

(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2014-154360

(P2014-154360A)

(43) 公開日 平成26年8月25日(2014.8.25)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 M 4/66	(2006.01)	H O 1 M 4/66	A	5 H O 1 7
H O 1 M 4/62	(2006.01)	H O 1 M 4/62	Z	5 H O 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2013-23285 (P2013-23285)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成25年2月8日(2013.2.8)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	100117606
			弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100136423
			弁理士 大井 道子
		(74) 代理人	100121186
			弁理士 山根 広昭
		(72) 発明者	橋本 達也
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
			ソニック株式会社内
		(72) 発明者	福本 友祐
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
			ソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池および該電池用の集電体

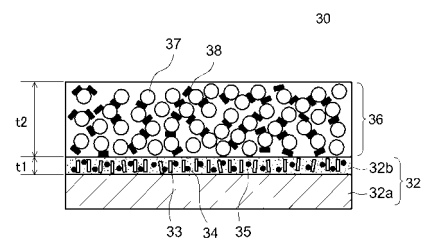
(57) 【要約】

【課題】耐腐食性（典型的には、耐アルカリ性）に優れ、低抵抗を実現し得る非水電解質二次電池用の集電体を提供すること。

【解決手段】

本発明により、金属製の基材32aと、該基材の表面に設けられた耐食層32bとを備える集電体32が提供される。耐食層32bは、炭素材料33とアルギン酸34とポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造を有する化合物35とを含む。そして、炭素材料33を100質量部としたときに、アルギン酸34の割合は0.3質量部以上10質量部以下であり、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造を有する化合物35の割合は0.1質量部以上2質量部以下である。好適な一態様では、耐食層32bの平均厚みは、0.5μm以上6.5μm以下である。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

非水電解質二次電池用の集電体であって、
金属製の基材と、該基材の表面に設けられた耐食層とを備え、
前記耐食層は、炭素材料と、アルギン酸と、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニル
エーテル構造を有する化合物とを含み、

ここで、前記炭素材料を 100 質量部としたときに、前記アルギン酸の割合は 0.3 質
量部以上 10 質量部以下であり、前記ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル
構造を有する化合物の割合は 0.1 質量部以上 2 質量部以下である、集電体。

【請求項 2】

前記耐食層の平均厚みは 0.5 μm 以上 6.5 μm 以下である、請求項 1 に記載の集電
体。

【請求項 3】

前記ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造を有する化合物は、ポリオ
キシエチレンスチレン化フェニルエーテルである、請求項 1 または 2 に記載の集電体。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の集電体の表面に活物質層が形成されてなる電極と
、非水電解質と、を備えた非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記電極は正極であって、
前記活物質層は、少なくとも、正極活物質と、アルギン酸以外の水溶性および / または
水分散性の高分子化合物とを含む、請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記活物質層に含まれる前記高分子化合物はセルロース系ポリマーおよび / またはエチ
レン系ポリマーである、請求項 5 に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、非水電解質二次電池用の集電体と、その利用に関する。より詳しくは、耐食
層を備えた集電体と、該集電体を用いた非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

アルミニウム等の金属からなる部材は各種分野において広く利用されており、その耐久
性（耐腐食性等）は該部材を含む製品の耐久性に影響し得る。かかる金属部材を含む製品
の一例として、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池が挙げられる。

【0003】

この種の電池の電極は、一般に金属製の集電体と該集電体上に形成された電極活物質層
とを備える。かかる電極活物質層は、例えば、所定の液状媒体中に電極活物質とバインダ
とを含んだ活物質層形成用スラリー（ペースト、インクを包含する。以下同様。）を集電
体上に付与し、乾燥することによって形成することができる。このスラリー調製時には、
環境負荷の低減やコストの削減等を目的として、水系溶媒（典型的には水）を用いる場合
がある。しかしながら、例えば正極活物質層の形成時に水系溶媒を使用した場合、正極活
物質の構成元素（例えばマンガン）が溶出し、スラリーが高アルカリ性を示すことがある
。正極集電体は典型的にはアルミニウム等の金属製であるため、高アルカリ性のスラリー
と接触すると腐食されてガスを生じることがあり得る。かかる場合、正極活物質層の剥離
や浮き等が生じ、電池特性の低下（例えば抵抗の増大）を招来する虞がある。

これに関連する技術として、特許文献 1 ~ 4 が挙げられる。例えば特許文献 1 には、上
述のような高アルカリ性を緩和し得、且つバインダとしても機能し得るアルギン酸を、正
極活物質層中に含んだ構成の電池が開示されている。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-192644号公報

【特許文献2】特開2006-134777号公報

【特許文献3】特開2004-063156号公報

【特許文献4】特開2003-272619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、本発明者らの検討によれば、正極活物質層内にアルギン酸が含まれる場合、充放電に伴う抵抗（特に、低温環境下におけるI/V抵抗）が著しく増大し、電池特性が大きく悪化することがあった。また、上記アルカリ性緩和（中和）の効果を好適に発現させるためには、多くの添加量を要する場合があった。本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、その目的は、耐腐食性（典型的には、耐アルカリ性）に優れた集電体を提供することである。また、本発明の他の目的は、かかる集電体を用いた非水電解質二次電池であって、集電体の腐食が抑制されているとともに広範な温度域において優れた電池性能（例えば低温環境下における高入出力密度）を発揮し得る非水電解質二次電池を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

20

本発明者らが、上記特許文献1における電池特性悪化の原因について検討したところ、正極活物質の表面がアルギン酸によって被覆され、電荷担体の吸蔵および放出が阻害されるために、内部抵抗の増大を引き起こしていることがわかった。また、アルギン酸は反応性の高いカルボキシル基（ $-COO^-$ ）を有するため、単独で用いた場合に炭素材料等の導電材や正極活物質の表面（典型的には表面官能基）に結合して、凝集体を生じ易い。導電材や正極活物質との結合に多くのアルギン酸が消費されると効率よくアルカリ性の緩和を行うことができず、このためアルカリ性緩和の効果を発現するために多くの添加量を要していたことがわかった。そこで、本発明者らは鋭意検討を重ね、これを解決し得る手段を見出し、本発明を完成させた。

【0007】

30

本発明によって、非水電解質二次電池用の集電体が提供される。かかる集電体は、金属製の基材と、該基材の表面に設けられた耐食層とを備えている。上記耐食層は、炭素材料と、アルギン酸と、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造を有する化合物（以下、「ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造含有化合物」と言うことがある。）と、を含んでいる。また、上記炭素材料を100質量部としたときに、上記アルギン酸の割合は0.3質量部以上10質量部以下であり、上記ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造含有化合物の割合は0.1質量部以上2質量部以下である。

【0008】

40

ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造含有化合物は、いわゆる分散剤として機能し得る。このため、該化合物を含む耐食層では構成材料（典型的には炭素材料）がより均質に分散され得、高い均質性や緻密性を実現し得る。また、耐食層中にポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造含有化合物とアルギン酸の両方を含むことで、従来に比べてアルギン酸の使用量をより少なくし得、且つ、基材に対して優れた耐食性を付与し得る。さらに、アルギン酸は親水性のため、有機溶媒に対して溶解し難く、例えば高温環境下において有機溶媒中に長期間保存した場合であっても膨潤や変形等を生じ難く、高い形状維持性を発揮し得る。加えて、耐食層中に炭素材料を含むことで、耐食層形成に伴う抵抗の増大が抑制され、基材自体の良好な導電性を損なうことなく発揮し得る。したがって、上記構成の集電体は、耐腐食性に優れ（腐食に伴うガスの発生等が抑制され）、且つ抵抗が低く抑えられたものである。このような集電体は、例えば、アルカリ

50

性の溶液（例えば、正極活物質層形成用スラリー）と接触し得る用途（例えば正極の作製）で好適に用いることができる。

【0009】

なお、本明細書において「非水電解質二次電池」とは、非水電解質（典型的には、非水溶媒中に支持塩を含む非水電解液）を備えた電池をいう。また、本明細書において「リチウムイオン二次電池」とは、電荷担体としてリチウムイオンを利用し、正負極間におけるリチウムイオンの移動により充放電が実現される二次電池をいう。一般にリチウムイオン二次電池、リチウムポリマー電池、リチウム空気電池、リチウム硫黄電池等と称される二次電池は、本明細書におけるリチウムイオン二次電池に包含される典型例である。

【0010】

接触し得るアルカリ性溶液のpH等にも依るが、上記耐食層の平均厚みは0.5μm以上6.5μm以下であることが好ましい。上記範囲を満たす場合、内部抵抗をより低く維持しつつ、且つアルカリによって腐食されることを好適に抑制し得る。したがって、より一層優れた電池特性（例えば、低温環境下における優れた入出力特性）を発揮し得、本発明の効果を高いレベルで発揮し得る。なお、層の平均厚みは、マイクロメータや厚み計（例えばロータリーキャリパー計）等を用いた計測や、電子顕微鏡（典型的にはSEM：Scanning Electron Microscope）観察によって確認することができる。

