

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5145693号
(P5145693)

(45) 発行日 平成25年2月20日 (2013. 2. 20)

(24) 登録日 平成24年12月7日 (2012. 12. 7)

(51) Int. Cl.

F 1

HO 1 M 10/0587 (2010. 01)

HO 1 M 10/00 1 1 8

HO 1 M 4/139 (2010. 01)

HO 1 M 4/02 1 0 8

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-297391 (P2006-297391)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成18年11月1日 (2006. 11. 1)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2008-117549 (P2008-117549A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成20年5月22日 (2008. 5. 22)	(74) 代理人	100109667
審査請求日	平成21年10月28日 (2009. 10. 28)		弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(74) 代理人	100120156
			弁理士 藤井 兼太郎
		(72) 発明者	武澤 秀治
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		(72) 発明者	本田 和義
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導体からなるシート状の負極芯材と、前記負極芯材の両面上に形成された負極活物質層と、前記負極芯材の端部に設けられ、前記負極活物質層から露出した芯材露出部と、前記芯材露出部の少なくとも1箇所に設けられた金属リチウムとを有する負極と、

前記負極に対向して設けられた正極と、

非水電解質と、

前記負極と前記正極との間に介在し、前記非水電解質が含浸されたセパレータと、を備え、

前記負極と前記正極と前記セパレータとが捲回されて電極群が構成され、前記芯材露出部は前記電極群の最外周部に設けられた非水電解質二次電池。

10

【請求項2】

前記金属リチウムに前記負極における前記金属リチウム以外の位置との接合痕がある請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記金属リチウムは、前記電極群の捲回方向において前記芯材露出部の異なる2箇所に設けられた請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記金属リチウムが前記負極活物質層の近傍に設けられた請求項1記載の非水電解質二次電池。

20

【請求項 5】

前記金属リチウムが前記芯材露出部の巻き終端に設けられた請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

導体からなるシート状の負極芯材と、前記負極芯材の両面上に形成された負極活物質層と、前記負極芯材の端部に設けられ、前記負極活物質層から露出した芯材露出部とを有する負極を作製する A ステップと、
前記芯材露出部の少なくとも一部に金属リチウムを析出または堆積する B ステップと、
前記 B ステップの後に、前記芯材露出部を最外周として前記負極を、セパレータを介在させて正極と捲回し電極群を作製する C ステップと、を備え、
前記 C ステップにおいて前記金属リチウムによって前記負極の 2 箇所を固定する非水電解質二次電池の製造方法。

10

【請求項 7】

前記 B ステップにおいて前記金属リチウムを前記負極活物質層の近傍に設ける請求項 6 記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 8】

前記 B ステップにおいて前記金属リチウムを前記芯材露出部の巻き終端に設ける請求項 6 記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 9】

前記 B ステップにおいて前記金属リチウムを前記電極群の捲回方向において前記芯材露出部の異なる 2 箇所に設ける請求項 6 記載の非水電解質二次電池の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、負極と正極とをセパレータを介して捲回して構成する電極群を有する非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれて、小型・軽量で、かつ高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池への期待は高まりつつある。現在、黒鉛などの炭素材料が非水電解質二次電池の負極活物質として実用化されている。さらに非水電解質二次電池を高エネルギー密度化するために、リチウムとの合金化反応を利用したケイ素 (Si)、スズ (Sn)、ゲルマニウム (Ge) やこれらの酸化物および合金などの高容量の負極活物質が検討されている。非水電解質二次電池は、高容量かつ高出力を実現するため、正極と負極とをセパレータを介して捲回して電極群を作製する。なぜなら、高容量のために活物質の充填量を多くする一方で、高出力のために反応面積を大きくすることが望ましいからである。この電極群をケースに挿入する際に電極群がほどけないように、製造工程では電極群の最外周をテープで固定するのが一般的である (例えば、特許文献 1)。

30

【特許文献 1】特開平 7-153488 号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら上記のような負極活物質は、充放電に伴い体積が変化する。特に Si などの高容量密度な活物質ではその現象が顕著である。また正極も同様に充放電に伴い膨張、収縮する。充放電サイクルに伴いこのような膨張、収縮が繰り返されると、電極群の内部で電極 (負極、正極) が変形 (以下、「挫屈」とよぶ) することがある。これは電極群の最外周がテープで固定された状態で電極が膨張することに起因する。

【0004】

このように電極が挫屈すると正・負極間の距離が離れた箇所が生じ、充放電反応が不均一になる。その結果、充放電サイクル特性が低下する。

50

【0005】

本発明は、上記の課題を解決するものであり、電池の製造工程において電極群のほどけを防止し、かつ充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を実現することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために本発明では、電極群の最外周に相当する部分に芯材露出部を有する負極を用い、この芯材露出部に金属リチウムを析出または堆積し、この金属リチウムと芯材露出部の他の部分あるいは金属リチウム同士を接合させることによって負極の2箇所を固定する。すなわちテープを使わずに電極群を固定することができる。そのため電池の製造工程において電極群がほどけない。この電極群を用いて電池を構成すると、充放電に伴う電極の体積変化によって金属リチウムによる接合がはずれ、結果として芯材露出部の少なくとも1箇所に金属リチウムが残留する。このように電極群をケースに挿入するためのクリアランスが電極の体積膨張の緩和空間として利用できるため充放電サイクルの進行による電極の挫屈を抑制することができる。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明の非水電解質二次電池とその製造方法を用いれば、生産性を維持しながら充放電特性の良好な非水電解質二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0008】

