

(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2018-73530

(P2018-73530A)

(43) 公開日 平成30年5月10日(2018.5.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0587 (2010.01)	H O 1 M 10/0587	5 H O 2 1
H O 1 M 10/05 (2010.01)	H O 1 M 10/05	5 H O 2 9
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M 2/16 L	

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-209449 (P2016-209449)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成28年10月26日 (2016.10.26)		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
		(74) 代理人	100121186
			弁理士 山根 広昭
		(72) 発明者	松原 伸典
			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	武田 和久
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

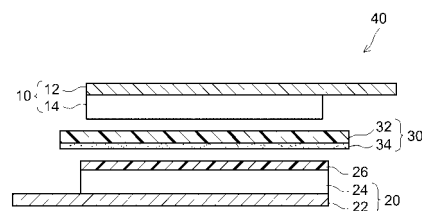
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】負極における電荷担体由来の物質の析出が抑制された非水電解質二次電池を提供すること。

【解決手段】本発明により、正極シート10と、負極シート20と、セパレータシート30と、を備える扁平形状の捲回電極体40と、非水電解質と、を備える非水電解質二次電池が提供される。捲回電極体40は、負極シート20とセパレータシート30との間に、電解液膨潤性を有する樹脂の熱重合物を含む充填層26を備える。

【選択図】図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極シートと、負極シートと、前記正極シートと前記負極シートとの間に配置されたセパレータシートと、を備える扁平形状の捲回電極体と、
非水電解質と、
を備え、

前記捲回電極体は、前記負極シートと前記セパレータシートとの間に、電解液膨潤性を有する樹脂の熱重合物を含む充填層を備える、非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記充填層は、前記負極シートおよび前記セパレータシートのうちの少なくとも一つと一体的に構成されている、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記非水電解質は、重合開始剤、連鎖移動剤および重合停止剤のうちの少なくとも一つを含む、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

正極シートと、負極シートと、前記正極シートと前記負極シートとの間に配置されたセパレータシートと、を備える扁平形状の捲回電極体を用意する工程、ここで、前記負極シートと前記セパレータシートとの間には、電解液膨潤性を有する樹脂を含む充填層が介在している、

前記捲回電極体と、非水電解質とを電池ケースに収容して、組立体を構築する工程、ここで、前記非水電解質は、重合開始剤、連鎖移動剤および重合停止剤のうちの少なくとも一つを含んでいる、および、

前記組立体を温めて、前記充填層に含まれる前記樹脂を熱重合する工程、を包含する、非水電解質二次電池の製造方法。

【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およびその製造方法に関する。詳しくは、扁平形状の捲回電極体を備えた非水電解質二次電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

車両等に搭載される非水電解質二次電池の一典型例では、扁平形状の捲回電極体が非水電解質と共に電池ケースに収容されている。扁平形状の捲回電極体は、例えば、正極活物質層を備える帯状の正極シートと負極活物質層を備える帯状の負極シートとを、帯状のセパレータシートを介在させた状態で捲回して、さらに扁平に押し曲げることによって作製される（特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2010 - 287513 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、本発明者らの検討によれば、扁平形状の捲回電極体を備えた非水電解質二次電池では、負極において局所的に電荷担体（例えば Li ）由来の物質が析出し易いことがあった。例えば扁平形状の捲回電極体を作製する際に大きく曲げられる部位（捲回 R 部）では、変形の少ない部位（捲回平坦部）に比べて相対的に大きなストレスがかかる。このことにより、例えば捲回 R 部と捲回平坦部との境界部分においてセパレータにシワが発生し、局所的に負極とセパレータとの間に大きな隙間が空くことがある。大きな隙間の空いた部分では、正負極間の距離が広くなり、相対的に電気抵抗が高くなる。その結果、

10

20

30

40

50

当該部分では、負極における電荷担体の受け入れが追い付かなくなり、負極上に電荷担体由来の物質が析出してしまうことがある。

【0005】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、扁平形状の捲回電極体を備える非水電解質二次電池であって、負極における電荷担体由来の物質の析出が抑制された非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明により、正極シートと、負極シートと、上記正極シートと上記負極シートとの間に配置されたセパレータシートと、を備える扁平形状の捲回電極体と、非水電解質と、を備える非水電解質二次電池が提供される。上記捲回電極体は、上記負極シートと上記セパレータシートとの間に、電解液膨潤性を有する樹脂の熱重合物を含む充填層を備える。

10

【0007】

上記構成によれば、充填層が負極とセパレータとの間の隙間を埋めて、正負極間の距離の差異を低減することができる。このことにより、上記充填層を有しない電池と比べて、相対的に充放電反応を均質化することができる。その結果、負極に電荷担体由来の物質が析出することを好適に抑制することができる。

