

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6521323号
(P6521323)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 Z
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 10/04 (2006.01)	HO 1 M 10/04 Z
HO 1 M 2/34 (2006.01)	HO 1 M 2/34 B

請求項の数 14 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-552371 (P2015-552371)
 (86) (22) 出願日 平成26年11月12日(2014.11.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/079965
 (87) 国際公開番号 W02015/087657
 (87) 国際公開日 平成27年6月18日(2015.6.18)
 審査請求日 平成29年10月3日(2017.10.3)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-257197 (P2013-257197)
 (32) 優先日 平成25年12月12日(2013.12.12)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 310010081
 株式会社エンビジョンAESCエナジーデ
 バイス
 神奈川県相模原市中央区下九沢1120番
 地
 (74) 代理人 100123788
 弁理士 宮崎 昭夫
 (74) 代理人 100127454
 弁理士 緒方 雅昭
 (72) 発明者 田中 伸
 神奈川県相模原市中央区下九沢1120番
 地 NECエナジーデバイス株式会社内
 (72) 発明者 松宇 正明
 神奈川県相模原市中央区下九沢1120番
 地 NECエナジーデバイス株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と負極とがセパレータを介して交互に積層された電池素子を含み、
 前記正極と前記負極はそれぞれ、集電体と、該集電体上に形成されている活物質層とを
 含み、

前記正極と前記負極のいずれか一方または両方において、

前記活物質層は、前記集電体上に第1の活物質層と第2の活物質層の両方が積層されて
 いる多層部分と、

前記集電体上に前記第1の活物質層と前記第2の活物質層のいずれか一方のみが形成さ
 れている、前記多層部分よりも薄い単層部分とを含み、

前記第1の活物質層の終端位置と前記第2の活物質層の終端位置は平面的にずれており

、
 前記活物質層が形成されている塗布部と前記活物質層が形成されていない未塗布部との
 境界部分を覆い、かつ一方の端部が前記活物質層の前記単層部分に位置し、他方の端部が
 前記未塗布部に位置するように絶縁部材が配置されている、

二次電池。

【請求項2】

前記集電体上の前記活物質層の前記多層部分の平均厚さと、前記活物質層の前記単層部
 分の厚さとの差が、前記絶縁部材の厚さの50%以上である、請求項1に記載の二次電池

。

【請求項 3】

前記活物質層の前記単層部分の厚さと前記絶縁部材の厚さの和が、前記活物質層の前記多層部分の平均厚さよりも小さい、請求項 1 または 2 に記載の二次電池。

【請求項 4】

前記活物質層の前記多層部分は、前記活物質層の前記単層部分との境界位置から延びる傾斜部を備えている、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 5】

前記多層構造の活物質層の前記傾斜部が前記集電体に対してなす平均角度は 20 度以上である、請求項 4 に記載の二次電池。

【請求項 6】

前記傾斜部が前記集電体に対してなす平均角度は 25 度以上である、請求項 5 に記載の二次電池。

【請求項 7】

前記傾斜部は、前記活物質層の前記多層部分の前記活物質層の前記単層部分との境界位置から前記活物質層の前記多層部分の平均厚さの部分に至るまでの範囲に設けられている、請求項 4 から 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 8】

前記傾斜部の、前記集電体の長手方向に沿う長さは 0.2 mm 以下である、請求項 4 から 7 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 9】

正極用の集電体の両面に正極用の活物質層を形成して正極を形成するステップと、負極用の集電体の両面に負極用の活物質層を形成して負極を形成するステップと、前記正極と前記負極のいずれか一方または両方に、絶縁部材を配置するステップと、前記正極と前記負極とをセパレータを介して交互に積層するステップと、を含み、

前記正極を形成するステップと前記負極を形成するステップのいずれか一方または両方は、

前記集電体上に第 1 の活物質層を形成し、

その後、一部または全部が前記第 1 の活物質層上に位置するように、かつ終端位置が前記第 1 の活物質層の終端位置と平面的に異なる位置になるように第 2 の活物質層を形成することで、前記第 1 の活物質層と第 2 の活物質層の両方が積層されている多層部分と、前記集電体上に前記第 1 の活物質層と前記第 2 の活物質層のいずれか一方のみが形成されている、前記多層部分よりも薄い単層部分とを含む多層構造を形成し、

前記絶縁部材を配置するステップでは、前記活物質層が形成されている塗布部と前記活物質層が形成されていない未塗布部との境界部分を覆い、かつ一方の端部が前記活物質層の前記単層部分に位置し、他方の端部が前記未塗布部に位置するように絶縁部材を配置する、

二次電池の製造方法。

【請求項 10】

前記集電体上の前記活物質層の前記多層部分の平均厚さと、前記活物質層の前記単層部分の厚さとの差が、前記絶縁部材の厚さの 50% 以上になるようにする、請求項 9 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 11】

前記活物質層の前記単層部分の厚さと前記絶縁部材の厚さの和が、前記活物質層の前記多層部分の平均厚さよりも小さくなるようにする、請求項 9 または 10 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 12】

前記活物質層の前記多層部分が、前記活物質層の前記単層部分との境界位置から延びる傾斜部を備えるように、前記多層構造の活物質層を形成する、請求項 9 から 11 のいずれか 1 項に記載の二次電池の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

前記第2の活物質層は、活物質と結合剤と溶媒とを含み粘度が5000cps以上かつ10000cps以下である合剤を塗布することによって形成される、請求項9から12のいずれか1項に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 14】

前記第1の活物質層と前記第2の活物質層のいずれか一方または両方に耐熱性材料を含む、請求項1から8のいずれか1項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極と負極とがセパレータを介して重なり合っている二次電池とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池は、携帯電話、デジタルカメラ、ラップトップコンピュータなどのポータブル機器の電源としてはもちろん、車両や家庭用の電源として広く普及してきており、なかでも、高エネルギー密度で軽量なりチウムイオン二次電池は、生活に欠かせないエネルギー蓄積デバイスになっている。

