

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5673690号  
(P5673690)

(45) 発行日 平成27年2月18日 (2015. 2. 18)

(24) 登録日 平成27年1月9日 (2015. 1. 9)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/133 (2010. 01)	HO 1 M 4/133
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 D
HO 1 M 4/1393 (2010. 01)	HO 1 M 4/1393

請求項の数 4 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2012-547613 (P2012-547613)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(86) (22) 出願日	平成22年12月6日 (2010. 12. 6)	(74) 代理人	110000291 特許業務法人コスモス特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/071844	(72) 発明者	高畑 浩二 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(87) 国際公開番号	W02012/077176	(72) 発明者	佐野 秀樹 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(87) 国際公開日	平成24年6月14日 (2012. 6. 14)	審査官	青木 千歌子
審査請求日	平成25年6月4日 (2013. 6. 4)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池及びリチウムイオン二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極集電板、及び、負極活物質粒子を含み、上記負極集電板上に形成されてなる負極活物質層、を有する負極板と、

上記負極板に、セパレータを介して対向する正極板と、を備える

リチウムイオン二次電池であって、

上記負極活物質粒子は、

少なくとも、黒鉛からなる第1粒子、及び、非晶質炭素からなる第2粒子からなり、

上記負極活物質層は、

この負極活物質層に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第1粒子の比率に比して、上記負極活物質層のうち層厚方向上記負極集電板側の部位において、この部位に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第1粒子の比率が高く、

上記負極活物質層に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第2粒子の比率に比して、上記負極活物質層のうち上記層厚方向表面側の部位において、この部位に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第2粒子の比率が高くされてなり、

上記層厚方向に積層された複数の層からなり、

最も上記負極集電板側に位置する第1層、及び、最も上記表面側に位置する第2層を含み、

上記第1層の上記負極活物質粒子は、上記第1粒子からなり、

上記第2層の上記負極活物質粒子は、上記第2粒子からなり、

10

20

上記第1層の密度が  $1.2 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$  であり、  
 上記第2層の密度が  $1.2 \text{ g/cm}^3$  以下である

リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

請求項1に記載のリチウムイオン二次電池であって、

前記負極活物質層は、

前記第1層及び前記第2層からなる

リチウムイオン二次電池。

【請求項3】

負極集電板、及び、負極活物質粒子を含み、上記負極集電板上に形成されてなる負極活物質層、を有する負極板と、

上記負極板に、セパレータを介して対向する正極板と、を備え、

上記負極活物質粒子は、

少なくとも、黒鉛からなる第1粒子、及び、非晶質炭素からなる第2粒子からなり、

上記負極活物質層は、

この負極活物質層に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第1粒子の比率に比して、上記負極活物質層のうち層厚方向上記負極集電板側の部位において、この部位に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第1粒子の比率が高く、

上記負極活物質層に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第2粒子の比率に比して、上記負極活物質層のうち上記層厚方向表面側の部位において、この部位に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第2粒子の比率が高くされてなり、

上記層厚方向に積層された複数の層からなり、

最も上記負極集電板側に位置する第1層、及び、最も上記表面側に位置する第2層を含み、

上記第1層の上記負極活物質粒子は、上記第1粒子からなり、

上記第2層の上記負極活物質粒子は、上記第2粒子からなり、

上記第1層の密度が  $1.2 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$  であり、

上記第2層の密度が  $1.2 \text{ g/cm}^3$  以下である

リチウムイオン二次電池の製造方法であって、

上記負極活物質粒子を含む活物質ペーストを、上記負極集電板上に複数回重ねて塗布した積層塗膜を形成する積層塗布工程と、

上記積層塗膜を乾燥させる乾燥工程と、を備え、

上記積層塗布工程は、

上層に塗布する上記活物質ペーストほど、自身に含む上記負極活物質粒子全体に占める上記第2粒子の比率が高いか等しく、かつ、上記第1粒子の比率が低い等しい活物質ペーストを用いる

リチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項4】

負極集電板、及び、負極活物質粒子を含み、上記負極集電板上に形成されてなる負極活物質層、を有する負極板と、

上記負極板に、セパレータを介して対向する正極板と、を備え、

上記負極活物質粒子は、

少なくとも、黒鉛からなる第1粒子、及び、非晶質炭素からなる第2粒子からなり、

上記負極活物質層は、

この負極活物質層に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第1粒子の比率に比して、上記負極活物質層のうち層厚方向上記負極集電板側の部位において、この部位に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第1粒子の比率が高く、

上記負極活物質層に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第2粒子の比率に比して、上記負極活物質層のうち上記層厚方向表面側の部位において、この部位に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第2粒子の比率が高くされてなり、

10

20

30

40

50

上記層厚方向に積層された複数の層からなり、  
最も上記負極集電板側に位置する第1層、及び、最も上記表面側に位置する第2層を  
含み、

上記第1層の上記負極活物質粒子は、上記第1粒子からなり、  
上記第2層の上記負極活物質粒子は、上記第2粒子からなり、  
上記第1層の密度が  $1.2 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$  であり、  
上記第2層の密度が  $1.2 \text{ g/cm}^3$  以下である

リチウムイオン二次電池の製造方法であって、

上記負極活物質粒子を含む活物質ペーストを、上記負極集電板上、又は、既に塗布した  
活物質ペーストを乾燥させた下層負極活物質層上に塗布する塗布工程と、

塗布された上記活物質ペーストを乾燥させる乾燥工程と、を交互に繰り返し、  
上記塗布工程は、

後に塗布する上記活物質ペーストほど、自身に含む上記負極活物質粒子全体に占める  
上記第2粒子の比率が高いか等しく、かつ、上記第1粒子の比率が低い等しい活物質ペ  
ーストを用いる

リチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複数種類の負極活物質粒子を含む負極活物質層を用いたリチウムイオン二次  
電池、及び、このようなリチウムイオン二次電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ハイブリッド自動車やノート型パソコン、ビデオカムコーダなどのポータブル電  
子機器の駆動用電源に、充放電可能なリチウムイオン二次電池（以下、単に電池ともいう  
）が利用されている。

【0003】

このような電池に関して、例えば、特許文献1には、負極（負極板）の負極材料（負極  
活物質層）に、黒鉛及び低温焼成炭素の2種類の炭素質材（負極活物質粒子）を用いたリ  
チウムイオン二次電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-100410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、特許文献1に記載の電池の製造方法においては、黒鉛と、非晶質炭素で  
ある低温焼成炭素とを均一に混合した負極材料（負極活物質層）のみ開示されている。

【0006】

ところで、本発明者らは、負極板の負極活物質粒子に黒鉛のみを用いた電池A（後述す  
る比較電池C1）、負極板の負極活物質粒子に低温焼成コークスのみを用いた電池B（後  
述する比較電池C2）、及び、黒鉛と非晶質炭素である低温焼成コークスを均一に混在さ  
せた負極活物質層を用いた電池C（後述する比較電池C3）の電池特性を調査した。

【0007】

上述の調査によれば、初期における電池の内部抵抗については、電池A、電池C、電池  
Bの順に低いことが判った（電池A < 電池C < 電池B）。負極活物質粒子に用いた低温焼  
成コークスが非晶質であり、黒鉛に比べて電子伝導性が低い。このため、負極活物質粒  
子に低温焼成コークスを用いていない電池Aが、電池A～Cのうちで最も内部抵抗が低く、  
負極活物質粒子に低温焼成コークスのみ用いた電池Bの内部抵抗が最も高くなったと考

10

20

30

40

50

られる。

【0008】

一方、低温のパルスサイクル試験（後述の「0 パルスサイクル試験」）を行った電池についての容量維持率は、電池B、電池C、電池Aの順に高いことが判ってきた（電池B > 電池C > 電池A）。このようになるのは、黒鉛は異方性を有しているため、等方的な低温焼成コークスに比して、外部に向けた、リチウムイオンの出入り口に偏りがある。このため、低温焼成コークスに比べて、黒鉛におけるリチウムイオンの授受（内部からのリチウムイオンの放出、及び、内部へのリチウムイオンの挿入（インターカレーション））がされにくく、比較的大きな電流で充放電された場合にリチウム析出を生じやすい。従って、黒鉛を用いていない電池Bが、電池A～Cのうちで最も容量維持率が高く、負極活物質粒子に黒鉛のみ用いた電池Aの容量維持率が最も低くなったと考えられる。

10

【0009】

また、負極活物質粒子として黒鉛と低温焼成コークスとを均一に混合して用いた電池Cは、内部抵抗や容量維持率のいずれにおいても、電池A及び電池Bの中間の特性を示した。即ち、内部抵抗は、負極活物質粒子に黒鉛のみを用いた電池ほど低くできず、一方、低温のパルスサイクル試験後の容量維持率は、負極活物質粒子に低温焼成コークスのみを用いた電池ほど高くできない。つまり、負極活物質層に黒鉛及び低温焼成コークスを均一に混合した電池Cでは、電池Aの利点（低い内部抵抗）、及び、電池Bの利点（高い容量維持率）のいずれも十分には得られない。

