

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2012/008034 A1

PCT

(43) 国際公開日
2012 年 1 月 19 日(19.01.2012)

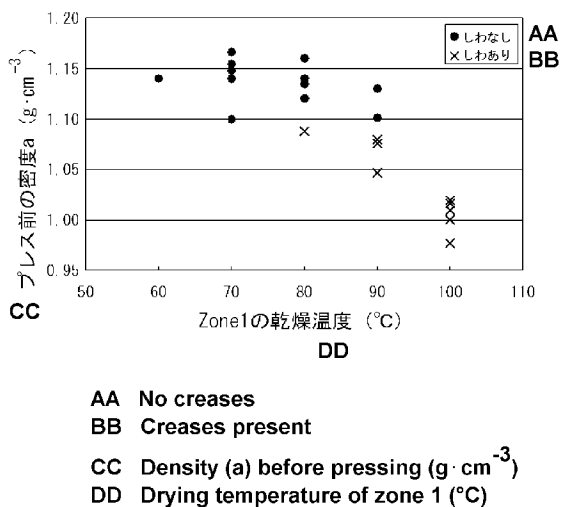
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/1397 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061971
- (22) 国際出願日: 2010 年 7 月 15 日(15.07.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部 武志 (ABE, Takeshi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 安部 誠 (ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目 20 番 3 号 47 K Tビル 10 階 特許業務法人てしま協働特許事務所 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE SHEET

(54) 発明の名称: 電極シートの製造方法

[図8]

FIG. 8



(57) Abstract: Disclosed is a method for manufacturing an electrode sheet, comprising an electrode material mixture preparation step, an application step, a drying step, and a pressing step. The electrode material mixture preparation step is a step in which an electrode material mixture containing electrode active substance particles, a conductive material and a binder in a dispersion solvent is prepared. The application step is a step in which the electrode material mixture that was prepared in the electrode material mixture preparation step is applied onto metal foil. The drying step is a step in which the metal foil onto which the electrode material mixture was applied in the application step is dried. The pressing step is a step in which the electrode material mixture is pressed with the metal foil after the drying step. In this method for manufacturing an electrode sheet, the density change ratio (b/a) of the density (a) of the electrode material mixture after the drying step and the density (b) of the electrode material mixture after the pressing step is 190% or less.

(57) 要約: この電極シート製造方法は、電極合材用意工程と、塗布工程と、乾燥工程と、プレス工程を有している。ここで、電極合材用意工程は、電極活性物質粒子、導電材及びバインダを分散溶媒中に含む電極合材を用意する工程である。塗布工程は、電極合材用意工程で用意された電極合材を金属箔に塗布する工程である。乾燥工程は、塗布工程で電極合材が塗布された金属箔を乾燥させる工程である。プレス工程は、乾燥工程後に電極合材が電極合材と金属箔をプレスする工程である。ここで、電極シートの製造方法は、乾燥工程後の電極合材の密度 a と、プレス工程後の前記電極合材の密度 b との密度変化率 (b/a) が 190% 以下である。

乾燥工程は、塗布工程で電極合材が塗布された金属箔を乾燥させる工程である。プレス工程は、乾燥工程後に電極合材が電極合材と金属箔をプレスする工程である。ここで、電極シートの製造方法は、乾燥工程後の電極合材の密度 a と、プレス工程後の前記電極合材の密度 b との密度変化率 (b/a) が 190% 以下である。

WO 2012/008034 A1

明 細 書

発明の名称 : 電極シートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は電極シートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 例えば、リチウムイオン二次電池(lithium-ion secondary battery)の電極には、電極活物質粒子、導電材及びバインダを含む電極合材が金属箔に塗工された電極シートが用いられている。

[0003] かかる電極シートに関して、例えば、日本国特許公開2007-59142号公報(特許文献1)には、金属箔に電極合材を塗工した正負の電極を、セパレータを介在させて重ねたコインセル(コイン型の電池)が開示されている。同公報では、一次粒子の平均粒径が55nmで二次粒子の平均粒径が12 μ mの正極材料を用いることが開示されている。また、同公報では、正極材料として上述の二次粒子と、N-メチルピロリドン(NMP)とを混合して正極スラリーを作製する。次に、正極集電体であるアルミ箔(厚さ20 μ m)上に正極スラリーをアプリケーションにて塗布する。そして、真空乾燥機にて80℃ $\pm$ 5℃で加熱乾燥した後、電極を直径15mmに打ち抜き、90℃、高真空(10⁻¹Pa)で6時間乾燥して正極を得ることが開示されている。

[0004] また、日本国特許公開2002-184406号公報(特許文献2)には、アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル正極の製造方法が開示されている。同公報では、導電性の支持体の表面に、活物質を含有するペーストを塗着して乾燥及び圧延を行う工程において、80℃~120℃の範囲内の温度で、5分~20分の範囲内の時間乾燥を行うことが開示されている。

[0005] また、日本国特許公開2000-133316号公報(特許文献3)には、金属箔表面に電極活物質を塗工した後に、複数回の圧力を印加することが開示されている。同公報には、圧力を印加した前後において正極活物質層の

密度増加比を 1.3 以上とすることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特許公開 2007-59142 号公報

特許文献2：日本国特許公開 2002-184406 号公報

特許文献3：日本国特許公開 2000-133316 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、本発明者は、リチウムイオン二次電池について、粒子の細かい電極活物質（例えば、一次粒子の平均粒径（ d_{50} ）が $1\mu\text{m}$ 未満の、いわゆるナノメートルオーダーの電極活物質）を用いることを研究している。粒子の細かい電極活物質を用いることによって、電極活物質と電解液の接触面積が多くなる。これにより正極と負極との間でより多くのリチウムイオン（ Li ）が行き来できる。このため、ナノメートルオーダーの電極活物質を用いることにより、リチウムイオン二次電池の出力の向上が期待できる。

[0008] ここで、粉末を構成する最小単位の粒子を「一次粒子（primary particle）」という。また、一次粒子が凝集した粒子を「二次粒子（secondary particle）」という。例えば、一次粒子の粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（Laser Diffraction Particle Size Analyzer）によって測定することができる。また、一次粒子の粒径は、例えば、累積分布率 50 質量%での粒径で算出される平均粒径（ d_{50} ）で評価することができる。

[0009] 他方で、本発明者が種々の試験を行ったところ、粒子の細かい電極活物質を用いた場合に、電極合材を塗工した金属箔を圧延する工程において、電極シートに皺（wrinkle）や折り目（crease）が生じ易いとの知見が得られた。そこで、本発明は、一次粒子の平均粒径（ d_{50} ）が $1\mu\text{m}$ 未満の、いわゆるナノメートルオーダーの電極活物質を用いる場合において、かかる電極シートの皺や折り目が生じるのを抑えることを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 電極シート製造方法は、電極合材用意工程と、塗布工程と、乾燥工程と、プレス工程を有している。ここで、電極合材用意工程は、電極活物質粒子、導電材及びバインダを分散溶媒中に含む電極合材を用意する工程である。塗布工程は、電極合材用意工程で用意された電極合材を金属箔に塗布する工程である。乾燥工程は、塗布工程で電極合材が塗布された金属箔を乾燥させる工程である。プレス工程は、乾燥工程後に電極合材が電極合材と金属箔をプレスする工程である。ここで、本発明に係る電極シートの製造方法は、乾燥工程後の電極合材の密度 a と、プレス工程後の前記電極合材の密度 b との密度変化率 (b/a) が 190% 以下である。
- [0011] 乾燥工程後の電極合材の密度 a と、プレス工程後の前記電極合材の密度 b との密度変化率 (b/a) を 190% 以下にすることにより、電極シートに皺や折り目が生じるのをより適切に防止できる。この場合、電極活物質粒子の一次粒子の平均粒径が 0.5 nm 以上 1 μ m 未満であっても電極シートに皺や折り目が生じるのをより適切に防止できる。
- [0012] また、乾燥工程の初期に、乾燥工程の他の期間よりも温度が低い雰囲気、電極合材を乾燥させる予備乾燥処理工程を設けてもよい。これにより、乾燥工程におけるマイグレーションを抑制でき、上記密度変化率 (b/a) を 190% 以下にすることと合わせて、電極シートに皺や折り目が生じるのをより適切に防止できる。この場合、予備乾燥処理工程の温度 s_1 は、例えば、 $65^{\circ}\text{C} \leq s_1 \leq 90^{\circ}\text{C}$ でもよい。予備乾燥処理工程の温度 s_1 を $65^{\circ}\text{C} \leq s_1 \leq 90^{\circ}\text{C}$ とすることにより、乾燥工程におけるマイグレーションを適切に防止できる。また、予備乾燥処理工程は、乾燥工程の処理時間の 1/3 以上であるとよい。
- [0013] また、塗布工程において、金属箔に塗布される電極合材の粘度 p は、 $500\text{ mPa} \cdot \text{s} \leq p \leq 20000\text{ mPa} \cdot \text{s}$ であってもよい。また、電極活物質粒子は、 LiFePO_4 でもよい。また、分散溶媒は、NMP でもよい。また、電極合材中の電極活物質粒子、導電材及びバインダのうち電極活物質

粒子の割合は、75重量%以上95重量%以下でもよい。

[0014] また、この電極シートの製造方法は、このような電極シートを有する電池の製造方法の一工程に組み入れることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] 図1はリチウムイオン二次電池の構造の一例を示す図である。

[図2] 図2はリチウムイオン二次電池の捲回電極体を示す図である。

[図3] 図3は、図2中のI-I断面を示している。

[図4] 図4は、捲回電極体の未塗工部と電極端子との溶接箇所を示す側面図である。

[図5] 図5は、金属箔に電極合材を塗布する塗布工程及び乾燥工程の一例を示している。

[図6] 図6は、プレス工程の一例を示している。

[図7A] 図7Aは、金属箔に塗布された電極合材の状態を示す模式図である。

[図7B] 図7Bは、マイグレーションによって電極合材内で生じる変化を示す模式図である。

[図7C] 図7Cは、マイグレーションによって電極合材内で生じる変化を示す模式図である。

[図8] 図8は、Zone1の乾燥温度とプレス前の電極合材の密度との関係を示している。

[図9] 図9は二次電池を搭載した車両を示している。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の一実施形態に係る電極シートの製造方法を図面に基づいて説明する。なお、同じ作用を奏する部材、部位には適宜に同じ符号を付している。ここでは、リチウムイオン二次電池を例に挙げ、その電極シートの製造方法を説明する。

