

(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2016-119198

(P2016-119198A)

(43) 公開日 平成28年6月30日(2016.6.30)

(51) Int.Cl.

H01M 4/1393 (2010.01)

F I

H01M 4/1393

テーマコード (参考)

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2014-257567 (P2014-257567)
(22) 出願日 平成26年12月19日 (2014.12.19)

(71) 出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(74) 代理人 110001195
特許業務法人深見特許事務所
(72) 発明者 梅山 浩哉
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 横山 友嗣
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(72) 発明者 和田 直之
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】 非水電解質二次電池の製造方法および非水電解質二次電池

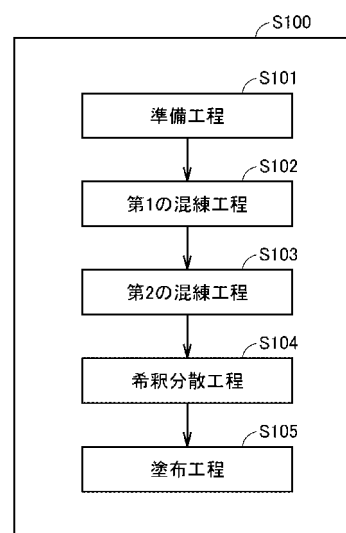
(57) 【要約】

【課題】 過充電時の安全性を向上させつつ、電池抵抗の増加を抑制する。

【解決手段】 非水電解質二次電池の製造方法は、炭素系負極活物質、結着材および糖アルコールを混練することにより、負極合材ペーストを形成する混練工程と、該負極合材ペーストを負極集電体上に塗布することにより、負極合材層を形成する塗布工程と、を含む。

【選択図】 図2

図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素系負極活物質、結着材および糖アルコールを混練することにより、負極合材ペーストを形成する混練工程と、

前記負極合材ペーストを負極集電体上に塗布することにより、負極合材層を形成する塗布工程と、を含む、非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 2】

前記糖アルコールは、マンニトール、キシリトール、ソルビトールおよびマルチトールからなる群より選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 3】

前記糖アルコールの配合量は、100 質量部の前記炭素系負極活物質に対して、0.1 質量部以上 7.0 質量部以下である、請求項 1 または請求項 2 に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 4】

前記混練工程は、前記結着材、前記糖アルコール、増粘材および溶媒を混練することにより、第 1 の混合物を得る第 1 の混練工程と、

前記第 1 の混合物と、前記炭素系負極活物質とを混練することにより、第 2 の混合物を得る第 2 の混練工程と、

前記第 2 の混合物に前記溶媒を追加して、さらに混練することにより、前記負極合材ペーストを得る希釈分散工程と、を含む、請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 5】

負極集電体と、

前記負極集電体上に形成された負極合材層と、を備え、

前記負極合材層は、炭素系負極活物質、結着材および糖アルコールを含有し、

前記負極合材層の厚さ方向断面において、前記負極合材層を幅方向に 3 等分し、さらに前記負極合材層を厚さ方向に 2 等分して、前記負極合材層を合計 6 個の測定領域に分割したとき、すべての前記測定領域が下記式 (I) :

$$0.8 < M_i / M_{ave} < 1.2 \cdots (I)$$

(ただし式中、 i は 1～6 の整数であり、 M_i は各前記測定領域における前記糖アルコールの NMR 信号強度を示し、 M_{ave} は M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、 M_5 および M_6 の平均値を示す。)

を満たす、非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記平均値は、10 以上 700 以下である、請求項 5 に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池の製造方法および非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

特開 2007-250424 号公報 (特許文献 1) には、電解質が、糖アルコールの脂肪酸エステル化合物を 1 wt % 以上、飽和溶解度以下含有することを特徴とする非水電解質二次電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】 特開 2007-250424 号公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1では、液体電解質すなわち電解液に、糖アルコールの脂肪酸エステル化合物を添加している。この構成によれば、電池が過充電された際に、負極に析出した金属リチウム(Li)と、糖アルコールの脂肪酸エステル化合物とが反応するために、金属Liを不活性化させることができる。これにより過充電時の安全性向上が期待できる。しかしこの構成によると、電池抵抗が増加する。

【0005】

ゆえに本発明の目的は、過充電時の安全性を向上させつつ、電池抵抗の増加を抑制することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

〔1〕非水電解質二次電池の製造方法は、炭素系負極活物質、結着材および糖アルコールを混練することにより、負極合材ペーストを形成する混練工程と、該負極合材ペーストを負極集電体上に塗布することにより、負極合材層を形成する塗布工程と、を含む。

【0007】

従来技術の如く、糖アルコールの脂肪酸エステル化合物を電解液に含有させた場合、次の理由により、電池抵抗が増加すると推測される。電解液は負極合材層内のみならず、正極合材層内にも浸透する。よって糖アルコールの脂肪酸エステル化合物も、正極合材層内に浸透する。糖アルコールの脂肪酸エステル化合物は、正極電位に耐えられず、分解されて抵抗被膜となる。これにより電池抵抗が増加する。また負極合材層への糖アルコールの供給量も減少する。

20

【0008】

負極合材層内への電解液の浸透も均一にはなり難い。すなわち負極合材層内における糖アルコールの脂肪酸エステル化合物の分布も均一にはなり難い。そのため、負極合材層において糖アルコールの存在量が少ない部分では、金属Liの不活性化が不十分となることが考えられる。特に金属Liの析出量が多くなるハイレート（大電流）過充電では、その影響が懸念される。

