重量部と、溶媒として１－メチル－２－ピロリドン８８．９重量部とを混合して得られた多孔性保護膜形成用スラリーを用いたこと以外は、実施例１と同様の操作を繰り返して、本例の非水電解質二次電池を得た。

【００８２】

（比較例１）

微粒子として平均粒径０．３μｍのアルミナ粉末を５．０重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を１．０重量部と、界面活性剤としてドデシル硫酸リチウムを０．１重量部と、溶媒として１－メチル－２－ピロリドン９３．９重量部とを混合して得られた多孔性保護膜形成用スラリーを用いたこと以外は、実施例１と同様の操作を繰り返して、本例の非水電解質二次電池を得た。

【００８３】

（比較例２）

微粒子として平均粒径０．３μｍのアルミナ粉末を１０．０重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を２．０重量部と、界面活性剤としてドデシル硫酸リチウムを０．１重量部と、溶媒として１－メチル－２－ピロリドン８７．９重量部とを混合して得られた多孔性保護膜形成用スラリーを用いたこと以外は、実施例１と同様の操作を繰り返して、本例の非水電解質二次電池を得た。

なお、アルミナ粉末と結着剤の混合割合は５：１とするため、アルミナ粉末１０．０重量部に対して、結着剤のポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）２．０重量部を混合した。

【００８４】

（比較例３）

微粒子として平均粒径０．３μｍのアルミナ粉末を１５．０重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を３．０重量部と、界面活性剤としてドデシル硫酸リチウムを０．１重量部と、溶媒として１－メチル－２－ピロリドン８１．９重量部とを混合して得られた多孔性保護膜形成用スラリーを用いたこと以外は、実施例１と同様の操作を繰り返して、本例の非水電解質二次電池を得た。

なお、アルミナ粉末と結着剤の混合割合は５：１とするため、アルミナ粉末１５．０重量部に対して、結着剤のポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）３．０重量部を混合した。

【００８５】

（比較例４）

負極活物質層の表面に多孔性保護膜を形成しなかったこと以外は、実施例１と同様の操

作を繰り返して、本例の非水電解質二次電池を得た。

【００８６】

［性能評価］

（多孔性保護膜形成用スラリーの負極活物質層への浸み込み具合及びスラリー粘度）

以上のようにして作製した各電池について、多孔性保護膜付き負極の断面をＣＰで切り出し、断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、多孔性保護膜形成用スラリーが浸み込んだ深さを特定した。このとき、負極活物質層の表面最上部を基準とした。また、多孔性保護膜形成用スラリーの粘度をＢ型粘度計で測定した。

得られた結果を表１に示す。

【００８７】

（剥離強度の測定）

以上のようにして作製した負極の剥離強度（集電体と負極活物質層との結着力）を１８０°ピール法で測定した。

得られた結果を表１に併記する。

【００８８】

（透気度の測定）

以上のようにして作製した各電池について、多孔性保護膜形成用スラリーでキャストフィルムを作製し、株式会社東洋精機製作所製のガーレ式デンソメータを使用して透気度の測定を行った。透気度は１００ｍｌの空気がフィルムを通過するのにかかる時間のことであり、単位は秒／１００ｍｌである。この値が大きいほど多孔性保護膜の透気が悪くなり、目詰まりを起こしていることになり、非水電解液、リチウムイオンの移動経路が十分に確保できず電池特性に影響を与える。

得られた結果を表１に併記する。

【００８９】

（内部ショート発生率）

以上のようにして作製した各電池について、電池内に微小Ｎｉ金属片を入れ、物理的内部ショートの発生率を以下のようにして調べた。まず、電池作製後に直ちに初充電を行い、１週間放置した。

１週間放置後、開路電圧を測定し、この電圧が基準以下の電圧である場合を「内部ショート有り」と判断し、この判断の結果に基づき内部ショート発生率［％］（＝（内部ショート有りと判断された電池の個数／評価した電池の総個数）×１００）を求めた。

得られた結果を表１に併記する。

【００９０】

（放電容量維持率）

以上のようにして作製した各電池について、以下のようにして放電容量維持率を評価した。即ち、充電・放電を１サイクルとしたサイクル試験を行い、５００サイクル後の放電容量維持率［％］（＝（５００サイクル目の放電容量／１サイクル目の放電容量）×１００）を求めた。

