

(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
2013年11月21日(21.11.2013)

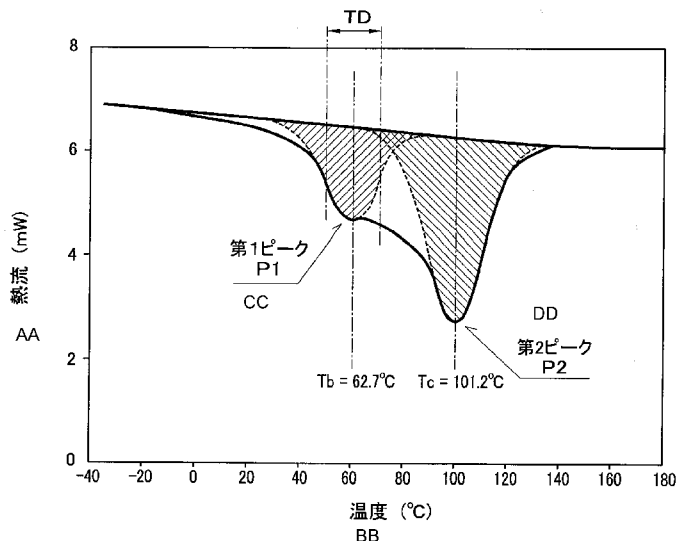


(10) 国際公開番号
WO 2013/171883 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/058 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062686
 - (22) 国際出願日: 2012年5月17日(17.05.2012)
 - (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): 梅原 将一 (UMEHARA Masakazu) [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: 特許業務法人コスモス特許事務所 (COSMOS PATENT OFFICE); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目2番2号 名古屋センタービル別館2階 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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: METHOD FOR MANUFACTURING CELL

(54) 発明の名称: 電池の製造方法



AA Heat flow (mW)
BB Temperature (°C)
CC First peak P1
DD Second peak P2

(57) Abstract: A method for manufacturing a cell (100) provided with an electrode plate (131) in which a separator layer (141) is integrally formed over an active material layer (133), the method being provided with: a coating step (S4) in which a liquid dispersion (BS) in which resin particles (143) are dispersed is coated onto the active material layer (133), forming an undry separator layer (141p); and a heat drying step (S5) in which the undry separator layer (141p) is heat dried, forming the separator layer (141). Of these, the heat drying step (S5) is a step for heat drying the undry separator layer (141p) at a temperature (Ta) within a surface melting temperature range (TD) in which a surface portion (143h) of the resin particles (143) melts, but the center portion (143g) does not melt.

(57) 要約: 活物質層(133)上にセパレータ層(141)が一体的に形成された電極板(131)を備える電池(100)の製造方法は、活物質層(133)上に、樹脂粒子(143)を分散させた分散液(BS)を塗布して、未乾燥セパレータ層(141p)を形成する塗工工程(S4)と、未乾燥セパレータ層(141p)を加熱乾燥させて、セパ

レータ層(141)を形成する加熱乾燥工程(S5)とを備える。このうち加熱乾燥工程(S5)は、樹脂粒子(143)の中心部(143g)までは融解しないが表面部(143h)は融解する表面融解温度範囲(TD)内の温度(Ta)で、未乾燥セパレータ層(141p)を加熱乾燥させる工程である。

WO 2013/171883 A1

明 細 書

発明の名称：電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、活物質層上にセパレータ層が一体的に形成された電極板を備える電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、活物質層（正極活物質層または負極活物質層）上にセパレータ層が一体的に形成された電極板（正極板または負極板）を用いた電池が知られている。セパレータ層は、例えば、樹脂粒子と、この樹脂粒子同士間に介在してこれらを結着させる結着剤等から構成される。このセパレータ層は、活物質層上に、樹脂粒子及び結着剤等を分散させた分散液を塗布して未乾燥セパレータ層を形成し、これを加熱乾燥させることにより形成する。このものでは、結着剤が活物質層を構成する活物質粒子（正極活物質粒子または負極活物質粒子）の表面をも覆っている。なお、活物質層上にセパレータ層が一体的に形成された電極板を備える電池の従来技術として、特許文献1が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-149906号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、結着剤は、イオン伝導性（例えばリチウムイオン二次電池ではリチウムイオンのイオン伝導性）を有さないものが多いので、活物質粒子のうち結着剤で被覆された部分は、電池反応が生じ難くなる。このため、活物質粒子の反応面積が小さくなり、電池内部抵抗が大きくなる。一方、この問題を避けるべく、セパレータ層に含まれる結着剤を無くしたり、その含有量を少なくすることが考えられる。しかし、このようにすると、樹脂粒子

同士の結着力が弱くなるため、電池の製造時や使用時に、セパレータ層をなす樹脂粒子が脱落し易くなる。

[0005] 本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであって、樹脂粒子同士の結着を強固にしながらも、結着剤を無くして或いは少なくして電池内部抵抗を小さくした電池の製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための本発明の一態様は、活物質粒子からなる活物質層と、前記活物質層上に一体的に形成され、熱可塑性の樹脂粒子からなるセパレータ層と、を有する電極板を備える電池の製造方法であって、前記活物質層上に、前記樹脂粒子を分散させた分散液を塗布して、未乾燥セパレータ層を形成する塗工工程と、前記未乾燥セパレータ層を加熱乾燥させて、前記セパレータ層を形成する加熱乾燥工程と、を備え、前記加熱乾燥工程は、前記樹脂粒子の中心部までは融解しないが表面部は融解する表面融解温度範囲内の温度で、前記未乾燥セパレータ層を加熱乾燥させる工程である電池の製造方法である。

[0007] この電池の製造方法によれば、樹脂粒子同士の結着を強固にしながらも、結着剤を無くして或いは少なくして電池内部抵抗を小さくした電池を製造できる。

[0008] 更に、上記の電池の製造方法であって、前記樹脂粒子は、示差走査熱量測定において、前記樹脂粒子全体が融解する際に示す全体融解熱のピークのほか、これよりも低い温度域に、前記樹脂粒子の前記中心部までは融解しないが前記表面部が融解する際に示す表面融解熱のピークが現れる熱特性を有し、前記表面融解温度範囲は、前記表面融解熱のピーク温度に対し ± 10.0 °Cの範囲である電池の製造方法とすると良い。

[0009] 更に、上記の電池の製造方法であって、前記加熱乾燥工程において前記未乾燥セパレータ層を加熱乾燥させる前記温度は、前記ピーク温度に対し ± 7.0 °Cの範囲内の温度である電池の製造方法とすると良い。

[0010] 更に、上記のいずれかに記載の電池の製造方法であって、前記分散液は、

前記樹脂粒子同士の間を介在して前記樹脂粒子同士を結着させる結着剤を含まない結着剤無し分散液である電池の製造方法とすると良い。

[0011] 更に、上記のいずれかに記載の電池の製造方法であって、前記樹脂粒子は、ポリエチレン粒子である電池の製造方法とすると良い。

[0012] 更に、上記のいずれかに記載の電池の製造方法であって、前記樹脂粒子の平均粒径は、 $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ である電池の製造方法とすると良い。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施形態に係るリチウムイオン二次電池の斜視図である。

[図2]実施形態に係るリチウムイオン二次電池の縦断面図である。

[図3]実施形態に係り、正極板と負極板とを互いに重ねた状態を示す、電極体の展開図である。

[図4]実施形態に係り、負極板の斜視図である。

[図5]実施形態に係り、セパレータ層の拡大断面写真である。

[図6]実施形態に係り、図5の写真を図面化したセパレータ層の部分拡大断面図である。

[図7]実施形態に係り、樹脂粒子のDSC曲線である。

[図8]実施形態に係り、負極板の製造過程を示す説明図である。

[図9]実施形態に係り、負極活物質層上にセパレータ層の形成する様子を示す説明図である。

[図10]比較例4に係り、セパレータ層の拡大断面写真である。

[図11]比較例4に係り、図10の写真を図面化したセパレータ層の部分拡大断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しつつ説明する。図1及び図2に、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池100（以下、単に電池100とも言う）を示す。また、図3に、この電池100を構成する捲回型の電極体120を展開した状態を示す。また、図4に負極板131を示す。なお、以下では、電池100の厚み方向BH、幅方向CH、高さ方向DHを、図

1 及び図 2 に示す方向と定めて説明する。また、図 1 及び図 2 における上方を電池 100 の上側、下方を電池 100 の下側として説明する。

[0015] この電池 100 は、ハイブリッド自動車や電気自動車等の車両や、ハンマードリル等の電池使用機器に搭載される角型の密閉型電池である。この電池 100 は、直方体形状の電池ケース 110 と、この電池ケース 110 内に収容された扁平状捲回型の電極体 120 と、電池ケース 110 に支持された正極端子 150 及び負極端子 160 等から構成されている（図 1 及び図 2 参照）。また、電池ケース 110 内には、非水系の電解液 117 が保持されている。

[0016] 電池ケース 110 は、金属（具体的にはアルミニウム）により形成されている。この電池ケース 110 は、上側のみが開口した箱状のケース本体部材 111 と、このケース本体部材 111 の開口 111 h を閉塞する形態で溶接されたケース蓋部材 113 とから構成されている（図 1 及び図 2 参照）。ケース蓋部材 113 のうち、その長手方向（電池 100 の幅方向 CH）の中央付近には、非復帰型の安全弁 113 v が設けられている。また、この安全弁 113 v の近傍には、電解液 117 を電池ケース 110 内に注入する際に用いられる注液孔 113 h が設けられている。この注液孔 113 h は、封止部材 115 で気密に封止されている。

