

(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  
2012年8月23日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/111161 A1

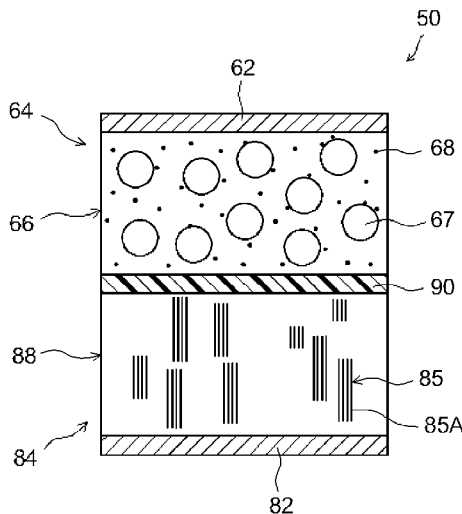
- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/133 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/1393 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)  
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/0587 (2010.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053570
  - (22) 国際出願日: 2011年2月18日(18.02.2011)
  - (25) 国際出願の言語: 日本語
  - (26) 国際公開の言語: 日本語
  - (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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): 萩原 英輝 (HAGIWARA, Hideki) [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: 安部 誠 (ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号47Kビル10階 特許業務法人てしま協働特許事務所 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, RO, RS, RU, 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, 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 (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: LITHIUM-ION SECONDARY CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池とその製造方法

[図3]

FIG.3



(57) Abstract: Provided is a lithium-ion secondary cell in which it is possible to minimize an increase in the internal resistance. The cell is provided with a wound electrode body (50) in which a positive electrode (64) and a negative electrode (84) are wound, interposed by a separator (90); and an electrolytic solution. The negative electrode is provided with an elongated negative electrode collector (82) and a negative electrode mixture layer (88) formed on the negative electrode collector, the negative electrode mixture layer including at least a graphite material (85). At least 50 mass% of the graphite material in the negative electrode mixture layer is arranged such that a (002) surface (85A) of the graphite material is orthogonal to the surface of the negative electrode collector and parallel to the length direction of the elongated negative electrode collector.

(57) 要約: 内部抵抗の増加を抑制し得るリチウムイオン二次電池が提供される。該電池は、正極64及び負極84がセパレータ90を介して捲回された捲回電極体50と、電解液と、を備えており、上記負極は、長尺状の負極集電体82と該負極集電体上に形成された少なくとも黒鉛材料85を含む負極合材層88とを備えている。上記負極合材層中の黒鉛材料の少なくとも50質量%は、該黒鉛材料の(002)面85

Aが上記負極集電体の表面と直交し且つ上記長尺状の負極集電体の長手方向と平行となるように配置されている。

WO 2012/111161 A1

## 明 細 書

**発明の名称**： リチウムイオン二次電池とその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池とその製法に関する。特に車両用電源等として用いられるのに適したリチウムイオン二次電池用の負極の構造と該構造を形成する方法に関する。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、正極及び負極と、それら両電極間に介在された電解液とを備えており、リチウムイオンがリチウム塩等の電解質を含む電解液を介して正極と負極との間を行き来することにより充放電を行う。この種のリチウムイオン二次電池の典型的な負極は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出し得る負極活物質を含んでいる。かかる負極活物質としては、主として種々の炭素材料が挙げられ、例えば、黒鉛材料が用いられる。黒鉛は、層状の結晶構造を有し、その層と層との間（層間）へのリチウムイオンの吸蔵および該層間からのリチウムイオンの放出により充放電が実現される。

[0003] ところで、負極活物質としての黒鉛を含むペースト状に調製された組成物（ペースト状組成物にはスラリー状組成物及びインク状組成物が包含される。以下、ペースト状組成物を単に「組成物」という。）を集電体に塗布して負極を形成する際、黒鉛は、該黒鉛の層面（（002）面）が集電体の表面（幅広面）に対して平行に配置しやすい性質を有している。このため、黒鉛のエッジ部（複数の層の端部）が集電体に対して凡そ平行に配置し、充放電時に層間へのリチウムイオンの吸蔵および該層間からのリチウムイオンの放出が円滑に行われぬ虞がある。かかる問題に対応すべく、従来技術として、特許文献1が挙げられる。特許文献1には、組成物に磁場を印加して黒鉛の層面を集電体に対して垂直に配置させようとする技術が記載されている。その他、リチウムイオン二次電池用の負極に関する従来技術として特許文献

2が挙げられる。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許出願公開2003-197189号公報

特許文献2：日本国特許出願公開2006-252945号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献1に記載の技術では、負極中の黒鉛の層面（即ち黒鉛層と水平な面である（002）面をいう。）を集電体に対して垂直に配置させることができ得るものの、各黒鉛の層面は長尺状の集電体に対して不規則（多方向）に配置されている。このため、該長尺状の負極を含む捲回電極体を備えるリチウムイオン二次電池の放電時における黒鉛の収縮の際に、該黒鉛内のリチウム塩等の電解質（電解液）が電極体の捲回軸方向に流動して負極（電極体）の外へ流出してしまい、負極（電極体）内の電解質の減少によって該負極（電極体）の内部抵抗が高くなる虞がある。

そこで、本発明は、上述した従来の課題を解決すべく創出されたものであり、その目的は、リチウムイオン二次電池の放電の際に負極からのリチウム塩等の電解質の流出を防止して内部抵抗の増加を抑制し得るリチウムイオン二次電池ならびに該二次電池の製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を実現すべく、本発明により、正極及び負極がセパレータを介して捲回された捲回電極体と、電解液と、を備えるリチウムイオン二次電池が提供される。即ちここで開示されるリチウムイオン二次電池において、上記負極は、長尺状の負極集電体と該負極集電体の表面上に形成された少なくとも黒鉛材料を含む負極合材層とを備えている。上記負極合材層中の黒鉛材料の少なくとも50質量%は、該黒鉛材料の（002）面が上記負極集電体の表面（幅広面）と直交し且つ上記長尺状の負極集電体の長手方向と平行とな

るように配置されている。

なお、本明細書において「黒鉛材料の（002）面」とは、層状構造の黒鉛材料（黒鉛結晶）の層面（黒鉛層と水平な面）であって該黒鉛材料を構成するグラフェンシートの炭素ネットワークと水平な面をいう。

[0007] 本発明によって提供されるリチウムイオン二次電池は、黒鉛材料を含む負極合材層を備えており、黒鉛材料のうち少なくとも50質量%（例えば70質量%以上。好ましくは80質量%以上。より好ましくは90質量%以上。）の黒鉛材料は、その（002）面が負極集電体の表面と直交し且つ該負極集電体の長手方向と平行となるように配置（配列）されている。

このように、負極の負極合材層において黒鉛材料の（002）面が上記所定の方向に配列されていることにより、リチウムイオン二次電池の放電時において、黒鉛材料の収縮によって該黒鉛材料内に存在するリチウム塩等の電解質（電解液）が黒鉛材料から移動しても、電解質は負極（負極集電体）の長手方向に移動し幅方向（捲回軸方向）の移動は抑制されるため、電解質が負極の外部へ流出することを効果的に防止することができる。このため、リチウム塩等の電解質の流出による内部抵抗の増加を抑制することができる。上記黒鉛材料として、レーザー回折散乱法に基づいて測定される粒度分布においてメジアン径（ $D_{50}$ ）が $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ である黒鉛材料を採用することが特に有意義である。

[0008] また、本発明によると、上記目的を実現する他の側面として、正極集電体上に正極合材層が形成された正極及び負極集電体上に負極合材層が形成された負極がセパレータを介して捲回された捲回電極体と、電解液と、を備えるリチウムイオン二次電池を製造する方法が提供される。即ちここで開示されるリチウムイオン二次電池の製造方法は、少なくとも黒鉛材料と所定の溶媒とを混合し、該混合物を混練して得たペースト状の負極合材層形成用組成物を用意すること、上記用意した組成物を長尺状の負極集電体の表面に塗布すること、上記塗布された組成物に磁場を印加して、該組成物中に含まれている上記黒鉛材料の少なくとも50質量%がその（002）面を上記長尺状の

負極集電体の表面と直交し且つ該負極集電体の長手方向と平行となるように配置されている負極合材層を形成すること、を包含する。ここで、上記負極合材層を形成する際、上記長尺状の負極集電体の長手方向と直交する方向であって該負極集電体の一の長辺から他の一の長辺に向かう方向として規定される集電体幅方向に磁力線が発生する磁場を先ず印加し、次いで、該磁力線の向きが該負極集電体の表面と直交する方向として規定される集電体直交方向となる磁場を印加する状態となるまで該磁力線の向きを連続的に変化させていくことによって、上記組成物中に含まれている上記黒鉛材料の（002）面を該負極集電体の表面と直交し且つ該負極集電体の長手方向と平行となるように上記黒鉛材料を変位させる。

なお、本明細書において「磁力線の向きを連続的に変化させる」には、磁力線の向きをある一方向から他の目的とする方向まで無段階で連続して変化させることその他、ある一方向から他の目的とする方向まで段階的に変化させることが包含される。

[0009] 本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法では、磁力線の向きが上記集電体幅方向から上記集電体直交方向となるように磁場を連続的に変化させることによって、長尺状の負極集電体上に塗布された組成物中に含まれている黒鉛材料のうち少なくとも50質量%（例えば70質量%以上。好ましくは80質量%以上。より好ましくは90質量%以上）は、その（002）面を該負極集電体の表面（幅広面）と直交し且つ該負極集電体の長手方向と平行となるように配置される。このように、負極集電体の表面に塗布した組成物に対して上記のように印加した磁場を制御することにより、組成物中の黒鉛材料を変位させて該黒鉛材料を規則正しく配列することができる。

[0010] ここで開示される製造方法の好適な一態様では、上記組成物の塗布は、上記長尺状の負極集電体を所定の方向に移動させつつ、該移動する負極集電体の表面に上記組成物を連続的に塗布することによって行われる。そして、上記塗布された組成物に磁場を印加することは、上記所定方向に移動する上記組成物塗布後の負極集電体に沿って配置された磁場発生体であって該負極集

電体の上流側から下流側に向けて磁力線が前記集電体幅方向から上記集電体直交方向に連続的に変わるように配置された磁場発生体によって行われることを包含する。

かかる構成によると、黒鉛材料が規則的に配列された負極合材層を含む負極を連続的に製造することができる。

[0011] ここで開示される製造方法の好適な他の一態様では、上記磁場発生体は、上記負極集電体の上流側から下流側に向けて磁力線が上記集電体幅方向から上記集電体直交方向に変わるように角度を段階的に変えて配置された複数の磁石又は複数のコイルである。

かかる構成によると、磁場発生体として複数の磁石又はコイルを用いることにより、容易に黒鉛材料が規則的に配列された負極合材層を含む負極を製造することができる。

[0012] ここで開示される製造方法の好適な他の一態様では、上記組成物全量を 100 質量%としたとき該組成物の固形分率は、40 質量%~55 質量%である。

かかる構成によると、負極集電体に塗布された該組成物に磁場を印加したときに、該組成物中の黒鉛材料の(002)面を負極集電体の表面と直交し且つ該負極集電体の長手方向と平行となるように変位させやすくなる。