本発明の第1の発明は、負極と正極とセパレータとが捲回されて電極群が構成され少なくともセパレータに非水電解質が含浸された非水電解質二次電池である。負極は、導体からなるシート状の負極芯材と、負極芯材の両面上に形成された負極活物質層と、負極芯材の端部に設けられ負極活物質層から露出した芯材露出部と、芯材露出部の少なくとも1箇所に設けられた金属リチウムとを有する。そして芯材露出部は電極群の最外周部に設けられている。この構成は、金属リチウムによって電極群がほどけないように固定して電池を作製した後、金属リチウムによる接合がはずれ、結果として芯材露出部の少なくとも1箇所に金属リチウムが残留したものである。この構成では電極群をケースに挿入するためのクリアランスを電極の膨張緩和空間として利用できるため充放電サイクルの進行による電極の挫屈を抑制することができる。

30

【0009】

本発明の第2の発明は、第1の発明において、金属リチウムに負極における金属リチウム以外の位置との接合痕がある非水電解質二次電池である。このように金属リチウムに接合痕が残っていることから電極群構成時には金属リチウムが確実に電極群を固定していることがわかる。また充放電に伴い金属リチウムによる接合がはずれることにより電極の挫屈が抑制される。

【0010】

本発明の第3の発明は、第1の発明において、電極群の捲回方向において芯材露出部の異なる2箇所に金属リチウムが設けられた非水電解質二次電池である。このように2箇所に設けられた金属リチウム同士が接合することにより、銅などの金属からなる負極芯材と金属リチウムよりもやや強固に接合し、電極群の形状が確実に保持される。

40

【0011】

本発明の第4の発明は、第1の発明において、金属リチウムが負極活物質層の近傍に設けられた非水電解質二次電池である。高容量密度を有する負極活物質を用いた場合、大きな不可逆容量を補うため電極群構成前に負極に金属リチウムを析出または堆積させる必要がある。このとき負極活物質層から芯材露出部にかけて金属リチウムを析出または堆積させることにより同時に本発明の構成を得ることができる。

【0012】

本発明の第5の発明は、第1の発明において、金属リチウムが芯材露出部の巻き終端に

50

設けられた非水電解質二次電池である。このように芯材露出部の巻き終端に金属リチウムを設けることにより電極群の巻き精度に関わらず、確実に負極と巻き終端とを接合することができる。

【0013】

本発明の第6の発明は、電極群の最外周に相当する部分に芯材露出部を有する負極を用い、この芯材露出部に金属リチウムを析出または堆積し、この金属リチウムによって負極の2箇所を固定する非水電解質二次電池の製造方法である。この方法により、金属リチウムによって電極群がほどけないように固定して電池を作製する。その後、金属リチウムによる接合がはずれることによりケースに挿入するためのクリアランスを電極の膨張緩和空間として利用できる。そのため充放電サイクルの進行による電極の挫屈を抑制することができる。

10

【0014】

本発明の第7の発明は、第6の発明において、金属リチウムを負極活物質層の近傍に設ける非水電解質二次電池の製造方法である。高容量密度を有する負極活物質を用いた場合、大きな不可逆容量を補うため電極群構成前に負極に金属リチウムを析出または堆積させる必要がある。このとき負極活物質層から芯材露出部にかけて金属リチウムを析出または堆積させることにより同時に本発明の構成を得ることができる。

【0015】

本発明の第8の発明は、第6の発明において、金属リチウムを芯材露出部の巻き終端に設ける非水電解質二次電池の製造方法である。このように芯材露出部の巻き終端に金属リチウムを設けることにより電極群の巻き精度に関わらず、確実に負極と巻き終端とを接合することができる。

20

【0016】

本発明の第9の発明は、第6の発明において、金属リチウムを電極群の捲回方向において芯材露出部の異なる2箇所に設ける非水電解質二次電池の製造方法である。このように2箇所に設けられた金属リチウム同士が接合することにより、銅などの金属からなる負極芯材と金属リチウムよりもやや強固に接合し、電極群の形状が確実に保持される。

【0017】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、本発明は、本明細書に記載された基本的な特徴に基づく限り、以下に記載の内容に限定されるものではない。

30

【0018】

(実施の形態)

図1は本発明の実施の形態による非水電解質二次電池の断面図である。この電池の発電要素である電極群は、長尺で薄い負極1と同じく長尺で薄い正極2とをセパレータ3を介して捲回して構成されている。ケース4はこのように構成された電極群と、電極群に含浸された非水電解質(図示せず)とを収容している。封口板5はケース4の開口部を封口している。ケース4には負極1のリード1Cが接続され、負極端子を兼ねている。封口板5のケース4と絶縁された金属部分に正極2のリード2Cが接続され、正極端子を構成している。