[0017] また、ケース蓋部材 113 のうち、その長手方向（電池 100 の幅方向 CH）の両端近傍には、電池ケース 110 の内部から外部に延出する形態の正極端子（正極端子部材）150 及び負極端子（負極端子部材）160 がそれぞれ固設されている。具体的には、これらの端子 150, 160 は、これらにバスバや圧着端子など電池外の接続端子を締結するためのボルト 153, 163 と共に、樹脂からなる絶縁部材 155, 165 を介して、ケース蓋部材 113 に固設されている。

[0018] 次に、電極体 120 について説明する（図 2 及び図 3 参照）。この電極体 120 は、その軸線（捲回軸）が電池 100 の幅方向 CH と平行となるように横倒しにした状態で、電池ケース 110 内に収容されている（図 2 参照）

。この電極体120は、帯状の正極板121と帯状の負極板131とを互いに重ねて（図3参照）、軸線周りに捲回し、扁平状に圧縮したものである。正極板121の後述する露出部122mの一部は、軸線方向の一方側AC（図3中、上方、図2中、左方）に渦巻き状をなして突出しており、前述した正極端子（正極端子部材）150と接続（溶接）している。また、負極板131の後述する露出部132mは、軸線方向の他方側AD（図3中、下方、図2中、右方）に渦巻き状をなして突出しており、前述した負極端子（負極端子部材）160と接続（溶接）している。

[0019] 正極板121は、芯材として、アルミニウムからなる帯状の正極電極箔122を有する。この正極電極箔122の幅方向の一部（図3中、上方）は、長手方向（図3中、左右方向）に帯状に延びる露出部122mとなっている。一方、この露出部122m以外の部分（図3中、下方）の両主面には、それぞれ長手方向に帯状に延びる正極活物質層（正極合剤層）123が形成されている。この正極活物質層123は、正極活物質粒子と導電材と結着剤とから形成されている。本実施形態では、正極活物質粒子として リチウム・コバルト・ニッケル・マンガン複合酸化物（具体的には $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）の粒子を、導電材としてカーボンブラック（具体的にはアセチレンブラック）を、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用いている。

[0020] 負極板131（図3及び図4参照）は、芯材として、銅からなる帯状の負極電極箔132を有する。この負極電極箔132の幅方向FHの一部（図3中、下方）は、長手方向EH（図3中、左右方向）に帯状に延びる露出部132mとなっている。一方、この露出部132m以外の部分（図3中、上方）の両主面には、それぞれ長手方向EHに帯状に延びる負極活物質層（負極合剤層、活物質層）133が形成されている。更に、これら負極活物質層133の上には、それぞれ長手方向EHに帯状に延びるセパレータ層141が一体的に形成されている。負極活物質層133は、負極活物質粒子135と結着剤と増粘剤とから形成されている。本実施形態では、負極活物質粒子1

35として黒鉛粒子を、結着剤としてスチレンブタジエンゴム（SBR）を、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）を用いている。

[0021] セパレータ層141は、厚み30 μ mの多孔質膜であり、結着剤を含まず、熱可塑性の樹脂粒子143と増粘剤144とから形成されている。即ち、図5の写真及び図6に示すように、隣り合う樹脂粒子143同士が、その表面部143hのみで互いに融合して三次元的に結合し、これら樹脂粒子143同士の間には三次元的に繋がった隙間（空孔）KGが形成されている。このセパレータ層141の空孔率Caは、35.4%である。本実施形態では、熱可塑性の樹脂粒子143として後述するポリエチレン（PE）粒子を、増粘剤144としてカルボキシメチルセルロース（CMC）を用いている。樹脂粒子143と増粘剤144の割合は、重量比で99.7:0.3である。なお、増粘剤（CMC）144は、樹脂粒子143上に付着していると考えられる。

[0022] セパレータ層141の空孔率Ca（%）は、以下の方法で測定する。即ち、セパレータ層141の塗布目付け量（g/cm²）と厚み（ μ m）を実測し、セパレータ層141の密度 ρ_1 （g/cm³）を算出する。そして、この密度 ρ_1 と、樹脂粒子143の材料としての（空孔率0%での）真密度 ρ_2 （g/cm³）とから、下記式により空孔率Ca（%）を算出する。

$$Ca = \{1 - (\rho_1 / \rho_2)\} \times 100$$

[0023] なお、セパレータ層には、一般に結着剤として、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ素樹脂系結着剤や、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ニトリルゴム（NBR）、アクリルゴム（ACM）などのゴム系結着剤が用いられる。しかし、本実施形態のセパレータ層141は、これらの結着剤を含んでいない。

[0024] 次に、樹脂粒子143の詳細を説明する。樹脂粒子143は、PEからなる球状の粒子であり、その平均粒径は、2.5 μ mである。この平均粒径には、レーザ回折・散乱式粒径粒度分布測定法によるD50の値を用いた。ま

た、平均粒径の測定には、日機装株式会社製のマイクロトラックを用いた。

[0025] この樹脂粒子143は、図7に示す示差走査熱量測定(DSC, Differential scanning calorimetry)の曲線から判るように、2つの吸熱ピークP1, P2が現れる熱特性を有する。即ち、DSCにおいて、樹脂粒子143全体が融解する際に示す全体融解熱の第2ピークP2が現れるほか、これよりも低い温度域に、樹脂粒子143の中心部143gまでは融解しないが表面部143hが融解する際に示す表面融解熱の第1ピークP1が現れる。本実施形態の樹脂粒子143では、第1ピークP1のピーク温度 T_b は、62.7°Cである。また、第2ピークP2のピーク温度 T_c は、101.2°Cである。

[0026] なお、DSCの測定装置には、TA Instruments社製: Q100を用い、データ処理には、東レリサーチセンター製: TRC-THADAP-DSCを用いた。測定雰囲気は窒素流(50ml/min)、温度・熱量校正は高純度インジウム($T_m=156.61^\circ\text{C}$ 、 $\Delta H_m=28.71\text{J/g}$)、温度範囲は約-50~250°C、昇温速度は10°C/min、試料量は約5mg、試料容器はアルミニウム製標準試料容器とした。なお、図7においてハッチングで示した領域は、DSCの測定結果について、2つの山状分布を前提としたカーブフィッティングにより得られたものである。

[0027] これらの結果から、この樹脂粒子143は、40.0°C未満の温度では、中心部143gも表面部143hも融解しない。また、40.0~52.7°Cの温度では、少数の樹脂粒子143のみ、その表面部143hが融解する。一方、52.7~72.7°Cの温度では、多くの樹脂粒子143において、中心部143gまでは融解しないが表面部143hが融解すると考えられる。そこで、この52.7~72.7°Cの温度範囲を、「表面融解温度範囲TD」とする。この表面融解温度範囲TDは、前述のピーク温度 T_b (具体的には62.7°C)に対し、 $T_b \pm 10.0^\circ\text{C}$ の範囲である。また、72.7°Cを越える温度では、樹脂粒子143全体が融解する。

[0028] 次に、上記電池100の製造方法について説明する。まず、負極板13

1の製造について説明する(図8参照)。即ち、負極活物質粒子135と結着剤と増粘剤とを溶媒に分散させて、負極ペーストを作成する。具体的には、天然黒鉛(負極活物質)とSBR(結着剤)とCMC(増粘剤)とを混合し、溶媒(具体的には水)で粘度を調整しながらスラリー(負極ペースト)を得る。また別途、銅からなる帯状の負極電極箔132を用意する。

[0029] そして、負極活物質層の塗工工程S1において、負極電極箔132の一方の主面に、ダイコート法により前述の負極ペーストを塗布して、帯状の負極ペースト層を形成する。その後、負極活物質層の加熱乾燥工程S2において、乾燥炉内を通過させながら熱風で負極ペースト層を加熱乾燥させて、負極活物質層133を形成する。同様に、負極電極箔132の反対側の主面にも、負極ペーストを塗布して負極ペースト層を形成し(負極活物質層の塗工工程S1)、これを加熱乾燥させて、負極活物質層133を形成する(負極活物質層の加熱乾燥工程S2)。その後、プレス工程S3において、加圧ロールにより負極活物質層133をプレスし、負極活物質層133を厚み方向に圧縮して、その密度を高める(所定厚みにする)。

[0030] また別途、セパレータ層141を形成するための分散液BS(図9参照)を用意する。即ち、熱可塑性の樹脂粒子143と増粘剤144とを溶媒に分散させて、分散液BSを作成する。具体的には、PE粒子(樹脂粒子)143とCMC(増粘剤)144とを99.7:0.3の重量比で混合し、溶媒(具体的には水)に分散させて、分散液BSを得る。

[0031] そして、セパレータ層の塗工工程S4において、一方の負極活物質層133の上に、分散液BSを塗布して、未乾燥セパレータ層141pを形成する(図9参照)。本実施形態では、グラビア塗工装置200を用いて、分散液BSを負極活物質層133上に塗布する。このグラビア塗工装置200は、グラビアロール201と分散液収容部203とドクターブレード205とを有する。この塗工工程S4では、グラビアロール201を所定速度で回転させて、分散液収容部203内に収容された分散液BSを、グラビアロール201の表面201hに順次付着させる。一方で、グラビアロール201の表

面201hに付着した過剰な分散液BSを、ドクターブレード205によって掻き取る。そして、グラビアロール201の表面201hに残った適量の分散液BSを、巻出口ロール211から巻き出された負極電極箔132の一方の主面側の負極活物質層133の上に順次塗布して、未乾燥セパレータ層141pを形成する。

[0032] 次に、セパレータ層の加熱乾燥工程S5（図8参照）において、未乾燥セパレータ層141pを加熱乾燥させて、セパレータ層141を形成する（図9参照）。この加熱乾燥工程S5は、未乾燥セパレータ層141p及び負極活物質層133が形成された負極電極箔132を、搬送ローラ213, 215, 217の回転によって搬送し、乾燥炉230内を通過させることにより行う。乾燥炉230内には、複数の熱風乾燥装置231が設置されており、各熱風乾燥装置231から、それぞれ温度Ta（具体的には62.0℃）の熱風NFを未乾燥セパレータ層141pに吹き付けて、未乾燥セパレータ層141pを加熱乾燥させ、セパレータ層141を形成する。その後、このセパレータ層141及び負極活物質層133が形成された負極電極箔132を巻取ロール219で巻き取る。

