(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2010-3705
(P2010-3705A)
(43)公開日　平成22年1月7日(2010.1.7)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 10/05	***(2010.01)***	H01M	10/00	101	5H017
H01M 4/02	***(2006.01)***	H01M	4/02	101	5H021
H01M 4/04	***(2006.01)***	H01M	4/02	108	5H029
H01M 10/0566	***(2010.01)***	H01M	10/00	111	5H050
H01M 10/0585	***(2010.01)***	H01M	10/00	117	

審査請求 有　請求項の数 5　ＯＬ　（全 35 頁）　最終頁に続く

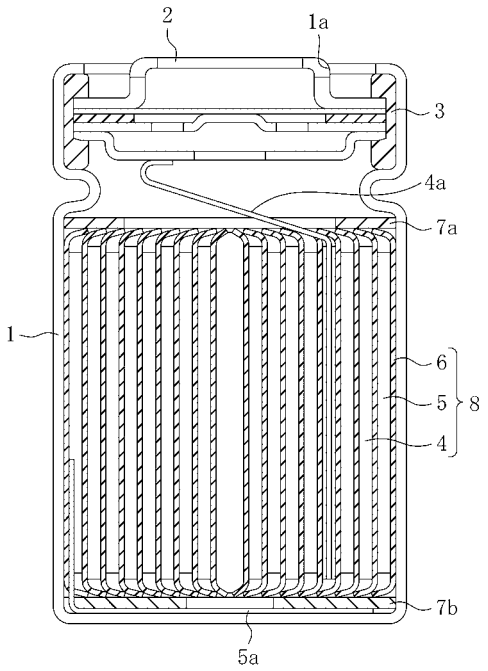
(21)出願番号　特願2009-222710 (P2009-222710)
(22)出願日　平成21年9月28日 (2009.9.28)
(62)分割の表示　特願2007-323217 (P2007-323217)の分割
原出願日　平成19年12月14日 (2007.12.14)
(31)優先権主張番号　特願2007-207594 (P2007-207594)
(32)優先日　平成19年8月9日 (2007.8.9)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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　100077931
弁理士　前田　弘
(74)代理人　100110939
弁理士　竹内　宏
(74)代理人　100110940
弁理士　嶋田　高久
(74)代理人　100113262
弁理士　竹内　祐二
(74)代理人　100115059
弁理士　今江　克実
(74)代理人　100117581
弁理士　二宮　克也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解質二次電池及びその製造方法、並びに非水電解質二次電池用正極

(57)【要約】
【課題】非水電解質二次電池の容量の低下を招くことなく、正極の引っ張り伸び率を高めることにより、圧壊によって非水電解質二次電池が潰されることがあっても、非水電解質二次電池内での短絡の発生を抑制する。
【解決手段】正極集電体上に正極活物質と結着剤とを含む正極合剤層が設けられた正極と、負極と、正極と負極との間に配置された多孔質絶縁層と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池であって、正極の引っ張り伸び率は、３．０％以上である。そして、正極集電体は、鉄を含有するアルミニウムからなる。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極集電体上に正極活物質と結着剤とを含む正極合剤層が設けられた正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配置された多孔質絶縁層と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池であって、
前記正極の引っ張り伸び率は、３．０％以上であり、
前記負極の引っ張り伸び率は、３．０％以上であり、
前記多孔質絶縁層の引っ張り伸び率は、３．０％以上であることを特徴とする非水電解質二次電池。
【請求項２】
請求項１に記載の非水電解質二次電池において、
前記正極集電体は、鉄を含有するアルミニウムからなることを特徴とする非水電解質二次電池。
【請求項３】
請求項２に記載の非水電解質二次電池において、
前記正極集電体中に含有される鉄量は、１．２０質量％以上１．７０質量％以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。
【請求項４】
正極集電体上に正極活物質と結着剤とを含む正極合剤層が設けられた正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配置された多孔質絶縁層と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池の製造方法であって、
前記正極を準備する工程（ａ）と、
前記負極を準備する工程（ｂ）と、
前記工程（ａ）及び前記工程（ｂ）の後に、前記正極及び前記負極を、該正極と該負極との間に前記多孔質絶縁層を介して捲回する、又は積層する工程（ｃ）とを備え、
前記工程（ａ）は、
前記正極集電体上に、前記正極活物質と前記結着剤とを含む正極合剤スラリーを塗布乾燥させる工程（ａ１）と、
前記正極合剤スラリーが塗布乾燥された前記正極集電体を圧延し、所定の厚さを有する前記正極を作製する工程（ａ２）と、
前記工程（ａ２）の後に、所定温度の下、前記正極に対し熱処理を施す工程（ａ３）とを含み、
前記所定温度は、前記正極集電体の軟化温度よりも高く、且つ、前記結着剤の分解温度よりも低く、
前記工程（ａ３）において、前記正極の引っ張り伸び率は、３．０％以上であり、
前記負極の引っ張り伸び率は、３．０％以上であり、
前記多孔質絶縁層の引っ張り伸び率は、３．０％以上であることを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。
【請求項５】
正極集電体上に正極活物質と結着剤とを含む正極合剤層が設けられた非水電解質二次電池用正極であって、
前記正極の引っ張り伸び率は、３．０％以上であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極。
【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及びその製造方法に関し、特に、圧壊による短絡の発生を抑制することが可能な非水電解質二次電池及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】

近年、環境問題から自動車搭載用への要望、又は大型工具のＤＣ化の要望に対して、急速充電及び大電流放電可能な小型・軽量な二次電池が要求されている。そのような要求を満たす典型的な電池として、特にリチウム金属若しくはリチウム合金等の活物質、又はリチウムイオンをホスト物質（ここで「ホスト物質」とは、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる物質をいう。）である炭素に吸蔵させたリチウムインターカレーション化合物を負極材料とし、$LiClO_4$又は$LiPF_6$等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒を電解液とする非水電解質二次電池が挙げられる。

【０００３】

この非水電解質二次電池は、一般的に、上記の負極材料がその支持体である負極集電体に保持されてなる負極、リチウムコバルト複合酸化物のようにリチウムイオンと可逆的に電気化学反応をする正極活物質がその支持体である正極集電体に保持されてなる正極、及び電解液を保持すると共に負極と正極との間に介在されて負極と正極との間に短絡が生じることを防止する多孔質絶縁層からなる。

【０００４】

そして、シート状又は箔状に形成された正極及び負極が、多孔質絶縁層を介して順に積層される、又は多孔質絶縁層を介して渦巻き状に捲回されて、発電要素となる。そして、その発電要素が、ステンレス製、ニッケルメッキを施した鉄製、又はアルミニウム製等の金属からなる電池ケースに収納される。そして、電解液を電池ケース内に注液した後、電池ケースの開口端部に蓋板を密封固着して、非水電解質二次電池が構成される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開平５－１８２６９２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

ところで、一般的に、非水電解質二次電池（以下、単に「電池」と称すこともある）内で短絡が起こると、この短絡により、電池内に大電流が流れ、その結果、電池内の温度が上昇する。電池内の温度が急激に上昇すると、電池が熱暴走に至る虞がある。そのため、非水電解質二次電池の安全性の向上が要求されている。特に、大型・高出力な非水電解質二次電池の場合、熱暴走に至る虞が高く、安全性の向上が強く要求されている。

【０００７】

ここで、非水電解質二次電池内で短絡が起こる原因としては、例えば圧壊によって電池が潰されること、又は電池内に異物が混入すること等が挙げられる。これらの中でも、満充電時における電池の圧壊による短絡が、最も瞬時に大きなエネルギーを放出するため、最も熱暴走に至る可能性が高い。実際、使用用途によっては電池が潰される可能性も考えられるため、電池の圧壊による短絡の有無は重要な安全評価項目である。

【０００８】

そこで、非水電解質二次電池が圧壊によって潰された場合に電池内で短絡が起こる要因について、本件発明者らが鋭意検討を重ねたところ、その要因は次の通りであることを見出した。

【０００９】

非水電解質二次電池が潰されて変形すると、電極群を構成する正極、負極、及び多孔質絶縁層のそれぞれには、引っ張り応力が働き、正極、負極、及び多孔質絶縁層は、電池ケースの変形と共に伸びる。そして、所定の深さまで電池が潰されると、正極、負極、及び多孔質絶縁層のうち、引っ張り伸び率が最も低い正極が優先的に破断する。そして、正極の破断部が多孔質絶縁層を突き破り、正極と負極とが短絡する、すなわち、非水電解質二次電池内で短絡が起こる。

【００１０】

このことから、本件発明者らは、圧壊による短絡を抑制するには、正極が優先的に破断

することを抑制することが必要であり、正極の引っ張り伸び率を高めることが重要であることを見出した。

【００１１】

そこで、正極の引っ張り伸び率を高める手段について、本件発明者らがさらに鋭意検討を重ねたところ、圧延後に、正極に対し、所定温度の下・所定時間の間、熱処理を施す手段を採用することにより、正極の引っ張り伸び率を高めることができることを見出した。

【００１２】

なお、熱処理については、両電極を積層する又は捲き取る際の電極材料の集電体からの脱落、又は電極材料の集電体に対する接着性の低下を抑制することを目的に、例えば、正極及び負極とこれら両電極間に介装されるべき多孔質絶縁層とを積層する前又は捲き取る前に、結着剤の再結晶化温度より高い温度であってその分解温度より低い温度で、正極又は負極のいずれか一方の電極を熱処理する技術が開示されている（例えば特許文献１参照）。