[0013] ここで開示される製造方法の好適な他の一態様では、上記負極合材層を形成するときに、上記組成物に対して磁力線が上記集電体直交方向に向く磁場を印加した状態で該組成物を乾燥させる。

かかる構成によると、負極合材層が形成された際に、該負極合材層中の黒鉛材料の(002)面がより確実に負極集電体の表面と直交し且つ該負極集電体の長手方向と平行となり得る。

[0014] このようにして製造されたリチウムイオン二次電池は、負極合材層において黒鉛材料の少なくとも 50 質量%が上記のように規則的に配列されているため、より優れた電池性能(典型的には内部抵抗の低減)を示すものであり得る。かかるリチウムイオン二次電池は、上記のとおり電池性能に優れるこ

とから、特に自動車等の車両に搭載されるモーター（電動機）用電源として好適に使用し得る。従って、本発明は、かかる二次電池（複数直列接続してなる組電池であってもよい。）を電源として備える車両（典型的には自動車、特にハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池自動車のような電動機を備える自動車）を提供する。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1] 図1は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の外形を模式的に示す斜視図である。

[図2] 図2は、図1中のI I - I I線に沿う断面図である。

[図3] 図3は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の電極体の構造を模式的に示す断面図である。

[図4] 図4は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法を説明するためのフローチャートである。

[図5] 図5は、本発明の一実施形態に係る負極の製造装置の概略構成を模式的に示す説明図である。

[図6A] 図6Aは、本発明の一実施形態に係る負極の製造方法における製造中間過程の負極の構造を模式的に示す平面図である。

[図6B] 図6Bは、図5中の6B - 6B線に沿う断面図である。

[図7A] 図7Aは、本発明の一実施形態に係る負極の製造方法における製造中間過程の負極の構造を模式的に示す平面図である。

[図7B] 図7Bは、図5中の7B - 7B線に沿う断面図である。

[図8A] 図8Aは、本発明の一実施形態に係る負極の製造方法における製造中間過程の負極の構造を模式的に示す平面図である。

[図8B] 図8Bは、図5中の8B - 8B線に沿う断面図である。

[図9A] 図9Aは、本発明の一実施形態に係る負極の製造方法における製造中間過程の負極の構造を模式的に示す平面図である。

[図9B] 図9Bは、図5中の9B - 9B線に沿う断面図である。

[図10A] 図10Aは、本発明の一実施形態に係る負極の製造方法における製造

中間過程の負極の構造を模式的に示す平面図である。

[図10B] 図10Bは、図5中の10B-10B線に沿う断面図である。

[図11] 図11は、実施例1に係る負極シートの断面SEM画像である。

[図12] 図12は、比較例1に係る負極シートの断面SEM画像である。

[図13] 図13は、比較例2に係る負極シートの断面SEM画像である。

[図14] 図14は、I V抵抗とサイクル数との関係を示すグラフである。

[図15] 図15は、本発明に係るリチウムイオン二次電池を備えた車両（自動車）を模式的に示す側面図である。

[図16A] 図16Aは、従来の負極の製造方法における製造中間過程の負極の構造を模式的に示す平面図である。

[図16B] 図16Bは、従来の負極の製造方法によって製造された負極の構造を模式的に示す断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事項は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

[0017] まず、ここで開示されるリチウムイオン二次電池の製造方法の好ましい一態様について説明する。

ここで開示されるリチウムイオン二次電池の製造方法は、図4に示すように、組成物準備工程（ステップS10）と、組成物塗布工程（ステップS20）と、磁場印加工工程（ステップS30）と、乾燥工程（ステップS40）とを包含する。図5は、かかるリチウムイオン二次電池に用いられる負極の製造方法を具現化した製造装置を示す図である。図5に示すように、本実施形態に係る負極製造装置200は、大まかにいって、供給ロール205、組成物塗布部220、磁場印加部230、乾燥炉250及び回収ロール210を備えている。負極集電体82は、供給ロール205から供給され所定の経

路に沿って走行し得るガイド240に案内されて上記各工程を経て回収ロール210で回収される。

[0018] まず、組成物準備工程（S10）について説明する。組成物準備工程には、少なくとも黒鉛材料と所定の溶媒とを混合し、該混合物を混練して得たペースト状の負極合材層形成用組成物（以下、単に「ペースト」という場合もある。）を用意することが含まれている。本工程において、例えば、黒鉛材料と、結着材（バインダ）とを所定の溶媒に分散させてなるペーストを調製する。

[0019] 上記黒鉛材料（負極活物質）としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出可能な天然黒鉛、人工黒鉛（人造黒鉛）等が挙げられる。上記黒鉛材料のレーザー回折散乱法に基づいて測定される粒度分布におけるメジアン径（ $D_{50}$ ）は、 $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。メジアン径が $20\mu\text{m}$ よりも大きすぎる場合には、黒鉛材料中心部へのリチウムイオンの拡散に時間がかかること等により、負極の実行容量が低下する虞がある。メジアン径が $5\mu\text{m}$ よりも小さすぎる場合には、黒鉛材料表面での副反応速度が上昇し、リチウムイオン二次電池の不可逆容量が増加する虞がある。

[0020] 上記結着材としては、一般的なリチウムイオン二次電池の負極に使用される結着材と同様のものを適宜採用することができる。例えば、水系の組成物を調製する場合には、上記結着材として水に溶解又は分散するポリマー材料を好ましく採用し得る。水に溶解する（水溶性の）ポリマー材料としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース（MC）、酢酸フタル酸セルロース（CAP）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）等のセルロース系ポリマー；ポリビニルアルコール（PVA）；等が例示される。また、水に分散する（水分散性の）ポリマー材料としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系樹脂；酢酸ビニル共重合体；スチレンブタジエンゴム（SBR）等のゴム類；が例示される。上記で例示したポリマー材料は、結着材としての機能の他に、上記組成物の増粘材その他の添加材としての機能を発揮する目的で使用することができる。

ここで、「水系の組成物」とは、上記所定の溶媒（分散媒）として水または水を主体とする混合溶媒（水系溶媒）を用いた組成物を指す概念である。該混合溶媒を構成する水以外の溶媒としては、水と均一に混合し得る有機溶媒（低級アルコール、低級ケトン等）の一種または二種以上を適宜選択して用いることができる。

- [0021] 上記黒鉛材料、結着材を溶媒中で混ぜ合わせる（混練）操作は、例えば、適当な混練機（プラネタリーミキサー、ホモディスペー、クレアミックス、フィルミックス等）を用いて行うことができる。上記ペースト状の組成物を調製するにあたっては、先ず、黒鉛材料と結着材と少量の溶媒で固練りし、その後、得られた混練物を適量の溶媒で希釈してもよい。
- [0022] 上記ペースト状組成物の固形分率は、凡そ30質量%～65質量%であり、凡そ40質量%～55質量%であることが好ましい。また、該組成物の固形分全体に占める黒鉛材料の割合は、凡そ80質量%～100質量%であり、凡そ95質量%～100質量%であることが好ましい。また、上記組成物の固形分全体に占める結着材の割合は、例えば凡そ0.1質量%～5質量%とすることができ、通常は凡そ0.1質量%～3質量%とすることが好ましい。増粘材を使用する組成では、上記組成物の固形分全体に占める増粘材の割合を例えば凡そ0.1質量%～5質量%とすることができ、通常は凡そ0.1質量%～3質量%とすることが好ましい。
- [0023] 次に、組成物塗布工程（S20）について説明する。組成物塗布工程には、上記用意した組成物を長尺状の負極集電体の表面に塗布することが含まれている。

図5に示すように、本実施形態に係る組成物塗布部220はダイコーターである。該組成物塗布部220のダイ222に上記用意した組成物86が供給されて、供給ロール205から送り出された長尺状の負極集電体82の表面に該組成物86を塗布する。

上記負極集電体82としては、従来のリチウムイオン二次電池の負極に用いられている集電体と同様、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ま

しく用いられる。例えば、銅材やニッケル材或いはそれらを主体とする長尺なシート形状の合金材を用いることができる。シート形状の負極集電体 82 の厚さは、凡そ  $10\ \mu\text{m}$  ~  $30\ \mu\text{m}$  程度である。

[0024] 本実施形態の負極製造装置 200 の組成物塗布部 220 はダイコーターであるが、これに限定されず、上記組成物 86 を負極集電体 82 に塗布することは、従来の一般的なリチウムイオン二次電池用の電極（負極）を作製する場合と同様にして行うことができる。例えば、従来公知の適当な塗布装置、例えば、スリットコーター、コンマコーター、グラビアコーターなどを代わりに用いることができる。

[0025] 次に、磁場印加工程（S30）について説明する。磁場印加工程には、上記塗布された組成物（溶媒が残っており乾燥していない状態の組成物）に磁場を印加することが含まれる。ここで、磁場の印加は、長尺状の負極集電体の長手方向と直交する方向であって該負極集電体の一の長辺から他の一の長辺に向かう方向として規定される集電体幅方向に磁力線が発生する磁場を先ず印加し、次いで、該磁力線の向きが該負極集電体の表面（幅広面）と直交する方向として規定される集電体直交方向となる磁場を印加する状態となるまで該磁力線の向きを連続的に変化させることにより行われる。

[0026] 図 5 に示すように、本実施形態に係る負極製造装置 200 における磁場印加部 230 は、負極集電体 82 を挟むように対向して配置された一对の磁場発生体 235 を複数備えている。磁場発生体 235 としては、磁場を発生することができるものであれば特に限定されないが、例えば、永久磁石や電磁コイル等が挙げられる。

本実施形態に係る負極製造装置 200 の磁場印加部 230 では、磁力線の向きが集電体幅方向から集電体直交方向に変わるように、負極集電体 82 の上流側から下流側に向けて（図 5 の矢印 X の方向）磁場発生体 235 A, 235 B, 235 C, 235 D が角度を段階的に変えてそれぞれ配置されている。即ち、図 7 A 及び図 7 B に示すように、一对の磁場発生体 235 A は、磁場発生体 235 A の幅広面と負極集電体 82 の幅広面とが平行となるよう

に負極集電体 8 2 の長手方向（矢印 X の方向）に沿って配置されている。このように磁場発生体 2 3 5 A が配置されることで、負極集電体 8 2 の表面に塗布された組成物 8 6 に対して、長尺状の負極集電体 8 2 の長手方向と直交する方向であって該負極集電体 8 2 の一の長辺から他の一の長辺に向かう方向として規定される集電体幅方向（図 7 A 及び図 7 B に示す矢印 Y 1 の方向）に磁力線が発生する磁場を印加することができる。