[0017] 図1は、リチウムイオン二次電池の一例を示している。このリチウムイオン二次電池100は、図1に示すように、捲回電極体200と電池ケース300とを備えている。また、図2は、捲回電極体200を示す図である。図

3は、図2中のI I I - I I I断面を示している。

[0018] 捲回電極体200は、図2に示すように、正極シート220、負極シート240及びセパレータ262、264を有している。正極シート220、負極シート240及びセパレータ262、264は、それぞれ帯状のシート材である。

[0019] <<正極シート220>>

正極シート220は、図2に示すように、帯状の正極集電体221（正極芯材）を有している。正極集電体221には、正極に適する金属箔が好適に使用され得る。この正極集電体221には、所定の幅を有する帯状のアルミニウム箔が用いられている。また、正極シート220は、未塗工部222と正極合材層223とを有している。未塗工部222は正極集電体221の幅方向片側の縁部に沿って設定されている。正極合材層223は、正極活物質を含む正極合材224が塗工された層である。正極合材224は、正極集電体221に設定された未塗工部222を除いて、正極集電体221の両面に塗工されている。

[0020] <<正極合材224>>

ここで、正極合材224は、正極活物質や導電材やバインダなどを混ぜ合わせた合材である。正極活物質には、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられる物質を使用することができる。正極活物質の例を挙げると、 LiNiO_2 （ニッケル酸リチウム）、 LiCoO_2 （コバルト酸リチウム）、 LiMn_2O_4 （マンガン酸リチウム）、 LiFePO_4 （リン酸鉄リチウム）等のリチウム遷移金属酸化物が挙げられる。ここで、 LiMn_2O_4 は、例えば、スピネル構造を有している。また、 LiNiO_2 や LiCoO_2 は層状の岩塩構造を有している。また、 LiFePO_4 は、例えば、オリビン構造を有している。オリビン構造の LiFePO_4 には、例えば、ナノメートルオーダーの粒子がある。また、オリビン構造の LiFePO_4 は、さらにカーボン膜で被覆することができる。

[0021] <<負極シート240>>

負極シート２４０は、図２に示すように、帯状の負極集電体２４１（負極芯材）を有している。負極集電体２４１には、負極に適する金属箔が好適に使用され得る。この負極集電体２４１には、所定の幅を有する帯状の銅箔が用いられている。また、負極シート２４０は、未塗工部２４２と、負極合材層２４３とを有している。未塗工部２４２は負極集電体２４１の幅方向片側の縁部に沿って設定されている。負極合材層２４３は、負極活物質を含む負極合材２４４が塗工された層である。負極合材２４４は、負極集電体２４１に設定された未塗工部２４２を除いて、負極集電体２４１の両面に塗工されている。

[0022] ≪負極合材２４４≫

ここで、負極合材２４４は、負極活物質や導電材やバインダなどを混ぜ合わせた合材である。負極活物質には、リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いられる物質を使用することができる。負極活物質の例を挙げると、天然黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛や人造黒鉛のアモルファスカーボン等の炭素系材料、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物等が挙げられる。また、この例では、図３に示すように、負極合材層２４３の表面には、さらに耐熱層２４５（HRL：heat-resistant layer）が形成されている。耐熱層２４５には、主として金属酸化物（例えば、アルミナ）で形成されている。なお、このリチウムイオン二次電池１００では、負極合材層２４３の表面に耐熱層２４５が形成されているが、例えば、負極合材層２４３の表面に耐熱層２４５を形成することに代えて、セパレータ２６２、２６４の表面に耐熱層を形成してもよい。

[0023] ≪セパレータ２６２、２６４≫

セパレータ２６２、２６４は、正極シート２２０と負極シート２４０とを隔てる部材である。この例では、セパレータ２６２、２６４は、微小な孔を複数有する所定幅の帯状のシート材で構成されている。セパレータ２６２、２６４の好適な例として、多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成された単層又は積層構造のものが挙げられる。この例では、図２及び図３に示すように、

負極合材層 2 4 3 の幅 b_1 は、正極合材層 2 2 3 の幅 a_1 よりも少し広く、さらにセパレータ 2 6 2、2 6 4 の幅 c_1 、 c_2 は、負極合材層 2 4 3 の幅 b_1 よりも少し広い (c_1 、 $c_2 > b_1 > a_1$)。

[0024] ≪捲回電極体 2 0 0≫

捲回電極体 2 0 0 の正極シート 2 2 0 及び負極シート 2 4 0 は、セパレータ 2 6 2、2 6 4 を介在させた状態で重ねられ、かつ、捲回されている。

[0025] この例では、正極シート 2 2 0 と負極シート 2 4 0 とセパレータ 2 6 2、2 6 4 は、図 2 に示すように、長さ方向を揃えて、正極シート 2 2 0、セパレータ 2 6 2、負極シート 2 4 0、セパレータ 2 6 4 の順で重ねられている。この際、正極合材層 2 2 3 と負極合材層 2 4 3 には、セパレータ 2 6 2、2 6 4 が重ねられる。また、負極合材層 2 4 3 の幅は正極合材層 2 2 3 よりも少し広く、負極合材層 2 4 3 は正極合材層 2 2 3 を覆うように重ねられている。これにより、充放電時に、正極合材層 2 2 3 と負極合材層 2 4 3 との間で、リチウムイオン (Li) がより確実に行き来する。

[0026] さらに、正極シート 2 2 0 の未塗工部 2 2 2 と負極シート 2 4 0 の未塗工部 2 4 2 とは、セパレータ 2 6 2、2 6 4 の幅方向において互いに反対側にはみ出るように重ねられている。重ねられたシート材（例えば、正極シート 2 2 0）は、幅方向に設定された捲回軸周りに捲回されている。

[0027] なお、かかる捲回電極体 2 0 0 は、正極シート 2 2 0 と負極シート 2 4 0 とセパレータ 2 6 2、2 6 4 を所定の順に重ねつつ捲回する。この工程において、各シートの位置を EPC (edge position control) 等で制御しつつ各シートを重ねる。この際、セパレータ 2 6 2、2 6 4 が介在した状態ではあるが、負極合材層 2 4 3 は正極合材層 2 2 3 を覆うように重ねられる。

[0028] ≪電池ケース 3 0 0≫

また、この例では、電池ケース 3 0 0 は、図 1 に示すように、いわゆる角型の電池ケースであり、容器本体 3 2 0 と、蓋体 3 4 0 とを備えている。容器本体 3 2 0 は、有底四角筒状を有しており、一側面（上面）が開口した扁平な箱型の容器である。蓋体 3 4 0 は、当該容器本体 3 2 0 の開口（上面の

開口)に取り付けられて当該開口を塞ぐ部材である。

[0029] 車載用の二次電池では、燃費向上のため、重量エネルギー効率（単位重量当りの電池の容量）を向上させることが望まれる。このため、電池ケース 300 を構成する容器本体 320 と蓋体 340 は、アルミニウムやアルミニウム合金などの軽量金属（この例では、アルミニウム）を採用することが望まれる。これにより重量エネルギー効率を向上させることができる。

[0030] この電池ケース 300 は、捲回電極体 200 を収容する空間として、扁平な矩形の内部空間を有している。また、図 2 に示すように、当該電池ケース 300 の扁平な内部空間は、捲回電極体 200 よりも横幅が少し広い。この実施形態では、電池ケース 300 の内部空間には、捲回電極体 200 が収容されている。捲回電極体 200 は、図 1 に示すように、捲回軸に直交する一方向において扁平に変形させられた状態で電池ケース 300 に収容されている。

[0031] この実施形態では、電池ケース 300 は、有底四角筒状の容器本体 320 と、容器本体 320 の開口を塞ぐ蓋体 340 とを備えている。ここで、容器本体 320 は、例えば、深絞り成形やインパクト成形によって成形することができる。なお、インパクト成形は、冷間での鍛造の一種であり、衝撃押出加工やインパクトプレスとも称される。

[0032] また、電池ケース 300 の蓋体 340 には、電極端子 420、440 が取り付けられている。電極端子 420、440 は、電池ケース 300（蓋体 340）を貫通して電池ケース 300 の外部に出ている。また、蓋体 340 には安全弁 360 が設けられている。この例では、安全弁 360 は、電極端子 420、440 間の真ん中に設けられている。

[0033] この例では、捲回電極体 200 は、電池ケース 300（この例では、蓋体 340）に取り付けられた電極端子 420、440 に取り付けられている。捲回電極体 200 は、捲回軸に直交する一方向において扁平に押し曲げられた状態で電池ケース 300 に収納されている。また、捲回電極体 200 は、セパレータ 262、264 の幅方向において、正極シート 220 の未塗工

部 2 2 2 と負極シート 2 4 0 の未塗工部 2 4 2 とが互いに反対側にはみ出ている。このうち、一方の電極端子 4 2 0 は、正極集電体 2 2 1 の未塗工部 2 2 2 に固定されており、他方の電極端子 4 4 0 は、負極集電体 2 4 1 の未塗工部 2 2 2 に固定されている。

[0034] なお、この例では、図 1 に示すように、蓋体 3 4 0 の電極端子 4 2 0、4 4 0 は、捲回電極体 2 0 0 の未塗工部 2 2 2、未塗工部 2 4 2 の中間部分 2 2 2 a、2 4 2 a に延びている。当該電極端子 4 2 0、4 4 0 の先端部は、未塗工部 2 2 2、未塗工部 2 4 2 の中間部分にそれぞれ溶接されている。

[0035] 図 4 は、捲回電極体 2 0 0 の未塗工部 2 2 2、2 4 2 と電極端子 4 2 0、4 4 0 との溶接箇所を示す側面図である。図 4 に示すように、セパレータ 2 6 2、2 6 4 の両側において、正極集電体 2 2 1 の未塗工部 2 2 2、負極集電体 2 4 1 の未塗工部 2 4 2 はらせん状に露出している。この実施形態では、これらの未塗工部 2 2 2、2 4 2 をその中間部分において、それぞれ寄せ集め、電極端子 4 2 0、4 4 0 の先端部に溶接している。この際、それぞれの材質の違いから、電極端子 4 2 0 と正極集電体 2 2 1 の溶接には、例えば、超音波溶接が用いられる。また、電極端子 4 4 0 と負極集電体 2 4 1 の溶接には、例えば、抵抗溶接が用いられる。