得られた結果を表１に併記する。

なお、表１中、増粘剤含有量（重量部）とは、微粒子１００重量部当たりの増粘剤の重量部を意味する。

また、増粘剤濃度（質量％）とは、多孔性保護膜形成用スラリーにおける増粘剤の濃度を意味する。

【００９１】

【表１】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
増粘剤含有量(重量部)	1	2	10	20	60	100	0	0	0	—
増粘剤濃度(質量%)	0.05	0.10	0.50	1.0	3.0	5.0	0	0	0	—
浸み込み深度(μm)	3	1	0	0	0	0	10	8	4	—
スラリー粘度(Pa・s)	0.11	0.21	0.37	0.57	1.02	3.02	0.04	0.07	0.10	—
剥離強度(mN／mm)	4.7	9.4	23.8	24.5	23.1	24.9	1.6	3.8	4.8	24.3
透気度(秒／100ml)	12	15	27	69	158	348	10	11	12	—
内部ショート発生率(%)	2	2	0	0	0	0	12	10	8	36
放電容量維持率(%)	77	85	86	65	52	37	69	71	75	78

【００９２】

比較例１～３は、微粒子の濃度が従来の５～１５質量%であり、増粘剤を含まない多孔性保護膜形成用スラリーを塗布して多孔性保護膜の形成を行うと、塗布ギャップは非常に狭い。

したがって、負極活物質層の塗り始め、塗り終わりの凹凸に塗布装置のヘッドが当たる

という不具合が起きる。
そこで、微粒子の濃度を５質量％まで下げ、更にヒドロキシエチルセルロースを添加し粘度を増加させることにより、負極活物質層の凹凸を避けるだけの塗布ギャップを確保することができる。
【００９３】
表１から分かるように、増粘剤を添加しない比較例１～３では固形分の濃度が下がり、スラリーの粘度が低くなるほど、負極活物質層への浸み込みが多くなる。
例えば、負極活物質層に結着剤としてゴム系樹脂を含ませる場合、溶剤系の多孔性保護膜形成用スラリーが浸み込むと、負極活物質層中のゴム系樹脂が多孔性保護膜形成用スラリーに含まれる溶剤により膨潤する。
膨潤することにより、負極活物質層が変形、更に、剥離強度が著しく低下し、製造適正が悪化、又は活物質層が集電体より剥離することにより、導電性が確保できず、サイクル特性などの電池性能が大幅に低下するという不具合が起きる可能性がある。
また、増粘剤の一例であるヒドロキシエチルセルロースを添加すると、粘度が増加し浸み込みが少なくなる。
これは、多孔性保護膜形成用スラリーを塗布後、粘度が高いため浸み込む前に乾燥でき、多孔性保護膜を形成できるからである。
更に、ヒドロキシエチルセルロースの濃度を０．５０質量％以上とすると、浸み込み量は無くなり、剥離強度も維持される。なお、実施例３においては、多孔性保護膜におけるヒドロキシエチルセルロース含有量は、７．６質量％である。
【００９４】
表１から分かるように、多孔性保護膜形成用スラリーの負極活物質層への浸み込み量が多くなるほど、剥離強度は低下する。
これは、負極活物質層に結着剤としてゴム系樹脂を含ませる場合、溶剤系の多孔性保護膜形成用スラリーが浸み込むと、負極活物質層中のゴム系樹脂が多孔性保護膜形成用スラリーに含まれる溶剤により膨潤することによる。
また、ヒドロキシエチルセルロースを０．５０質量％以上としたものは、浸み込みがなくなるため、剥離強度は多孔性保護膜を形成しなかった比較例４と同等の結果が得られた。
更に、浸み込み量が多かった比較例１～３では、剥離強度が著しく低下したため、電極を巻くときに負極活物質層から脱落した活物質が確認された。
【００９５】
表１から分かるように、ヒドロキシエチルセルロースの濃度が１．０質量％を超えると多孔性保護膜のキャストフィルムの透気度が上昇する。なお、実施例４においては、多孔性保護膜におけるヒドロキシエチルセルロース含有量は、１４質量％である。
これはヒドロキシエチルセルロースが多孔性保護膜の空隙の部分に詰まり、透気が悪くなり、目詰まりを起こしていることによる。
透気度が３０秒／１００ｍｌ以下であれば、５００サイクル後の放電容量維持率が、多孔性保護膜を形成しなかった比較例４と同等以上であり、ヒドロキシエチルセルロースを添加しても従来技術よりも電池性能を低下させない電池の作製が可能になった。
【００９６】
表１から分かるように、ヒドロキシエチルセルロースを添加し、多孔性保護膜形成用スラリーの負極活物質層内への浸み込みが少ないと内部ショート発生率は少なくなる。
一方、多孔性保護膜形成用スラリーの負極活物質層内への浸み込みが多くなった比較例１～３は内部ショートの発生確率が増える。
これは、剥離強度が著しく低下したため、電極を巻くときに負極活物質層から脱落した活物質が一部、混入し、物理的な内部ショートに至ったものと思われる。
また、ヒドロキシエチルセルロースを添加した多孔性保護膜でも内部ショート耐性は確認され、Ｎｉ等の金属微小粒子が電池内に混入しても内部ショートは防ぐことができる。
【００９７】

