

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5325227号
(P5325227)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/131 (2010. 01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/1391 (2010. 01)	HO 1 M 4/1391
HO 1 M 4/66 (2006. 01)	HO 1 M 4/66 A

請求項の数 4 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2010-530793 (P2010-530793)	(73) 特許権者	000005821
(86) (22) 出願日	平成21年12月17日 (2009. 12. 17)		パナソニック株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/006982		大阪府門真市大字門真1006番地
(87) 国際公開番号	W02010/106607	(74) 代理人	110001427
(87) 国際公開日	平成22年9月23日 (2010. 9. 23)		特許業務法人前田特許事務所
審査請求日	平成22年8月4日 (2010. 8. 4)	(74) 代理人	100077931
(31) 優先権主張番号	特願2009-62857 (P2009-62857)		弁理士 前田 弘
(32) 優先日	平成21年3月16日 (2009. 3. 16)	(74) 代理人	100110939
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 竹内 宏
		(74) 代理人	100110940
			弁理士 嶋田 高久
		(74) 代理人	100113262
			弁理士 竹内 祐二
		(74) 代理人	100115059
			弁理士 今江 克実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用電極板及びその製造方法、並びに非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体上に活物質と結着剤とを含む活物質合剤層が設けられた非水電解質二次電池用電極板であって、

破断伸度が3%以上であり、

前記活物質合剤層の表面のダイナミック硬度が4.5以上であり、且つ内部のダイナミック硬度の方が表面よりも0.8以上大きいことを特徴とする非水電解質二次電池用電極板。

【請求項 2】

前記活物質はリチウム含有遷移金属酸化物であり、前記結着剤はフッ素を含む高分子材料であることを特徴とする請求項1に記載されている非水電解質二次電池用電極板。

【請求項 3】

前記集電体は鉄を含有するアルミニウム合金箔であることを特徴とする請求項1又は2に記載されている非水電解質二次電池用電極板。

【請求項 4】

前記請求項1から3のいずれか一つに記載された非水電解質二次電池用電極板を正極板としている、非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池用電極板及びその製造方法、並びに非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、大型工具のDC化の要望などから急速充電及び大電流放電可能な小型・軽量の二次電池が要求されており、環境問題から自動車搭載用への要望もされている。そのような要求を満たす典型的な電池として、特にリチウム金属若しくはリチウム合金等の活物質、又はリチウムイオンをホスト物質（ここで「ホスト物質」とは、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる物質をいう。）である炭素に吸蔵させたリチウムインターカレーション化合物を負極材料とし、 LiClO_4 又は LiPF_6 等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒を電解液とする非水電解質二次電池が挙げられる。

10

【0003】

この非水電解質二次電池は一般的に、上記の負極材料がその支持体である負極集電体に保持されてなる負極、リチウムコバルト複合酸化物のようにリチウムイオンと可逆的に電気化学反応をする正極活物質がその支持体である正極集電体に保持されてなる正極、及び電解液を保持すると共に負極と正極との間に介在されて負極と正極との間に短絡が生じることを防止する多孔質絶縁層（セパレータ）を備えている。

【0004】

そして、シート状又は箔状に形成された正極及び負極が、多孔質絶縁層を介して順に積層される、又は多孔質絶縁層を介して渦巻き状に捲回されて、発電要素となる。そして、その発電要素が、ステンレス製、ニッケルメッキを施した鉄製、又はアルミニウム製等の金属からなる電池ケースに収納される。そして、電解液を電池ケース内に注液した後、電池ケースの開口端部に蓋板を密封固着して、非水電解質二次電池が構成される。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平5-182692号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

ところで、一般的に、非水電解質二次電池（以下、単に「電池」と称することもある）において高容量化の一つの手段として正極・負極の高密度化があげられる。この手段を用いた場合、正極・負極いずれにおいても極板は硬化する傾向にある。特に正極における硬化は、正極、負極およびセパレータを捲回させた電極群を形成する際に極板が捲回時の折り曲げ応力に耐えきれず切れる、いわゆる極板切れを発生させる要因になる。

【0007】

また高密度の正極は大きな圧延応力を受けていることから、極板表面に存在する活物質が割れるあるいはつぶれることで非常に平滑な表面を有している。このような極板は対面するセパレータに対して非常に滑りやすく、極板群の形成時に捲きずれを起こし不良要因となる。

40

【0008】

前記に鑑み、本発明の目的は、非水電解質二次電池の容量の低下を招くことなく、電極群を形成する際の極板切れおよび、捲きずれを抑制する手段を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記の目的を達成するために本発明の非水電解質二次電池用電極板は、集電体上に活物質と結着剤を含む活物質合剤層が設けられた非水電解質二次電池用電極板であって、破断伸度が3%以上であり、前記活物質合剤層の表面のダイナミック硬度が4.5以上であり、且つ内部のダイナミック硬度の方が表面よりも0.8以上大きいことを特徴とする。

50

【0010】

前記活物質はリチウム含有遷移金属酸化物であり、前記結着剤はフッ素を含む高分子材料であることができる。

【0011】

前記集電体は鉄を含有するアルミニウム合金箔であることが好ましい。

【0012】

本発明の非水電解質二次電池用電極板の製造方法は、リチウム含有遷移金属酸化物である活物質とフッ素を含む高分子材料である結着剤とを含む活物質合剤層を、鉄を含有するアルミニウム合金箔である集電体上に形成する工程Aと、前記活物質合剤層を加熱して当該活物質合剤層の表面温度を内部温度よりも高くする工程Bとを含み、前記工程Bの後において、前記活物質合剤層の表面のダイナミック硬度が4.5以上であり、且つ内部のダイナミック硬度の方が表面よりも0.8以上大きいことを特徴とする。

10

【0013】

前記工程Bでは、加熱されたロールに前記活物質合剤層を押し当てて（当接させて）表面温度を高くすることができる。

【0014】

前記工程Bでは、加熱されたシートに前記活物質合剤層を押し当てて（当接させて）表面温度を高くすることができる。

【0015】

本発明の非水電解質二次電池は、上記の非水電解質二次電池用電極板のいずれかを正極板としている、非水電解質二次電池である。

20

【発明の効果】

【0016】

本発明に係る非水電解質二次電池用電極板及びその製造方法によると、電極板表面への熱処理を施すことにより、電池容量の低下を招くことなく、かつ極板群形成時の極板切れおよび捲きずれを抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施形態に係る非水電解質二次電池の構成について示す縦断面図である。