40

【0019】

図2は本発明の実施の形態による非水電解質二次電池の負極1の最外周に相当する部分の捲回前の断面図である。負極1はシート状の導体からなる負極芯材12とその両側の表面に設けられた負極活物質層11とを有する。また端部には負極活物質層11から露出した芯材露出部13が設けられている。芯材露出部13における巻き終端位置13Aには金属リチウム14Aが電析または蒸着などの気相法により設けられている。金属リチウム14Aの厚さは5 μ m~20 μ m程度である。

【0020】

負極活物質層11は少なくともリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な活物質を含む。この活物質としては、グラファイトや非晶質カーボンのような炭素材料を用いることができ

50

る。あるいはケイ素（Si）やスズ（Sn）などのように正極活物質材料よりも卑な電位でリチウムイオンを大量に吸蔵・放出可能な材料を用いることができる。このような材料であれば、単体、合金、化合物、固溶体および含ケイ素材料や含スズ材料を含む複合活物質のいずれであっても、本発明の効果を発揮させることは可能である。特に含ケイ素材料は容量密度が大きく安価であるため好ましい。すなわち、含ケイ素材料として、Si、 SiO_x （ $0.05 < x < 1.95$ ）、またはこれらのいずれかにB、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、N、Snからなる群から選択される少なくとも1つ以上の元素でSiの一部を置換した合金や化合物、または固溶体などを用いることができる。含スズ材料としては Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 、 SnO_x （ $0 < x < 2$ ）、 SnO_2 、 SnSiO_3 、 LiSnO などを適用できる。

10

【0021】

これらの材料は単独で負極活物質を構成してもよく、また複数種の材料により構成してもよい。上記複数種の材料により負極活物質を構成する例として、Siと酸素と窒素とを含む化合物やSiと酸素とを含み、Siと酸素との構成比率が異なる複数の化合物の複合物などが挙げられる。この中でも SiO_x （ $0.3 \leq x \leq 1.3$ ）は、放電容量密度が大きく、かつ充電時の膨張率がSi単体より小さいため好ましい。

【0022】

負極活物質層11はさらに結着剤を含んでもよい。結着剤としては、例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、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが使用可能である。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエンより選択された2種以上の材料の共重合体を用いることができる。

20

30

【0023】

また、必要に応じて鱗片状黒鉛などの天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅やニッケルなどの金属粉末類、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などの導電剤を負極活物質層11に混入させてもよい。特に、繊維状の炭素材料を負極活物質の粒子に付着させ、負極活物質の粒子同士の導電ネットワークを形成することがさらに好ましい。

【0024】

40

負極芯材12やケース4の材料には、ステンレス鋼、ニッケル（Ni）、銅、チタンなどの金属箔、炭素や導電性樹脂の薄膜などが利用可能である。さらに、カーボン、Ni、チタンなどで表面処理を施してもよい。

【0025】

正極2は芯材と正極活物質を含む正極活物質層とを有し、正極芯材にはリード2Cが取り付けられている。リード2Cの他端は正極端子を兼ねるケース4に接続されている。なお正極芯材の両面に正極活物質層が形成されている。

【0026】

正極活物質層は LiCoO_2 や LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、またはこれらの混合あるいは複合化合物などの含リチウム複合酸化物を正極活物質として含む。特に Li_xM_y

50

$N_{1-y}O_2$ (式中、MおよびNは、Co、Ni、Mn、Cr、Fe、Mg、Al、およびZnからなる群より選択される少なくとも1種であり、少なくともNiを含み、 $M \neq N$ であり、 $0.98 \leq x \leq 1.10$ 、 $0 < y < 1$)は容量密度が大きいため好ましい。

【0027】

正極活物質としては上記以外に、 $LiMPO_4$ ($M=V, Fe, Ni, Mn$)の一般式で表されるオリビン型リン酸リチウム、 Li_2MPO_4F ($M=V, Fe, Ni, Mn$)の一般式で表されるフルオロリン酸リチウムなども利用可能である。さらにこれら含リチウム化合物の一部を異種元素で置換してもよい。金属酸化物、リチウム酸化物、導電剤などで表面処理してもよく、表面を疎水化処理してもよい。

【0028】

正極活物質層はさらに導電剤と結着剤とを含む。導電剤としては、天然黒鉛や人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛やチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、フェニレン誘導体などの有機導電性材料を用いることができる。

【0029】

また結着剤としては、PVDF、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが使用可能である。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエンより選択された2種以上の材料の共重合体を用いてもよい。またこれらのうちから選択された2種以上を混合して用いてもよい。

【0030】

正極芯材やリード2Cの材料としては、アルミニウム(Al)、炭素、導電性樹脂などが使用可能である。またこのいずれかの材料に、カーボンなどで表面処理したものを用いてもよい。

【0031】

非水電解質には有機溶媒に溶質を溶解した非水溶液系の電解質溶液や、これらを含み高分子で非流動化されたいわゆるポリマー電解質層が適用可能である。少なくとも電解質溶液を用いる場合には正極2と負極1との間にポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、アミドイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミドなどからなる不織布や微多孔膜などのセパレータ3を用い、これに電解質溶液を含浸させるのが好ましい。