【００１３】

ここで、正極集電体として、例えば純度の高いアルミニウムからなる１０８５系又は１Ｎ３０系の集電体を用い、正極合剤層に含まれる結着剤として、例えばＰＶＤＦを用いた非水電解質二次電池（以下、参照電池と称す）の場合、圧延後に正極に対し高温・長時間の熱処理を施すことにより、正極の引っ張り伸び率を高めることは可能なものの、非水電解質二次電池の容量が低下するという問題が新たに生じる（なお、正極集電体として、例えば銅を含有するアルミニウムからなる３００３系の集電体を用いた場合、圧延後に正極に対し熱処理を施しても、正極の引っ張り伸び率を高めることはできない）。

【００１４】

前記に鑑み、本発明の目的は、非水電解質二次電池の容量の低下を招くことなく、正極の引っ張り伸び率を高めることにより、圧壊によって非水電解質二次電池が潰されることがあっても、非水電解質二次電池内での短絡の発生を抑制することである。

【課題を解決するための手段】

【００１５】

前記の目的を達成するために、本発明に係る非水電解質二次電池は、正極集電体上に正極活物質と結着剤とを含む正極合剤層が設けられた正極と、負極と、正極と負極との間に配置された多孔質絶縁層と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池であって、正極の引っ張り伸び率は、３．０％以上であることを特徴とし、正極集電体は、鉄を含有するアルミニウムからなることが好ましい。

【００１６】

本発明に係る非水電解質二次電池によると、正極の引っ張り伸び率が３％以上に高められていることにより、圧壊によって電池が潰されることがあっても、正極が優先的に破断されることがないため、電池内での短絡の発生を抑制できるので、電池の安全性を高めることができる。

【００１７】

加えて、正極集電体として鉄を含有するアルミニウムからなる集電体を採用することにより、溶融された結着剤によって正極活物質が被覆されることを抑制できるため、電池容量の低下を招くことはないので、放電性能に優れた電池を提供できる。

【００１８】

本発明に係る非水電解質二次電池において、負極の引っ張り伸び率は、３．０％以上であり、多孔質絶縁層の引っ張り伸び率は、３．０％以上であることが好ましい。

【００１９】

本発明に係る非水電解質二次電池において、正極の引っ張り伸び率は、正極を用いて作製された幅１５ｍｍ，長さ２０ｍｍの測定用正極において、該測定用正極の一端を固定する一方、その他端を長さ方向に沿って２０ｍｍ／ｍｉｎの速度で引っ張り、破断される直前の測定用正極の長さと、引っ張る前の測定用正極の長さとから算出されることが好ましい。

【００２０】
本発明に係る非水電解質二次電池において、正極集電体のダイナミック硬度は７０以下であり、正極合剤層のダイナミック硬度は５以下であることが好ましい。
【００２１】
このようにすると、電極群内に異物が混入していることがあっても、充放電中に、異物の形状に応じて正極が変形し易いため、異物がセパレータを突き破ることを抑制できるので、電池の安全性をさらに高めることができる。
【００２２】
本発明に係る非水電解質二次電池において、正極を用いて作製され、真円状に一重に丸めた外周１００ｍｍの試験用正極において、該試験用正極の外周面を所定の速度で押圧し、押圧中に該試験用正極に発生する応力を測定すると、押圧されて潰された該試験用正極のギャップが３ｍｍ以下に到達するまで、応力の変曲点を有さないことが好ましく、所定の速度は、１０ｍｍ／ｍｉｎであることが好ましい。
【００２３】
このようにすると、スティッフネス試験において応力の変曲点が確認される試験用正極のギャップが３ｍｍ以下である正極を用いて、電極群を構成することができるため、正極が厚膜化されることがあっても、群構成時に正極が切れることを抑制できるので、生産性に優れた電池を提供できる。
【００２４】
本発明に係る非水電解質二次電池において、正極集電体中に含有される鉄量は、１．２０質量％以上１．７０質量％以下であることが好ましい。
【００２５】
本発明に係る非水電解質二次電池において、結着剤は、ポリビニリデンフルオライド、又はポリビニリデンフルオライドの誘導体であることが好ましい。
【００２６】
本発明に係る非水電解質二次電池において、結着剤は、ゴム系結着剤であることが好ましい。
【００２７】
本発明に係る非水電解質二次電池において、正極合剤層中に含まれる結着剤量は、正極活物質１００．０vol％に対して３．０vol％以上６．０vol％以下であることが好ましい。
【００２８】
本発明に係る非水電解質二次電池において、正極活物質の平均粒子径は、５μｍ以上２０μｍ以下であることが好ましい。
【００２９】
前記の目的を達成するために、本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、正極集電体上に正極活物質と結着剤とを含む正極合剤層が設けられた正極と、負極と、正極と負極との間に配置された多孔質絶縁層と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池の製造方法であって、正極を準備する工程（ａ）と、負極を準備する工程（ｂ）と、工程（ａ）及び工程（ｂ）の後に、正極及び負極を、該正極と該負極との間に多孔質絶縁層を介して捲回する、又は積層する工程（ｃ）とを備え、工程（ａ）は、正極集電体上に、正極活物質と結着剤とを含む正極合剤スラリーを塗布乾燥させる工程（ａ１）と、正極合剤スラリーが塗布乾燥された正極集電体を圧延し、所定の厚さを有する正極を作製する工程（ａ２）と、工程（ａ２）の後に、所定温度の下、正極に対し熱処理を施す工程（ａ３）とを含むことを特徴とし、正極集電体は、鉄を含有するアルミニウムからなることが好ましく、さらに、正極集電体中に含有される鉄量は、１．２０質量％以上１．７０質量％以下であることが好ましい。
【００３０】
本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法によると、熱処理の際に、正極の引っ張り伸び率を３％以上に高めることができる。加えて、正極集電体のダイナミック硬度を７０

以下に低下させると共に、正極合剤層のダイナミック硬度を５以下に低下させることができる。さらに、スティッフネス試験において応力の変曲点が確認されるギャップが３ｍｍ以下の試験用正極を実現できる。

【００３１】

加えて、正極集電体として鉄を含有するアルミニウムからなる集電体を採用することにより、熱処理を低温化・短時間化させても、正極の引っ張り伸び率を３％以上に高めることができる。さらに、熱処理を低温化・短時間化させることにより、熱処理の際に溶融された結着剤によって正極活物質が被覆されることを抑制できるので、電池容量の低下を招くことはない。

【００３２】

本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法において、所定温度は、正極集電体の軟化温度よりも高いことが好ましい。

【００３３】

本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法において、所定温度は、結着剤の分解温度よりも低いことが好ましい。

【００３４】

本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法において、正極合剤スラリーに含まれる結着剤量は、正極活物質１００．０vol％に対して３．０vol％以上６．０vol％以下であることが好ましい。

【００３５】

本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法において、工程（ａ３）は、所定温度の下、低湿度処理を施した熱風により、正極に対し熱処理を施す工程であることが好ましい。

【００３６】

本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法において、工程（ａ３）において、所定温度は、２５０℃以上３５０℃以下であり、熱処理が施される時間は、１０秒以上１２０秒以下であることが好ましい。

【００３７】

本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法において、工程（ａ３）において、所定温度は、２２０℃以上２５０℃以下であり、熱処理が施される時間は、２分以上６０分以下であることが好ましい。

【００３８】

本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法において、工程（ａ３）において、所定温度は、１６０℃以上２２０℃以下であり、熱処理が施される時間は、６０分以上６００分以下であることが好ましい。

【００３９】

本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法において、工程（ａ３）は、所定温度に熱した熱ロールを、正極に接触させることにより、正極に対し熱処理を施す工程であることが好ましい。

【００４０】

このように、熱ロールによる熱処理を採用することにより、熱風による熱処理と比較して、熱処理時間の短時間化を図ることができるので、生産性を向上させることができる。

【００４１】

本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法において、工程（ａ３）において、所定温度は、２８０℃であり、熱処理が施される時間は、１０秒以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【００４２】

本発明に係る非水電解質二次電池及びその製造方法によると、圧延後に施す低温・短時間の熱処理により、電池容量の低下を招くことなく、正極の引っ張り伸び率を高めることができる。それと共に、正極の硬度を低下させることができる。このように、正極の引っ張り伸び率を高めることにより、圧壊による短絡の発生を抑制できる。加えて、正極の硬

度を低下させることにより、異物混入による短絡の発生を抑制できると共に、群構成時の極板切れを抑制できる。すなわち、放電性能・安全性・生産性に優れた非水電解質二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【００４３】

【図１】本発明の第１の実施形態に係る非水電解質二次電池の構成について示す縦断面図である。

【図２】電極群の構成を示す拡大断面図である。

【図３】(a) ～(c) は、引っ張り伸び率の測定について示す模式図である。

【図４】(a) 及び(b) は、スティッフネス試験について示す模式図である。

【図５】(a) 及び(b) は、異物混入試験について示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００４４】