【0008】

ここに開示される非水電解質二次電池の好適な一態様では、上記充填層は、上記負極シートおよび上記セパレータシートのうちの少なくとも一つと一体的に構成されている。

20

これにより、正負極間距離の差異をより良く低減することができ、電荷担体由来の物質の析出耐性をより一層高いレベルで向上することができる。

【0009】

上記非水電解質は、充填層に含まれる樹脂を熱重合する際に使用する重合剤、例えば、重合開始剤、連鎖移動剤および重合停止剤のうちの少なくとも一つを含んでいてもよい。

【0010】

本発明の他の側面として、非水電解質二次電池の製造方法が提供される。かかる製造方法は、正極シートと、負極シートと、上記正極シートと上記負極シートとの間に配置されたセパレータシートと、を備える扁平形状の捲回電極体を用意する工程、ここで、上記負極シートと上記セパレータシートとの間には、電解液膨潤性を有する樹脂を含む充填層が介在している、上記捲回電極体と、非水電解質とを電池ケースに収容して、組立体を構築する工程、ここで、上記非水電解質は、重合開始剤、連鎖移動剤および重合停止剤のうちの少なくとも一つを含んでいる、および、上記組立体を温めて、上記充填層に含まれる上記樹脂を熱重合する工程、を包含する。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】一実施形態に係る非水電解質二次電池の内部構造を模式的に示す断面図である。

【図2】図1の捲回電極体の構成を示す模式図である。

【図3】図1の捲回電極体の部分断面構造を示す模式図である。

【図4】一実施形態に係る製造方法を示すフローチャートである。

40

【図5】他の一実施形態に係る捲回電極体の部分断面構造を示す模式図である。

【図6】他の一実施形態に係る捲回電極体の部分断面構造を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、適宜図面を参照しつつ、本発明の一実施形態を説明する。なお、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、本発明を特徴付けない構成要素や電池の一般的な電池構築プロセス）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。また、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付し、重複する説明は省略また

50

は簡略化することがある。各図における寸法関係（長さ、幅、厚み等）は必ずしも実際の寸法関係を反映するものではない。

【 0 0 1 3 】

< 第 1 実施形態 >

図 1 は、一実施形態に係る非水電解質二次電池の内部構造を模式的に示す断面図である。図 1 に示す非水電解質二次電池 1 0 0 は、捲回電極体 4 0 と、図示しない非水電解質とが、電池ケース 5 0 に収容され、構成されている。

【 0 0 1 4 】

電池ケース 5 0 は、上端が開口された有底の直方体形状（角形）の電池ケース本体 5 2 と、その開口を塞ぐ蓋板 5 4 とを備えている。蓋板 5 4 には、外部接続用の正極端子 7 0 および負極端子 7 2 が設けられている。

【 0 0 1 5 】

図 2 は、捲回電極体 4 0 の構成を示す模式図である。図 3 は、捲回電極体 4 0 の部分断面構造を示す模式図である。捲回電極体 4 0 は、帯状の正極シート 1 0 と、帯状の負極シート 2 0 と、帯状のセパレータシート 3 0 とを有している。負極シート 2 0 の表面には、充填層 2 6 が配置されている。捲回電極体 4 0 は、正極シート 1 0 と、充填層 2 6 付きの負極シート 2 0 とが、セパレータシート 3 0 を介在させた状態で重ねられ、長手方向に捲回されて構成されている。捲回電極体 4 0 の外観は、扁平形状である。捲回電極体 4 0 は、捲回軸に直交する断面において、略角丸長方形形状を有している。

【 0 0 1 6 】

正極シート 1 0 は、帯状の正極集電体 1 2 と、その表面に形成された正極活物質層 1 4 とを備えている。正極集電体 1 2 としては、導電性の良好な金属（例えばアルミニウム、ニッケル等）からなる導電性部材が好適である。正極活物質層 1 4 は、正極集電体 1 2 の表面に、長手方向に沿って所定の幅で形成されている。正極集電体 1 2 の幅方向の一方（図 1、図 2 の左側）の端部には、正極活物質層 1 4 の形成されていない正極活物質層非形成部分 1 2 n が設けられている。正極シート 1 0 は、正極活物質層非形成部分 1 2 n に設けられた正極集電板 1 2 c を介して、正極端子 7 0 と電氣的に接続されている。

【 0 0 1 7 】

正極活物質層 1 4 は、正極活物質を含んでいる。正極活物質としては、例えば、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適である。正極活物質層 1 4 は、正極活物質以外の成分、例えば、導電材やバインダ等を含んでもよい。導電材としては、例えば、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラックやケッチェンブラック）、活性炭、黒鉛等の炭素材料が例示される。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等のハロゲン化ビニル樹脂や、ポリエチレンオキサイド（PEO）等のポリアルキレンオキサイドが例示される。