[0036] このように、捲回電極体 2 0 0 は、扁平に押し曲げられた状態で、蓋体 3 4 0 に固定された電極端子 4 2 0、4 4 0 に取り付けられている。かかる捲回電極体 2 0 0 は、容器本体 3 2 0 の扁平な内部空間に收容される。容器本体 3 2 0 は、捲回電極体 2 0 0 が收容された後、蓋体 3 4 0 によって塞がれる。蓋体 3 4 0 と容器本体 3 2 0 の合わせ目 3 2 2（図 1 参照）は、例えば、レーザ溶接によって溶接されて封止されている。このように、この例では、捲回電極体 2 0 0 は、蓋体 3 4 0（電池ケース 3 0 0）に固定された電極端子 4 2 0、4 4 0 によって、電池ケース 3 0 0 内に位置決めされている。

[0037] <<電解液>>

その後、電池ケース 3 0 0 内には、蓋体 3 4 0 に設けられた注液孔から電解液が注入される。電解液は、この例では、エチレンカーボネートとジエチ

ルカーボネートとの混合溶媒（例えば、体積比 1 : 1 程度の混合溶媒）に LiPF_6 を約 1mol/l の濃度で含有させた電解液が用いられている。その後、注液孔に金属製の封止キャップを取り付けて（例えば溶接して）電池ケース 300 を封止する。なお、電解液としては、従来からリチウムイオン二次電池に用いられる非水電解液を使用することができる。

[0038] <<ガス抜け経路>>

また、この例では、当該電池ケース 300 の扁平な内部空間は、扁平に変形した捲回電極体 200 よりも少し広い。捲回電極体 200 の両側には、捲回電極体 200 と電池ケース 300 との間に隙間 310、312 が設けられている。当該隙間 310、312 は、ガス抜け経路になる。

[0039] かかる構成のリチウムイオン二次電池 100 は、過充電が生じた場合に温度が高くなる。リチウムイオン二次電池 100 の温度が高くなると、電解液が分解されてガスが発生する。発生したガスは、捲回電極体 200 の両側における捲回電極体 200 と電池ケース 300 との隙間 310、312、及び、安全弁 360 を通して、スムーズに外部に排気される。かかるリチウムイオン二次電池 100 では、正極集電体 221 と負極集電体 241 は、電池ケース 300 を貫通した電極端子 420、440 を通じて外部の装置に電氣的に接続される。

[0040] <<他の電池形態>>

なお、上記はリチウムイオン二次電池の一例を示すものである。リチウムイオン二次電池は上記形態に限定されない。また、同様に金属箔に電極合材が塗工された電極シートは、他にも種々の電池形態に用いられる。例えば、他の電池形態として、円筒型電池やラミネート型電池などが知られている。円筒型電池は、円筒型の電池ケースに捲回電極体を収容した電池である。また、ラミネート型電池は、正極シートと負極シートとをセパレータを介在させて積層した電池である。

[0041] 以下に、電極シートの製造方法を説明する。ここでは、電極シートの製造方法は、電極合材用意工程と、塗布工程と、乾燥工程と、プレス工程とを有

している。図5は、金属箔520に電極合材540を塗布する塗布工程及び乾燥工程の一例を示している。また、図6は、プレス工程の一例を示している。

[0042] <<電極合材用意工程>>

電極合材用意工程は、電極合材540を用意する工程である。ここで、電極合材540は、電極活物質粒子、導電材（導電助剤）及びバインダ（結着剤）などを混ぜ合わせた合材である。

[0043] 「電極活物質粒子」には、例えば、リチウムイオン二次電池の正極活物質や負極活物質が挙げられる。リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、例えば、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等のリチウム遷移金属酸化物が挙げられる。また、リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛や人造黒鉛のアモルファスカーボン等の炭素系材料、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物等が挙げられる。また、 LiFePO_4 には、例えば、オリビン構造 LiFePO_4 のナノメートルオーダーの粒子がある。また、オリビン構造 LiFePO_4 は、さらにカーボン膜で被覆することができる。

[0044] 「導電材」は、電極合材の導電性を確保するために加えられる材料であり、導電助剤とも称される。「導電材」としては、例えば、カーボンブラック（carbon black）のような導電性の良い材料を用いることができる。この実施形態では、「導電材」として、カーボンブラックの1つであるアセチレンブラック（acetylene black；以下、適宜に「AB」という。）が用いられている。

[0045] 「バインダ」は、結着剤として機能する材料が用いられる。この実施形態では、「バインダ」として、ポリフッ化ビニリデン（PolyVinylidene Difluoride；以下、適宜に「PVDF」という）が用いられている。

[0046] また、電極活物質粒子（ LiFePO_4 ）、導電材（AB）及びバインダ（PVDF）は、それぞれ分散溶媒に所定の割合で入れられて、ペースト状に混ぜ合わされている。この実施形態では、分散溶媒として、N-メチル-2-ピロリド

ン（N-methylpyrrolidone、以下、適宜に「NMP」という。）が用いられている。なお、例えば、電極合材には、電極活物質粒子、導電材及びバインダの他に、粘度を調整するための増粘剤や、電極活物質粒子を分散させるための分散剤などが混合されていてもよい。

[0047] <塗布工程>

塗布工程は、図5に示すように、電極合材用意工程で用意された電極合材540を金属箔520に塗布する工程である。金属箔520に電極合材540を塗布する塗布装置560としては、例えば、図5に示すように、コンマロール式塗工機が用いられる。コンマロール式塗工機は、電極合材540の目付量を調整しつつ、帯状の金属箔520に電極合材540を連続して塗布することができ、予め定められた目付量で金属箔520に電極合材540を塗布することができる。

[0048] なお、金属箔520に電極合材540を塗布する装置はコンマロール式塗工機に限定されない。塗布工程では、電極合材用意工程で用意された電極合材540を金属箔520に塗布することができる種々の方法、装置を採用することができる。

[0049] また、電極合材540が塗工される金属箔520は、例えば、リチウムイオン二次電池100の正極シート220（図2参照）ではアルミニウム箔が用いられる。リチウムイオン二次電池100の負極シート240（図2参照）では銅箔が用いられる。なお、金属箔520は、アルミニウム箔や銅箔には限定されない。

[0050] <乾燥工程>

乾燥工程は、図5に示すように、塗布工程で電極合材540が塗布された金属箔520を乾燥させる工程である。ここで、帯状の金属箔520は、塗布工程から連続して乾燥炉620内に搬送されている。乾燥炉620は、内部を所望の乾燥雰囲気中に制御する制御部640を備えている。制御部640によって所定の高温乾燥雰囲気中に制御された当該乾燥炉620の内部に、塗布工程で電極合材540が塗布された金属箔520を通すことによって、当

該金属箔520を所定の条件で乾燥させることができる。図示は省略するが、当該乾燥工程の最後、電極合材540が塗工された帯状の金属箔520は巻芯に巻き取られる。

[0051] <<プレス工程>>

プレス工程は、乾燥工程で後に電極合材540と金属箔520をプレスする工程である。この実施形態では、乾燥工程の最後において、電極合材540が塗工された金属箔520を巻き取った巻芯をプレス機に取り付ける。そして、当該巻芯からプレス機に金属箔520を供給している。この実施形態では、図6に示すように、プレス機700は一对のローラー720、740を有している。一对のローラー720、740は、予め所定の間隔で配置されており、金属箔520は一对のローラー720、740間に通されて圧延される。これにより、金属箔520に塗工された電極合材540を所定の密度（厚さ）にすることができる。

[0052] また、電極シートは、金属箔520の両面に電極合材540が塗工される場合がある（図3参照）。この場合には、金属箔520の片面に電極合材540を塗工した後、金属箔520の反対側の面に電極合材540を塗工するとよい。これにより、所望の電極シートを得ることができる。この場合、金属箔520の両面に電極合材540を塗工した後で、プレス工程において、金属箔520の両面に塗工された電極合材540を圧延してもよい。また、金属箔520の片面ずつに電極合材540を塗工した後で、金属箔520に塗工された電極合材540を圧延してもよい。

[0053] ところで、本発明者は、一次粒子の平均粒径（ d_{50} ）が、 $1\mu\text{m}$ 未満程度（ナノメートルオーダー）の細かい電極活物質を用いることを種々研究している。このような細かい電極活物質は、活物質の表面積を広くすることができるので、高出力のリチウムイオン二次電池が得られることが期待されている。しかし、本発明者が試験等で得た知見によれば、一次粒子の平均粒径（ d_{50} ）が $1\mu\text{m}$ 未満の細かい電極活物質を用いた場合には、上述した電極シートの製造において、金属箔に電極合材層を塗工した後で圧延すると、

電極シートに皺（wrinkle）や折り目（crease）が生じ易いことが分かってきた。

[0054] 以下、本発明者が行った試験を表 1 と表 2 に例示する。

[表1]

TABLE.1

乾燥時間/分	Q	A	B	C	P	Zone2 90°C Zone3 90°C						Zone2 90°C Zone3 110°C						Zone2 110°C Zone3 110°C					
						Zone1 乾燥温度/°C						Zone1 乾燥温度/°C						Zone1 乾燥温度/°C					
						60	70	80	90	100	60	70	80	90	100	60	70	80	90	100			
						○	○	○	×	×	○	○	○	×	×	○	○	○	×	×			
						—	○	○	○	×	×	○	○	○	×	×	○	○	○	×			
						—	○	○	○	×	—	○	○	○	×	—	○	○	○	×			
16.7	乾燥時間/分	—	○	○	○	×	×	—	○	○	○	×	×	—	○	○	○	×	×				
8.3		—	○	○	○	×	×	×	○	○	○	×	×	×	○	○	○	×					
5.6		—	○	○	○	×	×	—	○	○	○	×	×	×	○	○	○	×					
4.2		—	○	○	○	×	×	—	○	○	○	×	×	×	○	○	○	×					
3.3		—	○	×	×	×	—	○	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×					

[表2]

TABLE.2

		Zone2 90℃ Zone3 110℃					P
		Zone1乾燥温度/℃					
		60	70	80	90	100	
乾燥時間/分	16.7	○	○	○	○	○	
	8.3	○	○	○	○	○	
	5.6	—	○	○	○	○	
	4.2	—	○	○	○	○	
	3.3	—	○	○	○	○	

