

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-6146

(P2018-6146A)

(43) 公開日 平成30年1月11日(2018.1.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 M	5HO21
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 2/16 L	5HO29
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5HO50
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-131043 (P2016-131043)	(71) 出願人	504007202 株式会社日立ハイテクファインシステムズ 埼玉県児玉郡上里町嘉美1600番地
(22) 出願日	平成28年6月30日 (2016.6.30)	(74) 代理人	110002066 特許業務法人筒井国際特許事務所
		(72) 発明者	森 恭一 埼玉県児玉郡上里町嘉美1600番地 株式会社日立ハイテクファインシステムズ内
		(72) 発明者	藤井 武 埼玉県児玉郡上里町嘉美1600番地 株式会社日立ハイテクファインシステムズ内
		(72) 発明者	高原 洋一 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
		最終頁に続く	

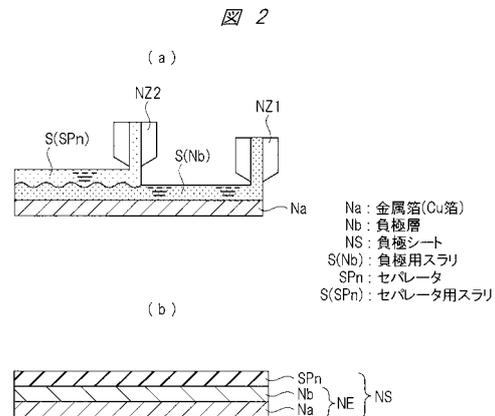
(54) 【発明の名称】 セパレータ用粉体及びセパレータ用スラリー並びにリチウムイオン電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】リチウムイオン電池に用いられるセパレータの特性を向上させる。

【解決手段】負極用スラリー S(Nb) およびセパレータ用スラリー S(SPn) を乾燥させて、金属箔 Na 上に、負極用スラリー S(Nb) によって形成された負極層 Nb と、負極層 Nb 上にセパレータ用スラリー S(SPn) によって形成されたセパレータ SPn と、を有する負極シート NS を形成する。上記セパレータ用スラリー S(SPn) は、第1無機酸化物粒子と、第1無機酸化物粒子と形状の異なる第2無機酸化物粒子と、第1無機酸化物粒子および第2無機酸化物粒子の混合物中の粒子を結着させる結着剤と、結着剤を溶かす溶媒と、を有する。例えば、第1無機酸化物粒子は、球状シリカであり、第2無機酸化物粒子は、不定形シリカである。球状シリカと不定形シリカの混合重量に対し、不定形シリカの割合は、25重量%以上75重量%以下である。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムイオン電池用のセパレータ用粉体であって、  
 第 1 無機酸化物粒子と、  
 前記第 1 無機酸化物粒子と形状の異なる第 2 無機酸化物粒子と、  
 前記第 1 無機酸化物粒子および前記第 2 無機酸化物粒子の混合物中の粒子を結着させる  
 結着剤と、を有する、セパレータ用粉体。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のセパレータ用粉体において、  
 前記第 1 無機酸化物粒子は、球状シリカであり、  
 前記第 2 無機酸化物粒子は、不定形シリカである、セパレータ用粉体。

10

## 【請求項 3】

請求項 2 に記載のセパレータ用粉体において、  
 前記球状シリカと前記不定形シリカの混合重量に対し、前記不定形シリカの割合は、2  
 5 重量%以上 75 重量%以下である、セパレータ用粉体。

## 【請求項 4】

請求項 1 に記載のセパレータ用粉体において、  
 分散剤粒子を有する、セパレータ用粉体。

## 【請求項 5】

請求項 4 に記載のセパレータ用粉体において、  
 前記分散剤粒子は、ポリビニルピロリドンの粒子である、セパレータ用粉体。

20

## 【請求項 6】

リチウムイオン電池のセパレータ用スラリであって、  
 第 1 無機酸化物粒子と、  
 前記第 1 無機酸化物粒子と形状の異なる第 2 無機酸化物粒子と、  
 前記第 1 無機酸化物粒子および前記第 2 無機酸化物粒子の混合物中の粒子を結着させる  
 結着剤と、  
 前記結着剤を溶かす溶媒と、を有する、セパレータ用スラリ。

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載のセパレータ用スラリにおいて、  
 前記第 1 無機酸化物粒子は、球状シリカであり、  
 前記第 2 無機酸化物粒子は、不定形シリカである、セパレータ用スラリ。

30

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載のセパレータ用スラリにおいて、  
 前記球状シリカと前記不定形シリカの混合重量に対し、前記不定形シリカの割合は、2  
 5 重量%以上 75 重量%以下である、セパレータ用スラリ。

## 【請求項 9】

請求項 8 に記載のセパレータ用スラリにおいて、  
 前記結着剤は、ポリフッ化ビニリデンであり、  
 前記溶媒は有機溶媒である、セパレータ用スラリ。

40

## 【請求項 10】

請求項 8 に記載のセパレータ用スラリにおいて、  
 前記結着剤は、スチレンブタジエンゴムであり、  
 前記溶媒は水系溶媒である、セパレータ用スラリ。

## 【請求項 11】

リチウムイオンを吸蔵および放出する正極活物質を含む正極層と、  
 前記リチウムイオンを吸蔵および放出する負極活物質を含む負極層と、  
 前記正極層と前記負極層との少なくとも一方に積層されるセパレータと、  
 前記リチウムイオンが移動可能な電解液と、  
 を有し、

50

前記セパレータは、  
 第 1 無機酸化物粒子と、  
 前記第 1 無機酸化物粒子と形状の異なる第 2 無機酸化物粒子と、  
 前記第 1 無機酸化物粒子および前記第 2 無機酸化物粒子の混合物中の粒子を結着させる  
 結着剤と、を有する、リチウムイオン電池。

【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載のリチウムイオン電池において、  
 前記第 1 無機酸化物粒子は、球状シリカであり、  
 前記第 2 無機酸化物粒子は、不定形シリカである、リチウムイオン電池。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載のリチウムイオン電池において、  
 前記球状シリカと前記不定形シリカの混合重量に対し、前記不定形シリカの割合は、2  
 5 重量%以上 7 5 重量%以下である、リチウムイオン電池。

【請求項 1 4】

請求項 1 1 に記載のリチウムイオン電池において、  
 前記セパレータは、分散剤粒子を有する、リチウムイオン電池。

【請求項 1 5】

( a ) 金属箔の表面上に電極用スラリを塗工する工程、  
 ( b ) 前記電極用スラリ上にセパレータ用スラリを塗工する工程、  
 ( c ) 前記電極用スラリおよび前記セパレータ用スラリを乾燥させて、前記金属箔上に  
 、前記電極用スラリによって形成された電極層と、前記電極層上に前記セパレータ用スラ  
 リによって形成されたセパレータと、を有する電極シートを形成する工程、  
 を有し、

前記 ( b ) 工程で用いる前記セパレータ用スラリは、  
 第 1 無機酸化物粒子と、  
 前記第 1 無機酸化物粒子と形状の異なる第 2 無機酸化物粒子と、  
 前記第 1 無機酸化物粒子および前記第 2 無機酸化物粒子の混合物中の粒子を結着させる  
 結着剤と、

前記結着剤を溶かす溶媒と、を有する、リチウムイオン電池の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 5 に記載のリチウムイオン電池の製造方法において、  
 前記 ( b ) 工程では、乾燥処理が行われていない前記電極用スラリ上に前記セパレータ  
 用スラリを塗工する、リチウムイオン電池の製造方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 5 に記載のリチウムイオン電池の製造方法において、  
 前記第 1 無機酸化物粒子は、球状シリカであり、  
 前記第 2 無機酸化物粒子は、不定形シリカである、リチウムイオン電池の製造方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 7 に記載のリチウムイオン電池の製造方法において、  
 前記球状シリカと前記不定形シリカの混合重量に対し、前記不定形シリカの割合は、2  
 5 重量%以上 7 5 重量%以下である、リチウムイオン電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池のセパレータに用いられるセパレータ用粉体及びセパレ  
 ータ用スラリ並びにリチウムイオン電池及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯型電子機器の発達に伴い、これらの携帯型電子機器の電力供給源として、繰り返し  
 充電が可能な小型二次電池が使用されている。中でも、エネルギー密度が高く、サイクル

10

20

30

40

50

ライフが長いとともに、自己放電性が低く、かつ、作動電圧が高いリチウムイオン二次電池が注目されている。リチウムイオン二次電池は、上述した利点を有するため、デジタルカメラ、ノート型パーソナルコンピュータ、携帯電話機等の携帯型電子機器に多用されている。

【0003】

リチウムイオン二次電池の主要部品である電極群は、セパレータ、正極および負極で構成されている。

【0004】

例えば、特許文献1（特開2015-99801号公報）には、樹脂材料と無機酸化物フィラーとを含有するセパレータを用いた非水電解質電池が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2015-99801号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者は、リチウムイオン電池の開発に従事しており、セパレータの特性向上に着眼して、セパレータの構成について鋭意検討している。

【0007】

20

セパレータとは、電池の中で正極と負極を隔離し、かつ電解液を保持して正極と負極との間のイオン伝導性を確保する部材である。しかしながら、絶縁性が高い材料では、電解液の含浸性が劣るものがあり、逆に、電解液の含浸性が高い材料では、絶縁性が低いものがあるなど、絶縁性や電解液の含浸性を好適な範囲で満たす材料の選択は困難であった。

【0008】

そこで、本発明者らは、無機酸化物粒子をセパレータの構成材料として選択し、後述する種々の検討により、正極と負極を隔離するため、絶縁性を確保しつつ、電解液を含浸し、イオン電導性を確保するための空孔を有するセパレータを見出すに至った。

