

(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2009-252349  
(P2009-252349A)

(43) 公開日 平成21年10月29日 (2009. 10. 29)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M 4/02 1 O 8	5 H O 5 O
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	
	HO 1 M 4/02 1 O 2	
	HO 1 M 4/02 1 O 4	
	HO 1 M 4/02 1 O 9	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-94670 (P2008-94670)  
(22) 出願日 平成20年4月1日 (2008. 4. 1)

(71) 出願人 000005821  
パナソニック株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(74) 代理人 100097445  
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 須納瀬 忍  
大阪府守口市松下町1番1号 パナソニック  
クバッテリーエレクトロード株式会社内  
(72) 発明者 橋本 達也  
大阪府守口市松下町1番1号 パナソニック  
クバッテリーエレクトロード株式会社内  
最終頁に続く

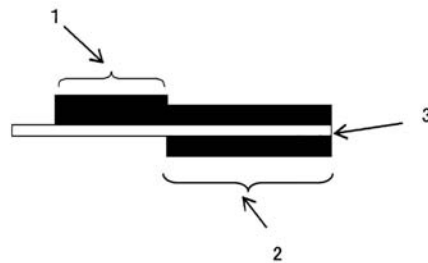
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用電極板とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 集電体上に形成された活物質層の剥がれや、極板巻回時における極板切れを抑制して、優れた生産性を有する非水電解液二次電池用電極板の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 電池最外周部分の極板の片面の活物質層の一部を除去して、集電体を介したその反対側の塗布された活物質層の厚みを、他の内周部分の極板の塗布された活物質層の厚みより大きくすることにより、最外周部分の極板の活物質層の合剤充填密度が、内周部分の活物質層の合剤充填密度よりも高くすることで、優れた非水電解液二次電池用電極板の製造方法を提供することができる。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電池最外周部分の極板の片面の活物質層の一部を除去して、集電体を介したその反対側の活物質層の合剤充填密度を他の内周部分の極板の活物質層の合剤充填密度より大きくしたことを特徴とする非水電解液二次電池用電極板の製造方法。

## 【請求項 2】

電池最外周部分の極板の片面の活物質層の一部を除去して、集電体を介したその反対側の活物質層の合剤充填密度  $M$  とし、他の内周部分の極板の活物質層の合剤充填密度  $N$  とするとき、 $N$  と  $M$  の比が  $0.7 < N/M < 1.0$  である、請求項 1 記載の非水電解液二次電池用電極板の製造方法。

10

## 【請求項 3】

リチウム含有複合酸化物を正極活物質とし、炭素質材料を負極活物質とする、請求項 1、2 のいずれか記載の構成を適用した非水電解液二次電池用電極板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水電解液二次電池用電極板の製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでいる。現在、これら電子機器の駆動用電源としての役割を、ニッケル - カドミウム電池、ニッケル - 水素電池あるいは密閉型小型鉛蓄電池が担っているが、ポータブル化、コードレス化が進展し、定着するに従い、駆動用電源となる二次電池の高エネルギー密度化、小型軽量化の要望が強くなっている。

20

## 【0003】

また、小型のパソコン、通信機器などに代表されるような機器の急速な市場の拡大により高率充放電が可能な非水電解液二次電池も同時に要望されている。

## 【0004】

このような非水電解液二次電池に対応を図るため、例えば正極板と負極板をセパレータを間に介在して巻回したスパイラル構造とすることにより、電極面積をできるだけ大きくする工夫がなされ実用化されている。

30

## 【0005】

例えば前記非水電解液二次電池のスパイラル状に巻いた正極板の最外周および最内周に相当する部分で、かつ正極板と対向しない部分の正極板の集電体表面を露出することにより有効電極面積を大きくして電池性能を向上させている（例えば特許文献 1 参照）。

## 【特許文献 1】特開 2000 - 195556 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、このような非水電解液二次電池を実用化するためには、極板製造工程において塗布、乾燥させた極板を、次工程である圧延工程にて高密度に圧延する必要がある。

