

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年12月21日 (21.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/145174 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/061744
- (22) 国際出願日: 2007年6月11日 (11.06.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-165021 2006年6月14日 (14.06.2006) JP
特願2007-072815 2007年3月20日 (20.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kana-gawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 嶋村 修 (SHIMA-MURA, Osamu). 堀江 英明 (HORIE, Hideaki).
- (74) 代理人: 橋本 剛, 外 (HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町1番29号 掖済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用電極およびこれを用いた非水電解質二次電池

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a means for improving the cycle life and the durability at higher temperatures in a non-aqueous electrolyte secondary battery. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] An electrode for use in a non-aqueous electrolyte secondary battery, which comprises a current collector and an active material layer provided on the surface of the current collector and comprising an active material and a binder, wherein the binder contains at least one thermocurable resin selected from the group consisting of an epoxy resin, a phenol resin and polyimide in an amount of 50 to 100% by mass relative to the total mass of the binder, and wherein the active material layer has a thickness of 30 to 300 μ m inclusive.

(57) 要約: 【課題】非水電解質二次電池において、サイクル寿命および高温耐久性を向上しうる手段を提供すること。【解決手段】集電体と、前記集電体の表面に配置された活物質およびバインダーを含む活物質層と、を有する非水電解質二次電池用電極であって、前記バインダーが、エポキシ樹脂、フェノール樹脂およびポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも1つの熱硬化性樹脂を前記バインダーの全質量に対して50~100質量%含み、前記活物質層の厚さが、30 μ m以上300 μ m以下である。



WO 2007/145174 A1

明 細 書

非水電解質二次電池用電極およびこれを用いた非水電解質二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池に関し、より詳細には、特定の材料で構成されたバインダーを含む非水電解質二次電池用電極およびこれを用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 地球環境汚染および地球温暖化の問題に対処するため、電気自動車やハイブリッド自動車への関心が高まっている。これらの動力源の一つとして、リチウム二次電池に代表される非水電解質二次電池が広く開発されている。

[0003] 非水電解質二次電池においては、サイクル寿命、エネルギー密度、出力密度等の特性が重要である。非水電解質二次電池が車両の動力源として用いられる場合には、サイクル寿命は特に重要である。なぜならば、通常は数年以上用いられる車両においては、サイクル寿命が短くなれば、車両に対する信頼性に大きく影響するからである。このため、サイクル寿命を最大限に高めることが、所望されている。

[0004] 充放電サイクルを繰り返すと、集電体から電極層が剥離して内部抵抗が上昇するため、電池容量が低下する。この問題点を解決する試みとして、従来バインダーとして使用されてきたフッ化ビニリデンのようなフッ素樹脂に改良を加える技術が提案されている。例えば、電極活物質とバインダーとからなる活物質層において、バインダーとしてフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を使用することによって、集電体からの活物質層の剥離を防止し、サイクル特性を向上させる技術が提案されている（特開2000－133270号公報参照）。さらに、特開2000－133273号公報では、エポキシ樹脂を主体とした組成物の硬化物をバインダーとして用いた二次電池が提案されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記文献の技術を用いたとしても、サイクル寿命は電池が搭載された

装置に対する信頼性に大きく影響するものである故に、サイクル寿命を向上させる、さらなる手段の開発が所望されている。特に高温で電池を使用・保存した場合に、電池のサイクル寿命を向上させる手段、すなわち高温耐久性に優れた電池の開発が求められている。そこで、本発明は、非水電解質二次電池において、サイクル寿命および高温耐久性を向上しうる手段を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものである。本発明は、集電体と、前記集電体の表面に配置された活物質およびバインダーを含む活物質層と、を有する非水電解質二次電池用電極であって、前記バインダーが、エポキシ樹脂、フェノール樹脂およびポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも1つの熱硬化性樹脂を前記バインダーの全質量に対して50～100質量%含み、前記活物質層の厚さが、30 μ m以上300 μ m以下である非水電解質二次電池用電極を提供する。

発明の効果

- [0007] 本発明の電極を用いた非水電解質二次電池によれば、高温時であってもサイクル特性が維持されるため、電池の長寿命化が達成されうる。さらに、非水電解質二次電池、またはこれを複数接続した組電池を、自動車や電車などの車両に適用することにより、長寿命で信頼性の高い車両が提供される。

発明を実施するための最良の形態

- [0008] (第1実施形態)

本発明の第1実施形態は、集電体と、前記集電体の表面に配置された活物質およびバインダーを含む活物質層と、を有する非水電解質二次電池用電極であって、前記バインダーが、エポキシ樹脂、フェノール樹脂およびポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも1つの熱硬化性樹脂を前記バインダーの全質量に対して50～100質量%含み、前記活物質層の厚さが、30 μ m以上300 μ m以下である非水電解質二次電池用電極である。

- [0009] 以下、本実施形態の非水電解質二次電池用電極を構成する部材について簡単に説明する。

- [0010] [バインダー]

本発明の第1の特徴は、活物質層中のバインダーが、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂、フェノール樹脂、およびポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも1つの熱硬化性樹脂を含むことである。

[0011] エポキシ樹脂は、熱硬化性であれば、特に限定されるものではない。エポキシ樹脂の具体例としては、たとえば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型などのビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジリエステル型エポキシ樹脂、ポリエーテル変性エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂などがあげられる。電池内で安定に(電気化学的、耐電解液性)使用できるという理由から、ビスフェノール型のエポキシ樹脂が好ましい。これらは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。

[0012] フェノール樹脂は、熱硬化性であれば、特に限定されるものではない。フェノール樹脂の具体例としては、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、エポキシ変性フェノール樹脂などがあげられる。これらは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。

[0013] ポリイミドは、熱硬化性であれば、特に限定されるものではない。ポリイミドの具体例としては、縮合型ポリイミドや付加型ポリイミドなどがあげられる。これらは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。

[0014] バインダーの全質量を100質量%(以下、質量%を単に「%」とする)とした場合、バインダー中に含まれる熱硬化性のエポキシ樹脂、フェノール樹脂およびポリイミドの全合計質量が、50～100%であることが好ましく、さらに好ましくは70～100%である。この範囲であると、活物質が集電体から剥離しにくくなり、また、高温での電池の耐久性が向上するため、好ましい。

[0015] バインダーには、上記特定の熱硬化性樹脂に加えて、バインダーに用いられる従来公知の材料を使用してもよい。具体的には、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなどの熱可塑性樹脂;ユリア樹脂、ポリウレタン樹脂、ケイ素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂;ブチルゴ

ム、スチレン系ゴム、ポリイソプレンゴム、オレフィン系ゴム、ウレタン系ゴム、ポリアミド系ゴム、アクリルゴム、フッ素ゴムなどのゴム系材料などが挙げられる。

[0016] なお、上記バインダーは、正極、負極のどちらか一方の活物質層に含まれていてもよいし、あるいは双方に含まれていてもよい。高出力化という点からは、少なくとも正極に上記バインダーを含むことが好ましく、より好ましくは正極、負極の双方に上記バインダーを含む。

