

(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
2009年12月10日(10.12.2009)

PCT

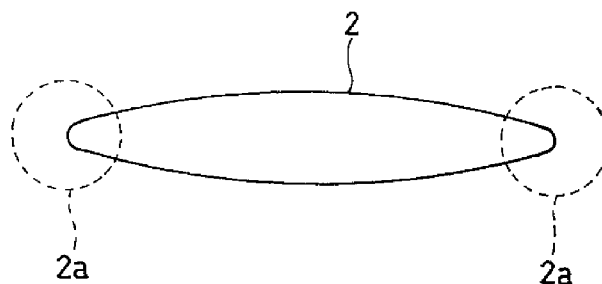
(10) 国際公開番号
WO 2009/147833 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/40 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/002459
- (22) 国際出願日: 2009年6月2日(02.06.2009)
- (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 2008-144573 2008年6月2日(02.06.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パナソニック株式会社 (Panasonic Corporation) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福永政雄 (FUKUNAGA, Masao). 西野肇 (NISHINO, Hajime).
- (74) 代理人: 石井和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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 (条約第21条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY AND THE MANUFACTURING METHOD THERE-OF

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池およびその製造方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed are a nonaqueous electrolytic secondary battery and the manufacturing method thereof. The objective is to obtain a nonaqueous electrolytic secondary battery which has improved impregnation of the nonaqueous electrolyte for a flat wound electrode group, which includes a porous insulating layer containing inorganic oxide particles and a bonding agent, and little degradation of the charge-discharge cycle characteristic, ability to discharge a high voltage, and good manufacturability. In the nonaqueous electrolytic secondary battery (1), which includes a flat wound electrode group (2) and a battery case (9), and the electrode group (2) which includes a positive electrode (5), a negative electrode (6), a separator (7), and a porous insulating layer (8), at least one crack is formed in the porous insulating layer (8) present in the bent section (2a) of the electrode group (2).

(57) 要約: 本発明は、非水電解質二次電池およびその製造方法に関する。本発明は、無機酸化物粒子と結着剤とを含有する多孔質絶縁層を含む扁平状の捲回型電極群に対する非水電解質の含浸性を向上させ、充放電サイクル特性の低下が少なく、高電圧放電が可能で、生産性の良好な非水電解質二次電池を得ることを目的とする。本発明においては、扁平状捲回型電極群2および電池ケース9を含み、前記電極群2が正極5と負極6とセパレータ7と多孔質絶縁層8とを含む非水電解質二次電池1において、前記電極群2の折り曲げ部2aに存在する多孔質絶縁層8に少なくとも1つのクラックを形成する。

WO 2009/147833 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は主に、非水電解質二次電池に含まれる電極群の改良に関する。

背景技術

[0002] 最近では、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進み、これらの駆動用電源として、小型かつ軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池が要望されている。特に、携帯電話は世界的に普及率が高く、カメラ機能、1セグメント放送受信機能、ミュージックプレーヤー機能などの多様な機能が付加されており、その電源として用いられる二次電池には一層の高容量化が必須になっている。現在、電子機器用の二次電池としては、非水電解質二次電池が主流になっており、その中でもリチウムイオン二次電池が注目を集めている。リチウムイオン二次電池は高エネルギー密度を有し、高電圧放電が可能である。

[0003] リチウムイオン二次電池は、正極、負極およびセパレータからなる電極群と、非水電解質とを含む。セパレータは、正極と負極とを電氣的に絶縁する機能と、非水電解質を保持する機能とを有する。セパレータには、主に、樹脂製多孔質膜が使用されている。その材料としては、主に、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが使用されている。しかしながら、樹脂製多孔質膜は高温下で収縮し易いため、樹脂製多孔質膜を含む電池では、安全性の面で改良する余地が残されている。

[0004] 電池の安全性は、たとえば、釘刺し試験により評価される。釘刺し試験とは、電池の表面から内部の電極群に釘を突き刺して内部短絡を強制的に発生させ、発熱の度合を調べることにより、電池の安全性を評価する方法である。樹脂製多孔質膜を含む電池に釘を刺すと、正極と負極とが導通し、釘を介

して集電体間に短絡電流が流れ、ジュール熱が発生する。このジュール熱が樹脂製多孔質膜を収縮させ、短絡部分が拡大する。その結果、さらに発熱が激しくなり、電池温度が異常に高くなる現象が発生する場合がある。この現象を異常発熱と呼ぶ。

[0005] 樹脂製多孔質膜を含むリチウムイオン二次電池の安全性を向上させるため、種々の提案がなされている。たとえば、正極とセパレータとの間および負極とセパレータとの間の一方または両方に、多孔質絶縁層を設けることが提案されている（たとえば、特許文献1参照）。多孔質絶縁層は、たとえば、無機充填材と結着剤とを含有する。無機充填材としては、たとえば、アルミナ、シリカ、マグネシア、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物が挙げられている。また、結着剤としては、たとえば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸系ゴム粒子などが挙げられている。

[0006] 特許文献1の技術は、リチウムイオン二次電池の安全性を高める上で、非常に有効であり、内部短絡の拡大をほぼ確実に抑制できる。ところで、特許文献1では、正極、負極、セパレータおよび多孔質絶縁層を含む扁平状電極群が作製されている。さらに、この扁平状電極群を非水電解質とともに角型電池ケースに收容して、携帯用電子機器などの電源として汎用される角型電池が作製されている。前記扁平状電極群において、その軸線（捲回軸）に垂直な方向の両端部は折り曲げ部になり、電極群が密に詰まって空隙率が低い状態になっている。このため、扁平状電極群の折り曲げ部では、扁平状電極群の平坦部よりも非水電解質が含浸され難くなり、所要量の非水電解質の含浸に要する時間が増大し、電池の生産性が低下する。また、非水電解質の含浸が不十分になり、電池性能が低下する場合も皆無とは言い難い。

[0007] 一方、正極と負極とをセパレータを介して捲回して電極群を作製するに際し、正極、負極およびセパレータの一端に張力を付与して引っ張りながら捲回するとともに、電極群の外側からロールにより加圧することが提案されている（たとえば、特許文献2参照）。特許文献2の電池はリチウムイオンニ

次電池であるが、前記電池には、多孔質絶縁層は含まれていない。また、特許文献2において、電極群をローラで加圧するのは、正負極とセパレータとの密着性を向上させ、電池の出力を向上させるためである。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2006-318892号公報

特許文献2：特開2002-231316号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、折り曲げ部における非水電解質の含浸性に優れる扁平状捲回型電極群を含み、高エネルギー密度を有し、高電圧放電が可能で、しかも安全性が良好な非水電解質二次電池およびそ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

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、多孔質絶縁層を含む扁平状電極群の折り曲げ部において、少なくとも多孔質絶縁層にクラックを形成する構成を見出した。そして、この構成によれば、扁平状電極群全体において非水電解質がほぼ均一にかつ短時間で含浸されることを見出した。また、折り曲げ部の多孔質絶縁層にクラックを形成しても、電池の安全性が低下しないことを見出した。本発明者らは、これらの知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち本発明は、