【図2】電極群の構成を示す拡大断面図である。

30

【図3】引っ張り伸び率の測定について示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の実施の形態について説明を行う前に、本発明に至った経緯について説明する。

【0019】

上述した従来の課題に対して、本願発明者らが様々な検討を重ねたところ、極板を高密度化のために圧力をかけて押しつぶした後に、極板表面に熱体を接触させるような熱処理手段を採用することにより、極板切れおよび捲きずれを防止することを見いだした。

【0020】

なお、熱処理については、両電極を積層する又は捲き取る際の電極材料の集電体からの脱落、又は電極材料の集電体に対する接着性の低下を抑制することを目的に、例えば、正極及び負極とこれら両電極間に介装されるべき多孔質絶縁層とを積層する前又は捲き取る前に、結着剤の再結晶化温度より高い温度であってその分解温度より低い温度で、正極又は負極のいずれか一方の電極を熱処理する技術が開示されている（例えば特許文献1参照）。

40

【0021】

ここで、一般的な熱処理手段として熱風を用いた方法を用い、上述のような温度範囲で熱処理を行ったところ活物質の放電容量が低下する現象が発生した。これは活物質間あるいは活物質－導電剤、集電体とを接着する結着剤が溶融あるいは軟化によって活物質表面の一部を被覆しLiイオンの透過を妨げることによって起きていることが判明した。そこ

50

で極板切れおよび捲きずれの防止と、放電容量の維持とを両立させるべく、本願発明者らは鋭意検討した結果本発明を想到するに至った。

【0022】

以下に、本発明の実施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、以下の実施形態に限定されない。

【0023】

(実施形態1)

図1は、実施形態1に係る非水電解質二次電池の構成について示す模式的な縦断面図である。

【0024】

本実施形態に係る非水電解質二次電池は、図1に示すように、例えばステンレス鋼製の電池ケース1と、電池ケース1内に収容された電極群8とを備えている。

【0025】

電池ケース1の上面には開口1aが形成されている。開口1aにはガスケット3を介して封口板2がかしめつけられており、これにより、開口1aは封じられている。

【0026】

電極群8は、正極4と、負極5と、例えばポリエチレン製の多孔質絶縁層（セパレータ）6とを有しており、正極4と負極5とがセパレータ6を介して渦巻状に捲回されて構成されている。電極群8の上方には上部絶縁板7aが配置されており、電極群8の下方には下部絶縁板7bが配置されている。

【0027】

正極4にはアルミニウム製の正極リード4Lの一端が取り付けられており、その正極リード4Lの他端は正極端子を兼ねる封口板2に接続されている。負極5にはニッケル製の負極リード5Lの一端が取り付けられており、その負極リード5Lの他端は負極端子を兼ねる電池ケース1に接続されている。

【0028】

以下に、実施形態1に係る非水電解質二次電池を構成する電極群8の構成について、図2を参照しながら説明する。図2は、電極群8の構成を示す拡大断面図である。

【0029】

正極4は、図2に示すように、正極集電体4Aと正極合剤層4Bとを有している電極板である。正極集電体4Aは、導電性の板状部材であり、具体的には例えば、アルミニウムを主とする部材からなる。正極合剤層4Bは、正極集電体4Aの表面（両面）に設けられ、正極活物質（例えばリチウム複合酸化物）を含んでおり、正極活物質以外に結着剤を含み、さらに導電剤等を含んでいることが好ましい。

【0030】

負極5は、図2に示すように、負極集電体5Aと負極合剤層5Bとを有している電極板である。負極集電体5Aは、導電性の板状部材である。負極合剤層5Bは、負極集電体5Aの表面（両面）に設けられ、負極活物質を含んでおり、負極活物質以外に結着剤を含んでいることが好ましい。

【0031】

セパレータ6は、図2に示すように、正極4と負極5との間に介在されている。

【0032】

以下に、本実施形態に係る非水電解質二次電池を構成する正極4、負極5、セパレータ6、及び非水電解質のそれぞれについて、詳細に説明する。

【0033】

まず、正極について詳細に説明する。

【0034】

－正極－

正極4を構成する正極集電体4A及び正極合剤層4Bのそれぞれについて順に説明する。

【0035】

正極集電体4Aには、多孔性構造又は無孔性構造の長尺の導電性基板が使用される。正極集電体4Aは、主としてアルミニウムからなる金属箔が使用される。本実施形態ではアルミニウム-鉄の合金箔であることが好ましい。合金中には鉄が1.0重量%~2.0重量%含まれることが好ましい。このような合金箔を用いることで、結着剤の溶融あるいは軟化にともなう容量低下を抑制しながら熱処理を行うことが可能になる。正極集電体4Aの厚さは、特に限定されないが、1μm以上500μm以下であることが好ましく、10μm以上20μm以下であればさらに好ましい。このように正極集電体4Aの厚さを上記範囲内とすることによって、正極4の強度を保持しながら正極4の重量を軽量化できる。

【0036】

以下に、正極合剤層4Bに含まれる正極活物質、結着剤、及び導電剤のそれぞれについて順に説明する。

【0037】

<正極活物質>

正極活物質としては、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiCoNiO_2 、 LiCoMO_z 、 LiNiMO_z 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiMnMO_4 、 LiMePO_4 、 $\text{Li}_2\text{MePO}_4\text{F}$ （但し、 $\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb 及びBのうちの少なくとも1つ、 $\text{Me}=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Co 、 Ni から選択される少なくとも1種を含む金属元素）が挙げられる、又はこれら含リチウム化合物の一部元素が異種元素で置換されたものが挙げられる。また、正極活物質として、金属酸化物、リチウム酸化物又は導電剤等で表面処理された正極活物質を用いても良く、表面処理としては例えば疎水化処理が挙げられる。

【0038】

正極活物質の平均粒子径は、5μm以上20μm以下であることが好ましい。

【0039】

正極活物質の平均粒子径が5μm未満であると、活物質粒子の表面積が極めて大きく正極板を十分にハンドリング可能な程度の接着強度を満たす結着剤量が極端に多くなる。このため極板あたりの活物質量が減少することになり容量低下してしまう。一方、20μmを超えると、正極集電体に正極合剤スラリーを塗工する際に、塗工スジが発生し易い。そのため、正極活物質の平均粒子径は、5μm以上20μm以下であることが好ましい。