【0003】

二次電池は大別して捲回型と積層型に分類できる。捲回型二次電池の電池素子は、長尺の正極シートと負極シートとがセパレータによって隔離されつつ重ね合わされた状態で複数回巻き回された構造を有する。積層型二次電池の電池素子は、正極シートと負極シートとがセパレータによって隔離されながら交互に繰り返し積層された構造を有する。正極シートおよび負極シートは、集電体に、活物質（結着剤や導電材などを含む合剤である場合も含む）が塗布された塗布部と、電極端子を接続するために活物質が塗布されていない未塗布部とを備えている。

【0004】

捲回型二次電池と積層型二次電池のいずれにおいても、正極端子の一端が正極シートの未塗布部に電氣的に接続されて他端が外装容器（外装ケース）の外部に引き出され、負極端子の一端が負極シートの未塗布部に電氣的に接続されて他端が外装容器の外部に引き出されるように、電池素子が外装容器内に封入されている。外装容器内には電池素子とともに電解液も封入されている。二次電池は年々大容量化する傾向にあり、これに伴って、仮に短絡が発生した場合の発熱がより大きくなり危険が増すため、電池の安全対策がますます重要になっている。

【0005】

安全対策の例として、特許文献1には、正極と負極との間の短絡を防止するために、塗布部と未塗布部の境界部分に絶縁部材を形成する技術が開示されている。

また、特許文献2には、集電体上に形成される活物質が多層構造である構成が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2012-164470号公報

【特許文献2】特開2010-262773号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1に開示された技術では、図11に示すように、正極1と負極6とがセパレータ20を介して交互に積層されており、正極1の集電体3上に、活物質2が塗布された塗布部と活物質2が塗布されていない未塗布部との境界部分4を覆う絶縁部材40が形成さ

10

20

30

40

50

れている。積層型二次電池においては、平面的に見て同じ位置で絶縁部材40が繰り返し積層される。このため、絶縁部材40の配置される位置において電池素子の厚さが部分的に大きくなり、体積あたりのエネルギー密度が低下する。

【0008】

また、二次電池は、電気的な特性や信頼性を安定させるために、電池素子をテープ等で固定して電池素子を均一な圧力で押さえることが好ましい。しかし、積層型二次電池に特許文献1のような絶縁部材を用いると、絶縁部材40が存在する部分と存在しない部分との厚みの差により電池素子を均等に押さえることが出来なくなり、電気特性のばらつきやサイクル特性の低下など、電池の品質の低下を招くおそれがある。

【0009】

特許文献2では、活物質の塗布部の端部が突出してセパレータを破損し電池内部で短絡が生じることを防ぐことができる。しかし、絶縁部材を設けることに伴う電池素子の厚さの増大や、電池素子を均等に押さえられないことによる電池の品質の低下を防ぐことはできない。そもそも特許文献2には、絶縁部材によって活物質の塗布部と未塗布部との境界部分を覆うことは全く想定されていないため、前記したように積層型二次電池において平面的に見て同じ位置で絶縁部材が繰り返し積層されることに伴う不具合については全く認識されていない。

【0010】

そこで本発明の目的は、前記した問題点を解決して、絶縁部材によって正極と負極との間の短絡を防止するとともに、電池素子の体積の増大や変形を抑制して、電気特性および信頼性の高い高品質の二次電池とその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の二次電池は、正極と負極とがセパレータを介して交互に積層された電池素子を含み、正極と負極はそれぞれ、集電体と、該集電体上に形成されている活物質層とを含む。正極と負極のいずれか一方または両方において、活物質層は、集電体上に第1の活物質層と第2の活物質層の両方が積層されている多層部分と、集電体上に第1の活物質層と第2の活物質層のいずれか一方のみが形成されている、多層部分よりも薄い単層部分とを含む、第1の活物質層の終端位置と第2の活物質層の終端位置は平面的にずれており、活物質層が形成されている塗布部と活物質層が形成されていない未塗布部との境界部分を覆い、かつ一方の端部が活物質層の単層部分に位置し、他方の端部が未塗布部に位置するように絶縁部材が配置されている。

【発明の効果】

【0012】

本発明によると、絶縁部材による電池素子の体積の増加や電池素子の歪みを抑制することが可能であるため、エネルギー密度に優れた高品質の二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1A】本発明の積層型二次電池の基本構造を表す平面図である。

【図1B】図1AのA-A線断面図である。

【図2】本発明の二次電池の一実施形態の要部を示す拡大断面図である。

【図3A】本発明の二次電池の一実施形態の正極を示す拡大断面図である。

【図3B】図3Aに示す正極の実際の形状を記す拡大図である。

【図4】本発明の二次電池の製造方法の正極形成工程を示す平面図である。

【図5】本発明の二次電池の製造方法の図4に続く工程を示す平面図である。

【図6A】本発明の二次電池の製造方法の図5に続く工程を示す平面図である。

【図6B】図6Aに示す工程で切断されて形成された正極を示す平面図である。

【図7】本発明の二次電池の製造方法の負極形成工程を示す平面図である。

【図8A】本発明の二次電池の製造方法の図7に続く工程を示す平面図である。

【図8B】図8Aに示す工程で切断されて形成された負極を示す平面図である。

10

20

30

40

50

【図 9】活物質の間欠塗布に用いられる装置の一例を模式的に示すブロック図である。

【図 10】本発明の二次電池の他の実施形態の正極を示す拡大断面図である。

【図 11】関連技術の積層型二次電池の要部を示す拡大断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明する。

[二次電池の構成]

図 1 A, 1 B は、本発明の製造方法によって製造される積層型のリチウムイオン二次電池の構成の一例を模式的に示している。図 1 A は二次電池の主面（扁平な面）に対して垂直上方から見た平面図であり、図 1 B は図 1 A の A - A 線断面図である。