【0009】

本発明の目的は、リチウムイオン電池のセパレータの特性を向上させることにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本願において開示される実施の形態のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば、次のとおりである。

【0011】

一実施の形態におけるセパレータ用粉体は、第1無機酸化物粒子と、前記第1無機酸化物粒子と形状の異なる第2無機酸化物粒子と、前記第1無機酸化物粒子および前記第2無機酸化物粒子の混合物中の粒子を結着させる結着剤と、を有する。

【0012】

一実施の形態におけるセパレータ用スラリは、第1無機酸化物粒子と、前記第1無機酸化物粒子と形状の異なる第2無機酸化物粒子と、前記第1無機酸化物粒子および前記第2無機酸化物粒子の混合物中の粒子を結着させる結着剤と、前記結着剤を溶かす溶媒と、を有する。

40

【0013】

一実施の形態におけるリチウムイオン電池は、リチウムイオンを吸蔵および放出する正極活物質を含む正極層と、前記リチウムイオンを吸蔵および放出する負極活物質を含む負極層と、前記正極層と前記負極層との少なくとも一方に積層されるセパレータと、前記リチウムイオンが移動可能な電解液と、を有し、前記セパレータは、第1無機酸化物粒子と、前記第1無機酸化物粒子と形状の異なる第2無機酸化物粒子と、前記第1無機酸化物粒子および前記第2無機酸化物粒子の混合物中の粒子を結着させる結着剤と、を有する。

50

## 【 0 0 1 4 】

一実施の形態におけるリチウムイオン電池の製造方法は、(a)金属箔の表面上に電極用スラリを塗工する工程、(b)前記電極用スラリ上にセパレータ用スラリを塗工する工程、(c)前記電極用スラリおよび前記セパレータ用スラリを乾燥させて、前記金属箔上に、前記電極用スラリによって形成された電極層と、前記電極層上に前記セパレータ用スラリによって形成されたセパレータと、を有する電極シートを形成する工程、を有し、前記(b)工程で用いる前記セパレータ用スラリは、第1無機酸化物粒子と、前記第1無機酸化物粒子と形状の異なる第2無機酸化物粒子と、前記第1無機酸化物粒子および前記第2無機酸化物粒子の混合物中の粒子を結着させる結着剤と、前記結着剤を溶かす溶媒と、を有する。

10

## 【 発 明 の 効 果 】

## 【 0 0 1 5 】

本願において開示される発明のうち、代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば以下のとおりである。

## 【 0 0 1 6 】

本発明の一実施の形態に係るセパレータ用粉体、またはセパレータ用スラリによれば、セパレータの特性を向上させることができる。

## 【 0 0 1 7 】

本発明の一実施の形態に係るリチウムイオン電池によれば、リチウムイオン電池の特性を向上させることができる。

20

## 【 0 0 1 8 】

本発明の一実施の形態に係るリチウムイオン電池の製造方法によれば、特性の良好なりチウムイオン電池を製造することができる。

## 【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

## 【 0 0 1 9 】

【図1】実施の形態1のリチウムイオン電池の構成の一部を示す概略図である。

【図2】負極シートの形成工程を示す断面図である。

【図3】球状シリカの電子顕微鏡写真(図)である。

【図4】不定形シリカの電子顕微鏡写真(図)である。

【図5】セパレータ膜厚の測定結果を示す図(グラフ)である。

30

【図6】セパレータの抵抗値の測定結果を示す図(グラフ)である。

【図7】セパレータの膜強度の測定結果を示す図(グラフ)である。

【図8】ポリプロピレンまたは耐熱シートを用いたセパレータの膜強度の測定結果を示す図(グラフ)である。

【図9】リチウムイオン電池のレート特性の測定結果を示す図(グラフ)である。

【図10】実施の形態2のリチウムイオン電池の製造手順の一例を示すフロー図である。

【図11】実施の形態2のリチウムイオン電池の製造工程の一例を示す断面図である。

【図12】実施の形態2のリチウムイオン電池の製造工程の一例を示す断面図である。

【図13】実施の形態2のリチウムイオン電池の製造工程の一例を示す断面図である。

【図14】実施の形態2のリチウムイオン電池の製造工程の一例を示す平面図である。

40

【図15】実施の形態2のリチウムイオン電池の製造工程の一例を示す断面図である。

【図16】実施の形態2のリチウムイオン電池の製造工程の一例を示す断面図である。

【図17】実施の形態2のリチウムイオン電池の製造工程の一例を示す断面図である。

【図18】実施の形態2のリチウムイオン電池の製造工程の一例を示す平面図である。

【図19】実施の形態2のリチウムイオン電池の製造工程の一例を示す斜視図である。

【図20】実施の形態2のリチウムイオン電池の製造工程の一例を示す断面図である。

【図21】ラミネート型のリチウムイオン電池の構成の一例を示す図である。

【図22】実施の形態3のリチウムイオン電池の製造装置の一例を示す概念図である。

## 【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

## 【 0 0 2 0 】

50

以下の実施の形態では特に必要なとき以外は同一または同様な部分の説明を原則として繰り返さない。

【0021】

さらに、以下の実施の形態では便宜上その必要があるときは、複数のセクションまたは実施の形態に分割して説明するが、特に明示した場合を除き、それらはお互いに無関係なものではなく、一方は他方の一部または全部の変形例、詳細、補足説明などの関係にある。

【0022】

また、以下の実施の形態において、要素の数など（個数、数値、量、範囲などを含む）に言及する場合、特に明示した場合および原理的に明らかに特定の数に限定される場合などを除き、その特定の数に限定されるものではない。さらに、特定の数以上でも以下でも良いものとする。

【0023】

また、以下の実施の形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合および原理的に明らかに必須であると考えられる場合等を除き、必ずしも必須のものではないことは言うまでもない。

【0024】

また、以下の実施の形態において、構成要素等について、「Aからなる」、「Aよりなる」、「Aを有する」、「Aを含む」と言うときは、特にその要素のみである旨明示した場合等を除き、それ以外の要素を排除するものでないことは言うまでもない。同様に、以下の実施の形態において、構成要素等の形状、位置関係等に言及するときは、特に明示した場合および原理的に明らかにそうでないと考えられる場合等を除き、実質的にその形状等に近似または類似するもの等を含むものとする。このことは、上記数値および範囲等についても同様である。

【0025】

また、以下の実施の形態において、A～Bとして範囲を示す場合には、特に明示した場合を除き、A以上B以下を示すものとする。

【0026】

以下、実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、実施の形態を説明するための全図において、同一の機能を有する部材には同一の符号を付し、その繰り返しの説明を省略する。また、図面をわかりやすくするために平面図であってもハッチングを付す場合がある。

【0027】

（実施の形態1）

< 構造説明 >

図1は、本実施の形態のリチウムイオン電池の構成の一部を示す概略図である。リチウムイオン電池（リチウムイオン二次電池）は、前述したように、正極板と、負極板と、正極板と負極板の接触を防止する絶縁性のセパレータとが、積層された構成部を有する。本実施の形態においては、図1に示すように、負極シートNSと正極シートPSとが積層された構成部を有する。

【0028】

[ 負極シート ]

負極シートNSは、負極板NEと、セパレータSPnとを有する。負極板NEは、金属箔Naと、負極層（電極層、負極膜）Nbとを有する。金属箔（集電箔、電極箔ともいう）Naは、例えば、Cu箔である。負極層Nbは、少なくとも、リチウムイオンを吸蔵および放出する負極活物質を有する。負極層Nbは、負極活物質の他、結着剤や分散剤、その他の添加剤などを有する。

【0029】

負極板NEは、例えば、上記負極活物質や結着剤などの混合物（負極材料）に分散溶媒を添加し、混練してスラリーを作製し、この負極用スラリーを金属箔（Cu箔）Na上に塗工

10

20

30

40

50

した後、熱風乾燥することで形成することができる。

【0030】

セパレータSPnは、正極板PEと負極板NEの接触を防止する絶縁性の部材である。ここでは、負極板NE上に、層として配置されている。このセパレータSPnは、球状シリカと不定形シリカと、これらの混合物中の粒子を結着させる結着剤と、を有する。セパレータSPnは、その他、分散剤などを有していてもよい。

【0031】

セパレータSPnは、例えば、上記球状シリカ、不定形シリカと結着剤などの混合物（セパレータ材料）に分散溶媒を添加し、混練してセパレータ用スラリを作製し、このスラリを負極板NE上に塗工した後、熱風乾燥することで形成することができる。

10

【0032】

また、図2に示すように、負極シートNSを構成する負極板NEとセパレータSPnは、金属箔（Cu箔）Na上に負極用スラリを塗工し、続けて塗工した負極用スラリ上にセパレータ用スラリ塗工した後、熱風乾燥することで形成することもできる。

【0033】

[正極シート]

正極シートPSは、正極板PEと、セパレータSPpとを有する。正極板PEは、金属箔Paと、正極層（電極層、正極膜）Pbとを有する。金属箔（集電箔、電極箔ともいう）Paは、例えば、Al箔である。正極層Pbは、少なくとも、リチウムイオンを吸蔵および放出する正極活物質を有する。正極層Pbは、正極活物質の他、結着剤や分散剤、その他の添加剤などを有する。

20

【0034】

正極板PEは、例えば、上記正極活物質や結着剤などの混合物（正極材料）に分散溶媒を添加し、混練してスラリを作製し、この正極用スラリを金属箔（Al箔）Pa上に塗工した後、熱風乾燥することで形成することができる。

【0035】

セパレータSPpは、正極板PEと負極板NEの接触を防止する絶縁性の部材である。ここでは、正極板PE上に、層として配置されている。このセパレータSPpは、球状シリカと不定形シリカと、これらの混合物中の粒子を結着させる結着剤と、を有する。セパレータSPpは、その他、分散剤などを有していてもよい。