【0040】

<結着剤>

結着剤としては、例えばポリビニリデンフルオライド（PVDF：poly vinylidene fluoride）、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又はカルボキシメチルセルロース等が挙げられる。または、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、アクリル酸及びヘキサジエンから選択された2種以上の材料を共重合させた共重合体、又は選択された2種以上の材料を混合した混合物が挙げられる。

【0041】

上記に列挙した結着剤の中でも、特にPVDF及びその誘導体は、非水電解質二次電池内において化学的に安定であり、正極合剤層4Bと正極集電体4Aとを十分に結着させると共に、正極合剤層4Bを構成する正極活物質と、結着剤と、導電剤とを十分に結着させ

10

20

30

40

50

るため、良好なサイクル特性及び放電性能が得られる。そのため、本実施形態の結着剤として、P V D F又はその誘導体を用いることが好ましい。加えて、P V D F及びその誘導体は、コスト的にも安価であるため好ましい。なお、結着剤としてP V D Fを用いた正極を作製するには、正極の作製の際に、例えばP V D FをNメチルピロリドンに溶解させて用いる場合、又は粉末状のP V D Fを正極合剤スラリー中に溶解させて用いる場合が挙げられる。

【0042】

<導電剤>

導電剤としては、例えば天然黒鉛若しくは人造黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック (A B : acetylene black)、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファー
10
ネスブラック、ランプブラック若しくはサーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維若しくは金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛若しくはチタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、又はフェニレン誘導体等の有機導電性材料等が挙げられる。

【0043】

次に、負極について詳細に説明する。

【0044】

ー負極ー

負極5を構成する負極集電体5A及び負極合剤層5Bのそれぞれについて順に説明する。
20

【0045】

負極集電体5Aには、多孔性構造又は無孔性構造の長尺の導電性基板が使用される。負極集電体5Aとしては、例えばステンレス鋼、ニッケル、又は銅等が挙げられる。負極集電体5Aの厚さは、特に限定されないが、 $1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であればさらに好ましい。このように負極集電体5Aの厚さを上記範囲内とすることによって、負極5の強度を保持しながら負極5の重量を軽量化できる。

【0046】

負極合剤層5Bは、負極活物質以外に、結着剤を含んでいることが好ましい。

【0047】

以下に、負極合剤層5Bに含まれる負極活物質について説明する。

【0048】

<負極活物質>

負極活物質としては、例えば金属、金属繊維、炭素材料、酸化物、窒化物、珪素化合物、錫化合物又は各種合金材料等が挙げられる。これらのうち炭素材料の具体例としては、例えば各種天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、各種人造黒鉛又は非晶質炭素等が挙げられる。

【0049】

ここで、珪素 (S i) 若しくは錫 (S n) 等の単体、又は珪素化合物若しくは錫化合物は容量密度が大きいいため、負極活物質として、例えば珪素、錫、珪素化合物、又は錫化合物を用いることが好ましい。これらのうち珪素化合物の具体例としては、例えば S i O_x (但し $0.05 < x < 1.95$)、又はB、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、N及びSnからなる元素群から選択された少なくとも1種以上の元素でS iの一部を置換した珪素合金、若しくは珪素固溶体等が挙げられる。また錫化合物の具体例としては、例えば $\text{N i}_2\text{S n}_4$ 、 $\text{M g}_2\text{S n}$ 、 S n O_x (但し $0 < x < 2$)、 S n O_2 、又は S n S i O_3 等が挙げられる。なお、負極活物質は、上記に列挙された負極活物質のうち1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
40

【0050】

さらには負極集電体5A上に上記の珪素、錫、珪素化合物、又は錫化合物を薄膜状に堆
50

積させた負極も挙げられる。

【0051】

次に、セパレータについて詳細に説明する。

【0052】

－セパレーター

正極4と負極5との間に介在されるセパレータ6としては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度と絶縁性とを兼ね備えた微多孔薄膜、織布又は不織布等が挙げられる。特に、セパレータ6として、例えばポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンを用いることが好ましい。ポリオレフィンは耐久性に優れ且つシャットダウン機能を有するため、リチウムイオン二次電池の安全性を向上させることができる。セパレータ6の厚さは、一般的に10 μm以上300 μm以下であるが、10 μm以上40 μm以下であることが好ましい。また、セパレータ6の厚さは、15 μm以上30 μm以下であることがより好ましく、10 μm以上25 μm以下であればさらに好ましい。また、セパレータ6として微多孔薄膜を用いる場合には、微多孔薄膜は、1種の材料からなる単層膜であってもよく、1種又は2種以上の材料からなる複合膜又は多層膜であってもよい。また、セパレータ6の空孔率は、30%以上70%以下であることが好ましく、35%以上60%以下であればさらに好ましい。ここで空孔率とは、セパレータの全体積に対する孔部の体積の比率を示す。

10

【0053】

次に、非水電解質について詳細に説明する。

20

【0054】

－非水電解質－

非水電解質としては、液状、ゲル状又は固体状の非水電解質を使用できる。

【0055】

液状非水電解質（非水電解液）は、電解質（例えばリチウム塩）と、この電解質を溶解させる非水溶媒とを含む。

【0056】

ゲル状非水電解質は、非水電解質と、この非水電解質を保持する高分子材料とを含む。この高分子材料としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド、ポリ塩化ビニル、ポリアクリレート、又はポリビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。

30

【0057】

固体状非水電解質は、高分子固体電解質を含む。

【0058】

ここで、非水電解液について、以下に詳細に説明する。

【0059】

電解質を溶解させる非水溶媒としては、公知の非水溶媒を使用できる。この非水溶媒の種類は特に限定されないが、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、又は環状カルボン酸エステル等が用いられる。ここで環状炭酸エステルの具体的としては、例えばプロピレンカーボネート（PC；propylene carbonate）又はエチレンカーボネート（EC；ethylene carbonate）等が挙げられる。また、鎖状炭酸エステルの具体的としては、例えばジエチルカーボネート（DEC；diethyl carbonate）、エチルメチルカーボネート（EMC；ethylmethyl carbonate）又はジメチルカーボネート（DMC；dimethyl carbonate）等が挙げられる。また、環状カルボン酸エステルの具体例としては、例えばγ-ブチロラクトン（GBL；gamma-butyrolactone）又はγ-バレロラクトン（GVL；gamma-valerolactone）等が挙げられる。非水溶媒は、上記に列挙された非水溶媒のうち1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0060】

非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えばLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAlCl₄、LiSbF₆、LiSCN、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAs

50

F_6 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、クロロボランリチウム、ホウ酸塩類、又はイミド塩類等が用いられる。ここでホウ酸塩類の具体例としては、例えばビス(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、又はビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O, O')ホウ酸リチウム等が挙げられる。またイミド塩類の具体例としては、例えばビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム($(CF_3SO_2)_2NLi$)、トリフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム($LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$)、又はビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム($(C_2F_5SO_2)_2NLi$)等が挙げられる。電解質は、上記に列挙された電解質のうち1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0061】

電解質の非水溶媒に対する溶解量は、 0.5 mol/m^3 以上 2 mol/m^3 以下であることが好ましい。

【0062】

非水電解液は、電解質及び非水溶媒以外に、例えば負極上で分解してリチウムイオン伝導性の高い被膜を形成し、電池の充放電効率を高める添加剤を含んでいてもよい。このような機能を持つ添加剤としては、例えばビニレンカーボネート(VC; vinylene carbonate)、4-メチルビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、4-エチルビニレンカーボネート、4, 5-ジエチルビニレンカーボネート、4-プロピルビニレンカーボネート、4, 5-ジプロピルビニレンカーボネート、4-フェニルビニレンカーボネート、4, 5-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート(VEC; vinyl ethylene carbonate)、又はジビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。添加剤は、上記に列挙された添加剤のうち1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に、上記に列挙された添加剤のうち、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート及びジビニルエチレンカーボネートよりなる群から選択された少なくとも1種が好ましい。なお、添加剤としては、上記に列挙された添加剤の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたものであってもよい。

20

【0063】

さらに、非水電解液は、電解質及び非水溶媒以外に、例えば過充電時に分解して電極上に被膜を形成し、電池を不活性化させる公知のベンゼン誘導体を含んでいてもよい。このような機能を持つベンゼン誘導体としては、フェニル基及び該フェニル基に隣接する環状化合物基を有するものが好ましい。ここでベンゼン誘導体の具体例としては、例えばシクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、又はジフェニルエーテル等が挙げられる。また、ベンゼン誘導体に含まれる環状化合物基の具体例としては、例えばフェニル基、環状エーテル基、環状エステル基、シクロアルキル基、又はフェノキシ基等が挙げられる。ベンゼン誘導体は、上記に列挙されたベンゼン誘導体のうち1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。但し、ベンゼン誘導体の非水溶媒に対する含有量は、非水溶媒全体の10 vol%以下であることが好ましい。

30

40

【0064】

なお、本実施形態に係る非水電解質二次電池の構成は、図1に示す構成に限定されるものではない。例えば、本実施形態に係る非水電解質二次電池は、図1に示すように円筒型に限定されるものではなく、角筒型又は高出力型であってもよい。また、電極群8は、図1に示すように正極4と負極5とがセパレータ6を介して渦巻き状に捲回された構成に限定されるものではなく、正極と負極とがセパレータを介して積層された構成であってもよい。

【0065】

以下に、実施形態1に係る非水電解質二次電池としてリチウムイオン二次電池を具体例に挙げ、その製造方法について前述の図1を参照しながら説明する。

50

【0066】

正極4の作製方法、及び負極5の作製方法、並びに電池の製造方法について、順に説明する。

【0067】

－正極の作製方法－

正極4の作製方法は次に示す通りである。例えば、まず、正極活物質、結着剤（結着剤としては、前述の通り、例えばP V D F、P V D Fの誘導体、又はゴム系結着剤が好適に用いられる）及び導電剤を液状成分に混合させて正極合剤スラリーを調製する。次に、得られた正極合剤スラリーを、アルミニウムを主とし鉄を含む箔からなる正極集電体4Aの表面に塗布して乾燥させる。次に、表面に正極合剤スラリーが塗布乾燥された正極集電体4Aを圧延（圧縮）し、所定の厚さを有する正極（正極板）を作製する。次に、正極に対し、所定温度で所定時間の間、熱処理を施す。

10

【0068】

ここで、正極に対して熱処理を施す方法としては、例えば所定温度に熱した熱ロールを、正極に接触させることにより行う方法、または加熱したシートを2枚用意し、その間に前記正極を配置しシートが正極を挟み込むことにより行う方法が挙げられる。

【0069】

上述のような手段を用いて熱処理を行うことで、正極合剤表面と集電体側とで傾斜した熱履歴となる。すなわち表面の方がより高い温度で処理され、集電体に近い側の合剤は比較的低い温度で熱処理されることになる。表面に近い合剤層は高温にさらされることによって正極活物質同士あるいは導電剤とを接着する結着剤が軟化あるいは融解し、合剤層が脆くなる（ダイナミック硬度が大きくなる）ことで摩擦係数が高くなる。正極合剤層では表面部分のダイナミック硬度と内部のダイナミック硬度とに差が出る。この結果、群構成時にセパレータに対して滑りにくくなることで巻きずれが発生しにくい。

20

【0070】

また、熱処理を行うことで正極集電体が軟化され、曲げやすくなることで極板切れを抑制することができる。

【0071】

正極の軟化を調べる方法としては以下に示す引っ張り伸び率測定によって求められる。極板を、幅15mm、有効部長さ20mmに裁断し、図3に示すような、測定用極板19を作製する。基台21に支持された下側チャック20bに測定用極板19の一端を設置すると共に、ロードセル（図示せず、なお「ロードセル」とは荷重を電気信号に変換する荷重変換器である）を介して荷重機構（図示せず）に接続された上側チャック20aに測定用極板19の他端を設置することにより、測定用極板19を把持する。そして、上側チャック20aを、測定用極板19の長さ方向に沿って20mm/minの速度で移動させて（図3中に示す矢印参照）、測定用極板19を引っ張る。そして、破断される直前の測定用極板19の長さを測定し、この長さ、と、引っ張る前の測定用極板19の長さ（すなわち、20mm）とから、極板の引っ張り伸び率が算出される。なお、測定用極板19に働く引っ張り荷重は、ロードセルからの情報により検出される。

30

【0072】

正極合剤スラリーに含まれる結着剤量は、正極活物質100vol%に対して3.0vol%以上6.0vol%以下であることが好ましい。言い換えれば、正極合剤層に含まれる結着剤量は、正極活物質100vol%に対して3.0vol%以上6.0vol%以下であることが好ましい。