[0027] また、図 8 A 及び図 8 B に示すように、一对の磁場発生体 2 3 5 B は、磁場発生体 2 3 5 B の幅広面と負極集電体 8 2 の幅広面とのなす角度が  $\theta_A$ （例えば、凡そ 20 度～40 度。本実施形態では 30 度。）となるように負極集電体 8 2 の長手方向（矢印 X の方向）に沿って配置されている。このように磁場発生体 2 3 5 B が配置されることで、負極集電体 8 2 の表面に塗布された組成物 8 6 に対して、負極集電体 8 2 に対して  $\theta_A$  だけ傾いた方向（図 8 A 及び図 8 B に示す矢印 Y 2 の方向）に磁力線が発生する磁場を印加することができる。

[0028] また、図 9 A 及び図 9 B に示すように、一对の磁場発生体 2 3 5 C は、磁場発生体 2 3 5 C の幅広面と負極集電体 8 2 の幅広面とのなす角度が  $\theta_B$ （例えば、凡そ 50 度～70 度。本実施形態では 60 度。）となるように負極集電体 8 2 の長手方向（矢印 X の方向）に沿って配置されている。このように磁場発生体 2 3 5 C が配置されることで、負極集電体 8 2 の表面に塗布された組成物 8 6 に対して、負極集電体 8 2 に対して  $\theta_B$  だけ傾いた方向（図 9 A 及び図 9 B に示す矢印 Y 3 の方向）に磁力線が発生する磁場を印加することができる。

[0029] また、図 10 A 及び図 10 B に示すように、一对の磁場発生体 2 3 5 D（図 10 A において一方の磁場発生体は図示せず）は、磁場発生体 2 3 5 D の幅広面と負極集電体 8 2 の表面（幅広面）とが平行となるように負極集電体 8 2 の長手方向（矢印 X の方向）に沿って配置されている。このように磁場発生体 2 3 5 D が配置されることで、負極集電体 8 2 の表面に塗布された組成物 8 6 に対して、長尺状の負極集電体 8 2 の表面（幅広面）と直交する方

向として規定される集電体直交方向（図10Aの紙面と直交する方向及び図10Bに示す矢印Y4の方向）に磁力線が発生する磁場を印加することができる。

[0030] 上記のように磁場発生体235A, 235B, 235C, 235Dが負極集電体82に沿って配置されていることにより、負極集電体82の表面に塗布された組成物86中に含まれる黒鉛材料（負極活物質）85に対して、複数の所定の方向に磁力線が発生する磁場を印加することができる。この結果、黒鉛材料85を該磁場によって変位させて該黒鉛材料の少なくとも50質量%（例えば70質量%以上。好ましくは80質量%以上。より好ましくは90質量%以上。）を一定方向に配列することができる。

[0031] より詳細に説明すると、図6A及び図6Bに示すように、負極集電体82に塗布された組成物86中の黒鉛材料85は、該黒鉛材料85の(002)面85Aと負極集電体82の表面（幅広面）とが凡そ平行となるように配列される傾向にある。図5及び図7A及び図7Bに示すように、かかる組成物86が塗布された負極集電体82は、磁場発生体235Aが配置されている領域に移送されて、磁場発生体235Aにより上記集電体幅方向に磁力線が発生する磁場が印加される。この結果、図7Bに示すように、組成物86中の黒鉛材料85を変位させて該黒鉛材料の少なくとも50質量%を、該黒鉛材料の(002)面85Aが負極集電体82と平行となるように配置（配列）することができる。

[0032] 次いで、図5及び図8A及び図8Bに示すように、磁場発生体235Aによって磁場が印加された組成物86を備える負極集電体82は、磁場発生体235Bが配置されている領域に移送されて、磁場発生体235Bにより負極集電体82に対して $\theta_A$ だけ傾いた方向に磁力線が発生する磁場が印加される。この結果、図8A及び図8Bに示すように、組成物86中の黒鉛材料85を変位させて該黒鉛材料の少なくとも50質量%を、該黒鉛材料の(002)面85Aが負極集電体82に対して $\theta_A$ だけ傾いた方向となるように配置（配列）することができる。

- [0033] 次いで、図5及び図9A及び図9Bに示すように、磁場発生体235Bによって磁場が印加された組成物86を備える負極集電体82は、磁場発生体235Cが配置されている領域に移送されて、磁場発生体235Cにより負極集電体82に対して $\theta_B$ だけ傾いた方向に磁力線が発生する磁場が印加される。この結果、図9A及び図9Bに示すように、組成物86中の黒鉛材料85を変位させて、該黒鉛材料の(002)面85Aが負極集電体82に対して $\theta_B$ だけ傾いた方向となるように配置(配列)することができる。
- [0034] 最後に、図5及び図10A及び図10Bに示すように、磁場発生体235Cによって磁場が印加された組成物86を備える負極集電体82は、磁場発生体235Dが配置されている領域に移送されて、磁場発生体235Dにより上記集電体直交方向に磁力線が発生する磁場が印加される。この結果、図10A及び図10Bに示すように、組成物86中の黒鉛材料85を変位させて該黒鉛材料の少なくとも50質量%を、黒鉛材料85の(002)面85Aが負極集電体82の幅広面と直交し且つ負極集電体82の長手方向と平行となるように配置(配列)することができる。
- [0035] ここで、従来の方法によって、組成物586中の黒鉛材料585の(002)面585Aが、負極集電体582の表面(幅広面)と直交するように上記集電体直交方向に磁力線が発生する磁場を印加すると、図16A及び図16Bに示すように、組成物586中のほとんどの黒鉛材料585の(002)面585Aは、負極集電体582の長手方向と平行となるように配置(配列)されない。従って、該組成物586を乾燥させて負極合材層が形成されてなる負極シートと正極シートとセパレータシートとを共に捲回して形成される捲回電極体を備えるリチウムイオン二次電池の使用の際に(典型的には放電の際に)、黒鉛材料585が収縮すると該黒鉛材料585内からリチウム塩等の電解質が負極集電体の幅方向(図16A及び図16Bの矢印Zの方向。即ち捲回軸方向。)に移動する。かかる移動した電解質は、さらに負極集電体582体の幅方向から電極体の外部に流出してしまい、電極体内の電解質の減少によって該電極体の内部抵抗が大きく増加する虞がある。

- [0036] 一方、図10A及び図10Bに示すように、本実施形態に係る組成物86中の黒鉛材料85の(002)面85Aは負極集電体82の表面(幅広面)と直交し且つ負極集電体82の長手方向と平行となるように配置(配列)されている。従って、該組成物86を乾燥させて負極合材層が形成されてなる負極シートと正極シートとセパレータシートとを共に捲回して形成される捲回電極体を備えるリチウムイオン二次電池の使用の際に(放電の際に)、黒鉛材料85が収縮すると該黒鉛材料85内からリチウム塩等の電解質が負極電極体82の長手方向及び集電体82と直交する方向に移動する。このため、負極集電体82の幅方向から電解質が電極体の外部に流出することを防止することができ、該電極体の内部抵抗の増加を抑制することができる。
- [0037] 上記磁場印加工程において、負極集電体82の表面に塗布された組成物86に対して作用させる磁場の強さは、例えば、凡そ0.3T~1T程度であり、通常は凡そ0.4T~0.6T程度である。また、一つの磁場発生体235において組成物86に対して磁場を印加する時間は、凡そ5秒~2分程度である。該磁場を印加する時間は、本実施形態のように負極集電体82が上流側から下流側へと移動する場合には、一つの磁場発生体235を通過する時間となる。
- [0038] なお、本実施形態では、図5に示すように、複数の磁場発生体235A, 235B, 235C, 235Dは相互に間隔を空けて配置されているが、間隔を空けることなく配置してもよい。また、本実施形態では、角度を段階的に変えて配置された磁場発生体が4つ配置されているが、上記のように黒鉛材料85を配置することができれば磁場発生体の数は限定されない。また、本実施形態では、複数の磁場発生体235A, 235B, 235C, 235Dを負極集電体82の長手方向に沿って配置することによって、集電体幅方向に磁力線が発生する磁場を印加する状態から、集電体直交方向に磁力線が発生する磁場を印加する状態となるように該磁力線の向きを連続的(段階的)に変化させているが、磁場発生体の幅広面と負極集電体の表面(幅広面)とのなす角度が負極集電体の上流側から下流側に向けて90度から0度(即

ち幅広面同士が平行)となるように螺旋状に連続的(無段階的)に形成された一つの磁場発生体によっても、組成物86に同様の磁場を印加することができる。また、本実施形態では、負極集電体82を所定の方向に移動させつつ組成物86に磁場を印加しているが、かかる形態に限定されない。例えば、移動していない(停止している)負極集電体に対して、集電体幅方向に磁力線が発生する磁場を印加する状態から、集電体直交方向に磁力線が発生する磁場を印加する状態となるように磁場発生体自体を移動させることによつて組成物に磁場を印加してもよい。

[0039] 次に、乾燥工程(ステップS40)について説明する。乾燥工程では、上記磁場を印加した組成物を適当な乾燥手段で乾燥させることにより負極合材層を形成する。図5に示すように、磁場を印加された組成物86が乾燥炉250内を通過することによつて、負極集電体82に塗布された組成物86を連続して乾燥させることができる。このときの乾燥温度は、例えば、100℃~180℃程度であり、乾燥時間は、例えば、10秒~120秒程度である。150℃で90秒の乾燥が好ましい。組成物86から溶媒を除去することによつて負極合材層88が形成される。このようにして、負極集電体82上に黒鉛材料の少なくとも50質量%がその(002)面85Aを負極集電体82の表面(幅広面)と直交し且つ該負極集電体82の長手方向と平行となるように配置されている負極合材層88(図3参照)が形成されたシート形状の負極シート(負極)84を得ることができる。

なお、乾燥工程において、組成物86に対して集電体直交方向に磁力線が発生する磁場を印加した状態で該組成物86を乾燥させることができる。このように、組成物86に対して上記磁場を印加した状態で該組成物86を乾燥させることにより、乾燥工程において起こり得る黒鉛材料85の移動を防止して、組成物86中の黒鉛材料85の配列状態(即ち黒鉛材料85の(002)面85Aが負極集電体82の幅広面と直交し且つ該負極集電体82の長手方向と平行となるような状態)を維持することができる。

また、上記負極合材層88が形成された後に、必要に応じてプレス(圧縮

)してもよい。圧縮方法としては、従来公知のロールプレス法、平板プレス法等の圧縮方法を採用することができる。

[0040] 次に、正極活物質を含む正極を形成する工程について説明する。まず、正極活物質と、導電材と結着材等とを所定の溶媒に分散させてなるペースト状の正極合材層形成用組成物を調製する。

上記正極活物質としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な材料であって、リチウム元素と一種または二種以上の遷移金属元素を含むリチウム含有化合物（例えばリチウム遷移複合酸化物）が挙げられる。例えば、リチウムコバルト複合酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）、リチウムニッケル複合酸化物（ $\text{LiNiO}_2$ ）、リチウムマンガン複合酸化物（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、あるいは、ニッケル・コバルト系の $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ）、コバルト・マンガン系の $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ）、ニッケル・マンガン系の $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ （ $0 < x < 1$ ）や $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （ $0 < x < 2$ ）で表わされるような、遷移金属元素を2種含むいわゆる二元系リチウム含有複合酸化物、或いは、遷移金属元素を3種含むニッケル・コバルト・マンガン系のような三元系リチウム含有複合酸化物でもよい。