40

## 【0007】

圧延方法については、ある一定の隙間を電極が通過する定寸圧延方法、または、一定の圧力下を電極が通過する定圧圧延方法がある。しかし、どちらの方法においても、集電体の片面にしか活物質層が形成されていない片面活物質層部分は、集電体の両面に活物質層が形成された両面活物質部分に対し、集電体の片面にしか活物質層が形成されていないため、両面活物質層部分より極板の厚みが小さくなる。

## 【0008】

そのため塗布、乾燥させた極板を所定の密度に圧延する際に、片面活物質層部分にかか

50

る圧力が、両面活物質層部分にかかる圧力より小さくなり、圧延時、片面活物質層部分が十分に圧延されないと言った課題がある。

【0009】

さらに、片面活物質層部分は集電体との密着性が十分でないこともあり、その結果、集電体から活物質層が脱落するといった課題もあった。

【0010】

前記片面活物質層部分の活物質層の脱落を防ぐために、片面活物質層部分について所定の密度にしようとする、両面活物質層部分に過剰な圧力が付与されることとなり、同時に集電体へも過剰な負荷が付与されることになる。このことにより集電体の強度低下による極板の破断が生じ易く、巻回工程における極板の巻回作業が困難になり、巻回速度を上げることができず生産性が著しく低下する。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するため本発明は、正極板と負極板とをセパレータを介してスパイラル状に巻回して構成した電池において、電池最外周部分の極板の片面の活物質層の一部を除去して、集電体を介したその反対側の塗布された活物質層の厚みを、他の内周部分の極板の塗布された活物質層の厚みより大きくすることにより、最外周部分の極板の活物質層の合剤充填密度が、内周部分の活物質層の合剤充填密度よりも高くすることとしたものである。

【0012】

ここで、片面活物質部分の合剤充填密度をM、両面活物質層部分の合剤充填密度をNとしたとき、活物質密度の比が0.7以下であるならば、片面活物質層部分の厚みが両面活物質部分の厚みに対し大きくなり、圧延時に片面活物質部分にかかる圧力が大きくなり片面活物質層部分の破断が生じる。

20

【0013】

また、活物質密度の比が1.0以上であれば、片面活物質層部分の厚みに対し両面活物質層部分の厚みが大きくなり、圧延時に片面活物質層部分にかかる圧力が小さくなり片面活物質層部分が十分に圧延されず、片面活物質層部分の剥がれが生じる。

【0014】

以上のことから活物質密度の比は、 $0.7 < N / M < 1.0$ であるのが好ましい。

30

【0015】

活物質密度を変化させる際、圧延機は定寸でプレスを行うため、圧延機で厚みを間欠的に変化させ、活物質密度を所定の密度にすることは難しい。また定圧プレスにおいても、片面部分を所定の密度にすると両面塗工部の密度が過剰になるため、片面部両面部について同時に所定の密度にすることは難しい。

【0016】

そのため、活物質塗布時に片面活物質部分の厚みと、両面活物質部分の厚みを変化させ、それを圧延機で定寸プレスを行うことにより、所定の活物質密度比を求める。

【発明の効果】

【0017】

セパレータを介してスパイラル状に巻回して構成された非水電解液二次電池であって、電池最外周部分の極板の片面の活物質層の一部を除去して、集電体を介したその反対側の合剤充填密度をMとし、他の内周部分の極板の活物質層の合剤充填密度をNとしたとき、合剤充填密度Mの活物質層塗布時の厚みを合剤充填密度Nの活物質層塗布時の厚みより大きくすることにより、極板の片面活物質層の合剤充填密度Mと、極板の両面活物質層の合剤充填密度Nとの比が $0.7 < N / M < 1.0$ であるとき、片面活物質層部分の厚みが両面活物質層部分の厚みより大きくなり、圧延時片面活物質部分にかかる圧力が大きくなり密着性が向上する。

40

【0018】

その結果、活物質層の集電体からの剥がれが抑制され、また、極板巻回時に両面活物質

50

層部分の破断や、片面活物質層部分の集電体からの脱落がなくなり、生産性が飛躍的に向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明を実施するための最良の形態について図面を参照しながら説明する。