[0017] [活物質層]

活物質層は上記バインダーの他、活物質を含み、必要に応じてその他の添加剤をさらに含む。

[0018] 正極活物質層は、正極活物質を含む。正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 等の $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 系複合酸化物、 LiNiO_2 等の $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 系複合酸化物、スピネル LiMnO_2 等の $\text{Li} \cdot \text{Mn}$ 系複合酸化物、 LiFeO_2 等の $\text{Li} \cdot \text{Fe}$ 系複合酸化物等のリチウム－遷移金属酸化物； LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 等のリチウム－遷移金属リン酸化合物、リチウム－遷移金属硫酸化合物等が挙げられる。これらは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。

[0019] 正極活物質としては、高温時のサイクル特性を向上させる点で、Ni系、3元系、およびオリビン系材料からなる群から選ばれる少なくとも1つを用いることが好ましい。Ni系、3元系、およびオリビン系材料は、特に制限されるものではないが、以下のものが例示される。Ni系としては、 LiNiO_2 、 LiNiO_2 の一部をCoもしくはMnで置換したもの（例えば、 LiNiCoO_2 、 LiNiMnO_2 など）、またはCoおよびMnで置換したもの（例えば、 LiNiMnCoO_2 など）、またはCoおよびAlで置換したもの（例えば、 LiNiCoAlO_2 など）、またはその他の遷移金属で置換したもの（例えば、 LiNiCoAlMO_2 など）が挙げられる。3元系としては、Ni、Mn、Coの比が1:1:1である $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ などが挙げられる。オリビン系としては、 LiFePO_4 に代表される、 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) などが挙げられる。

[0020] 負極活物質層は、負極活物質を含む。負極活物質としては、例えば、グラファイト、ソフトカーボン、ハードカーボン等の炭素材料、上述したようなリチウム－遷移金属化合物、金属材料、リチウム－金属合金材料などが挙げられる。これらは単独で用いて

もよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

- [0021] 各活物質層に含まれるそれぞれの活物質の平均粒子径は特に制限されないが、好ましくは $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。なお、本明細書中において、「粒子径」とは、粒子の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離 L を意味するものとし、「平均粒子径」の値としては、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)などの観察手段を用い、数～数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。
- [0022] 正極活物質層および負極活物質層に含まれるバインダー以外の添加剤としては、例えば、導電助剤、電解質塩(リチウム塩)、電解質等が挙げられる。
- [0023] 導電助剤とは、正極活物質層または負極活物質層の導電性を向上させるために配合される添加物をいう。導電助剤としては、アセチレンブラック等のカーボンブラック、グラファイト、気相成長炭素繊維などの炭素材料が挙げられる。活物質層が導電助剤を含むと、活物質層の内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上に寄与する。
- [0024] 電解質塩(リチウム塩)としては、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等が挙げられる。電解質は、下記「電解質」の項で詳述する。
- [0025] 正極活物質層および負極活物質層中に含まれる成分の配合比は、特に限定されない。配合比は、非水電解質二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより、調整される。
- [0026] 本実施形態において、各活物質層の厚さは、 $30 \mu\text{m}$ 以上 $300 \mu\text{m}$ 以下である。活物質層は、単電池当りの容量を増加させる場合は、厚いほうが好ましいが、活物質層が厚くなると、従来のバインダーを用いた場合、活物質層の物質間の密着性が低下する虞があり、バインダーの配合量を増加させなければならない場合があった。これに対し、本実施形態のバインダーを用いることによって、活物質層の厚さが $30 \mu\text{m}$ 以上と厚い場合であっても、バインダーの配合量を増加させることなく、活物質層の物質間の密着性を確保できる。活物質層の厚さは、エネルギー密度の低下を抑える、好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下である。
- [0027] 活物質層中のバインダーの配合量は、特に制限されないが、 $5 \sim 50\%$ であることが

好ましく、より好ましくは5～20%である。この範囲にあれば、エネルギー密度の低下を防止できるため、好ましい。

[0028] [集電体(最外層集電体を含む)]

集電体および最外層集電体は、アルミニウム箔、銅箔、ステンレス(日本工業規格においてSUSと略される)箔など、導電性の材料から構成される。集電体の一般的な厚さは、1～30 μm である。

[0029] 集電体の大きさは、非水電解質二次電池の使用用途に応じて決定される。大型の電池に用いられる大型の電極を作製するのであれば、面積の大きな集電体を用いられる。小型の電極を作製するのであれば、面積の小さな集電体を用いられる。

[0030] [製造方法]

本実施形態の電極は、従来公知の非水電解質二次電池用電極の製造方法により製造されうる。例えば、活物質および熱硬化性樹脂を有機溶媒に添加して活物質スラリーを調製し、当該活物質スラリーを集電体の表面に塗布して、塗膜を形成することにより、製造されうる。具体的には、所望の活物質および熱硬化性樹脂、さらに必要に応じて他の成分(例えば、導電助剤、支持塩(リチウム塩)、イオン伝導性ポリマーなど)を、溶媒中で混合して、活物質スラリーを調製する。溶媒の種類や混合手段は特に制限されず、電極製造について従来公知の知見が適宜参照されうる。溶媒の一例を挙げると、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミドなどが用いられうる。続いて、上記で調製した活物質スラリーを、上記で準備した集電体の表面に塗布し、塗膜を形成する。その後、乾燥、プレス処理を施す。また、活物質スラリーを塗布するための塗布手段も特に限定されない。例えば、コーターなどの一般的に用いられている手段が採用されうる。

[0031] (第2実施形態)

第2実施形態は、第1実施形態の電極を用いた非水電解質二次電池である。このような非水電解質二次電池は、高温耐久性が良好であり、電池の長寿命化が期待される。なお、第1実施形態の電極は、正極、負極の少なくともどちらか一方に用いられていればよいが、本発明の効果が顕著に得られるので、少なくとも正極に用いることが好ましく、正極、負極の双方に用いることがより好ましい。

[0032] 本発明の非水二次電池においては、上記第1実施形態の電極要素の他は、通常公知の電極の構成要素が用いられる。以下、本実施形態の電池を構成する部材について、説明する。

[0033] [セパレータ]

本発明に用いられるセパレータは、特に制限されず、不織布セパレータ、微多孔膜セパレータのいずれであってもよい。

[0034] 不織布セパレータとしては、例えば、繊維を絡めてシート化したものを用いることができる。また、加熱によって繊維同士を融着することにより得られるスパンボンドなども用いることができる。すなわち、繊維を適当な方法でウェブ（薄綿）状またはマット状に配列させ、適当な接着剤あるいは繊維自身の融着力により接合して作ったシート状のものであればよい。使用する繊維としては、特に制限されるものではなく、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（PET）などのポリエステル、セルロース、レーヨン、アセテート、ナイロン（登録商標）、ポリイミド、アラミド、セラミックスなど従来公知のものを用いることができる。