【0009】

これに対して上記の製造方法では、次の理由により、過充電時の安全性を向上させつつ、電池抵抗の増加を抑制できる。上記の製造方法では、糖アルコールの脂肪酸エステル化合物ではなく、糖アルコールそのものを用いる。糖アルコールを炭素系負極活物質とともに混練して負極合材ペーストを形成する。当該負極合材ペーストから、糖アルコールを含む負極合材層を形成する。これにより負極合材層において糖アルコールを均一に分布させることができる。また糖アルコールは炭素系負極活物質との親和性が高い。そのため負極合材層からの糖アルコールの溶出が抑制される。さらに糖アルコールが正極合材層に浸透するためには、一度電解液に溶解した上で、さらに正極合材層側へと移動しなければならない。よって糖アルコールが正極合材層に浸透することに伴う抵抗増加が抑制できる。

30

【0010】

〔2〕糖アルコールは、マンニトール、キシリトール、ソルビトールおよびマルチトールからなる群より選択される少なくとも1種でもよい。これらの糖アルコールにおいて、過充電時の安全性向上が期待できるからである。

40

【0011】

〔3〕糖アルコールの配合量は、100質量部の炭素系負極活物質に対して、0.1質量部以上7.0質量部以下でもよい。この範囲において、過充電時の安全性向上が期待できるからである。

【0012】

〔4〕混練工程は、結着材、糖アルコール、増粘材および溶媒を混練することにより、第1の混合物を得る第1の混練工程と、該第1の混合物と、炭素系負極活物質とを混練す

50

ることにより、第2の混合物を得る第2の混練工程と、該第2の混合物に該溶媒を追加して、さらに混練することにより、負極合材ペーストを得る希釈分散工程と、を含むことができる。こうした態様によって、負極合材層における糖アルコールの分布の均一性が向上することもある。

【0013】

〔5〕非水電解質二次電池は、負極集電体と、該負極集電体上に形成された負極合材層とを備える。負極合材層は、炭素系負極活物質、結着材および糖アルコールを含有する。負極合材層の厚さ方向断面において、該負極合材層を幅方向に3等分し、さらに該負極合材層を厚さ方向に2等分して、該負極合材層を合計6個の測定領域に分割したとき、すべての測定領域が下記式（I）：

$$0.8 < M_i / M_{ave} < 1.2 \cdots (I)$$

（ただし式中、 i は1～6の整数であり、 M_i は各測定領域における糖アルコールのNMR信号強度を示し、 M_{ave} は M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、 M_5 および M_6 の平均値を示す。）を満たす。

【0014】

上記のように、負極合材層における糖アルコールの分布を制御することにより、過充電時の安全性を向上させることができる。

【0015】

〔6〕平均値（ M_{ave} ）は10以上700以下でもよい。過充電時の安全性の向上が期待できるからである。

【発明の効果】

【0016】

上記によれば、過充電時の安全性を向上させつつ、電池抵抗の増加を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の製造方法の概略を示すフローチャートである。

【図2】本発明の一実施形態に係る負極作製工程の概略を示すフローチャートである。

【図3】本発明の一実施形態に係る負極の構成の一例を示す概略図である。

【図4】図3のIV-IV線における概略断面図である。

【図5】本発明の一実施形態に係る正極の構成の一例を示す概略図である。

【図6】本発明の一実施形態に係る電極群の構成の一例を示す概略図である。

【図7】本発明の一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図である。

【図8】図7のVII-VII線における概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の一実施形態（以下「本実施形態」と記す）について詳細に説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

【0019】

〔非水電解質二次電池の製造方法〕

図1は本実施形態に係る非水電解質二次電池の製造方法の概略を示すフローチャートである。図1に示されるように、当該製造方法は、負極作製工程（S100）、正極作製工程（S200）、電極群作製工程（S300）、ケース収容工程（S400）および注液工程（S500）を備える。以下、各工程について説明する。

【0020】

〔負極作製工程（S100）〕

負極作製工程は、炭素系負極活物質（以下、単に「負極活物質」とも記す）、結着材および糖アルコールを混練することにより、負極合材ペーストを形成する混練工程と、該負極合材ペーストを負極集電体上に塗布することにより、負極合材層を形成する塗布工程と

10

20

30

40

50

を含む。

【0021】

図2は、負極作製工程の概略を示すフローチャートである。図2に示されるように、負極作製工程は、準備工程(S101)、第1の混練工程(S102)、第2の混練工程(S103)、希釈分散工程(S104)および塗布工程(S105)を含む。これらのうち第1の混練工程～希釈分散工程が混練工程に相当する。

【0022】

〔準備工程(S101)〕

準備工程(S101)では、糖アルコール、負極活物質、増粘材および結着材等の各材料が準備される。

【0023】

〔糖アルコール〕

糖アルコールは、糖のアルデヒド基が還元されて生成した多価アルコールである。糖アルコールは粉末状でもよいし、溶液状でもよい。糖アルコールは、たとえばマンニトール、キシリトール、ソルビトール、マルチトール、ラクチトール、オリゴ糖アルコール等でもよい。特にマンニトール、キシリトール、ソルビトールおよびマルチトールにおいて、過充電時の安全性向上が期待できる。糖アルコールは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。すなわち糖アルコールは、マンニトール、キシリトール、ソルビトールおよびマルチトールからなる群より選択される少なくとも1種でもよい。

【0024】

糖アルコールは、鎖状構造を有していてもよいし、環状構造を有していてもよい。金属Liとの反応性を考慮すると、糖アルコールは鎖状構造を有することが好ましい。同理由から、糖アルコールの価数は5～6価程度が好ましい。価数とは、糖アルコールの分子構造内に存在するアルコール性ヒドロキシ基の個数である。これらの条件も含めると、糖アルコールは、好ましくはマンニトール、キシリトールおよびソルビトールからなる群より選択される少なくとも1種であるといえる。