30

【0036】

セパレータSPpは、例えば、上記球状シリカ、不定形シリカと結着剤などの混合物（セパレータ材料）に分散溶媒を添加し、混練してセパレータ用スラリを作製し、このスラリを正極板PE上に塗工した後、熱風乾燥することで形成することができる。

【0037】

また、図2に示す負極シートNSと同様に、正極シートPSを構成する正極板PEと、セパレータSPpは、金属箔（Al箔）Pa上に正極用スラリを塗工し、続けて塗工した正極用スラリ上にセパレータ用スラリ塗工した後、熱風乾燥することで形成することもできる。

40

【0038】

上記負極シートNSと正極シートPSとが積層された構成部は、電解液（図示せず）に浸されている。

【0039】

なお、図1においては、負極シートNSと正極シートPSの両方に絶縁材料であるセパレータを設けているが、負極シートNSと正極シートPSのいずれか一方のみにセパレータを設けてもよい。

【0040】

<製法説明>

図2は、負極シートの形成工程を示す断面図である。

【0041】

50

図 2 に示すように、金属箔（Cu 箔）Na 上に、ノズル NZ 1 から吐出した負極用スラリー S（Nb）を塗工し、次いで、負極用スラリー S（Nb）上に、ノズル NZ 2 から吐出したセパレータ用スラリー S（SPn）を塗工する。このように、液状のスラリーを連続して塗工する。なお、2 層の塗工層の境界に負極用スラリー S（Nb）とセパレータ用スラリー S（SPn）との混合層が生じてもよい。

【0042】

次いで、金属箔（Cu 箔）Na 上の 2 層の塗工層を加熱乾燥し、溶媒成分を蒸発させる。これにより、金属箔（Cu 箔）Na 上に、負極層 Nb とセパレータ SPn の積層部を形成することができる。別の言い方をすれば、負極板 NE とセパレータ SPn の積層部材（負極シート NS）を形成することができる。なお、図 2 においては、各層の境界を明示したが、加熱乾燥後に、負極層 Nb とセパレータ SPn の境界に、混合層が残存していてもよい。

10

【0043】

また、負極層 Nb とセパレータ SPn の積層部を、金属箔（Cu 箔）Na の両面に塗工してもよい（図 20 の丸部参照）。この場合、金属箔（Cu 箔）Na の裏面を上側とし、上記工程と同様に、負極用スラリー S（Nb）およびセパレータ用スラリー S（SPn）を順次塗工し、加熱乾燥する。

【0044】

図 2 においては、負極シート NS を例に説明したが、正極シート PS も同様にして形成することができる。例えば、金属箔（Al 箔）Pa 上に、ノズル NZ 1 から吐出した正極用スラリー S（Pb）を塗工し、次いで、正極用スラリー S（Pb）上に、ノズル NZ 2 から吐出したセパレータ用スラリー S（SPp）を塗工する。このように、液状のスラリーを連続して塗工する。次いで、金属箔（Al 箔）Pa 上の 2 層の塗工層を加熱乾燥し、溶媒成分を蒸発させる。これにより、金属箔（Al 箔）Pa 上に、正極層 Pb とセパレータ SPp の積層部を形成することができる。別の言い方をすれば、正極板 PE とセパレータ SPp の積層部材（正極シート PS）を形成することができる。なお、正極層 Pb とセパレータ SPp の積層部を、金属箔（Al 箔）Pa の両面に塗工してもよい（図 20 の丸部参照）。この場合、金属箔（Al 箔）Pa の裏面を上側とし、上記工程と同様に、正極用スラリー S（Pb）およびセパレータ用スラリー S（SPp）を順次塗工し、加熱乾燥する。

20

【0045】

この後、負極シート NS と、正極シート PS とを重ねた後、この積層シートを巻き合わせ、捲回電極群を形成する。次いで、捲回電極群を電池缶に挿入し、電解液を注入した後、電池蓋を電池缶上部に取り付け、密閉することで、リチウムイオン電池を作製する。リチウムイオン電池の製造工程については、実施の形態 2 において詳細に説明する。

30

【0046】

< 動作原理 >

リチウムイオン電池の動作原理について説明する。正極板 PE と負極板 NE との間に充電器を接続すると、正極活物質内に挿入されているリチウムイオンが脱離し、電解液中に放出される。このとき、正極活物質からリチウムイオンが脱離することにより、正極から充電器へ電子が流れる。そして、電解液中に放出されたリチウムイオンは、電解液中を移動し、セパレータを通過して、負極に到達する。この負極に到達したリチウムイオンは、負極を構成する負極活物質内に挿入される。このとき、負極活物質にリチウムイオンが挿入することにより、負極に電子が流れ込む。このようにして、充電器を介して正極から負極に電子が移動することにより充電が完了する。

40

【0047】

一方、正極板 PE と負極板 NE の間に外部負荷を接続すると、負極活物質内に挿入されていたリチウムイオンが脱離して電解液中に放出される。このとき、負極から電子が放出される。そして、電解液中に放出されたリチウムイオンは、電解液中を移動し、セパレータを通過して、正極に到達する。この正極に到達したリチウムイオンは、正極を構成する正極活物質内に挿入される。このとき、正極に電子が流れ込む。このようにして、負極が

50

ら正極に電子が移動することにより放電が行われる。このように、リチウムイオン電池においては、リチウムイオンを正極活物質と負極活物質との間で挿入・脱離させることにより、充放電を行うことができる。

【0048】

ここで、上記リチウムイオン電池の充放電のメカニズムからも明らかなように、セパレータ(S P n、S P p)は、電池の中で正極と負極を隔離し、かつ電解液を保持して正極と負極との間のイオン伝導性を確保する重要な部材である。

【0049】

ここで、本実施の形態のセパレータ(S P n、S P p)は、絶縁性を高めるためシリカ粒子とこの粒子を結着させる結着剤とを有している。シリカ粒子としては、球状シリカと不定形シリカとの混合物を用いている。

【0050】

球状シリカとは、形状が球状のシリカである。例えば、粉碎したシリカを高温の火炎中で溶融し、表面張力により球状化させることにより形成することができる。球状シリカは、市販品も多く、例えば、トクヤマ社製、デンカ社製のものがある。粒径も多種あり、2  $\mu\text{m}$  ~ 30  $\mu\text{m}$  のものが市販されている。図3に、球状シリカの電子顕微鏡写真を示す。図3に示す球状シリカは、平均粒径4  $\mu\text{m}$ 、非多孔である。

【0051】

不定形シリカとは、形状が球状ではなく、角を有するシリカである。有角シリカ、非定形シリカ、粉碎シリカなどとも呼ばれる。例えば、シリカを粉碎することにより形成することができる。不定形シリカは、市販品も多く、例えば、丸東社製、セイシン企業社製のものがある。粒径も多種あり、1  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$  のものが市販されている。図4に、不定形シリカの電子顕微鏡写真を示す。図4に示す不定形シリカは、平均粒径7  $\mu\text{m}$ 、非多孔である。

【実施例】

【0052】

シリカ粒子と、結着剤と、分散剤と、分散溶媒とを混練してセパレータ用スラリーを作製した。シリカ粒子としては、球状シリカと不定形シリカとを用いた。球状シリカと不定形シリカとしては、図3、図4を参照しながら説明したものをを用いた。それぞれ、100重量% : 0重量%、75重量% : 25重量%、50重量% : 50重量%、25重量% : 75重量%の割合で混合したものをを用いた。作製したスラリーを、試料S1(100%)、試料S2(75%)、試料S3(50%)、試料S4(25%)とした。

【0053】

<実施例1>

球状シリカと不定形シリカを以下の割合で混合したものをを用いた。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を、分散剤としては、ポリビニルピロリドン(PVP)を、分散溶媒としては、N-メチルピロリドン(NMP)を用いた。球状シリカと不定形シリカとを、それぞれ、100% : 0%、75% : 25%、25% : 75%の割合で混合したスラリーを作製し、試料S1(100%)、試料S2(75%)、試料S4(25%)とした。シリカ粒子(球状シリカと不定形シリカ)、結着剤(PVDF)、分散溶媒(NMP)、分散剤(PVP)の重量比は、それぞれ40~45重量%、約5%、50~55重量%、0~0.1重量%の範囲で調整した。

【0054】

(セパレータ膜厚)

上記試料S1(100%)、試料S2(75%)および試料S4(25%)のスラリーを塗工、乾燥した膜について、その膜厚を測定した。図5に、セパレータ膜厚の測定結果を示す。図5において、スラリーを吐出するためのポンプ回転数(rpm)を横軸とし、スラリーの塗工、乾燥後の膜厚( $\mu\text{m}$ )を縦軸とした。ポンプ回転数は、吐出量と対応するため、ポンプ回転数が大きくなれば、膜厚は大きくなる。同じポンプ回転数で比較すると、試料S1(100%)より、試料S4(25%)の膜厚が大きい。球状シリカと不定形シリ

10

20

30

40

50

力の単位重量当たりの体積は大差ないことから、試料S1(100%)より、試料S4(25%)の方が、空孔率が大きくなると考えられる。空孔率が大きい場合、電解液を含浸しやすく、リチウムイオンの移動度が大きくなると考えられる。一方、試料S4(25%)より試料S1(100%)の方が同量のシリカでの膜厚が小さく、膜を積層または捲回して用いる電池の寸法を小さくでき、電池体積あたりの放電容量が向上できる。なお、試料S1(100%)と、試料S2(75%)の膜厚は、同程度であった。

#### 【0055】

また、試料S4(25%) - 2は、試料S4(25%)に対して分散溶媒の重量比を5%増やし、シリカの総重量比を5%減じたものである。図示するように、分散溶媒の量を多くすると膜厚が小さくなる傾向が見られた。

10

#### 【0056】

(絶縁特性)