10

【0015】

本発明のリチウムイオン二次電池 100 は、正極（正極シート）1 と負極（負極シート）6 とが、セパレータ 20 を介して交互に複数層積層された電極積層体（電池素子）を備えている。この電極積層体は電解液と共に、可撓性フィルム 30 からなる外装容器に収納されている。電極積層体の正極 1 には正極端子 11 の一端が、負極 6 には負極端子 16 の一端がそれぞれ接続されている。正極端子 11 の他端側および負極端子 16 の他端側は、それぞれ可撓性フィルム 30 の外部に引き出されている。図 1 B では、電極積層体を構成する各層の一部（厚さ方向の中間部に位置する層）を図示省略して、電解液を示している。

【0016】

20

正極 1 は、正極用の集電体（正極集電体）3 とその正極集電体 3 に塗布された正極用の活物質層（正極活物質層）2 とを含む。正極集電体 3 の表面と裏面には、正極活物質層 2 が形成された塗布部と正極活物質層 2 が形成されていない未塗布部とが、長手方向に沿って並んで位置する。同様に、負極 6 は、負極用の集電体（負極集電体）8 とその負極集電体 8 に塗布された負極用の活物質層（負極活物質層）7 とを含む。負極集電体 8 の表面と裏面には塗布部と未塗布部とが、長手方向に沿って並んで位置する。

【0017】

正極 1 と負極 6 のそれぞれの未塗布部は、電極端子（正極端子 11 または負極端子 16）と接続するためのタブとして用いられる。正極 1 に接続される正極タブ同士は正極端子 11 上にまとめられ、正極端子 11 とともに超音波溶接等で互いに接続される。負極 6 に接続される負極タブ同士は負極端子 16 上にまとめられ、負極端子 16 とともに超音波溶接等で互いに接続される。そのうえで、正極端子 11 の他端部および負極端子 16 の他端部は外装容器の外部にそれぞれ引き出されている。

30

【0018】

負極 6 の塗布部（負極活物質層 7）の外形寸法は正極 1 の塗布部（正極活物質層 2）の外形寸法よりも大きく、セパレータ 20 の外形寸法よりも小さいか等しい。

【0019】

図 2 に示すように、本実施形態の正極 1 では、正極集電体 3 の両面に多層構造の正極活物質層 2 が形成されている。具体的には、正極集電体 3 上に正極用の活物質合剤が塗布されて第 1 の活物質層 2 a が形成され、さらにこの第 1 の活物質層 2 a の上に正極用の活物質合剤が塗布されて、第 2 の活物質層 2 b が積層されている。第 1 の活物質層 2 a の正極用の活物質合剤と第 2 の活物質層 2 b の正極用の活物質合剤は、同じであっても異なってもよい。本実施形態では、第 1 の活物質層 2 a の終端位置 2 a 1 が第 2 の活物質層 2 b の終端位置 2 b 1 よりも、電池素子の外縁側に位置している。そのため、この正極活物質層 2 は、正極集電体 3 上に第 1 の活物質層 2 a と第 2 の活物質層 2 b の両方が積層されている多層部分 M と、正極集電体 3 上に第 1 の活物質層 2 a のみが形成されている単層部分 S とを含み、単層部分 S の厚さは多層部分 M の厚さよりも薄い。そして、第 2 の活物質層 2 b は、多層部分 M と単層部分 S との境界位置から延びる傾斜部 2 b 2 を備えている。

40

【0020】

そして、正極活物質層 2 が形成されている塗布部と、正極活物質層 2 が形成されてい

50

い未塗布部の間の境界部分4（本実施形態では第1の活物質層2aの終端位置2a1と一致する）を覆うように、負極端子16との短絡を防止するための絶縁部材40が形成されている。この絶縁部材40は境界部分4を覆うように、未塗布部（正極タブ）と正極活物質2（本実施形態では正極活物質層2の単層部分の第1の活物質層2a）との双方にまたがって形成されている。この絶縁部材40が正極活物質層2上に位置する部分における、正極活物質層2（第1の活物質層2aからなる単層部分S）の厚さと絶縁部材40の厚さの和が、正極活物質層2の多層部分Mの平均厚さよりも小さい。従って、絶縁部材40が配置された部分において正極1が部分的に厚くなってはいない。

図2では、見やすくするために、正極1と負極6とセパレータ20とがそれぞれ互いに接触していないように図示しているが、実際にはこれらは密着して積層されている。

10

【0021】

次に、図3A、3Bを参照して、正極活物質層2の詳細な構成について説明する。本実施形態では、前記したように、正極活物質層2の多層部分Mの単層部分Sとの境界位置から多層部分Mの平均厚さの部分に至るまで延びる傾斜部2b2が設けられている。この傾斜部2b2は第2の活物質層2bの端部に設けられており、正極集電体3に対してなす平均角度は20度以上、より好ましくは25度以上である。実際には、図3Bに示すように、正極集電体3および正極活物質層2の表面はそれぞれある程度の凹凸を有しており、それらの輪郭は完全な直線ではないため、両者のなす角度は測定部位によって多少変動する。そこで、ここでは、平均角度として、正極集電体3の表面に概ね沿う直線と傾斜部2b2の表面に概ね沿う直線とのなす角度を20度以上（好ましくは25度以上）と規定している。この傾斜部2b2の、正極集電体3の長手方向に沿う長さは0.2mm以下であることが好ましい。

20

【0022】

図3A、3Bに示す具体的な例では、第1の活物質層2aの平均厚さは0.1mm、第2の活物質層2bの平均厚さは0.04mmである。従って、多層部分Mの平均厚さは0.14mmである。傾斜部2b2の、正極集電体3の長手方向に沿う長さは0.06mm、単層部分Sの、正極集電体3の長手方向に沿う長さは1mmである。そしてこの単層部分Mと未塗布部にまたがって形成されている絶縁部材40の厚さは、0.03mmである。この構成によると、絶縁部材40が正極活物質層2上に位置する部分における、正極活物質層2（第1の活物質層2aからなる単層部分S）の厚さと絶縁部材40の厚さの和は0.13mmであり、正極活物質層2の多層部分Mの平均厚さ（0.14mm）よりも小さい。従って、絶縁部材40が配置された部分において正極1が部分的に厚くなっていないので、体積あたりのエネルギー密度の低下が抑えられるとともに、電池素子を均等に押さえることができ、電気特性のばらつきやサイクル特性の低下などの電池の品質低下を抑制できる。なお、傾斜部2b2および単層部分Sは、多層部分Mに比べて低密度である。なお、本明細書及び図面では省略しているが、第1の活物質層2aと第2の活物質層2bとの間に中間層が介在する場合もある。第1の活物質層2aの表面にこの中間層が存在している場合もあり得るが、ここでは、便宜上、そのような構成の層も「単層部分S」と称している。