40

【0073】

－負極の作製方法－

負極5の作製方法は次に示す通りである。例えば、まず、負極活物質、及び結着剤を液状成分に混合させて負極合剤スラリーを調製する。次に、得られた負極合剤スラリーを、負極集電体5Aの表面に塗布して乾燥させる。次に、表面に負極合剤スラリーが塗布乾燥された負極集電体5Aを圧延し、所定の厚さを有する負極を作製する。なお、正極同様圧

50

延後、負極に対し、所定温度の下・所定時間の間、熱処理を施してもよい。

【0074】

＜電池の製造方法＞

電池の製造方法は次に示す通りである。例えば、まず、図1に示すように、正極集電体（図2：4A参照）にアルミニウム製の正極リード4Lを取り付け、負極集電体（図2：5A参照）にニッケル製の負極リード5Lを取り付ける。その後、正極4と負極5とを、それらの間にセパレータ6を介して捲回し、電極群8を構成する。次に、電極群8の上端に上部絶縁板7aを配置する一方、電極群8の下端に下部絶縁板7bを配置する。その後、負極リード5Lを電池ケース1に溶接すると共に、正極リード4Lを内圧作動型の安全弁を有する封口板2に溶接して、電極群8を電池ケース1内に収納する。その後、減圧方式により、電池ケース1内に非水電解液を注液する。最後に、電池ケース1の開口端部をガスケット3を介して封口板2にかしめることにより、電池を製造する。

10

【0075】

ここで、本実施形態に係る非水電解質二次電池の製造方法の特徴点は、以下に示す点である。

【0076】

以下に、実施例について、詳細に説明する。

【0077】

＜実施例、比較例1＞

実施例では、電池1～3を、比較例1では電池4～6を作製した。

20

【0078】

以下に、電池1の製造方法について詳細に説明する。

【0079】

（電池1）

（正極の作製）

まず、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を準備した。

【0080】

次に、導電剤として正極活物質100vol%に対して4.5vol%のアセチレンブラックと、N-メチルピロリドン（NMP）の溶剤に結着剤として正極活物質100vol%に対して4.7vol%のポリフッ化ビニリデン（PVDF）を溶解させた溶液と、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ とを混合し、正極合剤スラリーを得た。

30

【0081】

この正極合剤スラリーを、正極集電体として厚さが $15\mu\text{m}$ であって鉄を1.4重量%含むアルミニウム合金箔の両面に塗布し、乾燥させた。その後、両面に正極合剤スラリーが塗布乾燥された正極集電体を圧延し、厚さ 0.157mm の板状の正極用板を得た。

【0082】

この正極用板に対し、熱ロールによる熱処理を施した。ここで、熱ロールによる熱処理は、 200°C に熱した熱ロールを、正極用板の表面に3秒間接触させることによって行う。このように、正極用板の表面と熱ロールとの接触時間（すなわち熱処理時間）を設定することで、その正極板表面温度を 190°C にまで到達させることができる。この正極用板を幅 57mm 、長さ 564mm に裁断して、厚さ 0.157mm 、幅 57mm 、長さ 564mm の正極を得た。

40

【0083】

（負極の作製）

まず、平均粒子径が約 $20\mu\text{m}$ になるように、鱗片状人造黒鉛を粉碎及び分級した。

【0084】

次に、負極活物質として鱗片状人造黒鉛100重量部に、結着剤としてスチレンブタジエンゴムを3重量部とカルボキシメチルセルロースを1重量%含む水溶液100重量部とを加えて混合し、負極合剤スラリーを得た。

【0085】

50

この負極合剤スラリーを、負極集電体として厚さが $8\text{ }\mu\text{m}$ である銅箔の両面に塗布し、乾燥させた。その後、両面に負極合剤スラリーが塗布乾燥された負極集電体を圧延し、厚さ 0.156 mm の板状の負極用板を得た。この負極用板に対し、 190°C の下、8時間、窒素雰囲気中にて、熱風により熱処理を施した。次に、この負極用板を、幅 58.5 mm 、長さ 750 mm に裁断して、厚さ 0.156 mm 、幅 58.5 mm 、長さ 750 mm の負極を得た。

【0086】

(非水電解液の調製)

非水溶媒として体積比が $1:3$ となるように混合されたエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとからなる混合溶媒に、電池の充放電効率を高める添加剤として $5\text{ wt}\%$ のビニレンカーボネートを添加すると共に、非水溶媒に対するモル濃度が $1.4\text{ mol}/\text{m}^3$ となるように電解質として LiPF_6 を溶解させて、非水電解液を得た。

10

【0087】

(円筒型電池の作製)

まず、正極集電体にアルミニウム製の正極リードを取り付け、負極集電体にニッケル製の負極リードを取り付けた。その後、正極と負極とを、それらの間にポリエチレン製のセパレータを介して捲回し、電極群を構成した。

【0088】

次に、電極群の上端に上部絶縁膜を配置すると共にその下端に下部絶縁板を配置した。その後、負極リードを電池ケースに溶接すると共に、正極リードを内圧作動型の安全弁を有する封口板に溶接して、電極群を電池ケース内に収納した。その後、減圧方式により、電池ケース内に非水電解液を注液した。最後に、電池ケースの開口端部をガasketを介して封口板にかしめることにより、電池を作製した。

20

【0089】

このように、 200°C の下、3秒間、熱ロールによって熱処理が施された正極を有する電池を実施例の電池1と称する。

【0090】

(電池2)

正極の作製において、熱ロールの設定温度を 250°C 、正極用板が熱ロールに接触している時間を1秒に設定した事以外は電池1と同様にして電池を作製し、作製した電池を実施例の電池2と称する。

30

【0091】

(電池3)

正極の作製において、熱ロールの設定温度を 175°C 、正極用板が熱ロールに接触している時間を30秒に設定した事以外は電池1と同様にして電池を作製し、作製した電池を実施例の電池3と称する。

【0092】

(電池4)

正極の作製において、熱ロールの設定温度を 200°C 、正極用板が熱ロールに接触している時間を60秒に設定した事以外は電池1と同様にして電池を作製し、作製した電池を比較例1の電池4と称する。

40

【0093】

(電池5)

正極の作製において、熱ロールの設定温度を 250°C 、正極用板が熱ロールに接触している時間を20秒に設定した事以外は電池1と同様にして電池を作製し、作製した電池を比較例1の電池5と称する。

【0094】

(電池6)

正極の作製において、熱ロールの設定温度を 175°C 、正極用板が熱ロールに接触している時間を3秒に設定した事以外は電池1と同様にして電池を作製し、作製した電池を比