[0035] 微多孔膜セパレータとしては、例えば、電解質を吸収保持するポリマーからなる多孔性シート（例えば、ポリオレフィン系微多孔膜セパレータなど）などを用いることができる。有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質を持つ上記ポリオレフィン系微多孔膜セパレータは、電解質（電解液）との反応性を低く抑えることができるという優れた効果を有するものである。ポリオレフィン系微多孔膜セパレータの材質としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、PP／PE／PPの3層構造からなる積層体などが挙げられる。その他、微多孔膜セパレータの材質としては、ポリイミド、アラミド、ポリエチレンテレフタレートなどが挙げられる。

[0036] 本実施形態に用いられるセパレータを構成する材料は、好ましくは、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、アラミド、セルロースおよびセラミックスからなる群から選ばれる少なくとも1つの材料を含む。このような材料を用いることで、電池の高温耐久性がさらに向上するため、好ましい。電池の高温耐久性を向上させるために、上記好ましい材料は、セパレータを構成する材料100％中に、好ましくは80％以上、より好ましくは90％以上、さらに好ましくは100％含まれる。また、上記

好ましい材料は単独で用いても、2種以上併用してもよいが、生産性の点から単独で用いることが好ましい。

[0037] 以上説明したセパレータは電極間に挟持され、後ほど説明する電解質として電解液を用いた場合に電解液を含浸させて電解質として使用されうる。よって上記電極を用い、この電極間に電解液を含浸させたセパレータを電解質として挟持した場合にこれらの組み合わせは1組の電池要素を形成することになる。必要に応じてこの1組を外装材で包んでそのまま非水電解質二次電池と使用しても良いし、複数組を積層して外装材で包んで非水電解質二次電池として使用しても良い。

[0038] なお、上記好ましい材料を用いた場合、活物質層中に用いられる特定のバインダーとの組み合わせによって、さらに高温耐久性が向上する。具体的には、(a)セパレータを構成する材料にポリイミドを含み、バインダーに熱硬化性ポリイミドを含む形態；(b)セパレータを構成する材料がPET及びアラミドのうち少なくとも1つ含み、バインダーがフェノール樹脂及びエポキシ樹脂のうち少なくとも1つ含む形態；(c)セパレータを構成する材料がポリプロピレンを含み、バインダーがフェノール樹脂及びエポキシ樹脂のうち少なくとも1つ含む形態などが好ましく例示される。(a)～(c)の形態は、正極、負極の少なくともどちらか一方のバインダーとセパレータとの組み合わせであればよいが、本発明の効果が顕著に得られるので、正極、負極の双方のバインダーとセパレータとの組み合わせであることがより好ましい。

[0039] [絶縁性微粒子混合材料]

本実施形態においては、活物質層とセパレータとの間に、熱硬化性の接着剤と絶縁性微粒子とを含む絶縁性微粒子混合材料が、上記活物質層とセパレータとの間に配置されていることが好ましい。絶縁性微粒子混合材料が配置されることにより、耐熱性がより向上し、高温耐久性がより向上する。また、熱硬化性のバインダーを用いることにより、高温時においても、絶縁性微粒子の接着が良好である。

[0040] 「絶縁性微粒子」とは、電気絶縁性を示す粒子を意味する。絶縁性微粒子を構成する材料は、電気絶縁性を示す材料であれば特に制限されず、従来公知の材料が適宜用いられうる。具体的には、セラミックス材料または有機高分子材料が絶縁性微粒子を構成する材料として用いられうる。これらの材料を用いて絶縁性微粒子を構成

することで、セパレータに必要とされる正負極間の短絡防止機能が十分に発揮される。

[0041] これらの絶縁性微粒子としては、例えば、リチウムフェライト(LiFeO_2)、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア、マグネシア、チタニア、シリカアルミナ、酸化クロム、酸化ルテニウムなどの酸化物や、窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物、 LiFePO_4 、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル系材料、フッ化イミドなどのポリイミド系材料、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリスルホン、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが挙げられる。これらの材料の中でも、電子伝導性(絶縁性)および機械的強度(より高い短絡防止機能を有する)の点で、 LiFeO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 が好適に用いられる。これらの材料は単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0042] 絶縁性微粒子は、全てがセラミックス材料からなる粒子(セラミックス粒子)であつてもよいし、全てが有機高分子材料からなる粒子(有機高分子粒子)であつてもよいし、これらの粒子の混合物であつてもよい。混合物の形態が採用される場合、セラミックス粒子と有機高分子粒子との混合比は特に制限されないが、セラミックス粒子:有機高分子粒子の比(体積比)で、好ましくは10~20:1~10であり、より好ましくは10~15:3~10である。

[0043] 本実施形態において、絶縁性微粒子の平均粒子径は、10nm~30 μm であることが好ましく、より好ましくは50nm~25 μm であり、さらに好ましくは100nm~20 μm であり、最も好ましくは1000nm~10 μm である。この範囲の絶縁性微粒子であれば、電池の体積エネルギー密度が適当であり、また、仮に電池の使用時などにおける振動によって絶縁性微粒子が脱落したとしても、このように比較的小さいサイズの絶縁性微粒子を用いることにより、正負極間の短絡(ショート)の発生が十分に抑制される。

[0044] 本実施形態において、上記絶縁性微粒子混合材料に含まれる熱硬化性の接着剤により、絶縁性微粒子どうしが結着され、かつ、セパレータまたは活物質層との間の密着性もまた、向上しうる。その結果、非水電解質二次電池の耐振動性などの信頼性が向上しうる。熱硬化性接着剤としては、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン

樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが挙げられる。

[0045] 絶縁性微粒子混合材料における熱硬化性の接着剤の配合量は特に制限されないが、絶縁性微粒子混合材料の全量を100%とした場合に、好ましくは1～80%であり、より好ましくは3～50%である。接着剤の添加量がこのような範囲内の値であると、結着性や密着性および体積エネルギー密度のバランスに優れる電池が提供されうる。

[0046] 絶縁性微粒子混合材料の配置方法としては、活物質層表面に塗布する方法などが挙げられる。活物質層表面に絶縁性微粒子混合材料を塗布する場合、活物質層の面積100%に対して70%以上塗布することが好ましい。また、具体的な塗布方法としては、絶縁性粒子を含むスラリー（絶縁性粒子スラリー）を別途調製し、活物質層の少なくとも一方の面（好ましくは両面）に塗布する方法などが挙げられる。

[0047] 絶縁性粒子スラリーを調製する際に用いられる溶媒は特に制限されず、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミドなどの極性溶媒が挙げられる。

[0048] 絶縁性粒子スラリーにおける絶縁性粒子やバインダーの濃度、およびスラリーの粘度も特に制限されず、活物質層への塗布手法などを考慮して適宜決定すればよい。具体的には、絶縁性粒子スラリーの粘度は、好ましくは0.5～8.0Pa・sであり、より好ましくは1.0～4.0Pa・sである。