上記試料S1(100%)、試料S2(75%)、試料S3(50%)および試料S4(25%)のスラリを塗工、乾燥した膜について、その抵抗値を測定した。図6に、セパレータの絶縁抵抗値の測定結果を、S1(100%)の値を1とした指数(絶縁抵抗指数)で示す。図6において、球状シリカの割合(混合割合)を横軸(%)とし、スラリの塗工、乾燥後の膜の絶縁抵抗指数を縦軸とした。図6に示すように、試料S1(100%)より、試料S2(75%)、試料S3(50%)および試料S4(25%)の方が、抵抗値が大きい。特に、試料S2(75%)から急激に抵抗値が大きくなっており、不定形シリカを僅かでも添加することで、抵抗値の上昇効果を奏するものと考えられる。

20

#### 【0057】

(まとめ)

以上のセパレータ膜厚および絶縁特性の検討から、球状シリカと不定形シリカとを混合することで、セパレータの正極と負極との間の絶縁特性が向上し、また、セパレータの電解液の保持特性が向上することが判明した。球状シリカと不定形シリカとの混合重量に対し、不定形シリカの割合は、25重量%以上75%以下が好ましい。

#### 【0058】

<実施例2>

(透気抵抗度)

シリカ粒子と、結着剤と、分散剤と、分散溶媒とを混練したセパレータ用スラリーであって、上記シリカ粒子として、球状シリカのみを用いたスラリーを作製し、試料S1(100%)とし、不定形シリカのみを用いたスラリーを作製し、試料S5(0%)とした。

30

#### 【0059】

上記試料S1(100%)および試料S5(0%)のスラリを塗工、乾燥した膜について、その透気抵抗度(ガレー値)を測定した。上記試料S1(100%)および試料S5(0%)のスラリを塗工、乾燥した膜について、不織布セパレータより、液体の高透過性を確認できた。球状シリカのみの場合(S1)のガレー値は、7~10、不定形シリカのみの場合(S5)のガレー値は、20、不織布セパレータのガレー値は、100~130であった。

#### 【0060】

これにより、球状シリカと不定形シリカとを混合したシリカ粒子を用いたセパレータについても、液体の高透過性を維持できるものと考えられる。

40

#### 【0061】

また、不定形シリカのみの場合(S5)のガレー値は、球状シリカのみの場合(S1)より若干高く、液体の透過性が低いことが分かる。これは、不定形シリカを用いた場合には、曲路率が高くなることが要因と考えられる。曲路率が高い場合、不所望な金属の dendrite 成長による正極板と負極板との間のショートを抑制することができる。

#### 【0062】

以上の考察より、球状シリカと不定形シリカとを混合することで、液体の高透過性を維持しつつ、曲路率を高くでき、 dendrite 成長による正極板と負極板との間のショート

50

を抑制することができる。

【0063】

(膜強度)

シリカ粒子と、結着剤と、分散剤と、分散溶媒とを混練したセパレータ用スラリーであって、上記シリカ粒子として、不定形シリカのみを用いたスラリー作製し、試料S5(0%)とした。Cu箔上に、負極用スラリーを塗工し、続けて、試料S5(0%)のスラリーを塗工、乾燥した積層膜を5個準備し、膜強度(貫通強度)を測定した。図7に、セパレータの膜強度の測定結果を示す。図7において、膜上に載せたおもりの重さ(推力(N))を横軸とし、電気抵抗(Ohm)を縦軸とした。電気抵抗は、負極板と膜上の電極との間の抵抗であり、この抵抗の低下は、膜の破壊によるショート进行を意味する。図7に示す膜の膜強度は、およそ200Nである。同様の試験を一般的なポリプロピレン製のセパレータで行ったところ、膜強度は、およそ50Nであった(図8(a)参照)。また、ポリプロピレンを耐熱性の材料でコーティングした、いわゆる耐熱シート製のセパレータの膜強度は、およそ200Nであった(図8(b)参照)。図8は、ポリプロピレンまたは耐熱シートを用いたセパレータの膜強度の測定結果を示す図である。

10

【0064】

このように、セパレータを塗工膜とすることで、セパレータの作製の簡易化を図りつつ、さらに、一括塗工(連続塗工)することで、膜強度を向上させることができる。このような膜強度の向上は、球状シリカと不定形シリカとの混合物を用いた場合にも、図ることができる。

20

【0065】

(まとめ)

以上の透気抵抗度および膜強度の検討から、球状シリカと不定形シリカとを有するセパレータにおいても、透気抵抗度や膜強度の向上を図ることができる。また、不定形シリカが混在することにより、曲路率を高くでき、デンドライト成長による正極板と負極板との間のショートを抑制することができる。

【0066】

<実施例3>

(レート特性)

球状シリカと不定形シリカとを、それぞれ、100%:0%、25%:75%の割合で混合したスラリーを作製し、試料S1(100%)、試料S4(25%)とした。Cu箔上に、負極用スラリーを塗工し、続けて、試料S1(100%)または試料S4(25%)のスラリーを塗工、乾燥した積層膜を用い、ラミネート型のリチウムイオン電池を作製し(実施の形態2参照)、それぞれのレート特性を測定した。図9に、リチウムイオン電池のレート特性の測定結果を示す。図9において、cレートを横軸とし、容量比率(%)を縦軸とした。横軸の数値Aは、1/A時間で放電させることを意味する。例えば、10のcレートとは、(1/10)時間で放電させた場合を意味し、各グラフの対応する縦軸の数値は、(1/10)時間で放電させた場合の放電容量の初期放電容量に対する割合を意味する。

30

【0067】

グラフ中、L24\_sc1、L24\_sc2は、試料S4(25%)を用いた場合のグラフである。L23\_sc1、L23\_sc2、L23\_sc3は、試料S1(100%)を用いた場合のグラフである。また、L23\_sc1、L23\_sc2、L23\_sc3の違いは、試料S1(100%)のスラリーの塗工量である。L23\_sc1、L23\_sc2、L23\_sc3のスラリーを吐出するためのポンプ回転数(rpm)は、20rpm、15rpm、10rpmである。L23\_sc1、L23\_sc2、L23\_sc3の各グラフから明らかのように、スラリーを吐出するためのポンプ回転数が小さい程、即ち、スラリーの塗工量が少なく、セパレータの膜厚が薄い程、容量比率の低下が抑えられている。これは、セパレータの膜厚が薄いため、電極間の抵抗が小さくなったことに起因する。

40

【0068】

これに対し、L24\_sc1、L24\_sc2のスラリーを吐出するためのポンプ回転数(rpm)は、

50

25rpmである。このように、スラリの塗工量がL23シリーズよりも多いのにもかかわらず、L23シリーズよりも容量比率の低下が抑えられている。

【0069】

このように、球状シリカと不定形シリカとを混合することで、容量比率の低下が抑えられ、放電特性の向上を図ることができることが判明した。

【0070】

以上の実施例の結果から、好ましいセパレータ用粉体およびセパレータ用スラリを以下にまとめて説明しておく。

【0071】

<セパレータ用粉体について>

本実施の形態のセパレータ用粉体は、リチウムイオン電池の作製に用いられるセパレータ用スラリに含まれる粉体（粉末）である。

【0072】

本実施の形態では、上記セパレータ用粉体に、シリカ粒子として、球状シリカと不定形シリカとの混合物と、この混合物中の各粒子を結着させる結着剤（バインダ）が含まれている。球状シリカと不定形シリカとの混合重量に対し、不定形シリカの割合は、25重量%以上75重量%以下が好ましい。

【0073】

また、結着剤としては、実施例1で説明したように、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用いることができる。また、スチレンブタジエンゴム（SBR）を用いてもよい。

【0074】

分散溶媒として、水系溶媒（例えば、水、アルコールなど）を用いる場合には、スチレンブタジエンゴム（SBR）を用いることが好ましく、分散溶媒として、有機系溶媒（溶剤系溶媒、有機溶媒ともいう。例えば、N-メチルピロリドン（NMP）など）を用いる場合には、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用いることが好ましい。

【0075】

ここで、本実施の形態においては、セパレータ用粉体として、シリカ粒子を用いたが、アルミナ粒子など、他の無機酸化物粒子を用いてもよい。即ち、セパレータ用粉体として、シリカ粒子に代えて球状アルミナ粒子と不定形アルミナ粒子を用いてもよい。但し、アルミナ粒子よりシリカ粒子の方が、密度が小さく、電池の重量を小さくする観点から、シリカ粒子を用いる方がより好ましい。なお、前述したように、球状粒子と不定形粒子との混合重量に対し、不定形粒子の割合は、25重量%以上75重量%以下が好ましい。また、無機酸化物粒子のうち、球状粒子の粒径（粒子の平均直径）は、 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、不定形粒子の粒径（粒子の平均直径）は、 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ とすることが好ましい。さらに、無機酸化物粒子（球状粒子と不定形粒子の総重量）の割合は、スラリの20重量%～60重量%とすることが好ましい。

【0076】

また、上記無機酸化物粒子として、球状粒子と不定形粒子とを用いたが、他の形状の粒子を用いてもよい。即ち、形状の異なる粒子を混合させる、特に、球状粒子と、球状ではない粒子とを混合させることで、上記効果を奏することができる。

【0077】

また、図3、図4に示すシリカ粒子としては、非多孔の粒子を用いたが、多孔質シリカ粒子を用いてもよい。例えば、コアフロント社製の多孔質の不規則球状のシリカ粒子（粒径 $3 \sim 500\mu\text{m}$ ）を用いてもよい。また、多孔質シリカ粒子において、ナノ細孔（例えば、孔径 $5 \sim 50\text{nm}$ ）とマクロ細孔（例えば、孔径 $0.1 \sim 20\mu\text{m}$ ）の2種の細孔を有する粒子を用いてもよい。このような多孔質シリカは、特殊な合成方法（例えば、ゾルゲル法）により形成することができる。もちろん、シリカ以外の無機酸化物粒子であって、上記多孔質のものを用いてもよい。