【0011】

好ましい一態様において、上記ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造（典型的にはポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル構造）を有する化合物は、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルである。上記化合物は、非イオン性界面活性剤であるため、環境に対する負荷（環境毒性）が低く、また、親水基がイオンに解離しないため、意図しない反応等を生じ難い。よって、好適に用いることができる。

【0012】

本発明の他の側面として、上述したいずれかの集電体の表面に活物質層が形成されてなる電極と、非水電解質と、を備えた非水電解質二次電池が提供される。ここで開示される集電体は緻密で耐腐食性（典型的には耐アルカリ性）に優れた耐食層を備えている。かかる集電体を用いた電極では、腐食に起因する諸問題（例えば、ガスの発生や活物質層の剥離、浮き等）が生じ難く、したがって高い電池性能を発揮し得る。

【0013】

好ましい一態様において、上記電極は正極である。そして、上記活物質層は、少なくとも正極活物質とアルギン酸以外の水溶性および/または水分散性の（以下、このような性状を単に「水系の」と言うことがある。）高分子化合物とを含んでいる。正極活物質層内に実質的にアルギン酸を含まないことで、正極活物質の表面がアルギン酸で被覆されることがない。このため、電荷担体の吸蔵および放出がスムーズに行われ、充放電に伴う抵抗を低く抑えることができる。したがって、例えば水系の正極活物質層形成用スラリーを用いて正極活物質層を形成した場合であっても、集電体が腐食され難く、優れた電池特性（例えば入出力特性、特に低温環境下における入出力特性）を発揮することができる。なお、ここで「実質的に」とは、アルギン酸を少なくとも意図的には含有させないことをいい、例えば不可避免的な混入（例えば耐食層側からの微量な流入）を許容し得る用語である。

【0014】

好ましい一態様において、上記活物質層に含まれる高分子化合物は、セルロース系ポリマー（典型的にはカルボキシメチルセルロース）および/またはエチレン系ポリマー（例えばポリテトラフルオロエチレン）である。

セルロース系ポリマーは、増粘剤等としての機能を有するとともに、正極活物質層に密着性と柔軟性を与え得る。このため、例えば、電荷担体の吸蔵・放出に伴って正極活物質が膨張・収縮した場合であっても、集電体との密着性を好適に維持することができる。また、例えば水系の正極活物質層形成用スラリーを用いて正極活物質層を形成する場合にスラリーの流動性を適正化することができ、正極活物質層を精度よく形成することができる。他方、エチレン系ポリマーはバインダとして機能し得、正極集電体 - 正極活物質層間の

10

20

30

40

50

密着性、および／または、正極活物質層の形状保持性を維持向上し得る。特に、セルロース系ポリマーとエチレン系ポリマーとを併用することで、より一層高い導電性や形状保持性を実現し得、例えば水系の正極活物質層形成用スラリーを用いて正極活物質層を形成した場合であっても、優れた電池特性や高い耐久性を実現し得る。

【0015】

上述の通り、ここで開示される非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）では、耐食層付の集電体を用いた効果によって、集電体の腐食に起因する諸問題（例えば、ガスの発生や活物質層の剥離、浮き等）が生じ難く、内部抵抗の低減されたものであり得る。例えば、入出力特性に優れ、且つ高温環境下で保存した場合であっても容量低下やガスの発生が少ないものとなり得る。したがって、かかる特徴を活かして、例えばハイブリッド車両や電気車両の動力源（駆動電源）として好適に利用し得る。

10

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】一実施形態に係る非水電解質二次電池の外形を模式的に示す斜視図である。

【図2】図1中のII-II線に沿う縦断面図である。

【図3】一実施形態に係る捲回電極体の構成を示す模式図である。

【図4】一実施形態に係る正極シートの構成を示す模式図である。

【図5】サイクル試験後の容量維持率（％）と腐食痕との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

20

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば、負極、セパレータおよび非水電解質の構成、二次電池の構築等）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

【0018】

集電体

ここで開示される非水電解質二次電池用の集電体は、金属製の基材と、該基材の表面に設けられた耐食層とを備えている。かかる集電体は、耐腐食性と導電性とを高いレベルで両立するものである。

30

【0019】

< 基材 >

基材は、金属材料によって構成され（すなわち金属製であり）、なかでも導電性の良好な金属からなることが好ましい。例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等を好適に用いることができる。基材を構成する金属材料は、実質的に1種類（不可避的不純物の含有は許容され得る。）の金属であってもよく、2種類以上の金属の合金であってもよい。好ましい一態様では、基材はアルミニウム製である。アルミニウム製の基材を備えた集電体は、例えば非水電解質二次電池の正極集電体として好適に採用され得る。

40

基材の形状は、例えば構築する非水電解質二次電池の形状等によって異なり得るため特に限定されないが、例えば箔状、板状、網状、棒状等であり得る。なお、後述する捲回電極体を備えた非水電解質二次電池では、主に箔状のものが用いられる。箔状の基材の平均厚みは特に限定されないが、電池のエネルギー密度と機械的強度との兼ね合いから、通常、 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ （より好ましくは $8\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ ）程度とすることが好ましい。

【0020】

< 耐食層 >

耐食層は、炭素材料と、アルギン酸と、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造含有化合物とを含んでいる。

【0021】

炭素材料としては、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラ

50

ック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック)、コークス、活性炭、黒鉛(天然黒鉛およびその改質体、人造黒鉛)、炭素繊維(PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維)、カーボンナノチューブ、フラーレン、グラフェン等から選択される1種または2種以上を用いることができる。なかでも、カーボンブラック(典型的には、アセチレンブラック)を好適に用いることができる。

【0022】

このような炭素材料の性状は特に限定されないが、通常、一次粒子の粒径が小さいものほど比表面積が広く、耐食層内の導電パスを保つのに有利である。上述した炭素材料の場合、炭素材料を構成する一次粒子の粒径は、凡そ1nm~500nm(例えば凡そ10nm~200nm、典型的には凡そ15nm~100nm)の範囲にあることが好ましい。なお、上記「一次粒子の粒径」としては、電子顕微鏡(走査型または透過型のいずれも使用可能である。好ましくは透過型電子顕微鏡)写真により少なくとも30個以上(例えば30~100個)の一次粒子を観察し、得られた粒径の算術平均値を採用することができる。また、上記と同様の理由から、比表面積は、 $25\text{ m}^2/\text{g} \sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ (典型的には $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 、例えば $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$)の範囲にあることが好ましい。さらに、嵩密度は $0.01 \sim 0.5\text{ g}/\text{cm}^3$ (典型的には $0.05 \sim 0.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.2\text{ g}/\text{cm}^3$)の範囲にあることが好ましい。上記性状のうち1つ以上(好ましくは2つ以上)を満たす炭素材料を耐食層中に含むことで、耐食層の形成に伴う抵抗増大を抑制し得、金属製基材由来の良好な導電性を維持発揮し得る。このような性状を好適に満たすものとしてアセチレンブラック等のカーボンブラックが挙げられる。

10

20

【0023】

アルギン酸は、一般式： $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_n$ で表わされる-D-マンヌロン酸(M)と-L-グルロン酸(G)の2種類のウロン酸が1,4-グリコシド結合により任意の割合で結合した直線状のポリウロニドである。典型的には、上記M同士が相互に連なったポリ-D-マンヌロン酸部位と、上記Gが相互に連なったポリ-L-グルロン酸部位と、MおよびGが交互に配列した部位と、が混在した構造を有する。上記MおよびGは反応性の高いカルボキシル基を有するため、アルギン酸はバインダとして好適に機能し得る。また、アルギン酸はアルカリ性溶液のpHを緩和することができるため、耐食層中に含ませることで、例えばアルカリ性のスラリーと接触した場合であっても腐食され難く、耐久性の高い集電体を実現し得る。さらに、アルギン酸は親水性のため、有機溶媒に対して溶解し難く、例えば高温環境下において有機溶媒中に長期間保存した場合であっても膨潤等を生じ難く、高い形状維持性を発揮し得る。

30

40

【0024】

アルギン酸としては、アルギン酸およびその塩、誘導体を用いることができ、これらから選択される1種または2種以上を適宜用いることができる。なかでも、溶解性の観点から各種アルギン酸塩(例えば、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸アンモニウム等)を好ましく用いることができ、特に汎用性の高いアルギン酸ナトリウムを好適に採用し得る。このようなアルギン酸は、天然物(コンブ、ワカメ、ヒジキ等)から従来公知の手法で抽出したものであってもよく、あるいは、市販品の購入等により入手したものであってもよい。市販されているアルギン酸ナトリウムとしては、例えば、株式会社キミカ製の「キミカアルギン」(登録商標)の各種グレードが挙げられる。