【実施例1】

【0020】

本発明は、以下の実施例に限定されない。

【0021】

本発明では、正極板と負極板とがセパレータを介してスパイラル状に巻回して構成した電池において、電池最外周部分の極板の片面の活物質層の一部を除去し、集電体を介したその反対側の塗料塗布後乾燥させた活物質層の合剤充填密度をMとし、他の内周部分の極板の塗料塗布後乾燥させた活物質層の合剤充填密度Nとしたとき、合剤充填密度Mと合剤充填密度Nとの比が $0.7 < N/M < 1.0$ とすることにより、塗料塗布後の片面活物質層部分の厚みが塗料塗布後の両面活物質層の厚みより大きくなり、圧延時、片面活物質部分にかかる圧力が大きくなり密着性がある。電池巻回時の極板の破断や、活物質層の集電体からの脱落がなくなり、生産性を向上させることができる。

10

【0022】

活物質密度の比が0.7以下であるならば、片面活物質層部分の厚みが両面活物質部分の厚みに対し大きくなり、圧延時に片面活物質部分にかかる圧力が大きくなり、片面活物質層部分の破断が生じる。

20

【0023】

また、活物質密度の比が1.0以上であれば、片面活物質層部分の厚みに対し両面活物質層部分の厚みが大きくなり、圧延時に片面活物質層部分にかかる圧力が小さくなり、片面活物質層部分が十分に圧延されず、片面活物質層部分の剥がれが生じる

図1は、本発明の正極用電極板の正極活物質形成構造を説明する断面図である。図2は、本発明の形成された正極活物質層を圧延した正極用電極板を説明する断面図である。

【0024】

正極は、帯状のアルミニウム箔からなる正極集電体に、正極塗料を塗布装置によって塗布、乾燥させ、正極活物質層を正極集電体の片面に形成した後に、正極集電体の反対側の所定の部分に、同様に正極塗料を塗布し、集電体の両面に正極活物質が存在する部分と、集電体の片面のみに正極活物質が存在する部分と、集電体のみで集電体の両面とも正極活物質が存在しない部分を形成した正極を作製する。

30

【0025】

その後、図1の様に、集電体の片面のみに存在する正極活物質層部分に、正極塗料を塗布装置によって重ね塗りし乾燥させて厚くする。

【0026】

正極活物質層部分の密度を変える方法は、公知のいずれの方法を適用してもよい。正極活物質部分の密度を変える方法を、以下に例示する。

【0027】

正極活物質部分を重ね塗りする方法としては、例えば、厚みの均一な電極に、ストライプ塗布や、スクリーン印刷する方法、送液ポンプの押し出し流量を多くする方法などが挙げられる。

40

【0028】

図1の様に集電体の片面のみに存在する正極活物質層部分に、正極塗料を塗布装置によって重ね塗りし、乾燥させて厚くした極板を両面から、圧延ローラーによりロールプレスを行う。このとき、図2に示すように、集電体の片面活物質層の厚みが大きくなっているため、重ね塗りしない場合に比べ、片面活物質層にかかる圧力が大きくなり、片面活物質層がより均一に圧延される。

【0029】

50

## (実施例 1)

帯状のアルミニウム箔からなる正極集電体 4 に、活物質である日亜化学製の  $\text{LiCoO}_2$  の粉末 100 重量部に、デンカブラック 5 重量部を混合し、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等の結着剤バインダーを 4 重量部入れたものを増粘材として、これを三菱化学製の N-メチル-2-ピロリドンの溶剤を 7 重量部で希釈して分散混合し、調製した正極塗料を塗布装置を用い、乾燥温度 200 で毎分 15 m の速度で塗料の塗布を行い、活物質層重量を  $200 \text{ g/cm}^2$  として、表面に 60 cm 塗布を行った後、10 cm 塗布をやめる。これを繰り返し行い、集電体上に活物質が存在する部分と、集電体だけの部分が間欠的に存在する極板を製作する。

## 【0030】

裏面の塗料塗布は表面と同じく、乾燥温度 200 で、毎分 15 m の速度で両面塗布部の活物質層重量が  $400 \text{ g/cm}^2$  になるよう 50 cm 塗布を行った後、20 cm 塗布をやめる。片面塗布部 1 に再度、塗布装置を用い乾燥温度 200 で毎分 15 m の速度で正極塗料を活物質層重量  $120 \text{ g/cm}^2$  塗布を行った。