(a) 正極、負極、無機酸化物粒子と結着剤とを含有する多孔質絶縁層およびセパレータを含む扁平状捲回型電極群、

(b) 非水電解質、ならびに

(c) 電池ケース

を含み、

前記扁平状捲回型電極群は、厚み方向および軸線に垂直な方向の両端に折り曲げ部を有し、

前記折り曲げ部の一方または両方に位置する多孔質絶縁層に少なくとも1つのクラックが形成されている非水電解質二次電池に関する。

[0012] 多孔質絶縁層の厚さは、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

扁平状捲回型電極群の軸線に垂直な方向の断面において、クラックの形状はV字状、W字状またはU字状であることが好ましい。

クラックは、多孔質絶縁層の表面において多孔質絶縁層の幅方向に延びることが好ましい。

クラックの多孔質絶縁層表面からの深さは、多孔質絶縁層の厚みの $80 \sim 100\%$ であることが好ましい。

[0013] 本発明の好ましい実施形態において、前記非水電解質二次電池の製造方法は、

(i) 正極および負極を、無機酸化物粒子および結着剤を含有する多孔質絶縁層とセパレータとを介して、所定の軸線を中心に捲回して、捲回物を得る工程、ならびに

(ii) 前記捲回物を加圧して、軸線に垂直な方向における両端に折り曲げ部を有する扁平状捲回型電極群を得る工程を含む電極群作製工程を含み、

前記工程(i)は、正極および負極のいずれか一方または両方の表面に多孔質絶縁層を形成し、多孔質絶縁層の折り曲げ部に配置される部分を押圧して、前記部分にクラックを形成する工程を含む。

[0014] 多孔質絶縁層の折り曲げ部に配置される部分をロールにより押圧することが好ましい。

多孔質絶縁層の折り曲げ部に配置される部分を押圧する圧力が $0.05 \text{ MPa} \sim 2 \text{ MPa}$ であることが好ましい。

[0015] 本発明の別の好ましい実施形態において、前記非水電解質二次電池の製造方法は、

(i) 正極および負極を、無機酸化物粒子および結着剤を含有する多孔質絶縁層とセパレータとを介して、所定の軸線を中心に捲回して、捲回物を得る工程、ならびに

(ii) 前記捲回物を加圧して、軸線に垂直な方向における両端に折り曲げ部を有する扁平状捲回型電極群を得る工程を含む電極群作製工程を含み、

前記工程 (i) は、正極および負極のいずれか一方または両方の表面に、結着剤を 2～5 重量%含有し、残部が無機酸化物粒子である多孔質絶縁層を形成する工程を含む。

[0016] 本発明のさらに別の好ましい実施形態において、前記非水電解質二次電池の製造方法は、

(i) 正極および負極を、無機酸化物粒子および結着剤を含有する多孔質絶縁層とセパレータとを介して、所定の軸線を中心に捲回して、捲回物を得る工程、ならびに

(ii) 前記捲回物を加圧して、軸線に垂直な方向における両端に折り曲げ部を有する扁平状捲回型電極群を得る工程を含む電極群作製工程を含み、

前記工程 (ii) において、前記捲回物の加圧が 5℃以下の温度環境下で行われる。

発明の効果

[0017] 本発明の非水電解質二次電池は、非水電解質の含浸性が良好な扁平状捲回型電極群を含み、エネルギー密度が高く、高電圧放電が可能であり、安全性にも優れる。さらに本発明の非水電解質二次電池は、製造コストが低減化されている。

[0018] また、本発明の非水電解質二次電池の製造方法によれば、扁平状捲回型電極群の折り曲げ部の多孔質絶縁層などに選択的にクラックを形成できる。また、クラックの形成に伴って、電極群の性能がほとんど低下せず、電池の使用に支障を来たすことがない。クラックの形成により、該電極群全体におい

て非水電解質の含浸性がほぼ均一になるので、該電極群全体に非水電解質がほぼ均一に含浸した状態が短時間で得られる。すなわち、非水電解質の該電極群への含浸時間を短縮できる。したがって、電池の生産性が顕著に向上し、電池の製造コストを低減化できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の要部の構成を簡略化して示す縦断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池に含まれる電極群を簡略化して示す横断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 図1は、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池1の要部の構成を簡略化して示す縦断面図である。図2は、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池1に含まれる電極群を簡略化して示す横断面図である。なお、図2においては、電極群2の最外周の形状のみを示し、その内部については省略している。

非水電解質二次電池1は、電極群2、電池ケース9および図示しない非水電解質を含む、角型リチウムイオン二次電池である。

電極群2は、正極5、負極6、セパレータ7および多孔質絶縁層8を含む扁平状捲回型電極群であり、角型の電池ケース9の内部に收容されている。

[0021] 電極群2は扁平状捲回型電極群であることから、厚み方向および軸線（図示せず）に垂直な方向の両端部においては、正極5、負極6、セパレータ7および多孔質絶縁層8が幾重にも重なって折れ曲がり、折り曲げ部2aを形成している。折り曲げ部2aは、正極5、負極6、セパレータ7および多孔質絶縁層8が折れ曲がることにより密に詰まった状態になり、空隙率の低い部分になっている。

[0022] 本発明者らの研究によれば、折り曲げ部2aにおいて、少なくとも多孔質絶縁層8に、好ましくは多孔質絶縁層8のみに、図示しないクラックを形成することにより、電極群2の強度および電池1の安全性、高エネルギー密度

、出力特性などを保持したまま、非水電解質の電極群 2 への浸透性が向上することが判明した。なお、クラックおよびその形成方法の詳細については、それぞれ、後記する多孔質絶縁層 8 および本発明の製造方法の項目で詳細に説明する。厚み方向に垂直な方向は、電極群 2 の軸線に垂直な方向と同じ方向である。

[0023] 本明細書において、扁平状捲回型電極群とは、セパレータを介して正極および負極を扁平状に捲回した電極群の他に、セパレータを介して正極および負極を捲回した後に、扁平状に成形した電極群をも含む。扁平状捲回型電極群は、その中心部分において、該電極群の長手方向に延びる仮想線である軸線を有している。軸線は捲回軸とも呼ばれている。扁平状捲回型電極群は、軸線に垂直な方向の断面が、長手方向と短手方向とを有する扁平状の形状を有している。なお、扁平状捲回型電極群は、平板状捲回型電極群とも呼ばれている。

折り曲げ部 2 a は、図 2 に示されるように、電極群の軸線に垂直な方向の断面の長手方向に位置する。なお、扁平状捲回型電極群の厚さ方向とは、電極群の軸線に垂直な方向の断面において、長手方向に垂直な方向のことをいう。

