

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4380201号  
(P4380201)

(45) 発行日 平成21年12月9日(2009.12.9)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

|                         |        |      |       |  |  |
|-------------------------|--------|------|-------|--|--|
| (51) Int. Cl.           | F 1    |      |       |  |  |
| HO 1 M 2/26 (2006.01)   | HO 1 M | 2/26 | A     |  |  |
| HO 1 M 2/34 (2006.01)   | HO 1 M | 2/34 | B     |  |  |
| HO 1 M 4/02 (2006.01)   | HO 1 M | 4/02 | 1 O 1 |  |  |
| HO 1 M 4/04 (2006.01)   | HO 1 M | 4/02 | 1 O 2 |  |  |
| HO 1 M 10/36 (2006.01)  | HO 1 M | 4/02 | 1 O 8 |  |  |
| 請求項の数 3 (全 12 頁) 最終頁に続く |        |      |       |  |  |

|           |                               |           |                           |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2003-105093 (P2003-105093)  | (73) 特許権者 | 000005821                 |
| (22) 出願日  | 平成15年4月9日(2003.4.9)           |           | パナソニック株式会社                |
| (65) 公開番号 | 特開2004-311282 (P2004-311282A) |           | 大阪府門真市大字門真1006番地          |
| (43) 公開日  | 平成16年11月4日(2004.11.4)         | (74) 代理人  | 100097445                 |
| 審査請求日     | 平成17年12月2日(2005.12.2)         |           | 弁理士 岩橋 文雄                 |
|           |                               | (74) 代理人  | 100109667                 |
|           |                               |           | 弁理士 内藤 浩樹                 |
|           |                               | (74) 代理人  | 100109151                 |
|           |                               |           | 弁理士 永野 大介                 |
|           |                               | (72) 発明者  | 小林 秀幸                     |
|           |                               |           | 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 |
|           |                               | (72) 発明者  | 大嶋 健一                     |
|           |                               |           | 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 |
| 最終頁に続く    |                               |           |                           |

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極板の正極リード位置が対向する負極の負極活物質層領域内に配設されるようにセパレータを介して絶縁した極板群と電解液を上部が開口している有底の電池ケースに収納し、開口部を密閉する非水電解液二次電池の製造方法において、前記正極リードを間欠塗着により塗着した正極活物質層終端部の正極活物質のリッチな部分を除去した無地部に溶接し、絶縁テープで前記リードを被覆することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項2】

前記正極活物質がリチウム含有コバルト酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項3】

前記塗着終端部を回転する軸付き円筒形ブラシにて除去することを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は充放電サイクルや高温保存特性に優れた非水電解液二次電池の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話、携帯情報端末等の携帯電子機器の性能は、搭載される半導体素子、電子回路だけでなく、充放電可能な二次電池の性能に大きく依存しており、搭載される二次電池の容量アップと共に、軽量・コンパクト化をも同時に実現することが望まれている。これらの要望に答える二次電池として、ニッケルカドミウム蓄電池の約2倍のエネルギー密度を有する、ニッケル水素蓄電池が開発され、次いで、これを上回るリチウム二次電池が開発され、主流になっている。

【0003】

このリチウム二次電池は、活物質（正極活物質または負極活物質）、導電剤、結着剤（バインダー）等を分散媒に混練分散したペースト状合剤を、集電体の片面もしくは両面に塗着、乾燥し、圧延して所定の厚みにしたものを、所定の形状に切断することにより作製された正極板と負極板とをセパレータを介して渦巻状に巻回や積層した極板群を円筒形、角形や扁平形の電池ケースに収納し、非水電解液を注液した後、かしめ封口やレザ-封口することによって構成されている。

10

【0004】

また、リチウム二次電池の正極板は、図6(a)、(b)に示すように正極板11の正極活物質無地部31に正極リード12の一端側が接続され、他端側が正極端子に接続されており、正極リード12には正極絶縁テープ32が貼着されている。

【0005】

このとき集電体の片面に間欠塗着、乾燥した後、その裏面にも間欠塗着、乾燥した後、圧延した場合、前記片面の塗着終端部35aには厚みが薄いダレ部が生じ、始端部35bには厚みが厚い突起部が生じ、その裏面の塗着終端部35cには厚みが薄いダレ部、始端部35dには厚みが厚い突起部が生じるが、35dはこの突起部を除去した場合を示す。