## 【0031】

得られた塗工済極板について、その後両面塗布部分の活物質層密度が  $4.0 \text{ g/cc}$ 、片面塗布部分の活物質層密度が  $5.7 \text{ g/cc}$  になるようにロールプレス機にて圧延し、所定の寸法に切断して、シート状の正極板を製作した。これを実施例 1 の極板とした。

## 【0032】

## (実施例 2)

次に、両面塗布部 2 の活物質密度は同じで片面塗布部 1 の塗布量を変化させた後、圧延することで、片面塗布部 1 の活物質密度が  $5.0 \text{ g/cc}$  になるように変化させた正極板を作成しこれを実施例 2 の正極板とした。

## 【0033】

## (実施例 3)

また、両面塗布部 2 の活物質密度は同じで片面塗布部 1 の塗布量を変化させた後、圧延することで、片面塗布部 1 の活物質密度が  $4.4 \text{ g/cc}$  になるように変化させた正極板を作成しこれを実施例 3 の正極板とした。

## 【0034】

## (実施例 4)

さらに、両面塗布部 2 の活物質密度は同じで片面塗布部 1 の塗布量を変化させた後、圧延することで、片面塗布部 1 の活物質密度が  $4.0 \text{ g/cc}$  になるように変化させた正極板を作成しこれを実施例 4 の正極板とした。

## 【0035】

## (比較例 1)

両面塗布部 2 の活物質密度は同じで片面塗布部 1 の塗布量を変化させずに圧延することで、片面塗布部 1 の活物質密度が  $2.0 \text{ g/cc}$  になるように変化させた正極板を作成しこれを比較例 1 の正極板とした。

## 【0036】

## (比較例 2)

両面塗布部 2 の活物質密度は同じで片面塗布部 1 の塗布量を変化させた後、圧延することで、片面塗布部 1 の活物質密度が  $6.5 \text{ g/cc}$  になるように変化させた正極板を作成しこれを比較例 2 の正極板とした。

## 【0037】

## (比較例 3)

両面塗布部 2 の活物質密度は同じで片面塗布部 1 の塗布量を変化させた後、圧延することで、片面塗布部 1 の活物質密度が  $8.0 \text{ g/cc}$  になるように変化させた正極板を作成しこれを比較例 3 の正極板とした。

## 【0038】

このようにして得られた実施例 1 ~ 4 の正極板、比較例 1 ~ 2 の正極板について、折り

10

20

30

40

50

曲げ試験を行った。

【 0 0 3 9 】

折り曲げ試験の方法は以下の通りである。

【 0 0 4 0 】

試験には幅 3 0 m m × 長さ 1 0 0 m m の正極板片面塗布部を用いた。正極板片面塗布部の幅方向に沿って、直径 2 m m の丸棒を配置させた。正極板片面塗布部の長さ方向に 1 0 0 回折り曲げを繰り返した。その後、丸棒に接触させた正極板片面塗布部の幅方向に発生したクラックの長さを目視で観察した。

クラック率を以下の式から算出した。

クラック率 [ % ] = ( クラックの入った長さ [ m m ] ÷ 極板全幅の長さ [ m m ] ) × 1 0 0

10

比較例 3 の正極板はロールプレス機での圧延時、片面活物質部に活物質層の破断が生じ折り曲げ試験を実施することができなかった。

折り曲げ試験結果について表 1 に示した。

【 0 0 4 1 】

【 表 1 】

	両面塗布部分の 活物質密度N g / c c	片面塗布部の活 物質密度M g / c c	活物質 密度比 N / M	クラック率 %
実施例 1	4	5. 7	0. 7	0
実施例 2	4	5	0. 8	0
実施例 3	4	4. 4	0. 9	0
実施例 4	4	4	1	0
比較例 1	4	2	2	6 2
比較例 2	4	6. 5	0. 6	8 4
比較例 3	4	8	0. 5	片面塗布部破断

20

【 0 0 4 2 】

表 1 の比較例 1 の結果より、両面塗布部の活物質密度と片面塗布部の活物質密度比を 1 . 0 以上にすると、片面塗布部の片面活物質層部分の厚みに対し、両面活物質層部分の厚みが大きくなり、圧延時に片面活物質層部分にかかる圧力が小さくなり、片面活物質層部分が十分に圧延されず、片面活物質層の剥がれが生じる。