【0025】

糖アルコールは、アルコール性ヒドロキシ基を有することから親水性が高い。そのためペースト作製時の溶媒には水が好適である。糖アルコールの分散性が向上するからである。負極合材における糖アルコールの配合量は、100質量部の炭素系負極活物質に対して、0.1質量部以上7.0質量部以下でもよい。この範囲で過充電時の安全性の向上が期待できる。同配合量の下限は0.3質量部でもよいし、1.0質量部でもよい。同配合量の上限は5.0質量部でもよいし、4.0質量部でもよい。これらの範囲で過充電時の安全性が大幅に向上することもある。

【0026】

〔負極活物質〕

本実施形態では炭素系負極活物質を使用する。炭素系負極活物質は、Liイオンの吸蔵および放出が可能な炭素材である。たとえば天然黒鉛、人造黒鉛、コークス等が炭素系負極活物質として使用できる。炭素系負極活物質は、糖アルコールとの親和性が高い。よって炭素系負極活物質を採用することにより、負極合材層からの糖アルコールの溶出を抑制できる。

【0027】

〔増粘材〕

増粘材は、負極合材ペーストに粘性を付与する。これにより負極合材ペーストにおいて負極活物質の分散状態を安定化させることができる。また乾燥後の増粘材は、負極活物質同士、あるいは負極活物質と負極集電体とを接着する機能も併せ持つ。水を溶媒とする場合、たとえば、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレンオキサイド(PEO)、ポリアクリル酸(PAA)等を増粘材として使用できる。負極合材における増粘材の配合量は、100質量部の負極活物質に対して、たとえば0.5～2.0質量部程度でよい。

10

20

30

40

50

【0028】

〔結着材〕

結着材は、負極活物質同士あるいは負極活物質と負極集電体とを接着できればよい。結着材は水への分散性が良好なものが好ましい。結着材は、たとえば、スチレンブタジエンゴム（SBR）、アクリルゴム（AR）、ウレタンゴム（UR）等でよい。負極合材における結着材の配合量は、100質量部の負極活物質に対して、たとえば0.5～2.0質量部程度でよい。

【0029】

〔第1の混練工程（S102）〕

第1の混練工程では、結着材、糖アルコール、増粘材および溶媒を混練することにより、第1の混合物を得る。混練装置は特に制限されない。混練装置は、たとえばプラネタリミキサ等でよい。混練条件は、バッチ量、粉体物性、配合等に合わせて適宜調整すればよい。たとえばプラネタリミキサに、結着材、糖アルコール、増粘材および溶媒を投入し、所定時間に亘って混練すればよい。これにより第1の混合物が得られる。このように予め糖アルコールを溶媒に分散あるいは溶解させておくことにより、糖アルコールを炭素系負極活物質に付着させやすくなる。

10

【0030】

〔第2の混練工程（S103）〕

第2の混練工程では、第1の混合物と、炭素系負極活物質とを混練することにより、第2の混合物を得る。具体的には、プラネタリミキサ内に炭素系負極活物質を追加投入して、所定時間に亘って混練すればよい。これにより第2の混合物が得られる。第2の混合物の固形分比率は、60～80質量％程度としてもよい。いわゆる固練りを行うことによって、各材料の分散性が向上することもある。ここで固形分比率とは、混合物において液体（溶媒）以外の成分が占める質量比率を示している。

20

【0031】

〔希釈分散工程（S104）〕

希釈分散工程では、第2の混合物に溶媒を追加して、さらに混練することにより負極合材ペーストを得る。具体的には、プラネタリミキサ内に水を追加投入して、所定時間に亘って混合すればよい。これにより負極合材ペーストが得られる。このとき負極合材ペーストの固形分比率は、45～55質量％程度としてもよい。その後、負極合材ペーストに対して脱泡、メッシュパス等の処理を行ってもよい。

30

【0032】

〔塗布工程（S105）〕

塗布工程（S105）では、負極合材ペーストを負極集電体上の所定の位置に塗布する。これにより負極合材層を形成する。塗布方式は特に限定されない。塗布方式は、たとえばグラビア方式、ダイ方式等でよい。塗布質量は、電池仕様に合わせて適宜調整すればよい。ペースト塗膜の乾燥には、たとえば熱風乾燥炉を使用できる。負極合材層は、負極集電体の両主面（表裏）に形成してもよい。負極集電体は、たとえば銅（Cu）箔である。

【0033】

その後、ロール圧延機等を用いて負極合材層の厚さを調整する。さらにスリッター等を用いて、負極合材層および負極集電体を所定の寸法に加工する。こうして図3に示される負極20が完成する。負極集電体21が露出した部分Epは、外部端子との接続のために設けられる。

40

【0034】

〔正極作製工程（S200）〕

正極作製工程では、図5に示される正極10が作製される。正極10は、正極集電体11と、正極集電体11の両主面上に形成された正極合材層12とを含む。正極10において、正極集電体11が露出した部分Epは、外部端子との接続のために設けられる。正極集電体11は、たとえばアルミニウム（Al）箔である。

【0035】

50

正極 10 は、たとえば次のようにして作製できる。正極活物質、導電材および結着材を溶媒中で混練することより、正極合材ペーストを得る。正極合材ペーストを正極集電体 11 上の所定の位置に塗布する。ペースト塗膜を乾燥することにより、正極合材層 12 を形成する。正極合材層 12 を圧延して厚さを調整する。正極合材層 12 および正極集電体 11 を所定の寸法に加工する。

【0036】

正極活物質は、 Li イオンの吸蔵および放出が可能なものであればよい。たとえば、 Li 含有複合酸化物を正極活物質として使用できる。具体的には、たとえば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ （ただし式中、 $a+b=1$ 、 $0<a<1$ 、 $0<b<1$ である。）、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ （ただし式中、 $a+b+c=1$ 、 $0<a<1$ 、 $0<b<1$ 、 $0<c<1$ である。）、あるいは LiFePO_4 等を正極活物質として使用できる。