【0025】

アルギン酸の性状は特に限定されないが、重量平均分子量(Mw)が1万以上50万以下のものを好適に用いることができる。分子量が上記範囲より極端に小さい場合は、上記バインダとしての機能および/またはpH緩和の効果を発現させるために必要な添加量が増加し、抵抗が増大する虞がある。逆に、分子量が極端に大きい場合は、溶媒の粘度が高くなって取り扱い性が低下したり、溶媒中での分散が不安定となったりする虞がある。なお、かかる重量平均分子量(Mw)は、一般的なGPC(Gel Permeation Chromatography; ゲル浸透クロマトグラフィー)-RI(Refractive Index Detector; 示差屈折率検出

50

器)測定によって得られた分子量分布から算出し得る。

【0026】

耐食層において、アルギン酸の占める割合は、上記炭素材料を100質量部としたときに0.3質量部以上10質量部以下とすることが適当であり、例えば0.5質量部以上5質量部以下とすることが好ましい。ここで開示される耐食層は、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造含有化合物を含むことで、従来に比べてアルギン酸の使用量をより少なくした場合であってもバインダとしての機能(形状保持性)を好適に発揮し得、且つ金属製の基材に対して優れた耐食性を付与することができる。

【0027】

ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造含有化合物としては、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテルおよびその塩(例えば硫酸塩(硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等)、リン酸塩、リン酸エステル、酢酸塩(例えば酢酸ナトリウム)、スルホコハク酸塩等)、誘導体が挙げられる。かかる化合物は、例えば、耐食層形成用スラリーにおいて分散剤として機能し得るものである。このため、該化合物を含む耐食層では構成材料(典型的には炭素材料)がより均質に分散され得、高い均質性や緻密性を実現し得る。このような化合物としては、例えば、界面活性剤として一般的に用いられているものの中から1種または2種以上を適宜用いることができる。具体的には、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル等の非イオン性界面活性剤;ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキレントリデシルエーテルリン酸エステル等のアニオン性界面活性剤;が挙げられ、なかでも非イオン性界面活性剤を好適に採用し得る。非イオン性界面活性剤は環境に対する負荷(環境毒性)が低く、また親水基がイオンに解離しないため耐食層において意図しない化学反応を生じ難く、好ましい。

【0028】

上記ポリオキシアルキレン基は特に限定されないが、典型的には炭素数が2~6(例えば2~4)、および/または、平均付加モル数が1~500程度(例えば2~200)であり得る。具体的には、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等が例示される。換言すれば、上記ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造は、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル構造やポリオキシプロピレンスチレン化フェニルエーテル構造等であり得る。ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル構造含有化合物としては、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸エステル等が例示される。このような化合物としては、例えば市販品を用いることができ、例えば、第一工業製薬株式会社製の「ノイゲン(登録商標)EA」、「ハイテノール(登録商標)NF」、「ブライサーフ(登録商標)」等の各種グレードを採用し得る。

【0029】

耐食層において、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造含有化合物の占める割合は、上記炭素材料を100質量部としたときに0.1質量部以上2質量部以下とすることが適当であり、例えば0.1質量部より大きく2質量部未満とすることができ

【0030】

このような耐食層を形成する方法は特に限定されないが、例えば以下のように行うことができる。まず、炭素材料と、アルギン酸と、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造含有化合物とを適当な溶媒に分散または溶解させたスラリー状の組成物(耐食層形成用スラリー)を調製する。このスラリーを金属製の基材の表面に付与し、溶媒を乾燥させることによって、上述のような耐食層を形成することができる。なお、上記スラリーを付与する操作は、従来公知の一般的な塗付手段により行うことができる。例えば、グラビアコーター、スリットコーター、ダイコーター、コンマコーター、ディップコーター等の適当な塗付装置を使用して行うことができる。また、上記溶媒の乾燥も、従来公知

の一般的な乾燥手段（典型的には真空乾燥や加熱乾燥）により行うことができる。

【0031】

耐食層形成用スラリーの調製に用いる溶媒としては、上記耐食層の構成材料（すなわち、炭素材料とアルギン酸とポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造含有化合物）を好適に分散および／または溶解し得る限りにおいて特に限定されないが、典型的には水系溶媒、すなわち水または水を主体とする混合溶媒を好ましく用いることができる。一般に、非水電解質二次電池の電解質としては、非水溶媒中に支持塩（リチウムイオン二次電池ではリチウム塩。）を溶解または分散させたものが用いられる。このため、耐食層の形成時に有機溶媒および疎水性の（親油性の）高いバインダを使用すると、例えば高温環境下で電池を長期間保存した場合に、バインダが膨潤等を生じ、耐食層が劣化することがあり得る。したがって、水系溶媒および親水性の高いバインダ（アルギン酸）を用いて耐食層を形成することで、このような劣化を防止し得、耐久性（例えば保存特性）に優れた電池を実現し得る。

10

上記混合溶媒を構成する水以外の溶媒は、水と均一に混合し得る有機溶剤（低級アルコール、低級ケトン等）の１種または２種以上であり得る。なかでも水系溶媒の８０質量％以上（より好ましくは９０質量％以上、さらに好ましくは９５質量％以上）が水であるものを好ましく使用し得る。環境負荷の軽減、廃棄物の減量等の種々の観点から、実質的に水からなる水系溶媒（例えば水）が特に好ましい。

【0032】

耐食層の好適な性状は、接触し得るアルカリ性溶液のpH等によっても異なり得るため特に限定されないが、例えば、耐食層の平均厚み（基材の両面に耐食層を有する構成では片面あたりの平均厚み）は $0.5\mu\text{m}$ 以上 $6.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、耐食層の密度（基材の両面に耐食層を有する構成では片面あたりの平均厚み）は、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3 \sim 2.0\text{g}/\text{cm}^3$ （典型的には $1.0\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ ）であることが好ましい。また、耐食層の空隙率は、５体積％～４０体積％（典型的には１０体積％～３５体積％、好ましくは１５体積％～３０体積％）であることが好ましい。上記範囲を満たす場合、内部抵抗をより低く維持しつつ、且つアルカリによって腐食されることを好適に抑制し得る。

20

【0033】

なお、耐食層は基材の表面全体に渡って付与されていてもよく、表面の一部にのみ付与されていてもよい。例えば、基材表面のうち腐食の影響を受けやすい部分のみに上記耐食層が付与された態様であってもよい。

30

【0034】

非水電解質二次電池

また、本発明により、上述したいずれかの集電体の表面に活物質層が形成されてなる電極と非水電解質とを備えた非水電解質二次電池が提供される。上述の通り、ここで開示される集電体は耐腐食性（典型的には耐アルカリ性）に優れる。したがって、かかる集電体を用いてなる電池では腐食に起因する諸問題（例えば、ガスの発生や活物質層の剥離、浮き等）が生じ難く、高い電池特性を長期に渡り安定的に発揮することができる。

【0035】

40

以下、適宜図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態を説明する。以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付し、重複する説明は省略することがある。なお、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は必ずしも実際の寸法関係を反映するものではない。

【0036】

特に限定することを意図したものではないが、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の概略構成として、扁平に捲回された電極体（捲回電極体）と非水電解質とを扁平な直方体形（角形）の容器に収容した形態の非水電解質二次電池（単電池）を例とし、図１，図２にその概略構成を示す。図１は、本実施形態に係る非水電解質二次電池１０の外形を模式的に示す斜視図である。図２は、図１中のII-II線に沿う縦断面図である。

50

【 0 0 3 7 】

図 1 および図 2 に示すように、本実施形態に係る非水電解質二次電池 1 0 は、捲回電極体 2 0 と、電池ケース（外容器） 8 0 とを備える。電池ケース 8 0 は、上端が開放された扁平な直方体形状（角形）の電池ケース本体 8 4 と、その開口部を塞ぐ蓋体 8 2 とを備えている。電池ケース 8 0 の上面（すなわち蓋体 8 4 ）には、捲回電極体 2 0 の正極と電氣的に接続する外部接続用の正極端子 4 0、および該電極体 2 0 の負極と電氣的に接続する負極端子 6 0 が設けられている。また、蓋体 8 4 には、従来の非水電解質二次電池の電池ケースと同様に、電池ケース 8 0 内部で発生したガスをケース 8 0 の外部に排出するための安全弁 8 5 が備えられている。