【0032】

非水電解質の材料は、活物質の酸化還元電位などを考慮して選択される。非水電解質に用いるのが好ましい溶質としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiSCN$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiF 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、クロロボランリチウム、ビス(1,2-ベンゼンジオレート(2-)-O, O')ホウ酸リチウム、ビス(2,3-ナフタレンジオレート(2-)-O, O')ホウ酸リチウム、ビス(2,2'-ビフェニルジオレート(2-)-O, O')ホウ酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O, O')ホウ酸リチウムなどのホウ酸塩類、テトラフェニルホウ酸リチウムなど、一般にリチウム電池で使用されている塩類を適用できる。

【0033】

さらに上記溶質を溶解させる有機溶媒には、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメトキシメタン、γ-ブチロールクトン、γ-バレロールクトン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、トリメトキシメタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのテトラヒドロフラン誘導体、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソランなどのジオキソラン誘導体、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリウム、リン酸トリエステル、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、スルホラン、3-メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、エチルエーテル、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、フルオロベンゼンなどの1種またはそれ以上の混合物など、一般にリチウム電池で使用されているような溶媒を適用できる。

10

【0034】

さらに、ビニレンカーボネート、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、ジアリルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、カテコールカーボネート、酢酸ビニル、エチレンサルファイト、プロパンサルトン、トリフルオロプロピレンカーボネート、ジベンゾフラン、2, 4-ジフルオロアニソール、o-ターフェニル、m-ターフェニルなどの添加剤を含んでもよい。

20

【0035】

なお、非水電解質は、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどの高分子材料の1種またはそれ以上の混合物などに上記溶質を混合して、固体電解質として用いてもよい。また、上記有機溶媒と混合してゲル状で用いてもよい。

【0036】

30

ケース4は、鉄、ニッケルめっきを施した鉄、アルミニウムなどの金属で構成されている。封口板5はケース4と絶縁するための絶縁部材5Aと正極端子として機能する金属部分5Bとを有する。図1のようにケース4をかしめて封口板5を固定する場合には絶縁部材5Aはケース4の一部で圧縮されるガスケットである。ガスケットは硬質ポリプロピレンなどの樹脂材料からなる。ハーメチックシールにより封口する場合には、絶縁部材5Aはガラスなどの無機材料からなる。なお、封口板5の内部には電池内圧が上昇した際に作動する防爆機構を組み込んでもよい。

【0037】

次に非水電解質二次電池を作製する手順を説明する。まず負極1の作製手順の一例を説明する。所定の粒度に分級した粉状の負極活物質を、結着剤、導電剤、および適量の分散媒とともに攪拌し、負極合剤ペーストを調製する。このペーストを負極芯材12の両面に塗布し、乾燥させる。この際、芯材露出部13を形成するために、電極群の外周寸法に相当する長さ以上の未塗工部分を設けるように負極合剤ペーストを間欠塗工する。その後、必要に応じてロールプレスする。このようにして負極芯材12の両面に負極活物質層11を形成した負極前駆体を作製する。その後、芯材露出部13における巻き終端位置13Aに相当する未塗工部分に金属リチウム14Aを電析または蒸着などの気相法により設ける。すなわち、芯材露出部13の少なくとも一部に金属リチウム14Aを析出または堆積する。そしてケース4に挿入可能で、かつ正極2より広い幅にスリットする。また芯材露出部13またはこれとは別に設けた負極芯材12の露出部分にリード1Cを接続する。このようにして負極1が作製される。

40

50

【0038】

これ以外に、気相法を用いて負極芯材12上に負極活物質を堆積させ負極活物質層11を形成して負極前駆体を作製してもよい。

【0039】

次に正極2の製造方法について簡単に説明する。所定の粒度に分級した粉状の正極活物質を、結着剤、導電剤、および適量の分散媒とともに攪拌し、正極合剤ペーストを調製する。このペーストを正極芯材の両面に塗布し、乾燥させた後、ロールプレスする。このようにして正極芯材の両面に正極活物質層を形成する。その後、ケース4に挿入可能な幅にスリットする。また正極活物質層の一部を剥離して正極芯材にリード2Cを接続する。このようにして正極2が作製される。

10

【0040】

このようにして作製した負極1と正極2とをセパレータ3を介して捲回し、電極群を作製する。この際、芯材露出部13が最外周となるように負極1を配置する。捲回時、正極2を巻き終わった後に芯材露出部13がセパレータ3を介さずに巻き込まれるようセパレータ3の長さを調整し、金属リチウム14Aと芯材露出部13の金属リチウム14Aを設けた以外の部位とを接合する。この接合によって電極群がほどけないように固定する。そして、リード1Cを折り曲げ、電極群とリード1Cとの間に下部絶縁板を挿入した後、電極群をケース4に挿入する。そしてリード1Cをケース4に溶接する。一方、ガスカート5Aを装着した封口板5にリード2Cを溶接する。

【0041】

20

そして所定量の非水電解質をケース4内に注入し、少なくともセパレータ3に含浸させる。最後にケース4の開口部をかしめて封口する。このようにして非水電解質二次電池が完成する。

【0042】

完成後、非水電解質二次電池は充放電される。このとき正極2、負極1の活物質の膨張収縮により電極群には応力が発生する。この応力により金属リチウム14Aによる接合がはずれる。この状態になると電極群は、ケース4の内径まで膨張することができる。すなわち、ケース4に挿入する際のクリアランスを体積膨張の緩和空間として利用できる。そのため充放電サイクルの進行による負極1や正極2の挫屈を抑制することができる。これにより充放電を繰り返しても高負荷放電特性や低温特性が維持される。