【 0 0 1 8 】

負極シート 2 0 は、帯状の負極集電体 2 2 と、その表面に形成された負極活物質層 2 4 とを備えている。負極集電体 2 2 としては、導電性の良好な金属（例えば、銅、ニッケル等）からなる導電性部材が好適である。負極活物質層 2 4 は、負極集電体 2 2 の表面に、長手方向に沿って所定の幅で形成されている。負極集電体 2 2 の幅方向の一方（図 1、図 2 の右側）の端部には、負極活物質層 2 4 の形成されていない負極活物質層非形成部分 2 2 n が設けられている。負極シート 2 0 は、負極活物質層非形成部分 2 2 n に設けられた負極集電板 2 2 c を介して、負極端子 7 2 と電氣的に接続されている。

【 0 0 1 9 】

負極活物質層 2 4 は、負極活物質を含んでいる。負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、非晶質コート黒鉛（黒鉛粒子の表面に非晶質カーボンをコートした形態のもの）等の黒鉛系炭素材料が好適である。負極活物質層 2 4 は、負極活物質以外の成分、例えば、増粘剤やバインダ等を含んでもよい。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）やメチルセルロース（MC）等のセルロース類が例示される

10

20

30

40

50

。バインダとしては、例えば、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）等のゴム類や、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）等のハロゲン化ビニル樹脂が例示される。

【００２０】

図３に示すように、本実施形態の負極シート２０は、負極活物質層２４の負極集電体２２と対向していない側の表面に、充填層２６を備えている。言い換えれば、充填層２６は、負極シート２０の負極活物質層２４と物理的に接着され、一体化されている。充填層２６を負極シート２０上に備えることで、負極シート２０における電荷担体由来の物質の析出をより良く抑制することができる。したがって、ここに開示される技術の効果を高いレベルで発揮することができる。

【００２１】

充填層２６は、電解液膨潤性を有する樹脂の熱重合物を含んでいる。なお、本明細書において「電解液膨潤性を有する樹脂」とは、電解液に対する膨潤率が１１０％以上、好ましくは１１３％以上、例えば１１０～２００％の樹脂をいう。樹脂の膨潤率は、以下の方法で求めることができる。

すなわち、まず、樹脂材料を所定の溶媒（例えばアセトニトリル）に溶解させ、テフロン（登録商標）製のシャーレに流し込む。次に、これを減圧乾燥機に入れて乾燥させ、約１００μｍの厚みのサンプルを得る。次に、上記で得られたサンプルを所定の面積に切り出して、正確な平均厚み（厚みＡ）を測定する。そして、面積×厚みＡから、サンプルの体積（体積Ａ）を算出する。次に、このサンプルを所定の電解液に浸漬させて、２５の温度で５日間放置する。５日後に電解液からサンプルを取り出し、平均厚み（厚みＢ）を測定する。次に、面積×厚みＢから、電解液浸漬後のサンプルの体積（体積Ｂ）を算出する。そして、体積Ｂを体積Ａで除して、百分率に直したものを「電解液に対する樹脂の膨潤率」とすることができる。

【００２２】

電解液膨潤性を有する樹脂としては、例えば、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）、ポリプロピレンオキシド（ＰＰＯ）、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（ＡＥ）、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（ＡＰＥ）、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）、ポリプロピレングリコール（ＰＰＧ）等のポリエーテル系樹脂、ポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）、ポリ（メタ）アクリル酸（ここで（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸およびメタクリル酸を包含する意味である。）、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）等のアクリル系樹脂等が例示される。なかでも、ＰＥＯが好適である。充填層２６は、上記樹脂の成分のみで構成されていてもよく、樹脂以外の成分、例えば、可塑剤や酸化防止剤等の添加成分を含んでいてもよい。

【００２３】

充填層２６において、上記樹脂は熱重合架橋されている。これにより、樹脂間のネットワークが強固になる。また、充填層２６と非水電解質との馴染みが高められ、充填層２６の電解液保持性を向上することができる。例えば、電解液に対する膨潤率を、熱重合架橋前の樹脂に比べて５％以上、典型的には５～２０％、例えば１０±５％程度、向上し得る。その結果、充填層２６の電解液膨潤性をより良く向上することができ、充填層２６に柔軟性を付与することができる。これにより、充填層２６が緩衝材のように機能し得、正負極間の距離を好適に均質化することができる。したがって、負極シート２０における電荷担体由来の物質の析出を好適に抑制することができる。

【００２４】

なお、上記樹脂が熱重合されているか否かは、例えば以下の方法で判別することができる。すなわち、まず、電池を解体して充填層２６を含む部材から所定の大きさのサンプルを切り取る。次に、充填層２６の重量を測定した後、温度２５、不活性あるいは大気雰囲気下に６時間放置する。６時間後に、再び充填層２６の重量を測定する。そして、６時間放置後の重量を放置前の重量で除して、百分率に直した「重量変化率」を算出する。この重量変化率が、概ね５％以下、好ましくは３％以下である場合に、「充填層２６の樹