30

【0023】

本実施形態の負極6は、負極集電体8の両面に単層の負極活物質層7が形成されたものであり、絶縁部材40は設けられていない。

40

【0024】

本実施形態の二次電池において、正極活物質層2を構成する活物質としては、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x(\text{CoAl})_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 Li_2MO_3 - LiMO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ などの層状酸化物系材料や、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{(2-x)}\text{M}_x\text{O}_4$ などのスピネル系材料、 LiMPO_4 などのオリビン系材料、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4\text{F}$ などのフッ化オリビン系材料、 V_2O_5 などの酸化バナジウム系材料などが挙げられ、これらのうちの1種、または2種以上の混合物を使用すること

50

ができる。

【0025】

負極活物質層7を構成する活物質としては、黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどの炭素材料や、リチウム金属材料、シリコンやスズなどの合金系材料、 Nb_2O_5 や TiO_2 などの酸化物系材料、あるいはこれらの複合物を用いることができる。

【0026】

正極活物質層2および負極活物質層7を構成する活物質合剤は、前記した活物質に、結着剤や導電助剤等が適宜加えられたものである。導電助剤としては、カーボンブラック、炭素繊維、または黒鉛などのうちの1種、または2種以上の組み合わせを用いることができる。また、結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、変性アクリロニトリルゴム粒子などを用いることができる。

10

【0027】

正極集電体3としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金等を用いることができ、特にアルミニウムが好ましい。負極集電体8としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金を用いることができる。

【0028】

電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類や、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の鎖状カーボネート類や、脂肪族カルボン酸エステル類や、
-ブチロラクトン等の -ラクトン類や、鎖状エーテル類、環状エーテル類、などの有機溶媒のうちの1種、または2種以上の混合物を使用することができる。さらに、これらの有機溶媒にリチウム塩を溶解させることができる。

20

【0029】

セパレータ20は主に樹脂製の多孔膜、織布、不織布等からなり、その樹脂成分として、例えばポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、またはナイロン樹脂等を用いることができる。特にポリオレフィン系の微多孔膜は、イオン透過性と、正極と負極とを物理的に隔離する性能に優れているため好ましい。また、必要に応じて、セパレータ20には無機物粒子を含む層を形成してもよく、無機物粒子としては、絶縁性の酸化物、窒化物、硫化物、炭化物などを挙げることができる。なかでも TiO_2 や Al_2O_3 を含むことが好ましい。

30

【0030】

外装容器には可撓性フィルム30からなるケースや缶ケース等を用いることができ、電池の軽量化の観点からは可撓性フィルム30を用いることが好ましい。可撓性フィルム30には、基材となる金属層の表裏面に樹脂層が設けられたものを用いることができる。金属層には、電解液の漏出や外部からの水分の浸入を防止する等のバリア性を有するものを選択することができ、アルミニウム、ステンレス鋼などを用いることができる。金属層の少なくとも一方の面には、変性ポリオレフィンなどの熱融着性樹脂層が設けられる。可撓性フィルム30の熱融着性樹脂層同士を対向させ、電極積層体を収納する部分の周囲を熱融着することで外装容器が形成される。熱融着性の樹脂層が形成された面と反対側の面となる外装体表面にはナイロンフィルム、ポリエステルフィルムなどの樹脂層を設けることができる。

40

【0031】

正極端子11には、アルミニウムやアルミニウム合金で構成されたもの、負極端子16には銅や銅合金あるいはそれらにニッケルメッキを施したものなどを用いることができる。それぞれの端子11, 16の他端部側は外装容器の外部に引き出される。それぞれの端子11, 16の、外装容器の外周部分の熱溶着される部分に対応する箇所には、熱融着性の樹脂をあらかじめ設けることができる。

【0032】

50

正極活物質層 2 の塗布部と未塗布部の境界部分 4 を覆うように形成される絶縁部材 4 0 には、ポリイミド、ガラス繊維、ポリエステル、ポリプロピレン、あるいはこれらを含む材料を用いることができる。テープ状の樹脂部材に熱を加えて境界部分 4 に溶着させたり、ゲル状の樹脂を境界部分 4 に塗布してから乾燥させたりすることで絶縁部材 4 0 を形成することができる。

【 0 0 3 3 】

なお、正極活物質層 2 の第 1 の活物質層 2 a および第 2 の活物質層 2 b の端縁は必ずしも正極集電体 3 上に互いに平行に配置されている必要はない。正極 1 の塗布部と未塗布部との境界部分 4 や、負極 6 の端部は、それらの端縁が集電体 3 , 8 の延びる方向に直交する直線状でなく丸みを帯びた曲線状であってもよい。正極活物質層 2 と負極活物質層 7 のいずれにおいても、例えば製造上のばらつきや層形成能力に起因する不可避な各層の傾斜や凹凸や丸み等が生じていても構わないことは言うまでもない。

10

【 0 0 3 4 】

[二次電池の製造方法]