30

【0043】

金属リチウム14Aの厚さは5 μ m～20 μ m程度である。従来の電極群の最外周を固定するのに用いられていたテープより薄くなるため、電極群の横断面における歪みが緩和される。これにより電極群をケース4に挿入しやすくなる場合がある。さらに従来の高分子材料からなるテープは、粘着剤成分などが長期的に非水電解質と反応して電池反応に影響し信頼性を低下させることもありうる。一方、金属リチウム14Aは、正極2と対向していないため充放電反応には関与せず、単体としても非水電解質と反応して不活性な被膜で覆われているため、化学的にも安定である。

【0044】

金属リチウム14Aは芯材露出部13の巻き終端位置13Aに設けることが好ましい。これにより電極群の巻き精度に関わらず、確実に負極1の一部である芯材露出部13と巻き終端位置13Aとを接合することができる。

40

【0045】

なお非水電解質二次電池を充放電後に分解すると、金属リチウム14Aは巻き終端位置13Aではなく、接合された芯材露出部13における負極活物質層11の近傍部13Bに移動している場合もありうる。あるいは、分解時に金属リチウム14Aが裂けて巻き終端位置13Aと近傍部13Bの両方に残っている場合もありうる。すなわち結果として芯材露出部13の少なくとも1箇所に金属リチウムが残留していればよい。

【0046】

このように必ずしも金属リチウム14Aは巻き終端位置13Aに設けなくてもよい。す

50

なわち図3に示すように、近傍部13Bに金属リチウム14Bを設けてもよい。特に高容量密度を有する負極活物質を用いた場合、大きな不可逆容量を補うため電極群構成前に負極1に金属リチウムを析出または堆積させる必要がある。このとき負極活物質層11から芯材露出部13にかけて金属リチウムを析出または堆積させることにより同時に図3の構成を得ることができる。

【0047】

図2のように金属リチウム14Aを巻き終端位置13Aに設けた場合、電極群の作製時に金属リチウム14Aは芯材露出部13の金属リチウム14Aを設けた以外の部分と接合している。そのため非水電解質二次電池を充放電後に分解すると、図4(a)に示すように金属リチウム14Aには接合箇所との接合痕141が残っている。一方、図3のように金属リチウム14Bを近傍部13Bに設けた場合、電極群の作製時に金属リチウム14Bは芯材露出部13の金属リチウム14Bを設けた以外の部分と接合している。場合によっては巻き終端位置13Aと接合する。そのため非水電解質二次電池を充放電後に分解すると、図4(b)に示すように金属リチウム14Bには巻き終端位置13Aとの接合痕142が残っている場合もある。

【0048】

さらに、図5に示すように芯材露出部13のうち、電極群を作製する際に接触する2箇所に金属リチウム14A、14Bを設けてもよい。このように2箇所に設けられた金属リチウム14A、14Bが接合することにより、銅などの金属からなる負極芯材12と金属リチウム14Aよりもやや強固に接合し、電極群の形状が確実に保持される。また、図6に示すように芯材露出部13の両面全面に金属リチウム14A、14Bを設けてもよい。

【0049】

なお、図1では電極群の最外周にセパレータ3が配置されているが、負極芯材12とケース4とはリード1Cで接続されているため、最外周部に配置された芯材露出部13とケース4とを絶縁する必要はない。したがって最外周に必ずしもセパレータ3が配置されている必要はない。ただし、図6のように芯材露出部13の全体に金属リチウムが設けられている場合には、電極群のケース4への挿入性を考慮して最外周にセパレータ3が配置されていることが好ましい。

【0050】

以下、具体的なサンプルA、B、Cを用いて本実施の形態の効果を説明する。

【0051】

(1) 評価用電池の作製

(A) サンプルA

(a) 負極の作製

まず図7に示す製造装置を用いて負極前駆体を作製した。この製造装置では巻き出しロール41から成膜ロール44A、44Bを経て巻取ロール45へと負極芯材12が送られる。これらのロールと蒸着ユニット43A、43Bは真空容器46の中に設けられている。真空容器46内は真空ポンプ47により減圧される。蒸着ユニット43A、43Bでは蒸着ソース、るつぼ、電子ビーム発生装置がユニット化されている。

【0052】

負極芯材12としては、電解めっきにより $Ra = 2.0 \mu m$ の凹凸を設けた厚さ $30 \mu m$ の電解銅箔を用いた。真空容器46の内部は、圧力 $3.5 Pa$ のアルゴン雰囲気とした。蒸着時には、電子ビーム発生装置により発生させた電子ビームを偏光ヨークにより偏光させ、蒸着ソースに照射した。蒸着ソースには半導体ウェハを形成する際に生じる端材(スクラップシリコン:純度99.999%)を用いた。一方、純度99.7%の酸素ガスを基板近傍に配置した酸素ノズル48Aから真空容器46内に導入した。なおシャッター42の開口部はケイ素蒸気が負極芯材12の面にできるだけ垂直に入射するようにしている。さらにシャッター42を開閉させることによって負極活物質層11を形成せず負極芯材12が露出した部分を形成した。その後、負極芯材12を成膜ロール44Bに送り、酸素ノズル48Bから酸素ガスを真空容器46内に導入しつつ、蒸着ユニット43Bからケ