また、一般式が $\text{LiMPO}_4$ （MはCo、Ni、Mn、Feのうちの少なくとも一種以上の元素；例えば $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ ）で表記されるオリビン型リン酸リチウムを上記正極活物質として用いてもよい。

[0041] 上記結着材としては、一般的なリチウムイオン二次電池の正極に使用される結着材と同様のものを適宜採用することができる。水系の組成物を調製する場合には、上記負極に使用される結着材と同様の物を適宜採用することができる。また、溶剤系の組成物を調製する場合には、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）等の有機溶媒（非水溶媒）に溶解するポリマー材料を用いることができる。ここで、「溶剤系の組成物」とは、正極活物質の分散媒が主として有機溶媒である組成物を指す概念である。有機溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン（NMP）等を用いることができる。

[0042] また、上記導電材としては、従来この種のリチウムイオン二次電池で用いられているものであればよく、特定の導電材に限定されない。例えば、カーボン粉末やカーボンファイバー等のカーボン材料を用いることができる。カーボン粉末としては、種々のカーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック等）、グラファイト粉末等のカーボン粉末を用いることができる。これらのうち一種又は二種以上を併用してもよい。

[0043] そして、上記調製した正極合材層形成用組成物を正極集電体の表面に塗布し、乾燥させて正極合材層を形成した後、必要に応じて圧縮（プレス）する。これにより、正極集電体と、正極活物質を含む正極合材層を備える正極を作製することができる。

上記正極集電体としては、従来のリチウムイオン二次電池の正極に用いられている集電体と同様、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。例えば、アルミニウム材又はアルミニウム材を主体とする合金材を用いることができる。正極集電体の形状は、負極集電体の形状と同様であり得る。

[0044] 次に、上述した方法を適用して製造された負極（負極シート）84及び上記作製された正極を電解液とともに電池ケースに収容して電池組立体を構築する工程について説明する。上記負極及び正極を計二枚のセパレータシートとともに積層して捲回して捲回電極体を作製する。次いで、電池ケース（例えば扁平な直方体状のケース）に該捲回電極体を収容すると共に、電解液を電池ケース内に注液する。そして、電池ケースの開口部を蓋体で封止することにより、電池組立体を構築することができる。ここで、上記電解液としては、従来からリチウムイオン二次電池に用いられる非水電解液と同様のものを特に限定なく使用することができる。かかる非水電解液は、典型的には、適当な非水溶媒に支持塩を含有させた組成を有する。上記非水溶媒としては、例えば、EC、PC、DMC、DEC、EMC等から選択される一種又は二種以上を用いることができる。また、上記支持塩（支持電解質）としては

、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等のリチウム塩を用いることができる。また、上記セパレータシートとしては、多孔質ポリオレフィン系樹脂等で構成されたものが挙げられる。

[0045] 以下、上記構築されたリチウムイオン二次電池の一形態を図面を参照しつつ説明するが、本発明をかかえる実施形態に限定することを意図したものではない。即ち、負極合材層 88 中の黒鉛材料 85 の少なくとも 50 質量%は、該黒鉛材料 85 の (002) 面 85A が負極集電体 82 の表面 (幅広面) と直交し且つ長尺状の負極集電体 82 の長手方向と平行となるように配置されている限りにおいて、構築されるリチウムイオン二次電池の形状 (外形やサイズ) には特に制限はない。以下の実施形態では、捲回電極体および電解液を角型形状の電池ケースに收容した構成のリチウムイオン二次電池を例にして説明する。

なお、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付し、重複する説明は省略することがある。また、各図における寸法関係 (長さ、幅、厚さ等) は、必ずしも実際の寸法関係を反映するものではない。

[0046] 図 1 は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池 10 を模式的に示す斜視図である。図 2 は、図 1 中の I I - I I 線に沿う縦断面図である。図 3 は、本実施形態に係る捲回電極体 50 の断面図である。

図 1 に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池 10 は、金属製 (樹脂製又はラミネートフィルム製も好適である。) の電池ケース 15 を備える。このケース (外容器) 15 は、上端が開放された扁平な直方体状のケース本体 30 と、その開口部 20 を塞ぐ蓋体 25 とを備える。溶接等により蓋体 25 は、ケース本体 30 の開口部 20 を封止している。ケース 15 の上面 (すなわち蓋体 25) には、捲回電極体 50 の正極シート (正極) 64 と電氣的に接続する正極端子 60 および該電極体の負極シート 84 と電氣的に接続する負極端子 80 が設けられている。また、蓋体 25 には、従来のリチウムイオン二次電池のケースと同様に、電池異常の際にケース 15 内部で発生したガスをケース 15 の外部に排出するための安全弁 40 が設けられ

ている。ケース 15 の内部には、正極シート 64 および負極シート 84 を計二枚のセパレータシート 90 とともに積層して捲回し、次いで得られた捲回体を側面方向から押しつぶして上げさせることによって作製される扁平形状の捲回電極体 50 及び上記電解液が收容されている。

[0047] 上記積層の際には、図 2 に示すように、正極シート 64 の正極合材層非形成部分（即ち正極合材層 66 が形成されずに正極集電体 62 が露出した部分）と負極シート 84 の負極合材層非形成部分（即ち負極合材層 88 が形成されずに負極集電体 82 が露出した部分）とがセパレータシート 90 の幅方向の両側からそれぞれはみ出すように、正極シート 64 と負極シート 84 とを幅方向にややずらして重ね合わせる。その結果、捲回電極体 50 の捲回方向に対する横方向において、正極シート 64 および負極シート 84 の電極合材層非形成部分がそれぞれ捲回コア部分（すなわち正極シート 64 の正極合材層形成部分と負極シート 84 の負極合材層形成部分と二枚のセパレータシート 90 とが密に捲回された部分）から外方にはみ出ている。かかる正極側はみ出し部分に正極端子 60 を接合して、上記扁平形状に形成された捲回電極体 50 の正極シート 64 と正極端子 60 とを電氣的に接続する。同様に負極側はみ出し部分に負極端子 80 を接合して、負極シート 84 と負極端子 80 とを電氣的に接続する。なお、正負極端子 60, 80 と正負極集電体 62, 82 とは、例えば、超音波溶接、抵抗溶接等によりそれぞれ接合することができる。

[0048] 図 3 は、捲回電極体 50 の捲回軸方向の中央部を拡大して示す模式的断面図である。図 3 に示すように、正極集電体 62 上に正極活物質（例えばコバルト酸リチウム）67 及び導電材 68 を含む正極合材層 66 が形成された正極シート 64 と、負極集電体 82 上に黒鉛材料 85 を含む負極合材層 88 が形成された負極シート 84 との間にセパレータシート 90 が配置されている。両合材層 66, 88 及びセパレータシート 90 には上記リチウム塩を含む電解液（図示せず）が含浸されている。ここで、本実施形態では、負極合材層 88 中の黒鉛材料 85 の少なくとも 50 質量%は、該黒鉛材料の（002

）面 8 5 A が負極集電体 8 2 の表面（幅広面）と直交し且つ負極集電体 8 2 の長手方向（図 3 の紙面と直交する方向）と平行となるように配置されている。このため、リチウムイオン二次電池 1 0（図 1 参照）の放電の際に負極合材層 8 8 に含まれている黒鉛材料 8 5 が収縮しても、該黒鉛材料 8 5 内に存在するリチウム塩等の電解質は、電極体 5 0 の幅方向（捲回軸方向）から電極体 5 0 の外部へと流出しにくくなる。即ち、リチウム塩等の電解質（電解液）の減少による電極体の内部抵抗の増加を抑制することができる。

[0049] 以下、本発明に関する実施例を説明するが、本発明をかかると実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

[0050] <実施例 1 >

天然黒鉛（負極活物質）と、結着材としての SBR と、増粘材としての CMC との質量比が 98 : 1 : 1 となるように秤量し、これら材料をイオン交換水に分散させてペースト状の負極合材層形成用組成物を調製した。上記組成物を厚さ 10  $\mu\text{m}$  の銅箔（負極集電体）上に片面当たり塗布量 4  $\text{mg}/\text{cm}^2$  で塗布し、該塗布された組成物に対して磁場を印加した。磁場印加後の組成物を乾燥することで負極合材層を備える実施例 1 に係る負極シートを作製した。ここで、組成物に対する磁場の印加は、集電体幅方向に磁力線が発生する磁場を先ず印加し、次いで、該磁力線の向きが集電体直交方向となる磁場を印加する状態となるまで磁力線の向きを連続的に変化させていくことにより行った。このときの磁場の強さは 0.495 T であった。

一方、正極活物質としての  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  と、導電材としてのアセチレンブラック（AB）と、結着材としての PVDF との質量比が 90 : 8 : 2 となるように秤量し、これら材料を NMP に分散させてペースト状の正極合材層形成用組成物を調製した。該組成物を厚さ 15  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔上に片面当たり塗布量 6  $\text{mg}/\text{cm}^2$  塗布し乾燥することで該アルミニウム箔上に正極合材層を備える実施例 1 に係る正極シートを作製した。

そして、上記作製した実施例 1 に係る負極シート及び正極シートを二枚のセパレータシート（ポリプロピレン／ポリエチレン複合体多孔質膜）と共に

重ね合わせて捲回し、得られた捲回電極体を扁平形状に押しつぶし、これを電解液と共に円筒型の容器に収容して実施例 1 に係るリチウムイオン二次電池を作製した。電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とエチルメチルカーボネート（EMC）との体積比 1 : 1 : 1 の混合溶媒に 1 mol/L の  $LiPF_6$  を溶解させたものを使用した。

[0051] <比較例 1>

集電体直交方向に磁力線が発生する磁場を組成物に対して印加した他は実施例 1 と同様にして、比較例 1 に係る負極シートを作製した。比較例 1 に係る負極シートを用いた他は実施例 1 と同様にして、比較例 1 に係るリチウムイオン二次電池を作製した。

<比較例 2>

組成物に対して磁場を印加しなかった他は実施例 1 と同様にして、比較例 2 に係る負極シートを作製した。比較例 2 に係る負極シートを用いた他は実施例 1 と同様にして、比較例 2 に係るリチウムイオン二次電池を作製した。

[0052] 図 1 1 から図 1 3 は、実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 の負極シートの状態を示す断面 SEM（走査型電子顕微鏡）写真である。図 1 3 に示すように、負極シートに磁場を印加していない負極シートでは、負極合材層において天然黒鉛（負極活物質）は負極集電体と直交する向きには配置されておらずランダムに配置されていることが確認された。また、図 1 2 に示すように、負集電体直交方向に磁場を印加した負極シートでは、負極合材層において天然黒鉛（負極活物質）の一部は負極集電体の表面と直交する方向に配置されているが、該集電体の長手方向に対してはランダムに配置されていることが確認された。一方、図 1 1 に示すように、負極シートに集電体幅方向から集電体直交方向へと連続的に磁場を印加した場合には、負極合材層において天然黒鉛の大部分が負極集電体の表面と直交し且つ該負極集電体の長手方向と平行となるように配置（配列）されていることが確認された。