20

【0010】

本発明は、かかる知見に鑑みてなされたものであって、負極活物質粒子に黒鉛及び非晶質炭素を用いる電池において、低い内部抵抗と、低温のパルスサイクル試験後の高い容量維持率とを両立させた電池を提供する。また、このような電池の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の一態様は、負極集電板、及び、負極活物質粒子を含み、上記負極集電板上に形成されてなる負極活物質層、を有する負極板と、上記負極板に、セパレータを介して対向する正極板と、を備えるリチウムイオン二次電池であって、上記負極活物質粒子は、少なくとも、黒鉛からなる第1粒子、及び、非晶質炭素からなる第2粒子からなり、上記負極活物質層は、この負極活物質層に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第1粒子の比率に比して、上記負極活物質層のうち層厚方向上記負極集電板側の部位において、この部位に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第1粒子の比率が高く、上記負極活物質層に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第2粒子の比率に比して、上記負極活物質層のうち上記層厚方向表面側の部位において、この部位に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第2粒子の比率が高くされてなり、上記層厚方向に積層された複数の層からなり、最も上記負極集電板側に位置する第1層、及び、最も上記表面側に位置する第2層を含み、上記第1層の上記負極活物質粒子は、上記第1粒子からなり、上記第2層の上記負極活物質粒子は、上記第2粒子からなり、上記第1層の密度が $1.2 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ であり、上記第2層の密度が $1.2 \text{ g/cm}^3$ 以下であるリチウムイオン二次電池である。

30

40

【0012】

上述の電池は、負極活物質層全体に、黒鉛と非晶質炭素とを均一に混合した電池（前述の電池C）に比して、内部抵抗を低く、しかも低温のパルスサイクル試験後の容量維持率を高くできる。

【0013】

これは、非晶質炭素は、黒鉛に比してリチウムイオンの授受が容易であり、充放電の際に、自身の表面に金属リチウムが析出するのを抑制することができる。このため、負極活物質層のうち、表面をなして正極板と対向する部位において、負極活物質粒子に占める非晶質炭素（第2粒子）の比率を高くしておくことで、パルス状あるいはハイレートの充電

50

の際でも、リチウムイオンを容易に負極活物質粒子（非晶質炭素）内に取り込むことができる。かくして、負極活物質層上にリチウム析出するのを抑制し、低温のパルスサイクル試験後の容量維持率の低下を防止できると考えられる。

【0014】

一方、黒鉛は、非晶質炭素に比して電子伝導性が高い。このため、負極活物質層のうち負極集電板に接する部位において、負極活物質粒子に占める黒鉛（第1粒子）の比率を高くしておく、第1粒子（黒鉛）と負極集電板との間で電子を容易に授受することができ、内部抵抗を低くできると考えられる。

また、前述の電池では、前述の第1層の負極活物質粒子が第1粒子からなり、第2層の負極活物質粒子が第2粒子からなる。このため、低い内部抵抗と、低温のパルスサイクル試験後における高い容量維持率とを、確実に両立した電池とすることができる。また、この電池の内部抵抗は、負極板の負極活物質粒子として黒鉛のみを用いた電池（前述の電池A）とほぼ同じにできる上、容量維持率は、負極板の負極活物質粒子として非晶質炭素のみを用いた電池（前述の電池B）とほぼ同じにできる。

さらに、本発明者らの研究によれば、前述の第1層及び第2層を有する負極活物質層を備える電池のうち、第1層の密度が $1.2 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ である電池は、第1層の密度がその範囲外である電池に比して、後述する60における定電流（2C）の充放電サイクル試験後の容量維持率が高いことが判ってきた。

なお、電池について、上述の試験を行うと、充放電に伴う負極活物質粒子の膨張収縮により負極活物質粒子上に導電性の低い固体電解質界面膜（Solid Electrolyte Interface：SEI）が繰り返し生じ、その分、リチウムが消費されるので、上述の容量維持率が低下する。従って特に、この試験後の容量維持率が低いほど、負極活物質層上にSEIが多く生じていると考えられる。しかるに、第1層の密度が $1.2 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ である電池では、第1層が適切にプレスされているため、膨張収縮に伴う電子伝導性の悪化もなく、また、密度が高すぎることによる負極活物質層（第1層）の割れが生じがたいので、60における定電流の充放電サイクル試験後の容量維持率が高くなったと考えられる。

従って、前述の電池では、負極活物質粒子上にSEIの発生を抑制することにより、前述の充放電サイクル試験後の容量維持率についても高くすることができる電池となる。

また、本発明者らの研究によれば、前述の第1層及び第2層を有する負極活物質層を備える電池のうち、第2層の密度が $1.2 \text{ g/cm}^3$ 以下である電池は、第2層の密度が $1.2 \text{ g/cm}^3$ よりも高い電池に比して、後述する0におけるパルスサイクル試験後における容量維持率が高いことが判ってきた。

以上の知見から、上述の電池では、上述のパルスサイクル試験後における容量維持率を高くすることができる。従って、低温下で大電流の充放電を行っても長期間使用可能な電池とすることができる。

【0015】

なお、第1粒子をなす黒鉛としては、例えば、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛や人造黒鉛が挙げられる。また、天然黒鉛や人造黒鉛を球状化した球状化黒鉛が挙げられる。また、第2粒子をなす非晶質炭素としては、例えば、低温焼成コークスやハードカーボン（難黒鉛化性炭素）が挙げられる。

【0016】

【0017】

【0018】

さらに、上述のリチウムイオン二次電池であって、前記負極活物質層は、前記第1層及び前記第2層からなるリチウムイオン二次電池とすると良い。

【0019】

上述の電池では、負極活物質層が第1層及び第2層からなるので、負極活物質層において第1層と第2層との間に他の層を介さない、シンプルな層構造とすることができ、製造容易な電池とすることができる。

【0020】

【 0 0 2 1 】

【 0 0 2 2 】

【 0 0 2 3 】

【 0 0 2 4 】

【 0 0 2 5 】

【 0 0 2 6 】

【 0 0 2 7 】

或いは、前述のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池を搭載し、このリチウムイオン二次電池に蓄えた電気エネルギーを動力源の全部又は一部に使用する車両とすると良い。

10

【 0 0 2 8 】

上述の車両は、低い内部抵抗と、低温のパルスサイクル試験後の高い容量維持率とを両立させた電池を搭載しているので、安定した電池性能を有する車両とすることができる。

【 0 0 2 9 】

或いは、本発明の他の態様は、負極集電板、及び、負極活物質粒子を含み、上記負極集電板上に形成されてなる負極活物質層、を有する負極板と、上記負極板に、セパレータを介して対向する正極板と、を備え、上記負極活物質粒子は、少なくとも、黒鉛からなる第 1 粒子、及び、非晶質炭素からなる第 2 粒子からなり、上記負極活物質層は、この負極活物質層に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第 1 粒子の比率に比して、上記負極活物質層のうち層厚方向上記負極集電板側の部位において、この部位に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第 1 粒子の比率が高く、上記負極活物質層に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第 2 粒子の比率に比して、上記負極活物質層のうち上記層厚方向表面側の部位において、この部位に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第 2 粒子の比率が高くされてなり、上記層厚方向に積層された複数の層からなり、最も上記負極集電板側に位置する第 1 層、及び、最も上記表面側に位置する第 2 層を含み、上記第 1 層の上記負極活物質粒子は、上記第 1 粒子からなり、上記第 2 層の上記負極活物質粒子は、上記第 2 粒子からなり、上記第 1 層の密度が  $1.2 \sim 1.6 \text{ g / cm}^3$  であり、上記第 2 層の密度が  $1.2 \text{ g / cm}^3$  以下であるリチウムイオン二次電池の製造方法であって、上記負極活物質粒子を含む活物質ペーストを、上記負極集電板上に複数回重ねて塗布した積層塗膜を形成する積層塗布工程と、上記積層塗膜を乾燥させる乾燥工程と、を備え、上記積層塗布工程は、上層に塗布する上記活物質ペーストほど、自身に含む上記負極活物質粒子全体に占める上記第 2 粒子の比率が高いか等しく、かつ、上記第 1 粒子の比率が低いか等しい活物質ペーストを用いるリチウムイオン二次電池の製造方法である。

20

30

【 0 0 3 0 】

上述の電池の製造方法では、上述の積層塗布工程で、上層に塗布する活物質ペーストほど、自身に含む負極活物質粒子に占める第 2 粒子の比率が高いか等しく、かつ、第 1 粒子の比率が低いか等しい活物質ペーストを用いている。これにより、負極活物質層のうち層厚方向負極集電板側の部位で、負極活物質粒子全体に占める第 1 粒子の比率が高く、しかも、負極活物質層のうち層厚方向表面側の部位で、負極活物質粒子全体に占める第 2 粒子の比率が高くされた負極板を備える電池を、容易かつ確実に製造することができる。従って、低い内部抵抗と、低温のパルスサイクル試験後の高い容量維持率とを、確実に両立した電池を製造することができる。

40

【 0 0 3 1 】

または、本発明の他の態様は、負極集電板、及び、負極活物質粒子を含み、上記負極集電板上に形成されてなる負極活物質層、を有する負極板と、上記負極板に、セパレータを介して対向する正極板と、を備え、上記負極活物質粒子は、少なくとも、黒鉛からなる第 1 粒子、及び、非晶質炭素からなる第 2 粒子からなり、上記負極活物質層は、この負極活物質層に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第 1 粒子の比率に比して、上記負極活物質層のうち層厚方向上記負極集電板側の部位において、この部位に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第 1 粒子の比率が高く、上記負極活物質層に含まれる上記