[0033] なお、この温度Ta（具体的には62.0℃）は、樹脂粒子143の中心部143gまでは融解しないが表面部143hは融解する表面融解温度範囲TD（具体的には52.7～72.7℃）内の温度である。この表面融解温度範囲TDは、前述のように、表面融解熱のピーク温度Tb（具体的には62.7℃）に対し $T_b \pm 10.0^\circ\text{C}$ の範囲である。

[0034] 同様に、反対側の負極活物質層133の上にも、前述の分散液BSを塗布して、未乾燥セパレータ層141pを形成する（セパレータ層の塗工工程S4）。その後、この未乾燥セパレータ層141pを加熱乾燥させて、セパレータ層141を形成する（セパレータ層の加熱乾燥工程S5）。これにより、負極板131が形成される（図4参照）。

[0035] また別途、正極板121を製造する。即ち、アルミニウムからなる帯状の正極電極箔122を用意する。そして、この正極電極箔122の一方の主面

に、リチウム・コバルト・ニッケル・マンガン複合酸化物粒子（正極活物質粒子）、アセチレンブラック（導電材）及びP V D F（結着剤）を含む正極ペーストを塗布し乾燥させて、正極活物質層123を形成する。同様に、正極電極箔122の反対側の主面にも、上記の正極ペーストを塗布し乾燥させて、正極活物質層123を形成する。その後、加圧ロールにより正極活物質層123を圧縮して、その密度を高める。これにより、正極板121が形成される（図3参照）。

[0036] 次に、正極板121と負極板131とを互いに重ね（図3参照）、巻き芯を用いて軸線周りに捲回する。その後、これを扁平状に圧縮して電極体120を形成する。また別途、ケース蓋部材113と正極端子部材150と負極端子部材160とボルト153、163とを用意し、これらを射出成形用の金型にセットする。そして、射出成形により絶縁部材155、165を一体的に成形して、ケース蓋部材113に正極端子部材（正極端子）150及び負極端子部材（負極端子）160を固設しておく。

[0037] 次に、正極端子150及び負極端子160を電極体120にそれぞれ接続（溶接）する。その後、ケース本体部材111を用意し、ケース本体部材111内に電極体120を収容すると共に、ケース本体部材111の開口111hをケース蓋部材113で塞ぐ。そして、ケース本体部材111とケース蓋部材113とをレーザ溶接する（図1及び図2参照）。その後、電解液117を注液孔113hから電池ケース110内に注液し、封止部材115で注液孔113hを気密に封止する。その後、この電池100について、初充電やエージング、各種検査を行う。かくして、電池100が完成する。

[0038] （実施例及び比較例）

次いで、実施形態に係る電池100の製造方法の効果を検証するために行った試験の結果について説明する。実施例1として、実施形態に係る製造方法により負極板131を製造した。この製造方法では、前述したように、セパレータ層141の加熱乾燥工程S5における温度T_aが62.0℃である。また、実施例2では、表1に示すように、加熱乾燥工程S5における温度

Taを、実施例1よりも5.0deg低い57.0℃とし、それ以外は実施例1と同様とした。また、実施例3では、加熱乾燥工程S5における温度Taを、実施例1よりも5.0deg高い67.0℃とし、それ以外は実施例1と同様とした。

[0039] 一方、比較例1では加熱乾燥工程S5における温度Taを40.0℃とし、比較例2では温度Taを50.0℃とし、比較例3では温度Taを75.0℃とし、比較例4では温度Taを85.0℃とした。それ以外はそれぞれ実施例1と同様とした。なお、各温度Taは、Kタイプの熱電対を、熱風乾燥装置231の熱風吹出口の近傍に貼り付けて測定した値である。

[0040] [表1]

	温度Ta(第1ピーク温度Tbとの差)(℃)	空孔率(%)	割れ試験		
			巻き芯径1mm	巻き芯径2mm	巻き芯径3mm
実施例1	62.0(-0.7)	35.4	○	○	○
実施例2	57.0(-5.7)	35.2	○	○	○
実施例3	67.0(+4.3)	35.1	○	○	○
比較例1	40.0(-22.7)	35.5	×	×	×
比較例2	50.0(-12.7)	35.8	×	×	○
比較例3	75.0(+12.3)	30.2	○	○	○
比較例4	85.0(+22.3)	27.7	○	○	○

[0041] これら実施例1～3及び比較例1～4に係る各負極板のセパレータ層について、前述した方法により、空孔率Ca(%)をそれぞれ求めた。また、各負極板について、セパレータ層の「割れ試験」を行って、樹脂粒子143同士の結着性を評価した。具体的には、各負極板を、直径1mm、2mmまたは3mmの巻き芯にそれぞれ巻き付けた。そして、セパレータ層の表面状態

を目視で観察して、セパレータ層に割れ（クラック）が生じていないサンプルを良好（表中に「○」で示す）、割れが生じているサンプルを不良（表中に「×」で示す）と判定した。これらの結果を表1に示す。

[0042] まず、セパレータ層の空孔率 C_a について見ると、表1から判るように、比較例3, 4に係る各セパレータ層は、空孔率 C_a が小さかった（27.7～30.2%）。なお、図10及び図11に、比較例4に係るセパレータ層を示す。比較例3, 4に係るセパレータ層で空孔率 C_a が小さくなった理由は、加熱乾燥工程S5を表面融解温度範囲TD（52.7～72.7℃）を越える高い温度 T_a （75.0℃または85.0℃）で行ったために、未乾燥セパレータ層141p中の樹脂粒子143は、その表面部143hが融解するだけでなく、中心部143gまでも融解した。このため、互いに隣り合う樹脂粒子143同士が互いに融合するものが生じた（図10及び図11参照）。その結果、樹脂粒子143同士の隙間（空孔）KGが小さくなって、空孔率 C_a が小さくなったと考えられる。

[0043] これらに対し、実施例1～3及び比較例1, 2に係る各セパレータ層は、比較例3, 4に係る各セパレータ層に比して、空孔率 C_a が大きかった（35.1～35.8%）。実施例1～3に係るセパレータ層で空孔率 C_a が大きくなった理由は、加熱乾燥工程S5を表面融解温度範囲TD（52.7～72.7℃）内の温度 T_a （57.0℃、62.0℃または67.0℃）で行ったため、未乾燥セパレータ層141p中の樹脂粒子143は、その中心部143gまでは融解しないで表面部143hのみが融解した。このため、互いに隣り合う樹脂粒子143同士は、表面部143hのみで互いに融合した。その結果、樹脂粒子143同士の隙間（空孔）KGが大きくなって、空孔率 C_a が大きくなったと考えられる。

[0044] また、比較例1, 2に係るセパレータ層で空孔率 C_a が大きくなった理由は、加熱乾燥工程S5を表面融解温度範囲TD（52.7～72.7℃）よりも低い温度 T_a （40.0℃または50.0℃）で行ったため、未乾燥セパレータ層141p中の樹脂粒子143は、その表面部143hについても

殆ど融解せず、樹脂粒子 1 4 3 同士が互いに融合しなかった。このため、樹脂粒子 1 4 3 同士の間隙（空孔）K G が大きく、空孔率 C a が大きくなったと考えられる。

[0045] 次に、「割れ試験」の結果について見ると、表 1 から判るように、比較例 1, 2 に係る負極板では、セパレータ層に割れが生じた。この割れが生じた理由は、加熱乾燥工程 S 5 を表面融解温度範囲 T D (5 2. 7 ~ 7 2. 7 ° C) よりも低い温度 T a (4 0. 0 ° C または 5 0. 0 ° C) で行ったため、未乾燥セパレータ層 1 4 1 p 中の樹脂粒子 1 4 3 の表面部 1 4 3 h が殆ど融解せず、隣り合う樹脂粒子 1 4 3 同士が互いに十分に融合できなかった。このため、樹脂粒子 1 4 3 同士の結着力が弱く、負極板を巻き芯に巻き付けた際の応力で樹脂粒子 1 4 3 同士が離間して、セパレータ層に割れが生じたと考えられる。

[0046] これに対し、実施例 1 ~ 3 及び比較例 3, 4 に係る負極板では、セパレータ層に割れが生じなかった。この割れが生じなかった理由は、加熱乾燥工程 S 5 を表面融解温度範囲 T D (5 2. 7 ~ 7 2. 7 ° C) 内の温度 T a (実施例 1 ~ 3) 、または、これよりも高い温度 T a (比較例 3, 4) で行ったため、未乾燥セパレータ層 1 4 1 p 中の樹脂粒子 1 4 3 が少なくとも表面部 1 4 3 h で融解して、隣り合う樹脂粒子 1 4 3 同士が互いに融合した。このため、樹脂粒子 1 4 3 同士の結着力が強く、負極板を巻き芯に巻き付けた際に応力が生じても樹脂粒子 1 4 3 同士が離間せず、セパレータ層に割れが生じなかったと考えられる。

[0047] これら結果から、加熱乾燥工程 S 5 を表面融解温度範囲 T D (5 2. 7 ~ 7 2. 7 ° C) 内の範囲内で行うのが良く、特に、表面融解熱のピーク温度 T b (具体的には 6 2. 7 ° C) に対し T b ± 7. 0 ° C の範囲内で行うのが良いことが判る。

