

(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

(43) 国際公開日  
2012 年 9 月 20 日(20.09.2012)



(10) 国際公開番号  
**WO 2012/124033 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/1393* (2010.01) *H01M 10/05* (2010.01)  
*H01M 4/133* (2010.01) *H01M 10/0587* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055838
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 11 日(11.03.2011)
- (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): 三橋 利彦 (MITSUHASHI, Toshihiko) [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). 高畑 浩二 (TAKAHATA, Koji) [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). 落合 章浩 (OCHIAI, Akihiro) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 〇 〇 6 番地 パナソニック株式会社内 Osaka (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 2 〇 番 3 号 4 7 K T

ビル 1 〇 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, RS, 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:

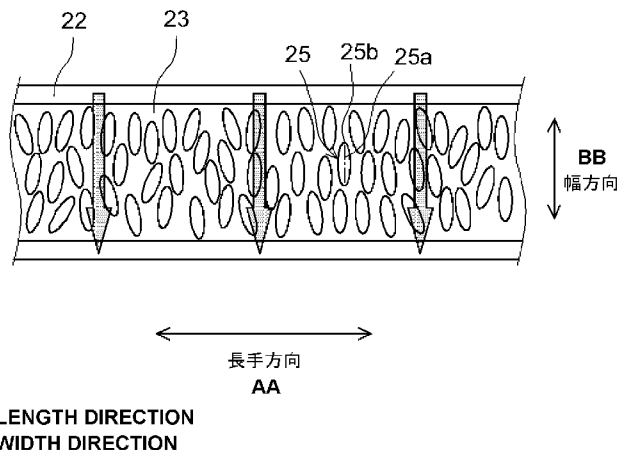
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池とその製造方法

[図4]

FIG.4



(57) 要約:

(57) Abstract: This invention provides a manufacturing method of a nonaqueous electrolyte secondary battery which suppresses performance deterioration of the battery by preventing splitting of the graphite when the negative electrode material mixture layer is rolled. This manufacturing method is for manufacturing nonaqueous electrolyte secondary batteries provided with a positive electrode and a negative electrode, and involves: a coating step for coating a current collector (22) with a negative electrode material mixture (23) containing graphite (25); a magnetic field imparting step for imparting a magnetic field to the negative electrode material mixture (23) with which the current collector (22) was coated in the coating step, wherein the magnetic field lines of said magnetic field are oriented in a direction parallel with the surface of the current collector (22) coated with the negative electrode material mixture (23); a drying step for drying the negative electrode material mixture (23) to which the magnetic field was imparted in the magnetic field imparting step; and a rolling step for rolling the negative electrode material mixture layer obtained in the drying step.

[続葉有]

---

本発明は、負極合剤層を圧延した際の黒鉛の割れを防止して電池の性能劣化が抑制された非水電解質二次電池の製造方法を提供するものである。本発明によって提供される製造方法は、正極および負極を備える非水電解質二次電池の製造方法であって、黒鉛 25 を含む正極合剤 23 を集電体 22 に塗布する塗布工程と、塗布工程において集電体 22 に塗布された負極合剤 23 に対し、負極合剤 23 が塗布された集電体 22 の面と平行な一方向に磁力線が向いた磁場を付与する磁場付与工程と、磁場付与工程において磁場が付与された負極合剤 23 を乾燥させる乾燥工程と、乾燥工程で得られた負極合剤層を圧延する圧延工程とを包含する。

## 明 細 書

### 発明の名称：非水電解質二次電池とその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池に関し、詳しくは、正極および負極を備える非水電解質二次電池に関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、リチウム二次電池、ニッケル水素電池その他の非水電解質二次電池は、車両搭載用電源、或いはパソコンおよび携帯端末の電源として重要性が高まっている。特に、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウム二次電池は、車両搭載用高出力電源として好ましく用いられるものとして期待されている。リチウム二次電池では、正極と負極との間を $\text{Li}^+$ イオンが行き来することによって充電および放電が行われる。

[0003] この種のリチウム二次電池の一つの典型的な構成では、電極集電体上に電極活物質を含む電極合剤層が保持された電極（正極および負極）を有している。負極に用いられる負極集電体としては、銅または銅合金を主体とする長尺状（シート状または箔状のものを包含する。）の部材が挙げられる。また、負極に用いられる負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、天然黒鉛、人造黒鉛のアモルファスカーボンなどの黒鉛材料が挙げられる。かかる黒鉛材料は、複数の層が重なった層状構造を有しており、その層と層との間（層間）へのリチウムイオンの吸蔵および該層間からのリチウムイオンの放出により充放電が行われる。

[0004] 特許文献1では、基材（集電体）上において黒鉛粉末を結着剤によりシート状に固化成形するとともに、該黒鉛粉末中に含まれる黒鉛粒子の（002）面を、シート面の垂直方向に配向させる技術が記載されている。かかる技術によると、当該黒鉛粉末中に含まれる黒鉛粒子の（002）面が、正極の方向に配向しているので、正極から移動してきたリチウムイオンが円滑に黒鉛の層間に侵入することができるとされている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特許出願公開2003-197189号公報

## 発明の概要

[0006] しかしながら、上記特許文献1に開示された技術では、負極中の黒鉛の層面（即ち黒鉛層と水平な面である（002）面をいう。）を集電体に対して垂直に配置させることができ得るものの、各黒鉛の層面は集電体の面に対して不規則（多方向）に配置されている。このため、負極作製時の圧延工程において負極合剤層を圧延した際に、多方向を向いた黒鉛の粒同士が互いに干渉（衝突）し合い、黒鉛に割れや亀裂が生じる場合があった。黒鉛に割れや亀裂が生じると、その表面に新たな被膜が形成され、それに伴いリチウムイオンが消費されるため、不可逆容量が増加したり保存容量が低下したりする要因となり得る。

[0007] 本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、負極合剤層を圧延した際の黒鉛の割れを防止して電池の性能劣化が抑制された非水電解質二次電池ならびに該非水電解質二次電池の好適な製造方法を提供することである。

[0008] 本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、正極および負極を備える非水電解質二次電池の製造方法であって、黒鉛を含む負極合剤を集電体に塗布する塗布工程と、上記塗布工程において上記集電体に塗布された上記負極合剤に対し、上記負極合剤が塗布された上記集電体の面と平行な一方向に磁力線が向いた磁場を付与する磁場付与工程と、上記磁場付与工程において上記磁場が付与された上記負極合剤を乾燥させる乾燥工程と、上記乾燥工程で得られた負極合剤層を圧延する圧延工程とを包含する。

[0009] かかる製造方法によると、塗布工程において集電体に塗布された負極合剤に対し、該負極合剤が塗布された集電体の面と平行な一方向に磁力線が向いた磁場を付与するので、負極合剤中の黒鉛は、該黒鉛の層面が磁場中の磁力線の方向（即ち集電体の面と平行な一方向）と平行となるように向きを揃え

て配列される。このように黒鉛が向きを揃えて配列されることにより、圧延工程において起こり得る黒鉛の粒同士の干渉（衝突）を抑制することができる。したがって、本発明によると、黒鉛の割れや亀裂による性能劣化が抑制された最適な非水電解質二次電池を製造することができる。かかる非水電解質二次電池は、例えば、初期容量が高く、かつ高温保存特性に優れたものであり得る。

[0010] ここに開示される非水電解質二次電池製造方法の好ましい一態様では、上記磁場付与工程において、まず、上記集電体の面に直交する方向に磁力線が向いた磁場を付与し、その後、上記集電体の面と平行な一方向に磁力線が向いた磁場を付与する。このように集電体の面に直交する方向に磁場を付与した後、集電体の面と平行な一方向に磁場を付与することにより、負極合剤中の黒鉛がさらに規則的に配置される。このため、圧延時の黒鉛の割れをより効果的に抑制することができる。

[0011] ここに開示される非水電解質二次電池製造方法の好ましい一態様では、上記集電体は、長尺状の集電体である。そして、上記磁場付与工程において、上記長尺状の集電体の幅方向（即ち、長尺状の集電体の長手方向に直交する方向であって該集電体の一の長辺から他の一の長辺に向かう方向をいう。）に磁力線が向いた磁場を付与する。かかる構成によると、圧延時の黒鉛の割れをより効果的に抑制することができる。

[0012] ここに開示される非水電解質二次電池製造方法の好ましい一態様では、上記圧延工程後における負極合剤層の密度が  $1.1 \text{ g/cm}^3$  以上である。圧延後の負極合剤層の密度が大きいほど、黒鉛の粒同士の干渉が増し、黒鉛に割れや亀裂が起こりやすくなるが、本発明によれば、そのような高密度化に伴う黒鉛の割れや亀裂を防止することができる。

[0013] ここに開示される非水電解質二次電池製造方法の好ましい一態様では、上記磁場付与工程において上記負極合剤に対し付与される上記磁場の強さ（磁束密度）が  $0.5 \text{ T}$  以上である。磁場付与工程において負極合剤に対し付与される磁場の強さが  $0.5 \text{ T}$  以上であることにより、負極合剤中の黒鉛を所