【 0 0 3 8 】

< 電池ケース 8 0 >

電池ケース 8 0 を構成する材質としては、一般的な非水電解質二次電池で使用されるものと同様のものを適宜使用することができ、特に制限はない。例えば、アルミニウム、スチール等の金属材料；ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリイミド樹脂等の高融点樹脂材料；を用いることができる。なかでも、放熱性向上やエネルギー密度を高める目的から比較的軽量の金属（例えばアルミニウムやアルミニウム合金）を好ましく採用し得る。電池ケース 8 0 の形状（容器の外形）は、例えば円形（円筒形、コイン形、ボタン形）、六面体形（直方体形、立方体形）、袋体形、およびそれらを加工し変形させた形状等であり得る。

【 0 0 3 9 】

< 捲回電極体 2 0 >

電池ケース 8 0 の内部には、長尺シート状の正極（正極シート） 3 0 と長尺シート状の負極（負極シート） 5 0 が 2 枚の長尺シート状のセパレータ（セパレータシート） 7 0 を介して扁平に捲回された形態の電極体（捲回電極体） 2 0 が、図示しない非水電解質とともに収容されている。

図 3 は、図 2 に示す捲回電極体 2 0 の構成を示す模式図である。図 3 に示すように、本実施形態に係る捲回電極体 2 0 は、組み立てる前段階において扁平な長尺状のシート構造を有している。かかる捲回電極体 2 0 は、正極シート 3 0 と、セパレータシート 7 0 と、負極シート 5 0 と、セパレータシート 7 0 とを順に重ね合わせて長尺方向に捲回し、更に側面方向から押しつぶして上げさせることによって扁平形状に成形されている。捲回電極体 2 0 の捲回軸 W L 方向の両端部では、正極シート 3 0 および負極シート 7 0 の電極活物質層非形成部（未塗工部）の一部 4 3 が、それぞれ捲回コア部分から外方にはみ出ている。かかる正極側はみ出し部分 4 3 および負極側はみ出し部分 4 3 には、正極集電板および負極集電板がそれぞれ付設され、正極端子 4 0（図 2）および負極端子 6 0（図 2）とそれぞれ電氣的に接続されている。

【 0 0 4 0 】

負極活物質層 5 6 の幅は正極活物質層 3 6 の幅よりも広く、典型的には負極活物質層 5 6 が正極活物質層 3 6 を幅方向に覆う状態である。また、セパレータシート 7 0 は負極活物質層 5 6 を幅方向に覆うことで、正極シート 3 0 と負極シート 5 0 との絶縁を確保する。すなわち、これらの幅方向の寸法関係は、正極活物質層 3 6 の幅 a_1 よりも負極活物質層 5 6 の幅 b_1 が少し広く、さらに負極活物質層 5 6 の幅 b_1 よりもセパレータシート 7 0 の幅 c_1 、 c_2 が少し広いものとなっている（ c_1 、 $c_2 > b_1 > a_1$ ）。かかる構成によると、負極活物質層 5 6 が正極活物質層 3 6 よりも幅広のため、負極における電荷担体の受け入れ性が高まり、例えば、負極において電荷担体が析出すること（例えばリチウムデンドライトの析出）を好適に抑制することができる。

【 0 0 4 1 】

< 正極シート 3 0 >

図 3 に示すように、正極シート 3 0 は、金属製の基材 3 2 a の表面に耐食層 3 2 b が形成された長尺状の正極集電体 3 2 と、該集電体の片面または両面に長手方向に沿って形成された正極活物質層 3 6 であって少なくとも正極活物質 3 7 を含む正極活物質層 3 6 とを

10

20

30

40

50

備えている。図4は、図3に示す正極30の片面側の構成を模式的に示す断面図である。図3および図4に示すように、この実施形態においては、アルミニウム製の箔状の基材32aの表面全体に渡って耐食層32bが形成されている。また、正極活物質層36は、未塗工部43を除いて、正極集電体32の両面に形成されている。なお、ここで「層」とは単に厚み方向の一部を他の部分と区別するのに用いる用語であって、必ずしも巨視的および/または微視的に層構造（例えば耐食層32bと正極活物質層36との界面）が視認されることは要しない。

【0042】

このような正極シート30は、例えば、正極活物質37と必要に応じて用いられる材料とを適当な溶媒中に溶解または分散させた正極活物質層形成用スラリーを、上述したような集電体32の表面に適量付与し、該溶媒を乾燥によって除去することで作製し得る。ここで開示される正極集電体32は、耐食層32bにアルギン酸34とポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造含有化合物35とを含むことで、耐腐食性に優れたものであり得る。したがって、腐食に起因するガスの発生や正極集電体32の凹凸化が生じ難く、正極集電体32から正極活物質層36が浮き上がったり剥離したりすることが好適に抑制されている。

【0043】

正極活物質37としては、従来から非水電解質二次電池10の正極活物質として使用し得ることが知られている各種の材料の1種または2種以上を特に限定なく採用し得る。例えば、リチウムニッケル系酸化物（典型的には LiNiO_2 ）、リチウムコバルト系酸化物（典型的には LiCoO_2 ）、リチウムマンガン系酸化物（典型的には LiMn_2O_4 ）、リチウム鉄系酸化物（典型的には LiFeO_2 ）等の層状構造またはスピネル構造の酸化物；リン酸マンガンリチウム（典型的には LiMnPO_4 ）、リン酸鉄リチウム（典型的には LiFePO_4 ）等のオリビン構造のリン酸塩；等が挙げられる。なかでも、熱安定性やエネルギー密度の観点から、構成元素としてLi、Ni、CoおよびMnを含む、層状構造（典型的には、六方晶系に属する層状岩塩型構造）のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）を好ましく用いることができる。

【0044】

ここで、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物とは、Li、Ni、Co、Mnを構成金属元素とする酸化物のほか、Li、Ni、Co、Mn以外に他の少なくとも1種の金属元素（Li、Ni、Co、Mn以外の遷移金属元素および/または典型金属元素）を含む酸化物をも包含する意味である。かかる金属元素は、例えば、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、鉄（Fe）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、白金（Pt）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、スズ（Sn）、ランタン（La）、セリウム（Ce）のうちの1種または2種以上の元素であり得る。また、リチウムニッケル系酸化物、リチウムコバルト系酸化物、リチウムマンガン系酸化物についても同様である。

上記置換的な構成元素の量は特に限定されないが、例えば、当該置換元素とNiとCoとMnとの合計100質量%に対し、0.05質量%以上（典型的には0.1質量%以上、例えば0.2質量%以上）であって、5質量%以下（典型的には3質量%以下、例えば2.5質量%以下）とすることができる。

【0045】

また、例えば、一般式： $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMeO}_2$ （前式中、Meは1種または2種以上の遷移金属であり、 x は $0 < x < 1$ を満たす）で表されるような、いわゆる固溶型のリチウム過剰遷移金属酸化物を用いることもできる。

【0046】

このような正極活物質37は、従来公知の方法で作製することができる。より具体的に

は、例えば、先ず目的の正極活物質 3 7 の組成に応じて選択される原料化合物（例えばリチウム源と遷移金属元素源と）を所定の割合で混合し、この混合物を適切な手段によって焼成する。そして、得られた焼成物を適宜粉碎、造粒、分級することによって得ることができる。

【0047】

正極活物質 3 7 の性状は特に限定されないが、例えば、粒径は $20\ \mu\text{m}$ 以下（典型的には $0.1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 、例えば $3\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ ）の粒子状（粉末状）であり得る。また、比表面積は $0.1\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上（典型的には $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、例えば $1\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上）であって、 $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下（典型的には $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、例えば $5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下）とすることができる。さらに、嵩密度は $1 \sim 4\ \text{g}/\text{cm}^3$ （典型的には $1.5 \sim 3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、好ましくは $1.8 \sim 2.4\ \text{g}/\text{cm}^3$ ）とすることができる。上述した性状（粒径、比表面積、嵩密度）のうち 1 または 2 以上を満たすものを用いることにより、緻密で導電性の高い正極活物質層 3 6 を形成し得る。また、かかる正極活物質 3 7 を用いて形成した正極活物質層 3 6 内には適度な空隙が保持され、非水電解液が好適に浸透し得る。このため、正極活物質層 3 6 内の抵抗をより低く抑えることができる。

10

【0048】

なお、本明細書において「粒径」とは、特記しない限り、一般的なレーザー回折・光散乱法に基づく粒度分布測定により測定した体積基準の粒度分布において、微粒子側からの累積 50% に相当する粒径（ D_{50} 粒径、メジアン径ともいう。）をいう。また、本明細書において「比表面積」とは、窒素ガスを用いた BET 法（例えば、BET 一点法）によって測定された比表面積（BET 比表面積）をいう。また、本明細書において「嵩密度」とは、JIS K 1469（2003）に規定された方法により測定された値をいう。