10

【0037】

導電材は、たとえばアセチレンブラック（AB）等の無定形炭素、あるいは黒鉛等であり。導電材の配合量は、100質量部の正極活物質に対して、たとえば1～10質量部程度でよい。結着材は、たとえばポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等であり。結着材の配合量は、100質量部の正極活物質に対して、たとえば1～10質量部程度でよい。

【0038】

〔電極群作製工程（S300）〕

20

電極群作製工程では、図6に示される電極群80が作製される。電極群80は、セパレータ40、正極10および負極20を含む。

【0039】

電極群80は巻回式の電極群である。すなわち電極群80は、セパレータ40を挟んで、正極10と負極20とを対向させ、巻回軸AWの周りに、これらを巻回することにより作製される。このとき集電体が露出した部分Epは、幅方向WDの端部に配置される。電極群80は、巻回後、扁平状に成形してもよい。

【0040】

セパレータは Li イオンを透過させつつ、正極10と負極20との電気的な接触を防止する。セパレータは、たとえばポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等の微多孔膜でよい。

30

【0041】

セパレータは、複数の微多孔膜が積層されたものでもよい。セパレータは、表面に無機フィラー（たとえばアルミナ粒子等）を含む耐熱層が形成されたものでもよい。セパレータの厚さは、たとえば5～40 μm 程度でよい。セパレータの孔径および空孔率は、透気度が所望の値となるように適宜調整すればよい。

【0042】

〔ケース収容工程（S400）〕

ケース収容工程では、電極群が外装ケースに収容される。図7に示されるように外装ケース50は、たとえば有底角形のケース本体52と、封口板54とから構成される。封口板54には正極端子70および負極端子72が設けられている。外装ケースには、注液口、安全弁、電流遮断機構（いずれも図示せず）等が設けられていてもよい。外装ケースの材質は、たとえばAl合金である。

40

【0043】

図8は、図7のV I I I - V I I I 線における概略断面図である。図8に示されるように電極群80は、外装ケース50内に収容される。このとき電極群80は、集電体が露出した部分Epにおいて、正極端子70および負極端子72と接続される。

【0044】

〔注液工程（S500）〕

注液工程では、外装ケース内に電解液が注入される。電解液81は、たとえば外装ケー

50

ス 50 に設けられた注液口から注入できる。注入後、注液口は所定の手段で封止される。電解液 81 は電極群 80 に含浸される。このとき巻回式の電極群では、電極群の内部まで電解液が浸透し難く、浸透ムラが生じることもある。電極群 80 に含浸されなかった余剰分は、外装ケース 50 に貯留される。

【0045】

電解液は、非水溶媒に支持塩を溶解させた液体電解質である。非水溶媒は、たとえばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）および γ -ブチロラクトン（ γ BL）等の環状カーボネート類でもよいし、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）およびジエチルカーボネート（DEC）等の鎖状カーボネート類でもよい。これらの非水溶媒は 2 種以上を併用してもよい。電気伝導率および電気化学的な安定性の観点から、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを混合して使用することが好ましい。環状カーボネートと鎖状カーボネートの体積比は、たとえば 1 : 9 ~ 5 : 5 程度でよい。

【0046】

支持塩は、たとえば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 等の Li 塩でよい。支持塩は 2 種以上を併用してもよい。電解液中における支持塩の濃度は、たとえば 0.5 ~ 2.0 mol/L 程度でよい。

【0047】

〔非水電解質二次電池〕

以上のようにして図 7 に示される電池 100 が製造される。電池 100 に含まれる負極合材層 22 の内部では、糖アルコールが均一に分布している。これにより過充電時の安全性の向上が期待できる。また糖アルコールの正極合材層 12 への浸透量が少ない。よって正極合材層 12 内で糖アルコールが分解されることに伴う抵抗増加を抑制できる。

【0048】

図 4 は、図 3 の IV-IV 線における概略断面図である。図 4 に示されるように、本実施形態に係る非水電解質二次電池は、負極集電体 21 と、負極集電体 21 上に形成された負極合材層 22 とを備える。負極合材層 22 は、炭素系負極活物質、結着材および糖アルコールを含有する。ここで負極合材層 22 における糖アルコールの分布の均一性は、次のようにして評価できる。

【0049】

先ず図 4 に示される負極合材層 22 の厚さ方向断面を得る。該断面を 6 個の測定領域に分割する。すなわち厚さ方向断面を、厚さ方向 TD に 2 等分し、さらに幅方向 WD に 3 等分する。これにより測定領域 R1 ~ R6 を得る。幅方向 WD は、負極合材層 22 の平面形状が矩形状である場合、短辺側の幅に沿った方向を示すものとする。

【0050】

糖アルコールの同定および定量には、核磁気共鳴（NMR）法を用いる。測定手順は次のとおりである。先ず測定領域 R1 ~ R6 より、負極合材を採取する。負極合材は、各測定領域の中央付近から採取するとよい。次いで負極合材を重溶媒に溶かす。重溶媒は、たとえば重クロロホルム（ CDCl_3 ）、重ジメチルスルホキシド〔 $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ 〕等である。重溶媒に溶解させた負極合材について ^1H -NMR 測定を行う。標準物質は、たとえばテトラメチルシラン（TMS）である。得られた NMR スペクトルを既知の NMR スペクトルデータベースと照合することにより、糖アルコールを同定できる。糖アルコールの NMR スペクトルから定量信号を選択し、定量信号の面積を糖アルコールの NMR 信号強度とする。