望の向きに確実に配向させることができる。上記黒鉛は、鱗片状黒鉛または該鱗片状黒鉛を球状化した球状化黒鉛でもよい。

[0014] また、本発明は、ここに開示されるいずれかの製造方法により製造された非水電解質二次電池を提供する。即ち、正極および負極を備える非水電解質二次電池であって、上記負極は、長尺状の集電体と該集電体の長手方向に形成された少なくとも黒鉛を含む負極合剤層とを有している。上記負極合剤層中の黒鉛の少なくとも50質量%は、該黒鉛の(002)面が上記集電体の幅方向(即ち、長尺状の集電体の長手方向に直交する方向であって該集電体の一の長辺から他の一の長辺に向かう方向をいう。)と平行になるように配置されている。ここで、黒鉛の(002)面とは、層状構造の黒鉛(黒鉛結晶)の層面(黒鉛層と水平な面)であって該黒鉛を構成するグラフェンシート of 炭素ネットワークと水平な面をいう。かかる構成によると、負極合剤層中の黒鉛に割れや亀裂などの欠陥が少なく、高性能な非水電解質二次電池が得られる。

[0015] ここに開示される非水電解質二次電池の好ましい一態様では、上記負極合剤層中の黒鉛の少なくとも50質量%は、該黒鉛の(002)面が上記集電体の面に直交し且つ上記集電体の幅方向と平行になるように配置されている。この構成によると、負極合剤層中の黒鉛に割れや亀裂などの欠陥が少なく、より高性能な非水電解質二次電池が得られる。また、黒鉛のエッジ部(六角板状結晶の複数の層が重なった縁)が正極側を向くので、正極から移動してきたイオンが黒鉛の層間にスムーズに侵入し易くなり、電極性能が向上するというメリットもある。

[0016] ここに開示される非水電解質二次電池の好ましい一態様では、負極合剤層の密度が $1.1 \text{ g/cm}^3$ 以上(例えば $1.1 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $1.4 \text{ g/cm}^3$ 以上、例えば $1.4 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ )である。この構成によると、より高いエネルギー密度を有する非水電解質二次電池が得られる。

[0017] このような非水電解質二次電池(例えばリチウム二次電池)は、負極合剤

層中の黒鉛に割れや亀裂などの欠陥が少なく、より高性能なものであることから、例えば自動車等の車両に搭載される電池として好適である。したがって本発明によると、ここに開示されるいずれかの非水電解質二次電池（複数の非水電解質二次電池が接続された組電池の形態であり得る。）を備える車両が提供される。特に、該非水電解質二次電池を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として備える車両（例えば自動車）が提供される。

### 図面の簡単な説明

[0018] [図1] 図 1 は、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の製造装置を示す図である。

[図2] 図 2 は、本発明の一実施形態に係る塗布工程の後における集電体の上面を示す模式図である。

[図3] 図 3 は、本発明の一実施形態に係る磁場付与装置を模式的に示す斜視図である。

[図4] 図 4 は、本発明の一実施形態に係る磁場付与工程の後における集電体の上面を示す模式図である。

[図5] 図 5 は、本発明の一実施形態に係る磁場付与装置を模式的に示す斜視図である。

[図6] 図 6 は、本発明の一実施形態に係る磁場付与工程の後における集電体の断面を示す模式図である。

[図7] 図 7 は、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池を示す模式図である。

[図8] 図 8 は、本発明の一実施形態に係る捲回電極体を示す模式図である。

[図9] 図 9 は、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池を搭載した車両を示す側面図である。

### 発明を実施するための形態

[0019] 以下、図面を参照しながら、本発明による実施の形態を説明する。以下の図面においては、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明し

ている。なお、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。また、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば、セパレータや電解質の製法、非水電解質二次電池の構築に係る一般的技術等）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。

[0020] <第1実施形態>

以下、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を説明する。特に限定されるものではないが、以下では、リチウム二次電池（リチウムイオン電池）を例として本発明を詳細に説明する。このリチウム二次電池の製造方法は、電池の製造方法の一工程として、塗布工程と、磁場付与工程と、乾燥工程と、圧延工程とを含んでいる。塗布工程は、黒鉛を含む負極合剤を集電体に塗布する工程である。磁場付与工程は、塗布工程において集電体に塗布された負極合剤に対し、負極合剤が塗布された集電体の面と平行な一方向に磁力線が向いた磁場を付与する工程である。乾燥工程は、磁場付与工程において磁場が付与された負極合剤を乾燥させる工程である。圧延工程は、乾燥工程で得られた負極合剤層を圧延する工程である。

[0021] 本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の製造方法に用いられる負極合剤は、溶媒に少なくとも黒鉛粒子（負極活物質）が分散したスラリーである。該スラリーに含まれる黒鉛粒子（負極活物質）としては、例えば、黒鉛質（グラファイト）、難黒鉛化炭素質（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素質（ソフトカーボン）、天然黒鉛、天然黒鉛表面に非晶質炭素コートを施した材料が含まれる。中でも天然黒鉛もしくは人造黒鉛を主成分とする負極活物質（典型的には、実質的に天然黒鉛もしくは人造黒鉛からなる負極活物質）への適用が好ましい。かかる黒鉛は、扁平な鱗片形状の黒鉛であり得る。扁平な鱗片形状の黒鉛は、後述する磁場付与工程において負極合剤中の黒鉛を安定に配向し得るという観点から好適である。あるいは、該鱗片状黒鉛を球状化した球状化黒鉛であってもよい。

[0022] 上記負極合剤は、一般的なリチウム二次電池において負極合剤層の構成成

分として使用され得る一種または二種以上の材料を必要に応じて含有することができる。そのような材料の例として、結着剤が挙げられる。該結着剤としては、例えば、スチレンブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン（PE）、ポリアクリル酸（PAA）、等が例示される。あるいは、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の樹脂組成物を用いてもよい。

[0023] これらの黒鉛粒子及び結着剤を分散または溶解させる溶媒としては、N-メチルピロリドン（NMP）、ピロリドン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクサヘキサノン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、等の有機系溶剤またはこれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。あるいは、水または水を主体とする混合溶媒であってもよい。かかる混合溶媒を構成する水以外の溶媒としては、水と均一に混合し得る有機溶媒（低級アルコール、低級ケトン等）の一種または二種以上を適宜選択して用いることができる。負極合剤における溶媒の含有率は特に限定されないが、塗工性の観点からは、負極合剤（スラリー）全体の40質量%～60質量%程度が好ましい。この溶媒含有率は、後述する磁場付与工程において負極合剤中の黒鉛を安定に配向し得るという観点からも好適である。

[0024] 上記負極合剤が塗布される集電体としては、従来のリチウム二次電池の負極に用いられるものと同様でよく、特に制限はない。例えば、集電体には銅箔その他の負極に適する長尺（シート）状の金属箔が好適に使用される。また、集電体は、必ずしも金属箔に限定されない。例えば、集電体は、導電性を持たせた樹脂でもよい。導電性を持たせた樹脂には、例えば、ポリプロピレンフィルムに、銅を蒸着させたフィルム材を用いることができる。

[0025] 上記負極合剤を集電体に塗布した後（塗布工程）、磁場付与工程と、乾燥工程と、圧延工程とを経て、本実施形態のリチウム二次電池用負極が製造され得る。図1は、上述したリチウム二次電池用負極の製造方法を具現化した製造装置を示す図である。この製造装置200は、走行経路110と、供給部112と、回収部114と、合剤塗布装置120と、磁場付与装置130

と、乾燥装置 140 と、圧延装置 150 とを備えている。

[0026] 走行経路 110 は、集電体 22 を走行させる経路である。この実施形態では、走行経路 110 には、集電体 22 を走行させる所定の経路に沿って複数のガイドローラ 116 が配置されている。この実施形態では、集電体は複数のガイドローラに順に架け渡され、該集電体 22 に所定のテンションが掛けられている。一部のガイドローラには、ローラを回転させる駆動装置（図示せず）が取り付けられている。このガイドローラを一方向に回転させることにより集電体 22 を搬送し得るように構成されている。

[0027] 走行経路 110 の始端には、集電体 22 を供給する供給部 112 が設けられている。供給部 112 には、予め巻き芯 112A に巻き取られた集電体 22 が配置されている。供給部 112 からは適宜に適当な量の集電体 22 が走行経路 110 に供給される。また、走行経路 110 の終端には集電体 22 を回収する回収部 114 が設けられている。回収部 114 は、走行経路 110 で所定の処理が施された集電体 22 を巻き芯 114A に巻き取る。かかる走行経路 110 には、合剤塗布装置 120 と、磁場付与装置 130 と、乾燥装置 140 と、圧延装置 150 とが順に配置されている。

[0028] 塗布工程を具現化する合剤塗布装置 120 は、集電体 22 に負極合剤 23 を塗布する装置である。この実施形態では、合剤塗布装置 120 は、長尺状の集電体 22 の長手方向に負極合剤 23 を塗布するように構成されている。このような合剤塗布装置としては、例えば、図 1 に示すように、ダイコーター塗工機が挙げられる。ダイコーター塗工機 120 は、負極合剤 23 がタンク 122 に收容され、ポンプ 124 によって吸引された負極合剤 23 がダイ 126 に供給される。そして、集電体 22 をバックアップロール 128 の回転により搬送しつつ、バックアップロール 128 とダイ 126 との隙間（塗工ギャップ）を通過させ、該集電体 22 の表面にダイ 126 から負極合剤 23 の塗膜を形成する。かかるダイコーター塗工機 120 は、負極合剤 23 からなる塗膜の目付量を調製しつつ、集電体 22 の長手方向に負極合剤 23 を連続して塗工することができる。