[0049] 絶縁性粒子スラリーを活物質層の表面に塗布するための塗布手段も特に制限されず、電池の製造分野において従来公知の手法が適宜採用されうる。一例を挙げると、ドクターブレード方式、インクジェット方式、スクリーン印刷方式、ダイコータ方式などの手法が例示される。

[0050] また、活物質層の表面に塗布された絶縁性粒子スラリーを乾燥、加熱してもよい。加熱は、絶縁性粒子スラリーの塗布後、電極の積層の前に行われてもよいし、積層後に行われてもよい。好ましい形態においては、電極の積層後に加熱が行われる。かような形態によれば、絶縁性粒子どうしの結着性の向上に加えて、活物質層、セパレータ、絶縁性粒子混合材料の密着性の向上といった効果もまた、得られる。

[0051] [電解質]

電解質としては、従来公知の電解質を使用することができ、例えば、液体電解質（電解液）、固体電解質、ポリマー電解質（真性ポリマー電解質、およびゲルポリマー電解質など）などが挙げられる。電解液に用いられる電解質塩としては、例えば、LiBETI、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2)_2$ などのリチウム塩が挙げられる。また、溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)などのカーボネート類などが挙げられる。これら電解液を非水二次電池用電解質として用いる場合は上記セパレータ中に含有させて用いることになる。

[0052] ポリマー電解質は、イオン伝導性ポリマーから構成され、イオン伝導性を示すのであれば材料は限定されない。優れた機械的強度を発現させることが可能である点で、重合性のイオン伝導性ポリマーが、熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合などにより架橋されてなるものが好適に用いられる。

[0053] ポリマー電解質としては、真性ポリマー電解質、およびゲルポリマー電解質が挙げられる。真性ポリマー電解質としては、特に限定されないが、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、およびこれらの共重合体などが挙げられる。

[0054] また、ゲルポリマー電解質とは、一般的に、イオン伝導性を有する全固体高分子電解質に、電解液を保持させたものをいう。なお、本願では、イオン伝導性を有しない高分子の骨格中に、同様の電解液を保持させたものも、ゲルポリマー電解質に含まれるものとする。これらポリマー電解質を非水二次電池用電解質として用いる場合にはここで述べた状態で電極間に挟持して用いることになる。

[0055] [電極端子]

電極端子の材質は、特に制限されず、二次電池用の電極端子として従来用いられている公知の材質が用いられうる。例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（日本工業規格においてSUSと略される）、これらの合金等が例示される。

[0056] [外装材]

外装材としては特に制限されず、従来公知の外装材が用いられうる。自動車の熱源による熱、あるいは高負荷による電池の自己発熱による熱を容易に冷却可能な点

、および低温始動時に自動車の熱源から効率よく熱を伝え、電池内部を迅速に電池動作温度まで加熱しうる点で、好ましくは、熱伝導性に優れた高分子－金属複合ラミネートシート等が用いられうる。また、ラミネート内部を大気圧よりも減圧下におくことで、前記電池要素間あるいは電池要素－電極端子間の接触を大気圧により行うことが可能になり、さらに接触抵抗を下げることも可能になる。

- [0057] 本実施形態の非水電解質二次電池は、特別な手法を用いることなく、従来公知の知見を適宜参照することにより製造可能である。
- [0058] 本発明の非水電解質二次電池としては、非水電解質を用いる電池であれば、特に制限されるものではないが、実用性の観点から、リチウムイオン二次電池であることが好ましい。
- [0059] 本発明の非水電解質二次電池は、構造や接続形態等、特に制限されるものではなく、従来公知の形態を用いることができる。例えば、電池の構造としては、積層型(扁平型)電池、巻回型(円筒型)電池など、が挙げられる。また、電池内の電氣的な接続形態(電極構造)としては、内部直列接続(双極型)、内部並列接続が挙げられる。
- [0060] (第3実施形態)
- 第3実施形態では、上記の第2実施形態の非水電解質二次電池を複数個、並列および／または直列に接続して、組電池を構成する。
- [0061] 組電池を構成する複数個の非水電解質二次電池を接続する際の接続方法は特に制限されず、従来公知の手法が適宜採用されうる。例えば、超音波溶接、スポット溶接などの溶接を用いる手法や、リベット、カシメなどを用いて固定する手法が採用されうる。かような接続方法によれば、組電池の長期信頼性が向上しうる。
- [0062] 本実施形態の組電池によれば、上記の第2実施形態の非水電解質二次電池を用いて組電池化することで、容量特性が十分に確保されつつ、高出力条件下においても十分な出力を発揮しうる組電池が提供されうる。
- [0063] なお、組電池を構成する非水電解質二次電池の接続は、複数個全て並列に接続してもよく、また、複数個全て直列に接続してもよく、さらに、直列接続と並列接続とを組み合わせてもよい。
- [0064] (第4実施形態)

第4実施形態では、上記の第2実施形態の非水電解質二次電池、または上記の第3実施形態の組電池をモータ駆動用電源として搭載して、車両を構成する。非水電解質二次電池または組電池をモータ用電源として用いる車両としては、例えば、ガソリンを用いない完全電気自動車、シリーズハイブリッド自動車やパラレルハイブリッド自動車などのハイブリッド自動車、および燃料電池自動車などの、車輪をモータによって駆動する自動車が挙げられる。第2実施形態の非水電解質二次電池、または第3実施形態の組電池は、高温耐久性に優れるため、高温になりやすい部品の近辺であっても、電池を配置することが可能となり、車両の車載性という観点からも、車両に本発明の非水電解質二次電池または組電池を用いることは好ましい。

[0065] 以上のように、本発明の幾つかの好適な実施形態について示したが、本発明は、以上の実施形態に限られるものではなく、当業者によって種々の変更、省略、および追加が可能である。

実施例

[0066] 本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、特に記載がない限り、質量%を単に「%」とする。

[0067] <実施例1>

電極中の全バインダー質量100%に対する熱硬化性樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)の割合が50%となるように以下のようにスラリーを作製した。

[0068] (1) 正極インク作成

正極インクの作成を次のように行った。70%の LiMn_2O_4 (Liイオンを吸蔵、脱離できる正極活物質、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$)と、20%のアセチレンブラックと、バインダーである5%のPVdFおよび5%の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物100%に対して溶媒としてNMP(N-メチル-2-ピロリドン)を41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0069] (2) 負極インク作成

負極インクの作製を次のように行った。85%の非晶質系炭素(Liイオンを吸蔵・脱離できる負極活物質、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$)と、バインダーである7.5%のPVdFおよび

7. 5%の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0070] (3) 塗布(電極作製)

正負極:集電体に約 $10\mu\text{m}$ のアルミ箔を用い、このアルミ箔の両面に正極インクを塗布したものを正極とした。集電体に約 $10\mu\text{m}$ の銅箔を用い、この銅箔の両面に負極インクを塗布したものを負極とした。その後、 120°C で乾燥し、プレス後の活物質層の厚さが正極が $60\mu\text{m}$ 、負極が $65\mu\text{m}$ となるようにプレスを行った。