【0078】

また、セパレータ用粉体として、分散剤を添加してもよい。分散剤は、スラリ中で無機

10

20

30

40

50

酸化物粒子を分散させる機能を有する。分散剤としては、ポリビニルピロリドン（PVP）などを用いることができる。

【0079】

このようなセパレータ用粉体を用いれば、分散溶媒などを添加するだけで、容易にスラリを形成することができる。

【0080】

<セパレータ用スラリについて>

本実施の形態のセパレータ用スラリは、リチウムイオン電池のセパレータを形成するセパレータ用スラリである。

【0081】

本実施の形態では、上記セパレータ用スラリに、シリカ粒子として、球状シリカと不定形シリカとの混合物と、この混合物中の各粒子を結着させる結着剤（バインダ）と、分散溶媒が含まれている。結着剤および分散溶媒としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）および有機系溶媒（例えば、N-メチルピロリドン（NMP）など）を用いることができる。また、スチレンブタジエンゴム（SBR）および水系溶媒（例えば、水、アルコールなど）を用いてもよい。

【0082】

また、セパレータ用スラリとして、分散剤（分散剤粒子）を添加してもよい。分散剤は、スラリ中で無機酸化物粒子を分散させる機能を有する。分散剤としては、ポリビニルピロリドン（PVP）などを用いることができる。

【0083】

（実施の形態2）

本実施の形態においては、実施の形態1において詳細に説明したセパレータ用粉体やセパレータ用スラリを用いたリチウムイオン電池の製造方法について説明するとともに、上記セパレータ用粉体やセパレータ用スラリを用いたリチウムイオン電池の構成の一例を明確にする。

【0084】

図10は本発明の実施の形態のリチウムイオン電池の製造手順の一例を示すフロー図である。図11～図20は、本実施の形態のリチウムイオン電池の製造工程の一例を示す図である。図14および図18は、平面図であり、図19は、斜視図であり、他の図は、断面図である。図10に示すフローに沿って、リチウムイオン電池の製造方法について、具体的に説明する。

【0085】

1. 正極板製造

<混練・調合工程>

まず、正極材料（正極活物質、結着剤や分散剤、その他添加剤など）に分散溶媒を添加し、混練して正極用スラリS（Pb）を作製する。

【0086】

<第1の塗工工程（電極材料）>

次いで、図11に示すように、正極用スラリS（Pb）を、フィルム状の金属箔（A1箔）Paの表面上に薄く、均一に塗工する。例えば、スリットダイコータを用い、吐出開口部がスリット状のノズルNZ1から正極用スラリS（Pb）を金属箔（A1箔）Pa上に吐出する。

【0087】

<第2の塗工工程（絶縁材料）>

次いで、図12に示すように、セパレータ用スラリS（SPp）を、正極用スラリS（Pb）の表面上に薄く、均一に塗工する。例えば、スリットダイコータを用い、吐出開口部がスリット状のノズルNZ2からセパレータ用スラリS（SPp）を正極用スラリS（Pb）上に吐出する。

【0088】

10

20

30

40

50

ここで、セパレータ用スラリー(S P p)は、実施の形態1で説明したように、無機酸化物粒子(球状シリカと不定形シリカの混合物)と、無機酸化物粒子を結着させる結着剤と、無機酸化物粒子を分散させる分散剤と、結着剤を溶かす分散溶媒(溶剤)と、を含む。結着剤および分散溶媒としては、ポリフッ化ビニリデン(P V D F)および有機系溶媒(例えば、N - メチルピロリドン(N M P)など)を用いる。また、スチレンブタジエンゴム(S B R)および水系溶媒(例えば、水、アルコールなど)を用いてもよい。分散剤としては、ポリビニルピロリドン(P V P)などを用いる。

#### 【0089】

なお、第1の塗工工程と第2の塗工工程とは、1つの塗工部で行われることが好ましい。さらに、正極用スラリー(P b)上にセパレータ用スラリー(S P p)を塗工する上記第2の塗工工程では、乾燥処理が行われていない(未乾燥の)正極用スラリー(P b)上にセパレータ用スラリー(S P p)を塗工する。

10

#### 【0090】

##### <乾燥工程>

次いで、正極用スラリー(P b)およびセパレータ用スラリー(S P p)が順次塗工された金属箔(A l 箔)P aを、熱風乾燥する。これにより、正極用スラリー(P b)およびセパレータ用スラリー(S P p)中の溶媒成分が蒸発し、正極層(正極膜)P bとセパレータの積層膜が形成される(図13)。即ち、金属箔(A l 箔)P aと、その上の正極層P bと、その上のセパレータS P pよりなる正極シートP Sが形成される。別の言い方をすれば、金属箔(A l 箔)P aと正極層P bとからなる正極板P E上にセパレータS P pが配置された正極シートP Sが形成される。

20

#### 【0091】

##### <膜厚測定工程>

この後、例えば、正極シートP Sの正極層P bとセパレータS P pとの合計膜厚の測定を行う。

#### 【0092】

なお、上記工程においては、金属箔(A l 箔)P aの表面上に正極層P bとセパレータS P pとを形成したが、金属箔(A l 箔)P aの両面に正極層P bとセパレータS P pとの積層膜を形成してもよい(図20の丸部参照)。例えば、正極シートP Sを巻き取りロールに巻き取り、正極シートP Sを反転させて、金属箔(A l 箔)P aの裏面(塗工面と逆側の面)を上面とし、同一の工程(<混練・調合工程>、<第1の塗工工程(電極材料)>、<第2の塗工工程(絶縁材料)>、<乾燥工程>)を行うことにより、金属箔(A l 箔)P aの裏面上にも正極層P bとセパレータS P pとの積層膜を形成することができる。次いで、この裏面上の積層膜の<膜厚測定工程>を行う。

30

#### 【0093】

##### <加工工程>

次いで、正極シートP Sに対し、圧縮および切断等の加工を行う。例えば、電池セルに必要な大きさに、正極シートP Sを切断する。例えば、図14に示すように、正極シートP Sを略矩形状に切断し、さらに、正極シートP Sの長辺沿った領域であって、正極用スラリー(P b)やセパレータ用スラリー(S P p)が塗工されていない領域に、複数切欠き(正極集電タブP T A B)を設ける。

40

#### 【0094】

##### 2. 負極板製造

##### <混練・調合工程>

まず、負極材料(負極活物質、結着剤や分散剤、その他添加剤など)に分散溶媒を添加し、混練して負極用スラリー(N b)を作製する。

#### 【0095】

##### <第1の塗工工程(電極材料)>

次いで、図15に示すように、負極用スラリー(N b)を、フィルム状の金属箔(C u 箔)N aの表面上に薄く、均一に塗工する。例えば、スリットダイコータを用い、吐出開

50

口部がスリット状のノズルNZ1から負極用スラリーS(Nb)を金属箔(Cu箔)Na上に吐出する。

【0096】

<第2の塗工工程(絶縁材料)>

次いで、図16に示すように、セパレータ用スラリーS(SPn)を、負極用スラリーS(Nb)の表面上に薄く、均一に塗工する。例えば、スリットダイコータを用い、吐出開口部がスリット状のノズルNZ2からセパレータ用スラリーS(SPn)を負極用スラリーS(Nb)上に吐出する。

【0097】

ここで、セパレータ用スラリーS(SPn)は、実施の形態1で説明したように、無機酸化物粒子(球状シリカと不定形シリカの混合物)と、無機酸化物粒子を結着させる結着剤と、無機酸化物粒子を分散させる分散剤と、結着剤を溶かす分散溶媒(溶剤)と、を含む。結着剤および分散溶媒としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)および有機系溶媒(例えば、N-メチルピロリドン(NMP)など)を用いる。また、スチレンブタジエンゴム(SBR)および水系溶媒(例えば、水、アルコールなど)を用いてもよい。分散剤としては、ポリビニルピロリドン(PVP)などを用いる。

10

【0098】

なお、第1の塗工工程と第2の塗工工程とは、1つの塗工部で行われることが好ましい。さらに、負極用スラリーS(Nb)上にセパレータ用スラリーS(SPn)を塗工する上記第2の塗工工程では、乾燥処理が行われていない(未乾燥の)負極用スラリーS(Nb)上にセパレータ用スラリーS(SPn)を塗工する。

20

【0099】

<乾燥工程>

次いで、負極用スラリーS(Nb)およびセパレータ用スラリーS(SPn)が順次塗工された金属箔(Cu箔)Naを、熱風乾燥する。これにより、負極用スラリーS(Nb)およびセパレータ用スラリーS(SPn)中の溶媒成分が蒸発し、負極層(負極膜)Nbとセパレータの積層膜が形成される(図17)。即ち、金属箔(Cu箔)Naと、その上の負極層Nbと、その上のセパレータSPnよりなる負極シートNSが形成される。別の言い方をすれば、金属箔(Cu箔)Naと負極層Nbとからなる負極板NE上にセパレータSPnが配置された負極シートNSが形成される。

30

【0100】

<膜厚測定工程>

この後、例えば、負極シートNSの負極層NbとセパレータSPnとの合計膜厚の測定を行う。

【0101】

なお、上記工程においては、金属箔(Cu箔)Naの表面上に負極層NbとセパレータSPnとを形成したが、金属箔(Cu箔)Naの両面に負極層NbとセパレータSPnとの積層膜を形成してもよい(図20の丸部参照)。例えば、負極シートNSを巻き取りロールに巻き取り、負極シートNSを反転させて、金属箔(Cu箔)Naの裏面(塗工面と逆側の面)を上面とし、同一の工程(<混練・調合工程>、<第1の塗工工程(電極材料)>、<第2の塗工工程(絶縁材料)>、<乾燥工程>)を行うことにより、金属箔(Cu箔)Naの裏面上にも負極層NbとセパレータSPnとの積層膜を形成することができる。次いで、この裏面上の積層膜の<膜厚測定工程>を行う。