[0053] [初期充電処理]

各二次電池に対して、 $1/10C$ のレートで3時間の定電流（CC）充電を行い、次いで、 $1/3C$ のレートで4.1Vまで充電する操作と、 $1/3C$ のレートで3.0Vまで放電させる操作とを3回繰り返した。なお、 $1C$ は、正極の理論容量より予測した電池容量（Ah）を1時間で充電できる電流量を指す。

[0054] [IV抵抗測定]

初期充電処理後の各二次電池に対して、温度 $25^{\circ}\text{C}$ の条件下、 $4C$ のレートで120秒間定電流 - 定電圧（CCCV）充電を行った後、 $30C$ のレートで10秒間の定電流（CC）放電を行った。この充放電サイクルを1サイクルとして、これを1000サイクル繰り返した。各二次電池において、サイクル数が0、100、200、500、700、1000サイクルのときのIV抵抗を測定した。即ち、 $150\text{A}$ で10秒間の定電流（CC）放電を行い、このときの電流（I） - 電圧（V）プロット値の一次近似直線の傾きからIV抵抗（ $\text{m}\Omega$ ）を求めた。各例のIV抵抗測定の結果を表1及び図14に示す。

[0055] [表1]

表1

	実施例1	比較例1	比較例2
サイクル数0のIV抵抗 [ $\text{m}\Omega$ ]	3.15	3.21	3.64
サイクル数100のIV抵抗 [ $\text{m}\Omega$ ]	3.69	3.59	3.69
サイクル数200のIV抵抗 [ $\text{m}\Omega$ ]	3.72	3.69	3.85
サイクル数500のIV抵抗 [ $\text{m}\Omega$ ]	3.99	4.25	5.45
サイクル数700のIV抵抗 [ $\text{m}\Omega$ ]	4.35	5.42	9.13
サイクル数1000のIV抵抗 [ $\text{m}\Omega$ ]	6.16	8.95	18.4

[0056] 表1及び図14に示すように、サイクル数200までは各例の二次電池間でIV抵抗に差はあまりないが、サイクル数が大きくなるにつれて各二次電池間のIV抵抗の差が顕著に現れた。実施例1に係る二次電池のIV抵抗は

、1000サイクル目では比較例2に係る二次電池のI V抵抗と比べて凡そ30%も低いことが確認された。

[0057] 以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

### 産業上の利用可能性

[0058] 本発明に係る負極を含むリチウムイオン二次電池は、内部抵抗が低く電池性能に優れることから、特に自動車等の車両に搭載されるモーター（電動機）用電源として好適に使用し得る。従って本発明は、図15に模式的に示すように、かかるリチウムイオン二次電池10（典型的には当該電池10を複数個直列接続してなる組電池）を電源として備える車両（典型的には自動車、特にハイブリッド自動車、電気自動車、燃料自動車のような電動機を備える自動車）100を提供する。

### 符号の説明

[0059] 10 リチウムイオン二次電池  
15 電池ケース  
20 開口部  
25 蓋体  
30 ケース本体  
40 安全弁  
50 捲回電極体  
60 正極端子  
62 正極集電体  
64 正極シート（正極）  
66 正極合材層  
67 正極活物質  
68 導電材  
80 負極端子

- 8 2 負極集電体
- 8 4 負極シート (負極)
- 8 5 黒鉛材料
- 8 6 組成物
- 8 8 負極合材層
- 9 0 セパレータシート
- 1 0 0 車両 (自動車)
- 2 0 0 負極製造装置
- 2 0 5 供給ロール
- 2 1 0 回収ロール
- 2 2 0 組成物塗布部
- 2 2 2 ダイ
- 2 3 0 磁場印加部
- 2 3 5, 2 3 5 A, 2 3 5 B, 2 3 5 C, 2 3 5 D 磁場発生体
- 2 4 0 ガイド
- 2 5 0 乾燥炉
- 5 8 2 負極集電体
- 5 8 5 黒鉛材料
- 5 8 6 組成物

## 請求の範囲

- [請求項1] 正極及び負極がセパレータを介して捲回された捲回電極体と、電解液と、を備えるリチウムイオン二次電池であって、
- 前記負極は、長尺状の負極集電体と該負極集電体の表面上に形成された少なくとも黒鉛材料を含む負極合材層とを備えており、
- 前記負極合材層中の黒鉛材料の少なくとも50質量%は、該黒鉛材料の(002)面が前記負極集電体の表面と直交し且つ前記長尺状の負極集電体の長手方向と平行となるように配置されていることを特徴とする、リチウムイオン二次電池。
- [請求項2] 前記黒鉛材料は、レーザー回折散乱法に基づいて測定される粒度分布におけるメジアン径( $D_{50}$ )が $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項3] 正極集電体上に正極合材層が形成された正極及び負極集電体上に負極合材層が形成された負極がセパレータを介して捲回された捲回電極体と、電解液と、を備えるリチウムイオン二次電池を製造する方法であって、
- 少なくとも黒鉛材料と所定の溶媒とを混合し、該混合物を混練して得たペースト状の負極合材層形成用組成物を用意すること、
- 前記用意した組成物を長尺状の負極集電体の表面に塗布すること、
- 前記塗布された組成物に磁場を印加して、該組成物中に含まれている前記黒鉛材料の少なくとも50質量%がその(002)面を前記長尺状の負極集電体の表面と直交し且つ該負極集電体の長手方向と平行となるように配置されている負極合材層を形成すること、
- を包含し、
- ここで、前記負極合材層を形成する際、前記長尺状の負極集電体の長手方向と直交する方向であって該負極集電体の一の長辺から他の一の長辺に向かう方向として規定される集電体幅方向に磁力線が発生する磁場を先ず印加し、次いで、該磁力線の向きが該負極集電体の表面

と直交する方向として規定される集電体直交方向となる磁場を印加する状態となるまで該磁力線の向きを連続的に変化させていくことによって、前記組成物中に含まれている前記黒鉛材料の(002)面を該負極集電体の表面と直交し且つ該負極集電体の長手方向と平行となるように前記黒鉛材料を変位させることを特徴とする、リチウムイオン二次電池の製造方法。

[請求項4] 前記組成物の塗布は、前記長尺状の負極集電体を所定の方向に移動させつつ、該移動する負極集電体の表面に前記組成物を連続的に塗布することによって行われ、

前記塗布された組成物に磁場を印加することは、前記所定方向に移動する前記組成物塗布後の負極集電体に沿って配置された磁場発生体であって該負極集電体の上流側から下流側に向けて磁力線が前記集電体幅方向から前記集電体直交方向に変わるように配置された磁場発生体によって行われることを包含することを特徴とする、請求項3に記載の製造方法。

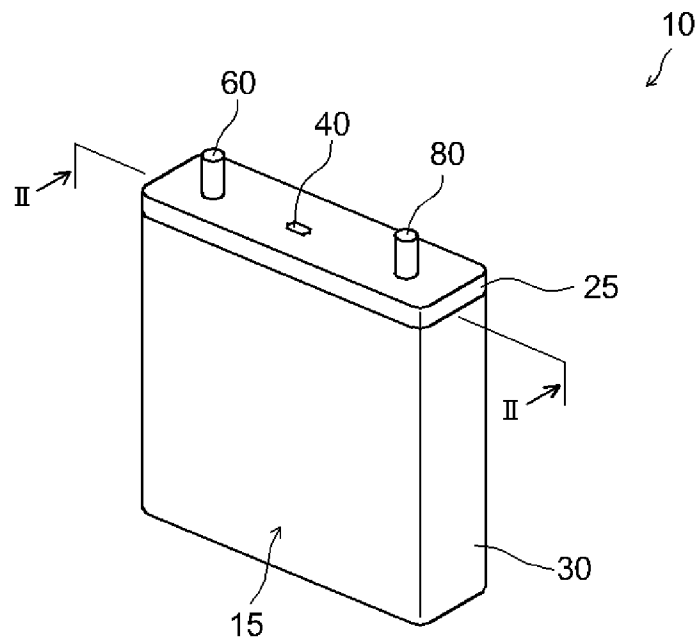
[請求項5] 前記磁場発生体は、前記負極集電体の上流側から下流側に向けて磁力線が前記集電体幅方向から前記集電体直交方向に変わるように角度を段階的に変えて配置された複数の磁石又は複数のコイルであることを特徴とする、請求項4に記載の製造方法。

[請求項6] 前記組成物全量を100質量%としたとき該組成物の固形分率は、40質量%～55質量%であることを特徴とする、請求項3から5のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項7] 前記負極合材層を形成するときに、前記組成物に対して磁力線が前記集電体直交方向に向く磁場を印加した状態で該組成物を乾燥させることを特徴とする、請求項3から6のいずれか一項に記載の製造方法。

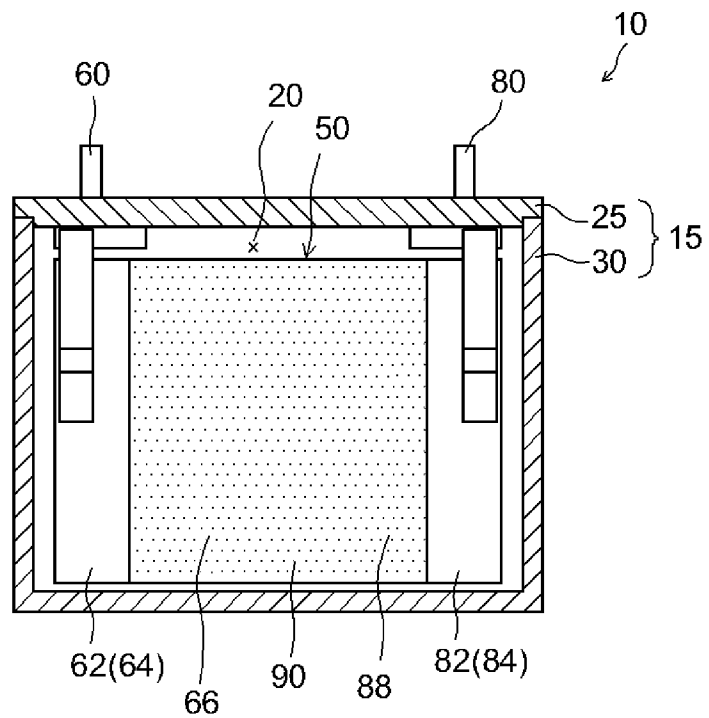
[図1]