20

【0006】

従って、この始端部の突起部を除去することがあっても、終端部のダレ部を除去していなかった。

【0007】

負極板は、図4(a)、(b)に示すように負極板13の負極活物質無地部41に負極リード14の一端側が接続され、他端側が負極端子に接続されており、負極リード14には負極絶縁テープ42が貼着されている。正極板の場合と同様に、塗着終端部45aには厚みが薄いダレ部が生じ、始端部45bには厚みが厚い突起部が生じ、その裏面の塗着終端部45cには厚みが薄いダレ部、始端部45dには厚みが厚い突起部が生じるが、45dはこの突起部を除去した場合を示す。

30

【0008】

従って、この始端部の突起部を除去することがあっても、終端部のダレ部を除去していなかった。

【0009】

これらのリード端子に貼着される絶縁テープは、そのまま電池ケース内に収納されるため、非水電解液に溶出ししない基材および粘着剤を用いる必要があり、基材にポリイミドまたはポリオレフィンを主体とし、粘着剤がアクリル系粘着剤を用い、特定の有機系分散媒を用いる方法が開示されている（例えば、特許文献1、2参照）。

40

【0010】

しかしながら、これらの絶縁テープを極板群および負極リードに貼着した場合には問題がないが、正極リードに貼着した場合には、正極活物質、絶縁テープ、セパレータが接触する部分において、正極板と絶縁テープとの電位差が生じ、絶縁テープと正極活物質との反応により、正極活物質中に含まれるコバルトをはじめとする金属還元体が溶出して、セパレータに目詰まりを生じさせ、微小ショートによる電圧不良を発生させる。

【0011】

正極板と絶縁テープとの間に電位差が生じる理由は、リチウムイオンを放出する正極活物質領域に対向する負極活物質領域中に不可逆容量としてリチウム量が残存するのに対して、正極無地部領域に対向する負極活物質領域では存在しない為に、リチウムイオンを放出

50

する正極活物質領域に対向する負極活物質領域の方が対リチウム酸化還元電位で約 0.1 V 低くなるからである。

【0012】

正極活物質層終端部は、間欠塗着時にノズルを閉じて正極活物質の比重が重い為にダレが生じ、他の部分と比べて正極活物質の割合が相対的に高くなっている。

【0013】

さらに、電池の高容量化を図るために正極活物質の充填密度を増加させ、極板群の緊縛率を増加させた場合には、より密着した状態となる為より絶縁テープと正極活物質との反応が顕著となり、電池の高容量化や小型化の進展を阻害する課題となっていた。

【0014】

【特許文献1】

特開平7-142089号公報

【特許文献2】

特開平10-012277号公報

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の課題に鑑み、充放電サイクルや高温保存をしても、微小ショートによる電圧不良や電池容量の低下を引き起こさない非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための本発明は、正極板の正極リード位置が対向する負極の負極活物質層領域内に配設されるようにセパレータを介して絶縁した極板群と電解液を上部が開口している有底の電池ケースに収納し、開口部を密閉する非水電解液二次電池の製造方法において、前記正極リードを間欠塗着により塗着した正極活物質層終端部の正極活物質のリッチな部分を除去した無地部に溶接し、絶縁テープで前記リードを被覆することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法であり、前記正極活物質がリチウム含有コバルト酸化物である場合に、より効果を発揮することができる。また、前記塗着終端部を回転する軸付き円筒形ブラシにて除去するが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の好ましい実施の形態について図面を用いて説明する。

【0018】

図1は、円筒型リチウム二次電池の縦断面図である。

【0019】

上部が開口している有底の電池ケース18内に正極板11と負極板13とをセパレータ15を介して絶縁された状態で渦巻状に巻回された極板群が収容され、正極板11に接続された正極リード12の他端部が、電池ケース18の開口部をガスケット19を介して封口する封口板に接続され、負極板に接続された負極リード14の他端部が、電池ケース18の底部に接続されており、極板群上下部にはそれぞれ絶縁板16、17が配設されている。

【0020】

この正極板11は次のようにして作製する。まず、アルミニウム製の箔やラス加工やエッチング処理された厚み10 $\mu$ m~60 $\mu$ mの箔からなる集電体の片面に正極活物質と結着剤、必要に応じて導電剤、増粘剤を分散媒に混練分散させたペーストを間欠塗着、乾燥した後、その裏面にも間欠塗着、乾燥した後、圧延する。

【0021】

この圧延後の正極板11の平面図を図3(a)、断面図を図3(b)に示す。前記片面の塗着終端部34aには厚みが薄いダレ部が生じ、始端部34bには厚みが厚い突起部が生じ、その裏面の塗着終端部34cには厚みが薄いダレ部、始端部34dには厚みが厚い突