[0024] 正極 5 は、長尺状であり、正極集電体 10 と正極活物質層 11 とを含む。

正極集電体 10 は、長手方向と幅方向（短手方向）とを有する帯状集電体である。帯状集電体には、たとえば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどからなる金属箔を使用できる。金属箔の厚みは特に制限されず、各種条件に応じて適宜選択できるが、好ましくは 1 ~ 500 μm 、さらに好ましくは 5 ~ 20 μm である。各種条件とは、たとえば、金属箔を構成する金属または合金の種類、正極活物質層 11 の組成、負極 6 の構成、非水電解質の組成、電池 1 の用途などが挙げられる。金属箔の厚みを前記範囲から選択することにより、正極 5 の剛性を保持しつつ、電池 1 の軽量化などを図ることができる。

[0025] 正極活物質層 11 は、正極集電体 10 の一方または両方の表面に形成され

る。本実施の形態では、正極活物質層 11 は正極集電体 10 の両面に形成されている。正極活物質層 11 は、正極活物質を含有し、さらに必要に応じて、結着剤、導電材などを含有する。

正極活物質としては、非水電解質二次電池の分野で常用される材料を使用できるが、容量、安全性などを考慮すると、リチウム含有複合金属酸化物、オリビン型リチウム塩などが好ましい。

[0026] リチウム含有複合金属酸化物としては、たとえば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xCo_yM_{1-y}O_z$ 、 $Li_xNi_{1-y}M_yO_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ 、 $LiMPO_4$ 、 Li_2MPO_4F （式中MはNa、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBよりなる群から選ばれる少なくとも1つの元素を示す。xはリチウム原子のモル比を示し、0～1.2である。yは遷移金属原子のモル比を示し、0～0.9である。zは酸素原子のモル比を示し、2～2.3である。）などが挙げられる。リチウム原子のモル比を示すxの値は充放電に伴って増減し、さらに好ましくは0.8～1.5である。yの値はさらに好ましくは0を超え、0.9以下である。

オリビン型リチウム塩としては、たとえば、 $LiFePO_4$ などが挙げられる。正極活物質は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用できる。

[0027] 結着剤は特に制限されず、非水電解質二次電池の分野で常用される材料を使用できる。たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ニトロセルロース、フッ素樹脂、ゴム粒子などを使用できる。フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などが挙げられる。ゴム粒子としては、スチレン-ブタジエンゴム粒子、アクリロニトリルゴム粒子などが挙げられる。結着剤は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を組み合わせで使用できる。

[0028] 導電材としては、たとえば、天然黒鉛、人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類などの炭素材料が挙げられる。導電材は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

[0029] 正極活物質層11は、たとえば、正極合剤ペーストを正極集電体表面に塗布し、乾燥し、さらに必要に応じて圧延することにより形成できる。正極合剤ペーストは、たとえば、正極活物質を、必要に応じて、結着剤、導電材などととともに分散媒に添加して混合することにより調製できる。分散媒には、たとえば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドなどを使用できる。形成される正極活物質層11の厚さは特に制限されないが、好ましくは50~200 μm である。

[0030] 負極6は、長尺状であり、負極集電体12と負極活物質層13とを含む。電極群2の最外周には、負極集電体12の露出部12aが配置されている。

負極集電体12は、正極集電体10と同様に、長手方向と幅方向とを有する帯状集電体である。帯状集電体には、たとえば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、銅合金などからなる金属箔を使用できる。金属箔の厚みは特に制限されず、各種条件に応じて適宜選択できるが、好ましくは1~500 μm 、さらに好ましくは5~20 μm である。各種条件とは、たとえば、金属箔を構成する金属または合金の種類、負極活物質層13の組成、正極5の構成、非水電解質の組成、電池1の用途などが挙げられる。金属箔の厚みを前記範囲から選択することにより、負極6の剛性を保持しつつ、電池1の軽量化などを図ることができる。

[0031] 負極活物質層13は負極集電体12の一方または両方の表面に形成される。本実施の形態では、負極活物質層13は負極集電体12の両面に形成されている。負極活物質層13は負極活物質を含有し、必要に応じて結着剤、導電材、増粘剤などを含有する。

負極活物質としては、たとえば、炭素材料、合金系負極活物質、合金材料

などが挙げられる。炭素材料としては、たとえば、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、非晶質炭素などが挙げられる。合金系負極活物質は、リチウムと合金化することによりリチウムを吸蔵および放出する活物質である。合金系負極活物質には、たとえば、珪素を含有する合金系負極活物質、錫を含有する合金系負極活物質などがある。

[0032] 珪素を含有する合金系負極活物質としては、たとえば、珪素、珪素酸化物、珪素窒化物、珪素含有合金、珪素化合物などが挙げられる。珪素酸化物としては、たとえば、組成式： SiO_a ($0.05 < a < 1.95$) で表される酸化珪素が挙げられる。珪素窒化物としては、たとえば、組成式： SiN_b ($0 < b < 4/3$) で表される窒化珪素が挙げられる。珪素含有合金としては、たとえば、珪素とFe、Co、Sb、Bi、Pb、Ni、Cu、Zn、Ge、In、SnおよびTiよりなる群から選ばれる1または2以上の元素を含む合金が挙げられる。珪素化合物は、珪素、珪素酸化物、珪素窒化物および珪素含有合金以外の材料であり、たとえば、珪素、珪素酸化物、珪素窒化物または珪素含有合金に含まれる珪素の一部がB、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、NおよびSnよりなる群から選ばれる1または2以上の元素で置換された化合物が挙げられる。

[0033] 錫を含有する合金系負極活物質としては、たとえば、錫、錫酸化物、錫含有合金、錫化合物などが挙げられる。錫酸化物としては、たとえば、 SnO_2 、組成式： SnO_d ($0 < d < 2$) で表される酸化珪素などが挙げられる。錫含有合金としては、たとえば、Ni-Sn合金、Mg-Sn合金、Fe-Sn合金、Cu-Sn合金、Ti-Sn合金などが挙げられる。錫化合物は、錫、錫酸化物および錫含有合金以外の材料であり、たとえば、 SnSiO_3 、 Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn などが挙げられる。

負極活物質は1種を単独で使用できまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

[0034] 負極活物質層 13 に含まれる結着剤および導電材には、正極活物質層 11 に含有されても良い結着剤および導電材と同様の材料を使用できる。結着剤としては、フッ素樹脂、スチレンブタジエンゴムなどが好ましい。増粘剤としては、たとえば、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

[0035] 負極活物質層 13 は、たとえば、負極合剤ペーストを負極集電体 12 表面に塗布し、乾燥し、必要に応じて圧延することにより形成できる。負極合剤ペーストは、たとえば、負極活物質を、必要に応じて、結着剤、導電材、増粘剤などとともに分散媒に添加して混合することにより調製できる。分散媒には、たとえば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、水などを使用できる。形成される負極活物質層 13 の厚さは特に制限されないが、好ましくは 50~200 μm である。