40

【0102】

<加工工程>

次いで、負極シートNSに対し、圧縮および切断等の加工を行う。例えば、電池セルに必要な大きさに、負極シートNSを切断する。例えば、図18に示すように、負極シートNSを略矩形状に切断し、さらに、負極シートNSの長辺沿った領域であって、負極用スラリーS(Nb)やセパレータ用スラリーS(SPn)が塗工されていない領域に、複数切欠き(負極集電タブNTAB)を設ける。

50

## 【0103】

なお、上記工程においては、正極シートP Sと負極シートN Sの両方に絶縁材料であるセパレータ用スラリを塗工してセパレータを形成したが、正極シートP Sと負極シートN Sのいずれか一方のみにセパレータ用スラリを塗工してもよい。

## 【0104】

## 3. 電池セル組立

## &lt; 捲回工程 &gt;

次いで、図19に示すように、正極シートP Sと、負極シートN Sとを重ねた後、この積層シートを軸芯C Rを軸として巻き合わせ、捲回電極群を形成する。なお、捲回電極群の一方の端部からは、正極シートP Sの金属箔（Al箔）P aよりなる正極集電タブP T A Bが突出しており、他方の端部からは、負極シートN Sの金属箔（Cu箔）N aよりなる負極集電タブN T A Bが突出している。

10

## 【0105】

## &lt; 溶接・組立工程 &gt;

次いで、図20に示すように、捲回電極群の一方の側の正極集電タブP T A Bと正極集電リングP Rとを超音波溶接で接続する。また、捲回電極群の他方の側の負極集電タブN T A Bと負極集電リングN Rとを超音波溶接で接続する。このようにして、捲回電極群と正極集電リングP Rと負極集電リングN Rとからなる電極ユニットを形成する。

## 【0106】

次いで、底部を有する円筒形の外装缶C Sの内部に、上記電極ユニットを挿入し、外装缶C Sの底部と負極集電リングN Rとを超音波溶接で接続する。また、電池蓋C A Pと正極集電リングP Rとを正極リード板P Tを介して接続する。例えば、電池蓋C A Pの裏面に超音波溶接された正極リード板P Tと正極集電リングP Rとを超音波溶接で接続する。

20

## 【0107】

## &lt; 抽液工程 &gt;

次いで、外装缶C S内に、電解液（図示せず）を注入する。電解液としては、非水電解液が使用される。前述したように、リチウムイオン電池は、活物質へのリチウムイオンの挿入・脱離を利用して充放電を行う電池であり、リチウムイオンが電解液中を移動する。リチウムは、強い還元剤であり、水と激しく反応して水素ガスを発生する。このため、リチウムイオン電池では、電解液として非水電解液が使用される。

30

## 【0108】

## &lt; 封口工程 &gt;

次いで、外装缶C Sの上部により、電池蓋C A Pの外周を囲むようにかしめることにより、外装缶C Sを密閉する。このようにして、リチウムイオン電池を製造することができる。なお、このように正極シートP Sと負極シートN Sの積層シートを巻き合わせて電極群を作成するタイプの電池を、捲回型のリチウムイオン電池という。

## 【0109】

これに対し、正極シートP Sと負極シートN Sとを積層したタイプの電池を、ラミネート型のリチウムイオン電池という。図21は、ラミネート型のリチウムイオン電池の構成の一例を示す図である。（a）は、分解斜視図、（b）は、上面図である。図示するように、ラミネート型のリチウムイオン二次電池は、正極シートP Sと負極シートN Sの積層シートを、外装フィルムFで上下から挟みこみ、電解液の注入口以外の外周を封止した後、電解液を注入し、注入口を密閉することにより形成する。なお、正極集電タブP T A Bと負極集電タブN T A Bとは、外装フィルム（電池外装体）Fから突出するように封止され、正極集電タブP T A Bと負極集電タブN T A Bがそれぞれ、正極端子と負極端子となる。なお、正極シートP Sと負極シートN Sとを交互に複数枚積層した積層シートを用いてもよい。

40

## 【0110】

このように、本実施の形態のセパレータは、捲回型のリチウムイオン電池の他、ラミネート型のリチウムイオン電池にも適用可能である。

50

## 【 0 1 1 1 】

## &lt; 充放電工程 &gt;

次いで、形成されたリチウムイオン電池（電池セル）を繰り返し充放電する。

## 【 0 1 1 2 】

## &lt; 電池セル検査工程 &gt;

次いで、上記リチウムイオン電池（電池セル）の性能および信頼性に関する検査（例えば電池セルの容量および電圧、充電または放電時の電流および電圧の検査等）を行う。以上の工程により、リチウムイオン電池が完成する。

## 【 0 1 1 3 】

## 4. モジュール組立

モジュール組立工程では、リチウムイオン電池（電池セル）を複数個直列に組み合わせて電池モジュールを構成し、さらに、充/放電制御用コントローラを接続して電池モジュール（電池システム）を構成する（モジュール組立）。その後、モジュール検査工程において、モジュール組立て工程で組立てられた電池モジュールの性能および信頼性に関する検査（例えば、電池モジュールの容量や電圧、充電または放電時の電流や電圧等の検査）を行う（モジュール検査）。

## 【 0 1 1 4 】

## （実施の形態 3）

本実施の形態においては、リチウムイオン電池の製造装置について説明する。図 2 2 は本発明の実施の形態のリチウムイオン電池の製造装置の一例を示す概念図である。

## 【 0 1 1 5 】

図 2 2 に示すリチウムイオン電池の製造装置は、金属箔 1 1 0 を搬送する搬送部と、金属箔上に電極用スラリ（正極用スラリまたは負極用スラリ）を塗工する第 1 塗工部 1 0 8 と、セパレータ用スラリを塗工する第 2 塗工部 1 0 9 と、を有している。なお、第 1 塗工部 1 0 8 と第 2 塗工部 1 0 9 は、第 1 の塗工と第 2 の塗工とを行う 1 つの塗工部であることが好ましい。

## 【 0 1 1 6 】

さらに、リチウムイオン電池の製造装置は、塗工された電極用スラリおよびセパレータ用スラリを乾燥させる乾燥炉 1 3 0 と、乾燥により形成された電極層（正極層または負極層）とセパレータとの合計膜厚を測定する測定部 1 4 5 と、を有している。

## 【 0 1 1 7 】

また、リチウムイオン電池の製造装置は、金属箔 1 1 0 を送り出す送り出しロール 1 0 1 と、金属箔 1 1 0 を巻き取る巻き取りロール 1 0 7 とを有している。これにより、金属箔 1 1 0 は、送り出しロール 1 0 1 と巻き取りロール 1 0 7 との間で、複数のロール 1 0 2, 1 0 3, 1 0 4, 1 0 5, 1 0 6 に支えられながら搬送方向 S に搬送される。ここでは、金属箔 1 1 0 を一定速度で搬送するため複数のロールを使用しており、これら複数のロールを搬送部と呼ぶ。

## 【 0 1 1 8 】

金属箔 1 1 0 の搬送経路には、送り出しロール 1 0 1 側から巻き取りロール 1 0 7 側に向かって順に、第 1 塗工部 1 0 8、第 2 塗工部 1 0 9、乾燥炉 1 3 0、測定部 1 4 5 が設けられている。

## 【 0 1 1 9 】

第 1 塗工部 1 0 8 には、スラリ状の電極材料である電極用スラリ（正極用スラリまたは負極用スラリ）1 2 2 を吐出するコータ 1 2 1（例えば、スリットダイコータ）と、コータ 1 2 1 に対向するロール 1 0 2 と、が配置されており、搬送される金属箔 1 1 0 は、コータ 1 2 1 とロール 1 0 2 との間を通る。そして、第 1 塗工部 1 0 8 において、所定量の電極用スラリ 1 2 2 がコータ 1 2 1 から金属箔 1 1 0 上に塗工される。

## 【 0 1 2 0 】

なお、電極用スラリ 1 2 2 は、充放電によりリチウムイオンの放出・吸蔵が可能な活物質と導電剤の粉末と、導電剤などの添加剤などと、これら粉末を結着させるための結着剤

10

20

30

40

50

および溶媒等とを混練・調合した高粘度なスラリー状の液体である。

【0121】

一方、第2塗工部109には、スラリー状の絶縁材料であるセパレータ用スラリー124を吐出するコータ（例えば、スリットダイコータ）123と、コータ123に対向するローラ103と、が配置されており、搬送される金属箔110は、コータ123とローラ103との間を通る。そして、第2塗工部109において、所定量のセパレータ用スラリー124がコータ123から金属箔110上の電極用スラリー122上に塗工される。つまり、金属箔110上において、電極用スラリー122上にセパレータ用スラリー124が積層される。

【0122】

乾燥炉130では、搬送された金属箔110上の電極用スラリー122とセパレータ用スラリー124とが熱風加熱され、固まる。すなわち、電極用スラリー122が熱風加熱されて電極層（正極層または負極層）になり、セパレータ用スラリー124が加熱されてセパレータになる。これにより、金属箔110上に電極層とセパレータとが積層されて電極シート（正極シートまたは負極シート）が形成される（図11～図18参照）。

【0123】

また、測定部145には、マイクロメータ142と、マイクロメータ142に対向するローラ106とが配置されている。これにより、測定部145では、マイクロメータ142によって、搬送された電極シートの電極層とセパレータとを含めた全膜厚を測定する。