50

負極活物質粒子全体に占める上記第2粒子の比率に比して、上記負極活物質層のうち上記層厚方向表面側の部位において、この部位に含まれる上記負極活物質粒子全体に占める上記第2粒子の比率が高くされてなり、上記層厚方向に積層された複数の層からなり、最も上記負極集電板側に位置する第1層、及び、最も上記表面側に位置する第2層を含み、上記第1層の上記負極活物質粒子は、上記第1粒子からなり、上記第2層の上記負極活物質粒子は、上記第2粒子からなり、上記第1層の密度が $1.2 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ であり、上記第2層の密度が $1.2 \text{ g/cm}^3$ 以下であるリチウムイオン二次電池の製造方法であって、上記負極活物質粒子を含む活物質ペーストを、上記負極集電板上、又は、既に塗布した活物質ペーストを乾燥させた下層負極活物質層上に塗布する塗布工程と、塗布された上記活物質ペーストを乾燥させる乾燥工程と、を交互に繰り返す、上記塗布工程は、後に塗布する上記活物質ペーストほど、自身に含む上記負極活物質粒子全体に占める上記第2粒子の比率が高いか等しく、かつ、上記第1粒子の比率が低い等しい活物質ペーストを用いるリチウムイオン二次電池の製造方法である。

10

## 【0032】

上述の電池の製造方法では、上述の塗布工程と乾燥工程とを交互に繰り返す、このうちの塗布工程が、後に塗布する活物質ペーストほど、自身に含む負極活物質粒子全体に占める第2粒子の比率が高いか等しく、かつ、第1粒子の比率が低い等しい活物質ペーストを用いる。これにより、負極活物質層のうち層厚方向負極集電板側の部位で、負極活物質粒子全体に占める第1粒子の比率が高く、しかも、負極活物質層のうち層厚方向表面側の部位で、負極活物質粒子全体に占める第2粒子の比率が高くされた負極板を備える電池を、容易かつ確実に製造することができる。従って、低い内部抵抗と、低温のパルスサイクル試験後の高い容量維持率とを、確実に両立した電池を製造することができる。

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0033】

【図1】実施形態1，実施形態2，変形形態にかかる電池の斜視図である。

【図2】実施形態1，変形形態の負極板の斜視図である。

【図3】実施形態1，変形形態の負極板の拡大断面図（図3のA部）である。

【図4】実施形態1，変形形態の、第1層の密度と第2容量維持率との関係を示すグラフである。

【図5】実施形態1，変形形態の、第2層の密度と第3容量維持率との関係を示すグラフである。

30

【図6】実施形態1にかかる電池の製造方法のうち、積層塗布工程及び乾燥工程を示す説明図である。

【図7】実施形態1にかかり、積層塗布工程中の積層塗膜（図6のB部）の状態を示す説明図である。

【図8】変形形態にかかる電池の製造方法のうち、塗布工程及び乾燥工程を示す説明図である。

【図9】変形形態にかかり、塗布工程及び乾燥工程を交互に繰り返してできた未圧縮活物質層（図8のC部）の状態を示す説明図である。

【図10】実施形態2にかかる車両の説明図である。

40

## 【符号の説明】

## 【0034】

1，101 電池（リチウムイオン二次電池）

20 負極板

21 負極活物質層

21F 表面

21PA 第1ペースト

21PB 第2ペースト

22 負極活物質粒子

22A 第1粒子

50

2 2 B 第 2 粒子

2 8 銅箔 (負極集電板)

3 0 正極板

4 0 セパレータ

D T 層厚方向

L 1 第 1 層 (負極集電板側の部位)

L 1 B 未圧縮第 1 層 (下層負極活物質層)

L 2 第 2 層 (表面側の部位)

P S 積層塗膜

R a 第 1 比率 (負極活物質粒子全体に占める第 1 粒子の比率)

R b 第 2 比率 (負極活物質粒子全体に占める第 2 粒子の比率)

【発明を実施するための形態】

【0035】

(実施形態 1)

次に、本発明の実施形態 1 について、図面を参照しつつ説明する。まず、本実施形態 1 にかかる電池 1 について、図 1 を参照して説明する。この電池 1 は、帯状の正極板 3 0 と、帯状の負極板 2 0 と、正極板 3 0 と負極板 2 0 との間に介在させた帯状のセパレータ 4 0 とを捲回してなる電極体 1 0 を備えるリチウムイオン二次電池である (図 1 参照)。この電池 1 は、電極体 1 0 を電池ケース 8 0 に収容してなる。

【0036】

この電池ケース 8 0 は、共にアルミニウム製の電池ケース本体 8 1 及び封口蓋 8 2 を有する。このうち電池ケース本体 8 1 は有底矩形筒形であり、この電池ケース 8 0 と電極体 1 0 との間には、樹脂からなり、箱状に折り曲げた絶縁フィルム (図示しない) が介在させてある。また、封口蓋 8 2 は矩形板状であり、電池ケース本体 8 1 の開口を閉塞して、この電池ケース本体 8 1 に溶接されている。電極体 1 0 と接続している正極集電部材 9 1 及び負極集電部材 9 2 のうち、それぞれ先端側に位置する正極端子部 9 1 A 及び負極端子部 9 2 A が、封口蓋 8 2 を貫通して、図 1 中、上方に向く蓋表面 8 2 a から突出している。これら正極端子部 9 1 A 及び負極端子部 9 2 A と封口蓋 8 2 との間には、それぞれ絶縁性の樹脂からなる絶縁部材 9 5 が介在し、両者を絶縁している。さらに、この封口蓋 8 2 には矩形板状の安全弁 9 7 も封着されている。

【0037】

また、電極体 1 0 は、帯状の正極板 3 0 及び負極板 2 0 が、帯状のセパレータ 4 0 を介して扁平形状に捲回されてなる捲回型の形態を有している (図 1 参照)。なお、この電極体 1 0 では、正極板 3 0 と負極板 2 0 とがセパレータ 4 0 を介して対向している。また、この電極体 1 0 の正極板 3 0 及び負極板 2 0 はそれぞれ、クランク状に屈曲した板状の正極集電部材 9 1 又は負極集電部材 9 2 と接合している (図 1 参照)。

【0038】

このうち、2 層のポリプロピレンの間にポリエチレンを挟んだ帯状のセパレータ 4 0 は、正極板 3 0 と負極板 2 0 との間に介在して、これらを離間させている。このセパレータ 4 0 には、全体に電解液 (図示しない) が含浸させてある。なお、この電解液は、エチレンカーボネート (E C) とジメチルカーボネート (D M C) とを、体積比で E C : D M C = 3 : 7 に調整した混合有機溶媒に、溶質として L i P F<sub>6</sub> を添加し、リチウムイオンを 1 m o l / l の濃度とした非水電解液である。

【0039】

また、正極板 3 0 は、帯状のアルミニウム箔 (図示しない) と、このアルミニウム箔の両主面上に配置され、帯状の 2 つの正極活物質層 (図示しない) とを有している。このうち正極活物質層は、L i N i<sub>1/3</sub> C o<sub>1/3</sub> M n<sub>1/3</sub> O<sub>2</sub> からなる正極活物質粒子、カーボンブラックからなる導電材、及び、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) からなる結着材を含む。

【0040】

10

20

30

40

50



一方、負極板 20 は、図 2 に示すように、長手方向 DA に帯状に延び、銅からなる銅箔 28 と、この銅箔 28 の両主面 28A, 28A 上に形成された、帯状の 2 つの負極活物質層 21, 21 とを有している。なお、この負極板 20 は、上述した正極板 30 に、前述のセパレータ 40 を介して対向している。

【0041】

このうち、長手方向 DA に延びる帯状の負極活物質層 21 は、負極活物質粒子 22 ( 次述する第 1 粒子 22A, 第 2 粒子 22B ) と、P V D F からなる結着材 ( 図示しない ) とを含む。また、この負極活物質層 21 は、それぞれ、層厚方向 DT に積層された 2 つの層 ( 第 1 層 L1, 第 2 層 L2 ) からなる。この負極活物質層 21 では、第 1 層 L1 は、下層をなし、層厚方向 DT の銅箔 28 側に、第 2 層 L2 は、第 1 層 L1 の上層をなして、表面 21F 側にそれぞれ位置している ( 図 2, 3 参照 ) 。また、第 1 層 L1 及び第 2 層 L2 の密度はそれぞれ、1.2、1.0 g / c m<sup>3</sup> である。

10

【0042】

また、負極活物質層 21 のうち、第 1 層 L1 は、天然黒鉛からなる第 1 粒子 22A を含み、第 2 層 L2 は、非晶質炭素である低温焼成コークスからなる第 2 粒子 22B を含む。即ち、第 1 層 L1 において、この第 1 層 L1 が含む負極活物質粒子 22 全体に占める第 1 粒子 22A の比率 ( 第 1 比率 Ra ) は 100% であり、負極活物質粒子 22 全体に占める第 2 粒子 22B の比率 ( 第 2 比率 Rb ) は 0% である。また、第 2 層 L2 において、第 1 比率 Ra は 0% であり、第 2 比率 Rb は 100% である。