10

20

30

40

50

起部が生じるが、終端部 3 4 a、3 4 c は、間欠塗着時にノズルを閉じて正極活物質の比重が重い為にダレが生じ、他の部分と比べて正極活物質の割合が相対的に高くなっているため除去する必要がある。

【 0 0 2 2 】

また、始端部 3 4 b、3 4 d の厚みが厚い突起部は、正極活物質の割合が均一な為、除去する必要はないが、突起部が大きすぎると巻回したときに均一な巻き状態の極板群が得られないので、除去しても良い。

【 0 0 2 3 】

除去するには、回転する軸付き円筒形ブラシにて除去する方法が容易である。

【 0 0 2 4 】

このようにして形成した正極活物質無地部 3 1 に正極リード 1 2 の一端側を接続し、正極絶縁テープ 3 2 にて正極リード 1 2 を貼着すれば良いが、正極リード 1 2、正極活物質無地部 3 1 の位置ずれや、塗着始端部、終端部のバリや脱落等を考慮すると、正極リード、正極活物質無地部、塗着始端部、終端部を被覆するのが好ましい。

【 0 0 2 5 】

この正極活物質の割合が相対的に高くなっている終端部を除去することによって、正極活物質層の充填密度や極板群の緊縛率を増加させて電池の高容量化を図っても、微小ショートによる電圧不良や電池容量の低下を引き起こさないリチウム二次電池が得られる。

【 0 0 2 6 】

正極活物質としては、特に限定されるものではないが、例えば、リチウムイオンをゲストとして受け入れ得るリチウム含有遷移金属化合物が使用される。例えば、コバルト、マンガ、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムから選ばれる少なくとも一種の金属とリチウムとの複合金属酸化物、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiCrO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiVO}_2$  等が好ましい。

【 0 0 2 7 】

結着剤としては、分散媒に混練分散できるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、フッ素系結着材やアクリルゴム、変性アクリルゴム、スチレン - ブタジエンゴム (SBR)、アクリル系重合体、ビニル系重合体等を単独、或いは二種類以上の混合物または共重合体として用いることができる。フッ素系結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンの共重合体やポリテトラフルオロエチレン樹脂のディスパーションが好ましい。

【 0 0 2 8 】

必要に応じて導電剤、増粘剤を加えることができ、導電剤としてはアセチレンブラック、グラファイト、炭素繊維等を単独、或いは二種類以上の混合物が好ましく、増粘剤としてはエチレン - ビニルアルコール共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースなどが好ましい。

【 0 0 2 9 】

分散媒としては、結着剤が溶解可能な分散媒が適切で、有機系結着剤の場合は、N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルスルホルアミド、テトラメチル尿素、アセトン、メチルエチルケトン等の有機系分散媒を単独、またはこれらを混合した混合分散媒が好ましく、水系結着剤の場合は水や温水が好ましい。

【 0 0 3 0 】

ところで、本発明における活物質、結着剤、必要に応じて加える導電剤を分散媒に混練分散させてペースト状合剤を作製する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、プラネタリーミキサー、ホモミキサー、ピンミキサー、ニーダー、ホモジナイザー等を用いることができる。これらを単独、或いは組み合わせて使用することも可能である。

【 0 0 3 1 】

また、上記ペースト状合剤の混練分散時に、各種分散剤、界面活性剤、安定剤等を必要に応じて添加することも可能である。

10

20

30

40

50

## 【0032】

塗着乾燥は、特に限定されるものではなく、上記のように混練分散させたペースト状合剤を、例えば、スリットダイコーター、リバースロールコーター、リップコーター、ブレードコーター、ナイフコーター、グラビアコーター、ディップコーター等を用いて、容易に塗着することができ、自然乾燥に近い乾燥が好ましいが、生産性を考慮すると70 ~ 150 の温度で1時間 ~ 1分間乾燥させるのが好ましい。

## 【0033】

圧延は、ロールプレス機によって所定の厚みになるまで、線圧1000 ~ 2000 kg/cmで数回圧延を行うか、線圧を変えて圧延するのが好ましい。

## 【0034】

正極絶縁テープ32は、基材と粘着層から構成され、基材としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体(FEP)、四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合体(PFA)などのフッ素系の樹脂、粘着層としては、天然ゴム、イソプチルゴム、スチレンブタジエンゴムから選ばれた少なくとも一種からなる粘着層を挙げることができ、基材の厚みを20 μm ~ 60 μm、粘着剤の厚みを20 μm ~ 80 μmの範囲が好ましい。