【0124】

<上記製造装置を用いたリチウムイオン電池の製造方法>

次いで、上記製造装置を用いたリチウムイオン電池の製造方法を説明する。まず、電極用スラリー（正極用スラリーまたは負極用スラリー）122を混練・調合する。

【0125】

<第1の塗工工程（電極材料）>

次いで、電極用スラリー（正極用スラリーまたは負極用スラリー）122を、ローラ102に対向するように配置された第1塗工部に備わるコータ121を用いて、送り出しロール101から供給されるフィルム状の金属箔110の表面上に薄く、均一に塗工する。

【0126】

<第2の塗工工程（絶縁材料）>

次いで、セパレータ用スラリー124を、ローラ103に対向するように配置された第2塗工部に備わるコータ123を用いて、電極用スラリー122の表面上に薄く、均一に塗工する。

【0127】

ここで、セパレータ用スラリー124は、実施の形態1で説明したように、無機酸化物粒子（球状シリカと不定形シリカの混合物）と、無機酸化物粒子を結着させる結着剤と、無機酸化物粒子を分散させる分散剤と、結着剤を溶かす分散溶媒（溶剤）と、を含む。結着剤および分散溶媒としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）および有機系溶媒（例えば、N-メチルピロリドン（NMP）など）を用いる。また、スチレンブタジエンゴム（SBR）および水系溶媒（例えば、水、アルコールなど）を用いてもよい。分散剤としては、ポリビニルピロリドン（PVP）などを用いる。

【0128】

このように、本実施の形態の製造装置を用いることにより、電極用スラリー122とセパレータ用スラリー124の一括塗工（連続塗工）が可能となる。

【0129】

<乾燥工程>

次いで、金属箔110を、熱風乾燥炉である乾燥炉130内に搬送する。乾燥炉130内では、電極用スラリー122中およびセパレータ用スラリー124中の溶媒成分を加熱して蒸発させることで、電極用スラリー122およびセパレータ用スラリー124を乾燥させ、電極膜およびセパレータを金属箔110上に一括で形成する。これにより、金属箔110上

10

20

30

40

50

に、電極膜と、セパレータが形成された電極シート（正極シートまたは負極シート）が形成される。即ち、負極用スラリを用いれば負極シートが形成でき、正極用スラリを用いれば正極シートを形成することができる。

【0130】

<膜厚測定工程>

測定部145において、マイクロメータ142を用い、搬送された電極シートの電極層とセパレータとを含めた全膜厚の測定を行う。その後、電極シートは巻き取りロール107に巻き取られる。

【0131】

この後、金属箔110を反転させて、金属箔110の裏面（塗工面と逆側の面）を上面とし、同一の工程（<混練・調合工程>、<第1の塗工工程（電極材料）>、<第2の塗工工程（絶縁材料）>、<乾燥工程>、<膜厚測定工程>）を行ってもよい。

10

【0132】

上記リチウムイオン電池の製造装置によれば、電極膜やセパレータを塗工膜とすることが可能であり、これらの積層膜を一括塗工（連続塗工）することができる。また、上記コータ121（例えば、スリットダイコータ）によれば、正極用スラリ、負極用スラリおよびセパレータ用スラリを薄く、均一に塗工することが可能である。このように、本実施の形態で説明した製造装置は、実施の形態1や2で説明したセパレータを用いたリチウムイオン電池の製造において、好適に用いることができる。

【0133】

以上、本発明者によってなされた発明をその実施の形態に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施の形態や実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることは言うまでもない。

20

【0134】

また、上記リチウムイオン電池は、前述したデジタルカメラ、ノート型パーソナルコンピュータ、携帯電話機等の携帯型電子機器のみならず、電気自動車用電池や電力貯蔵用電池にも適用可能である。このような電気自動車用電池や電力貯蔵用電池等の、高容量、高出力、かつ、高エネルギー密度を実現できる大型の電池として、上記リチウムイオン電池は、有用である。

【符号の説明】

30

【0135】

101 送り出しロール  
 102 ロール  
 103 ロール  
 104 ロール  
 105 ロール  
 106 ロール  
 107 巻き取りロール  
 108 第1塗工部  
 109 第2塗工部  
 110 金属箔  
 121 コータ  
 122 電極用スラリ  
 123 コータ  
 124 セパレータ用スラリ  
 130 乾燥炉  
 142 マイクロメータ  
 145 測定部  
 CAP 電池蓋  
 CR 軸芯

40

50

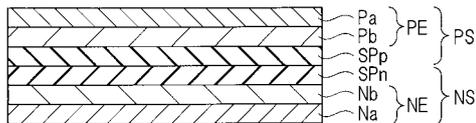
- C S 外装缶
- F 外装フィルム
- N a 金属箔 ( C u 箔 )
- N b 負極層
- N E 負極板
- N R 負極集電リング
- N S 負極シート
- N T A B 負極集電タブ
- N Z 1 ノズル
- N Z 2 ノズル
- P a 金属箔 ( A l 箔 )
- P b 正極層
- P E 正極板
- P R 正極集電リング
- P S 正極シート
- P T 正極リード板
- P T A B 正極集電タブ
- S 搬送方向
- S ( N b ) 負極用スラリ
- S ( P b ) 正極用スラリ
- S P n セパレータ
- S P p セパレータ
- S ( S P n ) セパレータ用スラリ
- S ( S P p ) セパレータ用スラリ