↑

Q

[0055] 《表 1 と表 2 について》

表 1 と表 2 は、それぞれ乾燥工程の条件を変えて、電極合材用意工程—塗布工程—乾燥工程—プレス工程を行い、それぞれプレス工程後に、電極シートに皺や折り目が生じるか否かを目視によって判定したものである。ここで、皺や折り目が生じないと判定されたものには「○」を、皺や折り目が生じたと判定されたものには「×」を、また乾燥工程で乾燥が不十分と判定されたものには「—」をそれぞれ付した。表 1 と表 2 では、電極活物質粒子に LiFePO_4 を用いられている。また、表 1 は、一次粒子の平均粒径（ d_{50} ）が約 100 nm の電極活物質粒子（ LiFePO_4 ）を含む電極合材が塗布された場合を示している。また、表 2 は、一次粒子の平均粒径（ d_{50} ）が 6 μm の電極活物質粒子（ LiFePO_4 ）を含む電極合材が塗布された場合を示している。以下、表 1 と表 2 について、電極合材用意工程、塗布工程、乾燥工程及びプレス工程をより詳細に説明する。

[0056] 《表 1 と表 2 における電極合材用意工程》

電極合材用意工程では、それぞれ導電材にはアセチレンブラック（AB）を用い、バインダにはポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用い、分散溶媒には、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いた。また、電極活物質粒子（ LiFePO_4 ）、導電材（AB）及びバインダ（PVDF）の重量割合は、 LiFePO_4

d_4 : AB : PVDF = 85 : 5 : 10とした。また、ずり速度 $2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ における電極合材の粘度は $10000 \sim 20000 \text{ (mPa} \cdot \text{s)}$ とし、電極合材の固形分量を 50% (重量%) とした。ここで、一次粒子の平均粒径 (d_{50}) が約 100 nm の電極活物質粒子と、一次粒子の平均粒径 (d_{50}) が $6 \mu\text{m}$ の電極活物質粒子とを用意した。

[0057] <<表 1 と表 2 における塗布工程>>

塗布工程では、上記の 2 種類の電極合材をそれぞれ金属箔 520 に塗布した。ここで、塗布工程では、 $15 \mu\text{m}$ の厚さのアルミニウム箔に、予め定められた目付量で電極合材 540 を塗工した。表 1 と表 2 に示す例では、塗布工程において、片面に 12.5 mg/cm^2 の目付量 (両面で 25 mg/cm^2) とした。

[0058] <<表 1 と表 2 における乾燥工程>>

次に、乾燥工程では、図 5 に示すように、3 つに区画できる乾燥炉 620 を用いた。ここで、乾燥炉 620 に設けられた 3 つの区画を、それぞれ金属箔 520 が供給される入り口側から順に Zone 1、Zone 2、Zone 3 と称する。乾燥炉 620 は、乾燥炉 620 内の雰囲気制御する制御部 640 を有している。乾燥炉 620 の各区画は、制御部 640 によってそれぞれ異なる雰囲気に制御することができる。この実施形態では、乾燥炉 620 の各区画は同じ幅であり、金属箔 520 を等速で搬送する。この際、金属箔 520 の搬送速度を変えることによって、乾燥時間を変えることができる。

[0059] ここでは、上記のように所定の目付で電極合材 540 が塗布された金属箔 520 を複数用意した。そして、それぞれ乾燥工程における乾燥炉の 3 つの区画 (Zone 1、Zone 2、Zone 3) の乾燥雰囲気の温度と、乾燥炉に送られる金属箔 520 の搬送速度とを変えた。

[0060] <<表 1 と表 2 の上欄 P>>

ここで、表 1、表 2 の上欄 P は、乾燥炉の 3 つの区画 (Zone 1、Zone 2、Zone 3) の乾燥雰囲気の温度を示している。

[0061] 表 1 の A の欄は、上欄 P に示すように、乾燥炉 620 の Zone 2 の区画と Zone

e 3 の区画の乾燥雰囲気をいずれも 90°C とした上で、Zone 1 の区画の乾燥雰囲気を 60°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C 、 100°C と変えた場合を示している。

[0062] また、B の欄及び表 2 は、上欄 P に示すように、乾燥炉 620 の Zone 2 の区画の乾燥雰囲気を 90°C とし、Zone 3 の区画の乾燥雰囲気を 110°C とした上で、Zone 1 の区画の乾燥雰囲気を 60°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C 、 100°C と変えた場合を示している。

[0063] また、C の欄は、上欄 P に示すように、乾燥炉 620 の Zone 2 の区画と Zone 3 の区画の乾燥雰囲気をいずれも 110°C とした上で、Zone 1 の区画の乾燥雰囲気を 60°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C 、 100°C と変えた場合を示している。

[0064] <<表 1、表 2 の右欄 Q>>

また、表 1、表 2 の右欄 Q は、乾燥工程に要する時間を示している。乾燥時間は、金属箔 520 の一点が乾燥炉 620 を通過するのに要する時間を示している。乾燥炉 620 には 3 つの区画 (Zone 1、Zone 2、Zone 3) がある。各区画 (Zone 1、Zone 2、Zone 3) の搬送経路長は同じであり、金属箔 520 が等速で搬送されるから、1 つの区画の通過時間 (乾燥時間) は、表 1、表 2 の右欄 Q に示された乾燥時間の $1/3$ である。ここでは、乾燥炉 620 の通過時間が 3.3 分 (66 秒)、4.2 分 (84 秒)、5.6 分 (112 秒)、8.3 分 (166 秒)、16.7 分 (334 秒) の場合を示している。なお、括弧内は、Zone 1 の通過時間をそれぞれ示している。

[0065] <<表 1 と表 2 におけるプレス工程>>

プレス工程では、図 6 に示すように、金属箔 520 を一対のローラー 720、740 間に通して圧延した。これにより、金属箔 520 に塗工された電極合材 540 を所定の厚さにすることができる。ここでは、圧延後の電極合材 540 の密度が 2.0 g/cm^3 になるように圧延量を調整した。

[0066] なお、ここで、電極シートに塗工された電極合材 540 の密度は、例えば、電極シートを所定の形状に切り抜き、その後、当該切り抜いた電極シート

の重量を測定する。電極シートの重量（ g ）から、当該切り抜かれた電極シートと同じ形状の金属箔520の重量（ g ）を差し引く。これにより、電極合材の重量（ g ）を算出することができる。次に、切り抜いた電極シートの面積（ cm^2 ）と電極合材の厚み（ cm ）から、電極合材の体積（ cm^3 ）を算出する。そして、算出された電極合材の重量（ g ）を電極合材の体積（ cm^3 ）で割る。これにより電極合材の密度（ g/cm^3 ）を算出することができる。

[0067] 以下に、電極合材の密度を算出する式を示す。

電極合材の密度＝（電極合材の重量）／（電極合材の体積）

電極合材の体積＝（電極シートの面積）×（電極合材の厚み）

電極合材の重量＝（電極シートの重量）－（金属箔の重量）

[0068] ≪表1と表2における皺や折り目の判定≫

表1と表2は、それぞれプレス工程後に、電極シートに皺や折り目が生じるか否かを目視によって判定した。ここで、皺や折り目が生じないと判定されたものには「○」を、皺や折り目が生じたと判定されたものには「×」を、また乾燥工程で乾燥が不十分と判定されたものには「－」をそれぞれ付した。

[0069] 一次粒子の平均粒径（ d_{50} ）が $6\mu m$ の電極活物質粒子を用いた場合には、表2に示すように、乾燥工程で乾燥が不十分と判定されたもの以外に、皺や折り目が生じて「×」と判定されたケースはなかった。これに対して、一次粒子の平均粒径（ d_{50} ）が約 $100nm$ の電極活物質粒子を用いた場合には、表1に示すように、乾燥工程で乾燥が不十分と判定されたもの以外に、皺や折り目が生じて「×」と判定されたケースがあった。

[0070] ≪表1の検討≫

一次粒子の平均粒径（ d_{50} ）が $1\mu m$ 未満の細かい電極活物質を用いた場合について、表1に示すように、Zone2とZone3の区画の乾燥雰囲気異なるA～Cの欄で、皺や折り目が発生する条件は一致している。このことから、皺や折り目が生じるか否かは、乾燥工程の後半の乾燥雰囲気によらず、

乾燥工程の前半の乾燥雰囲気によって決まることが分かる。

[0071] ここで、例えば、表 1 の B 欄に示すように、Zone 1 の区画の乾燥雰囲気が 100℃の場合には、Zone 1 の通過時間に関わらず、皺や折り目の発生が見受けられた。

また、Zone 1 の区画の乾燥雰囲気が 90℃の場合には、Zone 1 の通過時間が 112 秒や 166 秒の場合に皺や折り目が生じていないが、Zone 1 の通過時間が 84 秒や 334 秒の場合に皺や折り目が確認された。

また、Zone 1 の区画の乾燥雰囲気が 80℃の場合には、Zone 1 の通過時間が 84 秒や 112 秒や 166 秒や 334 秒の場合に皺や折り目が生じていないが、Zone 1 の通過時間が 66 秒の場合に皺や折り目が確認された。

また、Zone 1 の区画の乾燥雰囲気が 70℃の場合には、Zone 1 の通過時間が 66 秒～334 秒の全ての場合に皺や折り目が生じないことが確認された。

また、Zone 1 の区画の乾燥雰囲気が 60℃の場合、Zone 1 の通過時間が 334 秒の場合に皺や折り目が生じないことが確認されたが、Zone 1 の通過時間が 66 秒、84 秒、112 秒及び 166 秒の場合には、十分に乾燥していないことが確認された。

[0072] このように、乾燥工程の前半の乾燥雰囲気が高い場合に皺や折り目の発生が目立つ。この結果から、本発明者は、電極シートに皺や折り目が生じる原因について、乾燥工程におけるマイグレーション（対流）が影響していると考えた。

[0073] すなわち、乾燥工程では、金属箔 520 に塗布された電極スラリーが急に高温の雰囲気に曝される。この際、電極合材 540 内で対流が生じる場合がある。かかる対流はマイグレーションと称される。本発明者は、一次粒子の平均粒径（ d_{50} ）が 1 μm 未満の細かい電極活物質を用いた場合に、かかるマイグレーションが影響して皺や折り目が発生していると考えた。また、皺や折り目の原因として、マイグレーションの影響によって、電極合材 540 と金属箔 520 との境界部分にバインダ 544 の割合が少なくなった結果