10

20

30

40

50

脂が熱重合架橋されている」と判断することができる。

【0025】

充填層26において、上記樹脂の熱重合物は、熱重合に使用した重合剤、例えば、重合開始剤、連鎖移動剤、重合停止剤等の重合剤に由来する構造を主鎖端部に備えていてもよい。例えば、非水電解質二次電池100の非水電解質中に含まれている重合剤に由来する、アミノ基等のカチオン性基や、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基等のアニオン性基を、主鎖末端に有していてもよい。

【0026】

上記樹脂の熱重合物の重量平均分子量（標準物質を用いてゲルクロマトグラフィー（Gel Permeation Chromatography：GPC）によって測定した重量基準の平均分子量）は特に限定されないが、概ね1000以上、好ましくは1万以上、例えば1万～100万程度であるとよい。これにより、充填層26における電解液保持性をより良く向上して、ここに開示される技術の効果をより高いレベルで安定的に発揮することができる。

10

【0027】

充填層26の目付量は特に限定されないが、概ね0.01mg/cm²以上、典型的には0.1mg/cm²以上、例えば0.2mg/cm²以上であるとよい。これにより、ここに開示される技術の効果をより高いレベルで発揮することができる。目付量の上限値は特に限定されないが、典型的には正極活物質層14や負極活物質層24の目付量よりも低く、概ね10mg/cm²以下、例えば5mg/cm²以下であるとよい。

【0028】

充填層26の厚みは特に限定されないが、典型的には、負極シート20の正極活物質層14や負極活物質層24の厚みよりも薄い。充填層26の厚みは、セパレータシート30の樹脂基材32や耐熱層34の厚みよりも薄くてもよい。充填層26の厚みは、例えば、概ね0.01μm以上、例えば0.05μm以上であって、概ね5μm以下、例えば1μm以下であってもよい。

20

【0029】

セパレータシート30は、正極シート10と、負極シート20上の充填層26との間に配置されている。セパレータシート30は、正極活物質層14と負極活物質層24とを絶縁する。セパレータシート30は、非水電解質に含まれる電荷担体が通過可能なように、多孔質に構成されている。セパレータシート30は、空孔内に非水電解質を保持し、正極活物質層14と負極活物質層24との間にイオン伝導パスを形成する。

30

【0030】

セパレータシート30は、帯状の樹脂基材32と、その表面に形成された耐熱層（Heat Resistant Layer：HRL層）34とを備えている。ただし、セパレータシート30は、耐熱層34を備えていなくてもよい。本実施形態において、耐熱層34は、負極シート20と対向するように配置されている。ただし、耐熱層34は、正極シート10と対向するように配置されていてもよい。樹脂基材32としては、例えば、ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース類等から成る多孔質樹脂シート（フィルム）が例示される。

40

【0031】

耐熱層34は、アルミナ等の無機化合物粒子（無機フィラー）を含んでいる。耐熱層34は、耐熱性および絶縁性を有する。耐熱層34を備えることで、例えば非水電解質二次電池100の内部の温度が樹脂基材32に含まれる樹脂の融点を超えて、樹脂基材32が縮んだり破断したりした場合であっても、正極シート10と負極シート20との短絡を防ぐことができる。

【0032】

樹脂基材32の厚みは特に限定されないが、概ね5μm以上、例えば10μm以上であって、概ね50μm以下、好ましくは30μm以下、例えば25μm以下であるとよい。

耐熱層34の厚みは特に限定されないが、概ね0.5μm以上、例えば1μm以上であ

50

って、概ね $20\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、例えば $5\ \mu\text{m}$ 以下であるとよい。

【0033】

非水電解質は、典型的には非水溶媒と支持塩とを含んでいる。非水電解質は、非水電解質二次電池 100 の通常使用温度の範囲内（例えば、 $-10 \sim +50$ の範囲内）において、典型的には液状である。非水溶媒としては、例えば、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の非水溶媒が例示される。なかでも、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等のカーボネート類が好適である。支持塩は、非水溶媒中で解離して電荷担体を生成する。支持塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩等が例示される。なかでも、 LiPF_6 、 LiBF_4 等のリチウム塩が好適である。

10

【0034】

非水電解質中には、充填層 26 の樹脂を熱重合架橋させる際に使用した重合剤、例えば、重合開始剤や連鎖移動剤（分子量調節剤あるいは重合度調節剤としても把握され得る。）、重合停止剤等が残存していてもよい。

【0035】

重合開始剤としては、例えば、パーオキシエステル類、パーオキシジカーボネート類、ジアシルパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、ハイドロパーオキサイド類、パーオキシケタール類等の有機過酸化物が挙げられる。具体的には、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、イソブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-2-メチルシクロヘキサン、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等が例示される。