表１から分かるように、ヒドロキシエチルセルロースを添加した多孔性保護膜を負極活物質層に形成しても、透気度が３０秒／１００ｍｌ以下であれば、多孔性保護膜を負極活物質層に形成しなかった比較例４と同等以上の５００サイクル後放電容量維持率を示した。

一方で、ヒドロキシエチルセルロースを添加しなかった比較例１～３では、５００サイクル後の放電容量維持率は、透気度が１０秒／１００ｍｌ程度にも関わらず、比較例４を下回っている。

これは、サイクル試験中に電池内の電極が充放電により膨張・収縮を繰り返すため剥離強度が低いと、負極活物質層が集電体の銅箔から剥がれ、導通が悪くなることにある。

また、ヒドロキシエチルセルロースの添加量が１．０質量％以上になると、透気度が高くなるにつれ５００サイクル後の放電容量維持率も低下する。

ヒドロキシエチルセルロースの濃度を５．０質量％とすると、透気度が３４８秒／１００ｍｌとなり、５００サイクル後の放電容量維持率は３７％まで低下する。

以上のことから、電池特性維持を考慮するとヒドロキシエチルセルロースの添加は有効であるが、添加量は１．０質量％以下にすることが望ましい。なお、実施例４においては、多孔性保護膜におけるヒドロキシエチルセルロース含有量は、１４質量％である。

【００９８】

以上の評価結果を総合的に考慮すると、ヒドロキシエチルセルロースを添加することにより塗布ギャップを広げることができ、安定した多孔性保護膜の作製が可能となり、粘度が高いため負極活物質層への浸み込みをなくし剥離強度が確保できる。

更に、剥離強度が維持されるため、脱落した負極活物質層による物理的な内部ショートの発生をなくすことができる。

また、ヒドロキシエチルセルロース入りの多孔性保護膜を活物質層表面に形成することにより、脱落活物質や微小金属粒子等による物理的な内部ショートを抑制することに非常に有効であり、且つ、放電容量維持率等の電池性能も維持できることが判明した。

【００９９】

以上、本発明を若干の実施形態及び実施例によって説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

【０１００】

また、上述の実施例では、負極のみに多孔性保護膜を形成した場合を説明したが、正極のみに多孔性保護膜を形成した場合、又は正極及び負極の両方に多孔性保護膜を形成した場合でも同様の効果が得られる。

【０１０１】

例えば、上述の実施形態及び実施例においては、非水電解質として非水電解液やゲル状の非水電解質を用いる場合について説明したが、導電性高分子化合物の単体又は混合物を含有する高分子固体電解質を用いる場合についても、本発明を適用することができる。

高分子固体電解質に含有される導電性高分子化合物として具体的には、シリコンポリマー、アクリルポリマー、アクリロニトリル、ポリフォスファゼン変性ポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、フッ素系ポリマー、又はこれらの化合物の複合ポリマーや架橋ポリマー、変性ポリマー等が挙げられる。特に上記フッ素系ポリマーとしては、ポリ（ビニリデンフルオライド）、ポリ（ビニリデンフルオライド－ｃｏ－ヘキサフルオロプロピレン）、ポリ（ビニリデンフルオライド－ｃｏ－テトラフルオロエチレン）、ポリ（ビニリデンフルオライド－ｃｏ－トリフルオリエチレン）等が挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【０１０２】

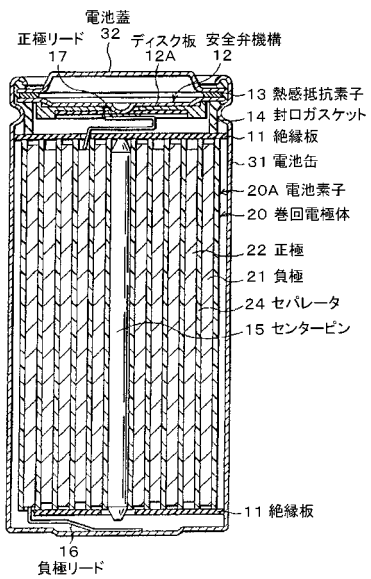
【図１】本発明の第１の実施形態に係る非水電解質二次電池の構成の一例を示す概略断面図である。