【0051】

上記の測定において、たとえば測定領域 R1 で得られた NMR 信号強度を M_1 とする。 $M_1 \sim M_6$ の平均値（ M_{ave} ）を算出する。このとき検量線法によって絶対量を定量してもよい。 $M_1 \sim M_6$ を M_{ave} で除することにより、 $M_1/M_{\text{ave}} \sim M_6/M_{\text{ave}}$ すなわち M_i/M_{ave} （ i は 1 ~ 6 の整数である）を算出する。このとき本実施形態の負極合材層 22 では、上記式（I）が満たされる。これに対して、たとえば電解液に糖アルコールを溶解させ、

10

20

30

40

50

負極合材層に浸透させた場合には、糖アルコールの分布が不均一となり、上記式（I）は満たされない。すなわち測定領域 R 5 まで電解液および糖アルコールが浸透し難いために、 M_5/M_{ave} が 0.8 以下となる。他方、測定領域 R 1 および R 3 では、電解液および糖アルコールが留まりやすく、 M_1/M_{ave} および M_3/M_{ave} が 1.2 以上となる。

【0052】

こうした傾向は、負極合材層が厚くなるほど、負極合材層の幅が広がるほど顕著である。よって本実施形態は、厚く、幅が広い負極合材層に対して効果的といえる。負極合材層の厚さは、50 μm 以上 200 μm 以下でもよい。厚さの下限は 75 μm でもよいし 100 μm でもよい。厚さの上限は 150 μm でもよいし 125 μm でもよい。また負極合材層の幅は、50 mm 以上 200 mm 以下でもよい。幅の下限は 75 mm でもよい。幅の上限は 150 mm でもよいし 125 mm でもよいし 100 mm でもよい。 10

【0053】

上記式（I）において M_i/M_{ave} の下限は 0.81 でもよいし、0.83 でもよいし、0.89 でもよい。 M_i/M_{ave} の上限は 1.17 でもよいし、1.16 でもよいし、1.12 でもよい。過充電時の安全性の向上が期待できるからである。

【0054】

平均値（ M_{ave} ）は 10 以上 700 以下でもよい。このとき負極合材層における糖アルコールの配合量は、100 質量部の負極活物質に対して、たとえば 0.1 質量部以上 7.0 質量部以下である。平均値（ M_{ave} ）は 30 以上 500 以下でもよい。このとき負極合材層における糖アルコールの配合量は、100 質量部の負極活物質に対して、たとえば 0.3 質量部以上 5.0 質量部以下である。 20

【0055】

以上、角形電池を例にとって本実施形態を説明したが、本実施形態は角形電池に限定されない。本実施形態は円筒形電池、ラミネート電池にも適用できる。また電極群も巻回式に限られない。電極群は積層式としてもよい。

【実施例】

【0056】

以下、実施例を用いて本実施形態をさらに詳細に説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

【0057】

30

〔非水電解質二次電池の作製〕

以下のようにして、試料 A 1 ～ A 8 ならびに試料 B 1 ～ B 4 に係る非水電解質二次電池（定格容量 25 Ah）を作製した。試料 A 1 ～ A 8 が実施例であり、試料 B 1 ～ B 4 が比較例である。

【0058】

〔試料 A 1〕

1. 負極作製工程

1-1. 準備工程

次の材料を準備した

炭素系負極活物質：天然黒鉛

40

増粘材：CMC

結着材：SBR

溶媒：水

糖アルコール：マンニトール

負極集電体：Cu 箔（厚さ 10 μm 、幅 80.9 mm）。

【0059】

1-2. 第 1 の混練工程

CMC、SBR、マンニトールおよび水をプラネタリミキサに投入し、混練した。これにより第 1 の混合物を得た。このとき第 1 の混合物に含まれる固形分の配合量は、100 質量部の負極活物質に対して、CMC（1 質量部）、SBR（1 質量部）、マンニトール 50

(1 質量部) となるように調整した。

【0060】

1-3. 第2の混練工程

プラネタリミキサに天然黒鉛(100質量部)を投入し、第1の混合物と天然黒鉛とを混練することにより、第2の混合物を得た。

【0061】

1-4. 希釈分散工程

プラネタリミキサに水を追加投入し、さらに混練した。これにより負極合材ペーストを得た。水の追加量は、負極合材ペーストの固形分比率が50質量%となるように調整した。

10

【0062】

1-5. 塗布工程

ダイコータを用いて、負極合材ペーストをCu箔の一方の主面上に塗布した。続いて熱風乾燥炉でペースト塗膜を乾燥させた。これにより負極合材層を形成した。

【0063】

Cu箔の他方の主面上にも、上記と同様にして負極合材層を形成した。ロール圧延機を用いて、負極合材層を圧延した。負極合材層およびCu箔を所定の寸法に加工した。こうして図3に示す負極20を得た。図3に示される各寸法等は次のとおりとした

負極合材層22の幅W22: 60.9 mm

集電体が露出した部分Epの幅W21: 20.0 mm

20

負極合材層22の厚さ: 100 μm。

【0064】

2. 正極作製工程

2-1. 準備工程

次の材料を準備した

正極活物質: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

導電材: アセチレンブラック

結着材: P V D F

溶媒: N M P

正極集電体: Al箔(厚さ20 μm、幅78.0 mm)。

30

【0065】

2-2. 混練工程

プラネタリミキサに、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、アセチレンブラック、P V D F、およびN M Pを投入し、混練した。これにより正極合材ペーストを得た。

【0066】

2-3. 塗布工程

正極合材ペーストをAl箔の両主面上に塗布した。熱風乾燥炉でペースト塗膜を乾燥させた。これにより正極合材層を形成した。ロール圧延機を用いて正極合材層を圧延した。正極合材層およびAl箔を所定の寸法に加工した。こうして図5に示す正極10を得た。図5に示される各寸法等を次のとおりとした