【0043】

天然黒鉛 ( 鱗片状黒鉛 ) からなる第 1 粒子 22A は、平均粒径が 11.2 μm で、BET 比表面積が 4.6 m<sup>2</sup> / g である。また、低温焼成コークスからなる第 2 粒子 22B は、平均粒径が 14.9 μm で、BET 比表面積が 5.8 m<sup>2</sup> / g である。なお、第 1 粒子 22A, 第 2 粒子 22B の BET 比表面積は、JIS 規格の K6217-2 に記載の方法で測定した値である。

20

【0044】

また、第 1 層 L1 及び第 2 層 L2 を合わせた負極活物質層 21 全体における、第 1 粒子 22A と第 2 粒子 22B との存在比は 1 : 1 である。つまり、この負極活物質層 21 が含む負極活物質粒子 22 全体に占める第 1 粒子 22A の比率は 50wt% である。また、負極活物質層 21 が含む負極活物質粒子 22 全体に占める第 2 粒子 22B の比率も 50wt%

30

【0045】

このため、本実施形態 1 の負極活物質層 21 では、負極活物質層 21 全体における第 1 粒子 22A の比率 ( 50wt% ) に比して、第 1 層 L1 における第 1 粒子 22A の第 1 比率 Ra ( 100% ) が高くされている。同様に、負極活物質層 21 全体における第 2 粒子 22B の比率 ( 50wt% ) に比して、第 2 層 L2 における第 2 粒子 22B の第 2 比率 Rb ( 100% ) が高くされている。

【0046】

本発明者らは、上述した本実施形態 1 にかかる電池 1 の特性について、以下の調査を行った。

40

【0047】

まず、製造して間もない新品 ( 初期 ) の電池 1 について、その電池容量を測定した。具体的には、まず、その電池 1 について、25 の温度環境下において、電池 1 の電圧 ( 端子間電圧 ) が 4.1V となるまで、1/3C の電流値で充電し、その後、この電圧を保持して 2.5 時間充電した ( 定電流 - 定電圧充電 ) 。さらに、同じ 25 の温度環境下で、電池 1 の電圧が 3.0V となるまで、1/3C の一定電流値で定電流放電を行い、その後、電圧を 3.0V に保持して 4.0 時間放電し、放電された電気量 ( 電荷量 ) を測定した ( 以下、「電池容量測定」ともいう ) 。なお、このときの電気量を、電池 1 の「初期電池容量 BC0」とする。

【0048】

50

次いで、この電池 1 について、0 の温度環境下で、30 C の電流値で 10 秒間の定電流充電と、30 C の電流値で 10 秒間の定電流放電とを、交互に 250 回繰り返す試験を行った（以下、「0 パルスサイクル試験」ともいう）。

【0049】

その後、電池 1 について、上述した電池容量測定を再度行い、0 パルスサイクル試験後における電池 1 の電池容量を測定した。なお、このときの電池容量を、電池 1 の「第 1 試験後電池容量 BC1」とする。そして、電池 1 について、0 パルスサイクル試験後の容量維持率（第 1 容量維持率）を算出した（表 1）。この第 1 容量維持率は、「第 1 試験後電池容量 BC1」を「初期電池容量 BC0」で割った値（百分率）である（ $BC1 / BC0 \times 100 (\%)$ ）。

【0050】

【表 1】

	負極活物質層		第1容量維持率 (%)	インピーダンスの値 (mΩ)
	積層方向 銅箔側	積層方向 表面側		
電池 1	第1層L1 (第1粒子のみ)	第2層L2 (第2粒子のみ)	98.2	76.3
比較電池C1	単層(第1粒子のみを含む)		91.4	76.1
比較電池C2	単層(第2粒子のみを含む)		98.4	82.1
比較電池C3	単層(第1粒子及び第2粒子が均一に混在)		95.9	79.2
比較電池C4	層 (第2粒子のみ)	層 (第1粒子のみ)	92.2	81.9

## 【0051】

一方、電池 1 の比較例である比較電池 C 1 , C 2 , C 3 , C 4 を別途用意し、これらの電池についての電池特性を、電池 1 と同様に測定した。但し、表 1 に示すように、比較電池 C 1 は、負極活物質粒子として第 1 粒子 2 2 A (天然黒鉛) のみを含む単層の負極活物質層を有する負極板を用いた点で電池 1 と異なる。また、比較電池 C 2 は、負極活物質粒子として第 2 粒子 2 2 B (低温焼成コークス) のみを含む単層の負極活物質層を有する負極板を用いた点で電池 1 と異なる。また、比較電池 C 3 は、第 1 粒子 2 2 A と第 2 粒子 2

10

20

30

40

50

2 Bとを均一に混在させた単層の負極活物質層を有する負極板を用いた点で電池1と異なる。また、比較電池C4は、電池1の負極活物質層21とは逆に、負極活物質層のうち層厚方向銅箔側に第2粒子22Bのみを含む層を、層厚方向表面側に第1粒子22Aのみを含む層をそれぞれ配置した負極活物質層を負極板を用いた点で電池1と異なる。

【0052】

これら比較電池C1, C2, C3, C4について、まず、電池1と同様にして、電池容量測定を行って、各比較電池C1, C2, C3, C4の初期電池容量BC0を測定した。次いで、電池1と同様、0パルスサイクル試験を行い、その後、再度電池容量測定を行って、各比較電池C1, C2, C3, C4の第1試験後電池容量BC1を測定した。そして、各電池の第1容量維持率(0パルスサイクル試験後の容量維持率)を算出した(表1)。

10

【0053】

また、電池1及び比較電池C1, C2, C3, C4について、各電池のインピーダンスの値を測定した。具体的には、Solartron製の電気化学インピーダンス測定装置を用いた交流インピーダンス法(周波数は10<sup>-1</sup>~105MHzの範囲)により、各電池のインピーダンスの値を測定した。なお、各電池のインピーダンスの値は、上述の交流インピーダンス法によって得られたコール-コールプロットの円弧を用いて求めた。即ち、コール-コールプロットを行った複素平面の原点から、コール-コールプロットとx軸(電気抵抗)との交点までの距離(絶対値)をインピーダンスの値とした。

【0054】

20

各電池(電池1及び比較電池C1, C2, C3, C4)のインピーダンスの値を、表1に示す。

【0055】

表1によれば、第1容量維持率について、電池1(98.2%)は、比較電池C2(98.4%)に次いで高く、しかも他の電池(比較電池C1, C3, C4)に比べて十分高いことが判る。天然黒鉛は異方性を有しているため、等方的な低温焼成コークスに比して、外部に向けた、リチウムイオンの出入り口に偏りがある。このため、低温焼成コークスは、天然黒鉛に比してリチウムイオンの授受が容易であり、大電流を充電した際に、自身の表面に金属リチウムが析出するのを抑制できる。従って、負極活物質層のうち表面側に第2粒子22B(低温焼成コークス)が多く存在する電池(電池1, 比較電池C2)は、他の電池(比較電池C1, C3, C4)に比べて、金属リチウムの析出が抑制され、第1容量維持率の低下が防止されたと考えられる。

30

【0056】

一方、表1によれば、インピーダンスの値について、電池1(76.3m $\Omega$ )は、比較電池C1(76.1m $\Omega$ )に次いで小さく、しかも他の電池(比較電池C2, C3, C4)に比べて十分小さいことが判る。非晶質である低温焼成コークスに比べて、天然黒鉛は電子伝導性が高い。このため、負極活物質層のうち銅箔側に位置する(銅箔に接する)部位の負極活物質粒子に第1粒子22A(天然黒鉛)が多く存在する電池(電池1, 比較電池C1)は、他の電池(比較電池C2, C3, C4)に比べて、負極活物質層と銅箔28との間で電子を容易に授受することができ、インピーダンスの値が小さくなったと考えられる。

40

【0057】

なお、負極活物質層の負極活物質粒子に第2粒子22B(低温焼成コークス)のみを用いた比較電池C2は、第1容量維持率は高くできるが、インピーダンスの値は他の電池より大きくなる。また、負極活物質層の負極活物質粒子に第1粒子22A(天然黒鉛)のみを用いた比較電池C1は、インピーダンスの値は小さくできるが、第1容量維持率は他の電池より低くなる。また、負極活物質粒子として、第1粒子22Aと第2粒子22Bとを均一に混在させた単層の負極活物質層を有する負極板を用いた比較電池C3は、第1容量維持率及びインピーダンスの値とも、比較電池C1と比較電池C2の中間の値となり、中途半端な特性となった。さらに、負極活物質層のうち層厚方向銅箔側に第2粒子22Bの

50

みを含む層を、層厚方向表面側に第1粒子22Aのみを含む層を配置した負極活物質層を有する負極板を用いた比較電池C4は、比較電池C1に次いで第1容量維持率が低く、比較電池C2に次いでインピーダンスの値が大きい、取り得のない特性となった。これらの結果からも、負極活物質層のうち、銅箔側に第1粒子を、表面側に第2粒子を配した電池1の良性がバランス良く、適切であることが理解できる。

【0058】

以上で説明したように、本実施形態1にかかる電池1は、比較電池C2とほぼ同等の高い第1容量維持率を有すると共に、比較電池C1とほぼ同等の小さいインピーダンスの値を有する。また、この電池1は、負極活物質層全体に、黒鉛(第1粒子22A)と非晶質炭素(第2粒子22B)とを均一に混在させた電池(比較電池C3)に比して、インピーダンスが低く、低温のパルスサイクル試験後の容量維持率を高くできる。なお、上述の検討から、負極活物質層のうち、銅箔に接する部分で、第1粒子を多く含むようにすることで、インピーダンスを低くできる。また、負極活物質層のうち、表面に露出する部分で、第2粒子を多く含むようにすることで、第1容量維持率を高くできることが理解できる。