50

較例 1 の電池 6 と称する。

【0095】

電池 1 ～ 6 のそれぞれにおいて、正極の特性について評価した。正極の特性について評価するために、正極の引っ張り伸び率（破断伸度）、正極合剤層のダイナミック硬度をそれぞれを測定した。それぞれの測定方法は以下に示す通りである。

【0096】

＜正極の引っ張り伸び率の測定＞

まず、各電池を、1.45 A の定電流で電圧が 4.25 V に至るまで充電を行い、4.25 V の定電圧で電流が 50 mA になるまで続けて充電を行った後、電池を分解し、正極を取り出した。取り出した正極を、幅 15 mm、有効部長さ 20 mm に裁断し、測定用正極を作製した。測定用正極の一端を固定する一方、その他端を長さ方向に沿って 20 mm / min の速度で引っ張った。そして、破断される直前の測定用正極の長さを測定し、この長さ、引っ張る前の測定用正極の長さ（すなわち、20 mm）とから、正極の引っ張り伸び率を算出した。各電池 1 ～ 6 を構成する正極の引っ張り伸び率（破断伸度）を表 1 に記す。

10

【0097】

＜ダイナミック硬度の測定＞

まず、各電池を、1.45 A の定電流で電圧が 4.25 V に至るまで充電を行い、4.25 V の定電圧で電流が 50 mA になるまで続けて充電を行った後、電池を分解し、正極を取り出した。取り出した正極に対し、島津ダイナミック超微小硬度計 D U H - W 2 0 1 を用いて、正極合剤層のダイナミック硬度を測定した。このとき、正極表面におけるダイナミック硬度を測定し、その後測定箇所の近傍において正極合剤層を、正極合剤層の厚みが約半分の厚みになるまで削った。その削った部分において合剤層内部におけるダイナミック硬度を測定した。その結果を各電池 1 ～ 6 を構成する正極について表 1 に記す。

20

【0098】

電池 1 ～ 6 のそれぞれにおいて、電池容量の測定を行った。電池容量の測定方法は以下に示す通りである。

【0099】

＜電池容量の測定＞

各電池 1 ～ 6 を、25 °C の環境下、1.4 A の定電流で電圧が 4.2 V に至るまで充電を行い、4.2 V の定電圧で電流が 50 mA になるまで続けて充電を行った後、0.56 A の定電流で電圧が 2.5 V に至るまで放電を行った時の容量を測定した。

30

【0100】

電池 1 ～ 電池 6 のそれぞれについて、極板切れ評価および巻きずれ評価を行った。試験方法及び評価方法については以下に示す通りである。

【0101】

＜極板切れ評価＞

3 φ の巻芯を用いて、0.12 N の張力をかけながら、正極と負極とを、それらの間にセパレータを介して捲回してセルを作製した。各電池それぞれ、50 セルずつ作製した。そして、各電池において、50 セルのうち捲回中に正極が切れたセル数（正極が切れたセル数 / 50 セル）を確認した。各電池 1 ～ 6 での極板切れ評価の結果を、以下に示す表 1 に記す。

40

【0102】

＜巻きずれ評価＞

実際に電池を構成した後、電解液を注液する前に定電圧電源を用いて、250 V の電圧を印加し、リーク検査を行った。巻きずれが生じていればこのリーク検査によって不良と判断される。各電池それぞれ、50 個ずつ準備した。それぞれの電池の 50 個のうちリークした数を確認した。その結果を表 1 に示す。

【0103】

【表 1】

		バインダ	温度	時間	伸び率／％	ダイナミック硬度		容量／mAh	極板切れ数	リーク数
						表面	内部			
実施例1	電池1		200℃	3秒	5.5	4.7	5.8	2850	0/50	0/50
	電池2		250℃	1秒	6.5	4.5	5.8	2830	0/50	0/50
	電池3		175℃	30秒	3.0	5.0	5.8	2890	0/50	0/50
比較例1	電池4		200℃	60秒	7.0	4.5	4.6	2760	0/50	0/50
	電池5		250℃	20秒	7.5	4.4	4.5	2710	0/50	0/50
	電池6	PVDF	175℃	3秒	1.5	5.7	5.8	2900	8/50	4/50

<比較例 2>

PVDFの代わりにゴムバインダー（日本ゼオンBM500B）を用いて、正極活物質100vol%に対して2.5vol%のゴムバインダーを含む正極合剤スラリーを用いて電池を作製した。

【0105】

（電池7）

正極の結着剤をゴムバインダーにし、正極の作製において、熱ロールの設定温度を200℃、正極用板が熱ロールに接触している時間を3秒に設定した事以外は電池1と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例2の電池7と称する。

【0106】

（電池8）

正極の作製において、熱ロールの設定温度を250℃、正極用板が熱ロールに接触している時間を1秒に設定した事以外は電池7と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例2の電池8と称する。

【0107】

（電池9）

正極の作製において、熱ロールの設定温度を175℃、正極用板が熱ロールに接触している時間を30秒に設定した事以外は電池7と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例2の電池9と称する。

【0108】

これらの電池に対して、実施例1・比較例1と同様に、正極の伸び率、ダイナミック硬度、および電池容量、極板切れ評価、巻きずれ評価を行った。結果を表2に記載する。

【0109】

10

20

【表 2】

		バイнда	温度	時間	伸び率／％	ダイナミック硬度		容量／mAh	極板切れ数	リーク数
						表面	内部			
比較例2	電池7		200℃	3秒	6.5	1.2	1.3	2820	0/50	10/50
	電池8		250℃	1秒	6.5	0.9	0.9	2770	0/50	9/50
	電池9	ゴムバイнда	175℃	30秒	6.5	1.3	1.5	2830	0/50	18/50

<比較例 3>

次に集電体を鉄－アルミニウム合金箔の代わりに純アルミニウム箔を用いて、その他は電池 1 と同様に電池を作製した。

【0111】

(電池 10)

正極集電体を純アルミニウム箔にし、正極の作製において、熱ロールの設定温度を 200℃、正極用板が熱ロールに接触している時間を 3 秒に設定した事以外は電池 1 と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例 3 の電池 10 と称する。

【0112】

(電池 11)

正極の作製において、熱ロールの設定温度を 250℃、正極用板が熱ロールに接触している時間を 1 秒に設定した事以外は電池 10 と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例 3 の電池 11 と称する。

【0113】

(電池 12)