20

【0049】

正極活物質層 3 6 には、上記正極活物質 3 7 に加え、一般的な非水電解質二次電池 1 0 において正極活物質層 3 6 の構成成分として使用され得る 1 種または 2 種以上の材料を必要に応じて含有し得る。そのような材料の例として、導電材やバインダ 3 8 が挙げられる。

【0050】

導電材としては、例えば、耐食層 3 2 b を構成する炭素材料として例示したものを用いることができる。あるいは、金属繊維（例えば Al、SUS 等）、導電性金属粉末（例えば Ag、Ni、Cu 等）、金属酸化物（例えば ZnO 、 SnO_2 等）、金属で表面被覆した合成繊維等を用いてもよい。なかでも、アセチレンブラックやケッチェンブラック等の炭素材料を好ましく採用し得る。

30

正極活物質層 3 6 において、導電材の占める割合は特に限定されないが、上記正極活物質 3 7 を 100 質量部としたときに 0.1 質量部 \sim 15 質量部とすることが適当であり、例えば 1 質量部 \sim 10 質量部（好ましくは 2 質量部 \sim 5 質量部）とすることができる。

【0051】

バインダ 3 8 としては、従来から非水電解質二次電池 1 0 に用いられる物質の 1 種または 2 種以上を特に限定なく採用し得、実質的にアルギン酸を含まないことが好ましい。アルギン酸を正極活物質層 3 6 中に含む場合、正極活物質 3 7 がアルギン酸によって被覆されて電荷担体の吸蔵および放出が阻害されることによって、充放電に伴う抵抗が増大するものと考えられる。とりわけ低温環境下（例えば 10°C 以下の環境下）においてはこのような傾向が顕著であり、電池特性（例えば入出力密度）が著しく低下するものと考えられる。しかしながら、ここで開示される正極集電体 3 2 は、その表面にアルギン酸を含む耐食層 3 2 b を備えるため、正極活物質層 3 6 にアルギン酸を含有せずとも高い耐腐食性を発揮し得る。そして、アルギン酸を含有しない正極活物質層 3 6 では、アルギン酸により正極活物質 3 7 が被覆される可能性がないため、抵抗（特に低温環境下での抵抗）をより低減することができ、電池特性（例えば出力特性）を顕著に向上し得る。

40

【0052】

例えば、水系のスラリーを用いて正極活物質層 3 6 を形成する場合には、水に溶解また

50

は分散し得るアルギン酸以外のポリマー材料を好ましく採用し得る。水に溶解する（水溶性の）ポリマー材料としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース（MC）、酢酸フタル酸セルロース（CAP）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）等のセルロース系ポリマー；ポリビニルアルコール（PVA）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）等のアクリル系ポリマー；ポリウレタン等のウレタン系ポリマー；等が例示される。また、水に分散する（水分散性の）ポリマー材料としては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等のビニル系重合体；ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のエチレン系ポリマー；テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）；酢酸ビニル共重合体；スチレンブタジエンゴム（SBR）、アクリル酸変性SBR樹脂（SBR系ラテックス）等のゴム類；等が例示される。

10

20

30

40

50

【0053】

なかでも、CMC等のセルロース系ポリマーやPTFE等のエチレン系ポリマーを好ましく採用し得る。セルロース系ポリマーは、増粘剤等としての機能を有するとともに、正極活物質層に密着性と柔軟性を与え得る。このため、例えば、電荷担体の吸蔵・放出に伴って正極活物質が膨張・収縮した場合であっても、集電体との密着性を好適に維持することができる。また、例えば水系のスラリーを用いて正極活物質層36を形成する場合に、スラリーの流動性を好適に適正化することができ、精度よく正極活物質層36を形成することができる。エチレン系ポリマーはバインダとして機能し得、正極集電体32-正極活物質層36間の密着性、および/または、正極活物質層36の形状保持性を維持向上し得るものである。好適な一態様では、セルロース系ポリマーと、エチレン系ポリマーとを何れも含んでいる。これによって、より高い接合強度や形状保持性を実現し得る。

【0054】

正極活物質層36において、バインダ38の占める割合は特に限定されないが、上記正極活物質37を100質量部としたときに0.1質量部~15質量部とすることが適当であり、例えば1質量部~10質量部とすることができる。また、好適な一態様では、セルロース系ポリマーとエチレン系ポリマーとを、上記正極活物質37を100質量部としたときに、それぞれ1質量部~7質量部（例えば1質量部~5質量部）の割合で含んでいる。上記構成とすることで、より密着性や形状保持性に優れた正極活物質層36とし得る。

【0055】

なお、図4は、正極シート32の構成を解り易く説明するために模式的に示したものであって、導電材については図示しておらず、また、基材32aの片面側のみ、耐食層32bと正極活物質層36とを記載している。さらに、正極活物質層36の性状（密度等）について実際の状態を反映することは意図していない。

【0056】

正極集電体32の単位面積当たり設けられる正極活物質層36の質量は、正極集電体32の片面当たり $5\text{ mg/cm}^2 \sim 40\text{ mg/cm}^2$ （典型的には $10\text{ mg/cm}^2 \sim 20\text{ mg/cm}^2$ ）程度であり得る。なお、図3に示す実施形態のように正極集電体32の両面に正極活物質層36を有する構成では、正極集電体32の各々の面に設けられる正極活物質層36の質量を概ね同程度とすることが好ましい。また、正極活物質層36の片面当たりの平均厚みは、例えば $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上（典型的には $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上）であって、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下（典型的には $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下）であり得る。また、正極活物質層36の密度は、例えば $1.5\text{ g/cm}^3 \sim 4\text{ g/cm}^3$ （典型的には $1.8\text{ g/cm}^3 \sim 3\text{ g/cm}^3$ ）程度であり得る。また、正極活物質層36の多孔度（空隙率）は、例えば5体積%~40体積%（好ましくは20体積%~40体積%）であり得る。正極活物質層36の性状を上記範囲とすることで、所望の容量を維持しつつ、抵抗を低く抑えることができる。このため、非水電解質二次電池の出力特性とエネルギー密度とを高いレベルで両立させることができる。正極活物質層36の性状（多孔度、厚み、密度）は、従来公知のプレス処理等によって調整することができる。

【0057】

図4に示すような正極30において、耐食層32bの平均厚みを t_1 、正極活物質層36の平均厚みを t_2 とすると、耐食層32bと正極活物質層36の平均厚みの比(t_1/t_2)は、 $0.01 \leq t_1/t_2 \leq 0.1$ の範囲であるのが好ましい。上記のとおり、耐食層32bの平均厚み t_1 には厳密な制限はないものの、耐食層32bの平均厚み t_1 は正極集電体32の腐食防止効果と相関があるため、強アルカリ性(例えばpHが10~14)を示し得る正極活物質層形成用スラリーから正極集電体32の腐食を防止するためには、 t_1/t_2 が0.01以上(例えば0.02以上、特に0.03以上)であるのが好ましい。また、正極活物質層36の t_2 に対して耐食層32bの平均厚みがあまりに厚すぎると、抵抗の増大が顕著となるために好ましくない。このような観点から、 t_1/t_2 は0.1以下であるのが適当であり、好ましくは0.05以下である。これにより、正極集電体の耐腐食性と抵抗の低減とを好適に両立し得る。

10

【0058】

<負極シート50>

図3に示すように、負極シート50は、長尺状の負極集電体52と、該集電体の片面または両面に長手方向に沿って形成された負極活物質層56であって少なくとも負極活物質を含む負極活物質層56とを備えている。この実施態様では、負極活物質層56は、未塗工部43を除いて、負極集電体52の両面に形成されている。なお、かかる負極シート50は、特定の材料、構成等に限定されず、従来この種の非水電解質二次電池10等で採用されているものでよい。

20

このような負極シート50は、例えば、負極活物質と必要に応じて用いられる材料とを適当な溶媒中に溶解または分散させた負極活物質層形成用スラリーを、負極集電体52の表面に適量付与し、該溶媒を乾燥によって除去することで作製し得る。上記溶媒としては、水性溶媒および有機溶媒のいずれも使用可能であり、例えば水を用いることができる。

【0059】

負極集電体52としては、従来の非水電解質二次電池10等の負極に用いられるものと同様に、導電性の良好な金属(例えば、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等)からなる導電性材料が好ましく用いられる。負極集電体52の形状は構築される電池の形状等に応じて異なり得るため特に限定されないが、例えば棒状体、板状体、箔状体、網状体等を採用し得る。