20

【0036】

その他の重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2,2'-アゾビス（2,4,4-トリメチルペンタン）、ジメチル-2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）等のアゾ化合物が挙げられる。

30

【0037】

連鎖移動剤としては、例えば、 α -メチルスチレンダイマー（ α -メチルスチレン 2 量体、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン）や、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ラウリルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン等の炭素数が 1~15 のアルキルメルカプタン、ベンジルメルカプタン、グリシジルメルカプタン、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトエタノール、ベンジルアルコール、 α -メチルベンジルアルコール、チオフェノール等が挙げられる。

40

【0038】

重合停止剤としては、例えば、カブロン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、メトキシ酢酸等のヒドロキシ基を有しないカルボン酸や、ヒドロキシアミンスルホン酸、ヒドロキシジメチルベンゼンチオカルボン酸、ヒドロキシジブチルベンゼンチオカルボン酸等のヒドロキシ酸等が挙げられる。

【0039】

さらに、非水電解質は、例えば、ビフェニル（BP）やシクロヘキシルベンゼン（CHB）等のガス発生剤、ホウ素原子および/またはリン原子を含むオキサラ錯体化合物やビニレンカーボネート（VC）等の被膜形成剤、分散剤、増粘剤等の各種添加剤等を含ん

50

でいてもよい。

【0040】

非水電解質二次電池100は、例えば、図4に示す手順で作製することができる。図4に示す製造方法は、(ステップS1)捲回電極体の用意工程と、(ステップS2)組立体の構築工程と、(ステップS3)樹脂の熱重合工程と、を包含している。なお、電池の一般的な製造プロセスについては、従来と同様でよい。

【0041】

(ステップS1)

捲回電極体の用意工程では、充填層26の前駆体を備える扁平な捲回電極体を用意する。例えば、まず、正極集電体12と正極活物質層14とを備える正極シート10を用意する。また、負極集電体22と負極活物質層24とを備え、充填層26の前駆体と一体化された負極シート20を用意する。また、樹脂基材32と耐熱層34とを備えるセパレータシート30を用意する。

正極シート10は、例えば、正極活物質を含む正極ペーストを調製し、これを帯状の正極集電体12の表面に塗布して、乾燥することによって作製することができる。負極シート20は、例えば、負極活物質を含む負極ペーストを調製し、これを帯状の負極集電体22の表面に塗布して、乾燥することによって作製することができる。負極シート20上の充填層26の前駆体は、例えば、電解液膨潤性を有する樹脂を含むペーストを調製し、これを負極活物質層24の表面に塗布して、乾燥することによって作製することができる。セパレータシート30は、例えば、無機フィラーを含むペーストを調製し、これを帯状の樹脂基材32の表面に塗布して、乾燥することによって作製することができる。

【0042】

次に、正極シート10と上記充填層26の前駆体を備えた負極シート20とを、セパレータシート30を介して重ね合わせて、長手方向に捲回して、円筒形状の捲回電極体を作製する。充填層26の前駆体は、セパレータシート30と対向している。充填層26の前駆体は、負極シート20と、セパレータシート30との間に介在している。次に、円筒形状の捲回電極体を押し曲げることによって、扁平形状に成形する。

これにより、扁平な捲回電極体を作製することができる。

【0043】

(ステップS2)

組立体の構築工程では、ステップS1で得られた捲回電極体を、非水電解質と共に電池ケース50に収容する。このとき、非水電解質には、充填層26の前駆体に含まれる樹脂の熱重合に使用する重合剤、例えば、重合開始剤、連鎖移動剤、重合停止剤等を含ませる。重合剤としては、上記したような公知または慣用のもののから適宜選択することができる。重合剤の使用量は、通常の使用量であればよい。重合剤の使用量は、例えば、充填層26の前駆体に含まれる樹脂成分100質量部に対して、概ね0.005~1質量部、例えば0.01~1質量部程度としてもよい。また、非水電解質全体を100質量%としたときに、概ね0.001~5質量%、典型的には0.01~3質量%、例えば1~3質量%程度としてもよい。

これにより、組立体を構築することができる。なお、組立体は未封止でもよく、封止してもよい。組立体を封止することで、次のステップで樹脂を熱重合する際の取扱性や作業性を向上することができる。

【0044】

(ステップS3)

樹脂の熱重合工程では、ステップS2で得られた組立体を温めて、充填層26の前駆体に含まれる樹脂を熱重合する。例えば、組立体を40以上の温度環境下で、所定の時間、エージングする。エージングの条件、例えば温度や時間については、使用する樹脂の種類や重合剤の種類等に応じて適宜設定することができる。エージングの温度は特に限定されないが、典型的には40~80、例えば60~80程度とすることができる。エージングの時間は、例えばエージングの温度や重合剤の1時間半減期温度等に基づいて設定