## 【0035】

また、負極板13は次のようにして作製する。まず、銅製の箔、ラス加工を施した箔、またはエッチング処理された厚み10 μm ~ 50 μmの箔からなる集電体の片面に負極活物質と結着剤、必要に応じて導電助剤、増粘剤を分散媒に混練分散させたペーストを間欠塗着、乾燥した後、その裏面にも間欠塗着、乾燥した後、圧延する。

## 【0036】

この圧延後の負極板13の平面図を図3(c)、断面図を図3(d)に示す。正極板と同様に前記片面の塗着終端部44aには厚みが薄いダレ部が生じ、始端部44bには厚みが厚い突起部が生じ、その裏面の塗着終端部44cには厚みが薄いダレ部、始端部44dには厚みが厚い突起部が生じるが、負極板と絶縁テープとの電位差が生じることがないので、終端部の厚みが薄いダレ部を除去する必要はない。

## 【0037】

また、始端部44b、44dの厚みが厚い突起部は、その突起部が大きすぎると巻回したときに均一な巻き状態の極板群が得られないので、除去しても良い。

## 【0038】

除去するには、正極板と同様に回転する軸付き円筒形ブラシにて除去する方法が容易である。

## 【0039】

このようにして形成した負極活物質無地部41に負極リード14の一端側を接続し、負極絶縁テープ42にて負極リード14を貼着すればよいが、正極板と同様の理由で、負極リード、負極活物質無地部、塗着始端部、終端部を被覆するのが好ましい。

## 【0040】

負極活物質としては、特に限定されるものではないが、例えば、有機高分子化合物(フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等)を焼成することにより得られる炭素材料、コークスやピッチを焼成することにより得られる炭素材料、或いは人造グラファイト、天然グラファイト等を、その形状としては、球状、鱗片状、塊状のものを用いることができる。

## 【0041】

結着剤、必要に応じて添加できる増粘剤としては、正極板と同様の結着剤を用いることができる。

## 【0042】

セパレータ15としては、厚さ15 μm ~ 30 μmポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などの微多孔性ポリオレフィン系樹脂が好ましい。

このようにして得られた正極板11と負極板12とをセパレータ15を介して渦巻き状に

10

20

30

40

50

巻回して極板群を作製するには、極板フープに一定のテンションを維持しつつ正極リード12を溶接して取付け、絶縁テープ32を貼着した後、正極板11の正極リード12の位置が対向する負極板13の負極活物質層領域内に配設されるように渦巻状に巻回した電極群を、上部が開口している有底の電池ケース18内に収容する。

【0043】

さらに電池ケース18内には、非水電解液が注液され、続いて安全機構を設けた封口板20が絶縁ガスカート19を介して電池ケース18の開口部の周縁部を内方にかしめ加工することにより密閉されている。

【0044】

非水電解液としては、非水溶媒に電解質を溶解することにより、調整される。前記非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジクロロエタン、1,3-ジメトキシプロパン、4-メチル-2-ペンタノン、1,4-ジオキサソラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、スルホラン、3-メチル-スルホラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等を用いることができ、これらの非水溶媒は、単独或いは二種類以上の混合溶媒として、使用することができる。

【0045】

非水電解液に含まれる電解質としては、例えば、電子吸引性の強いリチウム塩を使用し、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等が挙げられる。これらの電解質は、一種類で使用しても良く、二種類以上組み合わせ使用しても良い。これらの電解質は、前記非水溶媒に対して0.5~1.5Mの濃度で溶解させることが好ましい。

【0046】

【実施例】

本発明を実施例および比較例を用いて、詳細に説明するが、これらは本発明を何ら限定するものではない。

【0047】

正極板11は次のようにして作製した。まず、正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ の粉末100質量部、導電剤としてアセチレンブラック5質量部、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の水性ディスパーション(固形分50質量%)を7質量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースの水溶液(固形分1質量%)を83質量部配合して、プラネタリーミキサーにより120分間混練分散させた正極ペーストを作製した。

【0048】

次に、この正極ペーストを厚さ20 $\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔上にスリットダイコーターを用いて片面に塗着し、120分で10分間乾燥した後、裏面も同様にして塗着、乾燥させた後、厚さが130 $\mu\text{m}$ になるように、線圧1000kg/cmで2回圧延した。