30

【 0 0 4 3 】

比較例 2 ~ 3 の結果より、活物質密度比を 0 . 7 以下にすると、片面活物質層部分の厚みが両面活物質部分の厚みに対し大きくなり、圧延時に片面活物質部分にかかる圧力が大きくなり、片面活物質層部分のクラック率が増え破断が生じる。

【 0 0 4 4 】

実施例 1 ~ 4 の結果により、両面塗布部の活物質密度 N と片面塗布部の活物質密度 M の比を、 0 . 7 < N / M < 1 . 0 にすると、片面塗布部の活物質層の剥がれや破断がなくなる。

40

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 5 】

本発明に係る非水電解液二次電池用電極板の製造方法は、電池特性、実用性、生産性に優れたポータブル用電源等として有用である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 6 】

【 図 1 】 集電体であるアルミニウム箔に正極塗料を塗布した状態を示す模式図

【 図 2 】 正極塗料塗布極板を圧延した状態を示す模式図

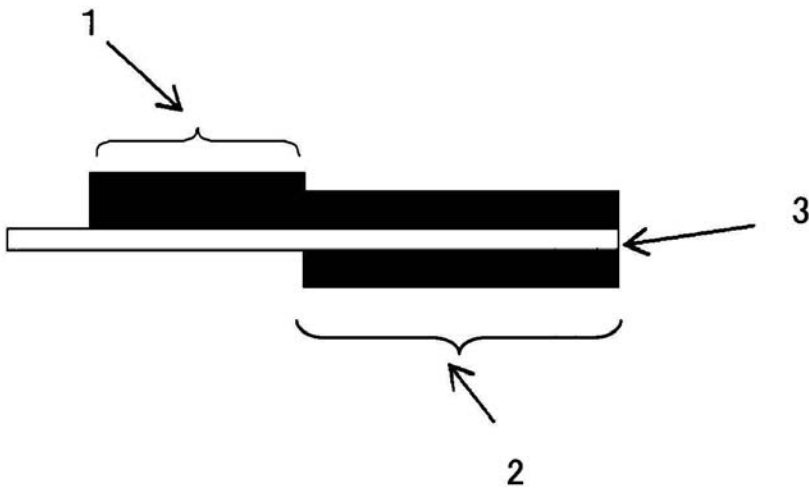
【 符号の説明 】

50

【 0 0 4 7 】

- 1 片面塗布部
- 2 両面塗布部
- 3 集電体

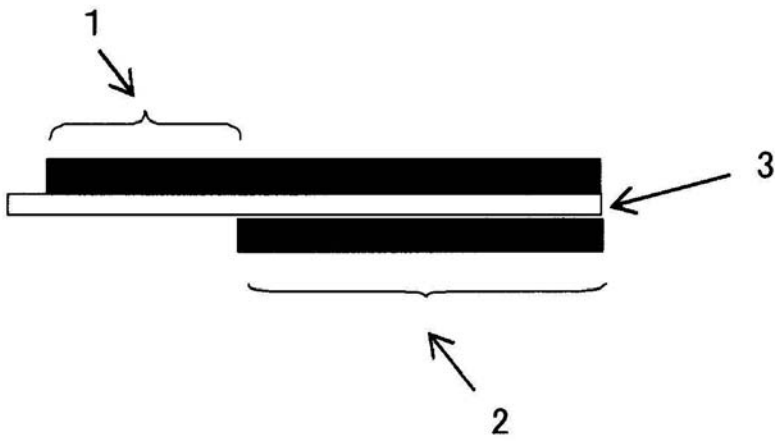
【 図 1 】



(8)

JP 2009-252349 A 2009.10.29

【 図 2 】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
H 0 1 M 4/02 1 1 1

(72)発明者 大河内 正也  
大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックバッテリーエレクトロード株式会社内

(72)発明者 松山 浩  
大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックバッテリーエレクトロード株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA19 BA17 CA07 CA08 CB07 FA05 FA08 FA12 GA03 GA10  
GA22 HA08 HA12