10

【0059】

特に、この電池1では、負極活物質層21の第1層L1における負極活物質粒子22に第1粒子22Aを用い、第2層L2における負極活物質粒子22に第2粒子22Bを用いている。このため、低いインピーダンス、及び、低温のパルスサイクル試験後における高い容量維持率を確実に両立した電池1とすることができる。さらに、この電池1のインピーダンスは、負極板の負極活物質粒子として第1粒子22Aのみを用いた電池(比較電池C1)とほぼ同じ良好な値にできる上、電池1の容量維持率は、負極板の負極活物質粒子として第2粒子22Bのみを用いた電池(比較電池C2)とほぼ同じ良好な値にできる。

20

【0060】

また、特に実施形態1の電池1は、負極活物質層21が第1層L1と第2層L2との2層からなるので、負極活物質層21をシンプルな層構造とすることができ、製造容易な電池1とすることができる。

【0061】

さらに、本発明者らは、電池1に用いる第1層の密度と電池特性との関係について、以下の調査を行った。即ち、まず、前述の電池1と同様、負極活物質層が第1層及び第2層からなる負極板を用いた15種類の電池を複数用意した。これらの電池は、第1層の密度を、1.1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.7 g/cm<sup>3</sup>の5水準のいずれかに、また、第2層の密度を、1.0, 1.2, 1.3 g/cm<sup>3</sup>の3水準のいずれかにしてある。なお、各電池の第1層及び第2層の組合せは、他の電池と重複しないようにしてある。

30

【0062】

これら各電池について、前述した電池容量測定を行った。このときの電池容量を各電池の「初期電池容量BC0」とする。次いで、60の温度環境下で、これら各電池について、各電池の充電状態(SOC)がSOC0%及びSOC100%になるよう、2Cの電流値で定電流充電及び定電流放電を交互に1000回繰り返す試験を行った(以下、「60サイクル試験」ともいう)。その後、各電池について、前述の電池容量測定を再度行い、60サイクル試験後における各電池の電池容量を測定した。このときの電池容量を、各電池の「第2試験後電池容量BC2」とする。

40

【0063】

そして、この各電池について、60サイクル試験後の容量維持率(第2容量維持率)を算出した。この第2容量維持率は、「第2試験後電池容量BC2」を、「初期電池容量BC0」で割った値(百分率)である( $BC2 / BC0 \times 100(\%)$ )。

【0064】

各電池における第1層の密度と、各電池の第2容量維持率(60サイクル試験後の容量維持率)との関係を表すグラフを図4に示す。なお、第2層の密度が1.0 g/cm<sup>3</sup>の電池の結果については丸( )で、1.2 g/cm<sup>3</sup>の電池の結果については四角( )で、1.3 g/cm<sup>3</sup>の電池の結果については三角( )で、それぞれプロットしてい

50

る。このグラフによれば、第2層の密度によらず、密度が1.2、1.4及び1.6 g/cm<sup>3</sup>である第1層を用いた電池の第2容量維持率は、いずれも87%程度であるのに対し、密度が1.1及び1.7 g/cm<sup>3</sup>である第1層を用いた電池の第2容量維持率は、いずれも87%よりもかなり低くなっている。

【0065】

なお、電池について、上述の60 サイクル試験を行うと、負極活物質粒子上に導電性の低いSEIが生じ、その分、リチウムが消費されるので、上述の容量維持率が低下する。従って特に、この試験後の容量維持率が低いほど、負極活物質層上にSEIが多く生じていると考えられる。しかるに、第1層の密度が1.2～1.6 g/cm<sup>3</sup>である電池では、第1層が適切にプレスされているため、膨張収縮に伴う電子伝導性の悪化もなく、また、密度が高すぎることによる負極活物質層（第1層）の割れが生じがたいので、60 サイクル試験後の容量維持率（第2容量維持率）の低下が抑制されたと考えられる。

10

【0066】

前述した実施形態1にかかる電池1は、密度が1.2～1.6 g/cm<sup>3</sup>の範囲内の1.2 g/cm<sup>3</sup>である第1層L1を用いている。従って、この電池1でも、負極活物質粒子22上にSEIが発生するのを抑制することにより、上述の60 サイクル試験後の第2容量維持率をも高い電池1となる。

【0067】

さらに、本発明者らは、電池1に用いる第2層の密度と電池特性との関係について、以下の調査を行った。即ち、まず、前述の60 サイクル試験を行ったのと同じ複数の電池を用意した。

20

【0068】

これら各電池について、0 の温度環境下で、30Cの電流値で10秒間の定電流充電と、30Cの電流値で10秒間の定電流放電とを、交互に280回繰り返す試験を行った（以下、「0 パルスサイクル試験」ともいう）。その後、各電池について、前述した電池容量測定を行い、0 パルスサイクル試験後における各電池の電池容量を測定した。なお、このときの電池容量を、各電池の「第3試験後電池容量BC3」とする。

【0069】

そして、この各電池について、0 パルスサイクル試験後の容量維持率（第3容量維持率）を算出した。この第3容量維持率は、各電池の「第3試験後電池容量BC3」を、前述の各電池の「初期電池容量BC0」で割った値（百分率）である（ $BC3 / BC0 \times 100$ （%））。

30

【0070】

各電池における第2層の密度と、各電池の第3容量維持率（0 パルスサイクル試験後の容量維持率）との関係を表すグラフを図5に示す。なお、第1層の密度が1.1 g/cm<sup>3</sup>の電池の結果については丸（○）で、1.2 g/cm<sup>3</sup>の電池の結果については四角（□）で、1.4 g/cm<sup>3</sup>の電池の結果については三角（△）で、1.6 g/cm<sup>3</sup>の電池の結果については×印で、1.7 g/cm<sup>3</sup>の電池の結果については\*印で、それぞれプロットしている。このグラフによれば、第1層の密度によらず、密度が1.0及び1.2 g/cm<sup>3</sup>である第2層を用いた電池の第3容量維持率は、いずれも97%以上であるのに対し、密度が1.3 g/cm<sup>3</sup>である第2層を用いた電池の第3容量維持率は、いずれも97%から大幅に低い。

40

【0071】

前述した実施形態1にかかる電池1では、密度が1.2 g/cm<sup>3</sup>以下の1.0 g/cm<sup>3</sup>である第2層L2を用いている。このため、この電池1では、上述の0 パルスサイクル試験後における第3容量維持率をも高くすることができる。従って、低温下で大電流の充放電を行っても長期間使用可能な電池1とすることができる。

【0072】

次に、本実施形態1にかかる電池1の製造方法について、図面を参照しつつ説明する。まず、塗工装置100を用いて、後述する積層塗膜を形成する積層塗布工程について、図

50

6及び図7を参照しつつ説明する。この塗工装置100は、巻出し部101、第1コータ110、第2コータ120、ヒータ130、巻取り部102、及び、複数の補助ローラ140、140を備えている(図6参照)。

【0073】

このうち、第1コータ110は、後述する第1ペースト21PAを内部に貯留してなる金属製のペースト保持部111と、このペースト保持部111に保持した第1ペースト21PAを銅箔28の主面28Aに向かって連続的に吐出する吐出口112とを有する。このうち、吐出口112は、スリット状で、長手方向DAに移動する銅箔28の主面28A上に、帯状に第1ペースト21PAを吐出するべく、銅箔28の幅方向(図6中、奥行き方向)に平行に開口している。

10

【0074】

また、第2コータ120は、第1コータ110と同様、金属製のペースト保持部121と吐出口122とを有する。このうち、ペースト保持部121は、後述する第2ペースト21PBを内部に貯留してなる。また、吐出口122は、スリット状で、銅箔28の主面28A上に形成された第1塗膜PSA上に、帯状に第2ペースト21PBを吐出するべく、銅箔28の幅方向(図6中、奥行き方向)に平行に開口している。

【0075】

また、ヒータ130は、銅箔28に塗布された第1ペースト21PA(第1塗膜PSA)及び第2ペースト21PB(第2塗膜PSB)を加熱して乾燥させる。これにより、2つのヒータ130、130の間を移動している間に、銅箔28が暖められると共に、この銅箔28に積層塗布された第1ペースト21PA(第1塗膜PSA)及び第2ペースト21PB(第2塗膜PSB)の乾燥が徐々に進む。そして、ヒータ130を通過し終えたときには、第1ペースト21PA(第1塗膜PSA)及び第2ペースト21PB(第2塗膜PSB)は全乾燥、即ち、第1ペースト21PA(第1塗膜PSA)及び第2ペースト21PB(第2塗膜PSB)内の溶媒が全て蒸発する。

20

【0076】

このような塗工装置100を用いて、積層塗布工程を行う。具体的には、まず、水からなる溶媒と共に、天然黒鉛からなる第1粒子22Aとカルボキシメチルセルロース(CMC, 図示しない)とスチレンブタジエンゴム(SBR, 図示しない)とを混練してできた第1ペースト21PAを予め用意する。なお、第1ペースト21PAにおける、第1粒子22A、CMC及びSBRの重量比は、第1粒子22A:CMC:SBR=98:1:1である。