以下に、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されない。

【００４５】

（第１の実施形態）

初めに、参照電池（詳細には、正極集電体として、１０８５系又は１Ｎ３０系の集電体を用い、正極合剤層に含まれる結着剤として、ＰＶＤＦを用いた非水電解質二次電池）において生じる新たな問題（電池容量低下の問題）について、本件発明者らが検討したところ、圧延後に施す高温・長時間の熱処理の際に、溶融された結着剤によって正極活物質が被覆されることによるものと判った。しかしながら、参照電池において、熱処理を低温化・短時間化させると、電池容量の低下は招かないものの、正極の引っ張り伸び率を高めることができなかった。

【００４６】

そこで、圧延後に施す熱処理を低温化・短時間化させても、引っ張り伸び率を高めることが可能な正極の構成について、本件発明者らがさらに鋭意検討を重ねたところ、正極集電体として、鉄を含有するアルミニウムからなる集電体（例えば８０００系の集電体）を用いることにより、熱処理を低温化・短時間化させても、正極の引っ張り伸び率を充分に高めることができることを見出した。

【００４７】

ここで、正極の引っ張り伸び率を高めることができる要因としては、正極に対し、正極集電体の軟化温度よりも高い温度であって結着剤の分解温度よりも低い温度の下、熱処理を施すことによって、正極集電体を構成する結晶が成長して粗大化することによるものと考えられる。

【００４８】

また、熱処理を低温化・短時間化させることができる要因としては、正極集電体が鉄を含有することによって、正極集電体を構成する結晶が成長する速度を速めることによるものと考えられる。

【００４９】

以下に、本発明の第１の実施形態に係る非水電解質二次電池としてリチウムイオン二次電池を具体例に挙げ、その構成について図１を参照しながら説明する。図１は、本発明の第１の実施形態に係る非水電解質二次電池の構成について示す縦断面図である。

【００５０】

本実施形態に係る非水電解質二次電池は、図１に示すように、例えばステンレス鋼製の電池ケース１と、電池ケース１内に収容された電極群８とを備えている。

【００５１】

電池ケース１の上面には開口１ａが形成されている。開口１ａにはガスケット３を介して封口板２がかしめつけられており、これにより、開口１ａは封じられている。

【００５２】

電極群８は、正極４と、負極５と、例えばポリエチレン製の多孔質絶縁層（セパレータ）６とを有しており、正極４と負極５とがセパレータ６を介して渦巻状に捲回されて構成されている。電極群８の上方には上部絶縁板７ａが配置されており、電極群８の下方には下部絶縁板７ｂが配置されている。

【００５３】

正極４にはアルミニウム製の正極リード４ａの一端が取り付けられており、その正極リード４ａの他端は正極端子を兼ねる封口板２に接続されている。負極５にはニッケル製の負極リード５ａの一端が取り付けられており、その負極リード５ａの他端は負極端子を兼ねる電池ケース１に接続されている。

【００５４】

以下に、本発明の第１の実施形態に係る非水電解質二次電池を構成する電極群８の構成について、図２を参照しながら説明する。図２は、電極群８の構成を示す拡大断面図である。

【００５５】

正極４は、図２に示すように、正極集電体４Ａと正極合剤層４Ｂとを有している。正極集電体４Ａは、導電性の板状部材であり、具体的には例えば、鉄を含有するアルミニウムからなる。正極合剤層４Ｂは、正極集電体４Ａの表面に設けられ、正極活物質（例えばリチウム複合酸化物）を含んでおり、正極活物質以外に結着剤又は導電剤等を含んでいることが好ましい。そして、正極４の引っ張り伸び率は、３％以上である。このように、本実施形態では、圧延後に熱処理が施された正極４を採用するため、正極４の引っ張り伸び率が３％以上に高められている。

【００５６】

負極５は、図２に示すように、負極集電体５Ａと負極合剤層５Ｂとを有している。負極集電体５Ａは、導電性の板状部材である。負極合剤層５Ｂは、負極集電体５Ａの表面に設けられ、負極活物質を含んでおり、負極活物質以外に結着剤又は導電剤等を含んでいることが好ましい。そして、負極５の引っ張り伸び率は、３％以上である。ここで、負極集電体として銅箔を用いた一般的な負極の引っ張り伸び率は３％～７％の範囲内である。

【００５７】

セパレータ６は、図２に示すように、正極４と負極５との間に介在されている。そして、セパレータ６の引っ張り伸び率は、３％以上である。ここで、一般的なポリエチレンを主体とするフィルムセパレータの引っ張り伸び率は８％～１２％の範囲内である。

【００５８】

本発明の正極は、正極集電体として鉄を含有するアルミニウムからなる集電体が採用された正極であり、圧延後に低温・短時間の熱処理が施されることにより、正極の引っ張り伸び率が３％以上に高められた正極である。このように、正極集電体として鉄を含有するアルミニウムからなる集電体を採用することにより、熱処理を低温化・短時間化させても、正極の引っ張り伸び率を３％以上に高めることができる。

【００５９】

本発明の正極、すなわち、圧延後に熱処理が施された正極は、１）引っ張り伸び率が３％以上であるという特性を有している。さらに、本発明の正極は、上記１）に示す特性の他に、下記２），３）に示す２つの特性を有している。

２）正極を構成する正極集電体のダイナミック硬度が７０以下であると共に、正極合剤層のダイナミック硬度が５以下である。

３）スティッフネス試験において応力の変曲点が確認されるギャップが３ｍｍ以下である。

【００６０】

上記１）～３）それぞれの測定方法Ａ）～Ｃ）について、以下に説明する。

Ａ）引っ張り伸び率の測定

本明細書において、「正極の引っ張り伸び率」の測定方法は次の通りである。正極を、幅１５ｍｍ，有効部長さ２０ｍｍに裁断し、図３(a) に示すように、測定用正極１９を作

製する。基台２１に支持された下側チャック２０ｂに測定用正極１９の一端を設置すると共に、ロードセル（図示せず，なお「ロードセル」とは荷重を電気信号に変換する荷重変換器である）を介して荷重機構（図示せず）に接続された上側チャック２０ａに測定用正極１９の他端を設置することにより、測定用正極１９を把持する。そして、上側チャック２０ａを、測定用正極１９の長さ方向に沿って２０ｍｍ／ｍｉｎの速度で移動させて（図３(a) 中に示す矢印参照）、測定用正極１９を引っ張る。そして、破断される直前の測定用正極の長さを測定し、この長さと、引っ張る前の測定用正極１９の長さ（すなわち、２０ｍｍ）とから、正極の引っ張り伸び率が算出される。なお、測定用正極１９に働く引っ張り荷重は、ロードセルからの情報により検出される。

【００６１】

ここで、「正極の引っ張り伸び率」の定義について、図３(b) 及び(c) を参照しながら説明する。図３(b) 及び(c) は、引っ張り伸び率の測定中の正極について示す模式断面図であり、具体的には、(b) は本発明の正極について示し、(c) は従来の正極について示す。

【００６２】

本発明の正極９の引っ張り伸び率を測定すると、まず、図３(b) に示すように、正極合剤層９Ｂに微小なクラック１０を発生させながら、正極集電体９Ａが伸びる。そして、最終的には、正極集電体９Ａが破断される。このように、本発明の正極９は、正極合剤層９Ｂに最初のクラックが発生すると同時に、正極集電体９Ａが破断されるのではなく、最初のクラックが発生してからしばらくの間は、正極合剤層９Ｂにクラックを発生させながら、正極集電体９Ａは破断されずに伸び続ける。

【００６３】

これに対し、従来の正極（すなわち、圧延後に熱処理が施されない正極）１１の引っ張り伸び率を測定すると、正極合剤層１１Ｂに微小なクラック（図３(b)：１０参照）ではなく、図３(c) に示すように、大きなクラック１２が発生するため、正極合剤層１１Ｂにクラック１２が発生すると同時に、正極集電体１１Ａも破断される。

Ｂ）ダイナミック硬度の測定

本明細書において、「ダイナミック硬度」の測定方法は次の通りである。正極に対し、所定の試験力Ｐ（ｍＮ）で圧子を押し込んだときの、圧子の正極への進入量（押し込み深さ）Ｄ（μｍ）を測定し、この進入量Ｄを、下記に示す[式１]に導入し、ダイナミック硬度ＤＨが算出される。ここで、圧子としては、ベルコビッチ圧子（すなわち、１１５°の三角錐圧子）を用いた。

$$DH = 3.8584 \times P / D^2 \cdots [式１]$$

このように、本明細書でのダイナミック硬度とは、圧子の試料への進入量に基づいて算出される硬さであり、金属の硬さ測定等に広く用いられているビッカース硬さ、及びヌープ硬さ等とは異なる。すなわち、試料（例えば金属）に対し試験力を負荷して試料中に窪みを作製し、試験力を除荷した後に、窪みの表面積（なお、窪みの表面積は、窪みの対角線長さから算出される）に基づいて算出される硬さとは異なる。