[0048] 以上で説明したように、電池 1 0 0 の製造方法では、樹脂粒子 1 4 3 の中心部 1 4 3 g までは融解しないが表面部 1 4 3 h は融解する表面融解温度範囲 T D (表面融解熱のピーク温度 T b に対し T b ± 1 0. 0 ° C の範囲) 内の

温度 T_a で、未乾燥セパレータ層 141p を加熱乾燥させて、セパレータ層 141 を形成する。これにより、樹脂粒子 143 の表面部 143h のみが融解して、樹脂粒子 143 同士が表面部 143h のみで互いに融合するので、樹脂粒子 143 同士が強固に結着すると共に、樹脂粒子 143 同士の間に三次元的に繋がった隙間（空孔）KG を有するセパレータ層 141 を形成できる。従って、樹脂粒子 143 同士の結着を強固にしながらも、セパレータ層 141 に含まれる結着剤を無くすことができ、電池内部抵抗の小さい電池 100 を製造できる。

[0049] 更に、加熱乾燥工程における温度 T_a を、表面融解熱のピーク温度 T_b に対し $T_b \pm 7.0^\circ\text{C}$ の範囲内とする。これにより、適切に樹脂粒子 143 の表面部 143h を溶かすことができる上、樹脂粒子 143 同士の融合が進む過ぎてセパレータ層 141 の空孔率 C_a が小さくなるのを効果的に抑制できる。従って、樹脂粒子 143 同士の結着が強固であると共に、空孔率 C_a の大きなセパレータ層 141 を容易に形成できる。

[0050] また、分散液 BS に、樹脂粒子 143 同士の間に介在して樹脂粒子 143 同士を結着させる結着剤を含めないことで、負極活物質粒子 135 が結着剤で被覆されることが無く、電池内部抵抗の特に小さい電池 100 を製造できる。また、樹脂粒子 143 を PE 粒子とすることで、電解液 117 に対する耐性が良好なセパレータ層 141 を形成できる。また、PE 粒子は、融点が低いので扱い易い。また、平均粒径が $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の樹脂粒子 143 を用いることで、樹脂粒子 143 同士の隙間（空孔）KG を適切な大きさに形成できる。

[0051] 以上において、本発明を実施形態に即して説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、適宜変更して適用できることは言うまでもない。例えば、実施形態では、負極板 131 の形成に本発明を適用したが、正極板 121 の形成に本発明を適用してもよい。

[0052] また、実施形態では、加熱乾燥工程 S5 における未乾燥セパレータ層 14

1 pの加熱乾燥を、熱風NFを未乾燥セパレータ層141pを吹き付けることにより行ったが、これに限定されない。例えば、IRヒータやIHヒータ等により未乾燥セパレータ層141pを加熱乾燥させてもよい。

[0053] また、実施形態では、セパレータ層141を構成する熱可塑性の樹脂粒子143として、PE粒子を例示したが、これに限定されない。熱可塑性の樹脂粒子の材質としては、例えば、ポリエチレン共重合体、ポリプロピレン（PP）、ポリプロピレン共重合体、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリスチレン（PS）、ポリ酢酸ビニル（PVAc）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂（ABS樹脂）、アクリロニトリルスチレン樹脂（AS樹脂）、アクリル樹脂（PMMA）、ポリアミド（PA）、ポリアセタール（POM）、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリフェニレンスルファイド（PPS）、熱可塑性ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）などが挙げられる。

[0054] 中でも、ポリエチレン、ポリエチレン共重合体、ポリプロピレン、ポリプロピレン共重合体などのポリオレフィン樹脂が特に好ましい。ポリオレフィン樹脂は、セパレータ層を構成する材質として好適な融点を有するからである。即ち、何らかの原因で、電池の温度が電池作動上の上限温度（電解液が変質し始める温度、例えば60℃）よりも高くなったときに、セパレータ層が速やかに溶解して自身の隙間（空孔）を塞ぐことで、適切に電池をシャットダウンさせる（電池反応を止める）ことができるからである。

[0055] また、実施形態では、セパレータ層141を形成するための分散液BSに加える増粘剤144として、CMCを例示したが、これに限定されない。増粘剤としては、例えば、メチルセルロース（MC）、ポリビニルアルコール（PVA）などの水溶性ポリマーが挙げられる。

符号の説明

[0056] 100 リチウムイオン二次電池（電池）
120 電極体

- 1 2 1 正極板
- 1 3 1 負極板（電極板）
- 1 3 2 負極電極箔
- 1 3 3 負極活物質層（負極合剤層，活物質層）
- 1 4 1 セパレータ層
- 1 4 1 p 未乾燥セパレータ層
- 1 4 3 樹脂粒子
- 1 4 3 h 表面部
- 1 4 3 g 中心部
- 1 4 4 増粘剤
- B S 分散液
- K G 隙間（空孔）
- N F 熱風
- P 1 第1ピーク
- P 2 第2ピーク

請求の範囲

[請求項1]

活物質粒子からなる活物質層と、
前記活物質層上に一体的に形成され、熱可塑性の樹脂粒子からなるセパレータ層と、を有する電極板を備える電池の製造方法であって、
前記活物質層上に、前記樹脂粒子を分散させた分散液を塗布して、未乾燥セパレータ層を形成する塗工工程と、
前記未乾燥セパレータ層を加熱乾燥させて、前記セパレータ層を形成する加熱乾燥工程と、を備え、
前記加熱乾燥工程は、
前記樹脂粒子の中心部までは融解しないが表面部は融解する表面融解温度範囲内の温度で、前記未乾燥セパレータ層を加熱乾燥させる工程である電池の製造方法。

[請求項2]

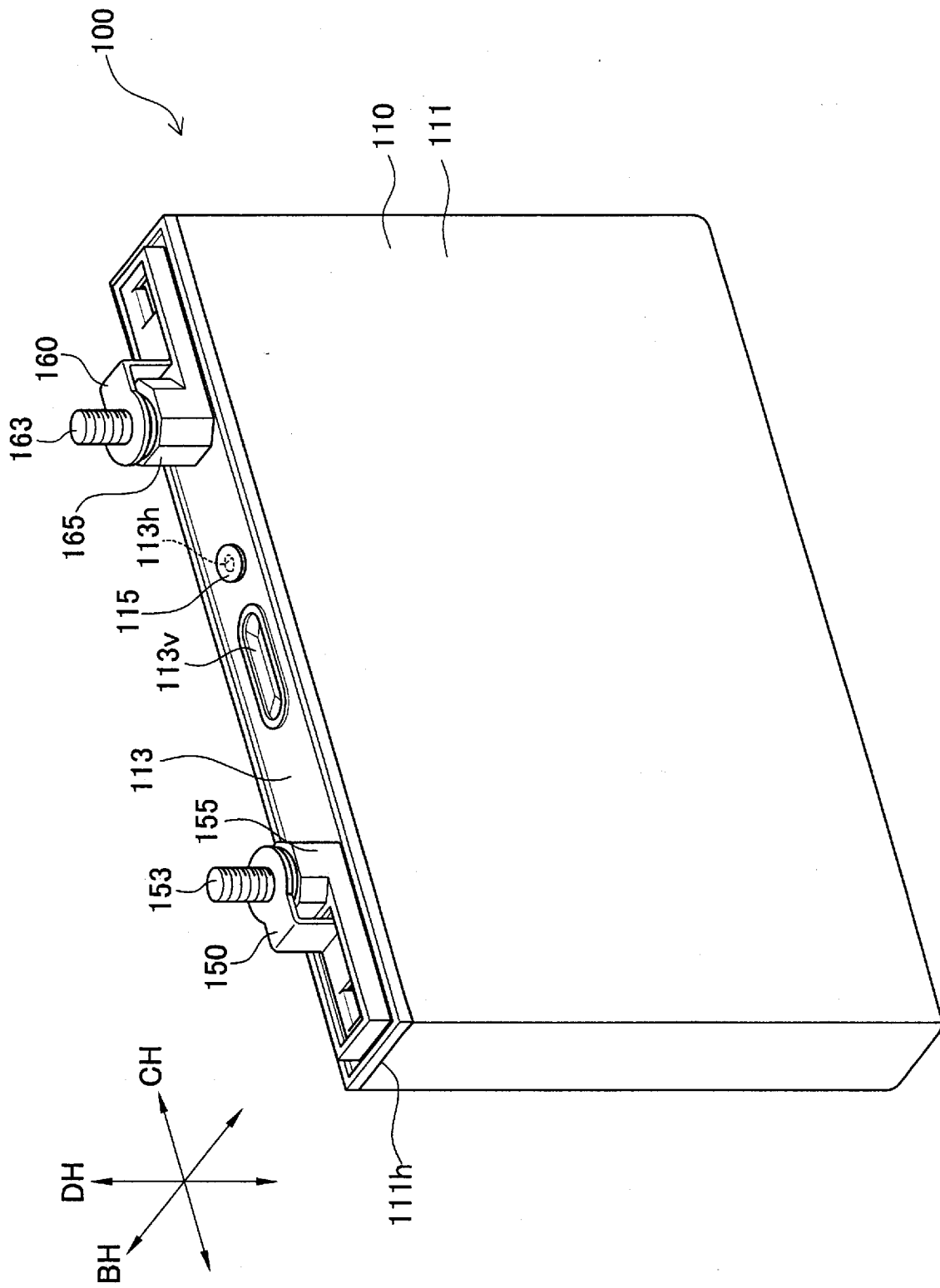
請求項1に記載の電池の製造方法であって、
前記樹脂粒子は、
示差走査熱量測定において、前記樹脂粒子全体が融解する際に示す全体融解熱のピークのほか、これよりも低い温度域に、前記樹脂粒子の前記中心部までは融解しないが前記表面部が融解する際に示す表面融解熱のピークが現れる熱特性を有し、
前記表面融解温度範囲は、前記表面融解熱のピーク温度に対し $\pm 10.0^{\circ}\text{C}$ の範囲である電池の製造方法。