40

正極合材層12の幅W12: 58.0 mm

集電体が露出した部分Epの幅W11: 20.0 mm。

【0067】

3. 電極群作製工程

P E製の微多孔膜セパレータ(幅63.0 mm)を準備した。図6に示されるように、セパレータ40を挟んで、正極10と負極20とを対向させた。セパレータ40、正極10および負極20を巻回軸AWの周りに巻回した。これにより楕円状の巻回体を得た。さらに平板プレス機を用いて巻回体を扁平状に成形することにより、電極群80を得た。

【0068】

4. ケース収容工程

50

角形の外装ケース 50 を準備した。外装ケース 50 の外形寸法は、縦 75 mm × 幅 120 mm × 奥行 15 mm とした。外装ケース 50 の側壁の厚さは 1 mm とした。封口板 54 に設けられた正極端子 70 および負極端子 72 と、電極群 80 とを接続した。図 8 に示されるように電極群 80 をケース本体 52 に収容した。レーザ溶接によってケース本体 52 と封口板 54 とを接合した。

【0069】

5. 注液工程

非水溶媒 [EC : EMC : DEC = 3 : 5 : 2 (体積比)] に、 LiPF_6 を溶解させて電解液を調製した。 LiPF_6 の濃度は 1.0 mol/L とした。電解液を外装ケース 50 に設けられた注液口から注入した。

10

【0070】

6. 初期充放電

1 C の電流値で 4.1 V に達するまで電池を充電した。その後 1/3 C (3 分の 1 C) の電流値で 3.0 V に達するまで電池を放電した。ここで電流値の単位「C」は電池の定格容量を 1 時間で放電しきる電流値を示すものとする。

【0071】

以上より、試料 A1 に係る非水電解質二次電池を得た。試料 A1 の製造条件を表 1 に示す。表 1 中「糖アルコールの配合量」の欄に示す数値は、100 質量部の負極活物質に対する質量部を示している。

【0072】

20

【表 1】

Table 1

試料	製造条件			電池 抵抗 mΩ	1C 過充電時 最高到達温度 °C	10C 過充電時 最高到達温度 °C
	糖アルコールの種類	糖アルコールの添加方法	糖アルコールの配合量 質量部			
B1	マンニトール	電解液に溶解させる	1.0	21.1	45	89
B2	キシリトール	電解液に溶解させる	1.0	21.2	43	87
B3	ソルビトール	電解液に溶解させる	1.0	23.9	40	81
B4	マルチトール	電解液に溶解させる	1.0	22.3	45	98
A1	マンニトール	負極合材に混合する	1.0	7.3	43	55
A2	キシリトール	負極合材に混合する	1.0	8.8	46	53
A3	ソルビトール	負極合材に混合する	1.0	7.9	41	53
A4	マルチトール	負極合材に混合する	1.0	9.2	44	67
A5	マンニトール	負極合材に混合する	0.3	6.9	49	56
A6	マンニトール	負極合材に混合する	5.0	8.3	39	48
A7	マンニトール	負極合材に混合する	0.1	6.5	53	81
A8	マンニトール	負極合材に混合する	7.0	13.8	37	47

【0073】

〔試料 A 2 ～ A 4〕

表 1 に示すように、マンニトールに代えて、キシリトール、ソルビトールおよびマルチトールを用いることを除いては、試料 A 1 と同様にして試料 A 2 ～ A 4 を得た。

【0074】

〔試料 A 5 ～ A 8〕

表 1 に示すように、マンニトールの配合量を変更することを除いては、試料 A 1 と同様にして試料 A 5 ～ A 8 を得た。

【0075】

〔試料 B 1〕

試料 B 1 では、次のようにして負極合材ペーストを作製した。プラネタリミキサに天然黒鉛（100 質量部）、CMC（1 質量部）、SBR（1 質量部）および水を投入して、混練した。その後、水を追加してさらに混練することにより負極合材ペーストを得た。負極合材ペーストの固形分比率は50 質量%とした。

【0076】

また試料 B 1 では、上記「5. 注液」において調製した電解液に、さらにマンニトールを添加した。マンニトールの添加量は、電池内において100 質量部の負極活物質に対して1 質量部となるように設定した。これらを除いては試料 A 1 と同様に、試料 B 1 を得た。

【0077】

10

〔試料 B 2 ～ B 4〕

表 1 に示すように、マンニトールに代えて、キシリトール、ソルビトールおよびマルチトールを用いることを除いては、試料 B 1 と同様に試料 B 2 ～ B 4 を得た。

【0078】

〔評価〕

以下のようにして各試料を評価した。

【0079】

1. 負極合材層における糖アルコールの分布

初期充放電後、3.0 V の状態で電池を解体して、電極群を回収した。図 6 に示される領域 R 0 から、矩形状の測定試料を切り出した。測定試料から厚さ方向断面を得た。前述の方法に従って、糖アルコールの NMR 信号強度を測定し、 M_i / M_{ave} を算出した。結果を表 2 に示す。

20

【0080】

【表 2】

Table 2

試料	糖アルコールの NMR 信号強度							M_i/M_{ave}					
	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_6	$M_{ave.}$	M_1/M_{ave}	M_2/M_{ave}	M_3/M_{ave}	M_4/M_{ave}	M_5/M_{ave}	M_6/M_{ave}
B1	120	89	130	99	60	101	99.8	1.20	0.89	1.30	0.99	0.60	1.01
B2	125	80	122	100	55	101	97.2	1.29	0.82	1.26	1.03	0.57	1.04
B3	120	89	125	99	60	109	100.3	1.20	0.89	1.25	0.99	0.60	1.09
B4	120	81	120	99	43	99	93.7	1.28	0.86	1.28	1.06	0.46	1.06
A1	110	90	120	130	111	105	111.0	0.99	0.81	1.08	1.17	1.00	0.95
A2	99	98	99	100	102	99	99.5	0.99	0.98	0.99	1.01	1.03	0.99
A3	101	101	99	100	100	98	99.8	1.01	1.01	0.99	1.00	1.00	0.98
A4	100	88	99	88	114	100	98.2	1.02	0.90	1.01	0.90	1.16	1.02
A5	30	38	37	33	40	40	36.3	0.83	1.05	1.02	0.91	1.10	1.10
A6	495	505	495	440	500	495	488.3	1.01	1.03	1.01	0.90	1.02	1.01
A7	11	11	10	13	11	10	11.0	1.00	1.00	0.91	1.18	1.00	0.91
A8	693	616	693	700	777	693	695.3	1.00	0.89	1.00	1.01	1.12	1.00