Ｃ）スティッフネス試験の測定

本明細書において、「スティッフネス試験」とは、真円状に１重に丸めた外周が１００ｍｍの試験用正極の外周面を所定の速度で押圧する試験である。詳細には、正極を、幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍに裁断し、その両端をそれぞれ重ね合わせて（図４(a) に示す重ね合わせ部分１３ａ参照）、真円状に一重に丸めて外周が１００ｍｍの試験用正極１３を作製する。そして、図４(a) に示すように、試験用正極１３の重ね合わせ部分１３ａを、下側平板１４ｂに設置された固定治具（図示せず）にて固定し、上側平板１４ａと下側平板１４ｂとの間に、試験用正極１３を挟む。そして、上側平板１４ａを速度１０ｍｍ／ｍｉｎで下方に移動させて、試験用正極１３の外周面を押圧する。このとき、試験用正極１３に発生する応力を測定し、その応力の変曲点が確認される（すなわち、試験用正極１３が変形できずに切れる）時点（図４(b)：１６ａ，１６ｂ参照）での、下方に移動された上側平板１４ａの位置の確認を行い、上側平板１４ａと下側平板１４ｂとのギャップ（言

い換えれば、試験用正極１３のギャップ）１５を測定した。なお、図４(b) に示す実線は本発明の正極（後述の表１：電池１５参照）について示し、破線は比較例の正極（後述の表１：電池２４参照）について示す。

【００６４】

スティッフネス試験は、正極の変形のし易さを指数化する為に行われる試験であり、応力の変曲点が確認されるギャップが小さいほど、正極が切れずに変形できることを意味している。

【００６５】

本実施形態では、以下に示す効果を得ることができる。

【００６６】

上記１）のように正極の引っ張り伸び率を３％以上に高めることにより、圧壊によって電池が潰されることがあっても、正極が優先的に破断されることがなく、電池内で短絡が発生し難く、電池の安全性を高めることができる。なお、負極及びセパレータの引っ張り伸び率も、正極と同様に３％以上であることが必要である。第１に例えば、正極及びセパレータの引っ張り伸び率が３％以上であっても、負極の引っ張り伸び率が３％未満であれば、圧壊によって電池が潰されると、負極が優先的に破断されて、電池内で短絡が発生する。第２に例えば、正極及び負極の引っ張り伸び率が３％以上であっても、セパレータの引っ張り伸び率が３％未満であれば、圧壊によって電池が潰されると、セパレータが優先的に破断されて、電池内で短絡が発生する。そのため、本実施形態では、負極及びセパレータの引っ張り伸び率は、何れも３％以上である。

【００６７】

加えて、正極集電体として鉄を含有するアルミニウムからなる集電体を採用することにより、熱処理を低温化・短時間化させても、正極の引っ張り伸び率を３％以上に高めることができる。そして、熱処理を低温化・短時間化させることにより、熱処理の際に溶融された結着剤によって正極活物質が被覆されることを抑制できるため、電池容量の低下を招くことはないので、放電性能に優れた電池を提供することができる。

【００６８】

ここで、電池を構成する電極群内に異物が混入している場合、充放電中に、充放電による正負極の膨脹又は伸縮によって、異物がセパレータを突き破り、電池内で短絡が起こる虞がある。

【００６９】

しかしながら、上記２）のように正極集電体のダイナミック硬度が７０以下であると共に正極合剤層のダイナミック硬度が５以下であることにより、電極群内に異物が混入していることがあっても、充放電中に、異物の形状に応じて正極が変形し易いため、異物がセパレータを突き破ることを抑制できるので、電池の安全性をさらに高めることができる。このように、本実施形態では、圧壊による短絡抑制の効果に加えて、異物混入による短絡抑制の効果を得ることができる。さらに、以下に示す効果を得ることができる。

【００７０】

すなわち、上記３）のようにスティッフネス試験において応力の変曲点が確認されるギャップが３ｍｍ以下である正極を用いて電極群を構成することにより、正極が厚膜化されることがあっても、群構成時に正極が切れることを抑制できるため、生産性に優れた電池を提供することができる。

【００７１】

以上のように、本実施形態における正極４は、正極集電体４Ａとして鉄を含有するアルミニウムからなる集電体が採用された正極であり、圧延後に低温・短時間の熱処理が施された正極である。そして、正極４は、上記１），２），３）の特性を有している。これにより、本実施形態に係る非水電解質二次電池は、電池容量の低下を招くことなく圧壊による短絡抑制の効果を発揮できると共に、異物混入による短絡抑制の効果、及び群構成時の極板切れ抑制の効果を発揮できる。

【００７２】

以下に、本実施形態に係る非水電解質二次電池を構成する正極４、負極５、セパレータ６、及び非水電解質のそれぞれについて、詳細に説明する。

【００７３】

まず、正極について詳細に説明する。

【００７４】

－正極－

正極４を構成する正極集電体４Ａ及び正極合剤層４Ｂのそれぞれについて順に説明する。

【００７５】

正極集電体４Ａには、多孔性構造又は無孔性構造の長尺の導電性基板が使用される。正極集電体４Ａは、鉄を含有するアルミニウムからなる。正極集電体中の鉄の含有量は、１．２０質量％以上１．７０質量％以下であることが好ましい。正極集電体４Ａの厚さは、特に限定されないが、１μｍ以上５００μｍ以下であることが好ましく、１０μｍ以上２０μｍ以下であればさらに好ましい。このように正極集電体４Ａの厚さを上記範囲内とすることによって、正極４の強度を保持しながら正極４の重量を軽量化できる。

【００７６】

正極合剤層４Ｂは、正極活物質以外に、結着剤又は導電剤を含んでいることが好ましい。

【００７７】

以下に、正極合剤層４Ｂに含まれる正極活物質、結着剤、及び導電剤のそれぞれについて順に説明する。

【００７８】

＜正極活物質＞

正極活物質としては、例えば$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、$LiCoNiO_2$、$LiCoMO_z$、$LiNiMO_z$、$LiMn_2O_4$、$LiMnMO_4$、$LiMePO_4$、Li_2MePO_4F（但し、Ｍ＝Ｎａ、Ｍｇ、Ｓｃ、Ｙ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｐｂ、Ｓｂ及びＢのうちの少なくとも１つ）が挙げられる、又はこれら含リチウム化合物の一部元素が異種元素で置換されたものが挙げられる。また、正極活物質として、金属酸化物、リチウム酸化物又は導電剤等で表面処理された正極活物質を用いても良く、表面処理としては例えば疎水化処理が挙げられる。

【００７９】

正極活物質の平均粒子径は、５μｍ以上２０μｍ以下であることが好ましい。

【００８０】

正極活物質の平均粒子径が５μｍ未満であると、正極に対して施される熱処理の影響を大きく受けて、電池容量が急激に低下する（後述の表１：電池２０参照）。ここで、正極活物質の平均粒子径が減少するに伴い、電池容量が低下することが確認された（後述の表１：電池２０～２２参照）。この要因としては、次に示す要因が考えられる。正極活物質の平均粒子径が減少するに従い、正極活物質の表面積が減少するため、圧延後に施す熱処理の際に溶融された結着剤によって、正極活物質の表面全体が被覆される可能性が高くなることによるものと考えられる。一方、２０μｍを超えると、正極集電体に正極合剤スラリーを塗工する際に、塗工スジが発生し易い。そのため、正極活物質の平均粒子径は、５μｍ以上２０μｍ以下であることが好ましい。

【００８１】

＜結着剤＞

結着剤としては、例えばポリビニリデンフルオライド（ＰＶＤＦ：poly vinylidene fluoride）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロ

リドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム又はカルボキシメチルセルロース等が挙げられる。また、結着剤としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸及びヘキサジエンから選択された２種以上の材料を共重合させた共重合体、又は選択された２種以上の材料を混合した混合物が挙げられる。

【００８２】

上記に列挙した結着剤の中でも、特にＰＶＤＦ及びその誘導体は、非水電解質二次電池内において化学的に安定であり、正極合剤層４Ｂと正極集電体４Ａとを充分に結着させると共に、正極合剤層４Ｂを構成する正極活物質と、結着剤と、導電剤とを充分に結着させるため、良好なサイクル特性及び放電性能が得られる。そのため、本発明の結着剤として、ＰＶＤＦ又はその誘導体を用いることが好ましい。加えて、ＰＶＤＦ及びその誘導体は、コスト的にも安価であるため好ましい。なお、結着剤としてＰＶＤＦを用いた正極を作製するには、正極の作製の際に、例えばＰＶＤＦをＮメチルピロリドンに溶解させて用いる場合、又は粉末状のＰＶＤＦを正極合剤スラリー中に溶解させて用いる場合が挙げられる。

【００８３】

また、ＰＶＤＦ又はその誘導体の他には、ゴム系結着剤（例えばフッ素ゴム及びアクリルゴム等）が好ましい。

【００８４】

ゴム系結着剤は、一般的に、ＰＶＤＦ及びその誘導体と比較して、非水電解質二次電池内での化学的安定性が低く、サイクル特性及び放電性能に若干の問題がある。しかしながら、結着剤としてゴム系結着剤を用いることにより、結着剤としてＰＶＤＦ又はその誘導体を用いた場合と比較して、正極の引っ張り伸び率を高くする（後述の表１：電池１５～１９参照）ことができるので、圧壊による短絡を効果的に抑制できる。加えて、結着剤としてＰＶＤＦ又はその誘導体を用いた場合と比較して、正極合剤層のダイナミック硬度を低くする（後述の表１：電池１５～１９参照）ことができるので、異物混入による短絡を効果的に抑制できる。