また、負極活物質として合金系負極活物質を用いる場合には、蒸着法、スパッタリング法、化学的気相成長法などにより負極活物質層を形成してもよい。

[0036] セパレータ 7 は、正極 5 と負極 6 との間に配置され、正極 5 と負極 6 とを絶縁する。セパレータ 7 には、たとえば、合成樹脂製多孔質シートが挙げられる。該多孔質シートを構成する合成樹脂としては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどポリオレフィン、ポリアミド、ポリアミドイミドなどが挙げられる。合成樹脂製多孔質シートには、樹脂繊維の不織布、織布なども含まれる。これらの中でも、内部に形成される空孔の径が 0.05~0.15 μm 程度である多孔質シートが好ましい。このような多孔質シートは、イオン透過性、機械的強度および絶縁性を高い水準で兼ね備えている。また、多孔質シートの厚さは、たとえば、5~20 μm であればよい。

[0037] 多孔質絶縁層 8 は、正極 5 とセパレータ 7 との間および負極 6 とセパレータ 7 との間のいずれか一方または両方に配置される。本実施の形態では、多孔質絶縁層 8 は負極 6 とセパレータ 7 との間に配置され、より具体的には、負極活物質層 13 の表面に担持されている。このように、多孔質絶縁層 8 は、正極活物質層 11 または負極活物質層 13 の表面に担持または接合されて

いるのが好ましい。

[0038] 多孔質絶縁層 8 は、たとえば、高耐熱性の無機酸化物粒子膜である。無機酸化物粒子膜は、たとえば内部短絡時、釘刺し試験時などに、短絡部の拡大を防ぐ機能を有する。よって、無機酸化物粒子膜は、反応熱によって収縮しない材料で構成する必要がある。

無機酸化物粒子膜は、たとえば、無機酸化物粒子と結着剤とを含有する。

[0039] 無機酸化物粒子を用いることにより、優れた耐熱性および安定性を有する無機酸化物粒子膜が得られる。無機酸化物粒子としては、電気化学的な安定性などを考慮すると、たとえば、アルミナ、マグネシアなどが好ましい。無機酸化物粒子の体積基準のメディアン径は、適度な空隙および厚みを有する無機酸化物粒子膜を得る観点から、たとえば $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが好ましい。無機酸化物は 1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用できる。

[0040] 無機酸化物粒子膜に含まれる結着剤は、耐熱性が高く、かつ非結晶性であることが好ましい。内部短絡が発生すると、局所的に数百 $^{\circ}\text{C}$ を超える短絡反応熱が生じる場合がある。このため、融点が低い結晶性の結着剤、分解開始温度が低い非結晶性の結着剤などを用いると、無機酸化物粒子膜の変形、正極 5 または負極 6 からの脱落などが発生し、内部短絡が更に拡大する場合がある。結着剤は、たとえば 250°C 以上の温度で軟化、変形、熔融、分解などを起こさない耐熱性を有することが好ましい。結着剤としては、たとえば、アクリロニトリル単位を含有するゴム状高分子化合物などが挙げられる。

[0041] 無機酸化物粒子膜における無機酸化物粒子および結着剤の含有量は特に制限はないが、好ましくは、無機酸化物粒子の含有量を無機酸化物粒子膜全量の $92 \sim 99$ 重量%とし、残部を結着剤とすればよい。

無機酸化物粒子膜は、たとえば、正極活物質層 11 および負極活物質層 13 と同様にして形成できる。具体的には、無機酸化物粒子および結着剤を分散媒に分散または溶解させて塗液を調製し、この塗液を活物質層表面に塗布し、乾燥させる。このようにして、無機酸化物粒子膜を形成できる。無機酸

化物粒子膜の厚さは、好ましくは、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

[0042] 本発明では、電極群2の2つの折り曲げ部2aのいずれか一方または両方において、多孔質絶縁層8に1または2以上のクラックが形成されている。クラックの形成により、電極群2に対する非水電解質の浸透性が向上し、電池1の製造工程における非水電解質の含浸に要する時間を短縮し、電池1の生産性を向上させることができる。

[0043] クラックは、多孔質絶縁層8の表面に形成されているのが好ましい。これにより、非水電解質の含浸性が向上するだけでなく、多孔質絶縁層8の耐久性が、クラックの形成されていない部分の多孔質絶縁層8とほぼ同等に保持される。これにより、電池の安全性を向上させる機能が電池の使用可能期間全般にわたって十分に発揮される。

[0044] クラックの形状は、V字状、W字状またはU字状であることが好ましい。これにより、非水電解質の含浸性が向上するとともに、電極群2の非水電解質の保持性が向上する。さらに、多孔質絶縁層8の強度を実用上支障を来たさない程度に維持できる。ここで、クラックの形状とは、電極群2の軸線に垂直な方向の断面における形状である。また、該断面を、電極群2の最外層が鉛直方向上方にあり、電極群2の軸心が鉛直方向下方にある位置関係で見ただけの場合に、クラックの形状がV字状、W字状またはU字状になることが好ましい。

[0045] クラックは、多孔質絶縁層8の表面において、多孔質絶縁層8の幅方向に延びるように形成されていることが好ましい。これにより、多孔質絶縁層8の強度が実用上支障を来たさない程度に維持され、電池1の安全性が使用初期の水準とほぼ同程度に保持される。なお、多孔質絶縁層8の幅方向は、電極群2の軸線が延びる方向と同じである。

[0046] また、クラックの多孔質絶縁層8表面からの深さは、多孔質絶縁層8の厚みの50～100%であることが好ましく、80～100%であることがさらに好ましい。クラックの深さが80%未満では、電極群2の折り曲げ部2aにおける非水電解質の含浸性が低下し、非水電解質の電極群2全体への含

浸が不均一になるおそれがある。また、非水電解質の電極群 2 への含浸性が折り曲げ部 2 a において低下するおそれがある。

[0047] 非水電解質としては、たとえば、液状非水電解質、ゲル状非水電解質、固体状電解質（たとえば高分子固体電解質）などが挙げられる。

液状非水電解質は、溶質（支持塩）と非水溶媒とを含み、さらに必要に応じて各種添加剤を含む。溶質は通常非水溶媒中に溶解する。液状非水電解質は、たとえば、セパレータ 7 および多孔質絶縁層 8 に含浸される。

[0048] 溶質としては、この分野で常用される材料を使用でき、たとえば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、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、イミド塩類などが挙げられる。

[0049] ホウ酸塩類としては、ビス（1，2-ベンゼンジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、ビス（2，3-ナフタレンジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、ビス（2，2'-ビフェニルジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、ビス（5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O，O'）ホウ酸リチウムなどが挙げられる。

[0050] イミド塩類としては、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ）、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（ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{NLi}$ ）、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム（ $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ）などが挙げられる。

溶質は 1 種を単独で用いてもよくまたは必要に応じて 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。溶質の非水溶媒に対する溶解量は、0.5~2 モル/L の範囲内とすることが望ましい。

[0051] 非水溶媒としては、この分野で常用される溶媒を使用でき、たとえば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが挙げられる。環状炭酸エステルとしては、たとえば、プロピレンカーボネート（P