まず、図 4 に示すように、複数の正極（正極シート）1 を製造するための長尺の帯状の正極集電体 3 に、第 1 の活物質層 2 a を塗布し、続いて第 2 の活物質層 2 b を形成することにより、正極活物質層 2 を形成する。この正極活物質層 2 は正極集電体 3 の両面に形成される。図 4 では明確ではないが、正極活物質層 2 の詳細な形状および寸法は、図 3 A , 3 B を参照して説明した通りである。次に、図 5 に示すように、境界部分 4 を覆うように絶縁部材 4 0 を形成する。絶縁部材 4 0 の一方の端部 4 0 a は正極活物質層 2 の単層部分 S の上に位置しており、他方の端部は未塗布部上に位置している（図 2 , 3 A 参照）。絶縁部材 4 0 の厚さが小さいと、絶縁性を十分に確保できないおそれがあるので、厚さは 1 0 μ m 以上であることが好ましい。また、絶縁部材 4 0 の厚さが大きすぎると、本発明による電極積層体の厚さの増大を抑制する効果が十分に発揮されないため、絶縁部材 4 0 は正極活物質 2 の多層部分 M の平均厚さよりも小さい方がよい。好ましくは、絶縁部材 4 0 の厚さは正極活物質 2 の多層部分 M の平均厚さの 9 0 % 以下、より好ましくは多層部分 M の平均厚さの 6 0 % 以下である。未塗布部との境界部分 4 における塗布部（第 1 の活物質層 2 a ）の端部は、正極集電体 3 に対して実質的に垂直に切り立っていても、図 2 , 3 A に示すように傾斜していてもよい。その後、個々の積層型電池に使用する正極 1 を得るために、図 6 A に破線で示す切断線 9 0 に沿って正極集電体 3 を裁断して分割し、図 6 B に示す所望の大きさの正極 1 を得る。切断線 9 0 は仮想的な線であって実際には形成されない。

20

30

【 0 0 3 5 】

また、図 7 に示すように、複数の負極（負極シート）6 を製造するための大面積の負極集電体 8 の両面に負極活物質層 7 を間欠的に塗布する。負極活物質層 7 は単層構造であり、その端部（塗布部の端部）は、僅かに傾斜していても、負極集電体 8 に対して実質的に垂直に切り立っていてもよい。

【 0 0 3 6 】

その後、個々の積層型電池に使用する負極 6 を得るために、図 8 A に破線で示す切断線 9 1 に沿って負極集電体 8 を裁断して分割し、図 8 B に示す所望の大きさの負極 6 を得る。切断線 9 1 は仮想的な線であって実際には形成されない。

40

【 0 0 3 7 】

このようにして形成された、図 6 B に示す正極 1 と図 8 B に示す負極 6 とを、セパレータ 2 0 を介して交互に積層し、正極端子 1 1 および負極端子 1 6 を接続することにより、図 2 に示す電極積層体が形成される。この電極積層体を電解液とともに、可撓性フィルム 3 0 からなる外装容器に収容し、封止することによって、図 1 A , 1 B に示す二次電池 1 0 0 が形成される。

【 0 0 3 8 】

この二次電池 1 0 0 によると、正極 1 の塗布部と未塗布部の境界部分 4 を覆うように形成された絶縁部材 4 0 による厚さの増加分が、正極活物質層 2 の単層部分 S が多層部分 M

50

に比べて厚さが薄いことによって吸収（相殺）され、電極積層体を部分的に厚くすることがないため、電極積層体を均等に押さえて保持することができ、電気特性のばらつきやサイクル特性の低下などの品質低下を抑えることができる。

【0039】

なお、図8Bに示す例では、正極1の未塗布部（正極タブ）に対向する位置において、負極6の両面塗布部が切断されて終端しており、図2に示すように正極1の未塗布部に対向する位置では、負極集電体8の表裏に負極活物質7が存在し未塗布部が存在しない構成になっている。ただし、負極6の、正極1の未塗布部に対向する位置に、未塗布部が存在する構成にすることもできる。なお、図8Bに示すように、負極6の、正極1の未塗布部に対向しない端部には負極タブとなる未塗布部が設けられている。

10

【0040】

本発明での各部材の厚さや距離などは、特に断りが無い限りは、任意の3点以上の場所における測定値の平均値を意味する。

【0041】

[電極の詳細な作製方法]

前記した本発明の二次電池の製造方法のうち、電極の詳細な作製方法について説明する。

集電体上に多層構造（2層構造）の活物質層を形成するための装置としては、ドクターブレードや、ダイコータや、グラビアコータや、転写方式や蒸着方式などの様々な塗布方法を実施する装置や、これらの塗布装置の組み合わせを用いることが可能である。本発明において活物質の塗布端部を精度良く形成するためには、ダイコータを用いることが特に好ましい。ダイコータによる活物質の塗布方式としては、大別して、長尺の集電体の長手方向に沿って連続的に活物質を形成する連続塗布方式と、集電体の長手方向に沿って活物質の塗布部と未塗布部を交互に繰り返して形成する間欠塗布方式の2種類がある。

20

【0042】

図9は、間欠塗布を行うダイコータの構成の一例を示す図である。図9に示すように、間欠塗布を行うダイコータのスラリー流路には、ダイヘッド500と、ダイヘッド500に連結された塗布弁502と、ポンプ503と、スラリー10を溜めるタンク504を有している。また、タンク504と塗布弁502の間にはリターン弁505を有している。この構成において、塗布弁にはモーター弁や、電磁弁や、エア弁や、その他の様々な弁手段を用いることができる。ただし、特に上層（第2の活物質層）の塗布部の端部の形状および寸法を精度良く制御するためには、塗布弁502にモーター弁を使用するのが好ましい。モーター弁は、スラリー10の塗布中でも弁の開閉状態を精度良く変化させることができる。従って、スラリー10の粘度を5000～1000cps（E型粘度計にて20で測定）に保つことで、活物質の塗布開始端部の被塗布面と傾斜部とのなす角度を20度以上にすることが可能となる。

30

【0043】

また、連続塗布方式により、長尺状の集電体側に第1の活物質層を塗布して乾燥してから、第2の活物質層を塗布することもできる。その場合、第2の活物質層の端部（終端位置）の平面的な位置が第1の活物質層の端部（終端位置）の平面的な位置と一致せず集電体の長手方向に対して垂直な方向にずれるように、粘度5000～10000cpsのスラリーを塗布すればよい。