【００８５】

＜導電剤＞

導電剤としては、例えば天然黒鉛若しくは人造黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック（ＡＢ：acetylene black）、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック若しくはサーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維若しくは金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛若しくはチタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、又はフェニレン誘導体等の有機導電性材料等が挙げられる。

【００８６】

次に、負極について詳細に説明する。

【００８７】

－負極－

負極５を構成する正極集電体５Ａ及び正極合剤層５Ｂのそれぞれについて順に説明する。

【００８８】

負極集電体５Ａには、多孔性構造又は無孔性構造の長尺の導電性基板が使用される。負極集電体５Ａとしては、例えばステンレス鋼、ニッケル、又は銅等が挙げられる。負極集電体５Ａの厚さは、特に限定されないが、１μｍ以上５００μｍ以下であることが好ましく、１０μｍ以上２０μｍ以下であればさらに好ましい。このように負極集電体５Ａの厚さを上記範囲内とすることによって、負極５の強度を保持しながら負極５の重量を軽量化できる。

【００８９】
負極合剤層５Ｂは、負極活物質以外に、結着剤又は導電剤を含んでいることが好ましい。
【００９０】
以下に、負極合剤層５Ｂに含まれる負極活物質について説明する。
【００９１】
＜負極活物質＞
負極活物質としては、例えば金属、金属繊維、炭素材料、酸化物、窒化物、珪素化合物、錫化合物又は各種合金材料等が挙げられる。これらのうち炭素材料の具体例としては、例えば各種天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、各種人造黒鉛又は非晶質炭素等が挙げられる。
【００９２】
ここで、珪素（Ｓｉ）若しくは錫（Ｓｎ）等の単体、又は珪素化合物若しくは錫化合物は容量密度が大きいため、負極活物質として、例えば珪素、錫、珪素化合物、又は錫化合物を用いることが好ましい。これらのうち珪素化合物の具体例としては、例えばSiO_x（但し０．０５＜ｘ＜１．９５）、又はＢ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｔｉ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｃａ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｖ、Ｗ、Ｚｎ、Ｃ、Ｎ及びＳｎからなる元素群から選択された少なくとも１種以上の元素でＳｉの一部を置換した珪素合金、若しくは珪素固溶体等が挙げられる。また錫化合物の具体例としては、例えばNi_2Sn_4、Mg_2Sn、SnO_x（但し０＜ｘ＜２）、SnO_2、又は$SnSiO_3$等が挙げられる。なお、負極活物質は、上記に列挙された負極活物質のうち１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。
【００９３】
次に、セパレータについて詳細に説明する。
【００９４】
－セパレータ－
正極４と負極５との間に介在されるセパレータ６としては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度と絶縁性とを兼ね備えた微多孔薄膜、織布又は不織布等が挙げられる。特に、セパレータ６として、例えばポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンを用いることが好ましい。ポリオレフィンは耐久性に優れ且つシャットダウン機能を有するため、リチウムイオン二次電池の安全性を向上させることができる。セパレータ６の厚さは、一般的に１０μｍ以上３００μｍ以下であるが、１０μｍ以上４０μｍ以下であることが好ましい。また、セパレータ６の厚さは、１５μｍ以上３０μｍ以下であることがより好ましく、１０μｍ以上２５μｍ以下であればさらに好ましい。また、セパレータ６として微多孔薄膜を用いる場合には、微多孔薄膜は、１種の材料からなる単層膜であってもよく、１種又は２種以上の材料からなる複合膜又は多層膜であってもよい。また、セパレータ６の空孔率は、３０％以上７０％以下であることが好ましく、３５％以上６０％以下であればさらに好ましい。ここで空孔率とは、セパレータの全体積に対する孔部の体積の比率を示す。
【００９５】
次に、非水電解質について詳細に説明する。
【００９６】
－非水電解質－
非水電解質としては、液状、ゲル状又は固体状の非水電解質を使用できる。
【００９７】
液状非水電解質（非水電解液）は、電解質（例えばリチウム塩）と、この電解質を溶解させる非水溶媒とを含む。
【００９８】
ゲル状非水電解質は、非水電解質と、この非水電解質を保持する高分子材料とを含む。この高分子材料としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリエ

チレンオキサイド、ポリ塩化ビニル、ポリアクリレート、又はポリビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。

【００９９】

固体状非水電解質は、高分子固体電解質を含む。

【０１００】

ここで、非水電解液について、以下に詳細に説明する。

【０１０１】

電解質を溶解させる非水溶媒としては、公知の非水溶媒を使用できる。この非水溶媒の種類は特に限定されないが、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、又は環状カルボン酸エステル等が用いられる。ここで環状炭酸エステルの具体的としては、例えばプロピレンカーボネート（ＰＣ；propylene carbonate）又はエチレンカーボネート（ＥＣ；ethylene carbonate）等が挙げられる。また、鎖状炭酸エステルの具体的としては、例えばジエチルカーボネート（ＤＥＣ；diethyl carbonate）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ；ethylmethyl carbonate）又はジメチルカーボネート（ＤＭＣ；dimethyl carbonate）等が挙げられる。また、環状カルボン酸エステルの具体例としては、例えばγ－ブチロラクトン（ＧＢＬ；gamma-butyrolactone）又はγ－バレロラクトン（ＧＶＬ；gamma-valerolactone）等が挙げられる。非水溶媒は、上記に列挙された非水溶媒のうち１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【０１０２】

非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiAlCl_4$、$LiSbF_6$、ＬｉＳＣＮ、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiAsF_6$、$LiB_{10}Cl_{10}$、低級脂肪族カルボン酸リチウム、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、クロロボランリチウム、ホウ酸塩類、又はイミド塩類等が用いられる。ここでホウ酸塩類の具体例としては、例えばビス（１，２－ベンゼンジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ビス（２，３－ナフタレンジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ビス（２，２’－ビフェニルジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、又はビス（５－フルオロ－２－オレート－１－ベンゼンスルホン酸－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム等が挙げられる。またイミド塩類の具体例としては、例えばビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（$(CF_3SO_2)_2NLi$）、トリフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム（$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$）、又はビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム（$(C_2F_5SO_2)_2NLi$）等が挙げられる。電解質は、上記に列挙された電解質のうち１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【０１０３】

電解質の非水溶媒に対する溶解量は、０．５ｍｏｌ／m^3以上２ｍｏｌ／m^3以下であることが好ましい。

【０１０４】

非水電解液は、電解質及び非水溶媒以外に、例えば負極上で分解してリチウムイオン伝導性の高い被膜を形成し、電池の充放電効率を高める添加剤を含んでいてもよい。このような機能を持つ添加剤としては、例えばビニレンカーボネート（ＶＣ；vinylene carbonate）、４－メチルビニレンカーボネート、４，５－ジメチルビニレンカーボネート、４－エチルビニレンカーボネート、４，５－ジエチルビニレンカーボネート、４－プロピルビニレンカーボネート、４，５－ジプロピルビニレンカーボネート、４－フェニルビニレンカーボネート、４，５－ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート（ＶＥＣ；vinyl ethylene carbonate）、又はジビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。添加剤は、上記に列挙された添加剤のうち１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。特に、上記に列挙された添加剤のうち、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート及びジビニルエチレンカーボネートよりなる群から選択された少なくとも１種が好ましい。なお、添加剤としては、上記に列挙された添加剤の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたものであってもよい。

【０１０５】
さらに、非水電解液は、電解質及び非水溶媒以外に、例えば過充電時に分解して電極上に被膜を形成し、電池を不活性化させる公知のベンゼン誘導体を含んでいてもよい。このような機能を持つベンゼン誘導体としては、フェニル基及び該フェニル基に隣接する環状化合物基を有するものが好ましい。ここでベンゼン誘導体の具体例としては、例えばシクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、又はジフェニルエーテル等が挙げられる。また、ベンゼン誘導体に含まれる環状化合物基の具体例としては、例えばフェニル基、環状エーテル基、環状エステル基、シクロアルキル基、又はフェノキシ基等が挙げられる。ベンゼン誘導体は、上記に列挙されたベンゼン誘導体のうち１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。但し、ベンゼン誘導体の非水溶媒に対する含有量は、非水溶媒全体の１０vol％以下であることが好ましい。

【０１０６】
なお、本実施形態に係る非水電解質二次電池の構成は、図１に示す構成に限定されるものではない。例えば、本実施形態に係る非水電解質二次電池は、図１に示すように円筒型に限定されるものではなく、角筒型又は高出力型であってもよい。また、電極群８は、図１に示すように正極４と負極５とがセパレータ６を介して渦巻き状に捲回された構成に限定されるものではなく、正極と負極とがセパレータを介して積層された構成であってもよい。

【０１０７】
（第２の実施形態）
以下に、本発明の第２の実施形態に係る非水電解質二次電池としてリチウムイオン二次電池を具体例に挙げ、その製造方法について前述の図１を参照しながら説明する。