C)、エチレンカーボネート(EC)などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、たとえば、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、たとえば、 γ -ブチロラクトン(GBL)、 γ -バレロラクトン(GVL)などが挙げられる。非水溶媒は1種を単独で用いてもよくまたは必要に応じて2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0052] 添加剤としては、たとえば、充放電効率を向上させる材料、電池を不活性化させる材料などが挙げられる。充放電効率を向上させる材料は、たとえば、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、充放電効率を向上させる。このような材料の具体例としては、たとえば、ビニレンカーボネート(VC)、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)、ジビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。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。これらのうちでは、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびジビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも1種が好ましい。なお、上記化合物は、その水素原子の一部がフッ素原子で置換されていてもよい。

[0053] 電池を不活性化させる材料は、たとえば、電池の過充電時に分解して電極表面に被膜を形成することによって電池を不活性化させる。このような材料としては、たとえば、ベンゼン誘導体が挙げられる。ベンゼン誘導体としては、フェニル基と、フェニル基に隣接する環状化合物基とを含むベンゼン化合物が挙げられる。環状化合物基としては、たとえば、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、フェノキシ基などが好ましい。ベンゼン誘導体の具体例としては、たとえば、シクロヘキシルベンゼン、

ビフェニル、ジフェニルエーテルなどが挙げられる。ベンゼン誘導体は1種を単独で使用できまたは2種以上を組み合わせ使用できる。ただし、ベンゼン誘導体の液状非水電解質における含有量は、非水溶媒100体積部に対して10体積部以下であることが好ましい。

[0054] ゲル状非水電解質は、液状非水電解質と液状非水電解質を保持する高分子材料とを含む。用いる高分子材料は液状物をゲル化させ得るものである。高分子材料としてはこの分野で常用される材料を使用でき、たとえば、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、ポリアクリレートなどが挙げられる。

[0055] 固体状電解質は、溶質（支持塩）と高分子材料とを含む。溶質としては、前記で例示した物質を使用できる。高分子材料としては、たとえば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体などが挙げられる。

[0056] 非水電解質二次電池1は、たとえば、電極群作製工程と、電池組立工程とを含む製造方法により作製できる。

電極製造工程では、扁平状捲回型電極群である電極群2を作製する。本工程は、捲回工程と、成形工程とを含む。捲回工程では、長尺状の正極5および負極6を、セパレータ7および多孔質耐熱層8を介して、所定の軸線を中心にして捲回し、断面が円形、楕円形などの捲回物を作製する。より具体的には、正極5と負極6との間にセパレータ7を配置して重ね合わせ、得られた積層体を、その長手方向の一端を捲回軸にして捲回される。このとき、多孔質絶縁層8は、正極5の表面に形成されてもよく、負極6の表面に形成されてもよく、正極5および負極6の表面に形成されてもよい。

[0057] 成形工程では、捲回工程で得られる捲回物を加圧して扁平形状に成形し、電極群2を作成する。加圧は、たとえば、プレス加圧などにより行われる。

電極群2の折り曲げ部の多孔質絶縁層8にクラックを形成する方法としては、捲回前の多孔質絶縁層8を押圧する方法が挙げられる。より具体的には、正極5および負極6のいずれか一方または両方の表面に多孔質絶縁層8を

形成し、多孔質絶縁層 8 の、電極群 2 作製後に折り曲げ部 2 a に配置される部分を押圧することにより、前記部分にクラックが形成される。この後、捲回工程および成形工程を実施することにより、本発明で使用される電極群 2 が得られる。

- [0058] 押圧は、たとえば、ステンレス鋼製ロールなどの金属製ロールを用いて行うことが好ましい。より具体的には、金属製ロールを、多孔質絶縁層 8 の該当部分に押し付け、複数回往復させればよい。前記ロールの往復は、多孔質絶縁層 8 の幅方向に行うことが好ましい。また、押圧力は特に制限されないが、好ましくは 0.05 MPa ~ 2 MPa である。前記範囲の圧力で押圧すると、たとえば、折り曲げ部 2 a 以外においてクラックより大きな亀裂の発生が非常に少なくなる。これにより、多孔質絶縁層 8 の該当部分の主に表面に、非水電解質の電極群 2 への浸透性を向上させるのに十分な 1 または 2 以上のクラックが選択的に形成される。
- [0059] 電極群 2 の折り曲げ部 2 a の多孔質絶縁層 8 にクラックを形成する別の方法としては、多孔質絶縁層 8 の組成を特定範囲に限定する方法が挙げられる。具体的には、結着剤を 2 ~ 5 重量%、より好ましくは 2 ~ 4 重量%含有し、残部が無機酸化物粒子である多孔質絶縁層 8 を形成する。この後、捲回工程および成形工程を行うと、成形工程における加圧成形時に、折れ曲げ部 2 a に配置される多孔質絶縁層 8 に 1 または複数のクラックが形成される。
- [0060] 多孔質絶縁層 8 における結着剤の含有量は、従来文献では広い範囲が記載されており、実際には 10 重量%前後である。本発明では、結着剤の含有量を従来の多孔質絶縁層 8 よりも減少させることにより、折り曲げ部 2 a の多孔質絶縁層 8 に選択的にクラックを形成できる。結着剤の含有量が 2 重量%未満の場合および 5 重量%を超える場合には、非水電解質の浸透性を十分に向上させることと、電極群 2 の性能を実使用において支障を来たさない程度に維持することとを両立させることが困難になるおそれがある。
- [0061] 電極群 2 の折り曲げ部 2 a の多孔質絶縁層 8 にクラックを形成する別の方法としては、成形工程における捲回物の加圧成形を 5 °C 以下の温度環境下で

行う方法が挙げられる。これにより、多孔質絶縁層 8 に含有される結着剤がガラス状になる。ガラス状になった結着剤を含有する多孔質絶縁層 8 を含む捲回物を、扁平形状に成形するために加圧すると、折れ曲げ部 2 a において多孔質絶縁層 8 に 1 または複数のクラックが形成される。

[0062] これらのクラック形成方法により、電極群 2 の折り曲げ部 2 a の多孔質絶縁層 8 に選択的に、非水電解質の電極群 2 への浸透性を向上させるのに十分なクラックを形成できる。しかも、電極群 2 の性能を実使用において支障を来たさない程度に維持できる。すなわち上記したクラック形成方法によれば、電極群 2 の性能を実質的に低下させることなく、電極群 2 の折り曲げ部 2 a に位置する多孔質絶縁層 8 に選択的にクラックを形成できる。

[0063] なお、例えば、捲回前の多孔質絶縁層 8 を押圧してクラックを形成する場合、クラックの深さ、形状等は、押圧するときの圧力および押圧に用いるロールの径を調節することにより、制御することができる。ロールの径は、多孔質耐熱層を含む電極板の厚さの 10 ~ 100 倍であることが好ましい。