30

【0060】

負極活物質としては、非水電解質二次電池10の負極活物質として使用し得ることが知られている各種の材料の1種または2種以上を、特に限定なく使用することができる。特に限定されるものではないが、例えば、天然黒鉛(石墨)、人造黒鉛、ハードカーボン(難黒鉛化炭素)、ソフトカーボン(易黒鉛化炭素)、カーボンブラック等の炭素材料; 酸化ケイ素、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化ニオブ、酸化錫、リチウムケイ素複合酸化物、リチウムチタン複合酸化物(Lithium Titanium Composite Oxide: LTO、例えば $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $LiTi_2O_4$ 、 $Li_2Ti_3O_7$)、リチウムバナジウム複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム錫複合酸化物等の金属酸化物材料; 窒化リチウム、リチウムコバルト複合窒化物、リチウムニッケル複合窒化物等の金属窒化物材料; スズ、ケイ素、アルミニウム、亜鉛、リチウム等の金属もしくはこれらの金属元素を主体とする金属合金からなる金属材料; 等を用いることができる。

40

【0061】

負極活物質層56には、上記負極活物質に加え、一般的な非水電解質二次電池10において負極活物質層56の構成成分として使用され得る1種または2種以上の材料を必要に応じて含有し得る。そのような材料の例として、バインダが挙げられる。

バインダとしては、例えば、正極活物質層36の構成材料として例示したポリマー材料から適当なものを選択することができる。具体的には、カルボキシメチルセルロース(CMC)やスチレンブタジエンゴム(SBR)等が例示される。その他、分散剤や導電材等

50

の各種添加剤を適宜必要に応じて含み得る。なお、上記でバインダとして例示したポリマー材料は、増粘剤その他の添加剤としての機能を発揮する目的で使用されることもあり得る。

【0062】

特に限定するものではないが、バインダを使用する場合には、上記負極活物質を100質量部としたときに、バインダの占める割合を、例えば0.5質量部～10質量部とすることができる。分散剤等の各種添加剤を使用する場合には、上記負極活物質を100質量部としたときに、添加剤の占める割合を、例えば1～10質量部（典型的には、1質量部～5質量部）とすることができる。

【0063】

<セパレータシート70>

図4に示すように、代表的な構成では、正極シート30と負極シート50との間にセパレータシート70が介在される。セパレータシート70を構成する材質としては、正極活物質層36と負極活物質層56とを絶縁するとともに非水電解質の保持機能やシャットダウン機能を有するものであればよい。好適例として、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエステル、セルロース、ポリアミド等の樹脂から成る多孔質樹脂シート（フィルム）が挙げられる。かかる多孔質樹脂シートは、単層構造であってもよく、二層以上の多層構造（例えば、PE層の両面にPP層が積層された三層構造）であってもよい。セパレータシート70の平均厚みは特に限定されないが、通常 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ （典型的には $10\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ 、例えば $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ ）とし得る。また、上記多孔質シート

10

20

【0064】

<非水電解質>

非水電解質としては、非水溶媒中に支持塩（例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩等。リチウムイオン二次電池ではリチウム塩。）を溶解または分散させたものを好ましく採用し得る。あるいは、液状の非水電解質にポリマーが添加され固体状（典型的には、いわゆるゲル状）となったものでもよい。支持塩としては、一般的な非水電解質二次電池と同様のものを適宜選択して採用し得、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 等のリチウム塩を採用し得る。このような支持塩は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。特に好ましいリチウム塩としては、 LiPF_6 が挙げられる。また、非水電解質は上記支持塩の濃度が 0.7mol/L ～ 1.3mol/L の範囲内となるように調製することが好ましい。

30

【0065】

非水溶媒としては、一般的な非水電解質二次電池において非水電解液として用いられる各種のカーボネート類、エーテル類、エステル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の有機溶媒を、特に限定なく採用し得る。具体例として、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等が例示される。このような非水溶媒は、1種を単独で、あるいは2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。さらに、非水電解質中には、本発明の目的を大きく損なわない限度で、各種添加剤を適宜添加することもできる。かかる添加剤は、例えば、電池の出力性能の向上、保存性の向上（保存中における容量低下の抑制等）、サイクル特性の向上、初期充放電効率の向上、過充電の防止等の1または2以上の目的で使用され得る。好ましい添加剤の例として、フル

40

50

オロリン酸塩（典型的にはジフルオロリン酸塩、例えばジフルオロリン酸リチウム）、リチウムビスオキサレートボレート（LiBOB）、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、ビフェニル（BP）、シクロロヘキシルベンゼン（CHB）等が挙げられる。

【0066】

ここで開示される非水電解質二次電池10は各種用途に利用可能であるが、より広い温度領域において、優れた電池性能を発揮し得ることを特徴とする。従って、広範な温度領域において、高いエネルギー密度や入出力密度が要求される用途で好ましく用いることができる。かかる用途としては、例えば車両に搭載されるモーター用の動力源（駆動用電源）が挙げられる。車両の種類は特に限定されないが、例えばプラグインハイブリッド自動車（PHV）、ハイブリッド自動車（HV）、電気自動車（EV）、電気トラック、原動機付自転車、電動アシスト自転車、電動車いす、電気鉄道等が挙げられる。なお、かかる非水電解質二次電池は、それらの複数個を直列および／または並列に接続してなる組電池の形態で使用されてもよい。

10

【0067】

以下に実施例を示し、本発明についてさらに説明する。ただし、本発明がこれらの例に限定されることがないことは言うまでもない。

【0068】

<例1～17>

以下の手順で、例1～17に係る正極集電体を作製した。

20

まず、炭素材料としてのアセチレンブラック（電気化学工業株式会社製の商品名「デンカブラック（プレス品）：FX35」、DEP吸油量：164ml/100g）と、バインダとしてのアルギン酸ナトリウム（株式会社キミカ製の商品名「キミカルギンI-8」）と、分散剤としてのポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル（第一工業製薬株式会社製の商品名「ノイゲン：EA-87」）を用意した。これらの材料を、表1に示す質量比（例えば例1では、炭素材料：バインダ：分散剤＝100：5：1）となるように秤量して混練機（プラネタリミキサ）に投入し、溶媒としてのイオン交換水と共に混練した。このスラリーを、スリットコーターを用いて長尺状アルミニウム箔（1N30-H材、平均厚み凡そ15μm）の全面（両面）に帯状に塗布し、乾燥（乾燥温度120、1分間）することによって耐食層を形成した。このようにして、アルミニウム製の基材の全表面が、表1の「平均厚み（μm）」の欄に示す厚みの耐食層によって覆われた形態の正極集電体（例1～17）を得た。なお、平均厚みの値は基材の片面あたりに設けられる耐食層の算術平均厚みを表している。

30

【0069】

<例18>

バインダとしてカルボキシメチルセルロース（第一工業製薬株式会社製の商品名「セロゲン：BSH-6」）を用いたこと以外は例1と同様に、正極集電体（例18）を得た。

【0070】

<例19>

本例では、非水系で耐食層形成用スラリーを調製した。すなわち、上記導電材と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを、これらの材料の質量比が100：5となるように秤量して混練機に投入し、溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドン（NMP）と共に混練し、耐食層形成用スラリーを調製した。それ以外は上記例1と同様に、正極集電体（例19）を得た。

40

【0071】

<例20>

ここでは耐食層を形成せずに、アルミニウム箔（基材）そのものを正極集電体（例20）として用いた。

正極集電体に備えられた耐食層の構成等を下表1に纏める。

【0072】

50

【表 1】

表 1

	耐食層				試験結果			
	バインダ		分散剤	平均 厚み (μm)	耐食層面質		容量維持率(%)	
	種類	添加量 (質量部)			凝集塊 数	ピット 数	サイクル 試験	高温保存 耐久試験
例 1	アルギン酸(ナトリウム塩)	5.0	1.0	2.5	0	0	90.1	97.3
例 2	アルギン酸(ナトリウム塩)	10.0	2.0	2.5	0	0	90.0	97.4
例 3	アルギン酸(ナトリウム塩)	0.3	0.1	2.5	0	0	90.0	97.4
例 4	アルギン酸(ナトリウム塩)	10.0	0.1	2.5	0	0	90.0	97.3
例 5	アルギン酸(ナトリウム塩)	0.3	2.0	2.5	0	0	90.0	97.2
例 6	アルギン酸(ナトリウム塩)	5.0	1.0	0.5	0	0	90.0	97.4
例 7	アルギン酸(ナトリウム塩)	5.0	1.0	5.0	0	0	90.1	97.2
例 8	アルギン酸(ナトリウム塩)	10.0	2.2	2.5	0	12	77.4	97.2
例 9	アルギン酸(ナトリウム塩)	12.0	2.0	2.5	56	8	74.3	97.0
例 10	アルギン酸(ナトリウム塩)	0.1	2.0	2.5	0	34	65.2	93.2
例 11	アルギン酸(ナトリウム塩)	0.3	2.2	2.5	0	57	67.9	97.1
例 12	アルギン酸(ナトリウム塩)	0.1	0.1	2.5	0	23	65.3	93.2
例 13	アルギン酸(ナトリウム塩)	0.3	0.08	2.5	45	12	64.2	97.1
例 14	アルギン酸(ナトリウム塩)	10.0	0.08	2.5	123	5	62.1	97.0
例 15	アルギン酸(ナトリウム塩)	12.0	0.1	2.5	234	7	60.2	97.1
例 16	アルギン酸(ナトリウム塩)	5.0	1.0	0.3	0	34	68.9	93.2
例 17	アルギン酸(ナトリウム塩)	5.0	1.0	7.0	0	0	86.7	97.3
例 18	CMC(ナトリウム塩)	5.0	1.0	2.5	0	0	58.4	89.9
例 19	PVdF	5.0	—	2.5	0	0	88.9	68.7
例 20	—	—	—	—	—	—	55.2	90.0