[0029] 図2は、かかる塗布工程後における集電体22を上面（垂直方向）から見た図を示している。図2に示すように、この実施形態では、長尺状の集電体22の長手方向に負極合剤23が塗られており、該負極合剤23には負極活物質としての黒鉛25が含まれている。この実施形態では、黒鉛25は扁平な鱗片形状の黒鉛である。このような扁平な鱗片形状の黒鉛25は、六角板状結晶（グラフェンシート）の複数の層25aが重なった縁が露出したエッジ部25bを有している。図2に示すように、合剤塗布装置120から供給された状態では、負極合剤23中の黒鉛25はそれぞれが任意（不規則）の方向を向いている。なお、図2は、塗布工程後における集電体22の上면을模式的に示すものであり、黒鉛25の形状や大きさなどは実際のものとは異なる。塗布工程において、負極合剤23が供給された集電体22は、磁場付与工程に送られる。

[0030] 磁場付与工程を具現化する磁場付与装置130は、集電体22としての金属箔に塗布された負極合剤23に対し、負極合剤23が塗布された集電体22の面と平行な一方向に磁力線が向いた磁場を付与する装置である。この実施形態では、磁場付与装置130は、図3に示すように、走行経路110を走行する集電体22を間に挟んで、集電体22の幅方向の両アウトサイドに配置した一対の磁石132A、132Bで構成されている。磁石132A、132Bは、永久磁石で構成してもよいし、電気の作用によって磁力を生じさせる電磁石でもよい。集電体22の幅方向の両アウトサイドに配置した一対の磁石132A、132Bのうち、一方がS極になり、他方がN極になる。この場合、かかる磁石132A、132Bによって、走行経路110を走行する集電体22には、集電体22の幅方向（即ち、長尺状の集電体22の長手方向と直交する方向であって該集電体22の一の長辺から他の一の長辺に向かう方向をいう。）に磁力線が向いた磁場が付与される。

[0031] かかる磁場付与工程によれば、集電体22に塗布された負極合剤23中の黒鉛25が磁場の作用によって配向する。図4は、かかる磁場付与工程後における集電体22を上方（垂直方向の上側）から見た図を示している。図4

に示すように、この実施形態では、長尺状の集電体 2 2 の長手方向に負極合剤 2 3 が塗られており、該負極合剤 2 3 には負極活物質としての黒鉛 2 5 が含まれている。かかる集電体 2 2 に対して、集電体 2 2 の幅方向に磁力線が向いた磁場が作用すると、負極合剤 2 3 中の黒鉛 2 5 は、該黒鉛 2 5 の層面 2 5 a が集電体 2 2 の幅方向と平行になるように向きを揃えて配列される。換言すると、黒鉛 2 5 は、エッジ部 2 5 b が集電体 2 2 の幅方向外側を向くように規則的に配列される。

[0032] 磁場付与工程における好ましい磁場の強さは、負極合剤 2 3 の粘度や固形分率等によっても異なり得る。ひとつの目安としては、例えば、負極合剤中の黒鉛の少なくとも 50 質量%を、該黒鉛の層面（即ち六角板状結晶の層と水平な面である（002）面をいう。）が集電体 2 2 の幅方向と平行となるように配置できるように磁場の強さが設定され得る。好ましい一態様では、上記磁場の強さは、走行経路 1 1 0 で負極合剤 2 3 が走行する近辺において、概ね 0.5 T 以上であり、より好ましくは 0.75 T 以上であり、さらには 1.0 T 以上であるとよい。また、負極合剤 2 3 に磁場を作用させる時間は、例えば、0.5 秒～5 秒（例えば 0.5 秒～1 秒）であり、より好ましくは 1 秒～5 秒（例えば 1 秒～2 秒）であり、特に好ましくは 2 秒～5 秒である。

[0033] なお、負極合剤 2 3 は、上記のように集電体 2 2 に付着させるものであるため、その粘度に適切な範囲がある。塗工性の観点から好ましい負極合剤の粘度の範囲を例示すると、例えば 500 mPa・s～10000 mPa・s 程度（B 型粘度計、25℃、20 rpm）である。この粘度範囲は、上記磁場付与工程において負極合剤中の黒鉛を安定に配向し得るという観点からも好適である。

[0034] 磁場付与工程によって負極合剤 2 3 中の黒鉛が配向した集電体 2 2 は、走行経路 1 1 0 に沿って乾燥工程に送られる。なお、磁場付与工程は、合剤塗布工程で負極合剤 2 3 が集電体 2 2 に供給された後にできるだけすぐに行うとよい。

- [0035] 乾燥工程を具現化する乾燥装置 140 は、磁場付与工程において磁場が付与された負極合剤 23 を乾燥させる装置である。乾燥装置 140 としては、一般的なリチウム二次電池用負極の製造工程において常套的に使用されているものから任意に選択することができる。例えば、熱風乾燥炉（本実施形態）、赤外線乾燥炉などを使用することができる。熱風乾燥炉 140 は、例えば、適当な熱源（例えば加熱ヒータ）により加熱されたガスを吹き付けるものであり得る。吹き付けられるガスの種類は特に制限されず、例えば、空気であってもよいし、 $N_2$  ガス、 $He$  ガスのような不活性ガスであってもよい。このように高温の乾燥雰囲気中に集電体 22 を曝すことによって、集電体 22 に塗布された負極合剤 23 の溶媒が揮発して取り除かれる。これにより、負極合剤層 24（図 1）を得ることができる。負極合剤層 24 が形成された集電体 22 は、走行経路 110 に沿って圧延工程に送られる。
- [0036] 圧延工程を具現化する圧延装置 150 は、乾燥工程で得られた負極合剤層 24 を圧延（プレス）する装置である。圧延装置 150 としては、一般的なリチウム二次電池用負極の製造工程において常套的に使用されているものから任意に選択することができる。例えば、ロールプレス機（本実施形態）、平板プレス機などを使用することができる。この圧延工程によって、乾燥工程で得られた負極合剤層 24 の厚みや合剤密度が適宜調整され得る。好ましい一態様では、上記圧延工程において上記負極合剤層を圧延する圧力（プレス圧）が  $3\text{ MN/m}^2$  以上（通常は  $3\text{ MN/m}^2 \sim 14\text{ MN/m}^2$ 、例えば  $7\text{ MN/m}^2 \sim 14\text{ MN/m}^2$ ）である。
- [0037] ここで、従来の負極製造工程においては、上述した磁場付与工程（即ち負極合剤 23 が塗布された集電体 22 の面と平行な一方向に磁力線が向いた磁場を付与する工程）を有しないので、図 2 に示すように、黒鉛 25 の層面 25a およびエッジ部 25b が集電体 22 の面に対して不規則（多方向）に配置されている。このため、上記圧延工程において負極合剤層 24 を圧延した際、多方向を向いた黒鉛 25 の粒同士が互いに干渉（衝突）し合い、黒鉛 25 に割れや亀裂が生じる場合があった。黒鉛 25 に割れや亀裂が生じると、

その表面に新たな被膜が形成され、それに伴いリチウムイオンが消費されるため、不可逆容量が増加したり保存容量が低下したりする要因となり得る。

[0038] これに対し、本実施形態によると、上述した磁場付与工程を有することにより、負極合剤層中の黒鉛の少なくとも50質量%（好ましくは70質量%、特に好ましくは90質量%）は、該黒鉛の層面、即ち（002）面が集電体の幅方向と平行となるように向きを揃えて配列される。このように黒鉛25が向きを揃えて配列されることにより、上記圧延工程において起こり得る黒鉛25の粒同士の干渉（衝突）を抑制することができ、該干渉に伴う黒鉛25の割れや亀裂を防止することができる。したがって、本構成によると、黒鉛25の割れや亀裂による性能劣化が抑制された最適ナリチウム二次電池を製造することができる。かかるリチウム二次電池は、例えば、初期容量が高く、かつ高温保存後容量維持率が高いものであり得る。なお、ここでいう「黒鉛の（002）面が集電体の幅方向と平行」とは、本構成の効果を奏する限りにおいて、必ずしも、黒鉛の（002）面が集電体の幅方向と完全に平行になっていなくてもよい。例えば、完全平行な配置に対して、 $\pm 20^\circ$ 以内であることが好ましく、 $\pm 10^\circ$ 以内であることが特に好ましい。

[0039] なお、本実施形態では、図3に示すように、集電体22の幅方向に磁力線が向いた磁場を付与する場合を例示したが、これに限定されない。負極合剤23に対して付与される磁場は、集電体22の面と平行な一方向に磁力線が向いた磁場（典型的には水平方向に磁力線が向いた磁場）であればよい。例えば、長尺状の集電体の長手方向に磁力線が向いた磁場を付与してもよいし、長尺状の集電体上を斜めに横断する磁力線をもつ磁場を付与することもできる。これらの態様のうち、圧延時の黒鉛の割れをより有効に抑制する観点からは、上記実施形態の如く集電体の幅方向に磁力線が向いた磁場を付与する態様を好ましく採用することができる。