【0049】

この圧延した正極板は、図3(a)、(b)に示すように、前記片面の塗着終端部34aには厚みが薄いダレ部が生じ、始端部34bには厚みが厚い突起部が生じ、その裏面の塗着終端部34cには厚みが薄いダレ部、始端部34dには厚みが厚い突起部が生じた。終端部34a、34cは、間欠塗着時にノズルを閉じて正極活物質の比重が重い為にダレが生じ、他の部分と比べて正極活物質の割合が相対的に高くなっているため、これらの終端部から5mmの幅で、回転する軸付き円筒形ブラシにて除去することによって、図2(b)に示すように、正極活物質の割合が相対的に高くなっている部分を除去した終端部33a、33cを形成した。

【0050】

10

20

30

40

50

また、前記始端部 3 4 b、3 4 d は突起が大きかったので、始端部から 4 mm の幅で回転する軸付き円筒形ブラシにて除去することによって、図 2 ( b ) に示すように、突起部を除去した始端部 3 3 b、3 3 d を形成した。

【 0 0 5 1 】

このようにして形成した正極活物質無地部 3 1 にアルミニウム製で幅 4 . 5 mm、長さ 6 7 mm の正極リード 1 2 の一端側をスポット溶接して取付け、正極リード 1 2 には正極絶縁テープ 3 2 を貼着した。

【 0 0 5 2 】

なお、正極絶縁テープ 3 2 には、基材が P T F E からなるフッ素樹脂製で厚みが 3 0  $\mu$  m、粘着剤がスチレンブタジエンゴム ( S B R ) 製で厚みが 3 0  $\mu$  m で、寸法が幅 5 . 5 m m、長さ 7 0 m m のものを用い、前記片面の正極リード 1 2、終端部 3 3 a、始端部 3 3 b 及び裏面の終端部 3 3 c、始端部 3 3 d を被覆するように貼着した。

10

【 0 0 5 3 】

また、負極板 1 3 は次のようにして作製した。まず、負極活物質としてリチウムを吸蔵、放出可能な鱗片状黒鉛を 1 0 0 質量部、結着剤としてスチレンブタジエンゴム ( S B R ) の水性デイスパージョン ( 固形分 4 8 % ) を 8 質量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースの水溶液 ( 固形分 1 質量 % ) を 8 0 質量部配合し、分散媒として水を加え、プラネタリーミキサーにより 9 0 分間混練分散させた負極ペーストを作製した。

【 0 0 5 4 】

次に、この負極ペーストを、厚さ 1 4  $\mu$  m の帯状の銅箔上にスリットダイコーターを用いて片面に塗着し、1 2 0 で 1 0 分間乾燥した後、裏面も同様に塗着、乾燥させた後、厚さが 1 8 0  $\mu$  m になるように線圧 1 1 0 K g / c m で 3 回圧延した。

20

【 0 0 5 5 】

この圧延した負極板は、図 3 ( c )、( d ) に示すように、前記片面の塗着終端部 4 4 a には厚みが薄いダレ部が生じ、始端部 4 4 b には厚みが厚い突起部が生じ、その裏面の塗着終端部 4 4 c には厚みが薄いダレ部、始端部 4 4 d には厚みが厚い突起部が生じたが、負極板と絶縁テープとの電位差が生じることがないが、前記始端部 4 4 b、4 4 d は突起が大きかったので、正極板と同様に、始端部から 4 mm の幅で回転する軸付き円筒形ブラシにて除去することによって、図 2 ( d ) に示すように、突起部を除去した始端部 4 3 b、4 3 d を形成した。

30

【 0 0 5 6 】

この無地部 1 2 にニッケル製で幅 4 . 0 m m、長さ 5 3 m m の負極リードをスポット溶接して取付け、さらに基材が P T F E からなるフッ素樹脂で厚みが 3 0  $\mu$  m、粘着剤がイソブチルゴムで厚みが 3 0  $\mu$  m で、顔料が平均粒径 3 . 0  $\mu$  m の二酸化チタン粉からなり、寸法が幅 5 . 0 m m、長さ 6 2 m m の負極粘着テープ 1 6 を、前記負極リード 4 を被覆し、負極活物質層と接触しないように貼着した。

【 0 0 5 7 】

このようにして形成した負極活物質無地部 4 1 にニッケル製で幅 4 . 0 m m、長さ 3 8 . 0 m m の負極リード 1 4 の一端側をスポット溶接して取付け、負極リード 1 4 には負極絶縁テープ 4 2 を貼着した。