正極の作製において、熱ロールの設定温度を 175℃、正極用板が熱ロールに接触している時間を 30 秒に設定した事以外は電池 10 と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例 3 の電池 12 と称する。

【0114】

(電池 13)

正極の作製において、熱ロールの設定温度を 200℃、正極用板が熱ロールに接触している時間を 60 秒に設定した事以外は電池 10 と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例 3 の電池 13 と称する。

【0115】

(電池 14)

正極の作製において、熱ロールの設定温度を 250℃、正極用板が熱ロールに接触している時間を 20 秒に設定した事以外は電池 10 と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例 3 の電池 14 と称する。

【0116】

(電池 15)

正極の作製において、熱ロールの設定温度を 175℃、正極用板が熱ロールに接触している時間を 3 秒に設定した事以外は電池 10 と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例 3 の電池 15 と称する。

【0117】

これらの電池に対して、実施例 1 と同様に、正極の伸び率、ダイナミック硬度、および電池容量、極板切れ評価、巻きずれ評価を行った。結果を表 3 に記載する。

【0118】

10

20

30

【表 3】

		集電体	温度	時間	伸び率／％	ダイナミック硬度		容量／mAh	極板切れ数	リーク数
						表面	内部			
比較例3	電池10	純Al箔	200℃	3秒	2.0	4.7	5.9	2850	5/50	0/50
	電池11		250℃	1秒	2.5	4.3	5.8	2830	2/50	0/50
	電池12		175℃	30秒	1.5	4.9	5.9	2890	18/50	0/50
	電池13		200℃	60秒	2.5	4.5	4.7	2760	1/50	0/50
	電池14		250℃	20秒	5.5	4.2	4.3	2650	0/50	0/50
	電池15		175℃	3秒	1.5	5.7	5.8	2900	32/50	5/50

<比較例 4>

熱処理設備として熱ロール装置の代わりに熱処理雰囲気炉を用いて、その他は電池 1 と同様に電池を作製した。熱処理雰囲気炉の内部の雰囲気は窒素ガスで充満させた。

【0120】

(電池 16)

正極の作製において、ロールによる熱処理ではなく、熱処理雰囲気炉の設定温度を 200℃、正極用板が前記雰囲気炉内を通過する時間を 3 秒に設定して熱処理を行った事以外は電池 1 と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例 4 の電池 16 と称する。

【0121】

(電池 17)

正極の作製において、熱処理雰囲気炉の設定温度を 250℃、正極用板が前記雰囲気炉内を通過する時間を 1 秒に設定した事以外は電池 16 と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例 4 の電池 17 と称する。

【0122】

(電池 18)

正極の作製において、熱処理雰囲気炉の設定温度を 175℃、正極用板が前記雰囲気炉内を通過する時間を 30 秒に設定した事以外は電池 16 と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例 4 の電池 18 と称する。

【0123】

(電池 19)

正極の作製において、熱処理雰囲気炉の設定温度を 200℃、正極用板が前記雰囲気炉内を通過する時間を 60 秒に設定した事以外は電池 16 と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例 4 の電池 19 と称する。

【0124】

(電池 20)

正極の作製において、熱処理雰囲気炉の設定温度を 250℃、正極用板が前記雰囲気炉内を通過する時間を 20 秒に設定した事以外は電池 16 と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例 4 の電池 20 と称する。

【0125】

(電池 21)

正極の作製において、熱処理雰囲気炉の設定温度を 175℃、正極用板が前記雰囲気炉内を通過する時間を 3 秒に設定した事以外は電池 16 と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例 4 の電池 21 と称する。

【0126】

これらの電池に対して、実施例 1 と同様に、正極の伸び率、ダイナミック硬度、および電池容量、極板切れ評価、巻きずれ評価を行った。結果を表 4 に記載する。

【0127】

10

20

30

【表 4】

		熱処理方法	温度	時間	伸び率／％	ダイナミック硬度		容量／mAh	極板切れ数	リーク数
						表面	内部			
比較例4	電池16	乾燥炉	200℃	3秒	1.5	5.8	5.9	2860	38/50	17/50
	電池17		250℃	1秒	2.0	5.8	5.8	2850	30/50	15/50
	電池18		175℃	30秒	2.0	5.6	5.9	2890	27/50	13/50
	電池19		200℃	60秒	4.0	4.8	4.9	2720	0/50	5/50
	電池20		250℃	20秒	4.0	5.0	5.1	2680	0/50	10/50
	電池21		175℃	3秒	1.5	5.8	5.8	2900	32/50	12/50

<比較例 5>

(電池 2 2)

正極の作製において、熱ロールによる熱処理操作を行わなかった以外は電池 1 と同様に電池を作製し、作製した比較例 5 の電池を電池 2 2 と称する。

【0 1 2 9】

(電池 2 3)

正極の結着剤をゴムバインダーにし、正極の作製において、熱ロールによる熱処理操作を行わなかった以外は電池 1 と同様に電池を作製し、作製した電池を比較例 5 の電池 2 3 と称する。

【0 1 3 0】

10

これらの電池に対して、実施例 1 と同様に、正極の伸び率、ダイナミック硬度、および電池容量、極板切れ評価、巻きずれ評価を行った。結果を表 5 に記載する。

【0 1 3 1】

【表 5】

			温度	時間	伸び率／％	ダイナミック硬度		容量／mAh	極板切れ数	リーク数
						表面	内部			
比較例5	電池22	PVDF	－	－	1.5	5.8	5.9	2900	42/50	25/50
	電池23	ゴムバインダ	－	－	1.5	1.6	1.6	2890	43/50	5/50

以下に実施例および比較例 1～5 について、表 1～5 に基づいて詳細に検討する。

【0133】

比較例 5 において、P V D F とゴムバインダの双方のバインダを検討した際、どちらも同等の電池容量が得られているが、構成時の極板切れ、および構成後のリーク検査では表 5 のように非常に多くの不良が検出された。これは正極の伸び率が低く、捲回体を形成する際にその応力に耐えられず切れてしまうこと、そして表面が平滑（P V D F 使用時）なためセパレータから滑り捲きずれによるリークが、逆にゴムバインダ使用時はもろく活物質が剥がれて電極群内部に混入することによるリークが発生している。

【0134】

実施例において電池 1～3 では高容量を示しつつ、極板切れおよびリークも発生せず効果が得られていることがわかる。これは正極板の伸び率（破断伸度）が 3 % 以上であって伸びがよく、正極合剤層の表面および内部のダイナミック硬度がどちらも 4.5 以上であり且つ内部の方が表面よりも 0.8 以上大きいからである。