、電極合材 540 と金属箔 520 との接着が弱いことを考えた。

[0074] 図 7 A は、金属箔 520 に塗布された電極合材 540 の状態を示す模式図であり、図 7 B、図 7 C は、マイグレーションによって電極合材 540 内で生じる変化を順に示す模式図である。金属箔 520 に塗布された電極合材 540 では、図 7 A に示すように、電極活物質粒子 542 とバインダ 544 とが概ね均等に分散している。本発明者が推考するところによれば、一次粒子の平均粒径（ d_{50} ）が $1\ \mu\text{m}$ 未満の細かい電極活物質を用いた場合には、図 7 B、図 7 C に示すように、マイグレーションの影響によって電極合材 540 中のバインダ 544 が電極合材 540 の上層に移動する。バインダ 544 が電極合材 540 の上層に移動した結果、電極合材 540 と金属箔 520 との境界部分ではバインダ 544 の割合が少なくなる。そして、電極合材 540 と金属箔 520 との境界部分にバインダ 544 の割合が少なくなった結果、電極合材 540 と金属箔 520 との接着が弱くなる。

[0075] このように、一次粒子の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 未満の電極活物質を用いた場合には、かかるマイグレーションの影響によって、電極合材 540 と金属箔 520 との接着が弱くなり易いと考えた。プレス工程では、電極合材 540 と金属箔 520 に圧縮力が作用するが、電極合材 540 と金属箔 520 に生じる歪は異なる。この際、電極合材 540 と金属箔 520 との接着が弱い場合には、プレス工程において、電極合材 540 と金属箔 520 がずれ、その結果、電極シートに皺や折り目が生じる。

[0076] しかしながら、マイグレーションの発生は、乾燥工程の条件のみならず、塗布される電極合材 540 の状態によっても影響を受けるものと考えられる。一次粒子の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 未満の電極活物質を用いる場合には、マイグレーションが生じ易く、マイグレーションが生じないようにとの観点で乾燥工程の条件を決めるのは難しい。

[0077] ここで、本発明者は、新たな視点によって、電極シートに皺や折り目が生じるのを防止できる条件を見出した。すなわち、本発明者は、乾燥工程後の電極合材 540 の密度 a （厚さ）の変化に着目した。

- [0078] 乾燥工程後の電極合材 540 の密度 a （厚さ）に着目したところ、乾燥工程の条件によって、乾燥工程後の電極合材 540 の密度 a （厚さ）は変化することが分かった。
- [0079] 図 8 は、Zone 1 の乾燥温度とプレス前の電極合材 540 の密度との関係を示している。ここでは、図 8 は、表 1 の A 欄に示されたデータのうち、皺や折り目が生じないと判定されたものには「○」と、皺や折り目が生じたと判定されたものには「×」とについて、上記の関係を示している。図 8 の横軸は、Zone 1 の乾燥温度であり、縦軸はプレス前の密度 a ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) を示している。図 8 では皺や折り目が生じないと判定されたものには「●」、皺や折り目が生じたと判定されたものには「×」がプロットされている。
- [0080] 図 8 に示すように、「●」のプロットは、ここではプレス前の密度 a が 1.10 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 以上の場合に存在している。また、「×」のプロットは、プレス前の密度 a が 1.10 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 未満に存在している。プレス工程では、図 6 に示すように、金属箔 520 を一對のローラー 720、740 間に通して圧延した。これにより、金属箔 520 に塗工された電極合材 540 を所定の厚さにすることができる。ここで、圧延後の電極合材 540 の密度が $2.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ になるように圧延量が調整されている。
- [0081] 本発明者は、図 8 に示すような傾向から、プレス工程において、電極合材 540 の圧延量が大きくなると、電極合材 540 と金属箔 520 に作用する力が大きくなり、電極シートに皺や折り目が生じやすくなると考えた。
- [0082] 本発明者は、このような考えの基、電極シートに皺や折り目が生じるのを防止できる条件として、プレス工程前後における電極合材 540 の密度変化率 (b/a) なる指標を考えた。ここで、電極合材 540 の密度変化率 (b/a) は、下記の式で示される。
- 密度変化率 (b/a) =
- (プレス工程後の電極合材 540 の密度 b) / (乾燥工程後 (プレス工程前) の電極合材 540 の密度 a)
- [0083] そして、電極合材 540 の密度変化率 (b/a) を算出し、皺や折り目の

発生との関係を調べた。表 3 は、電極合材 540 の密度変化率 (b/a)、皺や折り目の発生との関係を示している。このような試験を基に、本発明者は、電極合材 540 の密度変化率 (b/a) が 190% (1.90) 以下である場合に、皺や折り目の発生を抑制できることを見出した。換言すると、上記の密度変化率 (b/a) が 190% (1.90) よりも大きい場合に、皺や折り目が発生する可能性が大きくなる。

[表3]

TABLE.3

電極	膜密度 (g/cm ³)		膜密度変化率 (%)	しわ発生
	プレス前	プレス後		
電極A	1.148	2.0	174	なし
電極B	1.154	2.0	173	なし
電極C	1.166	2.0	172	なし
電極D	1.140	2.0	175	なし
電極E	1.100	2.0	182	なし
電極G	1.088	2.0	184	なし
電極H	1.047	2.0	191	あり
電極I	0.977	2.0	205	あり

[0084] ここで、上記の密度変化率 (b/a) が 190% (1.90) 以下である場合に、皺や折り目の発生を抑制できるとの事象は、プレス工程において電極合材 540 と金属箔 520 に作用する力と、皺や折り目の発生との関係に起因するものと考えられる。このため、例えば、電極活物質粒子の種類には関係なく、上記の密度変化率 (b/a) が 190% (1.90) 以下である場合に、電極シートに皺や折り目が生じるのを抑制できる。この場合、上記の密度変化率 (b/a) が 190% 以下になるように、電極合材用意工程と塗布工程と乾燥工程の条件を調整するとよい。この場合、乾燥工程後の電極合材 540 の密度 a は、電極合材用意工程と塗布工程と乾燥工程を適当に調整することで調整可能である。このうち、電極合材用意工程と塗布工程は、プレス工程後の電極合材の密度や電極活物質粒子の重量%などにより、概ね決まるので、乾燥工程後の電極合材 540 の密度 a は、概ね乾燥工程で調整するとよい。この場合、乾燥工程の調整は、例えば、乾燥工程後にサンプル

を取り、電極合材の密度を測定するとよい。このため、マイグレーションを生じさせないようにとの観点で乾燥工程の条件を調整する場合に比べて、遥かに簡単に調整できる。

[0085] また、例えば、リチウムイオン二次電池の他の典型的な正極活物質には、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等のリチウム遷移金属酸化物がある。また、リチウムイオン二次電池の他の典型的な負極活物質には、天然黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛や人造黒鉛のアモルファスカーボン等の炭素系材料、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物等がある。この場合、上記の密度変化率 (b/a) が 190% (1.90) 以下である場合に、皺や折り目の発生を抑制できるとの事象は、電極活物質粒子の種類によらず、概ね同様の傾向が得られる。

[0086] この場合、例えば、電極活物質粒子の一次粒子の平均粒径が 0.5 nm 以上 1 μm 未満の電極活物質粒子を用いる場合においても、上記の密度変化率 (b/a) を 190% 以下にすることによって、電極シートに皺や折り目が生じるのを防止できる。

[0087] 電極活物質粒子の一次粒子の平均粒径が 0.5 nm 以上 1 μm 未満である場合には、上述したようにマイグレーションが生じ易く、プレス工程において、電極シートに皺や折り目が生じ易い。この場合でも、上記の密度変化率 (b/a) が 190% 以下になるように、乾燥工程の条件を調整するとよい。これにより、電極シートに皺や折り目が生じるのをより確実に防止できる。

[0088] また、乾燥工程の初期に、前記乾燥工程の他の期間よりも温度が低い雰囲気、前記電極合材を乾燥させる予備乾燥処理工程を設けるとよい。これにより、マイグレーションを抑制でき、プレス工程において、上記の密度変化率 (b/a) を 190% 以下にすることと合わせて、電極シートに皺や折り目が生じるのをより確実に防止することができる。

[0089] また、電極活物質粒子の一次粒子の平均粒径が 0.5 nm 以上 1 μm 未満である場合には、特に、かかる予備乾燥処理工程の温度 s_1 を $65^\circ\text{C} \leq s_1 \leq 90^\circ\text{C}$ にすることによって、マイグレーションを抑制できる。これにより、

上記の密度変化率 (b/a) を 190%以下にすることと合わせて、電極シートに皺や折り目が生じるのをより確実に防止することができる。

[0090] また、塗布工程において、金属箔に塗布される電極合材の粘度 p は、例えば、 $5000 \text{ mPa} \cdot \text{s} \leq p \leq 20000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であるとよい。かかる条件では、電極合材を一定の目付量で塗布することが容易であり、乾燥工程後の電極合材の密度が安定する。このため、上記の密度変化率 (b/a) を 190% (1.90) 以下にすることと合わせて、電極シートに皺や折り目が生じるのをより確実に抑制できる。

[0091] また、電極合材中の電極活物質粒子、導電材及びバインダのうち電極活物質粒子の割合は、75重量%以上95重量%以下であるとよい。かかる条件においては、上記の密度変化率 (b/a) が 190% (1.90) 以下である場合に、電極シートに皺や折り目が生じるのをより確実に抑制できる。

[0092] 以上、本発明の一実施形態に係る電極シートの製造方法を説明した。本発明は上述した実施形態に限定されず、種々の変更が可能である。

[0093] 例えば、本発明に係る電極シートの製造方法は、上述したように電極合材用意工程と、塗布工程と、乾燥工程と、プレス工程とを備えている。乾燥工程後の電極合材の密度 a と、プレス工程後の電極合材の密度 b との密度変化率 (b/a) が 190%以下であるとよい。ここで、電極合材用意工程、塗布工程、乾燥工程、プレス工程の具体的な工程手順や、各工程で用いられる装置は、特に限定されない限りにおいて上述した実施形態に限定されない。