FIG.1



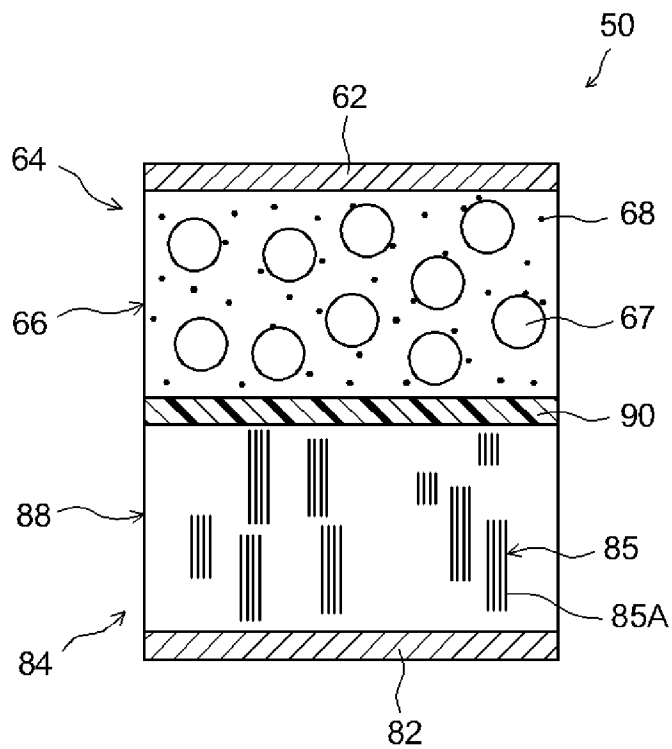
[図2]

FIG.2



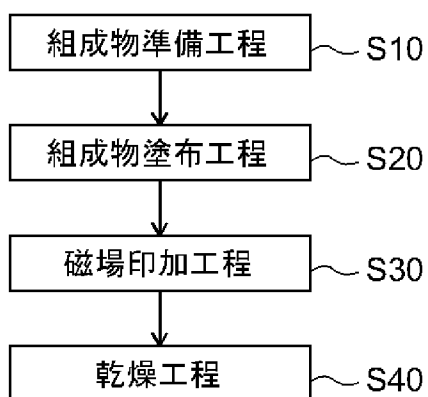
[図3]

FIG.3



[図4]

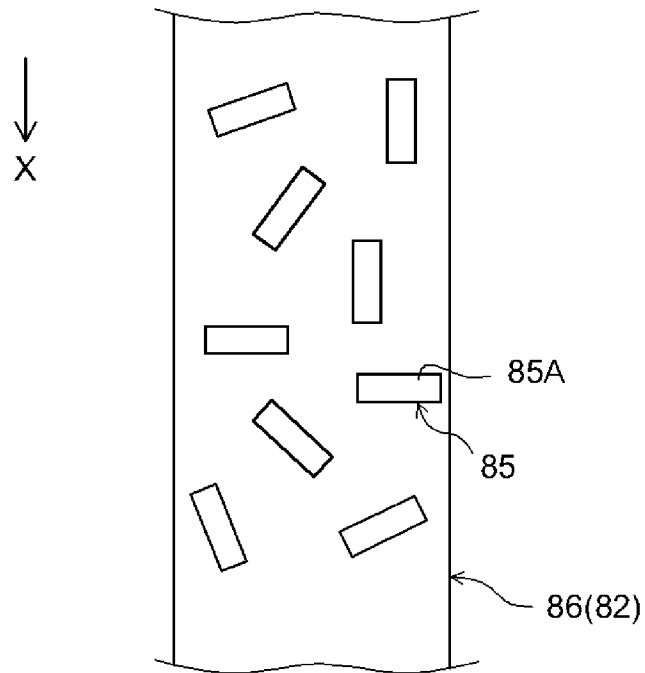
FIG.4





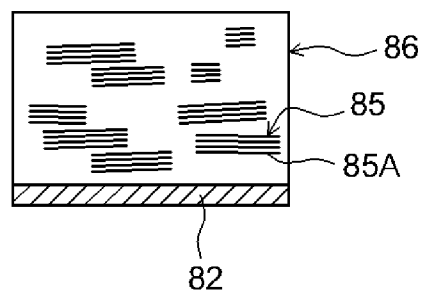
[図6A]

FIG.6A



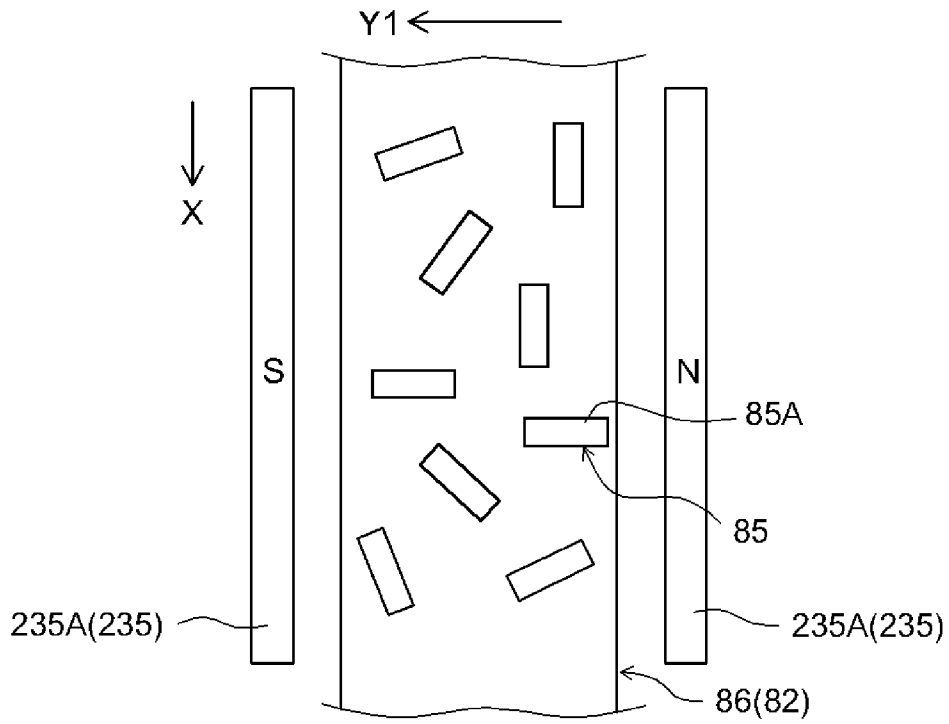
[図6B]

FIG.6B



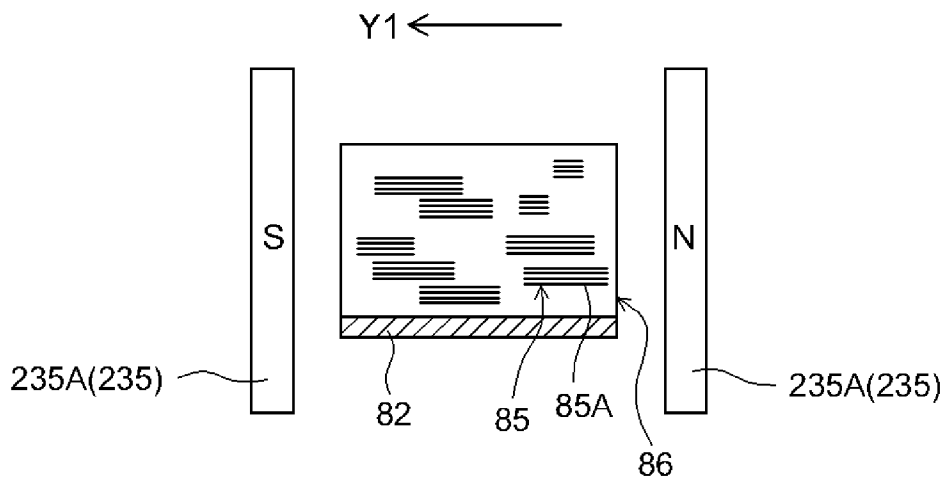
[図7A]

FIG.7A



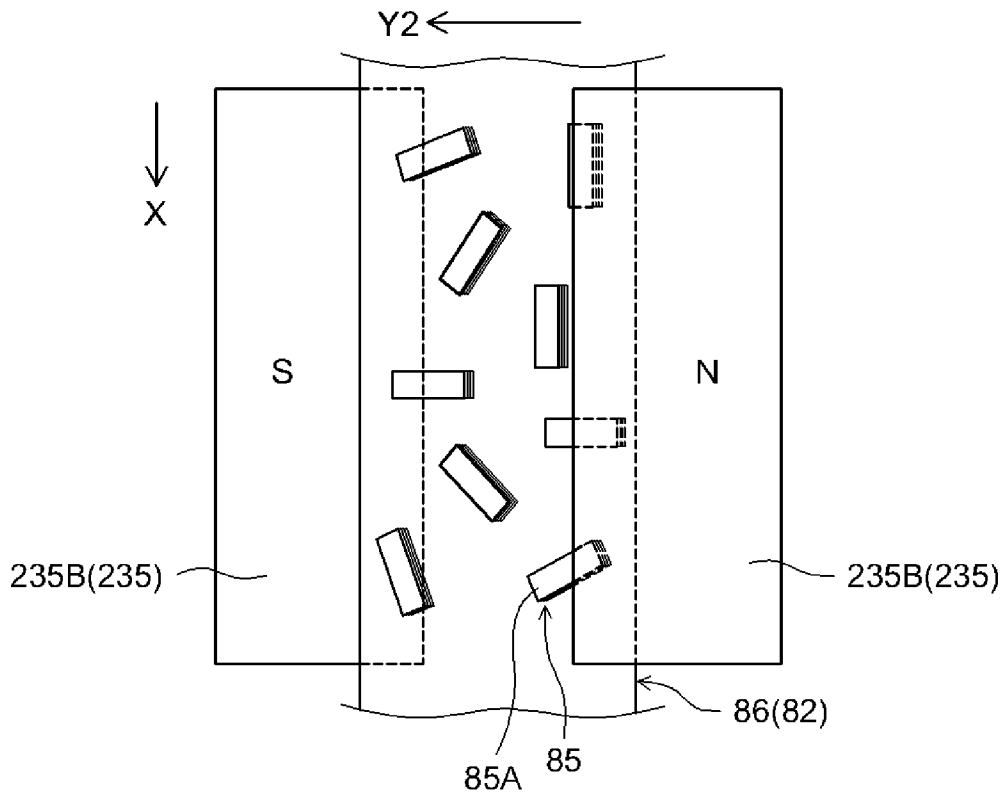
[図7B]

FIG.7B



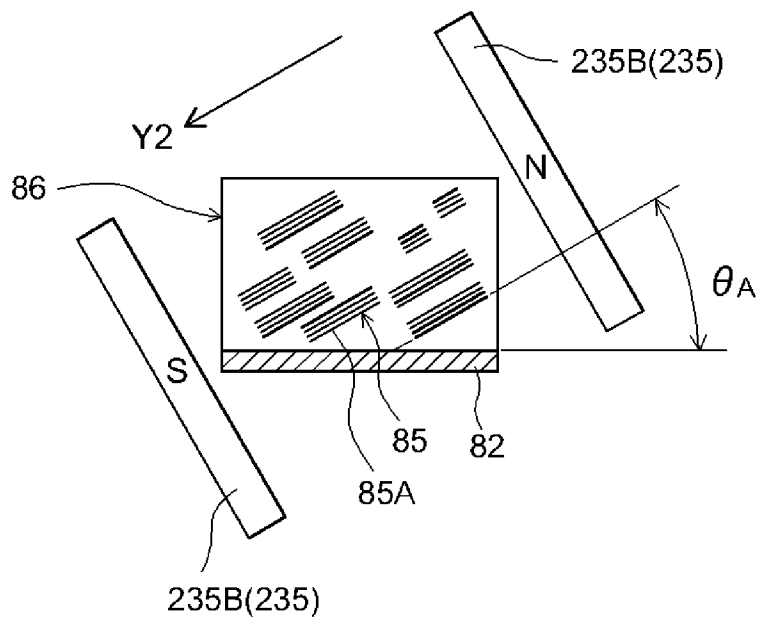
[図8A]