40

【 0 0 5 8 】

なお、負極絶縁テープ 4 2 には、基材が P T F E からなるフッ素樹脂製で厚みが 2 0  $\mu$  m、粘着剤がイソブチルゴム製で厚みが 2 5  $\mu$  m で、寸法が幅 5 . 5 m m、長さ 3 4 . 0 m m のものを用い、前記片面の負極リード 1 4、終端部 4 3 a、始端部 4 3 b 及び裏面の終端部 4 3 c、始端部 4 3 d を被覆するように貼着した。

【 0 0 5 9 】

このようにして作製した正極板 1 1 と負極板 1 3 とを厚さ 2 5  $\mu$  m の微多孔性のポリエチレン樹脂製のセパレータ 1 5 を介して絶縁され、正極板 1 1 の正極リード 1 2 の位置が対向する負極板 1 3 の負極活物質層領域内に配設されるように渦巻状に巻回されている極板群の巻き終端部を正極板 1 1 で用いた正極粘着テープ 3 2 にて群固定した後、図 1 に示す

50

ような上部が開口している有底の電池ケース 18 内に収容し、正極板 11 に接続された正極リード 12 の他端部を封口板 20 に接続し、負極板 13 に接続された負極リード 14 の他端部を、電池ケース 18 の底部に接続した。

【0060】

この極板群の上下それぞれに上部絶縁板 16、下部絶縁板 17 を配した。

【0061】

さらに、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートの混合溶媒中に、電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を 1.3 モル溶かした電解液を所定量注射液した後、ポリプロピレン樹脂製のガスケット 19 を介して電池ケース 18 を封口板 20 で密封して、18650 サイズで電池容量が 2000 mAh の電池を作製し、実施例 1 の電池とした。

10

【0062】

(実施例 2)

負極板は、図 4 (a)、(b) に示すように、突起部の大きかった塗着始端部 45 d のみを除去した以外は、実施例 1 と同様にして、18650 サイズで電池容量が 2000 mAh の電池を作製し、実施例 2 の電池とした。

【0063】

(実施例 3)

正極板は、図 5 (a)、(b) に示すように、絶縁テープ 36 の幅を正極活物質無地部の幅より 0.5 mm 短い長さのものを用いた以外は実施例 1 と同様にして、18650 サイズで電池容量が 2000 mAh の電池を作製し、実施例 2 の電池とした。

20

【0064】

(比較例 1)

正極板は、図 6 (a)、(b) に示すように、終端部 35 a、35 c の正極活物質が相対的に多い部分を除去した無地部としなかった以外は実施例 1 と同様にして、18650 サイズで電池容量が 2000 mAh の電池を作製し、比較例 1 の電池とした。

【0065】

このようにして作製した実施例 1 ~ 実施例 3、比較例 1 の電池について、充放電サイクル試験と高温保存試験を各 20 のサンプルを用意して実施した。

【0066】

30

充放電サイクル試験は、充電は 4.2 V で 2 時間の定電流 - 定電圧充電を行った。電池電圧が 4.2 V に達するまでは 2000 mA (1 It A) の定電流充電を行い、その後、電流値が減衰して 100 mA (0.05 It A) になるまで充電した後、2000 mA の定電流で 3.0 V の放電終止電圧まで放電する充放電サイクルを 20 の環境下で、500 サイクル繰り返し、3 サイクル目を 100% とした場合の 500 サイクル目の容量維持率を求めた平均値の結果を表 1 に示す。

【0067】

高温保存特性はこの充放電サイクルを 3 サイクル繰り返しした後、前記充電条件で充電状態にし、80 の環境下で 72 時間放置後、20 に冷却し、前記と同様の充放電条件で 3 サイクル繰り返しした。この 80 保存前と保存後の容量比を高温保存後の容量回復率として求めた平均値の結果を表 1 に示す。

40

【0068】

【表 1】



|       | 充放電サイクル試験<br>20℃、500サイクル後の<br>容量保持率 (%) | 高温保存試験<br>80℃、72時間後の容量<br>回復率 (%) |
|-------|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| 実施例 1 | 83.2%                                   | 97.4%                             |
| 実施例 2 | 81.5%                                   | 96.8%                             |
| 実施例 3 | 81.2%                                   | 96.5%                             |
| 比較例 1 | 75.2%                                   | 82.9%                             |