[0094] 本発明に係る電極シートの製造方法は、上述したように、電極シートに皺や折り目が生じるのを抑制するのに寄与する。また、上述したように、例えば、電極活物質粒子の一次粒子の平均粒径が 0.5 nm 以上 1 μm 未満である場合にも好適であり、いわゆるナノメートルオーダーの細かい電極活物質を用いる場合にも好適に適用できる。

[0095] また、電極シートの製造方法は、上述したように、いわゆるナノメートルオーダーの細かい電極活物質を用いる場合にも好適であり、二次電池の性能向上に寄与する。かかる二次電池は、特に、リチウムイオン二次電池に限定

されない。

[0096] また、電極シートの製造方法は、上述したように、いわゆるナノメートルオーダーの細かい電極活物質を用いる場合にも好適であり、二次電池の性能向上に寄与する。二次電池は、特に高出力、高容量が求められる自動車等の車両に搭載されるモーター（電動機）用の電源として好適に使用し得る。例えば、二次電池は複数組み合わせることによって組電池を構築することができる。かかる組電池１０００は、例えば、図９に示すように、自動車１、例えば、ハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池自動車のような電動機を備える自動車に搭載される車載用電池として好適である。本発明に係る電極シートの製造方法は、二次電池の性能向上に寄与し、かかる二次電池の製造方法の一部として好適である。

符号の説明

- [0097] １ 車両
- １００ リチウムイオン二次電池
 - ２００ 捲回電極体
 - ２２０ 正極シート
 - ２２１ 正極集電体
 - ２２２ 未塗工部
 - ２２２ a 中間部分
 - ２２３ 正極合材層
 - ２２４ 正極合材
 - ２４０ 負極シート
 - ２４１ 負極集電体
 - ２４２ 未塗工部
 - ２４３ 負極合材層
 - ２４４ 負極合材
 - ２４５ 耐熱層
 - ２６２ セパレータ

2 6 4 セパレータ
3 0 0 電池ケース
3 1 0 隙間
3 2 0 容器本体
3 2 2 蓋体と容器本体の合わせ目
3 4 0 蓋体
3 6 0 安全弁
4 2 0 電極端子
4 4 0 電極端子
5 2 0 金属箔
5 4 0 電極合材
5 4 2 電極活物質粒子
5 4 4 バインダ
5 6 0 塗布装置
6 2 0 乾燥炉
6 4 0 制御部
7 0 0 プレス機
7 2 0 ローラー
1 0 0 0 組電池

請求の範囲

- [請求項1] 電極活物質粒子、導電材及びバインダを分散溶媒中に含む電極合材を用意する電極合材用意工程；
- 前記電極合材用意工程で用意された前記電極合材を金属箔に塗布する塗布工程；
- 前記塗布工程で前記電極合材が塗布された前記金属箔を乾燥させる乾燥工程；及び、
- 前記乾燥工程後に前記電極合材が前記電極合材と前記金属箔をプレスするプレス工程；
- を含む電極シートの製造方法において、
- 前記乾燥工程後の前記電極合材の密度 a と、前記プレス工程後の前記電極合材の密度 b との密度変化率 (b/a) が 190% 以下である、電極シートの製造方法。
- [請求項2] 前記電極活物質粒子の一次粒子の平均粒径が 0.5 nm 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である、請求項 1 に記載された電極シートの製造方法。
- [請求項3] 前記乾燥工程の初期に、前記乾燥工程の他の期間よりも温度が低い雰囲気、前記電極合材を乾燥させる予備乾燥処理工程が設けられた、請求項 1 又は 2 に記載された電極シートの製造方法。
- [請求項4] 前記予備乾燥処理工程の温度 s_1 は $65^\circ\text{C} \leq s_1 \leq 90^\circ\text{C}$ である、請求項 3 に記載された電極シートの製造方法。
- [請求項5] 予備乾燥処理工程は、乾燥工程の処理時間の $1/3$ 以上である、請求項 3 又は 4 に記載された電極シート製造方法。
- [請求項6] 前記塗布工程において、前記金属箔に塗布される前記電極合材の粘度 p が、 $5000\text{ mPa}\cdot\text{s} \leq p \leq 20000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である、請求項 1 から 5 までの何れか一項に記載された電極シートの製造方法。
- [請求項7] 前記電極活物質粒子は LiFePO_4 を含む、請求項 1 から 6 までの何れか一項に記載された電極シートの製造方法。
- [請求項8] 前記分散溶媒が NMP である、請求項 1 から 7 までの何れか一項に

記載された電極シートの製造方法。

[請求項9] 前記電極合材中の電極活物質粒子、導電材及びバインダのうち前記電極活物質粒子の割合が75重量%以上95重量%以下である、請求項1から8までの何れか一項に記載された電極シートの製造方法。

[請求項10] 請求項1から9に記載された電極シートの製造方法を含む、電池の製造方法。

[図1]

FIG. 1

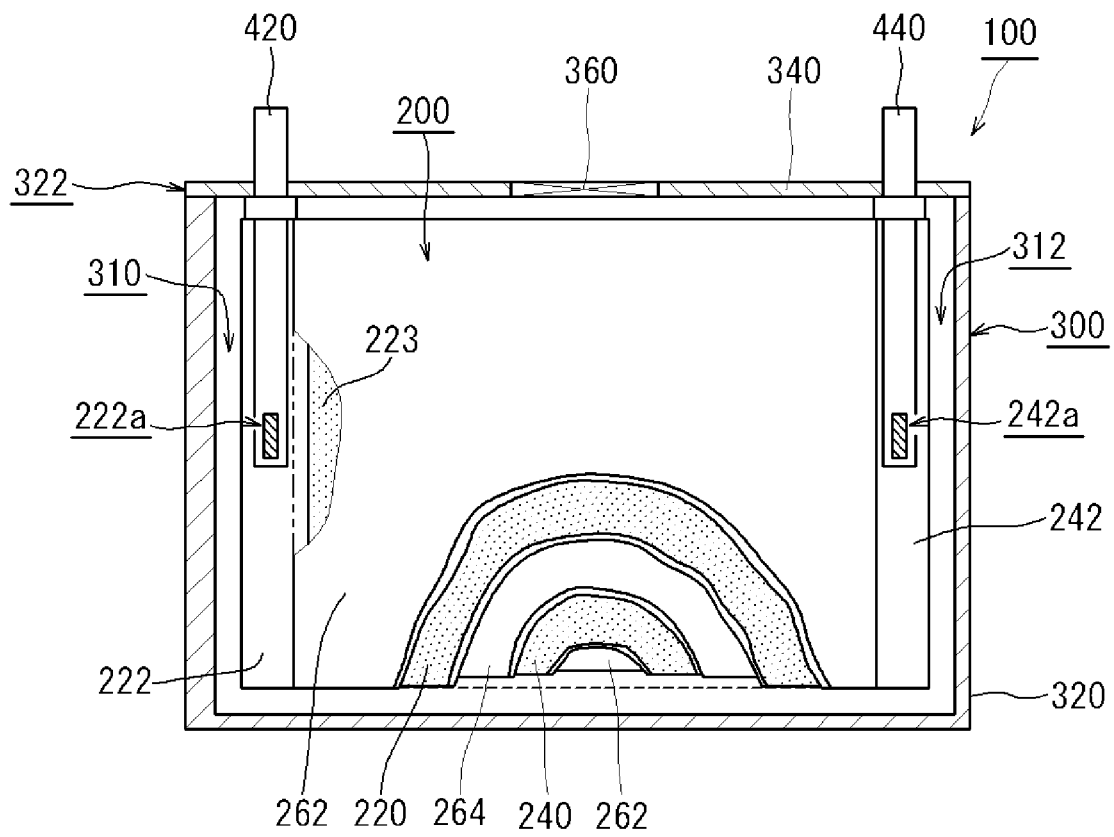
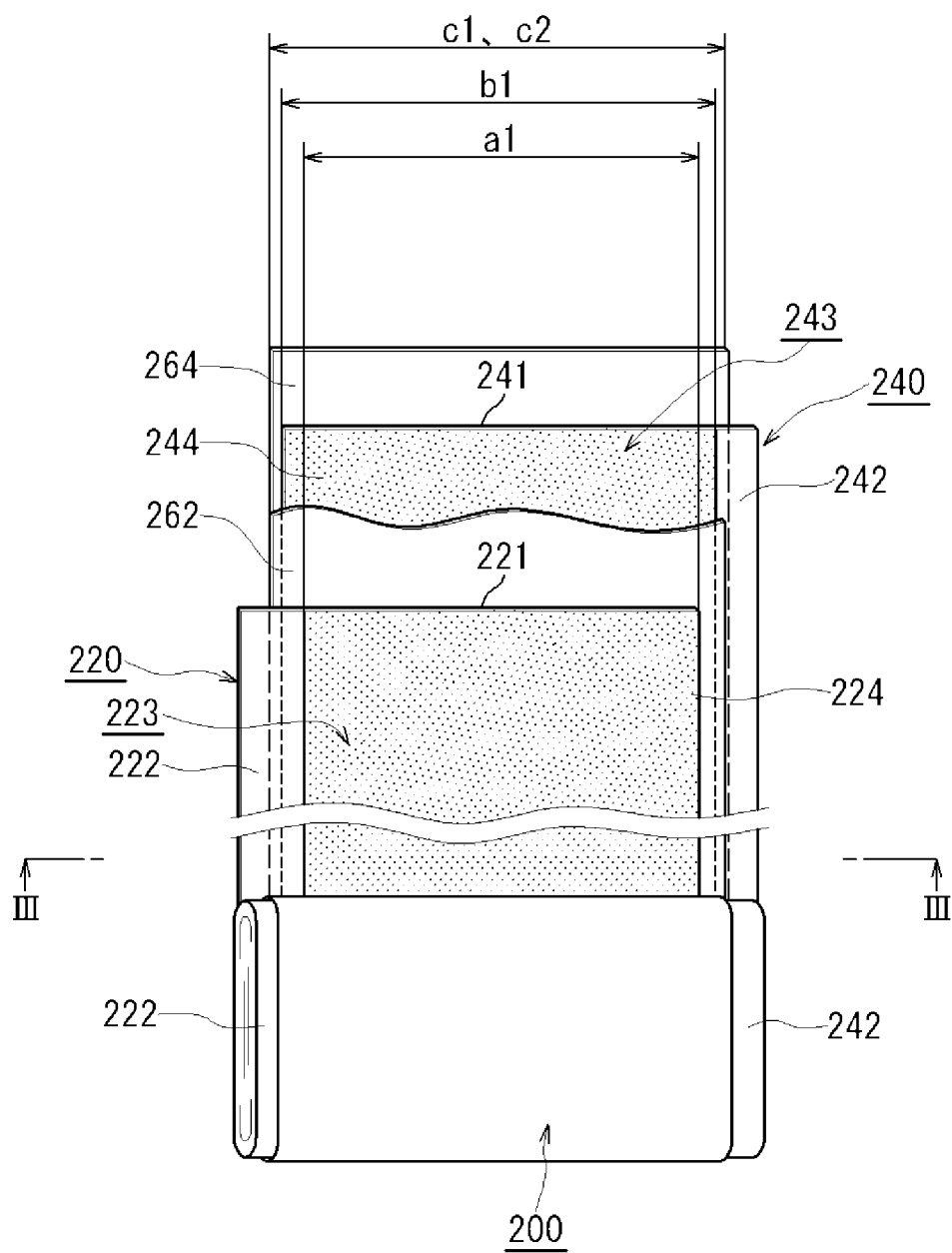
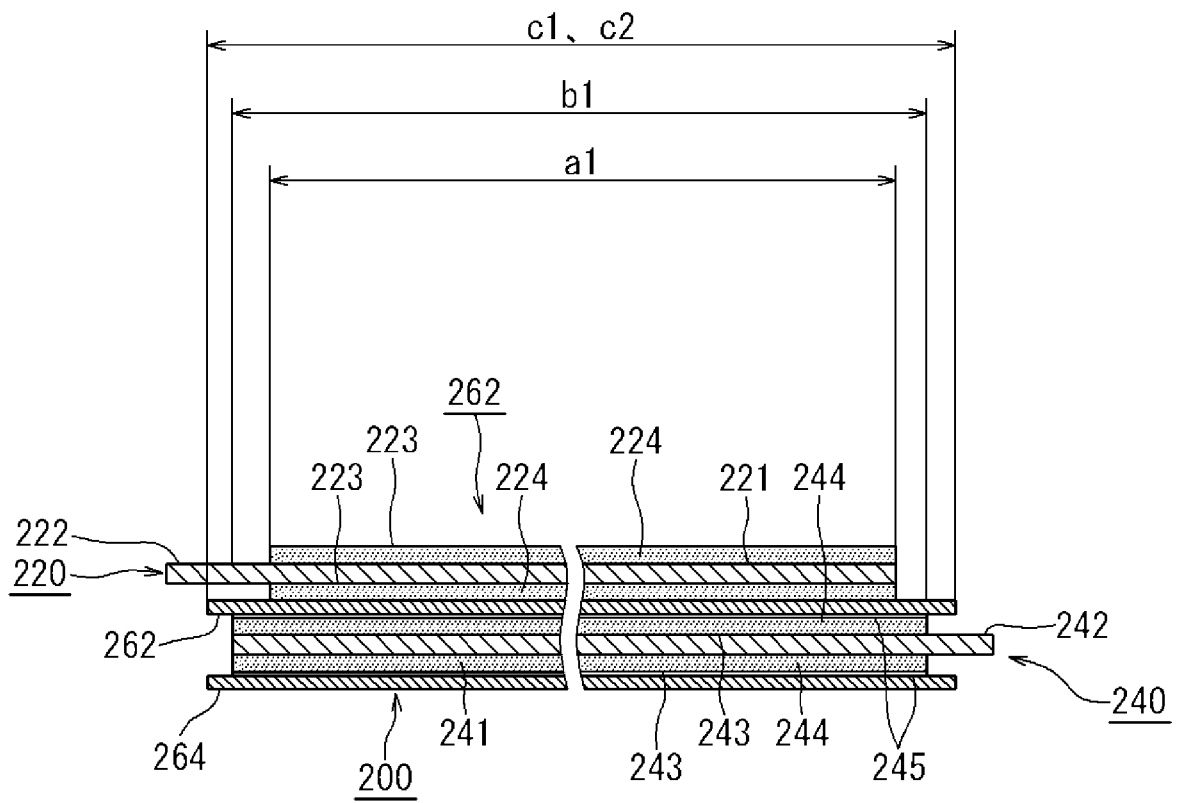