40

【0044】

間欠塗布方式と連続塗布方式のいずれであっても、第1の活物質層または第2の活物質層のいずれか一方だけが形成されている単層部分Sでの平均厚さから、両活物質層が積層されている多層部分Mの平均厚さに移行する距離（傾斜部の、集電体の長手方向に沿う長さ）を非常に小さくすることが可能である。たとえば、ダイヘッドから吐出されるスラリー10の流量等を制御して、所望の厚さの単層の活物質層を形成するには、活物質層の厚さが薄い部分から厚い部分に移行するために必要な距離が2～20mm程度であったものが、本発明によれば、同様な厚さの移行に必要な距離（傾斜部の、集電体の長手方向に沿

50

う長さ)を0.01mm~2mm程度に抑えることが可能になる。この傾斜部の安定性と、電池素子の単位体積あたりのエネルギー密度を考慮すると、この距離(傾斜部の、集電体の長手方向に沿う長さ)は0.01~0.5mmであることが好ましく、0.01~0.1mmであるとより好ましい。

【0045】

なお、活物質層の厚さは任意であり、特に限定されるものではないが、携帯電子機器、電動自転車、電動アシスト自転車、定地用充電機器、電気自動車、ハイブリッド自動車などの用途に用いられる場合には、電池容量や重量の観点から、集電体の少なくとも一方の面上に位置する活物質層が5~200 μ m程度であると好ましい。なお、この数値は、集電体の片面に位置する活物質層の厚さであり、集電体の両面に位置する活物質層の厚さの合計ではない。

10

【0046】

第1の活物質層と第2の活物質層の両方が積層された多層部分Mと、いずれか一方の活物質層のみが形成された単層部分Sとの厚さの差が、絶縁部材40の厚さよりも大きければ、絶縁部材40による電池素子の厚さの増大を防ぐことができるため、極めて効果的である。ただし、多層部分Mと単層部分Sの厚さの差が絶縁部材40の厚さよりも小さくても、例えば多層部分Mと単層部分Sの厚さの差が絶縁部材40の厚さの50%以上であれば、電池素子の局所的な厚さの増大を小さく抑えることができ、ある程度の効果が得られる。一方、多層部分Mと単層部分Sの厚さの差が大きい場合であっても、多層部分Mの厚さが大きい場合には、局所的な厚さの増大は防げるが電池素子全体が厚くなるため好ましくなく、また単層部分Sが薄すぎると活物質本来の機能が不十分になるため好ましくない。そのような観点から、多層部分Mと単層部分Sの厚さの差は、絶縁部材40の厚さに50 μ mを加えた厚さ以下であるのが好ましく、絶縁部材の厚さに25 μ mを加えた厚さ以下であるとより好ましい。これらの要件を考慮すると、厚さ20 μ mの絶縁部材を用いる場合には、多層部分Mと単層部分Sの厚さの差が10 μ m~70 μ mであるのが好ましく、20 μ m~45 μ mであるのがより好ましい。また、厚さ40 μ mの絶縁部材を用いる場合には、多層部分Mと単層部分Sの厚さの差が20 μ m~90 μ mであるのが好ましく、40 μ m~65 μ mであるのがより好ましい。

20

【0047】

第1の活物質層の塗布部の端部(終端位置)と第2の活物質層の塗布部の端部(終端位置)との間の距離、すなわち絶縁部材が形成される単層部分Sの長さは任意であり、特に限定されないが、電池素子の単位体積あたりのエネルギー密度を考慮すると、0.5~5mmであるのが好ましく、0.5~3mmであるとより好ましい。この場合、前記した実施形態(図2~3)のように第2の活物質層の塗布部の端部が第1の活物質層上に位置し、単層部分Sが第1の活物質層から構成されるか、後述する他の実施形態(図10)のように第2の活物質層の塗布部の端部が第1の活物質層の塗布部の端部を越えて集電体上に位置し、単層部分Sが第2の活物質層から構成されるかは、任意に選択すればよい。ただし、薄い単層部分Sから厚い多層部分Mに移行するまでの距離をより短くするためには、第2の活物質層の塗布部の端部が第1の活物質層上に位置し、単層部分Sが第1の活物質層から構成されるのが好ましい。特に、薄い単層部分Sから厚い多層部分Mに移行するまでの距離を0.5mm以下に抑える場合には、このような構成が有効である。

30

40

【0048】

[変形例]

前記した実施形態の変形例として、第1の活物質層と第2の活物質層のいずれか一方または両方が、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシアなどの1種以上のフィラー、またはこれらを原料として得られるセラミックや、これらの組み合わせを含む構成とすることができる。それにより、耐熱性が向上し、万一電池が短絡した場合の安全性を向上させることができる。これは、耐熱性のフィラー等が含まれるため耐熱性が向上する上に、熱が加わった際に活物質の塗布部と未塗布部(集電体が露出している部分)の境界部分に配置された絶縁部材が熱収縮することによって特に大きなストレスが加わる絶縁部材の端

50

部付近の活物質層表面が、集電体表面からの厚さが小さい部分に位置するため、その活物質層表面が、対向する電極に接触するおそれがないからである。さらに、第1の活物質層と第2の活物質層のいずれか一方が耐熱性材料を含み、他方が耐熱性材料を含まないか、あるいは一方の活物質層よりも少ない量の耐熱性材料を含むようにすることで、耐熱性材料を含む割合に対応する活物質の減少量を最小限にすることができ、耐熱性材料を混入することによるエネルギー密度の低下を最小限に抑制することが可能である。

具体的には、上層（表面層）となる第2の活物質層にアルミナの粒子を分散させた構成とすることができる（それ以外の構成および製造方法は前記したものと同一であるため説明を省略する）。