【０１０８】
正極４の作製方法、及び負極５の作製方法、並びに電池の製造方法について、順に説明する。

【０１０９】
－正極の作製方法－
正極４の作製方法は次に示す通りである。例えば、まず、正極活物質、結着剤（結着剤としては、前述の通り、例えばＰＶＤＦ、ＰＶＤＦの誘導体、又はゴム系結着剤が好適に用いられる）及び導電剤を液状成分に混合させて正極合剤スラリーを調製する。次に、得られた正極合剤スラリーを、鉄を含有するアルミニウムからなる正極集電体４Ａの表面に塗布して乾燥させる。次に、表面に正極合剤スラリーが塗布乾燥された正極集電体４Ａを圧延し、所定の厚さを有する正極を作製する。次に、正極に対し、所定温度の下・所定時間の間、熱処理を施す。ここで、所定温度とは、正極集電体４Ａの軟化温度よりも高い温度であって、結着剤の分解温度よりも低い温度である。

【０１１０】
ここで、正極に対して熱処理を施す方法としては、例えば所定温度の下、低湿度処理を施した熱風により行う方法、又は所定温度に熱した熱ロールを、正極に接触させることにより行う方法が挙げられる。

【０１１１】
正極合剤スラリーに含まれる結着剤量は、正極活物質１００．０vol％に対して３．０vol％以上６．０vol％以下であることが好ましい。言い換えれば、正極合剤層中に含まれる結着剤量は、正極活物質１００．０vol％に対して３．０vol％以上６．０vol％以下であることが好ましい。

【０１１２】
正極合剤スラリーに含まれる結着剤量が６．０vol％を超えると、電池容量の急激に低下する（後述の表１：電池１４，１９参照）。ここで、正極合剤スラリーに含まれる結着剤量が３．０vol％以上であると、結着剤量が増加するに伴い、電池容量が低下することが確認された（後述の表１：電池１２～１４，電池１６～１９参照）。この要因としては、次に示す要因が考えられる。正極合剤スラリーに含まれる結着剤量が増加するに従い、

圧延後に施す熱処理の際に溶融される結着剤量が増加するため、溶融された結着剤によって正極活物質が被覆される可能性が高くなることによるものと考えられる。一方、３vol％未満であると、正極合剤層が正極集電体から剥がれ易く、電池性能の大幅な低下が確認され、電池容量の低下も確認された（後述の表１：電池１１，１５参照）。そのため、正極合剤スラリーに含まれる結着剤量は、３vol％以上６vol％以下であることが好ましい。

【０１１３】

正極集電体として鉄を含有するアルミニウムからなる集電体を用い、結着剤としてＰＶＤＦ若しくはその誘導体を用いた正極に対し、熱風による熱処理を施す場合、その熱処理条件としては、例えば以下に示す熱処理条件が好ましい。

【０１１４】

第１の熱処理条件としては、例えば所定温度が２５０℃以上３５０℃以下の範囲内であって、熱処理時間が１０秒以上１２０秒以下の範囲内であることが好ましい。

【０１１５】

第２の熱処理条件としては、例えば所定温度が２２０℃以上２５０℃以下の範囲内であって、熱処理時間が２分以上６０分以下の範囲内であることが好ましい。

【０１１６】

第３の熱処理条件としては、例えば所定温度が１６０℃以上２２０℃以下の範囲内であって、熱処理時間が６０分以上６００分以下の範囲内であることが好ましい。

【０１１７】

上記第１～第３の熱処理条件のそれぞれにおいて、熱処理時間が上記時間範囲の下限（詳細には、第１の熱処理条件：１０秒，第２の熱処理条件：２分，第３の熱処理条件：６０分）よりも短いと、正極の引っ張り伸び率を３％以上に高めることが困難である。その反対に、上記第１～第３の熱処理条件のそれぞれにおいて、熱処理時間が上記時間範囲の上限（詳細には、第１の熱処理条件：１２０秒，第２の熱処理条件：６０分，第３の熱処理条件：６００分）よりも長いと、正極の引っ張り伸び率を３％以上に高めることは可能なものの、熱処理時間の長時間化により、熱処理の際に溶融する結着剤量が多く、溶融した結着剤が正極活物質を被覆することによって電池容量が低下する可能性が高い。

【０１１８】

熱ロールに正極を接触させることにより正極に対し熱処理を施す場合、熱風により正極に対し熱処理を施す場合と比較して、熱処理時間の短時間化を図ることができるので、生産性を向上させることができる。

【０１１９】

なお、圧延後に熱処理が施された正極において、その引っ張り伸び率を効果的に高めるには、その作製の際に、厚さの比較的厚い正極集電体を採用すればよい。例えば、正極の作製の際に厚さが１５μｍの正極集電体（なお、厚さが１５μｍの正極集電体は、一般的に使用されている１８６５０サイズのリチウムイオン二次電池を構成する際に用いられる）を用いた場合、正極の引っ張り伸び率を３％以上に高めることは容易なものの、６％以上にまで高めることは比較的困難である。これに対し、正極の作製の際に厚さが３０μｍの正極集電体を用いた場合、正極の引っ張り伸び率を１３％にまで高めることが可能である。

【０１２０】

－負極の作製方法－

負極５の作製方法は次に示す通りである。例えば、まず、負極活物質、及び結着剤を液状成分に混合させて負極合剤スラリーを調製する。次に、得られた負極合剤スラリーを、負極集電体５Ａの表面に塗布して乾燥させる。次に、表面に負極合剤スラリーが塗布乾燥された負極集電体５Ａを圧延し、所定の厚さを有する負極を作製する。なお、圧延後、負極に対し、所定温度の下・所定時間の間、熱処理を施してもよい。

【０１２１】

＜電池の製造方法＞

電池の製造方法は次に示す通りである。例えば、まず、図１に示すように、正極集電体

（図２：４Ａ参照）にアルミニウム製の正極リード４ａを取り付け、負極集電体（図２：５Ａ参照）にニッケル製の負極リード５ａを取り付ける。その後、正極４と負極５とを、それらの間にセパレータ６を介して捲回し、電極群８を構成する。次に、電極群８の上端に上部絶縁板７ａを配置する一方、電極群８の下端に下部絶縁板７ｂを配置する。その後、負極リード５ａを電池ケース１に溶接すると共に、正極リード４ａを内圧作動型の安全弁を有する封口板２に溶接して、電極群８を電池ケース１内に収納する。その後、減圧方式により、電池ケース１内に非水電解液を注液する。最後に、電池ケース１の開口端部をガスケット３を介して封口板２にかしめることにより、電池を製造する。

【０１２２】

ここで、本実施形態に係る非水電解質二次電池の製造方法の特徴点は、以下に示す点である。

【０１２３】

第１に、圧延後に、正極に対し熱処理を施す点である。これにより、正極の引っ張り伸び率を３％以上に高めることができる。加えて、正極の硬度を低下させる（具体的には、正極集電体のダイナミック硬度を７０以下に低下させると共に正極合剤層のダイナミック硬度を５以下に低下させる）ことができる。さらに、スティッフネス試験においてギャップ（前述の図４(a)：１５参照）が３ｍｍ以下に到達するまで切れない試験用正極を得ることができる。

【０１２４】

第２に、正極集電体として、鉄を含有するアルミニウムからなる集電体を採用する点である。

【０１２５】

第３に、結着剤として、ゴム系結着剤を用いた場合、正極の引っ張り伸び率を効果的に低下させると共に、正極合剤層のダイナミック硬度を効果的に低下させることができる点である。

【０１２６】

但し、正極の引っ張り伸び率を高めることを目的に行う熱処理は、圧延後に施すことが必要である。圧延前に熱処理を施しても、熱処理の際に、正極の引っ張り伸び率を高めることは可能なものの、その後に行う圧延の際に、正極の引っ張り伸び率が低下するため、最終的には、正極の引っ張り伸び率を高めることはできない。

【０１２７】

本実施形態によると、圧延後に、正極に対し、所定温度の下・所定時間の間、熱処理を施すことにより、正極の引っ張り伸び率を３％以上に高めることができるため、圧壊によって電池が潰されることがあっても、正極が優先的に破断されることがなく、電池内で短絡が発生し難く、電池の安全性を高めることができる。

【０１２８】

加えて、正極集電体として鉄を含有するアルミニウムからなる集電体を採用することにより、熱処理を低温化・短時間化させても、正極の引っ張り伸び率を３％以上に高めることができるので、電池容量の低下を招くことはない。

【０１２９】

さらに、正極集電体のダイナミック硬度が７０以下であると共に正極合剤層のダイナミック硬度が５以下であることにより、電極群内に異物が混入していることがあっても、充放電中に、異物の形状に応じて正極が変形し易いため、異物がセパレータを突き破ることを抑制できるので、電池の安全性をさらに高めることができる。

【０１３０】

さらに、スティッフネス試験において応力の変曲点が確認されるギャップが３ｍｍ以下である正極を用いて電極群を構成するため、正極が厚膜化されることがあっても、群構成時に正極が切れることを抑制できる。

【０１３１】

以上のように、本実施形態では、圧延の後であって群構成の前に、正極に対し熱処理を

施すことにより、電池容量の低下を招くことなく圧壊による短絡を抑制できるのに加えて、異物混入による短絡を抑制でき、さらに群構成時の極板切れを抑制できる。

【０１３２】

なお、圧壊による短絡を抑制するには、正極の引っ張り伸び率が３％以上を満たすだけでなく、負極の引っ張り伸び率、及びセパレータの引っ張り伸び率も３％以上を満たすことが必要である。ここで、セパレータは、一般に、その引っ張り伸び率が３％以上を満たすものであるのに対し、負極は、その大半が引っ張り伸び率が３％以上を満たすものの、３％以上を満たさないものもある。本実施形態では、当然ながら、負極として、その引っ張り伸び率が３％以上を満たすものを採用するが、負極の引っ張り伸び率が確実に３％以上を満たすように、例えば負極の作製の際に、圧延の後であって群構成の前に、負極に対し、所定温度の下・所定時間の間、熱処理を施してもよい。これにより、引っ張り伸び率が３％以上の負極を確実に実現できる。