【0081】

2. 電池抵抗

25℃において、電池のSOC (State Of Charge) を60%に調整した。250A (10C) × 10秒間のパルス放電を行って、電圧降下量を測定した。電圧降下量と電流値との関係から、IV抵抗を算出した。この測定を各試料につき10個の電池で行い、平均値を算出した。結果を表1に示す。

【0082】

3. 1 C 過充電試験

2.5 A (1 C) の定電流値で電池を 4.5 V まで充電した。このときの最高到達温度を、電池の側面に取り付けた熱電対によって測定した。結果を表 1 に示す。

【0083】

4. 10 C 過充電試験

上記「1 C 過充電試験」において、電流値を 2.50 A (10 C) に変更して、最高到達温度を測定した。結果を表 1 に示す。

【0084】

〔結果と考察〕

1. 試料 B 1 ～ B 4

表 1 に示すように、試料 B 1 ～ B 4 では電池抵抗の増加が確認された。電解液に糖アルコールを添加したために、糖アルコールが正極合材層にも浸透し、抵抗被膜が形成されたと考えられる。

【0085】

試料 B 1 ～ B 4 の 1 C 過充電の安全性は良好であった。しかし 10 C 過充電では温度上昇が顕在化した。この理由は負極合材層における糖アルコールの分布によって説明できる。表 2 に示すように、試料 B 1 ～ B 4 では負極合材層の厚さ方向断面における糖アルコールの分布が不均一である。すなわち試料 B 1 ～ B 4 では、 M_5/M_{ave} が 0.8 以下であり、 M_1/M_{ave} および M_3/M_{ave} が 1.2 以上となっている。電解液および糖アルコールが、負極合材層の内部まで浸透し難いからだと考えられる。測定領域 R 5 付近では糖アルコールの存在量が少ないために、ハイレート過充電においては、金属 Li を十分に不活性化できなかったと考えられる。

【0086】

2. 試料 A 1 ～ A 7

試料 A 1 ～ A 7 では、電池抵抗の増加を抑制できた。これらの試料では負極合材ペーストを作製する際に糖アルコールを混合していることから、正極合材層内には糖アルコールが殆ど存在していないと考えられる。

【0087】

また試料 A 1 ～ A 7 は、10 C 過充電においても温度上昇が少なかった。表 2 に示すように、試料 A 1 ～ A 7 では、 M_i/M_{ave} が 0.8 より大きく 1.2 未満である。すなわち糖アルコールが負極合材層に均一に分布しているといえる。これによりハイレート過充電においても良好な安全性を示すと考えられる。

【0088】

3. 糖アルコールの種類

表 1 に示すように、マンニトール、キシリトール、ソルビトールおよびマルチトールにおいて、過充電時の安全性向上が確認された。よって糖アルコールは、マンニトール、キシリトール、ソルビトールおよびマルチトールからなる群より選択される少なくとも 1 種でよい。

【0089】

試料 A 1 ～ A 4 を比較すると、マンニトール、キシリトールおよびソルビトールにおいて、効果が大きいことが分かる。よって糖アルコールは、好ましくはマンニトール、キシリトールおよびソルビトールからなる群より選択される少なくとも 1 種である。

【0090】

4. 糖アルコールの配合量

表 1 に示すように、糖アルコールの配合量が、100 質量部の負極活物質に対して、0.1 質量部以上 7.0 質量部以下の範囲において、過充電時の安全性向上が確認された。特に 0.3 質量部以上 5.0 質量部以下の範囲において効果が大きかった。よって糖アルコールの配合量は、100 質量部の負極活物質に対して、0.1 質量部以上 7.0 質量部以下でよい。配合量は、好ましくは 0.3 質量部以上 5.0 質量部以下である。

【0091】

10

20

30

40

50

以上より、炭素系負極活物質、結着材および糖アルコールを混練することにより、負極合材ペーストを形成する混練工程と、該負極合材ペーストを負極集電体上に塗布することにより、負極合材層を形成する塗布工程と、を含む、非水電解質二次電池の製造方法によれば、過充電時の安全性を向上させつつ、電池抵抗の増加を抑制できることが実証されたといえる。

【0092】

また負極合材層の厚さ方向断面において、該負極合材層を幅方向に3等分し、さらに該負極合材層を厚さ方向に2等分して、該負極合材層を合計6個の測定領域に分割したとき、すべての該測定領域が上記式（I）を満たす、非水電解質二次電池は、過充電時の安全性が高いことも実証できたといえる。

【0093】

以上、本発明の一実施形態および実施例について説明したが、上述の実施形態および実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

【0094】

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

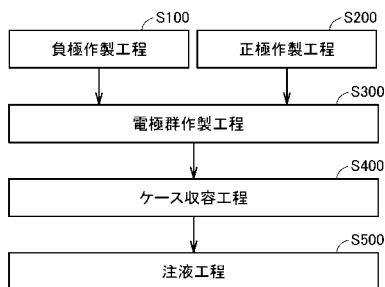
【符号の説明】

【0095】

10 正極、11 正極集電体、12 正極合材層、20 負極、21 負極集電体、22 負極合材層、40 セパレータ、50 外装ケース、52 ケース本体、54 封口板、70 正極端子、72 負極端子、80 電極群、81 電解液、100 電池、AW 巻回軸、Ep 部分、R0 領域、R1, R2, R3, R4, R5, R6 測定領域、W10, W11, W12, W20, W21, W22 幅、WD 幅方向、TD 厚さ方向。