30

【0077】

また、これとは別に、溶媒と共に、低温焼成コークスからなる第2粒子22BとCMCとSBRとを混練してできた第2ペースト21PBを予め用意する。なお、第2ペースト21PBにおける、第2粒子22B、CMC及びSBRの重量比は、第2粒子22B:CMC:SBR=98:1:1である。

【0078】

なお、第1ペースト21PAにおいて、この第1ペースト21PAが含む負極活物質粒子全体に占める第1粒子22Aの比率(第1比率Ra)は100%であり、第2粒子22Bの比率(第2比率Rb)は0%である。また、第2ペースト21PBにおいて、第1比率Raは0%であり、第2比率Rbは100%である。従って、第2ペースト21PBは、第1ペースト21PAに比して、第2比率Rbが高く、第1比率Raが低い。

40

【0079】

上述の第1ペースト21PAを、第1コータ110のペースト保持部111に、第2ペースト21PBを、第2コータ120のペースト保持部121にそれぞれ投入する。そして、巻出し部101に捲回した帯状の銅箔28を長手方向DAに移動させ、その銅箔28の主面28A上に、第1コータ110により第1ペースト21PAを塗布する。これにより、銅箔28の主面28Aには、第1ペースト21PAからなる第1塗膜PSAが形成される。

50

## 【 0 0 8 0 】

次いで、その第1塗膜P S A上に、第2コータ1 2 0により第2ペースト2 1 P Bを塗布する。これにより、第1塗膜P S Aの上には、第2ペースト2 1 P Bからなる第2塗膜P S Bが形成される。従って、銅箔2 8の主面2 8 Aには、第1塗膜P S A及び第2塗膜P S Bが積層された積層塗膜P Sが形成される（図7参照）。

## 【 0 0 8 1 】

続いて、塗工装置1 0 0のヒータ1 3 0を用いて、乾燥工程を行う。即ち、積層塗膜P Sをヒータ1 3 0で乾燥させて、プレス前の未圧縮活物質層2 1 Bとした。この乾燥工程の後、この未圧縮活物質層2 1 Bを片側の主面2 8 A上に担持した片面担持銅箔2 8 Kを、一旦巻取り部1 0 2に巻き取る。

10

## 【 0 0 8 2 】

次に、塗工装置1 0 0を再度用いて、上述の片面担持銅箔2 8 K（銅箔2 8）の他方の主面2 8 Aにも、第1ペースト2 1 P Aと第2ペースト2 1 P Bとを塗布し、積層塗膜P Sを形成する。そして、この積層塗膜P Sについてもヒータ1 3 0で全乾燥させる。かくして、銅箔2 8の両主面2 8 A、2 8 Aに未圧縮活物質層2 1 B、2 1 Bを積層配置した、プレス前の活物質積層板2 0 Bが作製される。その後、図示しないプレス装置を用いて、プレス前の活物質積層板2 0 Bをプレスして、銅箔2 8の両側に、圧縮済みの2つの負極活物質層2 1、2 1を積層してなる負極板2 0を得る（図2参照）。

## 【 0 0 8 3 】

上述の負極板2 0とは別に、正極板3 0を作製した。具体的には、図示しない正極活物質粒子、導電材及び結着材を、溶媒と共に混合し、正極ペースト（図示しない）を製造した。そして、アルミニウム箔の両面に、上述の正極ペーストをダイコータで塗布し、その後乾燥させ、これをプレスして、正極板3 0を形成した。

20

## 【 0 0 8 4 】

上述のように作製した正極板3 0と負極板2 0との間に、セパレータ4 0を介在させて捲回し、電極体1 0とする。さらに、正極板3 0及び負極板2 0にそれぞれ正極集電部材9 1及び負極集電部材9 2を溶接する。その後、電極体1 0を電池ケース本体8 1に収容し、封口蓋8 2で電池ケース本体8 1を溶接で封口する。その後、図示しない注液孔から電解液を注液し、その注液孔を封止して、電池1が完成する（図1参照）。

## 【 0 0 8 5 】

以上より、本実施形態1にかかる電池1の製造方法では、上述の積層塗布工程で、第1ペースト2 1 P Aよりも上層に塗布する活物質ペーストに、自身に含む負極活物質粒子2 2に占める第2粒子2 2 Bの比率（第2比率R b）が第1ペースト2 1 P Aよりも高く、第1粒子2 2 Aの比率（第1比率R a）が第1ペースト2 1 P Aよりも低い第2ペースト2 1 P Bを用いている。これにより、負極活物質層2 1のうち層厚方向D T銅箔2 8側の部位（第1層L 1）で、負極活物質粒子2 2全体に占める第1粒子2 2 Aの比率が高く、しかも、負極活物質層2 1のうち層厚方向D T表面2 1 F側の部位（第2層L 2）で、負極活物質粒子2 2全体に占める第2粒子2 2 Bの比率が高くされた負極板2 0を備える電池1を、容易かつ確実に製造することができる。従って、低い内部抵抗と、低温のパルスサイクル試験後の高い容量維持率とを、確実に両立した電池1を製造することができる。

30

40

## 【 0 0 8 6 】

なお、本実施形態1の電池1に用いた負極活物質層2 1では、第1層L 1における第1比率R aを1 0 0%にした。また、第2層L 2における第2比率R bを1 0 0%にした。しかしながら、第1層L 1における第1比率R a、及び、第2層L 2における第2比率R bは1 0 0%である必要はなく、負極活物質層に含まれる負極活物質粒子全体に占める第1粒子の比率に比して、第1層L 1の第1比率R aを高くし、かつ、負極活物質層に含まれる負極活物質粒子全体に占める第2粒子の比率に比して、第2層L 2の第2比率R bを高くすると良い。従って、例えば、負極活物質層に含まれる負極活物質粒子全体に占める第1粒子の比率が5 0%である場合に、第1層L 1の第1比率R aを5 0%よりも高い値（例えば8 5%）としても良い。また、負極活物質層に含まれる負極活物質粒子全体に占

50



める第2粒子の比率が50%である場合に、第2層L2の第2比率Rbを50%よりも高い値(例えば80%)としても良い。

【0087】

また、本実施形態1では、第1層L1及び第2層L2の2層からなる負極活物質層21を有する負極板20を用いた電池1を示したが、例えば、3層以上の複数の層で構成しても良い。なお、このような場合には、積層塗布工程で、上層に塗布する活物質ペーストほど、自身に含む負極活物質粒子に占める第2粒子の比率が高いか等しく、かつ、第1粒子の比率が低い等しい活物質ペーストを用いて積層塗膜を形成すると良い。

【0088】

(変形形態)

次に、本発明にかかる電池の製造方法の変形形態について、図面を参照しつつ説明する。実施形態1では、第1塗膜上に第2塗膜を塗布して積層塗膜を形成する積層塗布工程と、その積層塗膜全体を一度に乾燥させる乾燥工程とを行った。これに対し、本変形形態にかかる電池101の製造方法では、活物質ペースト(前述の第1ペースト及び第2ペーストのいずれか)を塗布する塗布工程と、この塗膜工程で塗布した活物質ペーストを乾燥させる乾燥工程とを交互に繰り返す点で、上述した実施形態1とは異なる。そこで、実施形態1と異なる点を中心に説明し、実施形態1と同様の部分の説明は省略または簡略化する。なお、実施形態1と同様の部分については同様の作用効果を生じる。また、同内容のものには同番号を付して説明する。

【0089】

本変形形態にかかる電池101の製造方法では、図8に示す塗工装置200を用いて、後述する塗布工程と乾燥工程とを交互に行う。即ち、第1ペースト21PAを塗布する第1塗布工程の次に、塗布された第1ペースト21PAを乾燥させる第1乾燥工程を行う。さらに、第2ペースト21PBを塗布する第2塗布工程の後に、塗布された第2ペースト21PBを乾燥させる第2乾燥工程を行う。

【0090】

上述の第1塗布工程、第1乾燥工程、第2塗布工程及び第2乾燥工程に用いる塗工装置200について説明する。この塗工装置200は、前述の実施形態1と同様の、巻出し部101、第1コータ110、第2コータ120、第2ヒータ230B、巻取り部102、及び、複数の補助ローラ140、140を備えている(図8参照)。但し、この塗工装置200は、第1コータ110と第2コータ120との間に、第1ヒータ230Aをも備えている(図8参照)。

【0091】

この第1ヒータ230Aは、第1コータ110により銅箔28に塗布された第1ペースト21PA(第1塗膜PSA)を加熱して乾燥させる。これにより、2つの第1ヒータ230A、230Aの間を移動している間に、銅箔28が暖められると共に、この銅箔28に塗布された第1ペースト21PA(第1塗膜PSA)の乾燥が徐々に進む。そして、第1ヒータ230Aを通過し終えたときには、第1ペースト21PA(第1塗膜PSA)は全乾燥している。

【0092】

また、第2ヒータ230Bは、第1ヒータ230Aと同様にして、全乾燥した第1ペースト21PA(第1塗膜PSA)上に塗布された第2ペースト21PB(第2塗膜PSB)を加熱して乾燥させる。

【0093】

このような塗工装置200を用いて、第1塗布工程を行う。具体的には、まず、実施形態1と同様の第1ペースト21PA、及び、第2ペースト21PBを予め用意する。従って、この第2ペースト21PBは、自身に含む負極活物質粒子22全体に占める第2粒子22Bの比率が、第1ペースト21PAよりも高く、かつ、第1粒子22Aの比率が、第1ペースト21PAよりも低い。