イ素蒸気を発生させて、もう一方の面にも負極活物質層 11 を形成した。この方法によって負極芯材 12 上に SiO_2 からなる負極活物質層 11 を有する負極前駆体を作製した。

【0053】

続いて図 8 に示す真空蒸着装置を用いて、以下の蒸着条件で負極前駆体 16 上に厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ 相当のリチウムを蒸着した。まず、負極前駆体 16 を巻き出しロール 51 から成膜キャンロール 54 を介して巻取ロール 55 へ送るようにセットした。次に蒸発源としてタantal製の蒸発ポート 53 を用い、蒸発ポート 53 中にリチウム金属ロッドを載せた。次に、真空ポンプ 57 で真空容器 58 内部を減圧した後、蒸発ポート 53 に組み込まれたヒータ 56 を真空容器 58 の外に設置した直流電源と接続し、抵抗加熱法によってリチウム金属ロッドを蒸発させ、負極前駆体 16 上にリチウムを蒸着した。このときの条件は、真空度を 0.9 Pa 、成膜キャンロール 54 の回転速度を 10 cm/分 とした。また、リチウムを蒸着後、純度 99.999% のアルゴンと純度 99.999% の酸素とを体積比 $95:5$ で同時に導入し大気圧に戻した。蒸着の開始、終了は蒸着源である蒸発ポート 53 と負極前駆体 16 との間をシャッター 52 の開閉によって制御した。

【0054】

またこのとき、シャッター 52 を開閉し、負極活物質層 11 にリチウムを蒸着するとともに、負極前駆体 16 の片面の負極活物質層 11 同士の間で露出した負極芯材 12 の一部にもリチウムを蒸着した。このように負極芯材 12 に蒸着したリチウムと負極活物質層 11 との間で少なくとも最外周長以上の芯材露出部 13 を確保するようにして負極前駆体 16 を切断した。そして芯材露出部 13 においてリチウムが蒸着されていない部分で、かつ電極群の最内周側から 5 mm の位置に Ni 製のリード 1C を溶接した。このようにして図 2 に示すような構成のサンプル A の負極 1 を作製した。図 2 における金属リチウム 14A の幅は 5 mm とした。

【0055】

(b) 正極の作製

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極活物質を有する正極 2 を、以下の方法で作製した。まず、正極活物質である LiCoO_2 粉末を 93 重量部と、導電剤であるアセチレンブラックを 4 重量部とを混合した。得られた粉末に結着剤である PVDf の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液を、PVDf の重量が 3 重量部となるように混合した。得られた混合物に適量の NMP を加えて、正極合剤用ペーストを調製した。得られた正極合剤用ペーストをアルミニウム (Al) 箔からなる正極芯材 (厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$) 上にドクターブレード法を用いて正極芯材の両面に塗布、 85°C で充分に乾燥した。さらに正極合剤層の密度が 3.5 g/cm^3 、厚さ $160\text{ }\mu\text{m}$ となるように圧延した。これを裁断して正極 2 を得た。正極 2 の内周側の負極 1 と対向しない Al 箔に露出部を設け、Al 製のリード 2C を溶接した。

【0056】

(c) 電池の作製

上記のようにして作製した負極 1 と正極 2 を、厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレンからなるセパレータ 3 を介して捲回し芯材露出部 13 の最外周部に蒸着された金属リチウム 14A を、芯材露出部 13 の 1 周内周の部分と接合して電極群を構成した。そして、得られた電極群を、電解液として LiPF_6 のエチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート (体積比 $1:2$) 混合溶液とをケース 4 に収容し、ケース 4 の開口部を封口板 5 とガスケット 5A で封止して、直径 18 mm 、総高 65 mm の円筒形電池を作製した。なお、電池の設計容量は 2800 mAh とした。これをサンプル A の電池とする。

【0057】

(B) サンプル B

サンプル B の負極 1 の作製では、サンプル A の負極前駆体 16 を用い、図 3 に示す構成になるようにリチウムを蒸着した。すなわち、シャッター 52 の開閉を制御し、負極活物質層 11 と負極芯材 12 が露出した部分のうち負極活物質層 11 に隣接する部分に厚さ 1

0 μm のリチウムを蒸着した。そして蒸着したリチウムを含む負極芯材12が少なくとも最外周長以上の芯材露出部13を設けるように、負極前駆体16を切断した。そして芯材露出部13においてリチウムが蒸着されていない部分で、かつ電極群の最内周側から5 mmの位置にNi製のリード1Cを溶接した。このようにして図3に示すような構成のサンプルBの負極1を作製した。図3における金属リチウム14Bの幅は5 mmとした。

【0058】

電極群を作製する際には芯材露出部13の最外周部を、芯材露出部13の1周内周に蒸着されたリチウムに接合させた。これ以外はサンプルAと同様にしてサンプルBの電池を作製した。

【0059】

10

(C) サンプルC

サンプルCの負極1の作製では、サンプルAの負極前駆体16を用い、図5に示す構成になるようにリチウムを蒸着した。図4における金属リチウム14A、14Bの幅はそれぞれ5 mmとした。そして金属リチウム14Aと金属リチウム14Bとを接合させて電極群を作製した。これ以外はサンプルAと同様にしてサンプルBの電池を作製した。