[0071] (4) 端子リード

正極端子リードには厚さ $150\mu\text{m}$ 、幅40mm、長さ50mmのAl板を用い、負極端子リードには厚さ $150\mu\text{m}$ 、幅40mm、長さ50mmのCu板にNiメッキを施した端子リードを用いた。

[0072] (5) 組み立て

正極と、負極とをポリプロピレン製の微多孔膜セパレータを介して積層し、正極11枚、負極11枚を積層した物を、電池外装材であるラミネートフィルム(最外層に表面保護用のPETフィルム、金属フィルム層としてAl箔、熱融着絶縁性フィルム層がポリプロピレンであるラミネートフィルム)の中に収納し、正極集電体、負極集電体をそれぞれセパレータの対向する辺から突出させ、Al製の電極端子、Ni製の端子リードを溶接し、外装のラミネートフィルムに挟み込み正極端子、負極端子をそれぞれ電池の対向する辺から突出させて、周縁部を加熱溶着し、電解液を注液し、幅100mm×長さ150mm×厚さ約3mmのラミネート外装扁平型電池を作製した。

[0073] <実施例2>

電極中の全バインダー質量に対する熱硬化性樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)の割合が70%となるように以下のようにスラリーを作製した。

[0074] (1) 正極インク作成

正極インクの作成を次のように行った。 70% の LiMn_2O_4 (平均粒径 $10\mu\text{m}$)と、 20% のアセチレンブラックと、バインダーである 3% のPVdFおよび 7% の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物100%に対して

、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0075] (2) 負極インク作成

負極インクの作製を次のように行った。85%の平均粒径 $10\mu\text{m}$ の非晶質系炭素と、バインダーである4.5%のPVdFおよび10.5%の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0076] (3) 電池の作製

実施例1の(3)～(5)と同様にラミネート外装扁平型電池を作製した。なお、セパレータは、実施例1と同様にポリプロピレン製の微多孔膜セパレータを用いた。

[0077] <実施例3>

電極中の全バインダー質量に対する熱硬化性樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)の割合が100%となるように以下のようにスラリーを作製した。

[0078] (1) 正極インク作成

正極インクの作成を次のように行った。70%の LiMn_2O_4 (平均粒径 $10\mu\text{m}$)と、20%のアセチレンブラックと、バインダーである10%の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0079] (2) 負極インク作成

負極インクの作製を次のように行った。85%の非晶質系炭素(平均粒径 $10\mu\text{m}$)と、バインダーである15%の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0080] (3) 電池の作製

実施例1の(3)～(5)と同様にラミネート外装扁平型電池を作製した。なお、セパレータは、実施例1と同様にポリプロピレン製の微多孔膜セパレータを用いた。

[0081] <実施例4>

電極中の全バインダー質量に対する熱硬化性樹脂(ポリイミドまたはビスフェノールA型エポキシ樹脂)の割合が70%となるように以下のようにスラリーを作製した。

[0082] (1) 正極インク作成

正極インクの作成を次のように行った。70%の LiMn_2O_4 (平均粒径 $10\ \mu\text{m}$)と、20%のアセチレンブラックと、バインダーである3%のPVdFおよび7%のポリイミド樹脂と、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0083] (2) 負極インク作成

負極インクの作製を次のように行った。85%の非晶質系炭素 (平均粒径 $10\ \mu\text{m}$)と、バインダーである4.5%のPVdFおよび10.5%の一液性エポキシ樹脂 (ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0084] (3) 電池の作製

実施例1(3)～(5)と同様にラミネート外装扁平型電池を作製した。ただし、セパレータはポリイミド製の微多孔膜セパレータを用いた。

[0085] <実施例5>

(1) インクの作製

実施例4の(1)～(2)と同様にして、正極および負極インクを作製した。

[0086] (2) 電池の作製

実施例1の(3)～(5)と同様にラミネート外装扁平型電池を作製した。ただし、セパレータはPET製の微多孔膜セパレータを用いた。

[0087] <実施例6>

(1) インクの作製

実施例4の(1)～(2)と同様にして、正極および負極インクを作製した。

[0088] (2) 電池の作製

実施例1の(3)～(5)と同様にラミネート外装扁平型電池を作製した。ただし、セパレータはアラミド樹脂製の微多孔膜セパレータを用いた。

[0089] <実施例7>

電極中の全バインダー量に対する熱硬化性樹脂 (フェノール樹脂) の割合が70%となるように以下のようにスラリーを作製した。

[0090] (1) 正極インク作成

正極インクの作成を次のように行った。70%の LiMn_2O_4 (平均粒径 $10\ \mu\text{m}$)と、20%のアセチレンブラックと、バインダーである3%のPVdFおよび7%のフェノール樹脂と、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0091] (2) 負極インク作成

負極インクの作製を次のように行った。85%の非晶質系炭素(平均粒径 $10\ \mu\text{m}$)と、バインダーである4.5%のPVdFおよび10.5%のフェノール樹脂と、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0092] (3) 電池の作製

実施例1の(3)～(5)と同様にラミネート外装扁平型電池を作製した。ただし、セパレータはPET製の微多孔膜セパレータを用いた。

[0093] <実施例8>

(1) インク作製

実施例7の(1)～(2)と同様にして、正極および負極インクを作製した。

[0094] (2) 電池の作製

実施例1の(3)～(5)と同様にラミネート外装扁平型電池を作製した。ただし、セパレータはアラミド樹脂製の微多孔膜セパレータを用いた。

[0095] <実施例9>

活物質層と、セパレータとの間に、熱硬化性の接着剤と絶縁性微粒子とを含む絶縁性微粒子混合材料を配置した電池を以下のように作製した。

[0096] (1) 正極インク作成

正極インクの作成を次のように行った。70%の LiMn_2O_4 (平均粒径 $10\ \mu\text{m}$)と、20%のアセチレンブラックと、バインダーである3%のPVdFおよび7%の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0097] (2) 負極インク作成

負極インクの作製を次のように行った。85%の非晶質系炭素(平均粒径 $10\mu\text{m}$)と、バインダーである4.5%のPVdFおよび10.5%の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0098] (3) 塗布(電極作製)

正極は集電体に約 $10\mu\text{m}$ のアルミ箔を用い、このアルミ箔の両面に正極インクを塗布したものを正極とした。負極は、集電体に約 $10\mu\text{m}$ の銅箔を用い、この銅箔の両面に、負極インクを塗布したものを負極とした。セラミックス微粒子として粒径 $1\mu\text{m}$ のアルミナ粒子を70%、熱硬化性接着剤として一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)を10%量り取り、溶剤としてNMPを加えた混合物を、正極活物質上に、ダイコータ方式、厚さ $5\mu\text{m}$ で塗布した。その後、 120°C で乾燥し、プレス後の活物質層の厚さが正極が $60\mu\text{m}$ 、負極が $65\mu\text{m}$ となるようにプレスを行った。