FIG.8A



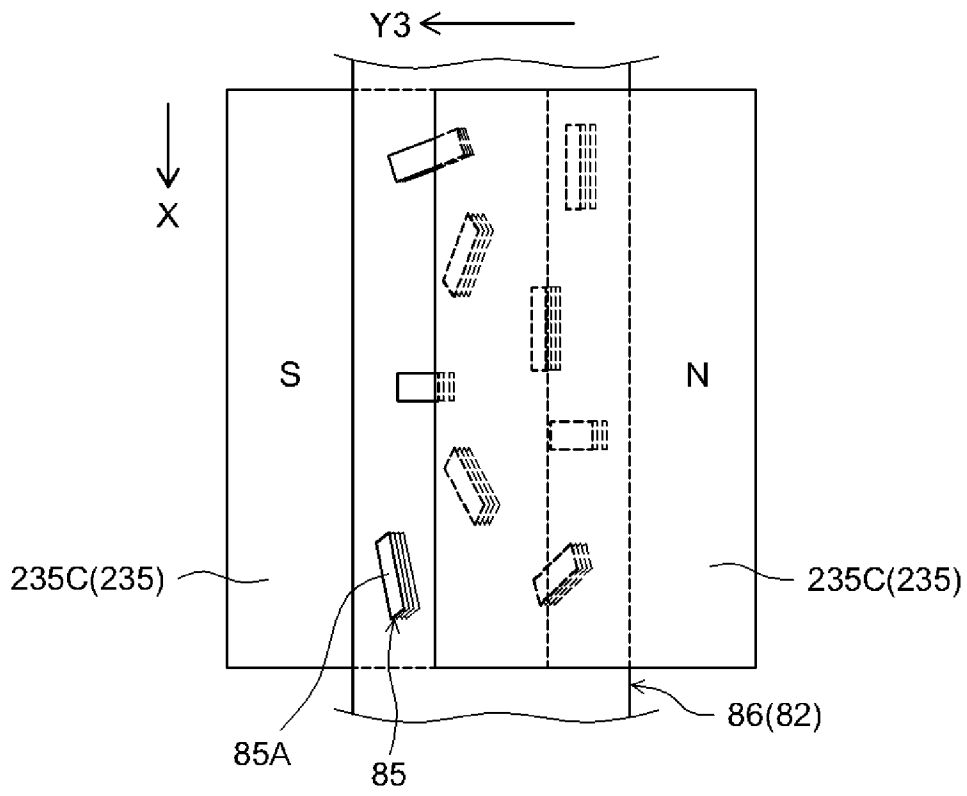
[図8B]

FIG.8B



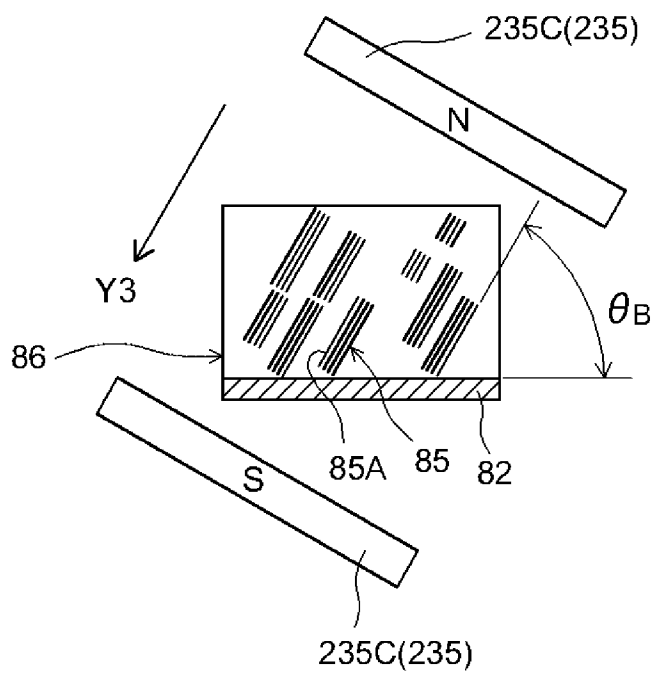
[図9A]

FIG.9A



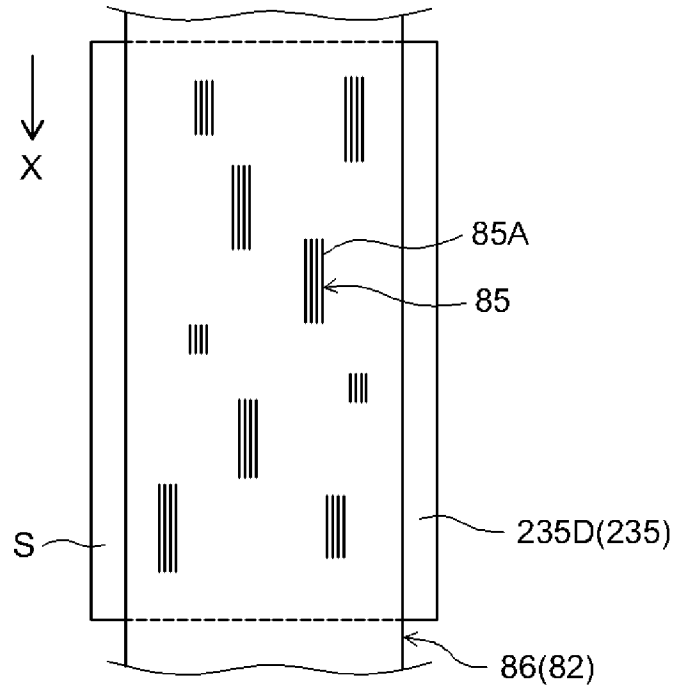
[図9B]

FIG.9B



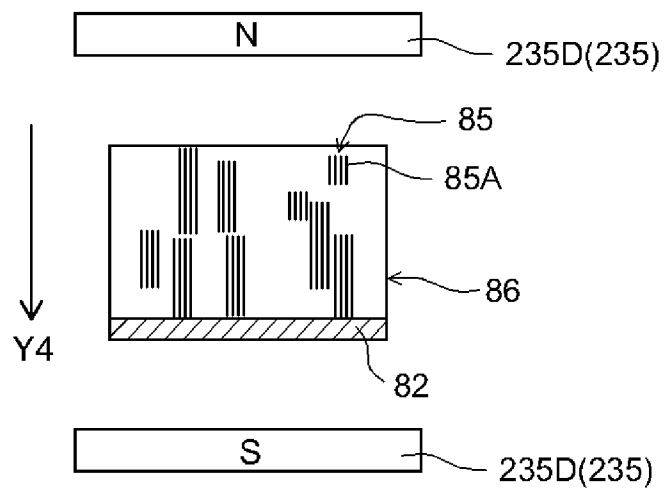
[FIG.10A]

FIG.10A



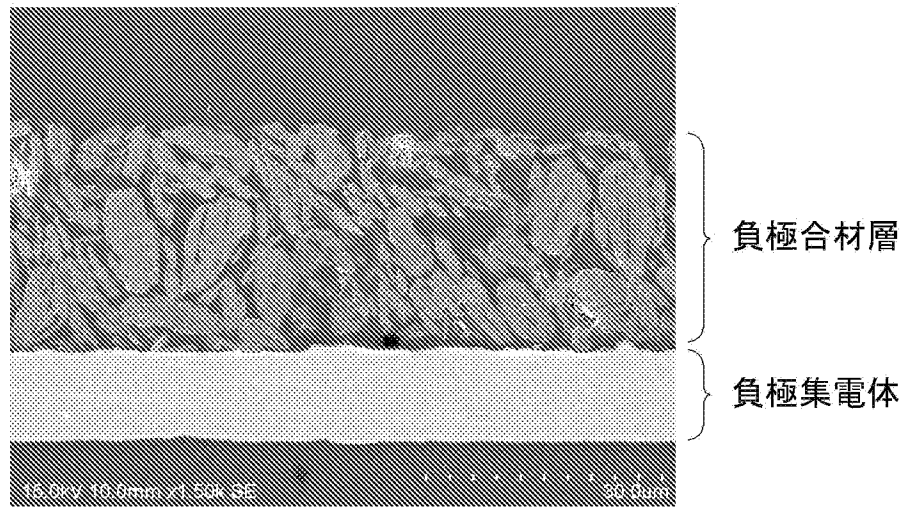
[FIG.10B]

FIG.10B



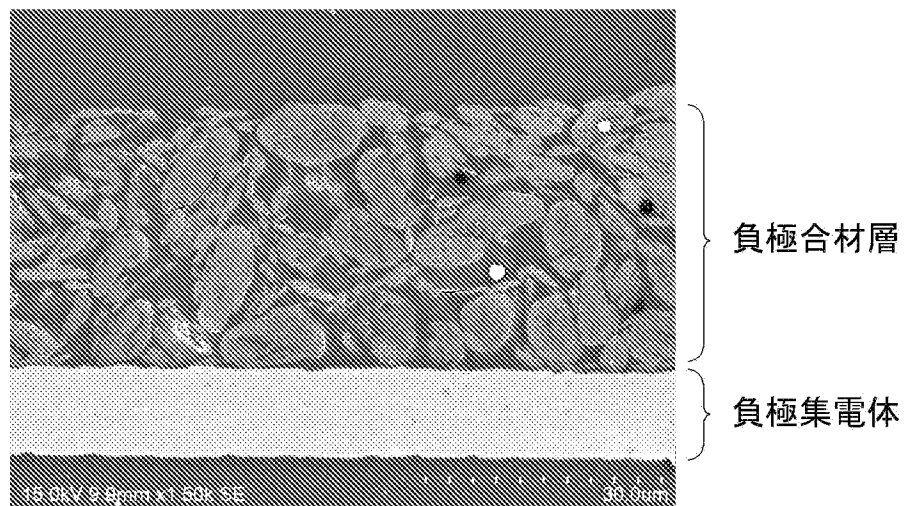
[図11]