【0060】

(D) 比較サンプル

サンプルAの負極の作製において、シャッター52の開閉を制御し、負極活物質層11のみにリチウムを蒸着した以外はサンプルAと同様にして比較サンプルの負極を作製した。この負極を用いてサンプルAと同様にして比較サンプルの電池を作製した。なお、電極群作製にあたって、負極の最外周部を厚さ50 μm のポリプロピレン製のテープを貼り付け電極群を固定した。

20

【0061】

(2) 電池の評価

(2-1) 電池容量の測定

以上のようにして作製した各サンプルの電池を、25℃環境温度において以下の条件で充放電した。まず、設計容量(2800 mA h)に対し、時間率0.5 C (1400 mA)の定電流で電池電圧が4.2 Vになるまで充電し、4.2 Vの定電圧で時間率0.05 C (140 mA)の電流値に減衰させる定電圧充電を行った。その後、30分間休止した。その後、時間率1.0 C (2800 mA)の電流値で、電池電圧が2.5 Vに低下するまで定電流で放電した。そして、上記の充放電を1サイクルとして、3サイクル目の放電容量を電池容量とした。

30

【0062】

(2-2) 充放電サイクル特性の評価

上記充放電サイクルを100回繰り返した。そして、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合を、百分率で表した値を容量維持率(%)とした。つまり、容量維持率が100に近いほど充放電サイクル特性が優れていることを示す。

【0063】

(2-3) 電極群の挫屈状態の観察

100サイクル目の充電状態で、電池の高さ方向の断面をX線コンピュータ断層撮影(CT)で観察し、電極群の挫屈状態を観察した。また100サイクル後の放電状態の電池を分解し、電極群の捲回状態と負極最外周部の金属リチウムの接合部の状態を観察した。

40

【0064】

各サンプルの電池の諸元と評価結果を(表1)に示す。

【0065】

【表 1】

	芯材露出部の 蒸着リチウム構成	最外周 テープ	電池容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	電極群の 挫屈	芯材露出部の リチウム接合痕	電極群の ほどけ
サンプルA	図2	なし	2805	90	なし	有り	有り
サンプルB	図3	なし	2810	90	なし	有り	有り
サンプルC	図5	なし	2800	90	なし	有り	有り
比較 サンプル	なし	有り	2780	75	有り	—	なし

10

【0066】

サンプルA、B、Cおよび比較サンプルの電池はいずれも設計容量に近い電池容量が得られている。しかしながら充放電サイクル特性の評価結果では、サンプルA、B、Cがいずれも90%の容量維持率を示すのに対し、比較サンプルでは75%の容量維持率にとどまっている。X線CT観察の結果からわかるように、比較サンプルではサイクル試験後に電極群が挫屈していた。このため、電極群の内部で負極1と正極2との密着が低下して内部抵抗が増大していると考えられる。これにより容量維持率が低かったものと考えられる。

【0067】

20

一方、サンプルA、B、Cではこのような挫屈は観察されなかった。また充放電サイクル試験後に分解観察した結果から、芯材露出部13に蒸着した金属リチウム14Aや金属リチウム14Bはもはや電極群を固定しておらず、芯材露出部13にはリチウム接合痕が見られた。これらの結果から、サンプルA、B、Cでは電池組立後、あるいは充放電中に金属リチウム14Aや金属リチウム14Bによる電極群固定がはずれ、ケース4に電極群を挿入する際のクリアランスが体積膨張の緩和空間として利用されたと考えられる。このため充放電サイクルの進行による負極1や正極2の挫屈が抑制され充放電サイクル特性が良好であったと推定される。

【0068】

なお、上記実施の形態では円筒形の電池を例に説明したが、角形の電池にも適用可能である。

30

【産業上の利用可能性】

【0069】

本発明によれば、電極群の最外周に相当する部分に芯材露出部を有する負極を用い、この芯材露出部に金属リチウムを析出または堆積し、この金属リチウムと芯材露出部の他の部分あるいは金属リチウム同士を接合させることによって負極の2箇所を固定する。これにより電池の製造工程において電極群がほどけず、扱いやすいので生産性を維持できる。この電極群を用いて電池を構成すると、充放電に伴う電極の膨張によって金属リチウムによる接合がはずれ、結果として芯材露出部の少なくとも1箇所に金属リチウムが残留する。このように電極群をケースに挿入するためのクリアランスを電極の膨張緩和空間として利用できるため充放電サイクルの進行による電極の挫屈を抑制することができる。本発明は、特に不可逆容量の大きい負極活物質を用いた非水電解質二次電池に有用である。