[0064] 電池組立工程では、上記で得られた電極群 2 を電池ケースに收容し、非水電解質二次電池 1 を作製する。より具体的には、電極群 2 の正極集電体 10 に正極リードの一端を接続し、負極集電体 12 に負極リードの一端を接続する。さらに、電極群 2 の軸線が延びる方向の両端部に、それぞれ図示しない絶縁板を装着し、その状態で電池ケース 9 内に收容する。このとき、負極リードの他端を、負極端子を兼ねる電池ケース 9 の底部に接続し、負極 6 と電池ケース 9 とを導通させる。次いで、非水電解質を電池ケース 9 内に注液する。さらに、正極端子を兼ねる封口板に正極リードの他端を接続した後、電池ケース 9 の開口に封口板を装着し、電池ケース 9 を封口する。これにより、非水電解質二次電池 1 が得られる。なお、封口板は、その周縁部にガスケットを装着した状態で電池ケース 9 の開口に嵌めこんでも良い。

[0065] 正極リードには、たとえば、アルミニウム製リードを使用できる。負極リードには、たとえば、ニッケル製リードを使用できる。電池ケース 9 としては、たとえば、鉄またはアルミニウムのような金属製の有底ケースを使用で

きる。なお、アルミニウム製の電池ケースが用いられる場合、正極リードは、前記アルミニウム製の電池ケースに電氣的に接続される。あるいは、電池ケース9は、当該分野で公知の材料からなるラミネートフィルムから構成されていてもよい。

本実施の形態では、本発明の非水電解質二次電池1は角型電池として作製されるが、それに限定されず、本発明の非水電解質二次電池1は、円筒型などの任意の形状であってもよい。

実施例

[0066] 以下に実施例および比較例を挙げ、本発明をより一層具体的に説明する。

(実施例1)

(1) 正極の作製

コバルト酸リチウム（正極活物質）100重量部およびアセチレンブラック（導電材）2重量部と、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）にポリフッ化ビニリデン（PVDF、結着剤）3重量部を溶解した溶液とを混合して、正極合剤ペーストを調製した。厚さ15 μ mの帯状アルミニウム箔（正極集電体、35mm \times 400mm）の両面に、正極合剤ペーストを間欠的に塗布し、乾燥し、圧延して、正極を作製した。両面の正極活物質層と正極集電体との合計厚さは150 μ mであった。その後、正極を所定の寸法に裁断して、帯状の正極板を得た。

[0067] (2) 負極の作製

鱗片状の人造黒鉛を粉碎および分級して、平均粒子径を20 μ mに調整した。得られた材料を、負極活物質として用いた。負極活物質100重量部およびスチレンブタジエンゴム（結着剤）1重量部と、カルボキシメチルセルロースの1重量%水溶液100重量部とを混合して、負極合剤ペーストを調製した。負極合剤ペーストを厚さ10 μ mの銅箔（負極集電体）の両面に塗布し、乾燥し、圧延して、負極を作製した。両面の負極活物質層と負極集電体との合計厚さは155 μ mとした。その後、負極を所定の寸法に裁断して、帯状の負極板を得た。

[0068] (3) 多孔質絶縁層の形成

体積基準のメディアン径 $0.3\ \mu\text{m}$ のアルミナ $950\ \text{g}$ 、アクリロニトリル変性ゴム（商品名：BM-720H、固形分8重量%、日本ゼオン（株）製） $625\ \text{g}$ および適量のNMPを双腕型練合機で攪拌し、絶縁層ペーストを調製した。この絶縁層ペーストをグラビアロールで負極板の負極活物質層表面に塗布し、乾燥し、厚さ $4\ \mu\text{m}$ の多孔質絶縁層を形成した。

[0069] 多孔質絶縁層の、捲回および加圧成形後に電極群の折り曲げ部に配置される部分に、 $3\ \text{mm}$ φのステンレス鋼製ロールを押し当てて（加圧力 $0.5\ \text{Pa}$ ）5往復させ、クラックを形成した。このクラック形成操作を、以後「レベラー処理」とする。クラック形成部分を電子顕微鏡で観察したところ、複数のクラックが多孔質絶縁層の幅方向に延び、クラックの深さは多孔質絶縁層の厚さの100%、クラックの断面形状はV字状であった。また、多孔質絶縁層のステンレス鋼製ロールを押し当てなかった部分には、クラックは形成されていなかった。

[0070] (4) 非水電解質の調製

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比1：3で混合した混合溶媒に対して、1重量%となるようにビニレンカーボネートを添加して、混合溶液を得た。その後、濃度が $1.0\ \text{mol/L}$ となるようにLiPF₆を混合溶液に溶解して、非水電解質を調製した。

[0071] (5) 角型リチウムイオン二次電池の作製

正極集電体に、アルミニウム製正極リードの一端を取り付けた。負極集電体に、ニッケル製負極リードの一端を取り付けた。正極板と多孔質絶縁層を形成した負極板とを厚さ $16\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔質シート（セパレータ）を介して捲回した。得られた捲回物を 25°C 環境下でプレスし、扁平状捲回型電極群を作製した。この電極群を角型電池ケースに挿入し、電池ケース内部を減圧にした状態で非水電解質を注液した。引き続き正極リードおよび負極リードを外部に導出し、角型電池ケースの開口に封口板を装着して封口し、本発明の角型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0072] (実施例 2)

アルミナ 980 g、ポリアクリロニトリル変性ゴム (BM-720H) 250 g および適量の NMP を双腕型練合機で攪拌して絶縁層ペーストを調製し、かつ 3 mm φ のステンレス鋼製ロールを用いるクラック形成操作を行わない以外は、実施例 1 と同様にして本発明の角型リチウムイオン二次電池を作製した。

クラック形成部分を電子顕微鏡で観察したところ、複数のクラックが多孔質絶縁層の幅方向に延び、クラックの深さは多孔質絶縁層の厚さの 100%、クラックの断面形状は V 字状であった。

[0073] (実施例 3)

3 mm φ のステンレス鋼製ロールを用いるクラック形成操作を行わず、かつ捲回型電極群を 0 °C の温度環境下でプレスにより扁平状に成形する以外は、実施例 1 と同様にして本発明の角型リチウムイオン二次電池を作製した。

クラック形成部分を電子顕微鏡で観察したところ、複数のクラックが多孔質絶縁層の幅方向に延び、クラックの深さは多孔質絶縁層の厚さの 100%、クラックの断面形状は V 字状であった。

[0074] (実施例 4)

多孔質絶縁層を正極の表面に形成し、多孔質絶縁層の、捲回および加圧成形後に電極群の折り曲げ部に配置される部分に、3 mm φ のステンレス鋼製ロールを押し当てて (加圧力 0.5 Pa) 5 往復させ、クラックを形成した。これ以外の操作は実施例 1 と同様に行い、本発明の角型リチウムイオン二次電池を作製した。

クラック形成部分を電子顕微鏡で観察したところ、複数のクラックが多孔質絶縁層の幅方向に延び、クラックの深さは多孔質絶縁層の厚さの 100%、クラックの断面形状は V 字状であった。

[0075] (比較例 1)

3 mm φ のステンレス鋼製ロールを用いるクラック形成操作を行わない以外は、実施例 1 と同様にして、角型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0076] (比較例 2)