FIG.11



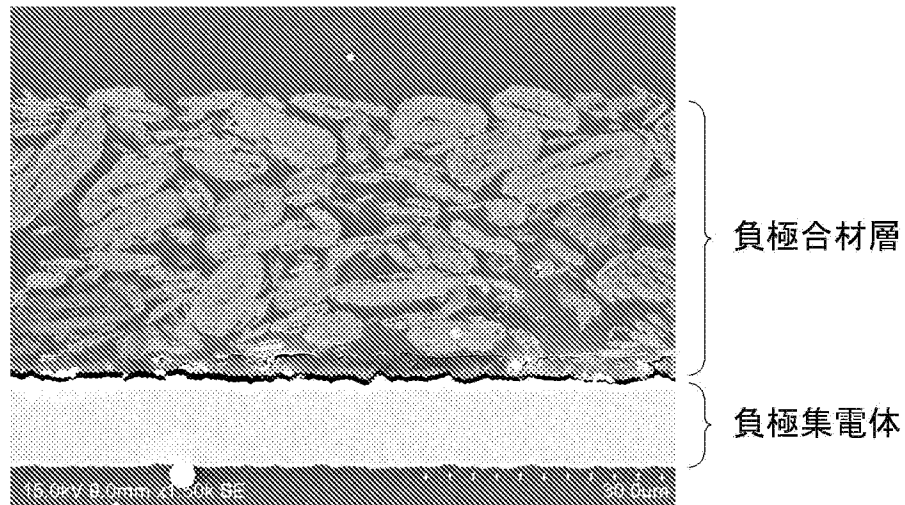
[図12]

FIG.12



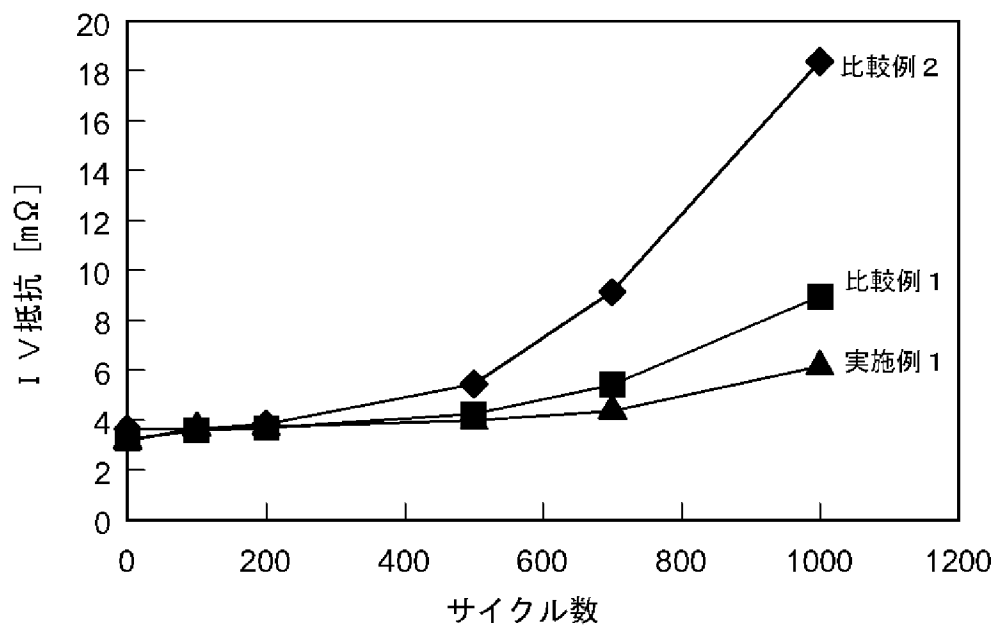
[図13]

FIG.13



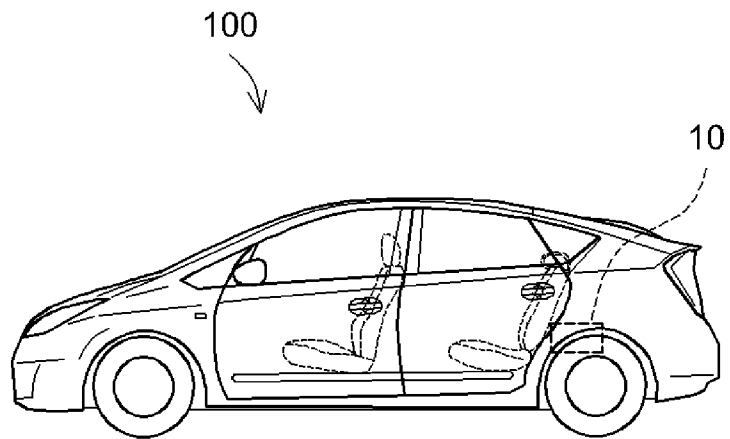
[図14]

FIG.14



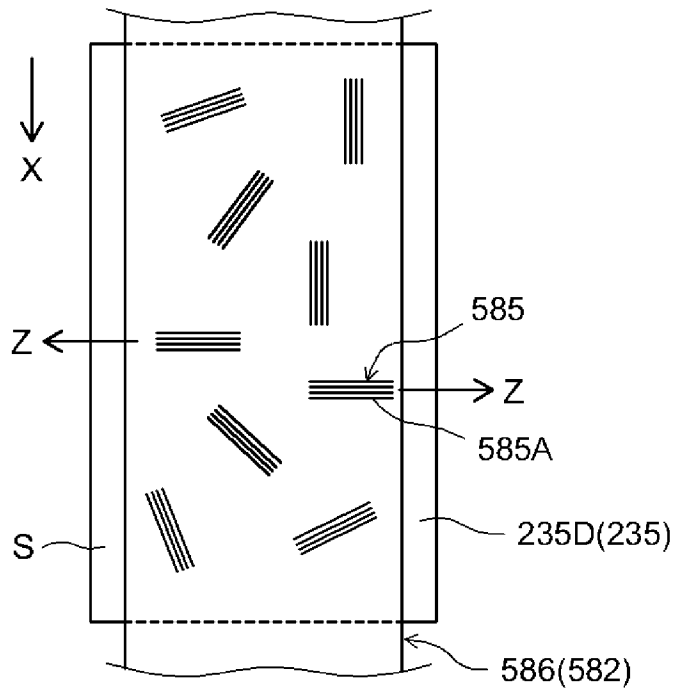
[図15]

FIG.15



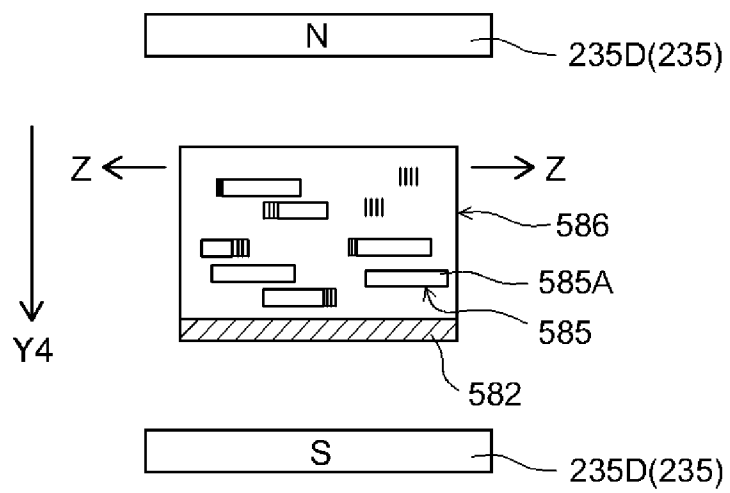
[図16A]

FIG.16A



[FIG.16B]

FIG.16B



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053570

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/133(2010.01)i, H01M4/1393(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i,  
H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/0587(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)

H01M4/133, H01M4/1393, H01M4/587, H01M10/0525, H01M10/0566, H01M10/0587

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII),

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-196051 A (Kabushiki Kaisha AT Battery), 19 July 2001 (19.07.2001), abstract; claims; examples; fig. 3 (Family: none)	1-7
A	JP 8-111219 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 30 April 1996 (30.04.1996), abstract; claims; examples; fig. 2 (Family: none)	1-7
A	JP 9-245770 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 September 1997 (19.09.1997), abstract; claims; examples; fig. 2 (Family: none)	1-7

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  
20 April, 2011 (20.04.11)

Date of mailing of the international search report  
10 May, 2011 (10.05.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053570

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-306477 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 November 1997 (28.11.1997), abstract; claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 10-321219 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 04 December 1998 (04.12.1998), abstract; claims; examples (Family: none)	1-7
A	US 2004/0072076 A1 (Keiko Matsubara), 15 April 2004 (15.04.2004), abstract; examples; claims; fig. 2 & JP 2003-197189 A & JP 2003-197182 A & KR 10-2003-0052950 A & CN 101662014 A & KR 10-2003-0052949 A	1-7
A	JP 2004-220926 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 August 2004 (05.08.2004), abstract; claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2005-56645 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 March 2005 (03.03.2005), abstract; claims; examples; fig. 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2006-83030 A (Sony Corp.), 30 March 2006 (30.03.2006), abstract; claims; examples; fig. 2 & US 2006/0062717 A1 & KR 10-2006-0051305 A & CN 1937289 A	1-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/053570

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Electronic data base consulted during the international search  
(name of data base and, where practicable, search terms used)

RICHIUMU|HISUI|YUKI DENKAI|Li (9W) DENCHI|BATTERY \* YB04?/CC \*  
(KOKUEN + GURAFAITO) \* (JIKI + JIKAI + JISHAKU + JIRYOKU) \* (HAIKO +  
HEIKO + HOKO + MUKI + SUICHOKU + CHOKKO + CHOKKAKU + HOSEN + 90° +  
90 DO) (in Japanese)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/133(2010.01)i, H01M4/1393(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/0587(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. H01M4/133, H01M4/1393, H01M4/587, H01M10/0525, H01M10/0566, H01M10/0587

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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)

JSTPlus(JDreamII) リチウム|非水|有機電解|Li(9W)電池|バッテリー\*YB04\*/CC\*(黒鉛+グラファイト)\*(磁気+磁界+磁石+磁力)\*(配向+平行+方向+向き+垂直+直交+直角+法線+90°+90度)

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 2001-196051 A (株式会社エイ・ティーバッテリー) 2001.07.19, 要約, 特許請求の範囲, 実施例, 図3 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 8-111219 A (新神戸電機株式会社) 1996.04.30, 要約, 特許請求の範囲, 実施例, 図2 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 9-245770 A (三洋電機株式会社) 1997.09.19, 要約, 特許請求の範囲, 実施例, 図2 (ファミリーなし)	1-7

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、一般的な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

20.04.2011

国際調査報告の発送日

10.05.2011

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 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)	4X	3839
土橋 敬介		
電話番号 03-3581-1101 内線	3477	

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 請求項の番号
A	JP 9-306477 A (松下電器産業株式会社) 1997.11.28, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-321219 A (三菱電線工業株式会社) 1998.12.04, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	US 2004/0072076 A1 (Keiko Matsubara) 2004.04.15, Abstract, Examples, Claims, Fig.2 & JP 2003-197189 A & JP 2003-197182 A & KR 10-2003-0052950 A & CN 101662014 A & KR 10-2003-0052949 A	1-7
A	JP 2004-220926 A (松下電器産業株式会社) 2004.08.05, 要約, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-56645 A (松下電器産業株式会社) 2005.03.03, 要約, 特許請求の範囲, 実施例, 図1 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-83030 A (ソニー株式会社) 2006.03.30, 要約, 特許請求の範囲, 実施例, 図2 & US 2006/0062717 A1 & KR 10-2006-0051305 A & CN 1937289 A	1-7