[0040] また、ここに開示される好ましい一態様では、上記磁場付与工程と上記乾燥工程とを同時に実行してもよい。すなわち、磁場付与工程と乾燥工程とを同じタイミングで行い、塗布工程において集電体22に塗布された負極合剤

23に対し、集電体22の幅方向に磁力線が向いた磁場を付与するとともに、その磁場を付与した状態で負極合剤23を乾燥させてもよい。このように、負極合剤23に対して上記磁場を付与した状態で該負極合剤23を乾燥させることにより、乾燥工程において起こり得る黒鉛25の移動を防止して、負極合剤23中の黒鉛25の配列状態を適切に維持することができる。

[0041] <第2実施形態>

続いて、本発明に係る他の実施形態を説明する。この実施形態では、磁場付与工程において、集電体22の幅方向に磁力線が向いた磁場を付与する前に、集電体22の面に直交する方向に磁力線が向いた磁場を付与する点において上述した実施形態とは相違する。

[0042] すなわち、この実施形態では、磁場付与工程を具現化する磁場付与装置130は、図5に示すように、走行経路110を走行する集電体22を間に挟んで集電体22の幅方向の両アウトサイドに配置した一対の磁石132A、132Bの上流側において、さらに一対の磁石134A、134Bを備えている。磁石134A、134Bは、走行経路110を走行する集電体22を上下方向から挟むように対向して配置されている。磁石134A、134Bは、永久磁石で構成してもよいし、電気の作用によって磁力を生じさせる電磁石でもよい。この場合、走行経路110を走行する集電体22に対して、集電体22に直交する方向に磁力線が向いた磁場が印加される。

[0043] かかる磁場付与工程によれば、集電体22に塗布された負極合剤23に対し、まず、磁石134A、134Bによって、集電体22の表面（幅広面）に直交する方向に磁力線が向いた磁場が付与される。図6は、かかる磁場付与後における集電体22の断面を示している。かかる集電体22に対して、集電体22に直交する方向に磁力線が向いた磁場が作用すると、負極合剤23中の黒鉛25は、該黒鉛25の層面25aが集電体22の面と直交するように向きを揃えて配列される。換言すると、黒鉛25は、エッジ部25bが集電体22の表面を向くように規則的に配列される。

[0044] 次いで、上記磁石134A、134Bによって磁場が付与された負極合剤2

3を備える集電体22は、磁石132A、132Bが配置されている領域に搬送される。そして、磁石132A、132Bによって、集電体22の幅方向に磁力線が向いた磁場が付与される。集電体22の幅方向に磁力線が向いた磁場が作用すると、前述したように、黒鉛25は、該黒鉛の層面25aが集電体22の幅方向と平行になるように配列される。

[0045] 本実施形態の構成によれば、上述した磁場付与工程を有することにより、負極合剤層中の黒鉛の少なくとも50質量%（好ましくは70質量%、特に好ましくは90質量%）は、該黒鉛の層面、即ち（002）面が集電体の表面に直交し且つ集電体の幅方向と平行となるように向きを揃えて配列される。かかる構成によると、上述した第1実施形態に比べて、黒鉛25がさらに規則的に配置されるので、圧延時の黒鉛25の割れをより効果的に抑制することができる。また、かかる構成によると、黒鉛25のエッジ部25bが正極側を向くので、正極から移動してきたリチウムイオンが黒鉛25の層25a間に侵入し易くなり、電極性能が向上するというメリットもある。なお、ここでいう「黒鉛の（002）面が集電体の面に直交」とは、本構成の効果を奏する限りにおいて、必ずしも、黒鉛の（002）面が集電体の表面に対して完全に直角（90°）になっていなくてもよい。例えば、完全直角な配置に対して、±20°以内であることが好ましく、±10°以内であることが特に好ましい。

[0046] 上記磁場付与工程において、集電体の面に直交する方向に付与される磁場の強さは、負極合剤23の粘度や固形分率等によっても異なり得る。ひとつの目安としては、例えば、負極合剤中の黒鉛の少なくとも50質量%を、該黒鉛の（002）面が集電体の面と直交し且つ集電体の幅方向と平行となるように配置できるように磁場の強さが設定され得る。好ましい一態様では、上記磁場の強さは、走行経路110で負極合剤23が走行する近辺において、概ね0.5T以上であり、より好ましくは0.75T以上であり、さらには1.0T以上であるとよい。

[0047] 上述した実施形態では、集電体直交方向の磁場を付与した後、集電体幅方

向の磁場を付与しているが、付与順が逆でもよい。すなわち、集電体 22 の幅方向に磁力線が向いた磁場を付与した後、集電体 22 の面に直交する方向に磁力線が向いた磁場を付与してもよい。ただし、圧延時の黒鉛の割れをより有効に抑制する観点からは、上記実施形態の如く集電体 22 の面に直交する方向に磁力線が向いた磁場を付与した後、集電体 22 の幅方向に磁力線が向いた磁場を付与する態様を好ましく採用することができる。

[0048] また、必要に応じて、集電体直交方向の磁場の付与と集電体幅方向の磁場の付与とを複数回（例えば 2 ～ 5 回）交互に繰り返してもよい。例えば、磁石 132A、132B によって集電体 22 の幅方向に磁力線が向いた磁場を付与した後、さらに集電体 22 の面に直交する方向に磁力線が向いた磁場を付与してもよい。このように 2 方向の磁場の付与を交互に繰り返すことにより、黒鉛 25 の向きをより規則的に配向させることができる。ただし、装置構成の簡略化の観点からは、上記実施形態の如く集電体直交方向の磁場の付与と集電体幅方向の磁場の付与とを一回ずつ行うことが好ましい。

[0049] 以下、上述した方法を適用して製造された負極（負極シート）20 を用いて構築されるリチウム二次電池の一実施形態につき、図 7 及び図 8 に示す模式図を参照しつつ説明する。

[0050] 図 7 に示すように、本実施形態に係るリチウム二次電池 100 は、長尺状の正極シート 10 と長尺状の負極シート 20 が長尺状のセパレータ 40 を介して扁平に捲回された形態の電極体（捲回電極体）80 が、図示しない非水電解液とともに、該捲回電極体 80 を収容し得る形状（扁平な箱型）の容器 50 に収容された構成を有する。

[0051] 容器 50 は、上端が開放された扁平な直方体状の容器本体 52 と、その開口部を塞ぐ蓋体 54 とを備える。容器 50 を構成する材質としては、アルミニウム、スチール等の金属材料が好ましく用いられる（本実施形態ではアルミニウム）。あるいは、ポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）、ポリイミド樹脂等の樹脂材料を成形してなる容器 50 であってもよい。容器 50 の上面（すなわち蓋体 54）には、捲回電極体 80 の正極と電氣的に接続す

る正極端子 70 および該電極体 80 の負極 20 と電氣的に接続する負極端子 72 が設けられている。容器 50 の内部には、扁平形状の捲回電極体 80 が図示しない非水電解液とともに收容される。

[0052] 上記構成の捲回電極体 80 を構成する材料および部材自体は、負極中の黒鉛を前述のように磁場配向させること以外は、従来のリチウム二次電池の電極体と同様でよく、特に制限はない。

[0053] 本実施形態に係る捲回電極体 80 は、通常のリチウム二次電池の捲回電極体と同様であり、図 2 に示すように、捲回電極体 80 を組み立てる前段階において長尺状（帯状）のシート構造を有している。

[0054] 正極シート 10 は、長尺シート状の箔状の正極集電体（以下「正極集電箔」と称する）12 の両面に正極活物質を含む正極合剤層 14 が保持された構造を有している。ただし、正極合剤層 14 は正極シート 10 の幅方向の一方の側縁（図では上側の側縁部分）には付着されず、正極集電体 12 を一定の幅にて露出させた正極合剤層非形成部が形成されている。

[0055] 正極活物質としては、従来からリチウム二次電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定することなく使用することができる。ここに開示される技術の好ましい適用対象として、リチウムニッケル酸化物（ $\text{LiNiO}_2$ ）、リチウムコバルト酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）、リチウムマンガン酸化物（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）等の、リチウムと遷移金属元素とを構成金属元素として含む酸化物（リチウム遷移金属酸化物）を主成分とする正極活物質が挙げられる。中でも、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えば  $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）を主成分とする正極活物質（典型的には、実質的にリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物からなる正極活物質）の使用が好ましい。

[0056] 正極合剤層 14 は、一般的なリチウム二次電池において正極合剤層の構成成分として使用され得る一種または二種以上の材料を必要に応じて含有することができる。そのような材料の例として、導電材が挙げられる。該導電材としてはカーボン粉末やカーボンファイバー等のカーボン材料が好ましく用

いられる。あるいは、ニッケル粉末等の導電性金属粉末等を用いてもよい。その他、正極合剤層の成分として使用され得る材料としては、上記構成材料の結着剤（バインダ）として機能し得る各種のポリマー材料が挙げられる。

[0057] 負極シート 20 も正極シート 10 と同様に、長尺シート状の箔状の負極集電体 22 の両面に負極活物質を含む負極合剤層 24 が保持された構造を有している。ただし、負極合剤層 24 は負極シート 20 の幅方向の一方の側縁（図では下側の側縁部分）には付着されず、負極集電体 22 を一定の幅にて露出させた負極合剤層非形成部が形成されている。負極集電体 22 および負極合剤層 24 を構成する材料については前述したとおりであり、重複した説明を省略する。