アルミナ 850 g、ポリアクリロニトリル変性ゴム (BM-720H) 1875 g および適量の NMP を、双腕型練合機で攪拌して絶縁層ペーストを調製し、かつ 3 mm φ のステンレス鋼製ロールを用いるクラック形成操作を行わない以外は、実施例 1 と同様にして角型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0077] (試験例 1)

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 2 と同様にして得られた扁平状捲回型電極群について、次のようにして、非水電解質の含浸性を評価した。

[0078] [非水電解質の含浸性評価]

電池ケースに挿入した扁平状捲回型電極群に対し、漏斗を用いて非水電解質 2 g を滴下した。具体的には、まず、2 g の非水電解質を 6 等分し、約 0.33 g ずつに分けた。次に、非水電解質約 0.33 g を漏斗に入れて電池ケース内に滴下し、滴下終了後 40 秒で電池ケース内を減圧状態とし、この減圧状態を 5 秒間維持した後、電池ケース内を大気開放する操作を行った。この操作を 5 回繰り返した。次いで、残りの非水電解質約 0.33 g を漏斗に入れてから、自然放置で漏斗内の非水電解質が全て電池ケース内に滴下され、電極群に含浸されるまでの注液時間を測定した。注液時間が短いほど、含浸性が良好である。結果を表 1 に示す。

[0079] [表1]

	多孔質絶縁層を形成した電極板	レベラー処理	多孔質絶縁層の結着剤含有量	プレス温度 (°C)	クラックの有無	注液時間 (秒)
実施例 1	負極	有	5 重量%	25	有	5
実施例 2	負極	無	3 重量%	25	有	8
実施例 3	負極	無	5 重量%	0	有	7
実施例 4	正極	有	5 重量%	25	有	5
比較例 1	負極	無	5 重量%	25	無	40
比較例 2	負極	無	15 重量%	25	無	35

[0080] 表1から、実施例1および4のように、レベラー処理により、折り曲げ部において多孔質絶縁層にクラックを形成した電極群については、注液時間が短いことが分かる。また、実施例2のように、絶縁層用ペーストに含まれるバインダ量を減らすことにより、折り曲げ部において多孔質絶縁層にクラックを発生させた場合でも、注液時間が短縮されることが分かる。

さらに、実施例3のように、プレス温度を低温とすると、多孔質絶縁層中のバインダはガラス状態に近くなる。このため、折り曲げ部およびその周辺の多孔質絶縁層にクラックが形成され易くなる。そして、クラックの形成により注液時間が短縮されていることが分かる。

[0081] 一方、クラックを形成していない比較例1～2は注液時間が長いことが分かる。これは、折り曲げ部での非水電解質の含浸経路が確保されていないためである。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明によれば、優れた生産性および安全性を有する非水電解質二次電池を提供することができる。本発明の非水電解質二次電池は、ノート型パーソナルコンピュータ、携帯電話、デジタルスチルカメラなどの電子機器の電源、高い出力が必要である電力貯蔵用および電気自動車の電源などとして有用である。

符号の説明

- [0083]
- 1 非水電解質二次電池
 - 2 電極群
 - 2 a 折り曲げ部
 - 5 正極
 - 6 負極
 - 7 セパレータ
 - 8 多孔質絶縁層
 - 9 電池ケース
 - 10 正極集電体

- 1 1 正極活物質層
- 1 2 負極集電体
- 1 2 a 負極集電体露出部
- 1 3 負極活物質層

請求の範囲

- [請求項1] (a) 正極、負極、無機酸化物粒子と結着剤とを含有する多孔質絶縁層およびセパレータを含む扁平状捲回型電極群、
- (b) 非水電解質、ならびに
- (c) 電池ケース
- を含み、
- 前記扁平状捲回型電極群は、厚み方向および軸線に垂直な方向の両端に折り曲げ部を有し、
- 前記折り曲げ部の一方または両方に位置する多孔質絶縁層に少なくとも1つのクラックが形成されている非水電解質二次電池。
- [請求項2] 多孔質絶縁層の厚さが1～10 μ mである請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 扁平状捲回型電極群の軸線に垂直な方向の断面において、クラックの形状がV字状、W字状またはU字状である請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] クラックが、多孔質絶縁層の表面において多孔質絶縁層の幅方向に延びる請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] クラックの多孔質絶縁層表面からの深さが、多孔質絶縁層の厚みの50～100%である請求項4に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] (i) 正極および負極を、無機酸化物粒子および結着剤を含有する多孔質絶縁層とセパレータとを介して、所定の軸線を中心に捲回して、捲回物を得る工程、ならびに
- (ii) 前記捲回物を加圧して、軸線に垂直な方向における両端に折り曲げ部を有する扁平状捲回型電極群を得る工程
- を含む電極群作製工程を含み、
- 前記工程(i)が、正極および負極のいずれか一方または両方の表面に多孔質絶縁層を形成し、多孔質絶縁層の折り曲げ部に配置される部分を押圧して、前記部分にクラックを形成する工程を含む非水電解

質二次電池の製造方法。

[請求項7] 多孔質絶縁層の折り曲げ部に配置される部分をロールにより押圧する請求項6に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

[請求項8] 多孔質絶縁層の折り曲げ部に配置される部分を押圧する圧力が、0.05MPa～2MPaである請求項6に記載の非水電解質二次電池の製造方法。

[請求項9] (i) 正極および負極を、無機酸化物粒子および結着剤を含有する多孔質絶縁層とセパレータとを介して、所定の軸線を中心に捲回して、捲回物を得る工程、ならびに