10

20

30

40

50

することができる。

これにより、負極シート20とセパレータシート30との間に、電解液膨潤性を有する樹脂の熱重合物を含む充填層26を備えた非水電解質二次電池100を作製することができる。

【0045】

なお、本実施形態では、負極シート20上に充填層26が備えられているが、これには限定されない。ここに開示される充填層は、負極シートとセパレータシートとの間に配置されていればよい。充填層は、例えば、セパレータシート上に備えられていてもよい。あるいは、充填層は、負極シートやセパレータシートとは独立した形態で、負極シートとセパレータシートとの間に配置されていてもよい。

10

【0046】

< 第2実施形態 >

図5は、第2実施形態にかかる捲回電極体40Aの部分断面構造を示す模式図である。第2実施形態の捲回電極体40Aは、正極シート10と、負極シート20Aと、セパレータシート30Aとを備えている。正極シート10については、第1実施形態と同様である。負極シート20Aは、負極集電体22と負極活物質層24とを備えている。負極シート20A上には、第1実施形態とは異なり、充填層が備えられていない。セパレータシート30Aは、樹脂基材32と耐熱層34とを備えている。セパレータシート30Aは、耐熱層34の樹脂基材32と対向していない側の表面に、充填層36を備えている。言い換えれば、充填層36は、セパレータシート30Aの耐熱層34と物理的に接着され、一体化されている。充填層36は、負極シート20Aと対向する側に配置されている。

20

【0047】

< 第3実施形態 >

図6は、第3実施形態にかかる捲回電極体40Bの部分断面構造を示す模式図である。第3実施形態の捲回電極体40Bでは、正極シート10と、負極シート20Bと、セパレータシート30Bと、充填シート38とを備えている。正極シート10については、第1実施形態と同様である。負極シート20Bは、負極集電体22と負極活物質層24とを備えている。負極シート20B上には、第1実施形態とは異なり、充填層が備えられていない。セパレータシート30Bについては、第1実施形態と同様である。充填シート38は、負極シート20Bやセパレータシート30Bとは別個独立した状態で、負極シート20Bとセパレータシート30Bとの間に配置されている。

30

【0048】

非水電解質二次電池100は各種用途に利用可能であるが、捲回電極体40を備えることで高エネルギー密度や高容量を実現し得る。また、捲回電極体40が上述のような構成を有することで、従来品に比べて、電荷担体由来の物質の析出耐性（例えば、Li析出耐性）が向上していることを特徴とする。したがって、かかる特徴を活かして、例えばハイブリッド車両や電気車両の動力源（駆動電源）として好適に利用し得る。

【0049】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかる具体例に示すものに限定することを意図したものではない。

40

【0050】

< 比較例1の電池の作製 >

正極活物質としての $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （NCM、平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）と、導電材としてのアセチレンブラック（AB）とを、質量比率（固形分比率）が、NCM：PVdF：AB＝92：3：5となるように秤量し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）中で混合して、正極ペーストを調製した。この正極ペーストを厚み $15\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔に塗布し、乾燥、所定の厚み後にプレスすることによって、 100mm 幅の正極活物質層を備えた正極シートを作製した。

【0051】

50

負極活物質としての黒鉛（C、平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）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、質量比率（固形分比率）が、 $C:SBR:CMC=100:0.5:0.5$ となるように秤量し、水中で混合して、負極ペーストを調製した。この負極ペーストを、厚み $10\mu\text{m}$ の帯状の銅箔に塗布し、乾燥後、所定の厚みにプレスすることによって、 105mm 幅の負極活物質層を備えた負極シートを作製した。

【0052】

セパレータシートとして、ポリエチレン層（PE層）の両側にポリプロピレン層（PP層）をそれぞれ積層した、PP/PE/PPの三層構造の樹脂基材（総厚み $24\mu\text{m}$ ）の表面に、セラミックを含む耐熱層（HRL層、厚み $4\mu\text{m}$ ）を備える多孔質シートを用意した。

10

非水電解液として、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とを、 $EC:DMC:EMC=3:3:4$ の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としての LiPF_6 を 1.0M の濃度で溶解させたものを用意した。

【0053】

上記正極シートと負極シートとをセパレータシートを介して積層し、捲回して、さらに扁平に押し曲げることによって、扁平形状の捲回電極体を作製した。この捲回電極体の正極シートには正極集電板を、負極シートには負極集電板を、それぞれ溶接し、非水電解質と共に電池ケースに封入した。これによって、組立体を得た。

20

上記組立体を所定の時間放置して、捲回電極体に非水電解液を含浸させた後、所定の電圧まで充電し、充電状態のまま60でエージングを行った。これによって、比較例1の電池を構築した。

【0054】

< 比較例2の電池の作製 >

セパレータシートとは別に、ポリエチレン（PE、電解液に対する膨潤率： 101% ）製の多孔質シートを用意した。そして、上記捲回電極体の作製時に、セパレータシートと負極シートとの間にPE製の多孔質シートを介在させたこと以外は上記比較例1と同様にして、比較例2の電池を構築した。