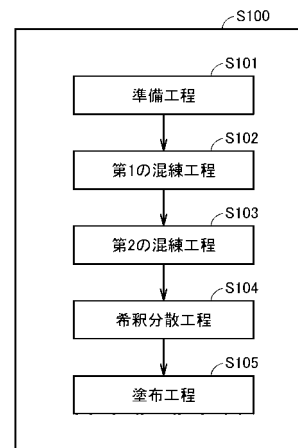
【図1】

図1



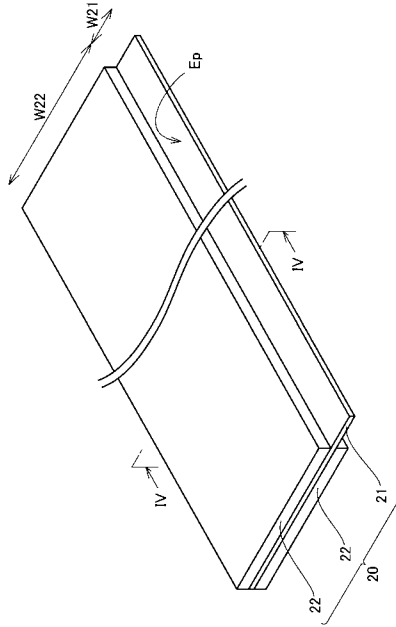
【図2】

図2



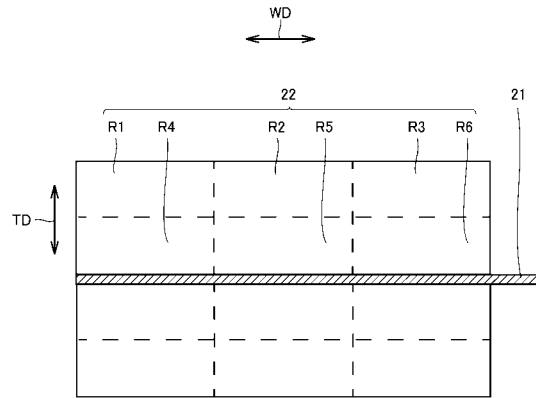
【図 3】

図3



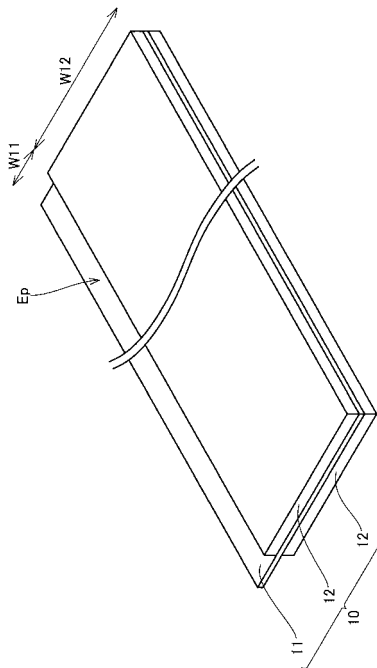
【図 4】

図4



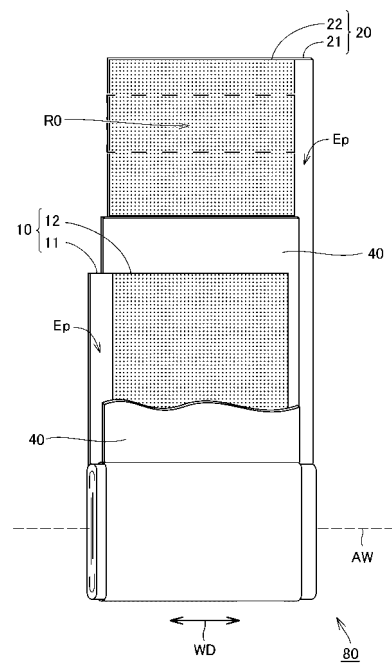
【図 5】

図5

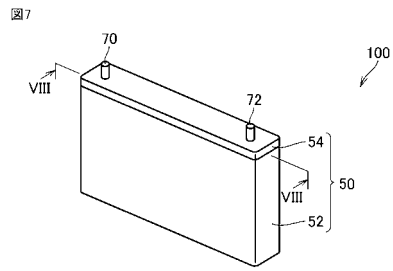


【図 6】

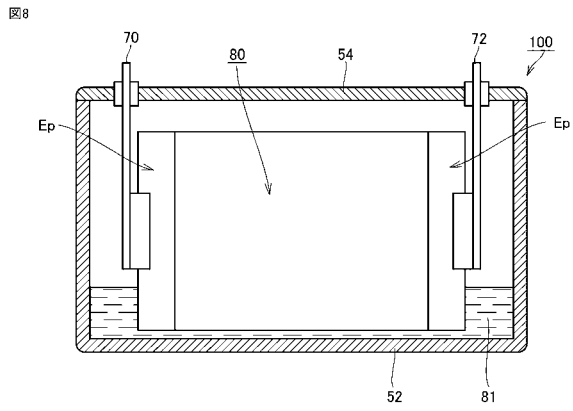
図6



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 福本 友祐

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 橋本 達也

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

F ターム(参考) 5H050 AA12 AA15 BA17 CA01 CA08 CA09 CB07 CB08 DA03 DA09
DA11 DA18 EA22 GA10 GA22 GA27 HA01 HA02