[0058] 捲回電極体 80 を作製するに際しては、正極シート 10 と負極シート 20 とがセパレータシート 40 を介して積層される。このとき、正極シート 10 の正極合剤層非形成部分と負極シート 20 の負極合剤層非形成部分とがセパレータシート 40 の幅方向の両側からそれぞれはみ出すように、正極シート 10 と負極シート 20 とを幅方向にややずらして重ね合わせる。このように重ね合わせた積層体を捲回し、次いで得られた捲回体を側面方向から押しつぶして拉げさせることによって扁平状の捲回電極体 80 が作製され得る。

[0059] 捲回電極体 80 の捲回軸方向における中央部分には、捲回コア部分 82（即ち正極シート 10 の正極合剤層 14 と負極シート 20 の負極合剤層 24 とセパレータシート 40 とが密に積層された部分）が形成される。また、捲回電極体 80 の捲回軸方向の両端部には、正極シート 10 および負極シート 20 の電極合剤層非形成部分がそれぞれ捲回コア部分 82 から外方にはみ出ている。かかる正極側はみ出し部分（すなわち正極合剤層 14 の非形成部分）84 および負極側はみ出し部分（すなわち負極合剤層 24 の非形成部分）86 には、正極リード端子 10A および負極リード端子 20A がそれぞれ付設されており、上述の正極端子 70 および負極端子 72 とそれぞれ電氣的に接続される。

[0060] かかる構成の捲回電極体 80 を容器本体 52 に收容し、その容器本体 52

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

[0061] このようにして構築されたりチウム二次電池 100 は、ここで開示される磁場配向した黒鉛を備えた負極シートを用いて構築されていることから、より良好な電池特性を示すものであり得る。例えば、初期容量が高い、高温保存特性に優れる、入出力特性に優れる、のうちの少なくとも一つ（好ましくは全部）を満たすものであり得る。

[0062] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明をかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

[0063] [負極シート]

<実施例 1>

負極活物質としての天然黒鉛と、結着材としての SBR と、増粘材としての CMC とを、それらの材料の質量比が 98 : 1 : 1 となるように水中で混合して負極合剤を調製した。この負極合剤を厚さ 10  $\mu\text{m}$  の銅箔（負極集電体）に片面当たり塗布量 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  で塗布し、該塗布された負極合剤に対し、集電体の幅方向に磁力線が向いた磁場を付与した。磁場の付与は、図 3 に示す磁場付与装置 130（磁石 132A、132B）を用いて行った。磁石 132A、132B 間の距離は 20  $\text{cm}$  とし、磁場の強さは 0.75 T とし、磁場を作用させる時間は凡そ 2.0 秒とした。磁場付与後、負極合剤を乾燥させることにより負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極シートを得た。乾燥後、負極合剤層の密度が約 1.4  $\text{g}/\text{cm}^3$  となるように圧延（プレス）した。

[0064] <実施例 2>

負極合剤層の密度が約  $1.1 \text{ g/cm}^3$  となるように圧延（プレス）したこと以外は実施例 1 と同様にして負極シートを作製した。

[0065] <実施例 3>

負極合剤層の密度が約  $1.7 \text{ g/cm}^3$  となるように圧延（プレス）したこと以外は実施例 1 と同様にして負極シートを作製した。

[0066] <実施例 4>

集電体に塗布された負極合剤に対し、まず、集電体の面に直交する方向に磁力線が向いた磁場を付与し、その後、集電体の幅方向に磁力線が向いた磁場を付与したこと以外は実施例 1 と同様にして負極シートを作製した。かかる磁場の付与は、図 5 に示す磁場付与装置 130（磁石 132A、132B、134A、134B）を用いて行った。磁石 134A、134B 間の距離は  $3.0 \text{ cm}$  とし、磁場の強さは  $0.75 \text{ T}$  とし、磁場を作用させる時間は凡そ  $2.0 \text{ 秒}$  とした。磁石 132A、132B については実施例 1 と同様の条件である。

[0067] <比較例 1>

負極合剤に対して磁場を付与しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして負極シートを作製した。

[0068] <比較例 2>

負極合剤に対して磁場を付与しなかったこと以外は実施例 2 と同様にして負極シートを作製した。

[0069] <比較例 3>

負極合剤に対して磁場を付与しなかったこと以外は実施例 3 と同様にして負極シートを作製した。

[0070] 上記実施例 1～4 および比較例 1～3 で得られた負極シートを用いて試験用リチウム二次電池を構築し、その性能を評価した。試験用リチウム二次電池の構築は、以下のようにして行った。

[0071] [正極シート]

正極活物質としての  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  と、導電材としてのア

セチレンブラック（ＡＢ）と、結着材としてのＰＶＤＦとを、それらの材料の質量比が９０：８：２となるようにＮＭＰ中で混合して正極合剤を調製した。この正極合剤を厚さ１５μｍのアルミニウム箔（正極集電体）に片面当たり塗布量２０ｍｇ／ｃｍ<sup>２</sup>塗布し乾燥することにより、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極シートを得た。乾燥後、正極合剤層の密度が約２．８ｇ／ｃｍ<sup>３</sup>となるように圧延（プレス）した。

[0072] [リチウム二次電池]

上記正極シート及び負極シートを２枚のセパレータシート（厚さ１０μｍの多孔質ポリプロピレン製の単層構造のものを使用した。）４０を介して捲回し、この捲回体を側面方向から押しつぶすことにより扁平状の捲回電極体を作製した。このようにして得られた捲回電極体を非水電解液とともに金属製の箱型の電池ケースに收容し、電池ケースの開口部を気密に封口した。非水電解液としてはエチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とジメチルカーボネート（ＤＭＣ）とを１：１：１の体積比で含む混合溶媒に支持塩としてのＬｉＰＦ<sub>６</sub>を約１ｍｏｌ／リットルの濃度で含有させた非水電解液を使用した。このようにして試験用リチウム二次電池を組み立てた。

[0073] [初期容量測定]

以上のように得られた実施例１～４および比較例１～３に係る試験用リチウム二次電池のそれぞれを、ＳＯＣ（充電状態）５０％に調整し、２５℃の温度条件にて、電流値１Ｃで電圧４．２Ｖまで充電した。５分間の休止後、かかる充電後の電池を、２５℃において、電流値１Ｃで電圧２．５Ｖまで放電した。そして、電流値１Ｃで電圧４．２Ｖまで充電し、その後、定電圧方式で電流値が０．１Ｃに減少するまで充電した。２０分間の休止後、かかる充電後の電池を、２５℃において、電流値１Ｃで電圧２．５Ｖまで放電し、その後、定電圧方式で電流値が０．１Ｃに減少するまで放電した。このときの放電容量を初期容量として測定した。

[0074] [高温保存試験]

また、上記初期容量の測定後、各試験用リチウムイオン電池のそれぞれに対し、高温保存試験を行った。具体的には、試験用リチウム二次電池のそれぞれを50℃で100日間保存した後、上述した初期容量測定と同じ条件で充放電操作を行い、高温保存後の放電容量を測定した。そして、高温保存試験後における放電容量と初期容量とから耐久後容量維持率（「高温保存試験後における放電容量／初期容量」×100）を算出した。結果を表1に示す。

[0075] [表1]

表 1

|                              | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4  | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------|
| 磁力配向                         | ○    | ○    | ○    | ◎（二回） | ×    | ×    | ×    |
| 合剤密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 1.4  | 1.1  | 1.7  | 1.4   | 1.4  | 1.1  | 1.7  |
| 初期容量<br>(Ah)                 | 4.05 | 4.14 | 4.00 | 4.12  | 4.00 | 4.11 | 3.87 |
| 容量維持率<br>(%)                 | 77.3 | 78.8 | 72.4 | 77.2  | 74.9 | 77.6 | 69.1 |

[0076] 表1から明らかなように、上記磁場を付与した実施例1に係る電池は、上記磁場を付与しなかった比較例1の電池に比べて、初期容量および高温保存後容量維持率が何れも良好であった。これは、比較例1では、負極合剤層を圧延した際に黒鉛に割れが生じ、活物質新生面の形成によりリチウムイオンが消費されたのに対し、実施例1では、上記磁場配向を行うことで、そのような圧延時の黒鉛の割れが適切に抑えられたことによるものと考えられる。この結果から、集電体に塗布された負極合剤に対し、集電体の面と平行な一方向に磁力線が向いた磁場を付与することにより、初期容量が高く、かつ高温保存後容量維持率が高いリチウム二次電池が得られることが確認できた。

[0077] なお、比較例1～3に係る電池では、圧延後の合剤密度が大きいほど、黒鉛が干渉により割れやすくなるため、初期容量および高温保存後容量維持率が低下傾向となった。これに対し、実施例1～3に係る電池では、比較例1～3に比べて、圧延後の合剤密度の増大に伴う初期容量および高温保存後容