## 【0069】

10

表1から明らかなように、正極リードを間欠塗着により塗着した正極活物質層終端部の正極活物質のリッチな部分を除去した無地部に溶接し、絶縁テープで前記リードを被覆することによって、正極活物質の割合が相対的に高くなっている終端部を除去することができ、充放電サイクルや高温保存をしても、微小ショートによる電圧不良や電池容量の低下を引き起こさない非水電解液二次電池が得られることがわかった。

## 【0070】

また、実施例1と実施例2の比較から、実施例1の場合、負極板の始端部の突起部を除去することによって、極板群の巻き状態が良いので、充放電サイクル特性が僅かに良くなることがわかり、実施例1と実施例3の比較から、絶縁テープで塗着終端部および始端部を被覆しなかった実施例3の場合、塗着終端部および始端部からの活物質の脱落により、充放電サイクル特性が僅かに悪くなったと思われる。

20

## 【0071】

## 【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、充放電サイクルや高温保存特性に優れた非水電解液二次電池の製造方法を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係る円筒型リチウム二次電池の縦断面図

【図2】(a)本発明の実施形態に係る正極板の平面図

(b)本発明の実施形態に係る正極板の断面図

(c)本発明の実施形態に係る負極板の平面図

30

(d)本発明の実施形態に係る負極板の断面図

【図3】(a)本発明の実施形態に係る圧延後正極板の平面図

(b)本発明の実施形態に係る圧延後正極板の断面図

(c)本発明の実施形態に係る圧延後負極板の平面図

(d)本発明の実施形態に係る圧延後負極板の断面図

【図4】(a)本発明の実施形態に係る別の負極板の平面図

(b)本発明の実施形態に係る別の負極板の断面図

【図5】(a)本発明の実施形態に係る別の正極板の平面図

(b)本発明の実施形態に係る別の正極板の断面図

【図6】(a)従来例に係る正極板の平面図

40

(b)従来例に係る正極板の断面図

## 【符号の説明】

11 正極板

12 正極リード

13 負極板