[請求項3]

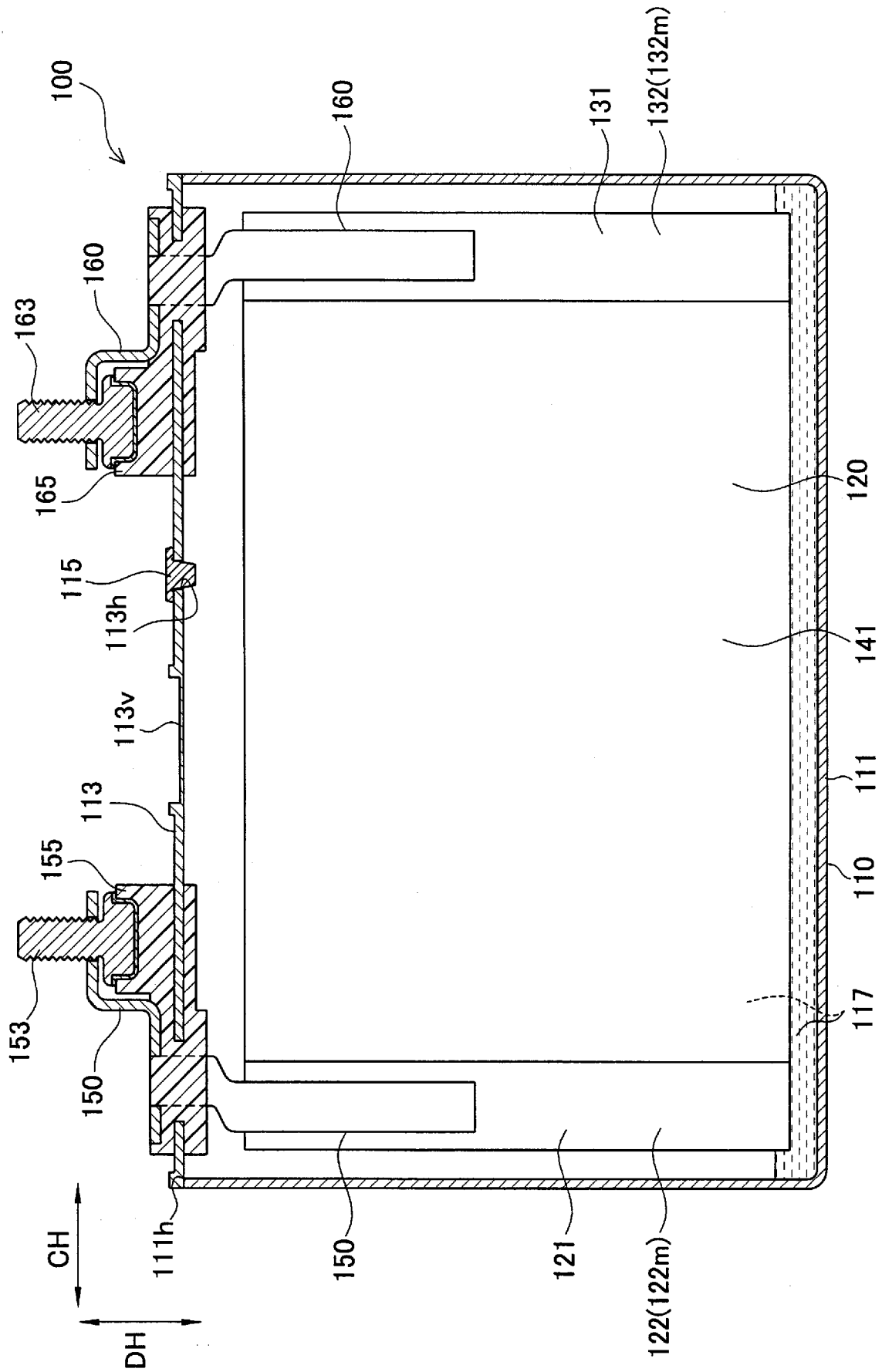
請求項2に記載の電池の製造方法であって、
前記加熱乾燥工程において前記未乾燥セパレータ層を加熱乾燥させる前記温度は、前記ピーク温度に対し $\pm 7.0^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度である電池の製造方法。

- [請求項4] 請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の電池の製造方法であって、
- 前記分散液は、前記樹脂粒子同士の間介在して前記樹脂粒子同士を結着させる結着剤を含まない結着剤無し分散液である電池の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の電池の製造方法であって、
- 前記樹脂粒子は、ポリエチレン粒子である電池の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の電池の製造方法であって、
- 前記樹脂粒子の平均粒径は、 $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ である電池の製造方法。

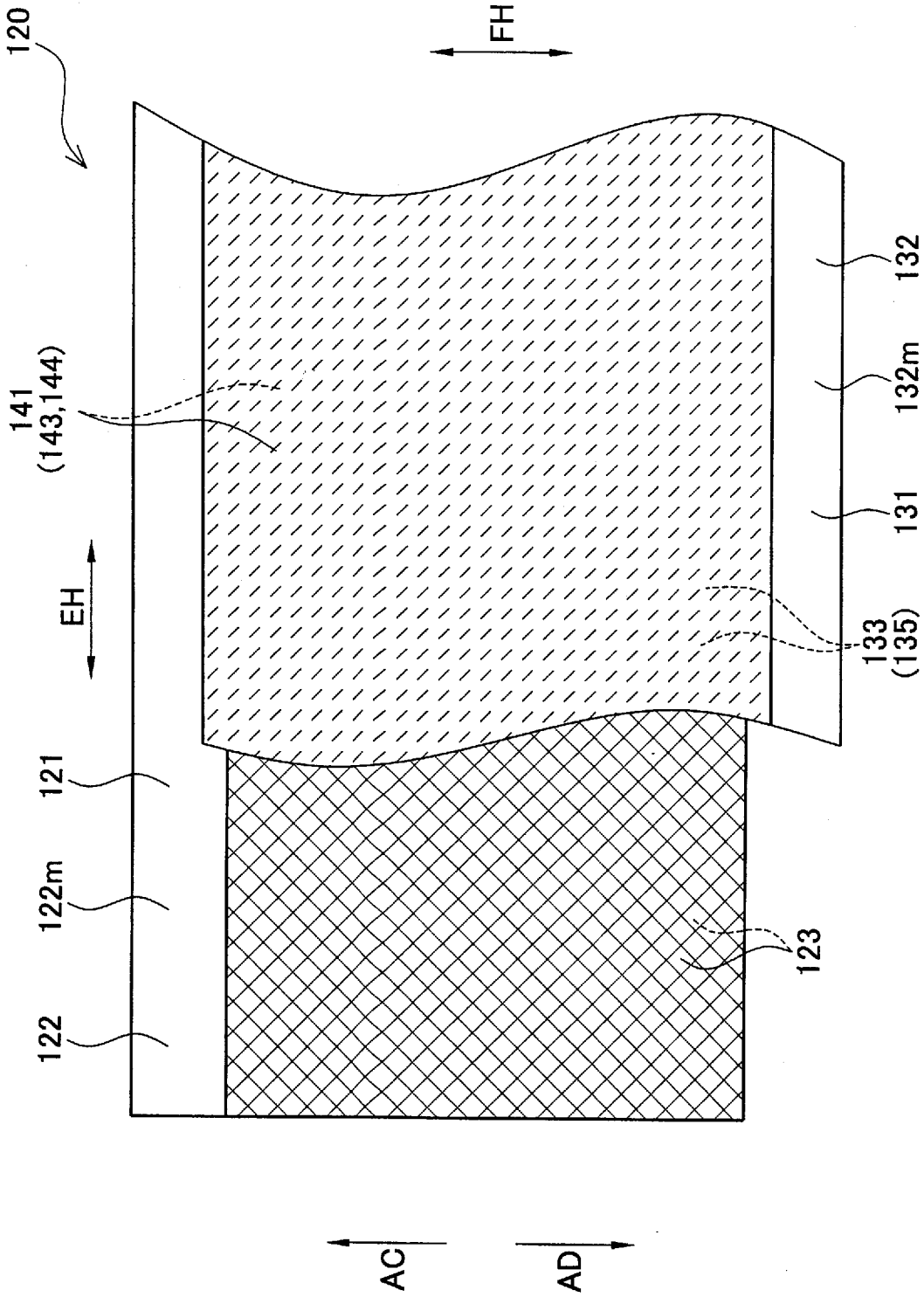
[図1]