※；添加量は、炭素材料 100 質量部に対する値。

[耐食層の面質の確認]

作製した正極集電体の耐食層について、面質の確認を行った。ここでは、耐食層の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察し、凝集体（塊）と 0.5 mm 以上のピンホールの発生数をカウントし、 1000 cm^2 あたりの発生数を算出した。結果を、表 1 の「凝集塊数」および「ピンホール数」の欄に示す。

【 0074 】

表 1 から明らかなように、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルの添加量を炭素材料 100 質量部に対して 0.08 質量部と少なくした例 13 および例 14 や、アルギン酸の添加量を炭素材料 100 質量部に対して 12 質量部と多くした例 9 および例 15 では、凝集塊が多く発生した。この原因として、炭素材料の分散性が不十分となり、アルギン酸が凝集したことが考えられる。

10

また、アルギン酸の添加量を炭素材料 100 質量部に対して 0.1 質量部と少なくした例 10 および例 12 や、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルの添加量を炭素材料 100 質量部に対して 2.2 質量部と多くした例 8 および例 11 では、ピンホールが多く発生した。この結果から、アルギン酸の割合が少なすぎると十分な耐食層（被膜）が形成されないことがわかった。なお、耐食層の厚みを 0.3 μm とした例 16 でも同様の結果が確認された。

【 0075 】

上記作製した正極集電体を用いて、以下の手順で、非水電解質二次電池（ここではリチウムイオン二次電池）を構築した。

20

【 0076 】

< 正極シートの作製 >

まず、正極活物質としての $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ と、導電材としてのアセチレンブラック（電気化学工業株式会社製の商品名「デンカブラック（プレス品）：FX35」）と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（第一工業製薬株式会社製の商品名「セロゲン：BSH-6」）と、バインダとしてのポリテトラフルオロエチレン（旭化成株式会社製の商品名「フルオン：AD911」）とを、これらの材料の質量比が 100 : 4 : 2 : 2 となるよう秤量して混練機に投入し、イオン交換水と共に混練して、正極活物質層形成用スラリーを調製した。なお、調製したスラリーの pH は、凡そ 12.1 だった。このスラリーを、上記作製した例 1 ~ 例 20 に係る正極集電体の両面に幅 9.4 mm で帯状に塗布し、乾燥（乾燥温度 120、1 分間）後にロールプレス機を用いて圧延処理を施すことによって、正極集電体の両面に正極活物質層を有する正極シート（例 1 ~ 例 20、総厚み：170 μm 、長さ：4500 mm）を得た。

30

【 0077 】

[耐食層の面質の確認]

作製した正極シートの正極活物質層について、上記耐食層の場合と同様に、面質の確認を行った。ここでは、集電体の腐食に起因する水素ガスの発生痕とみられる 0.3 mm 以上のピンホールの発生数をカウントし、 1000 cm^2 あたりの発生数を算出した。結果を、表 1 の「腐食痕」の欄に示す。

【 0078 】

40

表 1 から明らかなように、耐食層を設けなかった例 20 で最も多くの腐食痕が確認された。また、バインダとして CMC を用いた例 18 でもその凡そ半分程度の腐食痕が確認された。さらに、上記耐食層の面質の確認において凝集塊やピンホールの発生が確認された例 8 ~ 例 16 でも、腐食痕が確認された。これに対し、バインダとして PVdF を用いた例 19 および、本発明に係る例 1 ~ 例 7 では、顕著な腐食が認められなかった。このことから、集電体に好適な耐腐食性（耐アルカリ性）が付与されていることがわかった。

【 0079 】

次に、負極活物質としての天然黒鉛粉末（C）と、バインダとしてのスチレンブタジエンゴム（SBR）と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（CMC、第一工業製薬株式会社製の商品名「セロゲン：BSH-6」）とを、これらの材料の質量比が 100

50

： 1 : 1 となるようにイオン交換水と混合して、負極活物質層形成用スラリーを調製した。このスラリーを、平均厚み凡そ 12 μm の長尺状の銅箔（負極集電体）の両面に幅 10 mm で帯状に塗布し、乾燥（乾燥温度 120 、1 分間）後にロールプレス機を用いて圧延処理を施すことによって、負極集電体の両面に負極活物質層を有する負極シート（総厚み： 150 μm 、長さ： 4700 mm）を得た。

【0080】

<リチウムイオン二次電池の構築>

上記で作製した正極シートと負極シートとを、セパレータシート（ここでは、ポリエチレン（PE）の両面にポリプロピレン（PP）が積層された三層構造の基材（総厚み 20 μm ）の片面にアルミナを含む耐熱層の形成された多孔質耐熱層付セパレータシートを用いた。）を介して、活物質層同士が対向するように配置し、楕円状に捲回した。この捲回体を、常温（25 ）環境下において平板で挟み込み加圧（ここでは、4 kN / cm^2 の負荷で 2 分間の加圧を行った。）することで扁平形状に成形し、捲回電極体を作製した。作製した捲回電極体の端部（正極集電板および負極集電板の露出部）に、それぞれ正極端子および負極端子を溶接した後、角型の電池ケース内に配置した。そこに、非水電解液（ここでは、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とを 3 : 4 : 3 の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としての LiPF₆ を 1.0 mol / L の濃度で溶解させ、さらにガス発生剤としてシクロヘキシルベンゼン（CHB）とビフェニル（BP）とをそれぞれ 1 質量 % の割合で添加した非水電解液を 125 g 用いた。）を注液して、電池ケースの開口部を封口し、例 1 ~ 例 20 に係

10

20

【0081】

[定格容量（初期容量）の測定]

上記構築した電池に対し、温度 25 、3.0 V から 4.1 V の電圧範囲で、以下の手順 1 ~ 3 に従って定格容量を測定した。

[手順 1] 1 C の定電流で 4.1 V まで充電した後、5 分間休止する。

[手順 2] 1 C の定電流で 3.0 V まで放電した後、5 分間休止する。

[手順 3] 1 C の定電流で 4.1 V まで充電した後、電流値が 0.1 C になるまで定電圧充電し、その後 10 秒間休止する。

[手順 4] 1 C の定電流で 3.0 V まで放電した後、電流値が 0.1 C になるまで定電圧放電し、その後 10 秒間休止する。

30

そして、手順 4 における放電容量（CCC V 放電容量）を定格容量（初期容量）とした。例 1 ~ 例 20 の電池は、全て定格容量が得られていることを確認した。

【0082】

[50 サイクル試験]

上記初期容量確認後の電池に対し、温度 50 、3.0 V から 4.1 V の電圧範囲で、以下のステップ 1 , 2 に従って、1000 サイクルの充放電試験を行った。

[ステップ 1] 2 C の定電流で 4.1 V まで充電した後、10 秒間休止する。

[ステップ 2] 2 C の定電流で 3.0 V まで放電した後、10 秒間休止する。

試験終了後、25 の温度環境下で上記初期容量の測定と同様に放電容量（サイクル試験後の電池容量）を測定し、これらの比「（サイクル試験後の電池容量 / 初期容量） \times 100」、すなわち容量維持率（%）を算出した。ここでは各例につき N = 5 で試験を実施し、その算術平均値を得た。結果を、表 1 の「サイクル試験」の欄に示す。また、サイクル試験後の容量維持率（%）と腐食痕との関係を、図 5 に示す。

40

【0083】

表 1 および図 5 に示すように、腐食痕とサイクル特性とは概ね相関関係があることがわかった。例えば、腐食痕の確認されなかった例 1 ~ 7 および 19 は、85 % 以上（特に 90 % 以上）と高い容量維持率を示した。これに対して、腐食痕が多いものほどサイクル特性が低下傾向となり、例 20 では容量維持率が凡そ 55 % まで低下した。この理由としては、正極集電体が腐食されたことによって表面が凹凸となり、正極活物質層に浮きや脱