【0135】

比較例 1 の電池 4 および 5 においては実施例の電池 1～3、さらに比較例 5 の電池 22 および 23 に比べて容量低下が見られた。これは熱処理が過剰に行われることで、電池 1～3 の正極に比べてより多量のバインダが溶解・軟化し活物質表面を覆ったためと考えられる。逆に電池 6 においては高容量を維持しているが極板切れおよびリークが発生した。これは極板の伸び率が電池 1～5 に比べて低いこと、さらには正極板表面のダイナミック硬度が内部と同等の硬さを持ち、セパレータに対して崩れにくく、摩擦力が弱かったためと推定している。

【0136】

比較例 2 において、バインダを P V D F からゴムバインダに変えたことで正極板のダイナミック硬度が大幅に低下していることが判明した。このため全体的に脆い極板になってしまい電極群構成時に正極活物質が剥がれやすかったことから電池 7～9 においてリーク数が増加する傾向にあった。

【0137】

比較例 3 において純アルミニウム箔を正極集電体として用いているが、鉄-アルミニウム合金箔に比べてその軟化温度が低いため、より高温の熱処理を必要とする。しかし高温あるいは長時間の熱処理はバインダの熱融解・軟化を促進するため容量低下を引き起こしやすい。その結果電池 10～12 では伸び率が低く極板切れが多発した。電池 13 および 14 においては構成に十分な伸び率を有していたが、長時間高温にさらされたことにより正極全体が加熱され表面および内部のダイナミック硬度がほぼ同等になっている。またその結果、容量低下も発生している。

【0138】

比較例 4 において熱ロールに変えて雰囲気炉を正極板の加熱に用いると、全体が加熱されるため、十分な伸び率を有する電池 19 および 20 では正極合剤も加熱されすぎて容量低下が発生した。逆に電池 16～18 および 21 においては熱処理が足りなかったため伸び率が充分でないため極板切れが多発した。

【0139】

（その他の実施形態）

正極板、負極板の圧延後の熱処理には、所定温度の下、低湿度処理を施した熱風により行う方法を採用してもよい。

【産業上の利用可能性】

【0140】

以上説明したように、本発明は、例えば高エネルギー密度化された民生用電源、自動車搭載用電源、又は大型工具用電源等に有用である。

【符号の説明】

【0141】

1 電池ケース

10

20

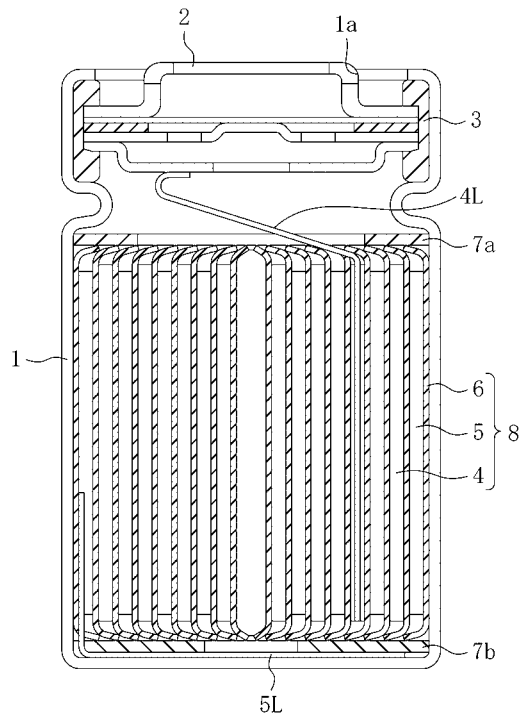
30

40

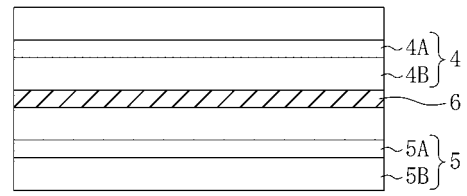
50

2	封口板	
3	ガスケット	
4	正極	
4 A	正極集電体	
4 B	正極合剤層	
4 L	正極リード	
5	負極	
5 A	負極集電体	
5 B	負極合剤層	
5 L	負極リード	10
6	セパレータ（多孔質絶縁層）	
7 a	上部絶縁板	
7 b	下部絶縁板	
8	電極群	
9	正極	
9 A	正極集電体	
9 B	正極合剤層	
1 0	クラック	
1 1	正極	
1 1 A	正極集電体	20
1 1 B	正極合剤層	
1 2	クラック	
1 9	測定用正極	
2 0 a	上側チャック	
2 0 b	下側チャック	
2 1	基台	

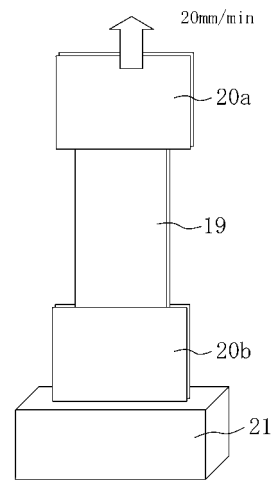
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (74)代理人 100117581
弁理士 二宮 克也
- (74)代理人 100117710
弁理士 原田 智雄
- (74)代理人 100121728
弁理士 井関 勝守
- (74)代理人 100124671
弁理士 関 啓
- (74)代理人 100131060
弁理士 杉浦 靖也
- (74)代理人 100131200
弁理士 河部 大輔
- (74)代理人 100131901
弁理士 長谷川 雅典
- (74)代理人 100132012
弁理士 岩下 嗣也
- (74)代理人 100141276
弁理士 福本 康二
- (74)代理人 100143409
弁理士 前田 亮
- (74)代理人 100157093
弁理士 間脇 八蔵
- (74)代理人 100163186
弁理士 松永 裕吉
- (74)代理人 100163197
弁理士 川北 憲司
- (74)代理人 100163588
弁理士 岡澤 祥平
- (72)発明者 佐藤 俊忠
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 村岡 芳幸
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 太田 一平

- (56)参考文献 特開平11-003701 (JP, A)
特開2002-075337 (JP, A)
特開2002-324549 (JP, A)
特開平11-283615 (JP, A)
国際公開第2006/118235 (WO, A1)
国際公開第2009/019861 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/131
H01M 4/1391
H01M 4/62
H01M 4/66
H01M 4/13

H01M 4/139