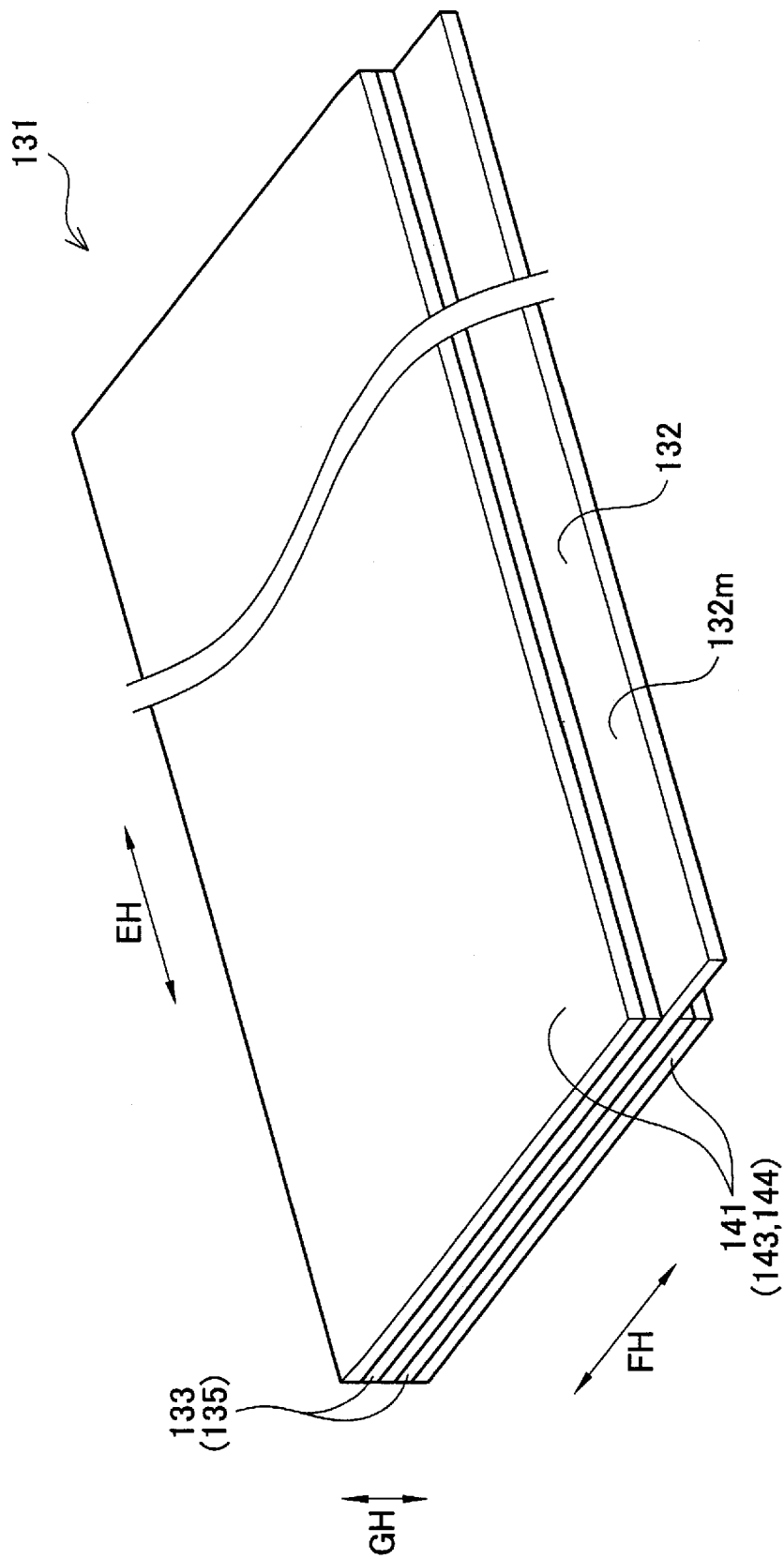
[図2]



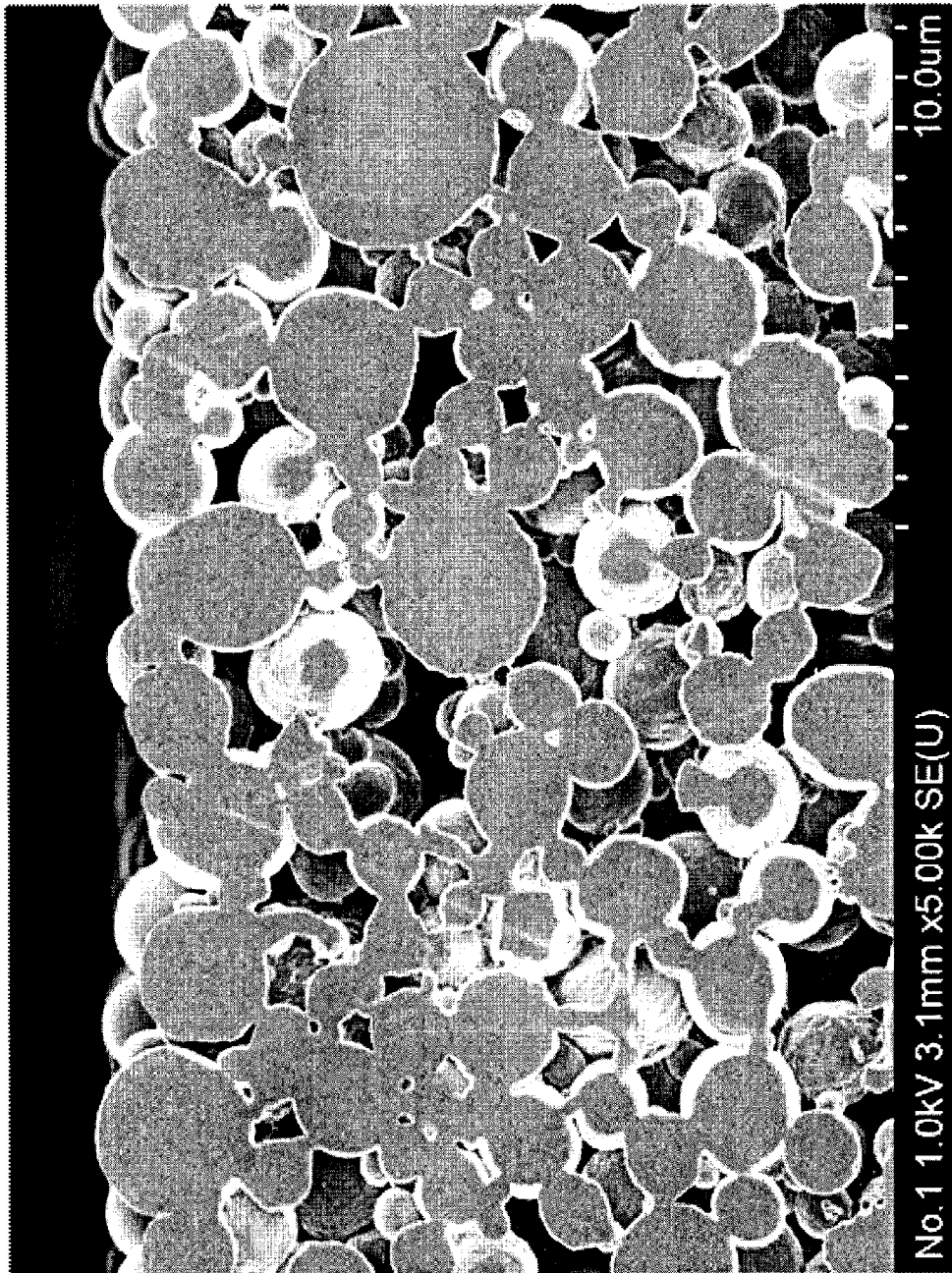
[図3]



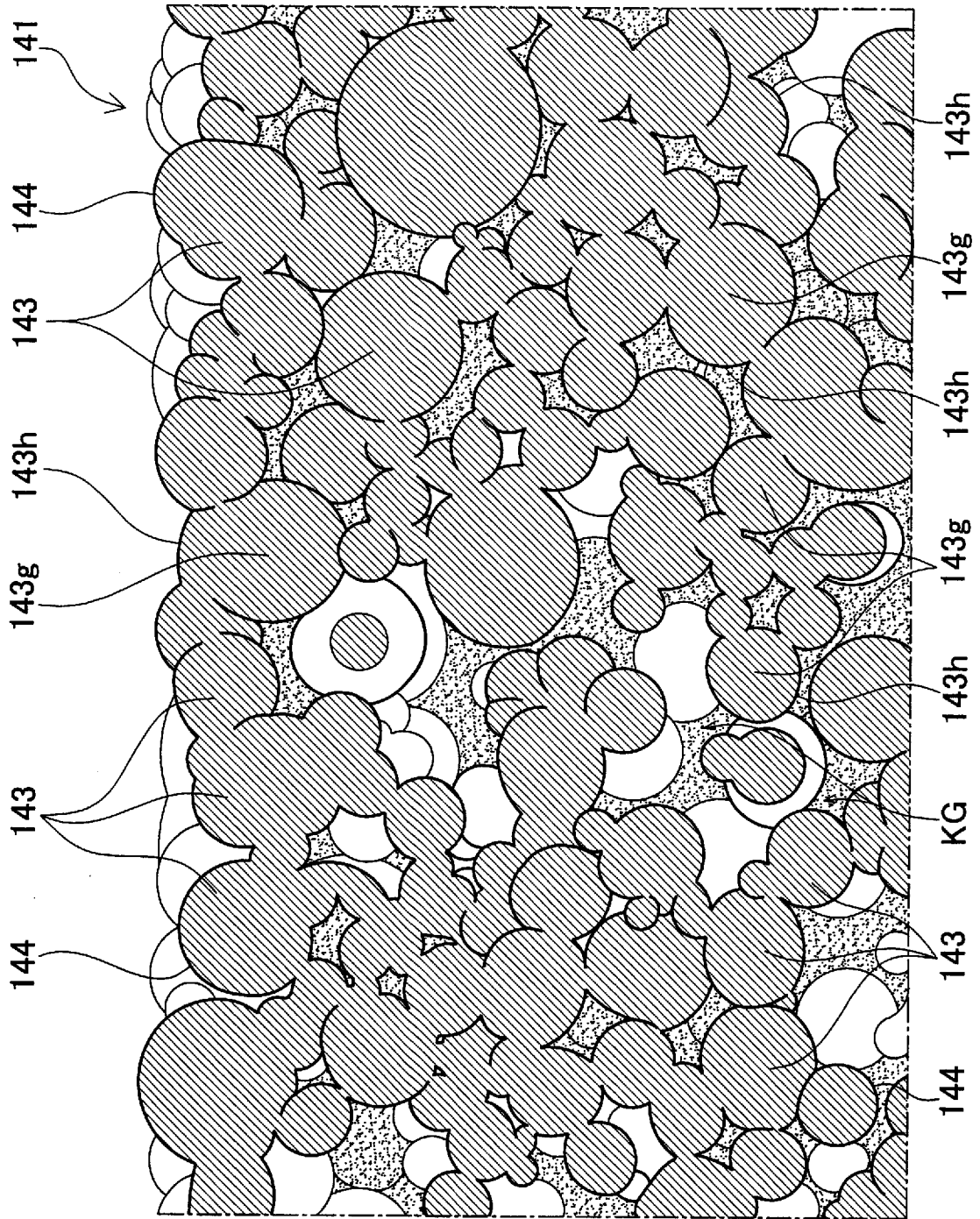
[図4]