量維持率の低下度合いが改善されていた。即ち、圧延後の合剤密度が大きいほど、上記磁場配向による性能劣化抑制効果が大きいと云える。ここで供試した電池の場合、上記磁場を付与し、かつ圧延後の合剤密度を  $1.7 \text{ g/cm}^3$  以下とすることによって、 $4 \text{ Ah}$  以上 ( $4 \text{ Ah} \sim 4.14 \text{ Ah}$ ) という高い初期容量と、 $72\%$  以上 ( $72.4\% \sim 78.8\%$ ) という高い耐久容量維持率を実現できた。特に、上記磁場を付与し、かつ圧延後の合剤密度を  $1.4 \text{ g/cm}^3$  以下とすることによって、 $4.05 \text{ Ah}$  以上 ( $4.05 \text{ Ah} \sim 4.14 \text{ Ah}$ ) という極めて高い初期容量と、 $77\%$  以上 ( $77.3\% \sim 78.8\%$ ) という極めて高い耐久容量維持率を実現できた。

[0078] 圧延後の合剤密度としては、負極の高エネルギー密度化の観点からは、概ね  $1 \text{ g/cm}^3$  以上が適当であり、好ましくは  $1.1 \text{ g/cm}^3$  以上であり、より好ましくは  $1.4 \text{ g/cm}^3$  以上であり、特に好ましくは  $1.7 \text{ g/cm}^3$  以上である。本構成によると、このような高密度化に伴う黒鉛の割れや亀裂を防止することができる。一方、初期容量及び耐久容量維持率向上の観点からは、圧延後の合剤密度は、概ね  $2 \text{ g/cm}^3$  以下が適当であり、好ましくは  $1.7 \text{ g/cm}^3$  以下であり、より好ましくは  $1.4 \text{ g/cm}^3$  以下であり、特に好ましくは  $1.1 \text{ g/cm}^3$  以下である。高エネルギー密度と初期容量及び耐久容量維持率との双方を満足させる観点からは、圧延後の合剤密度は、概ね  $1 \text{ g/cm}^3 \sim 2 \text{ g/cm}^3$  が適当であり、好ましくは  $1.1 \text{ g/cm}^3 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$  であり、より好ましくは  $1.2 \text{ g/cm}^3 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$  であり、特に好ましくは  $1.3 \text{ g/cm}^3 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$  である。

[0079] さらに、実施例 1 と実施例 4 との比較から、集電体直交方向の磁場と集電体幅方向の磁場とを二段階で付与することにより、初期容量および高温保存後容量維持率がさらに改善されていた。すなわち、集電体の面に直交する方向に磁力線が向いた磁場を付与し、その後、集電体の幅方向に磁力線が向いた磁場を付与することにより、初期容量がより高く、かつ高温保存後容量維持率がより高いリチウム二次電池が得られることが確認できた。

[0080] 以上、本発明を好適な実施形態により説明してきたが、こうした記述は限

定事項ではなく、勿論、種々の改変が可能である。例えば、電池の種類は上述したリチウム二次電池に限られず、電極体構成材料や電解質が異なる種々の内容の電池、例えば、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、或いは電気二重層キャパシタであってもよい。

- [0081] ここに開示されるいずれかの非水電解質二次電池は、車両に搭載される電池として適した性能、特に初期容量および高温保存特性に優れたものであり得る。したがって本発明によると、図9に示すように、ここに開示されるいずれかの非水電解質二次電池100（複数の非水電解質二次電池が接続された組電池の形態であり得る。）を備えた車両1が提供される。特に、該非水電解質二次電池を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として備える車両（例えば自動車）が提供される。

### **産業上の利用可能性**

- [0082] 本発明によると、負極合剤層を圧延した際の黒鉛の割れを防止して電池の性能劣化が抑制された非水電解質二次電池ならびに該非水電解質二次電池の好適な製造方法を提供することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 正極および負極を備える非水電解質二次電池の製造方法であって、  
黒鉛を含む負極合剤を集電体に塗布する塗布工程と、  
前記塗布工程において前記集電体に塗布された前記負極合剤に対し、  
前記負極合剤が塗布された前記集電体の面と平行な一方向に磁力線が向いた磁場を付与する磁場付与工程と、  
前記磁場付与工程において前記磁場が付与された前記負極合剤を乾燥させる乾燥工程と、  
前記乾燥工程で得られた負極合剤層を圧延する圧延工程と  
を包含する、非水電解質二次電池の製造方法。
- [請求項2] 前記磁場付与工程において、まず、前記集電体の面に直交する方向に磁力線が向いた磁場を付与し、その後、前記集電体の面と平行な一方向に磁力線が向いた磁場を付与する、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] 前記集電体は、長尺状の集電体であり、  
前記磁場付与工程において、前記長尺状の集電体の幅方向に磁力線が向いた磁場を付与する、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池の製造方法。
- [請求項4] 前記圧延工程後の負極合剤層の密度が $1.1 \text{ g/cm}^3$ 以上である、請求項1～3の何れか一つに記載の非水電解質二次電池の製造方法。
- [請求項5] 前記磁場付与工程において前記負極合剤に対し付与される前記磁場の強さが $0.5 \text{ T}$ 以上である、請求項1～4の何れか一つに記載の非水電解質二次電池の製造方法。
- [請求項6] 前記黒鉛は、扁平な鱗片状黒鉛である、請求項1～5の何れか一つに記載の非水電解質二次電池の製造方法。
- [請求項7] 正極および負極を備える非水電解質二次電池であって、  
前記負極は、長尺状の集電体と該集電体の長手方向に形成された少

なくとも黒鉛を含む負極合剤層とを有しており、

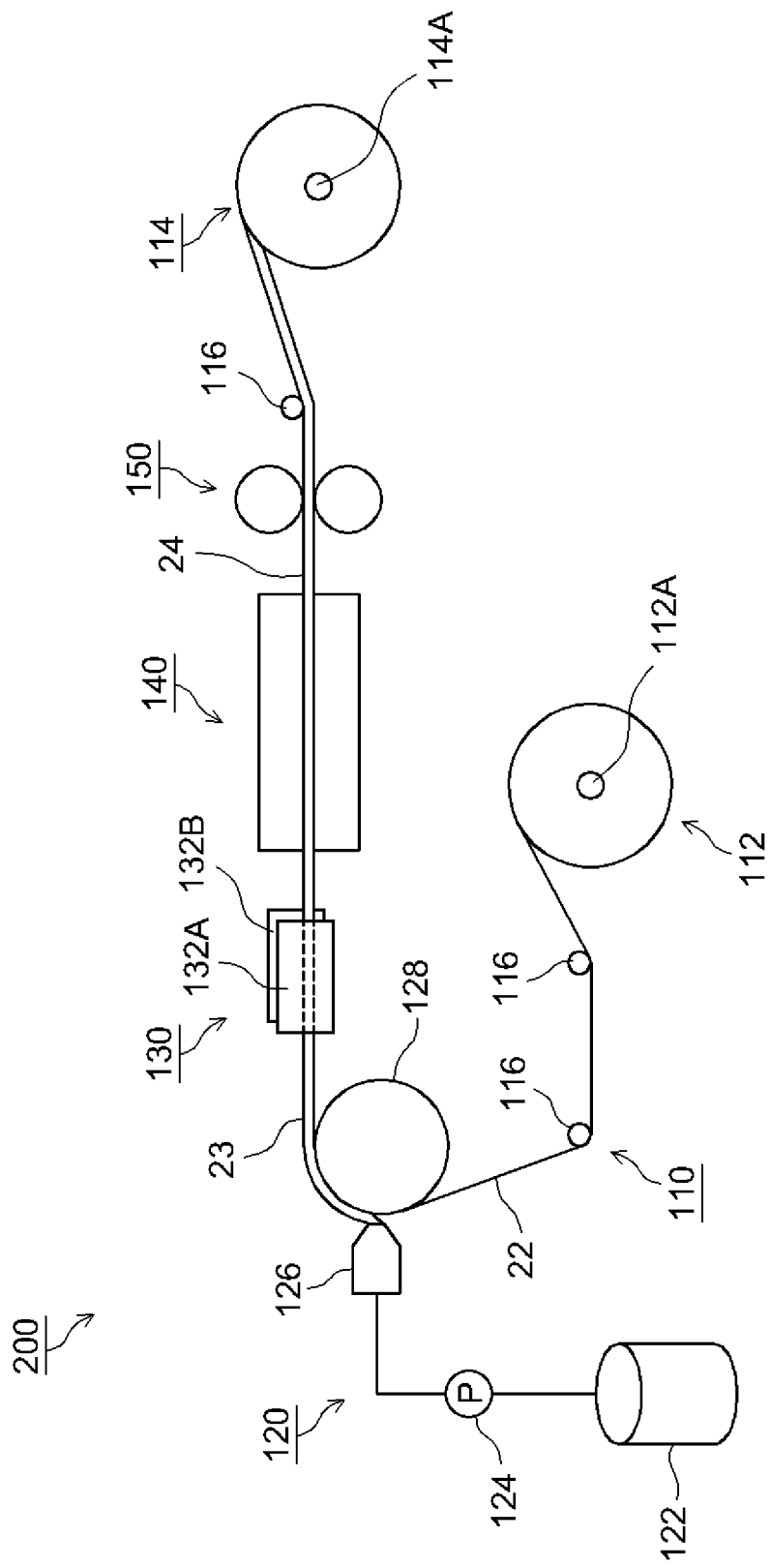
前記負極合剤層中の黒鉛の少なくとも50質量%は、該黒鉛の(002)面が前記集電体の幅方向と平行となるように配置されている、非水電解質二次電池。