【０１３３】

本実施形態では、負極に対して施す熱処理については、詳細に説明しないが、本件発明者らは鋭意検討を重ねた結果、次に示すことを見出した。第１に、負極集電体として銅箔を用いた場合、負極に対し、例えば約２００℃の下、熱処理を施すことにより、その引っ張り伸び率を高めることができる。第２に、負極集電体として圧延銅箔を用いた場合、電解銅箔を用いた場合と比較して、負極の引っ張り伸び率を効果的に高めることができる。

【０１３４】

以下に、実施例１（電池１～４）、実施例２（電池５～７）、実施例３（電池８～１０）、実施例４（電池１１～１４）、実施例５（電池１５～１９）、実施例６（電池２０～２２）、実施例７（電池２３）、及び比較例（電池２４，２５）について、詳細に説明する。

【０１３５】

電池１～２５のそれぞれにおいて、特性が異なる正極を得た（表１に示す「正極の引っ張り伸び率」、「集電体のダイナミック硬度」及び「合剤層のダイナミック硬度」、並びに「スティッフネス試験でのギャップ」参照）。

【０１３６】

そして、電池１～２５のそれぞれにおいて、圧壊による短絡（表１に示す「短絡深さ」参照）、電気性能（表１に示す「電池容量」を参照）、異物混入による短絡（表１に示す「短絡数」参照）、及び群構成時での極板切れ（表１に示す「切れ数」参照）それぞれについて、評価を行った。

【０１３７】

なお、電池１～２５のそれぞれは、何れも、引っ張り伸び率が８％（３％以上）のセパレータを用い、引っ張り伸び率が５％（３％以上）の負極を用いた電池である。

【０１３８】

＜実施例１＞

実施例１では、電池１～４を作製した。

【０１３９】

電池１～４のそれぞれの特徴点は、何れも、正極集電体として鉄を含有するアルミニウムからなる集電体を用いた点と、結着剤としてＰＶＤＦを用いた点と、２８０℃の下、所定時間（詳細には、電池１：２０秒，電池２：１２０秒，電池３：１８０秒，電池４：１０秒）の間、熱風により熱処理が施された正極を用いた点とである。

【０１４０】

このように、同一温度の下、相異なる時間の間、熱処理が施された正極を採用することにより、電池１～４のそれぞれにおいて、特性が異なる正極を得た。

【０１４１】

以下に、電池１の製造方法について詳細に説明する。

【０１４２】

（電池１）

（正極の作製）
まず、平均粒子径が１０μｍのＬｉＮｉ$_{0.82}$Ｃｏ$_{0.15}$Ａｌ$_{0.03}$Ｏ$_{2}$を準備した。
【０１４３】
次に、導電剤として正極活物質１００．０vol％に対して４．５vol％のアセチレンブラックと、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）の溶剤に結着剤として正極活物質１００．０vol％に対して４．７vol％のポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）を溶解させた溶液と、正極活物質としてＬｉＮｉ$_{0.82}$Ｃｏ$_{0.15}$Ａｌ$_{0.03}$Ｏ$_{2}$とを混合し、正極合剤スラリーを得た。この正極合剤スラリーを、正極集電体として厚さ１５μｍの日本製箔製アルミニウム箔（Ａ８０２１Ｈ－Ｈ１８－１５ＲＫ）の両面に塗布し、乾燥させた。その後、両面に正極合剤スラリーが塗布乾燥された正極集電体を圧延し、厚さ０．１５７ｍｍの板状の正極用板を得た。この正極用板に対し、２８０℃の下、２０秒間、－３０℃の低湿度処理を施した熱風により熱処理を施した。次に、この正極用板を幅５７ｍｍ、長さ５６４ｍｍに裁断して、厚さ０．１５７ｍｍ、幅５７ｍｍ、長さ５６４ｍｍの正極を得た。
【０１４４】
（負極の作製）
まず、平均粒子径が約２０μｍになるように、鱗片状人造黒鉛を粉砕及び分級した。
【０１４５】
次に、負極活物質として１００質量部の鱗片状人造黒鉛に、結着剤としてスチレンブタジエンゴムを３質量部とカルボキシメチルセルロースを１質量％含む水溶液１００質量部とを加えて混合し、負極合剤スラリーを得た。この負極合剤スラリーを、負極集電体として厚さ８μｍの銅箔の両面に塗布し、乾燥させた。その後、両面に負極合剤スラリーが塗布乾燥された負極集電体を圧延し、厚さ０．１５６ｍｍの板状の負極用板を得た。この負極用板に対し、１９０℃の下、８時間、窒素雰囲気中にて、熱風により熱処理を施した。次に、この負極用板を、幅５８．５ｍｍ、長さ７５０ｍｍに裁断して、厚さ０．１５６ｍｍ、幅５８．５ｍｍ、長さ７５０ｍｍの負極を得た。
【０１４６】
（非水電解液の調製）
非水溶媒として体積比が１：３となるように混合されたエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとからなる混合溶媒に、電池の充放電効率を高める添加剤として５質量％のビニレンカーボネートを添加すると共に、電解質として非水溶媒に対するモル濃度が１．４ｍｏｌ／ｍ^{3}となるようにＬｉＰＦ$_{6}$を溶解し、非水電解液を得た。
【０１４７】
（円筒型電池の作製）
まず、正極集電体にアルミニウム製の正極リードを取り付け、負極集電体にニッケル製の負極リードを取り付けた。その後、正極と負極とを、それらの間にポリエチレン製のセパレータを介して捲回し、電極群を構成した。次に、電極群の上端に上部絶縁膜を配置すると共にその下端に下部絶縁板を配置する。その後、負極リードを電池ケースに溶接すると共に、正極リードを内圧作動型の安全弁を有する封口板に溶接して、電極群を電池ケース内に収納した。その後、減圧方式により、電池ケース内に非水電解液を注液した。最後に、電池ケースの開口端部をガスケットを介して封口板にかしめることにより、電池を作製した。
【０１４８】
このように、２８０℃の下、２０秒間、熱処理が施された正極を有する電池を電池１と称する。
【０１４９】
（電池２）
（正極の作製）において、正極用板に対し、２８０℃・１２０秒間の熱処理を施したこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池２と称する。
【０１５０】
（電池３）

（正極の作製）において、正極用板に対し、２８０℃・１８０秒間の熱処理を施したこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池３と称する。

【０１５１】

（電池４）

（正極の作製）において、正極用板に対し、２８０℃・１０秒間の熱処理を施したこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池４と称する。

【０１５２】

＜実施例２＞

実施例２では、電池５～７を作製した。

【０１５３】

電池５～７のそれぞれの特徴点は、何れも、正極集電体として鉄を含有するアルミニウムからなる集電体を用いた点と、結着剤としてＰＶＤＦを用いた点と、２３０℃の下、所定時間（詳細には、電池５：１５分間，電池６：１分間，電池７：２４０分間）の間、熱風により熱処理が施された正極を用いた点とである。

【０１５４】

（電池５）

（正極の作製）において、正極用板に対し、２３０℃・１５分間の熱処理を施したこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池５と称する。

【０１５５】

（電池６）

（正極の作製）において、正極用板に対し、２３０℃・１分間の熱処理を施したこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池６と称する。

【０１５６】

（電池７）

（正極の作製）において、正極用板に対し、２３０℃・２４０分間の熱処理を施したこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池７と称する。

【０１５７】

＜実施例３＞

実施例３では、電池８～１０を作製した。

【０１５８】

電池８～１０のそれぞれの特徴点は、何れも、正極集電体として鉄を含有するアルミニウムからなる集電体を用いた点と、結着剤としてＰＶＤＦを用いた点と、１８０℃の下、所定時間（詳細には、電池８：６０分間，電池９：１８０分間，電池１０：１２００分間）の間、熱風により熱処理が施された正極を用いた点とである。

【０１５９】

（電池８）

（正極の作製）において、正極用板に対し、１８０℃・６０分間の熱処理を施したこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池８と称する。

【０１６０】

（電池９）

（正極の作製）において、正極用板に対し、１８０℃・１８０分間の熱処理を施したこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池９と称する。

【０１６１】

（電池１０）

（正極の作製）において、正極用板に対し、１８０℃・１２００分間の熱処理を施したこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池１０と称する。

【０１６２】

＜実施例４＞

実施例４では、電池１１～１４を作製した。

【０１６３】

電池１１～１４のそれぞれの特徴点は、何れも正極集電体として鉄を含有するアルミニウムからなる集電体を用いた点と、何れも２８０℃の下・２０秒間、熱風により熱処理が施された正極を用いた点と、それぞれ正極中に含有される結着剤（ＰＶＤＦ）量が異なる点とである。