[0099] (4) 電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にラミネート外装扁平型電池を作製した。

<実施例10>

(1) インク作成

実施例1の(1)～(2)と同様にして、正極および負極のインクを作成した。

[0100] (2) 塗布(電極作製)

プレス後の活物質層の厚さが正極 $30\mu\text{m}$ 、負極 $33\mu\text{m}$ となるようにプレスを行った以外は、実施例1と同様に行った。

[0101] (3) 電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にラミネート外装扁平型電池を作製した。

<実施例11>

(1) インク作成

実施例1の(1)～(2)と同様にして、正極および負極のインクを作成した。

[0102] (2) 塗布(電極作製)

プレス後の活物質層の厚さが正極 $100\mu\text{m}$ 、負極 $110\mu\text{m}$ となるようにプレスを行った以外は、実施例1と同様に行った。

[0103] (3)電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にして作製した。

[0104] <実施例12>

(1)インク作成

実施例1の(1)～(2)と同様にして、正極および負極のインクを作成した。

[0105] (2)塗布(電極作製)

プレス後の活物質層の厚さが正極150 μ m、負極165 μ mとなるようにプレスを行った以外は、実施例1と同様に行った。

[0106] (3)電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にして作製した。

[0107] <実施例13>

(1)インク作成

実施例1の(1)～(2)と同様にして、正極および負極のインクを作成した。

[0108] (2)塗布(電極作製)

プレス後の活物質層の厚さが正極200 μ m、負極220 μ mとなるようにプレスを行った以外は、実施例1と同様に行った。

[0109] (3)電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にして作製した。

[0110] <実施例14>

(1)正極インク作成

正極インクの作成を次のように行った。70%の LiMn_2O_4 (Liイオンを吸蔵、脱離できる正極活物質、平均粒径10 μ m)と、15%のアセチレンブラックと、バインダーである7.5%のPVdFおよび7.5%の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物100%に対して溶媒としてNMP(N-メチル-2-ピロリドン)を41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0111] (2)負極インク作成

負極インクの作製を次のように行った。80%の非晶質系炭素(Liイオンを吸蔵・脱離できる負極活物質、平均粒径10 μ m)と、バインダーである10%のPVdFおよび1

0%の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0112] (3) 塗布(電極作製)

集電体に約10 μ mのアルミ箔を用い、このアルミ箔の両面に正極インクを塗布したものを正極とした。集電体に約10 μ mの銅箔を用い、この銅箔の両面に負極インクを塗布したものを負極とした。その後、120℃で乾燥し、プレス後の厚さが正極300 μ m、負極280 μ mとなるようにプレスを行った。

[0113] (4) 電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にして作製した。

[0114] <実施例15>

(1) インク作成

実施例2の(1)～(2)と同様にして、正極および負極のインクを作成した。

[0115] (2) 塗布(電極作製)

プレス後の活物質層の厚さが正極30 μ m、負極33 μ mとなるようにプレスを行った以外は、実施例1と同様に行った。

[0116] (3) 電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にして作製した。

[0117] <実施例16>

(1) インク作成

実施例2の(1)～(2)と同様にして、正極および負極のインクを作成した。

[0118] (2) 塗布(電極作製)

プレス後の活物質層の厚さが正極100 μ m、負極110 μ mとなるようにプレスを行った以外は、実施例1と同様に行った。

[0119] (3) 電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にして作製した。

[0120] <実施例17>

(1) インク作成

実施例2の(1)～(2)と同様にして、正極および負極のインクを作成した。

[0121] (2)塗布(電極作製)

プレス後の活物質層の厚さが正極150 μ m、負極165 μ mとなるようにプレスを行った以外は、実施例1と同様に行った。

[0122] (3)電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にして作製した。

[0123] <実施例18>

(1)インク作成

実施例2の(1)～(2)と同様にして、正極および負極のインクを作成した。

[0124] (2)塗布(電極作製)

プレス後の活物質層の厚さが正極200 μ m、負極220 μ mとなるようにプレスを行った以外は、実施例1と同様に行った。

[0125] (3)電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にして作製した。

[0126] <実施例19>

(1)正極インク作成

正極インクの作成を次のように行った。70%の LiMn_2O_4 (Liイオンを吸蔵、脱離できる正極活物質、平均粒径10 μ m)と、15%のアセチレンブラックと、バインダーである4.5%のPVdFおよび10.5%の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物100%に対して溶媒としてNMP(N-メチル-2-ピロリドン)を41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

(2)負極インク作成

負極インクの作製を次のように行った。80%の非晶質系炭素(Liイオンを吸蔵・脱離できる負極活物質、平均粒径10 μ m)と、バインダーである6%のPVdFおよび14%の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0127] (3)塗布(電極作製)

プレス後の活物質層の厚さが正極300 μ m、負極280 μ mとなるようにプレスを行った以外は、実施例1と同様に行った。

[0128] (4)電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にして作製した。

[0129] <実施例20>

(1)正極インク作成

実施例3の(1)と同様にして、正極インクを作成した。

[0130] (2)負極インク作成

負極インクの作製を次のように行った。85%の平均粒径10 μ mの非晶質系炭素と、バインダーである4.5%のPVdFおよび10.5%の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0131] (3)塗布(電極作製)

プレス後の活物質層の厚さが正極30 μ m、負極33 μ mとなるようにプレスを行った以外は、実施例1と同様に行った。

[0132] (4)電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にして作製した。

[0133] <実施例21>

(1)インク作成

実施例20の(1)～(2)と同様にして、正極および負極のインクを作成した。

[0134] (2)塗布(電極作製)

プレス後の活物質層の厚さが正極100 μ m、負極110 μ mとなるようにプレスを行った以外は、実施例1と同様に行った。

[0135] (3)電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にして作製した。

[0136] <実施例22>

(1)インク作成

実施例20の(1)～(2)と同様にして、正極および負極のインクを作成した。

[0137] (2) 塗布(電極作製)

プレス後の活物質層の厚さが正極 $150\mu\text{m}$ 、負極 $165\mu\text{m}$ となるようにプレスを行った以外は、実施例1と同様に行った。

[0138] (3) 電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にして作製した。

[0139] <実施例23>

(1) インク作成

実施例20の(1)～(2)と同様にして、正極および負極のインクを作成した。

[0140] (2) 塗布(電極作製)

プレス後の活物質層の厚さが正極 $200\mu\text{m}$ 、負極 $220\mu\text{m}$ となるようにプレスを行った以外は、実施例20と同様に行った。

[0141] (3) 電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にして作製した。

[0142] <実施例24>

(1) インク作成

正極インクの作成を次のように行った。 70% の LiMn_2O_4 (平均粒径 $10\mu\text{m}$)と、 15% のアセチレンブラックと、バインダーである 15% の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物 100% に対して、溶媒としてNMPを 41% 加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0143] (2) 負極インク作成