[請求項8] 前記負極合剤層中の黒鉛の少なくとも50質量%は、該黒鉛の(002)面が前記集電体の面に直交し且つ前記集電体の幅方向と平行となるように配置されている、請求項7に記載の非水電解質二次電池。

[請求項9] 前記負極合剤層の密度が $1.1 \text{ g/cm}^3$ 以上である、請求項7または8に記載の非水電解質二次電池。

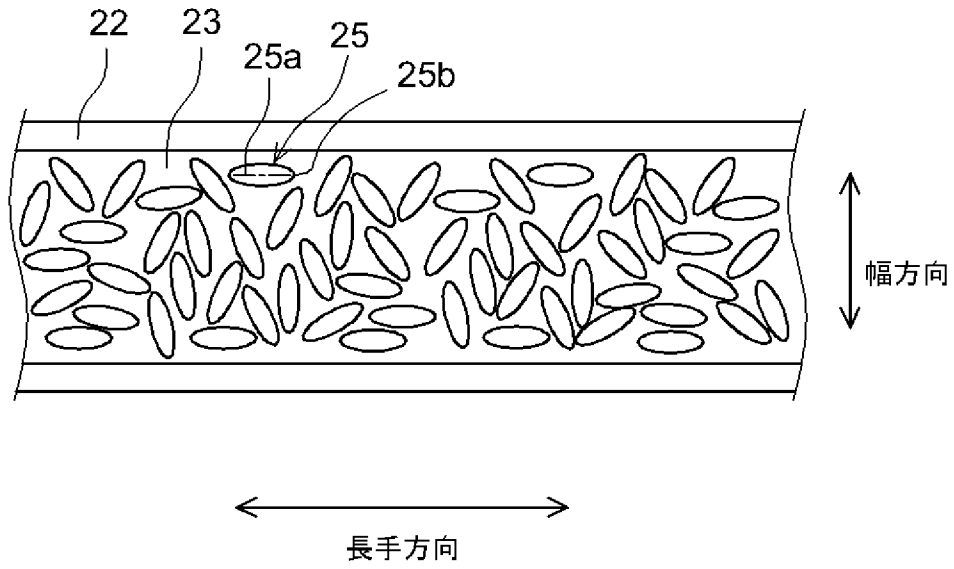
[図1]

FIG.1



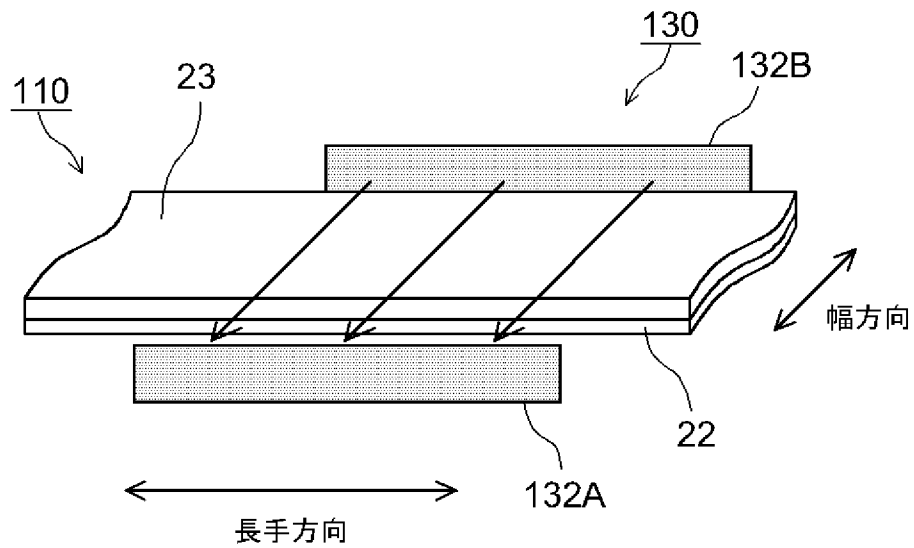
[図2]

FIG.2



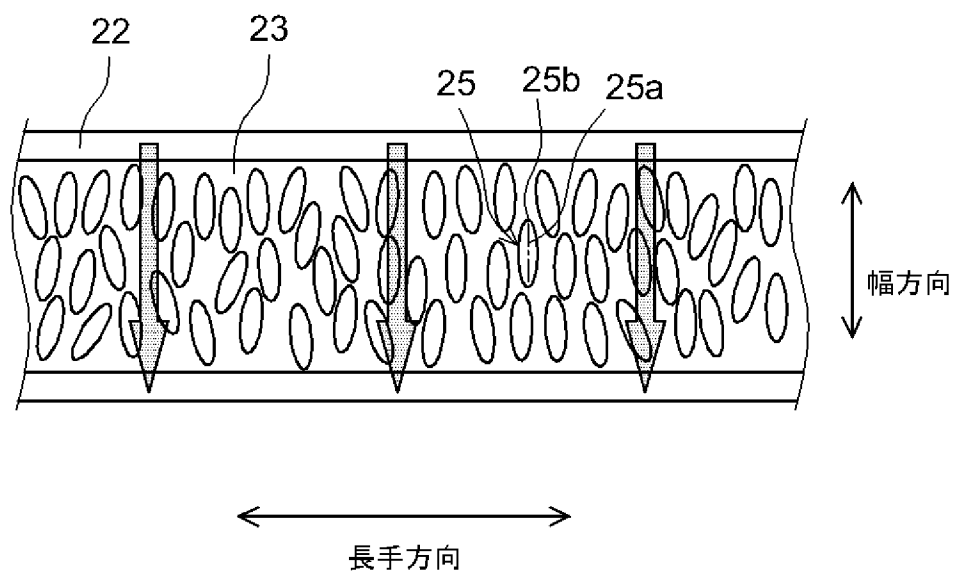
[図3]

FIG.3



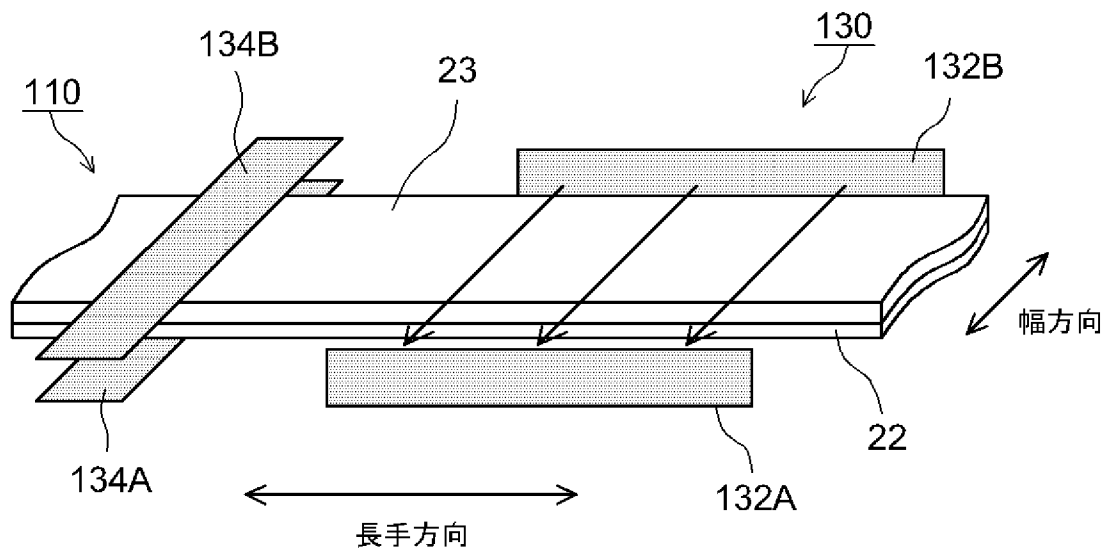
[図4]

FIG.4



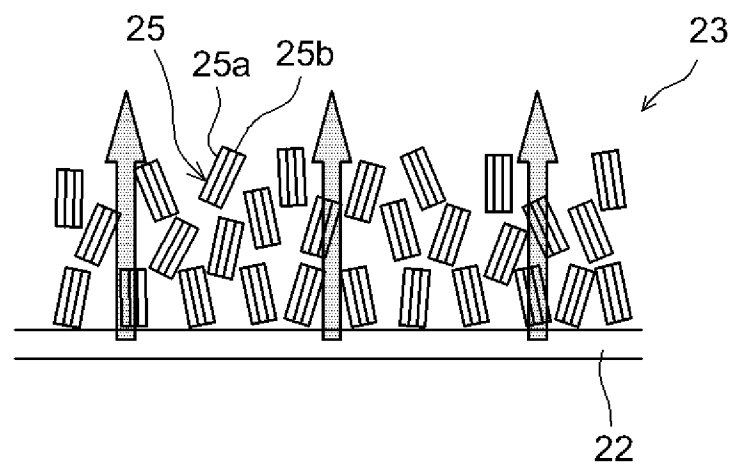
[図5]