【0094】

10

20

30

40

50

第1ペースト21PAを、第1コータ110のペースト保持部111に、第2ペースト21PBを、第2コータ120のペースト保持部121にそれぞれ投入し、巻出し部101に捲回した帯状の銅箔28を長手方向DAに移動させ、その銅箔28の主面28A上に、第1コータ110により第1ペースト21PAを塗布する。これにより、銅箔28の主面28Aに、第1ペースト21PAからなる第1塗膜PSAを形成する(図8参照)。

【0095】

続いて、塗工装置200の第1ヒータ230Aを用いて、第1乾燥工程を行う。即ち、第1塗膜PSAを第1ヒータ230Aで乾燥させて、未圧縮第1層L1Bとした(図8参照)。

【0096】

さらに、未圧縮第1層L1Bを形成した銅箔28を長手方向DAに移動させて、この未圧縮第1層L1B上に、第2コータ120により第2ペースト21PBを塗布する(第2塗布工程)。つまり、第2塗布工程では、銅箔28に既に塗布した第1ペースト21PAを乾燥させてできた下層負極活物質層である未圧縮第1層L1B上に、第2ペースト21PBを塗布する。これにより、未圧縮第1層L1Bの上層に、第2ペースト21PBからなる第2塗膜PSBを形成する(図8参照)。

【0097】

続いて、塗工装置200の第2ヒータ230Bを用いて、第2乾燥工程を行う。即ち、第2塗膜PSBを第2ヒータ230Bで乾燥させて、未圧縮第2層L2Bを形成し、これにより未圧縮活物質層21Bを形成した(図8, 9参照)。この後、この未圧縮活物質層21Bを片側の主面28A上に担持した片面担持銅箔28Kを、一旦巻取り部102に巻き取る。

【0098】

次に、実施形態1と同様、塗工装置200を再度用いて、上述の片面担持銅箔28K(銅箔28)の他方の主面28Aにも、塗布工程と乾燥工程とを繰り返し行い、銅箔28の両主面28A, 28Aに未圧縮活物質層21B, 21Bを積層配置した、プレス前の活物質積層板20Bを作製する。

【0099】

その後、実施形態1と同様、図示しないプレス装置を用いて、プレス前の活物質積層板20Bをプレスして、銅箔28の両側に、圧縮済みの2つの負極活物質層21、21を積層してなる負極板20を得る(図2参照)。以下、実施形態1と同様にして、電池101が完成する(図1参照)。

【0100】

以上より、本変形形態にかかる電池101の製造方法では、第1塗布工程、第1乾燥工程、第2塗布工程、第2乾燥工程の順に、塗布工程と乾燥工程とを交互に行った。また、第2塗布工程では、第1塗布工程で塗布した第1ペースト21PAよりも、第2比率Rbが高く、かつ、第1比率Raが低い第2ペースト21PBを用いている。これにより、負極活物質層21のうち層厚方向DT銅箔28側の部位(第1層L1)で、負極活物質粒子22全体に占める第1粒子22Aの比率が高く、しかも、負極活物質層21のうち層厚方向DT表面21F側の部位(第2層L2)で、負極活物質粒子22全体に占める第2粒子22Bの比率が高くされた負極板20を備える電池101を、容易かつ確実に製造することができる。従って、低い内部抵抗と、低温のパルスサイクル試験後の高い容量維持率とを、確実に両立した電池101を製造することができる。

【0101】

なお、本変形形態の電池101に用いた負極活物質層21では、実施形態1と同様、第1層L1における第1比率Raを100%にした。また、第2層L2における第2比率Rbを100%にした。しかしながら、第1層L1における第1比率Ra、及び、第2層L2における第2比率Rbは100%である必要はなく、負極活物質層に含まれる負極活物質粒子全体に占める第1粒子の比率に比して、第1層L1の第1比率Raを高くし、かつ、負極活物質層に含まれる負極活物質粒子全体に占める第2粒子の比率に比して、第2層

10

20

30

40

50

L 2 の第 2 比率 R b を高くすると良い。従って、例えば、負極活物質層に含まれる負極活物質粒子全体に占める第 1 粒子の比率が 50% である場合に、第 1 層 L 1 の第 1 比率 R a を 50% よりも高い値（例えば 70%）としても良い。また、負極活物質層に含まれる負極活物質粒子全体に占める第 2 粒子の比率が 50% である場合に、第 2 層 L 2 の第 2 比率 R b を 50% よりも高い値（例えば 75%）としても良い。

【 0 1 0 2 】

また、本変形形態では、第 1 層 L 1 及び第 2 層 L 2 の 2 層からなる負極活物質層 2 1 を有する負極板 2 0 を用いた電池 1 0 1 を示したが、例えば、3 層以上の複数の層で構成しても良い。なお、このような場合には、塗布工程で、後に塗布する活物質ペーストほど、自身に含む負極活物質粒子に占める第 2 粒子の比率が高いか等しく、かつ、第 1 粒子の比率が低いか等しい活物質ペーストを用いて、この活物質ペーストを負極集電板又は下層負極活物質層上に塗布すると良い。また、本変形形態の第 1 乾燥工程及び第 2 乾燥工程では、第 1 ペースト 2 1 P A 及び第 2 ペースト 2 1 P B をそれぞれ全乾燥させたが、途中の乾燥（第 1 乾燥工程）において、活物質ペーストを半乾燥としても良い。

10

【 0 1 0 3 】

（実施形態 2）

本実施形態 2 にかかる車両 3 0 0 は、前述した電池 1（又は電池 1 0 1）を複数含むバッテリーパック 3 1 0 を搭載したものである。具体的には、図 1 0 に示すように、車両 3 0 0 は、エンジン 3 4 0、フロントモータ 3 2 0 及びリアモータ 3 3 0 を併用して駆動するハイブリッド自動車である。この車両 3 0 0 は、車体 3 9 0、エンジン 3 4 0、これに取り付けられたフロントモータ 3 2 0、リアモータ 3 3 0、ケーブル 3 5 0、インバータ 3 6 0、及び、矩形箱形状のバッテリーパック 3 1 0 を有している。このうちバッテリーパック 3 1 0 は、前述した電池 1（又は電池 1 0 1）を複数収容してなる。

20

【 0 1 0 4 】

本実施形態 2 にかかる車両 3 0 0 は、低い内部抵抗と、低温のパルスサイクル試験後の高い容量維持率とを両立させた電池 1（又は電池 1 0 1）を搭載しているので、安定した電池性能を有する車両 3 0 0 とすることができる。

【 0 1 0 5 】

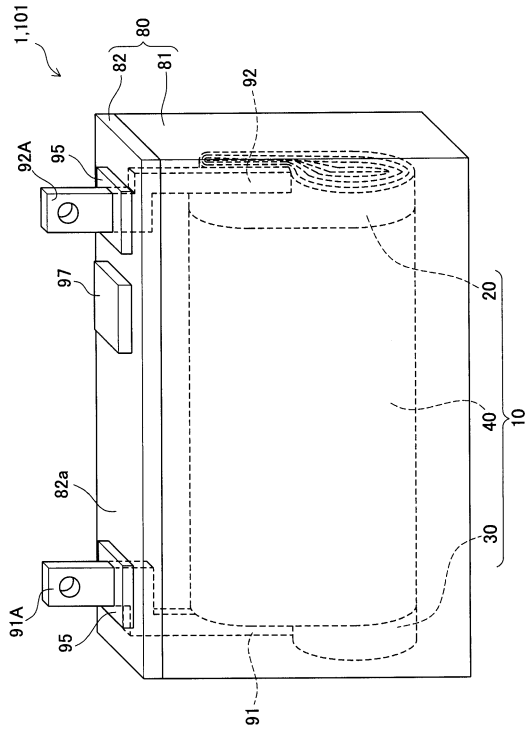
以上において、本発明を実施形態 1、2 及び変形形態に即して説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、適宜変更して適用できることは言うまでもない。

30

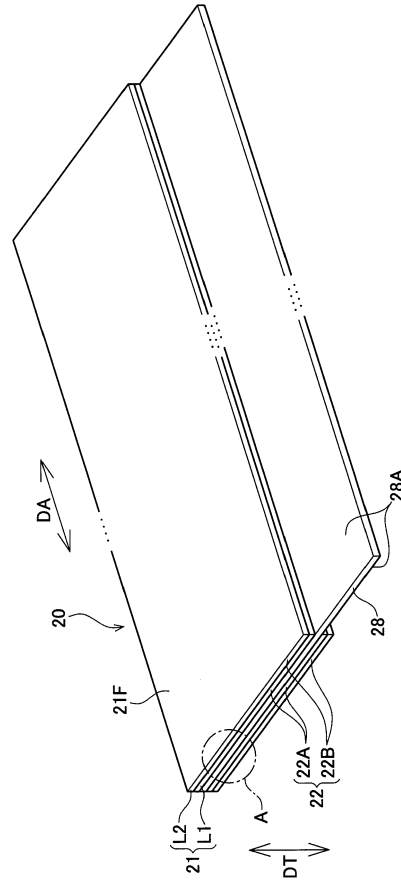
【 0 1 0 6 】

例えば、実施形態 1 等では、第 1 粒子 2 2 A に鱗片状黒鉛を用いたが、第 1 粒子に、例えば、鱗片状黒鉛以外の天然黒鉛（塊状黒鉛、土状黒鉛、等）や人造黒鉛を用いても良い。また第 2 粒子 2 2 B に低温焼成コークスを用いたが、第 2 粒子に、例えば、ハードカーボン（難黒鉛化性炭素）を用いても良い。