負極インクの作製を次のように行った。 80% の非晶質系炭素(Liイオンを吸蔵・脱離できる負極活物質、平均粒径 $10\mu\text{m}$)と、バインダーである 6% のPVdFおよび 14% の一液性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)と、を混合し、前記混合物 100% に対して、溶媒としてNMPを 41% 加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0144] (3) 塗布

正負極:集電体に約 $10\mu\text{m}$ のアルミ箔を用い、このアルミ箔の両面に正極インクを塗布したものを正極とした。集電体に約 $10\mu\text{m}$ の銅箔を用い、この銅箔の両面に負

極インクを塗布したものを負極とした。その後、120℃で乾燥し、プレス後の活物質層の厚さが正極270 μ m、負極300 μ mとなるようにプレスを行った。

[0145] (4)電池の作製

実施例1の(4)～(5)と同様にして作製した。

[0146] <比較例1>

(1)正極インク作成

正極インクの作成を次のように行った。70%の LiMn_2O_4 (平均粒径10 μ m)と、20質量%のアセチレンブラックと、バインダーである10%のPVdFと、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0147] (2)負極インク作成

負極インクの作製を次のように行った。85%の非晶質系炭素(平均粒径10 μ m)と、バインダーである15%のPVdFと、を混合し、前記混合物100%に対して、溶媒としてNMPを41%加えて十分に攪拌してスラリーを調製した。

[0148] (3)電池の作製

実施例1の(3)～(5)と同様にラミネート外装扁平型電池を作製した。

[0149] 以下に実施例のバインダー中の熱硬化性樹脂の比率、種類、活物質層の厚さ、およびセパレータの材質をまとめたものを表1に示す。

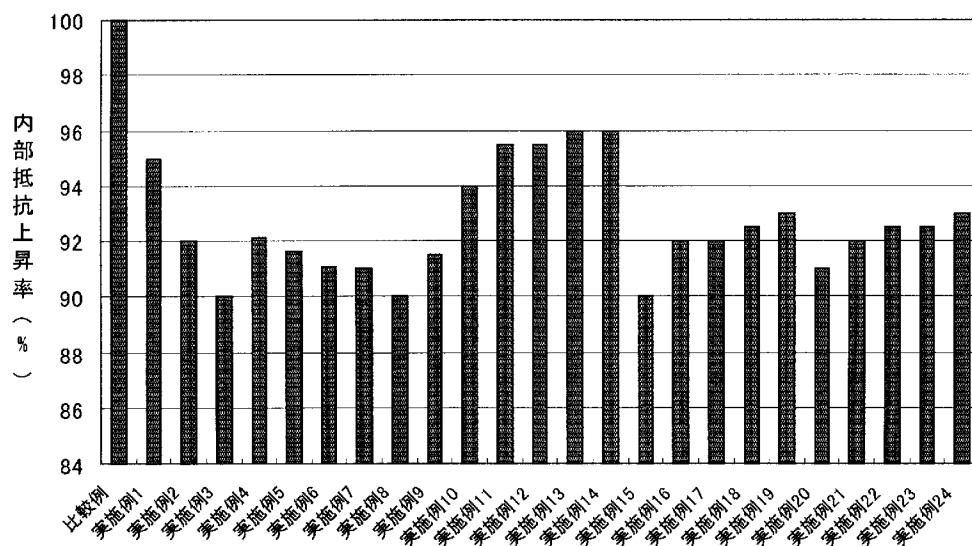
[0150] [表1]

		熱硬化樹脂	熱硬化性樹脂		活物質層厚(μm)		セパレータ
		質量(%)	正極	負極	正極	負極	
実施例	1	50	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	60	65	ポリプロピレン
	2	70	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	60	65	ポリプロピレン
	3	100	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	60	65	ポリプロピレン
	4	70	ポリイミド	エポキシ樹脂	60	65	ポリイミド
	5	70	ポリイミド	エポキシ樹脂	60	65	PET
	6	70	ポリイミド	エポキシ樹脂	60	65	アラミド
	7	70	フェノール樹脂	フェノール樹脂	60	65	PET
	8	70	フェノール樹脂	フェノール樹脂	60	65	アラミド
	9	70	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	60	65	ポリプロピレン
	10	50	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	30	33	ポリプロピレン
	11	50	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	100	110	ポリプロピレン
	12	50	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	150	165	ポリプロピレン
	13	50	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	200	220	ポリプロピレン
	14	50	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	300	280	ポリプロピレン
	15	70	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	30	33	ポリプロピレン
	16	70	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	100	110	ポリプロピレン
	17	70	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	150	165	ポリプロピレン
	18	70	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	200	220	ポリプロピレン
	19	70	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	300	280	ポリプロピレン
	20	100	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	30	33	ポリプロピレン
	21	100	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	100	110	ポリプロピレン
	22	100	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	150	165	ポリプロピレン
	23	100	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	200	220	ポリプロピレン
	24	100	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	270	300	ポリプロピレン
	比較例	—	—	—	60	65	ポリプロピレン

[0151] <耐久評価>

評価は各実施例、比較例とも0.2Cの初充電(CCCV)と0.5Cの初放電後、60℃、1Cで100サイクル充放電を行なった。その後、IV測定により、100サイクル後の内部抵抗を測定した。比較例の100サイクル後の内部抵抗上昇率を100%としたときの結果を表2および表3に示す。

[0152] [表2]



[0153] [表3]

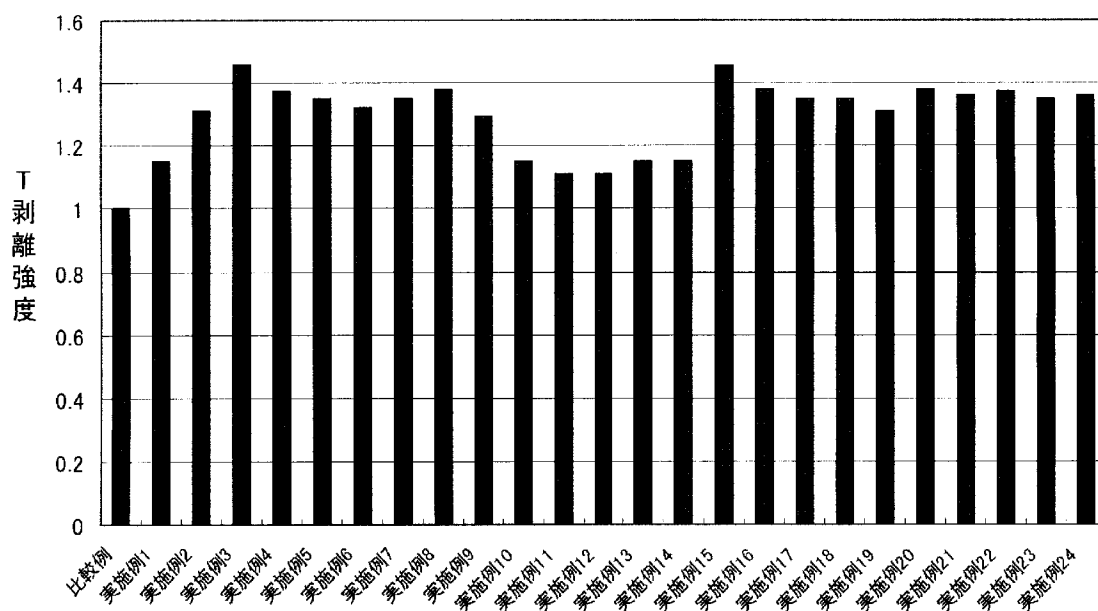
区分	比較例	実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
内部抵抗上昇率 (%)	100	95	92	90	92.1	91.6	91.1	91	90	91.5	94	95.5	95.5