FIG.5



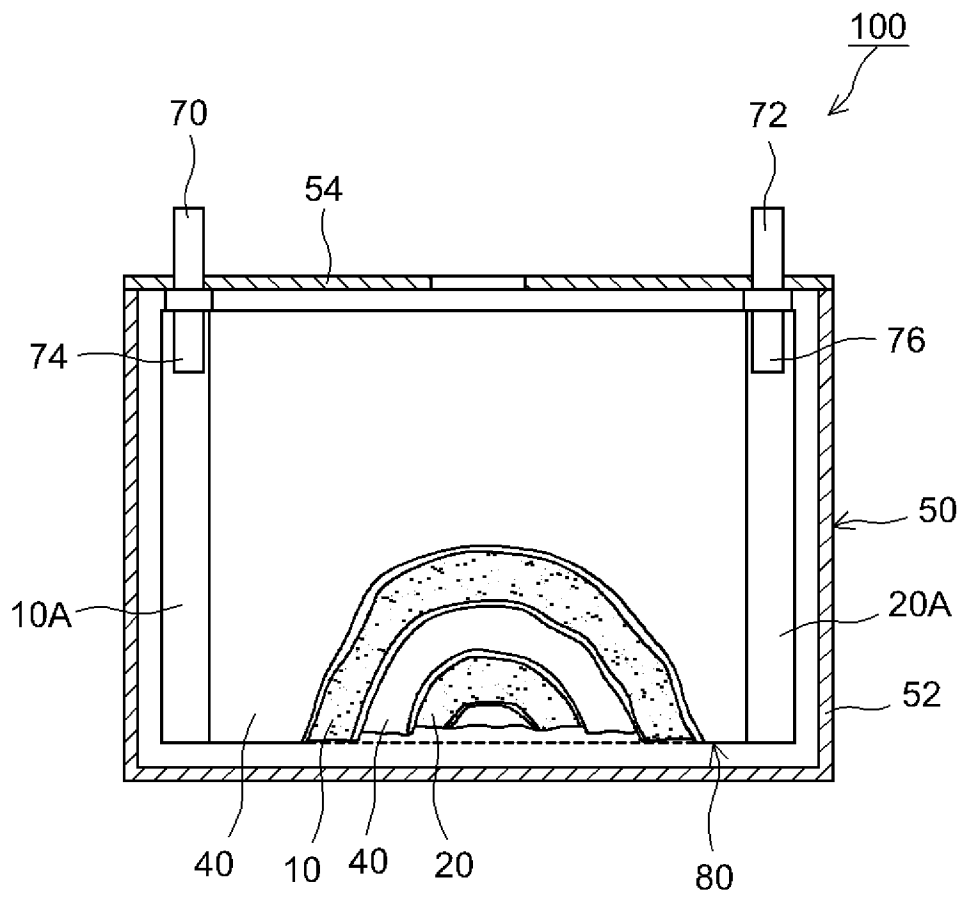
[図6]

FIG.6



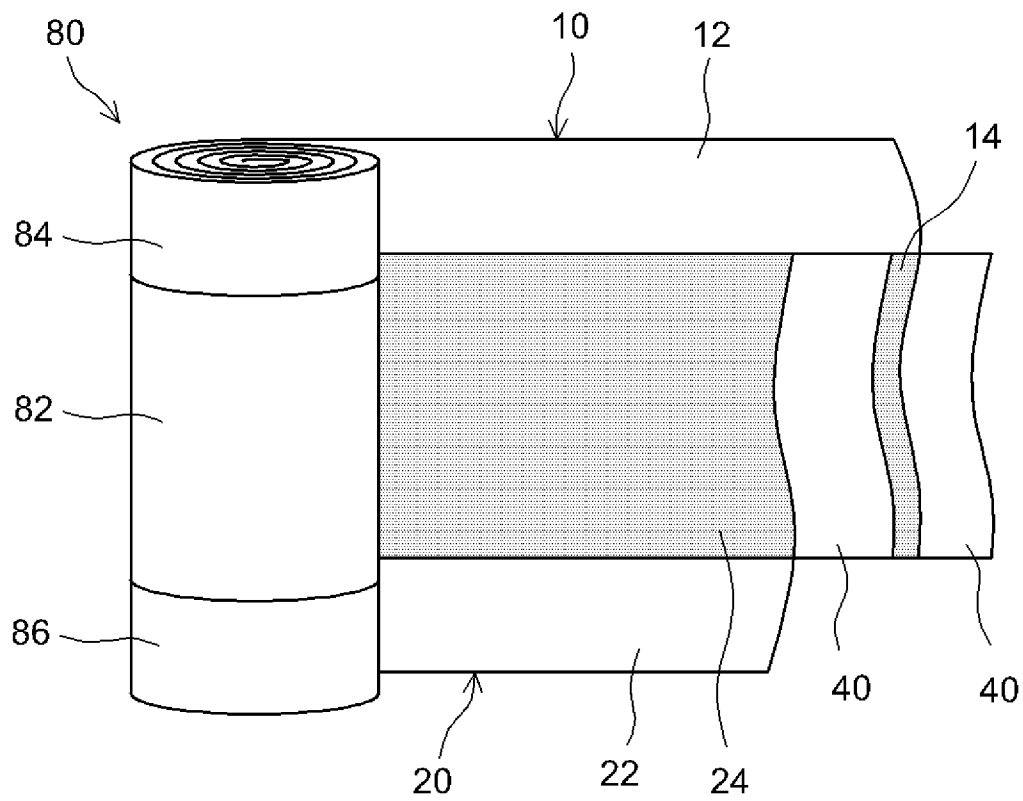
[図7]

FIG.7



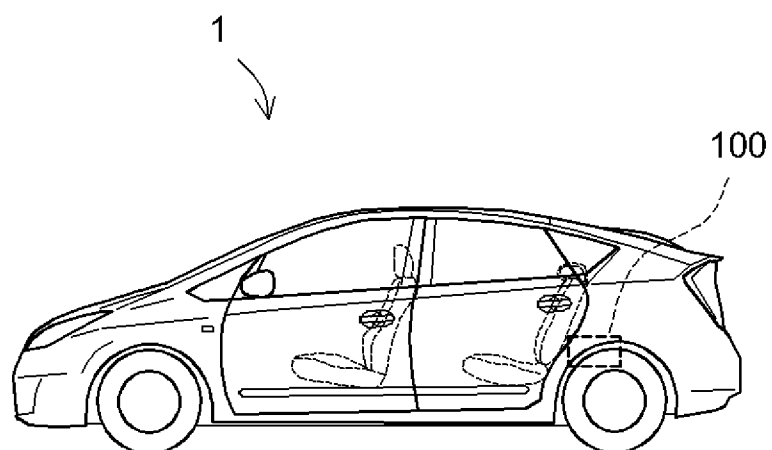
[図8]

FIG.8



[図9]

FIG.9



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055838

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/1393(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M10/05(2010.01)i,  
H01M10/0587(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)

H01M4/1393, H01M4/133, H01M10/05, H01M10/0587

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 | 1996-2011 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2011 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2011 |

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. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2003-197189 A (Samsung SDI Co., Ltd.),<br>11 July 2003 (11.07.2003),<br>claims 1, 5; paragraphs [0007], [0023], [0029],<br>[0037]<br>& US 2004/0072076 A1 & KR 10-2003-0052950 A<br>& CN 101662014 A | 1-9                   |
| A         | JP 10-321219 A (Mitsubishi Cable Industries,<br>Ltd.),<br>04 December 1998 (04.12.1998),<br>claims 1, 5, 6; paragraph [0011]<br>(Family: none)                                                          | 1-9                   |
| A         | JP 2006-127823 A (Sony Corp.),<br>18 May 2006 (18.05.2006),<br>claims 1, 6, 7<br>(Family: none)                                                                                                         | 1-9                   |



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  
31 May, 2011 (31.05.11)

Date of mailing of the international search report  
07 June, 2011 (07.06.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/055838

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2006-083030 A (Sony Corp.) ,<br>30 March 2006 (30.03.2006) ,<br>paragraph [0046]<br>& US 2006/0062717 A1      & KR 10-2006-0051305 A<br>& CN 1937289 A | 1-9                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/1393 (2010.01) i, H01M4/133 (2010.01) i, H01M10/05 (2010.01) i, H01M10/0587 (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. H01M4/1393, H01M4/133, H01M10/05, H01M10/0587

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 1 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2003-197189 A (三星エスディアイ株式会社) 2003.07.11,<br>【請求項1】、【請求項5】、【0007】、【0023】、【0029】、【0037】<br>& US 2004/0072076 A1 & KR 10-2003-0052950 A & CN 101662014 A | 1-9            |
| A               | JP 10-321219 A (三菱電線工業株式会社) 1998.12.04,<br>【請求項1】、【請求項5】、【請求項6】、【0011】 (ファミリーなし)                                                                         | 1-9            |
| A               | JP 2006-127823 A (ソニー株式会社) 2006.05.18,<br>【請求項1】、【請求項6】、【請求項7】 (ファミリーなし)                                                                                 | 1-9            |

☒ 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

3 1 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 1

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)

富士 美香

4 X

9 2 7 1

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

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                             |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2006-083030 A (ソニー株式会社) 2006.03.30, 【0046】<br>& US 2006/0062717 A1 & KR 10-2006-0051305 A & CN 1937289 A | 1-9            |