【0055】

30

< 比較例3の電池の作製 >

セパレータシートとは別に、ポリプロピレン（PP、電解液に対する膨潤率： 105% ）製の多孔質シートを用意した。そして、上記捲回電極体の作製時に、セパレータシートと負極シートとの間にPP製の多孔質シートを介在させたこと以外は上記比較例1と同様にして、比較例3の電池を構築した。

【0056】

< 比較例4の電池の作製 >

セパレータシートとは別に、ポリエチレンオキシド（PEO、電解液に対する膨潤率： 123% ）製の多孔質シートを用意した。そして、上記捲回電極体の作製時に、セパレータシートと負極シートとの間にPEO製の多孔質シートを介在させたこと以外は上記比較例1と同様にして、比較例4の電池を構築した。

40

【0057】

< 例1の電池の作製 >

非水電解質中に、さらに、連鎖移動剤としての α -メチルスチレンダイマーを 1.1 質量%、重合開始剤としての t -ヘキシルパーオキシビバレート（パーヘキシル（登録商標）PV）を 1.9 質量%の割合で添加したこと以外は比較例4と同様にして、例1の電池を構築した。なお、例1の電池の捲回電極体は、図6に示す構成を有している。

【0058】

< 例2の電池の作製 >

PEOシートの使用にかえて、負極シートの負極活物質層の表面にポリエチレンオキシ

50

ドの層（PEO層）を形成した。具体的には、粉末状のポリエチレンオキシドをアセトニトリルに溶解させて、固形分率が60%のスラリーを調製した。このスラリーを、スプレードライ法によって負極活物質層の表面に付与して、PEO層（目付量0.5mg/cm²）を形成した。そして、上記PEOシートと負極シートとにかえて、このPEO層付きの負極を用いたこと以外は例1と同様に、例2の電池を構築した。なお、例2の電池の捲回電極体は、図3に示す構成を有している。

< 例3の電池の作製 >

PEOシートの使用にかえて、セパレータシートのHRL層の表面にPEO層を形成した。具体的には上記例2と同様に、セパレータシートのHRL層の表面にPEO層（目付量0.5mg/cm²）を形成した。そして、上記PEOシートとセパレータシートとにかえて、このPEO層付きのセパレータシートを用いたこと以外は例1と同様に、例3の電池を構築した。なお、例3の電池の捲回電極体は、図5に示す構成を有している。

【0059】

[セパレータの正負極の空きの評価]

上記作製した電池の断面をX線CTで観察して、正負極間の隙間の空きを確認した。結果を表1に示す。なお、表1では比較例1の正負極間の空きを基準（1）として、これに対する相対値を示している。この数値が大きいほど、極間の空きが小さく抑えられ、正負極間の距離が均質化されていることを示している。

【0060】

[Li析出耐性の評価]

- 10 の環境下において、上記作製した電池に対してハイレートパルス充放電を1000サイクル繰り返した。パルス充放電の条件は、所定の定電流値で5秒間充電した後、10分間休止し、次に、所定の定電流値で5秒間放電した後、10分間休止するものとした。ハイレートパルス充放電の後、電池を解体して負極を取り出し、負極上でのLi析出の有無を確認した。そして、定電流値を徐々に大きくしていき、負極上でLi析出が認められなかった電流値のうち、最大の電流値を限界電流値とした。結果を表1に示す。なお、表1では、比較例1の電池の限界電流値を1（基準）として、規格化した値を示している。この数値が大きいほど、Li析出が生じ難く、Li析出耐性に優れているといえる。

【0061】

[セパレータのシワの評価]

上記評価の終了した電池を解体して、目視でセパレータのシワの有無を確認した。結果を表1に示す。なお、表1において、「あり」は、セパレータに折れ目や波状のくっきりしたシワが1つ以上認められたことを、「無」は、セパレータにシワが認められなかったことを、それぞれ表している。

【0062】

【表1】

表1

	充填層		重合剤	極間の 空き	シワの 発生	限界 電流値
	樹脂	形状				
比較例1		(無)	無	1	あり	1
比較例2	PE	シート状	無	0.75	あり	0.83
比較例3	PP	シート状	無	0.81	あり	0.92
比較例4	PEO	シート状	無	1.02	あり	1.09
例1	PEO	シート状	あり	1.12	無	1.19
例2	PEO	負極に付与	あり	1.15	無	1.24
例3	PEO	セパレータに付与	あり	1.16	無	1.23

【0063】

表1に示すように、比較例2, 3では、負極シートとセパレータシートとの間にPE製

や P P 製のシートを介在させたところ、比較例 1 よりもさらに正負極間の空きが大きくなり、また、限界電流値も比較例 1 より小さくなった。言い換えれば、L i 析出耐性が低下した。また、比較例 4 では、比較例 1 に比べて正負極間の空きがやや改善され、L i 析出耐性もやや向上していたが、セパレータには依然としてシワが認められた。