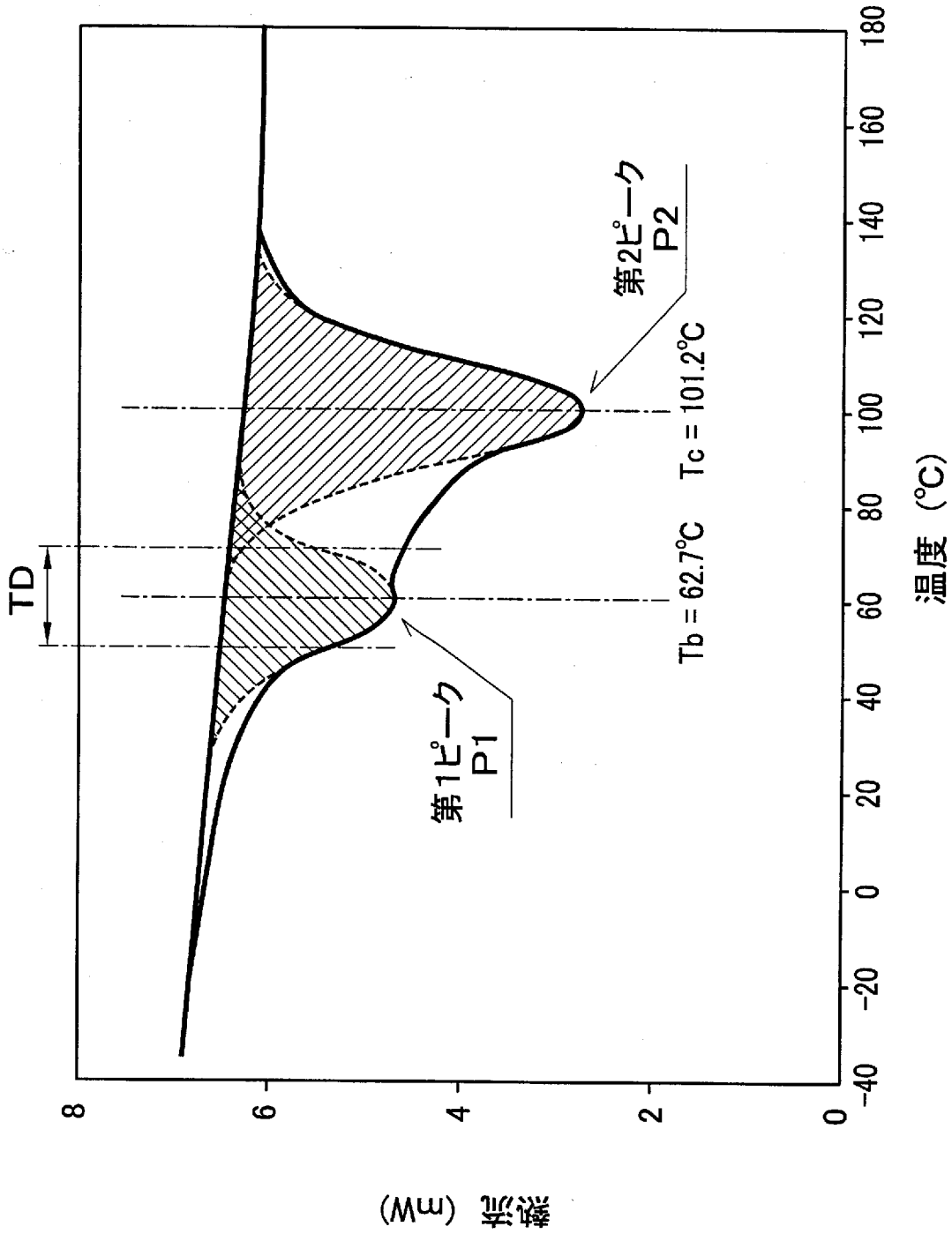
[図5]



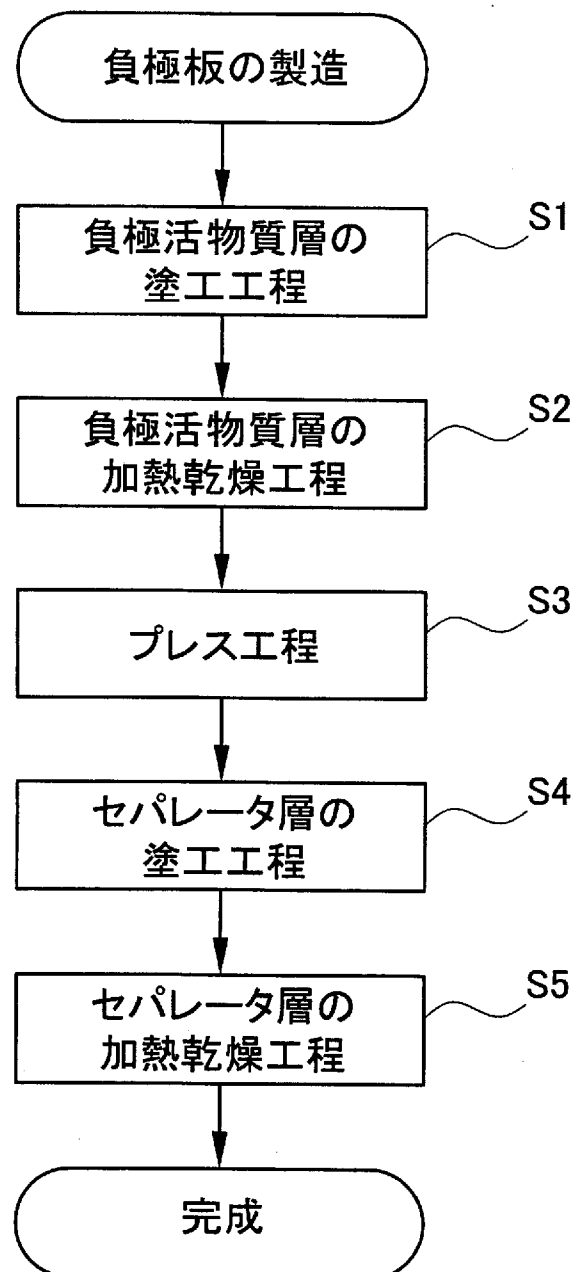
[図6]



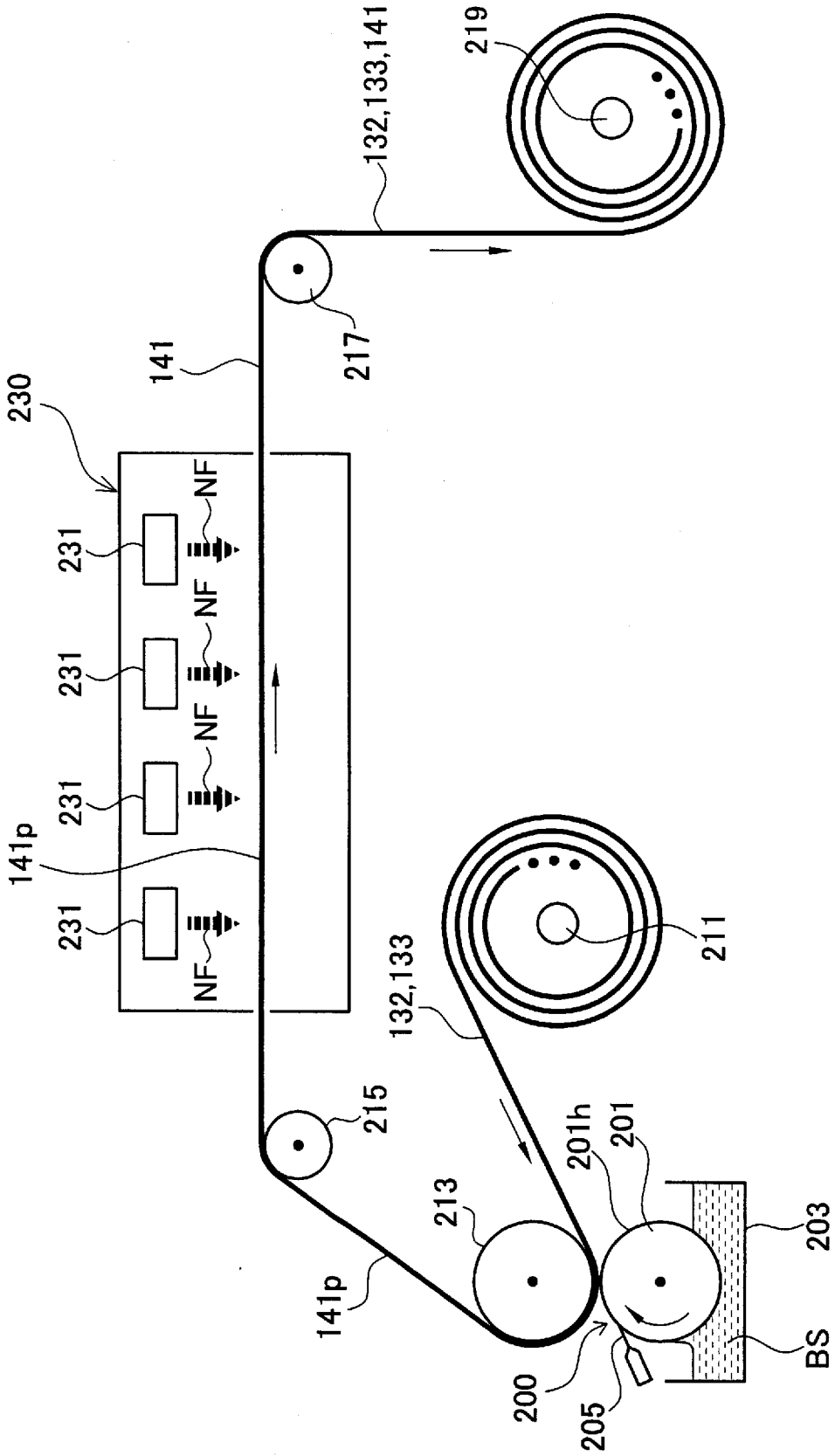
[図7]