【図２】図１に示した巻回電極体の一部を拡大して示す概略断面図である。

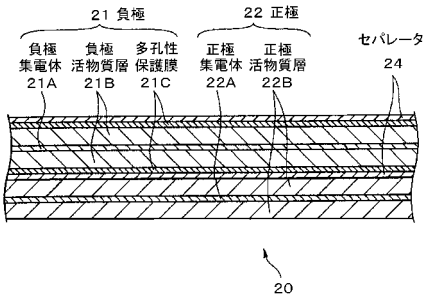
【図３】図１に示した負極の一部を拡大して示す概略断面図である。

【図４】本発明の第２の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斜視図である。
【図５】図４に示した巻回電極体の一部を拡大して示す概略断面図である。
【符号の説明】
【０１０３】
１１…絶縁板、１２…安全弁機構、１２Ａ…ディスク板、１３…熱感抵抗素子、１４…封口ガスケット、１５…センターピン、１６…負極リード、１７…正極リード、２０…巻回電極体、２０Ａ…電池素子、２１…負極、２１Ａ…負極集電体、２１Ｂ…負極活物質層、２１Ｃ…多孔性保護膜、２２…正極、２２Ａ…正極集電体、２２Ｂ…正極活物質層、２２Ｃ…多孔性保護膜、２３…非水電解質層、２４…セパレータ、３１…電池缶、３２…電池蓋、３３…ラミネートフィルム、３４…密着フィルム、２１１…負極活物質、２１２…微粒子

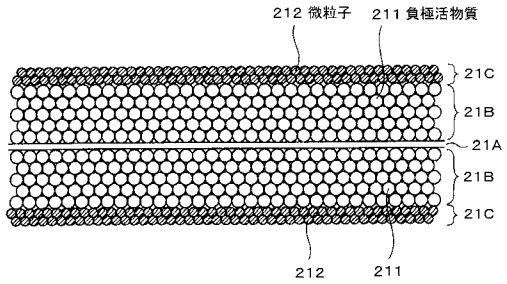
【図１】



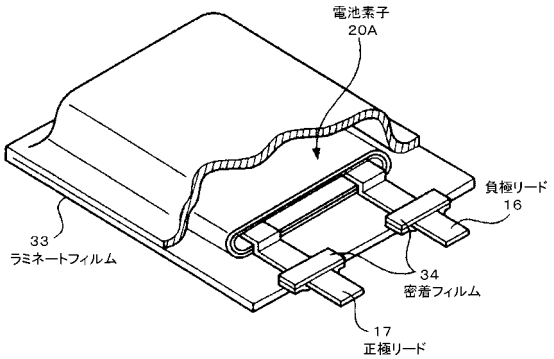
【図２】



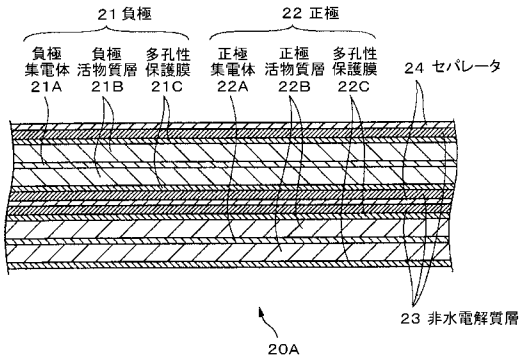
【図３】


212 微粒子
211 負極活物質
21C
21B
21A
21B
21C
212
211

【図４】


電池素子
20A
負極リード
16
33
ラミネートフィルム
34
密着フィルム
17
正極リード

【図５】


21 負極
22 正極
負極
集電体
21A
負極
活物質層
21B
多孔性
保護膜
21C
正極
集電体
22A
正極
活物質層
22B
多孔性
保護膜
22C
24 セパレータ
23 非水電解質層
20A

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０９－２４５８３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２９０８３９（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１４２０７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１４７８３５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９７／００１８７０（WO，Ａ１）
特開２００６－０４８９４２（ＪＰ，Ａ）
特表平０８－５０４０５２（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１３２８７５（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２２２０７７（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３１１２３７（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０７７４６５（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１２３９９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２２３４９９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００５／０１１０４３（WO，Ａ１）
特開平０９－１４７８５６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１４７９１６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　　４／１３－５８７
Ｈ０１Ｍ　１０／０５－０５８７