【 0 0 6 4 】

これら比較例に対して、例 1 ~ 3 では、比較例 1 に比べて正負極間の空気が大きく改善され、Li 析出耐性も大きく向上していた。さらに、セパレータのシワも認められなかった。これは、電解液膨潤性を有する樹脂 (PEO) を熱重合することで、樹脂のネットワークが強固になり、電解液保持性が向上する等して、充填層の電解液膨潤性や柔軟性が高まったためと考えられる。なかでも、負極シートまたはセパレータシートの表面に充填層を配置した例 2, 3 では、Li 析出耐性が顕著に向上していた。

これらの結果は、ここに開示される技術の意義を示すものである。

【 0 0 6 5 】

以上、本発明を詳細に説明したが、上記実施形態および実施例は例示にすぎず、ここで開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【符号の説明】

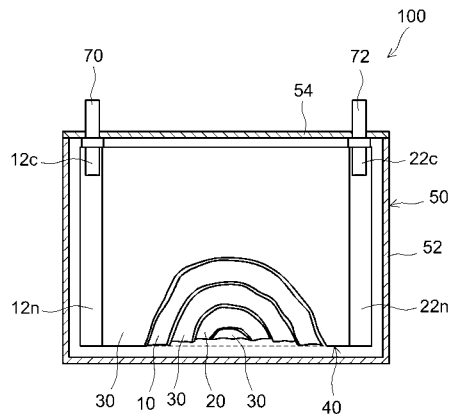
【 0 0 6 6 】

- | | |
|-----------------|------------|
| 1 0 | 正極シート |
| 2 0、2 0 A、2 0 B | 負極シート |
| 2 6、3 6、3 8 | 充填層（充填シート） |
| 3 0、3 0 A、3 0 B | セパレータシート |
| 4 0、4 0 A、4 0 B | 捲回電極体 |
| 1 0 0 | 非水電解質二次電池 |

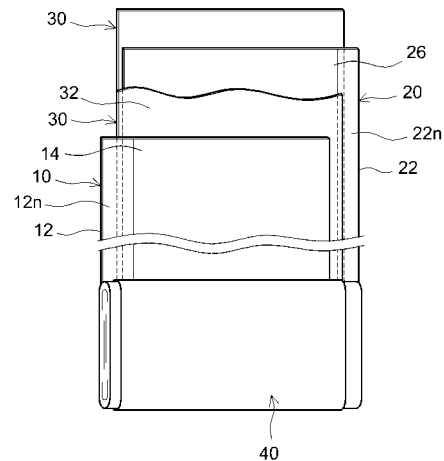
10

20

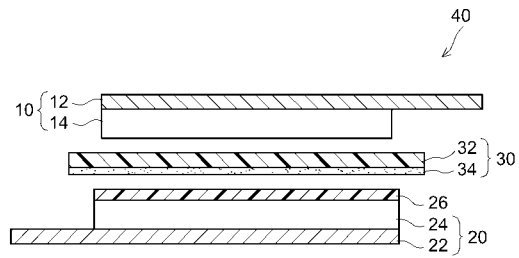
【 図 1 】



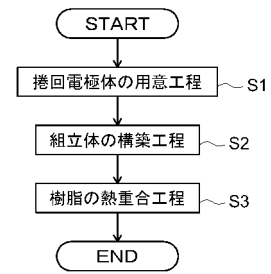
【 図 2 】



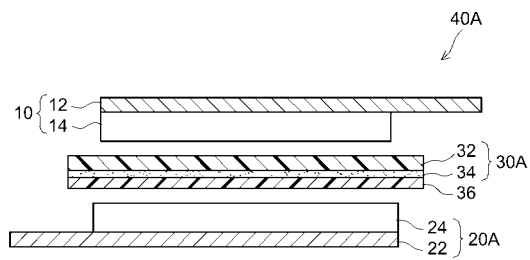
【図 3】



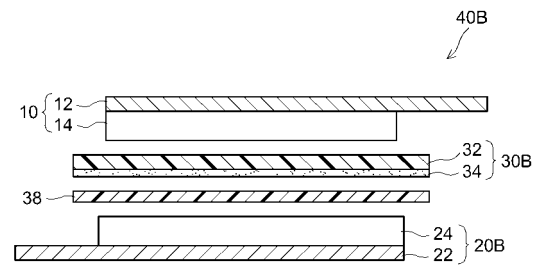
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H021 AA06 BB01 CC04 EE02 HH10
5H029 AJ14 AK03 AL07 AM02 AM03 AM04 AM07 BJ03 BJ13 BJ14
CJ02 CJ06 DJ04 DJ09 EJ11 EJ12 HJ12