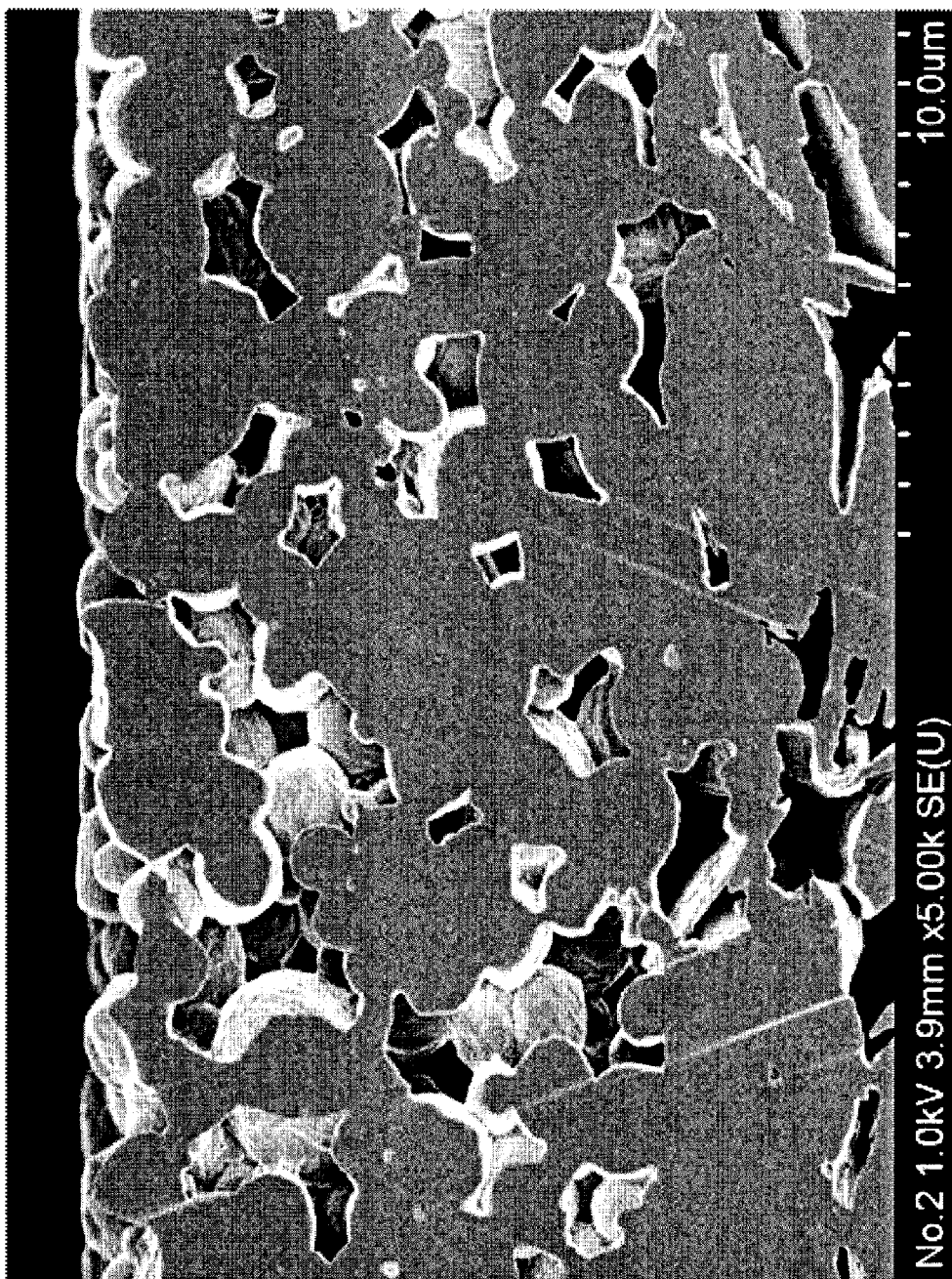
[図8]



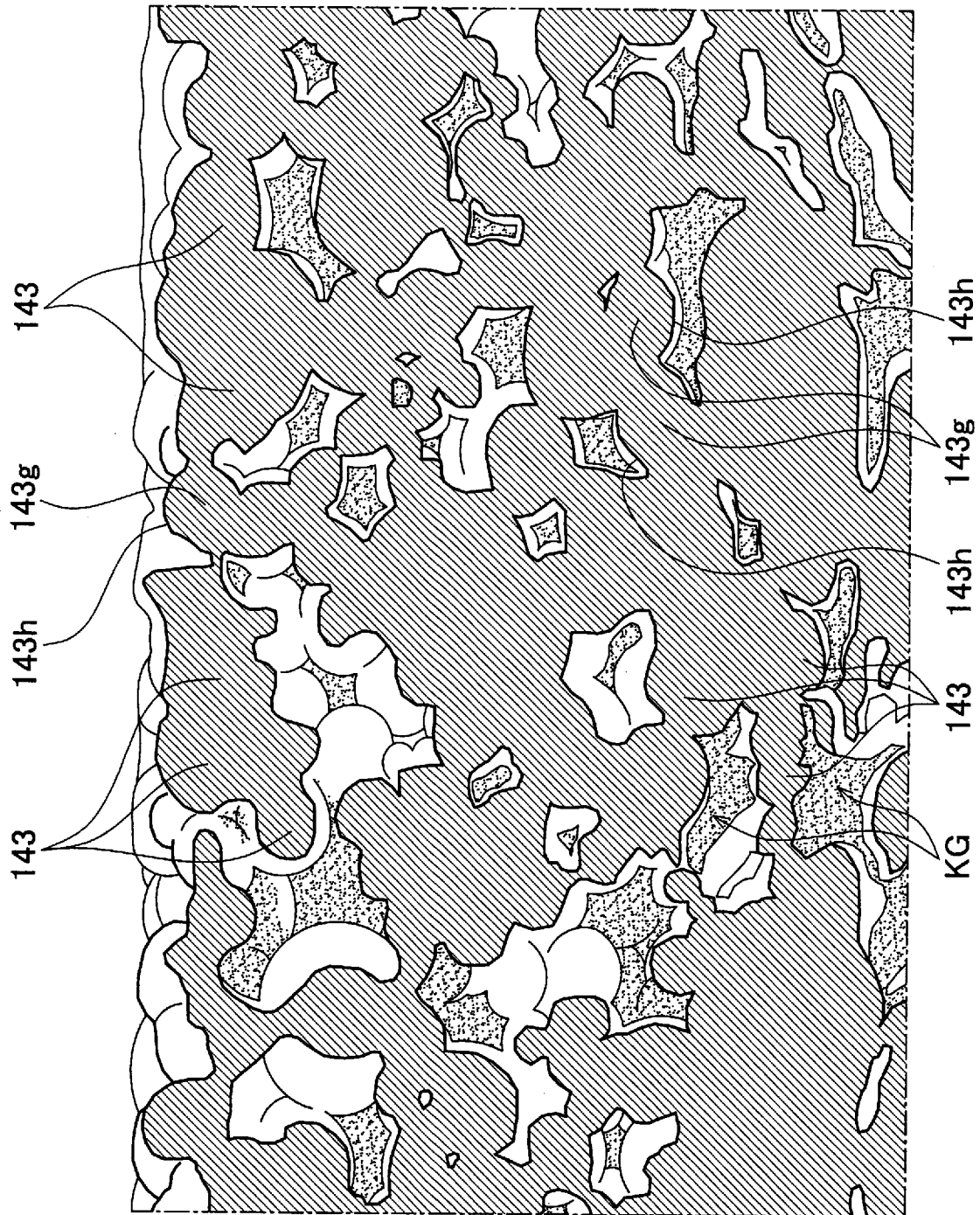
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01) i, H01M4/139(2010.01) i, H01M10/058(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)

H01M2/16, H01M4/139, H01M10/058

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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 2001-351616 A (Toyota Motor Corp.), 21 December 2001 (21.12.2001), claim 5; paragraphs [0018], [0019] (Family: none)	1-6
A	JP 2000-149906 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 May 2000 (30.05.2000), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 4-292856 A (Nippon Muki Co., Ltd.), 16 October 1992 (16.10.1992), paragraph [0015] (Family: none)	1-6



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
13 August, 2012 (13.08.12)Date of mailing of the international search report
21 August, 2012 (21.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M10/058(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 (IPC))
 Int.Cl. H01M2/16, H01M4/139, H01M10/058

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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
A	JP 2001-351616 A (トヨタ自動車株式会社) 2001.12.21, 請求項5、 【0018】、【0019】等 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-149906 A (三菱化学株式会社) 2000.05.30, 全文 (ファミ リーなし)	1-6
A	JP 4-292856 A (日本無機株式会社) 1992.10.16, 【0015】等 (フ ファミリーなし)	1-6

☐ 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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日
 13.08.2012

国際調査報告の発送日
 21.08.2012

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 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)	4 X	3 1 2 2
井上 能宏		
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		