50

落が生じたことで正極の抵抗が増大したことが考えられる。かかる結果は本発明の効果を表すものである。

【0084】

[0 ハイレートパルスサイクル試験]

また、上記初期容量確認後の電池に対し、温度 0、3.0 V から 4.1 V の電圧範囲で、ハイレートパルスサイクル試験を行った。具体的には、先ず 25 の環境下において、電池を定格容量の凡そ 50 % の充電状態 (SOC) に調整した。そして、この電池に対し、0 の環境下で、以下のステップ 1 ~ 3 に従って、5000 サイクルの充放電試験を行った。

[ステップ 1] 20 C の定電流で 10 秒間のパルス充電を行う。

10

[ステップ 2] 20 C の定電流で 10 秒間のパルス放電を行う。

[ステップ 3] 30 秒間休止する。

ただし、ステップ 1 ~ 3 からなる充放電パターンを 100 サイクル繰り返す毎に、1 C の定電流で SOC 50 % まで充電し、次いで同電圧で 2.5 時間充電することで、SOC 50 % に調整する。

試験終了後、25 の温度環境下で上記初期容量の測定と同様に放電容量 (低温パルスサイクル試験後の電池容量) を測定し、これらの比「(低温パルスサイクル試験後の電池容量 / 初期容量) × 100」、すなわち容量維持率 (%) を算出した。結果を、表 1 の「低温パルスサイクル試験」の欄に示す。かかる結果は、低温環境下において、パルス充放電のような大電流の負荷 (入出力) が繰り返される場合の耐久性を示している。

20

【0085】

表 1 に示すように、耐食層を設けなかった例 20 や、バインダとして CMC を用いた例 18 で低い容量維持率 (凡そ 65 ~ 66 %) を示した。また、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルの添加量を炭素材料 100 質量部に対して 2.2 質量部と多くした例 8 および例 11、アルギン酸の添加量を炭素材料 100 質量部に対して 1.2 質量部と多くした例 9 および例 15 でも、容量維持率が 70 % 以下となった。このような傾向は、耐食層の厚みを 7 μm とした例 17 でも同様だった。この原因としては、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルおよび / またはアルギン酸を多く含むことで抵抗成分が増大したことが考えられる。これに対し、炭素材料を 100 質量部としたときに、アルギン酸の割合が 0.3 質量部以上 1.0 質量部以下であり、且つ、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテルの割合が 0.1 質量部以上 2 質量部以下である例 1 ~ 例 7 では、およそ 80 % と、良好な容量維持率が得られた。かかる結果は本発明の効果を表すものである。

30

【0086】

[高温保存耐久試験]

また、上記初期容量確認後の電池に対し、高温保存耐久試験を行った。具体的には、先ず 25 の温度環境下において、電池を SOC 100 % の状態に調整した。そして、この電池を 60 の恒温槽内で凡そ 2400 時間 (100 日間) 保存した。

試験終了後、25 の温度環境下で上記初期容量の測定と同様に放電容量 (高温保存耐久試験後の電池容量) を測定し、これらの比「(高温保存耐久試験後の電池容量 / 初期容量) × 100」、すなわち容量維持率 (%) を算出した。ここでは各例につき N = 50 で試験を実施し、その算術平均値を得た。結果を、表 1 の「高温保存耐久試験」の欄に示す。

40

【0087】

表 1 に示すように、PVdF を用いて耐食層を形成した例 19 で最も低い容量維持率 (凡そ 70 %) を示した。この原因としては、耐食層に含まれるバインダ (PVdF) が非水溶媒によって膨潤したことやスラリーの形成に用いた溶媒 (NMP) の残存等が考えられる。また、CMC を用いて耐食層を形成した例 18、耐食層を設けなかった例 20、および、耐食層形成時にアルギン酸の添加量を炭素材料 100 質量部に対して 0.1 質量部と少なくした例 10 および例 12 や、耐食層の厚みを 0.3 μm とした例 16 では、90

50

%程度の容量維持率だった。この原因としては、集電体に好適な耐腐食性（耐アルカリ性）が付与されていなかったことが考えられる。かかる結果は本発明の効果を表すものである。

【 0 0 8 8 】

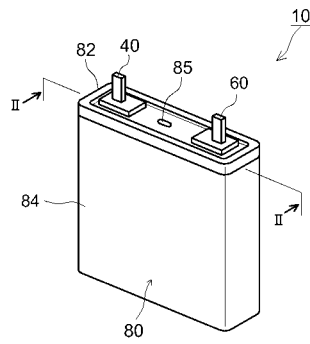
以上、本発明を詳細に説明したが、上記実施形態は例示にすぎず、ここで開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【 符号の説明 】

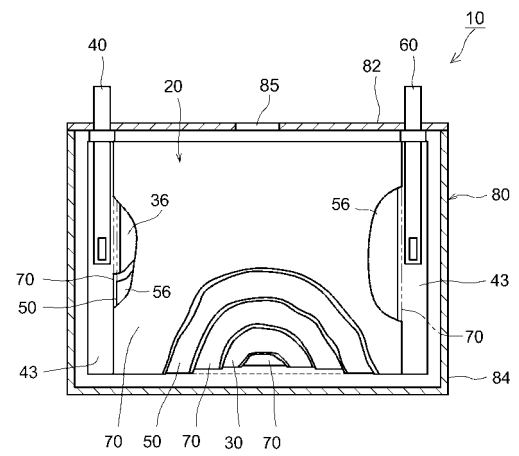
【 0 0 8 9 】

1 0	非水電解質二次電池	
2 0	捲回電極体	10
3 0	正極シート（正極）	
3 2	正極集電体	
3 2 a	基材	
3 2 b	耐食層	
3 3	炭素材料	
3 4	アルギン酸	
3 5	ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル構造を有する化合物	
3 6	正極活物質層	
3 7	正極活物質	
3 8	バインダ、増粘剤	20
4 0	正極端子	
4 3	未塗工部	
5 0	負極シート（負極）	
5 2	負極集電体	
5 6	負極活物質層	
6 0	負極端子	
7 0	セパレータシート（セパレータ）	
8 0	電池ケース	
8 2	蓋体	
8 4	容器本体	30
8 5	安全弁	
W L	捲回軸	

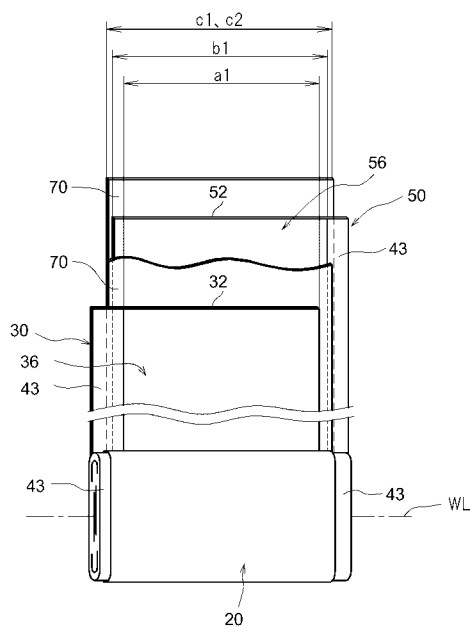
【図 1】



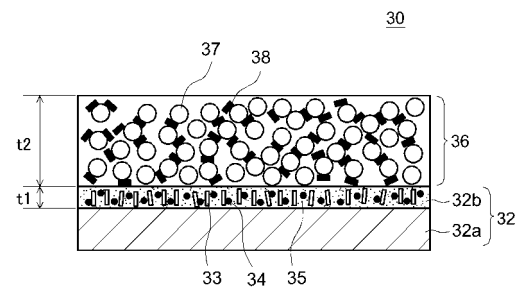
【図 2】



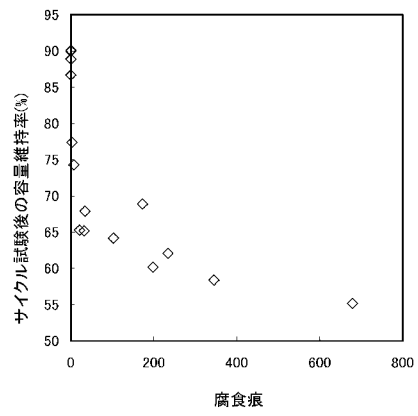
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 横山 友嗣

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 鳥山 幸一

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS02 BB08 CC01 DD05 HH01 HH03

5H050 AA06 AA18 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08

CB11 DA04 DA09 DA14 EA08 EA22 EA23 HA01 HA04