10

20

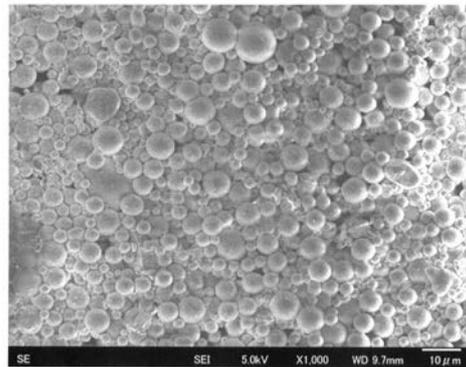
【 図 1 】

図 1



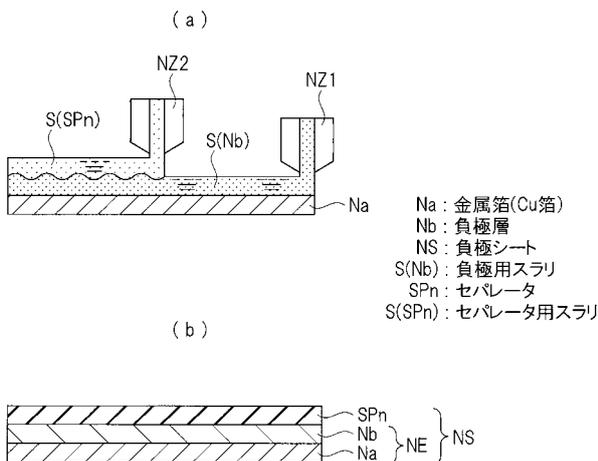
【 図 3 】

図 3



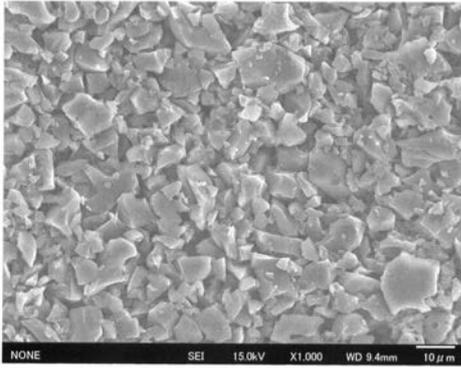
【 図 2 】

図 2



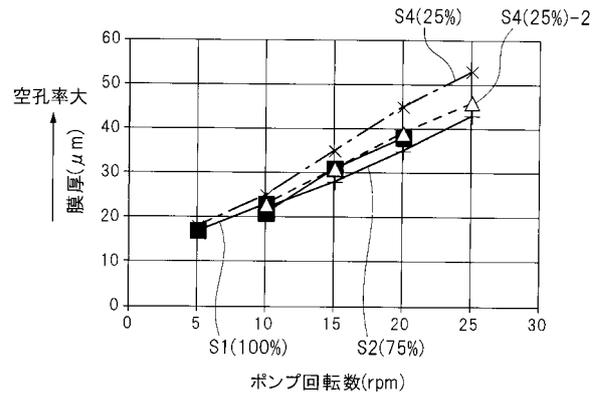
【 図 4 】

図 4



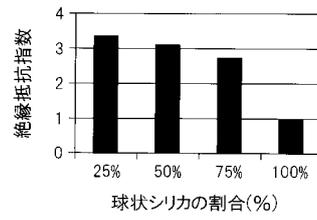
【 図 5 】

図 5



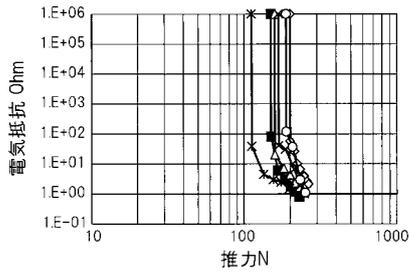
【 図 6 】

図 6



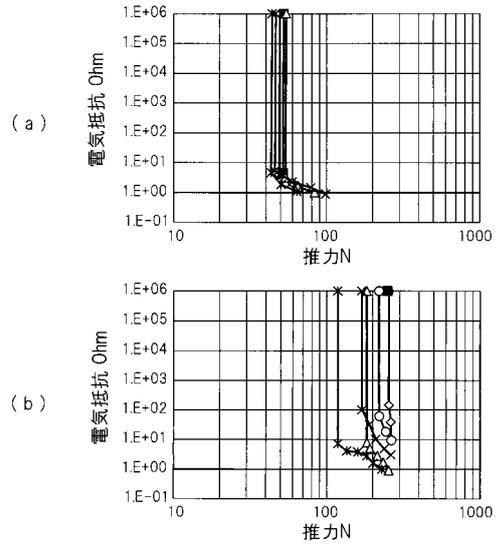
【 図 7 】

図 7

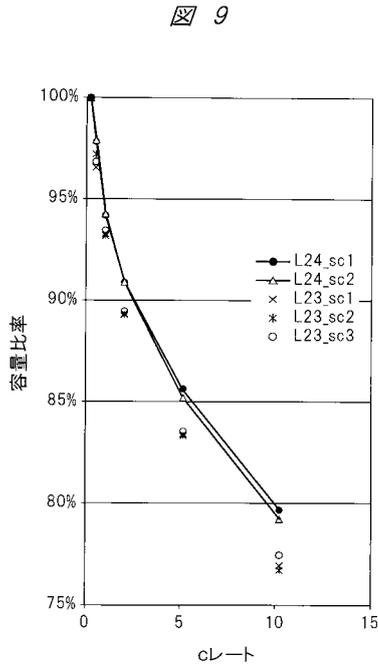


【 図 8 】

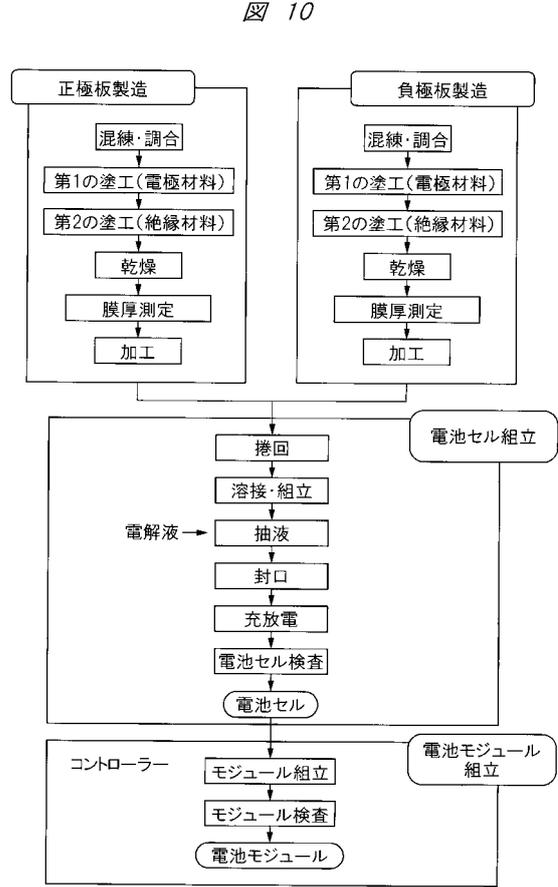
図 8



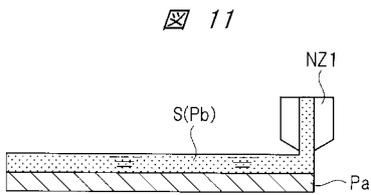
【 図 9 】



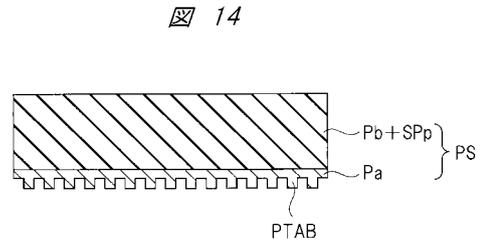
【 図 1 0 】



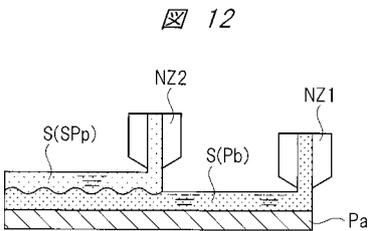
【 図 1 1 】



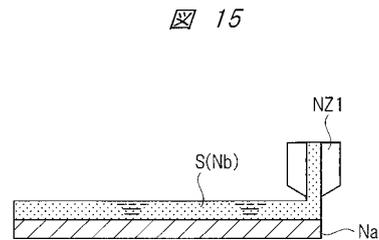
【 図 1 4 】



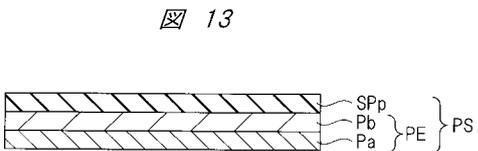
【 図 1 2 】



【 図 1 5 】

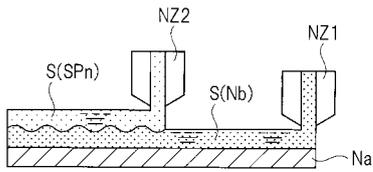


【 図 1 3 】



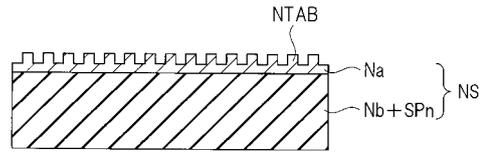
【 図 16 】

図 16



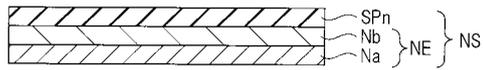
【 図 18 】

図 18



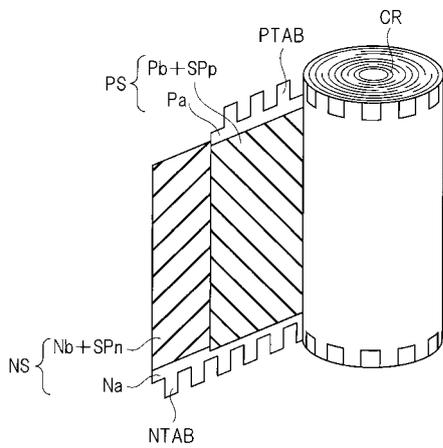
【 図 17 】

図 17



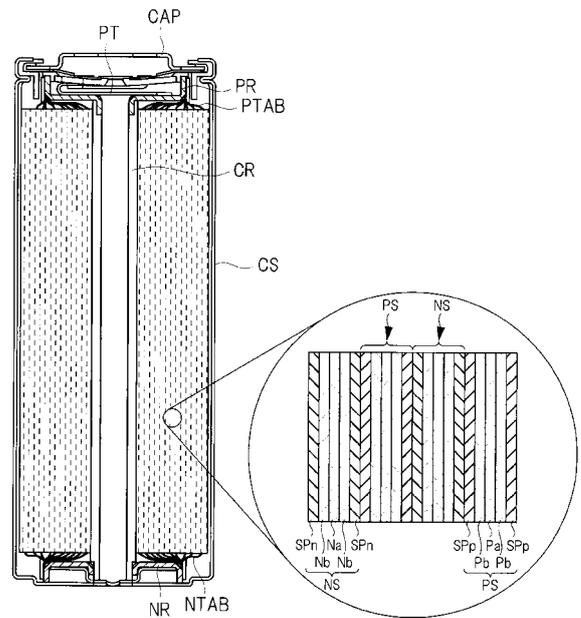
【 図 19 】

図 19

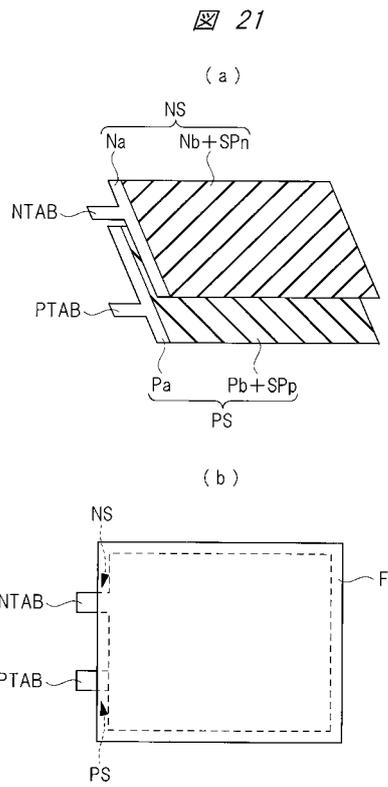


【 図 20 】

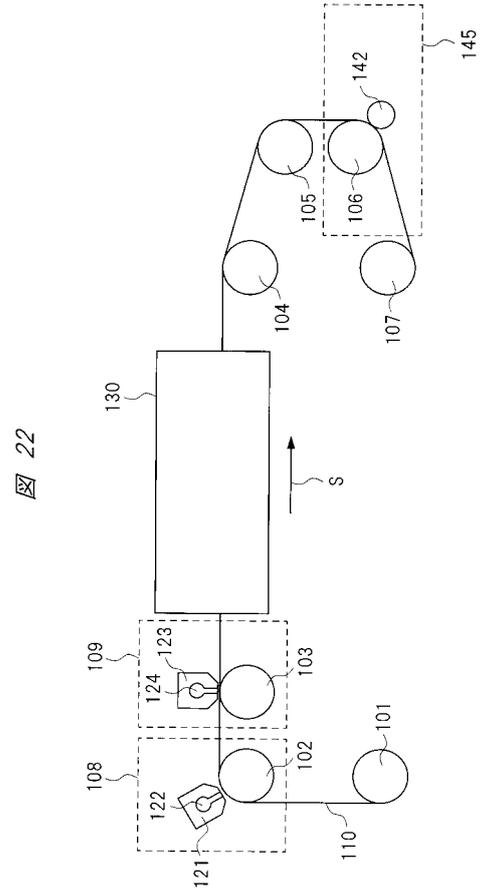
図 20



【 図 2 1 】



【 図 2 2 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>H 0 1 M 4/139 (2010.01)</b>	H 0 1 M 10/058	
	H 0 1 M 4/139	

Fターム(参考) 5H021 AA06 BB12 BB13 BB17 CC03 EE02 EE10 EE15 EE22 EE23  
EE32 HH01  
5H029 AJ01 AJ14 AM01 CJ02 CJ22 DJ04 DJ16 EJ05 EJ12  
5H050 AA01 AA19 BA17 DA19 FA17 GA02 GA22