FIG. 2



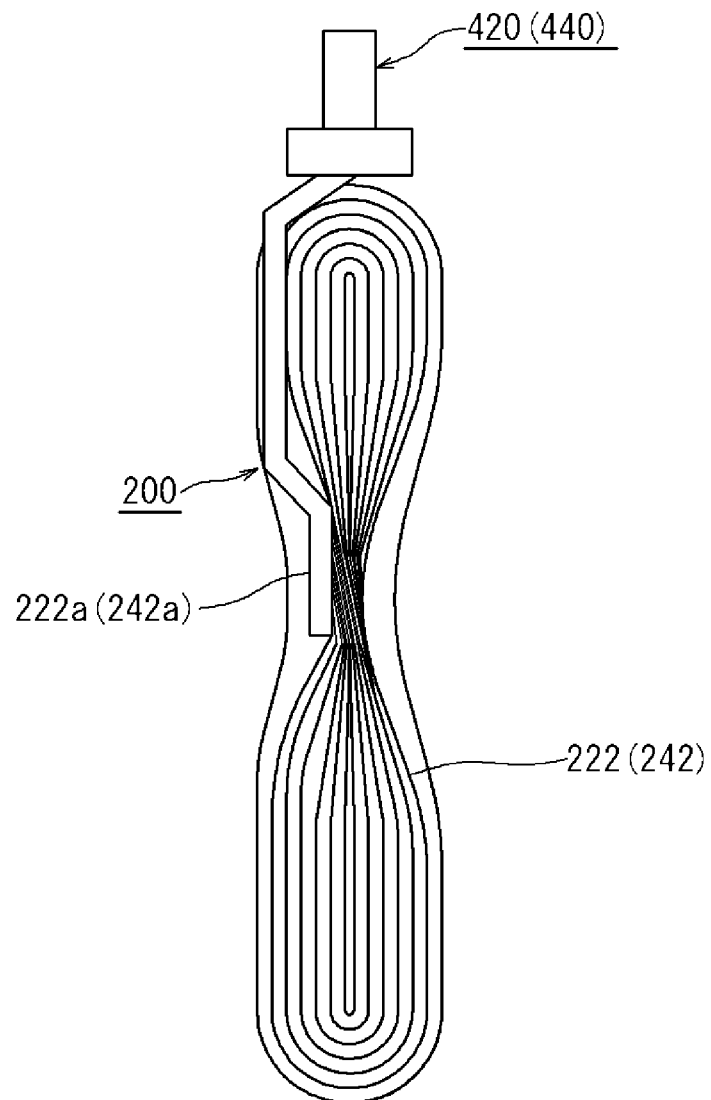
[図3]

FIG. 3



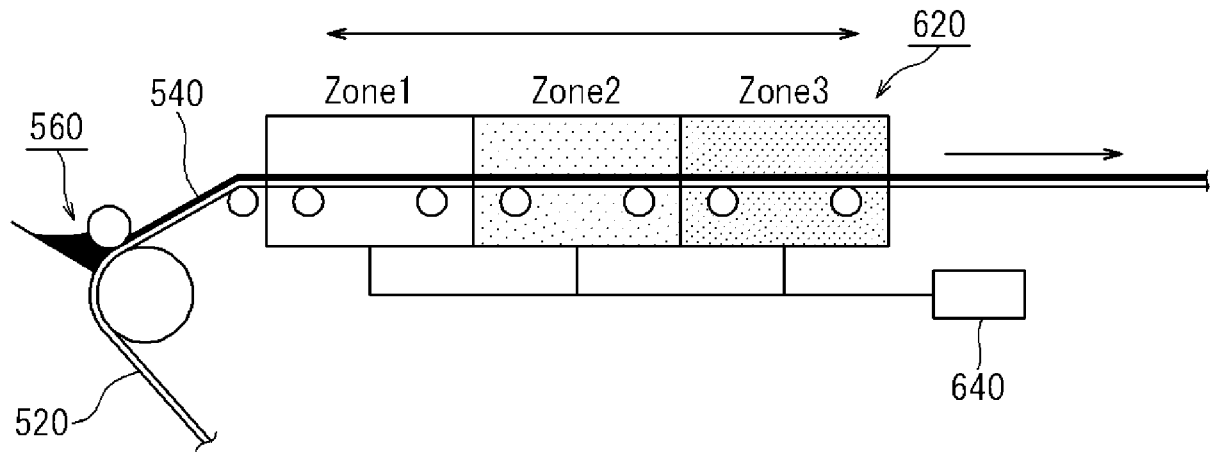
[図4]