【0049】

耐熱性材料を含む活物質層が耐熱性の効果を得るためには、安全性の観点から、活物質の単位重量あたりの容量に応じた厚さが必要となるが、本変形例のように、第1の活物質層の上に第2の活物質層の端部が位置し、その第2の活物質層が耐熱材料（例えばアルミナ）を含む場合には、第2の活物質層の塗布端部（終端位置）から多層部分の平均厚さの部分に移行するまでの距離が極めて短いので、耐熱材料を含む層の厚さが薄い部分が少なく、安全面の効果が極めて大きい。

【0050】

[他の実施形態]

図2～3に示す実施形態では、第1の活物質層2a上に第2の活物質層2bの塗布部の端部が位置し、単層部分が第1の活物質層2aから構成されている。しかし、図10に示すように、第2の活物質層2bが第1の活物質層2aの塗布部の端部を越えて延出し、単層部分が第2の活物質層2bからなる構成にすることもできる。その場合、多層部分Mの、単層部分Sとの境界位置から延びる傾斜部2b2は、第2の活物質層2bの中間部分に設けられ、その形状および寸法は、下層に位置する第1の活物質層2aの塗布部の端部に概ね倣う。

【0051】

一例としては、第1の活物質層2aの平均厚さは0.04mm、第2の活物質層2bの平均厚さは0.1mmである。従って、多層部分Mの平均厚さは0.14mmである。傾斜部2b2の、正極集電体3の長手方向に沿う長さは0.06mm、単層部分Sの、正極集電体3の長手方向に沿う長さは1mmである。そしてこの単層部分Sと未塗布部にまたがって形成されている絶縁部材40の厚さは、0.03mmである。この構成によると、絶縁部材40が正極活物質層2上に位置する部分における、正極活物質層2（第2の活物質層2bからなる単層部分S）の厚さと絶縁部材40の厚さの和は0.13mmであり、正極活物質層2の多層部分Mの平均厚さ（0.14mm）よりも小さい。従って、絶縁部材40が配置された部分において正極1が部分的に厚くなっていないので、体積あたりのエネルギー密度の低下が抑えられるとともに、電池素子を均等に押さえることができ、電気特性のばらつきやサイクル特性の低下などの電池の品質低下を抑制できる。なお、傾斜部2b2および単層部分Sは、多層部分Mに比べて低密度である。

【0052】

以上の説明においては、主に、正極1のみに絶縁部材40が設けられて負極6には絶縁部材が設けられない構成であって、正極活物質層2が第1の活物質層2aと第2の活物質層2bとからなる多層構造であり、負極活物質層7が単層構造である構成について説明した。ただし、負極6のみに絶縁部材40が設けられて正極1には絶縁部材が設けられず、正極活物質層2が単層構造であって、負極活物質層7が第1の活物質層と第2の活物質層とからなる多層構造である構成にすることもできる。また、正極1と負極6のいずれにも絶縁部材40が設けられ、正極活物質層2と負極活物質層7のいずれも、第1の活物質層と第2の活物質層とからなる多層構造である構成にすることもできる。いずれの構成であっても、多層構造になっている活物質層において、絶縁部材の一部を単層部分S上に配置して、多層部分Mと単層部分Sの厚さの差によって絶縁部材による厚さの増大の少なくとも一部を吸収（相殺）することにより、電池素子の厚さの増大を抑制する効果が得られる

10

20

30

40

50

。

【0053】

本発明はリチウムイオン二次電池とその製造方法に有用であるが、リチウムイオン電池以外の二次電池とその製造方法に適用しても有効である。

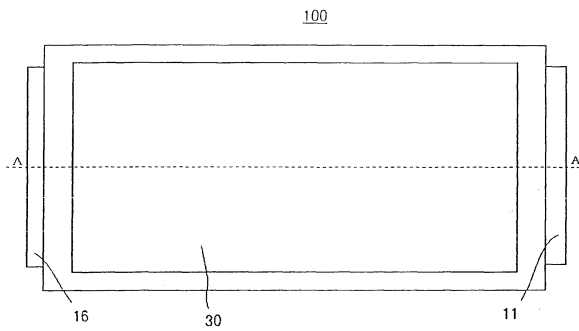
【0054】

以上、いくつかの実施形態を参照して本発明を説明したが、本発明は上記した実施形態の構成に限られるものではなく、本発明の構成や細部に、本発明の技術的思想の範囲内で、当業者が理解し得る様々な変更を施すことができる。

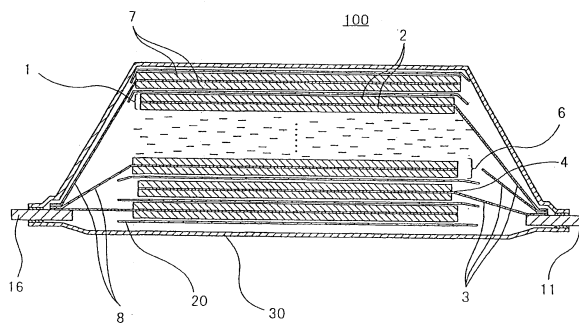
【0055】

本出願は、2013年12月12日に出願された日本特許出願2013-257197号を基礎とする優先権を主張し、日本特許出願2013-257197号の開示の全てをここに取り込む。