14 負極リード

15 セパレータ

16 上部絶縁板

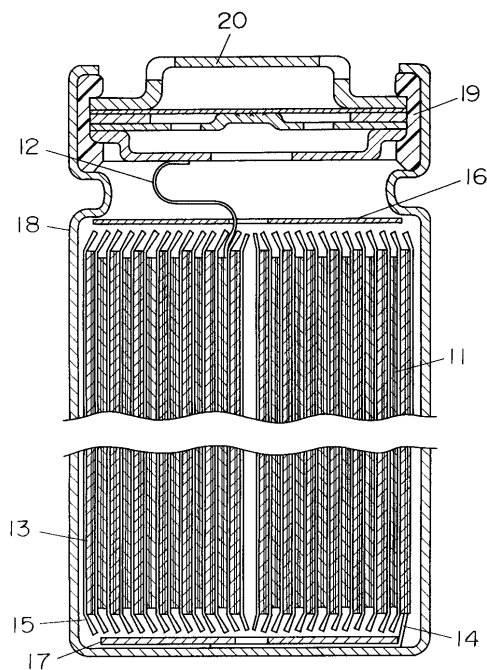
17 下部絶縁板

18 電池ケース

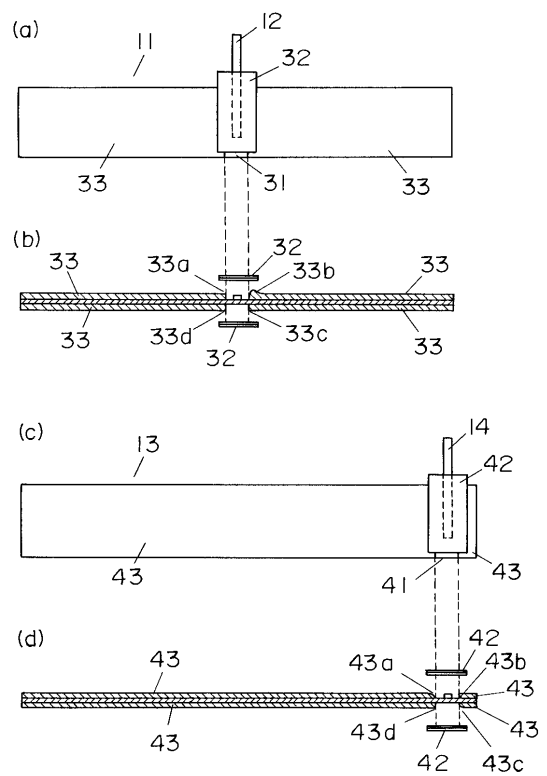
50

- 19 絶縁ガスカート
- 20 封口板
- 31 正極活物質無地部
- 32、36 正極絶縁テープ
- 33、34 正極活物質層
- 33 a、34 a 正極活物質片面塗着終端部
- 33 b、34 b 正極活物質片面塗着始端部
- 33 c、34 c 正極活物質裏面塗着終端部
- 33 d、34 d 正極活物質裏面塗着始端部
- 41 負極活物質無地部
- 42 負極絶縁テープ
- 43 a、44 a 負極活物質片面塗着終端部
- 43 b、44 b 負極活物質片面塗着始端部
- 43 c、44 c 負極活物質裏面塗着終端部
- 43 d、44 d 負極活物質裏面塗着始端部

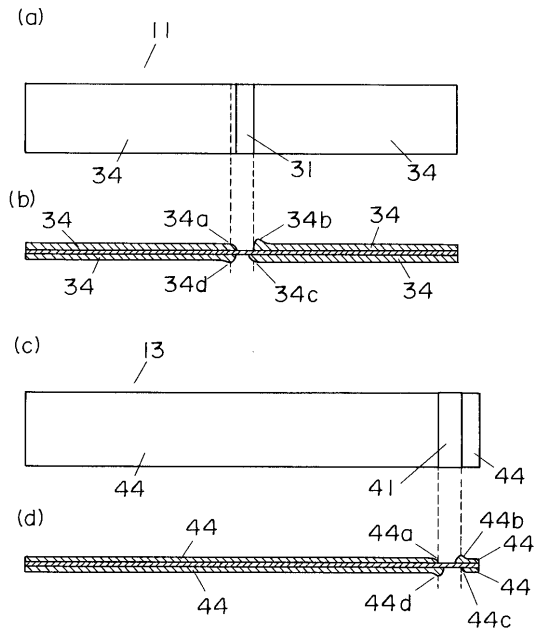
【図1】



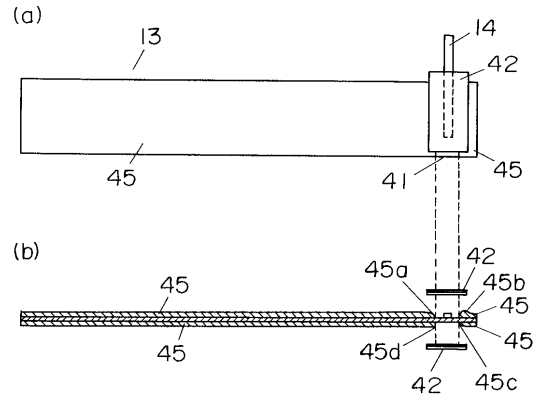
【図2】



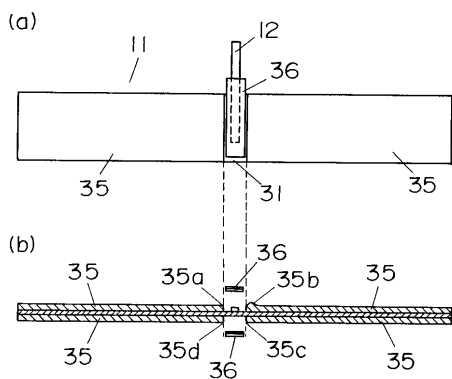
【図3】



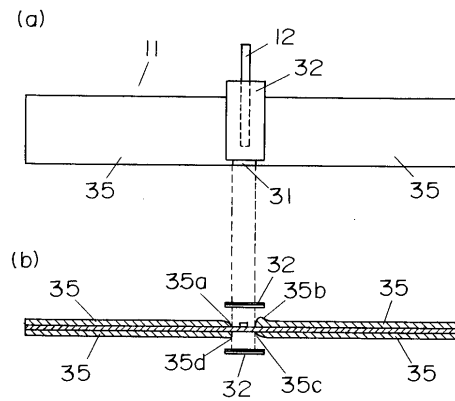
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

|         |       |       |
|---------|-------|-------|
| H 0 1 M | 4/02  | 1 0 9 |
| H 0 1 M | 10/00 | 1 1 1 |
| H 0 1 M | 10/00 | 1 0 2 |

審査官 近野 光知

(56)参考文献 特開2003-068271(JP,A)

特開2001-283896(JP,A)

特開2002-134102(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/26

H01M 2/34

H01M 4/02

H01M 4/04