40

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】本発明の実施の形態による非水電解質二次電池の断面図

【図2】同非水電解質二次電池の負極の最外周に相当する部分の捲回前の断面図

【図3】同非水電解質二次電池の負極の最外周に相当する部分の捲回前の他の断面図

【図4】同非水電解質二次電池を分解した際に芯材露出部に残留している金属リチウムの模式断面図

【図5】同非水電解質二次電池の負極の最外周に相当する部分の捲回前のさらに他の断面

50

図

【図 6】同非水電解質二次電池の負極の最外周に相当する部分の捲回前のさらに他の断面

図

【図 7】本発明の実施の形態における負極前駆体を作製するための装置の概略構成図

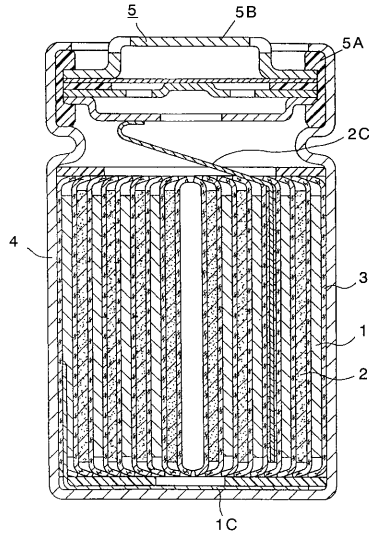
【図 8】本発明の実施の形態における負極前駆体の負極活物質層にリチウムを蒸着する装置の概略構成図

【符号の説明】

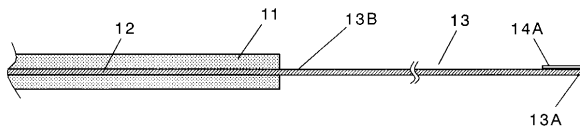
【0071】

1	負極	
1 C, 2 C	リード	10
2	正極	
3	セパレータ	
4	ケース	
5	封口板	
5 A	絶縁部材（ガスケット）	
1 1	負極活物質層	
1 2	負極芯材	
1 3	芯材露出部	
1 3 A	巻き終端位置	
1 3 B	近傍部	20
1 4 A, 1 4 B	金属リチウム	
1 6	負極前駆体	
4 1, 5 1	巻き出しロール	
4 2, 5 2	シャッター	
4 3 A, 4 3 B	蒸着ユニット	
4 4 A, 4 4 B	成膜ロール	
4 5, 5 5	巻取ロール	
4 6, 5 8	真空容器	
4 7, 5 7	真空ポンプ	
4 8 A, 4 8 B	酸素ノズル	30
5 3	蒸発ボート	
5 4	成膜キャンロール	
5 6	ヒータ	

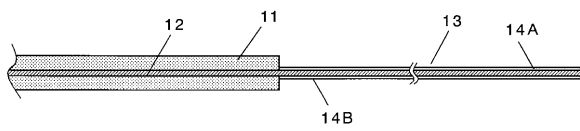
【図 1】



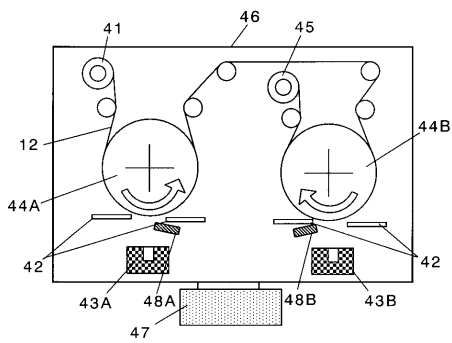
【図 2】



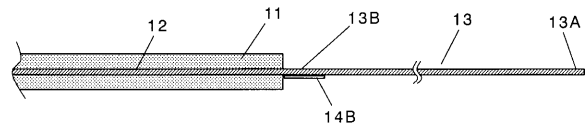
【図 6】



【図 7】

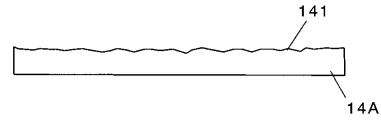


【図 3】

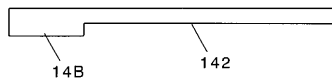


【図 4】

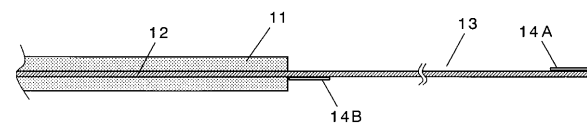
(a)



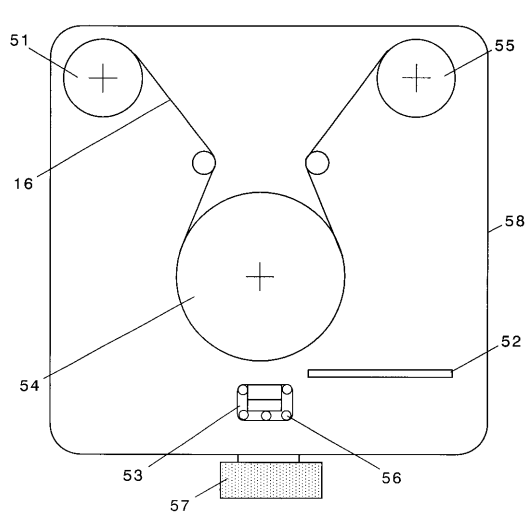
(b)



【図 5】



【図 8】



フロントページの続き

審査官 井上 能宏

- (56)参考文献 特開平11-054112 (JP, A)
特開2006-253095 (JP, A)
特開2002-216853 (JP, A)
特開2001-052679 (JP, A)
特開2005-276459 (JP, A)
特開2006-004729 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00～4/62
H01M 10/05～10/0587