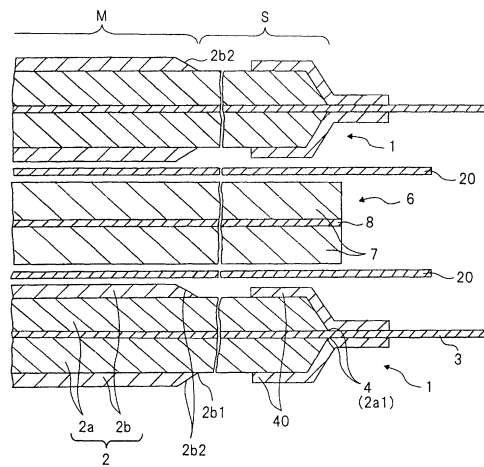
【図1A】



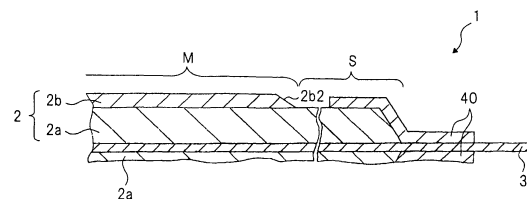
【図1B】



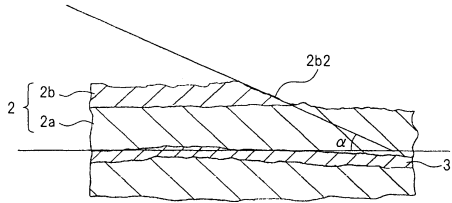
【図2】



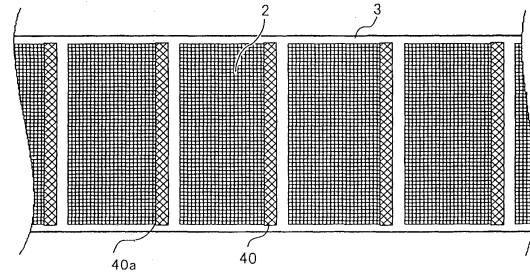
【図3A】



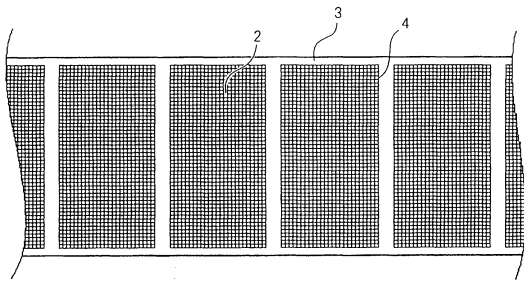
【図3B】



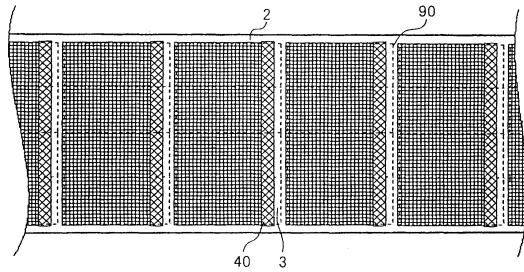
【図5】



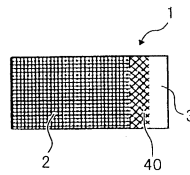
【図4】



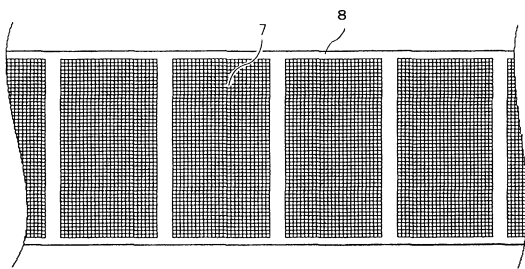
【図6A】



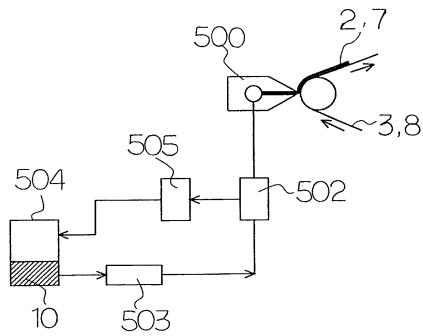
【図6B】



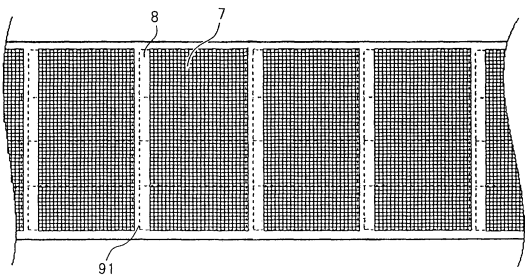
【図7】



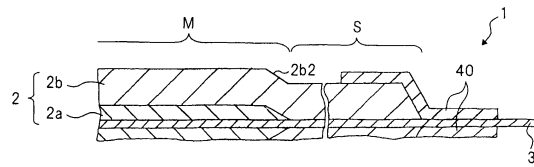
【図9】



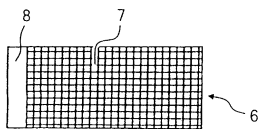
【図8A】



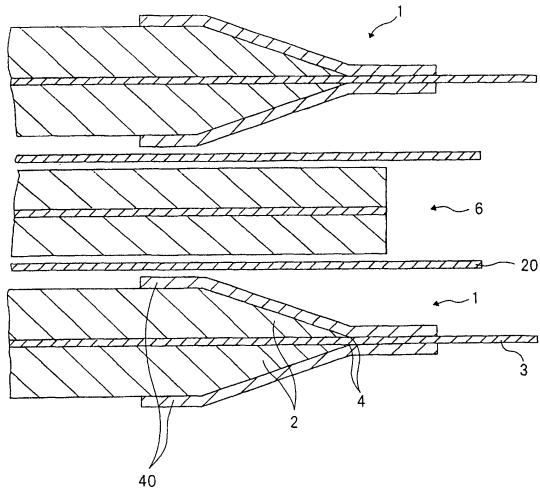
【図10】



【図8B】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	4/04	(2006.01)	H 0 1 M	4/04	A
H 0 1 M	4/139	(2010.01)	H 0 1 M	4/139	
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z

審査官 小森 重樹

- (56)参考文献 特開2003-151535(JP,A)
 特開2012-156093(JP,A)
 特開2008-277207(JP,A)
 特開2012-164470(JP,A)
 特開2004-259625(JP,A)
 特開2010-262773(JP,A)
 特表2005-509247(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 0 2
 H 0 1 M 2 / 3 4
 H 0 1 M 4 / 0 4
 H 0 1 M 4 / 1 3
 H 0 1 M 4 / 1 3 9
 H 0 1 M 4 / 6 2
 H 0 1 M 1 0 / 0 4
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 5