区分	比較例	実施例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
内部抵抗上昇率 (%)	100	96	96	90	92	92	92.5	93	91	92	92.5	92.5	93

[0154] <剥離強度評価>

比較例および実施例で作製した電極を幅10mm、長さ50mmの試験片に切断し、電極(活物質)にテープを貼り付け、常温(25℃)、引張速度200mm/minでT剥離強度を測定した。比較例の強度を1としたときの、各実施例の結果を表4および表5に示す。

[0155] [表4]



[0156] [表5]

区分	比較例	実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
T剥離強度 (%)	1	1.15	1.31	1.46	1.37	1.35	1.32	1.35	1.38	1.29	1.15	1.11	1.11

区分	比較例	実施例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
T剥離強度 (%)	1	1.15	1.15	1.46	1.38	1.35	1.35	1.31	1.38	1.36	1.37	1.35	1.36

[0157] 表1～表5の結果から、実施例1～24の電池は、高温耐久性に優れ、かつ電極層の剥離が少ない電池であることが示された。

請求の範囲

- [1] 集電体と、
前記集電体の表面に配置された活物質およびバインダーを含む活物質層と、
を有する非水電解質二次電池用電極であって、
前記バインダーが、エポキシ樹脂、フェノール樹脂およびポリイミドからなる群から
選ばれる少なくとも1つの熱硬化性樹脂を前記バインダーの全質量に対して50～10
0質量%含み、前記活物質層の厚さが、 $30\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下である。
- [2] 前記活物質層の厚さが、 $50\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の非水
電解質二次電池用電極。
- [3] 請求項1または2に記載の電極を含む非水電解質二次電池。
- [4] 前記電極間にセパレータを挟持して成る非水電解質二次電池であって、
前記セパレータを構成する材料が、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリエチレンテレフタ
レート、アラミド、セルロース、およびセラミックスからなる群から選ばれる少なくとも1つ
を含む請求項3に記載の非水電解質二次電池。
- [5] 前記バインダーが、熱硬化性ポリイミド樹脂を含み、前記セパレータを構成する材
料がポリイミドを含む、請求項4に記載の非水電解質二次電池。
- [6] 前記バインダーが、熱硬化性フェノール樹脂、または熱硬化性エポキシ樹脂の少
なくとも1つを含み、前記セパレータを構成する材料が、ポリプロピレン、ポリエチレン
テレフタレート、およびアラミドから選ばれる少なくとも1つを含む、請求項4に記載の
非水電解質二次電池。
- [7] 前記活物質層と、前記セパレータとの間に、熱硬化性の接着剤と絶縁性微粒子と
を含む絶縁性微粒子混合材料が配置されてなる請求項4～6のいずれか1項に記載
の非水電解質二次電池。
- [8] 前記絶縁性微粒子を構成する材料が、 Al_2O_3 、 SiO_2 及び LiFeO_2 のうちいずれかを
含む請求項7に記載の非水電解質二次電池。
- [9] 正極活物質がNi系、3元系、およびオリビン系材料からなる群から選ばれる少なくと
も1つを含む請求項3～8のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [10] 請求項3～9のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池を用いた組電池。

- [11] 請求項3～9のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池、または請求項10に記載の組電池をモータ駆動用電源として搭載した車両。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M10/36(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/62, H01M2/16, H01M4/02, H01M10/36

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
X	JP 2002-260637 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 September, 2002 (13.09.02), Claim 12; Par. Nos. [0035] to [0046], [0089] & US 2004/0043294 A1 & WO 02/21616 A1 & CA 2420104 A1	1-3, 9
X Y	JP 2004-234979 A (Yuasa Corp.), 19 August, 2004 (19.08.04), Par. Nos. [0007] to [0074] (Family: none)	1-5, 9 6-8, 10-11
Y	JP 2001-68115 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 March, 2001 (16.03.01), Par. Nos. [0008], [0032] to [0064] (Family: none)	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
23 July, 2007 (23.07.07)

Date of mailing of the international search report
31 July, 2007 (31.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061744

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-289196 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 October, 2002 (04.10.02), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0005] to [0030] (Family: none)	6
Y	JP 2004-214042 A (Mitsubishi Electric Corp.), 29 July, 2004 (29.07.04), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0012] to [0021] & US 2003/0040578 A1 & EP 1246280 A2	7-8
Y	JP 2005-142156 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 02 June, 2005 (02.06.05), Claims 9 to 10; Par. Nos. [0084] to [0086] & US 2005/0095504 A1	7-8
Y	JP 2004-134367 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 30 April, 2004 (30.04.04), Par. Nos. [0008] to [0037] (Family: none)	10-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M10/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/62, H01M2/16, H01M4/02, H01M10/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
X	JP 2002-260637 A（三洋電機株式会社）2002.09.13, 【請求項12】、段落【0035】－【0046】、【0089】 & US2004/0043294 A1 & WO 02/21616 A1 & CA 2420104 A1	1-3, 9
X Y	JP 2004-234979 A（株式会社ユアサコーポレーション）2004.08.19, 段落【0007】－【0074】（ファミリーなし）	1-5, 9 6-8, 10-11
Y	JP 2001-68115 A（日立化成工業株式会社）2001.03.16, 段落【0008】、【0032】－【0064】（ファミリーなし）	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。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号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）

高木 康晴

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 9 5 1

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-289196 A (信越化学工業株式会社) 2002. 10. 04, 【請求項 1】－【請求項 2】, 段落【0005】－【0030】 (ファミリーなし)	6
Y	JP 2004-214042 A (三菱電機株式会社) 2004. 07. 29, 【請求項 1】－【請求項 4】, 段落【0012】－【0021】 & US 2003/0040578 A1 & EP 1246280 A2	7-8
Y	JP 2005-142156 A (三星エスディアイ株式会社) 2005. 06. 02, 【請求項 9】－【請求項 10】, 段落【0084】－【0086】 & US 2005/0095504 A1	7-8
Y	JP 2004-134367 A (新神戸電機株式会社) 2004. 04. 30, 段落【0008】－【0037】 (ファミリーなし)	10-11