FIG. 4



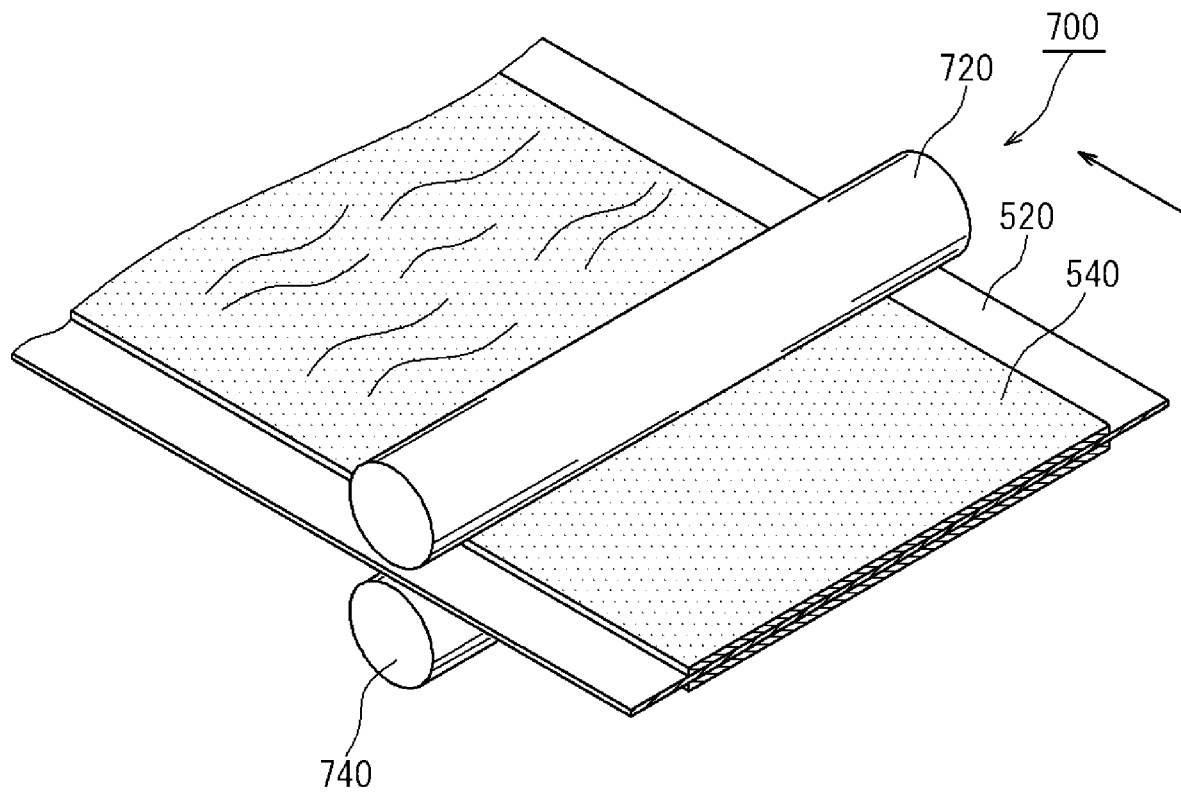
[図5]

FIG. 5



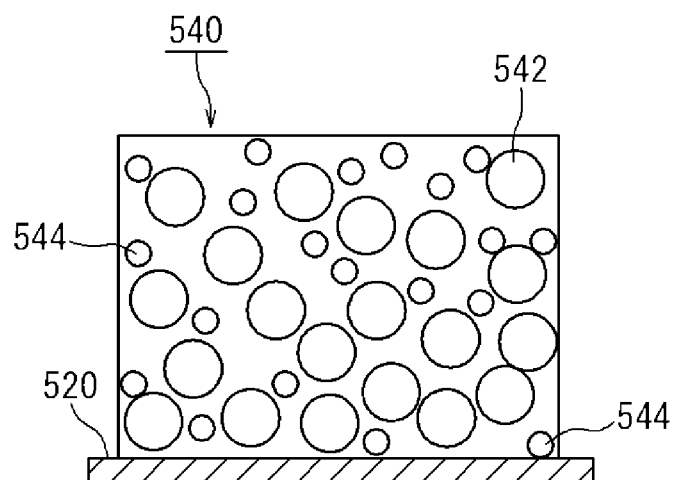
[図6]

FIG. 6



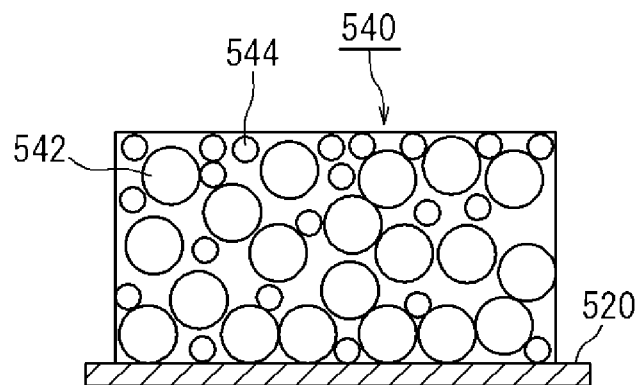
[図7A]

FIG. 7A



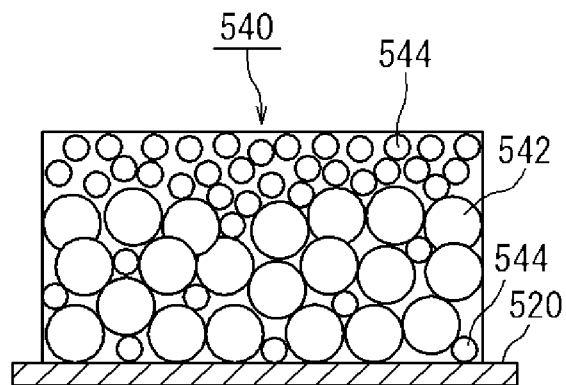
[図7B]

FIG. 7B



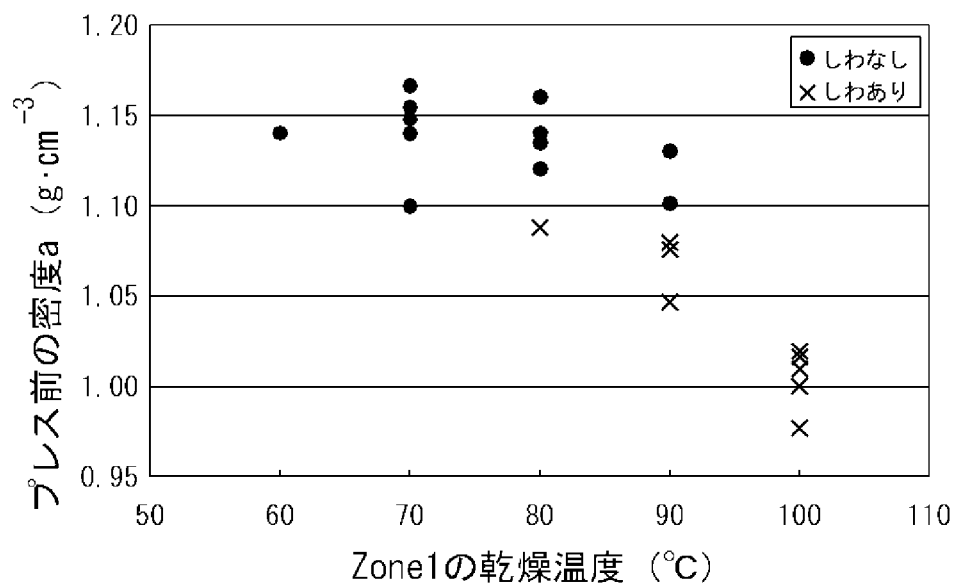
[図7C]

FIG. 7C



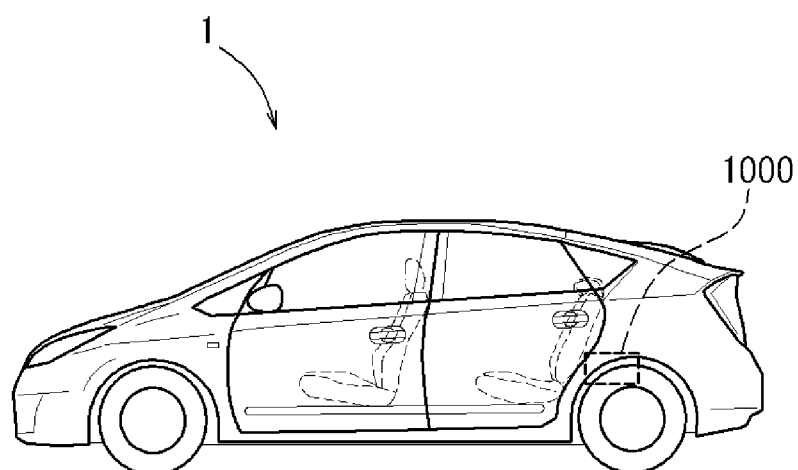
[図8]

FIG. 8



[図9]

FIG. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/139(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/1397(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/139, H01M4/13, H01M4/136, H01M4/1397, H01M4/58

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-278303 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), paragraphs [0050], [0053], [0054], [0086] (Family: none)	1, 6-10 2-5
X Y	JP 2004-531035 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 07 October 2004 (07.10.2004), paragraphs [0022] to [0026] & US 2004/0163235 A1 & EP 1402592 A0 & WO 2002/103835 A1 & TW 579615 B & CN 1582513 A	1, 3, 4, 9, 10 5
X Y	JP 2000-133316 A (NGK Insulators, Ltd.), 12 May 2000 (12.05.2000), paragraphs [0024], [0035]; table 1 (Family: none)	1, 6, 8-10 2, 3-5, 7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"T"

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

"X"

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

"Y"

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

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 October, 2010 (15.10.10)

Date of mailing of the international search report
26 October, 2010 (26.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/061971

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-141527 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), paragraphs [0056] to [0063], [0070] to [0071] (Family: none)	1, 6, 8, 10 3-5
Y	JP 2009-245808 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 22 October 2009 (22.10.2009), paragraph [0011] (Family: none)	2, 7
Y	JP 9-259922 A (Nikkiso Co., Ltd.), 03 October 1997 (03.10.1997), paragraphs [0050] to [0060] & US 5504238 A & US 5504238 A & EP 720979 A1 & SG 50360 A	3-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/139(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/1397(2010.01)i,
H01M4/58(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/139, H01M4/13, H01M4/136, H01M4/1397, H01M4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2006-278303 A（日本ゼオン株式会社）2006. 10. 12, 【0050】，【0053】，【0054】，【0086】 （ファミリーなし）	1, 6-10 2-5
X Y	JP 2004-531035 A（コーニンクレッカ フィリップス エレクトロ ニクス エヌ ヴィ）2004. 10. 07, 【0022】 - 【0026】 & US 2004/0163235 A1 & EP 1402592 A0 & WO 2002/103835 A1 & TW 579615 B & CN 1582513 A	1, 3, 4, 9, 10 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 5 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官（権限のある職員）

青木 千歌子

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

4 X

9 3 5 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2000-133316 A (日本碍子株式会社) 2000. 05. 12, 【0024】 , 【0035】 , 【表 1】 (ファミリーなし)	1, 6, 8-10 2, 3-5, 7
X Y	JP 2007-141527 A (日立マクセル株式会社) 2007. 06. 07, 【0056】 - 【0063】 , 【0070】 - 【0071】 (ファミリーなし)	1, 6, 8, 10 3-5
Y	JP 2009-245808 A (株式会社豊田中央研究所) 2009. 10. 22, 【0011】 (ファミリーなし)	2, 7
Y	JP 9-259922 A (日機装株式会社) 1997. 10. 03, 【0050】 - 【0060】 & US 5504238 A & US 5504238 A & EP 720979 A1 & SG 50360 A	3-5