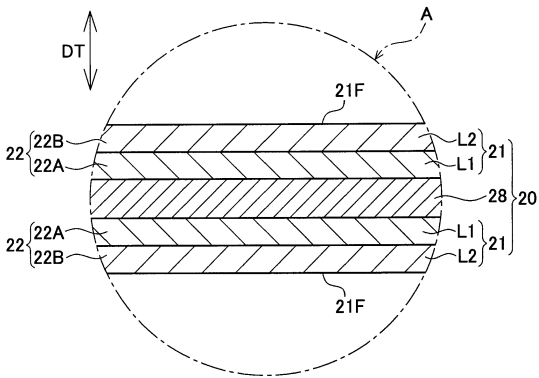
【図1】



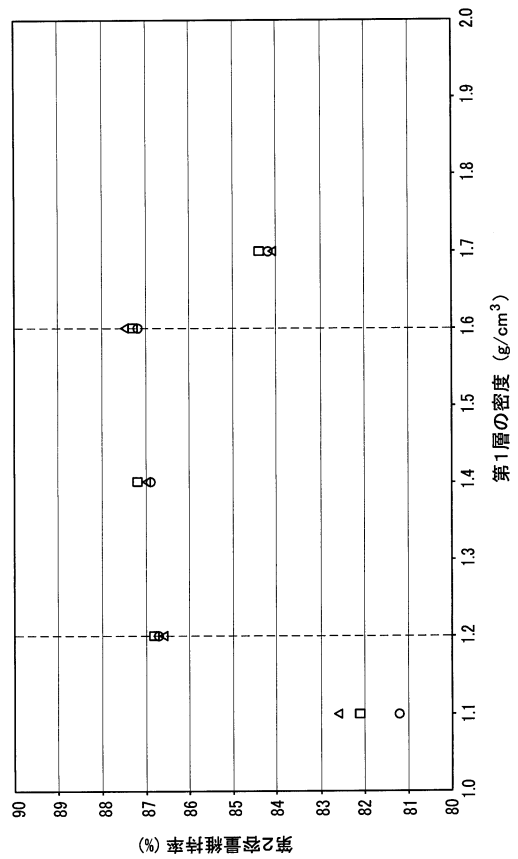
【図2】



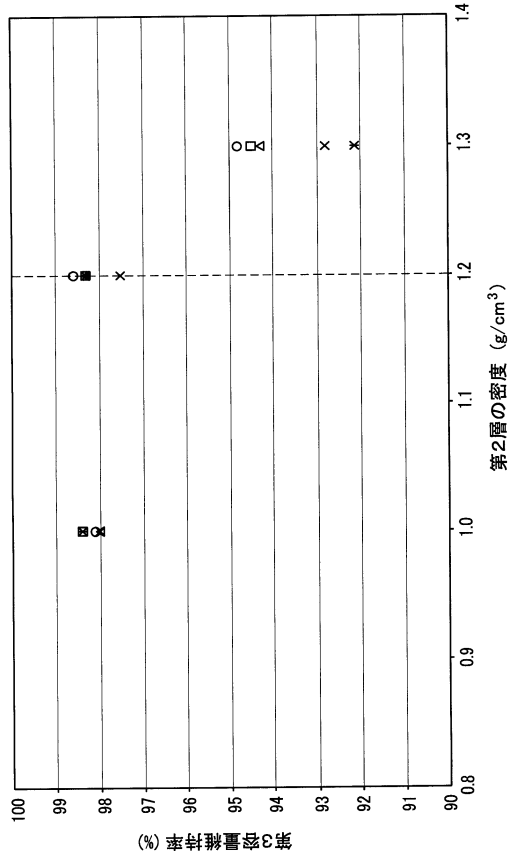
【図3】



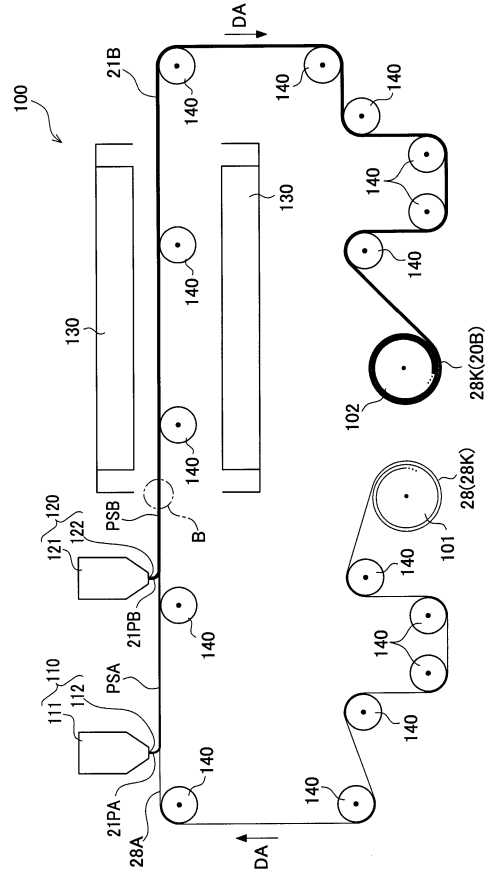
【図4】



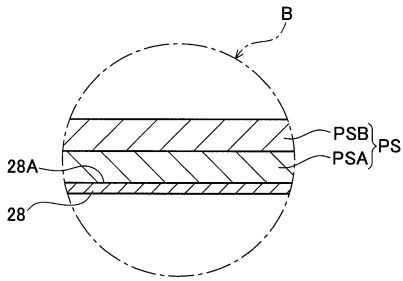
【 図 5 】



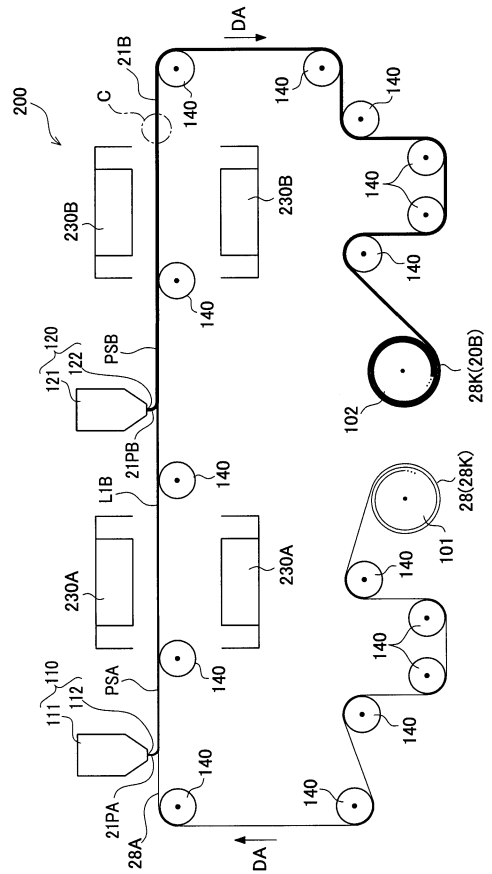
【 図 6 】



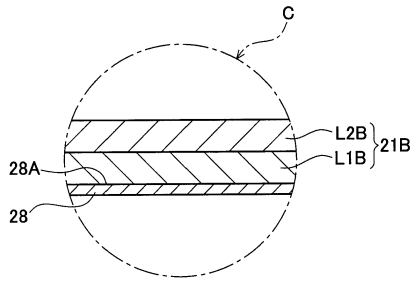
【 図 7 】



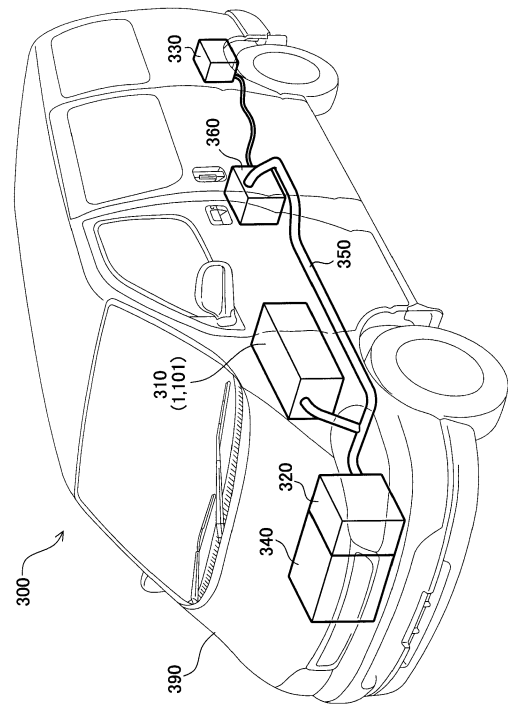
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2012-015051(JP,A)  
特開2010-267540(JP,A)  
特開2009-193924(JP,A)  
特開2008-059999(JP,A)  
特開平08-013867(JP,A)  
特開2005-071918(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62