(ii) 前記捲回物を加圧して、軸線に垂直な方向における両端に折り曲げ部を有する扁平状捲回型電極群を得る工程を含む電極群作製工程を含み、

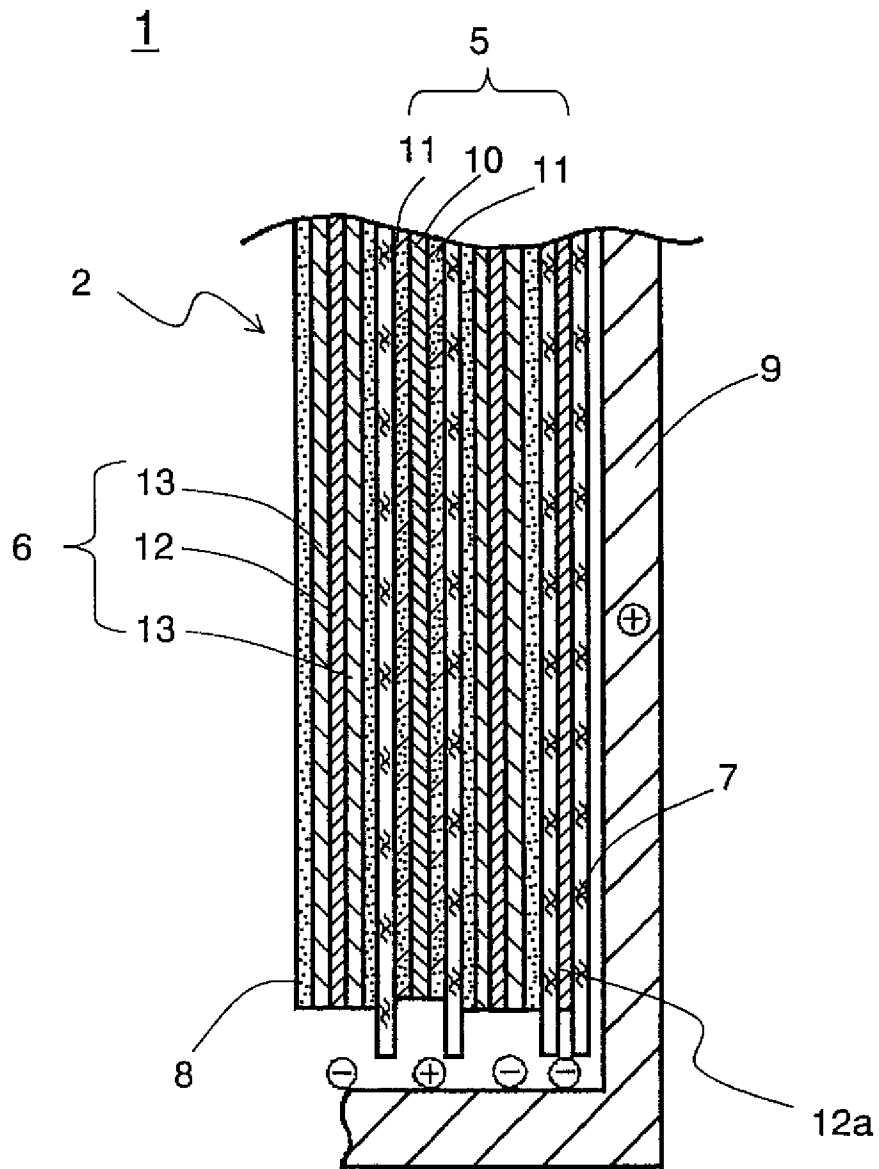
前記工程(i)が、正極および負極のいずれか一方または両方の表面に、結着剤を2～5重量%含有し、残部が無機酸化物粒子である多孔質絶縁層を形成する工程を含む、非水電解質二次電池の製造方法。

[請求項10] (i) 正極および負極を、無機酸化物粒子および結着剤を含有する多孔質絶縁層とセパレータとを介して、所定の軸線を中心に捲回して、捲回物を得る工程、ならびに

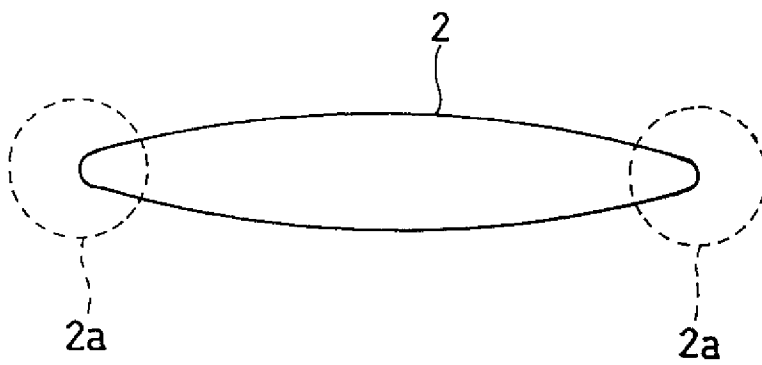
(ii) 前記捲回物を加圧して、軸線に垂直な方向における両端に折り曲げ部を有する扁平状捲回型電極群を得る工程を含む電極群作製工程を含み、

前記工程(ii)において、前記捲回物の加圧が5℃以下の温度環境下で行われる、非水電解質二次電池の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/002459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/40(2006.01) i, H01M4/02(2006.01) i, H01M4/04(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)
H01M10/40, H01M4/02, H01M4/04

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
Y A	WO 2005/057691 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 June, 2005 (23.06.05), Claims; Par. Nos. [0017] to [0019], [0032], [0063], [0067]; drawings & US 2007/0072083 A1	1-5, 9 6-8, 10
Y A	WO 2005/117167 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 December, 2005 (08.12.05), Claims; Par. Nos. [0020], [0021], [0024], [0028]; Figs. 4A, 4B & US 2006/0281007 A1	1-5, 9 6-8, 10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 30 July, 2009 (30.07.09)	Date of mailing of the international search report 11 August, 2009 (11.08.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/002459

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2006-318892 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 November, 2006 (24.11.06), Claims; Par. Nos. [0014], [0026], [0037], [0039]; drawings & WO 2006/112243 A1	1-5,9 6-8,10
Y	JP 9-298057 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 18 November, 1997 (18.11.97), Claim 1; Par. Nos. [0003], [0004]; drawings (Family: none)	1-5,9
Y	JP 2001-35484 A (NEC Corp.), 09 February, 2001 (09.02.01), Claims; Par. No. [0012]; drawings & US 6444357 B1	1-5,9
Y	WO 2006/093049 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 September, 2006 (08.09.06), Claims; drawings & US 2006/0199294 A1	1-5,9
Y	WO 2006/106605 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 October, 2006 (12.10.06), Claims; drawings & US 2006/0222940 A1	1-5,9
Y	WO 2006/106771 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 October, 2006 (12.10.06), Claims; drawings & US 2006/0222933 A1	1-5,9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/40(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(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 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/40, H01M4/02, H01M4/04

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 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2005/057691 A1 (松下電器産業株式会社) 2005.06.23, 請求の範囲、[0017]-[0019], [0032], [0063], [0067]及び図面 & US 2007/0072083 A1	1~5、9 6~8、10
Y A	WO 2005/117167 A1 (松下電器産業株式会社) 2005.12.08, 請求の範囲、[0020], [0021], [0024]及び[0028]、並びに、図4A及び図4B & US 2006/0281007 A1	1~5、9 6~8、10

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 30.07.2009	国際調査報告の発送日 11.08.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 近野 光知 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
Y A	JP 2006-318892 A (松下電器産業株式会社) 2006. 11. 24, 特許請求の範囲、【0014】【0026】【0037】【0039】及び図面 & WO 2006/112243 A1	1～5、9 6～8、10
Y	JP 9-298057 A (三洋電機株式会社) 1997. 11. 18, 請求項1, 【0003】【0004】及び図面 (ファミリーなし)	1～5、9
Y	JP 2001-35484 A (日本電気株式会社) 2001. 02. 09, 特許請求の範囲、【0012】及び図面 & US 6444357 B1	1～5、9
Y	WO 2006/093049 A1 (松下電器産業株式会社) 2006. 09. 08, 請求の範囲及び図面 & US 2006/0199294 A1	1～5、9
Y	WO 2006/106605 A1 (松下電器産業株式会社) 2006. 10. 12, 請求の範囲及び図面 & US 2006/0222940 A1	1～5、9
Y	WO 2006/106771 A1 (松下電器産業株式会社) 2006. 10. 12, 請求の範囲及び図面 & US 2006/0222933 A1	1～5、9