【０１６４】

ここで、前述の電池１と本実施例との相違点は、（正極の作製）において正極合剤スラリーが、正極活物質１００．０vol％に対して、電池１では４．７vol％のＰＶＤＦを含む点に対し、本実施例では２．５vol％，３．０vol％，６．０vol％，又は６．５vol％のＰＶＤＦを含む点である。

【０１６５】

（電池１１）

（正極の作製）において、正極活物質１００．０vol％に対して２．５vol％のＰＶＤＦを含む正極合剤スラリーを用いたこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池１１と称する。

【０１６６】

（電池１２）

（正極の作製）において、正極活物質１００．０vol％に対して３．０vol％のＰＶＤＦを含む正極合剤スラリーを用いたこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池１２と称する。

【０１６７】

（電池１３）

（正極の作製）において、正極活物質１００．０vol％に対して６．０vol％のＰＶＤＦを含む正極合剤スラリーを用いたこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池１３と称する。

【０１６８】

（電池１４）

（正極の作製）において、正極活物質１００．０vol％に対して６．５vol％のＰＶＤＦを含む正極合剤スラリーを用いたこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池１４と称する。

【０１６９】

＜実施例５＞

実施例５では、電池１５～１９を作製した。

【０１７０】

電池１５～１９のそれぞれの特徴点は、何れも正極集電体として鉄を含有するアルミニウムからなる集電体を用いた点と、何れも２８０℃の下・２０秒間、熱風により熱処理が施された正極を用いた点と、何れも結着剤としてＰＶＤＦに代えてゴムバインダー（日本ゼオンＢＭ５００Ｂ）を用いた点と、それぞれ正極中に含有される結着剤（ゴムバインダー）量が異なる点とである。

【０１７１】

（電池１５）

（正極の作製）において、ＰＶＤＦの代わりにゴムバインダーを用いて、正極活物質１００．０vol％に対して２．５vol％のゴムバインダーを含む正極合剤スラリーを用いたこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池１５と称する。

【０１７２】

（電池１６）

（正極の作製）において、ＰＶＤＦの代わりにゴムバインダーを用いて、正極活物質１００．０vol％に対して３．０vol％のゴムバインダーを含む正極合剤スラリーを用いたこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池１６と称する。

【０１７３】

（電池１７）

（正極の作製）において、ＰＶＤＦの代わりにゴムバインダーを用いて、正極活物質１００．０vol％に対して４．５vol％のゴムバインダーを含む正極合剤スラリーを用いたこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池１７と称する。

【０１７４】

（電池１８）

（正極の作製）において、ＰＶＤＦの代わりにゴムバインダーを用いて、正極活物質１００．０vol％に対して６．０vol％のゴムバインダーを含む正極合剤スラリーを用いたこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池１８と称する。

【０１７５】

（電池１９）

（正極の作製）において、ＰＶＤＦの代わりにゴムバインダーを用いて、正極活物質１００．０vol％に対して６．５vol％のゴムバインダーを含む正極合剤スラリーを用いたこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池１９と称する。

【０１７６】

＜実施例６＞

実施例６では、電池２０～２２を作製した。

【０１７７】

電池２０～２２のそれぞれの特徴点は、何れも正極集電体として鉄を含有するアルミニウムからなる集電体を用いた点と、何れも結着剤としてＰＶＤＦを用いた点と、何れも２８０℃の下・２０秒間、熱風により熱処理が施された正極を用いた点と、それぞれ正極活物質の平均粒子径が異なる（詳細には、電池２０：１μm，電池２１：５μm，電池２２：２０μm）点とである。

【０１７８】

ここで、前述の電池１と本実施例との相違点は、（正極の作製）において正極活物質の平均粒子径が、電池１では１０μmである点に対し、本実施例では１μm，５μm，又は２０μmである点である。

【０１７９】

（電池２０）

（正極の作製）において、平均粒子径が１μmの正極活物質を用いたこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池２０と称する。

【０１８０】

（電池２１）

（正極の作製）において、平均粒子径が５μmの正極活物質を用いたこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池２１と称する。

【０１８１】

（電池２２）

（正極の作製）において、平均粒子径が２０μmの正極活物質を用いたこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池２２と称する。

【０１８２】

＜実施例７＞

実施例７では、電池２３を作製した。

【０１８３】

電池２３の特徴点は、正極集電体として鉄を含有するアルミニウムからなる集電体を用いた点と、結着剤としてＰＶＤＦを用いた点と、圧延後に、熱風による熱処理の代わりに、熱ロールによる熱処理が施された正極を用いた点とである。

【０１８４】

（電池２３）

（正極の作製）において、正極用板に対し、２８０℃の下・２０秒間の熱風による熱処理を施す代わりに、熱ロールによる熱処理を施したこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池２３と称する。ここで、熱ロールによる熱処理は、２８０℃に

熱した熱ロールを、正極用板の表面に２秒間接触させることによって行う。このように、正極用板の表面と熱ロールとの接触時間（すなわち、熱処理時間）を短時間（例えば２秒間）に設定するだけで、その表面温度を２５０℃にまで到達させることができる。

【０１８５】

＜比較例＞

（電池２４）

（正極の作製）において、圧延後に正極用板に対し熱処理を施さないこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池２４と称する。

【０１８６】

（電池２５）

（正極の作製）において、結着剤としてＰＶＤＦの代わりにゴムバインダー（日本ゼオンＢＭ５００Ｂ）を用いて、圧延後に正極用板に対し熱処理を施さないこと以外は、電池１と同様に電池を作製し、作製した電池を電池２５と称する。

【０１８７】

電池１～２５のそれぞれにおいて、正極の特性について評価した。正極の特性について評価するために、正極の引っ張り伸び率、正極集電体のダイナミック硬度及び正極合剤層のダイナミック硬度、並びにスティッフネス試験でのギャップのそれぞれを測定した。それぞれの測定方法は以下に示す通りである。

【０１８８】

＜正極の引っ張り伸び率の測定＞

まず、各電池１～２５を、１．４５Ａの定電流で電圧が４．２５Ｖに至るまで充電を行い、定電圧で電流が５０ｍＡになるまで充電を行った後、各電池１～２５を分解し、正極を取り出した。取り出した正極を、幅１５ｍｍ，有効部長さ２０ｍｍに裁断し、測定用正極を作製した。測定用正極の一端を固定する一方、その他端を長さ方向に沿って２０ｍｍ／ｍｉｎの速度で引っ張った。そして、破断される直前の測定用正極の長さを測定し、この長さと、引っ張る前の測定用正極の長さ（すなわち、２０ｍｍ）とから、正極の引っ張り伸び率を算出した。各電池１～２５を構成する正極の引っ張り伸び率を、以下に示す表１に記す。

【０１８９】

なお、負極の引っ張り伸び率、及びセパレータの引っ張り伸び率の測定においても、正極の引っ張り伸び率の測定と同様に行った。

【０１９０】

具体的には、上記の＜正極の引っ張り伸び率の測定＞において、充電後の各電池１～２５を分解した際に、正極だけだなく、負極及びセパレータも取り出した。取り出した負極（又はセパレータ）を、幅１５ｍｍ，有効部長さ２０ｍｍに裁断し、この負極（又はセパレータ）の一端を固定する一方、その他端を長さ方向に沿って２０ｍｍ／ｍｉｎの速度で引っ張った。そして、破断される直前の負極（又はセパレータ）の長さを測定し、この長さと、引っ張る前の負極（又はセパレータ）の長さ（すなわち、２０ｍｍ）とから、負極（又はセパレータ）の引っ張り伸び率を算出した。各電池１～２５を構成する負極及びセパレータの引っ張り伸び率については、表１には記さないが、各電池１～２５において、何れも、負極の引っ張り伸び率は５％、セパレータの引っ張り伸び率は８％である。

【０１９１】

＜ダイナミック硬度の測定＞

まず、各電池１～２５を、１．４５Ａの定電流で電圧が４．２５Ｖに至るまで充電を行い、定電圧で電流が５０ｍＡになるまで充電を行った後、各電池１～２５を分解し、正極を取り出した。取り出した正極に対し、島津ダイナミック超微小硬度計ＤＵＨ－Ｗ２０１を用いて、正極集電体のダイナミック硬度、及び正極合剤層のダイナミック硬度を測定した。各電池１～２５を構成する正極について、集電体のダイナミック硬度、及び合剤層のダイナミック硬度のそれぞれを、以下に示す表１に記す。

【０１９２】

＜スティッフネス試験の測定＞

まず、各電池１～２５を、１．４５Ａの定電流で電圧が４．２５Ｖに至るまで充電を行い、定電圧で電流が５０ｍＡになるまで充電を行った後、各電池１～２５を分解し、正極を取り出した。取り出した正極を、幅１０ｍｍ，長さ１００ｍｍに裁断し、その両端をそれぞれ重ね合わせて、真円状に一重に丸めて試験用正極（図４(a)：１３参照）を作製した。試験用正極の重ね合わせ部分（図４(a)：１３ａ参照）を、下方に配置された下側平板（図４(a)：１４ｂ参照）に設置された固定冶具にて固定し、下側平板と、下側平板の上方に配置された上側平板（図４(a)：１４ａ参照）との間に、外周が１００ｍｍの断面形状が真円形状の試験用正極を挟んだ。そして、上側平板を速度１０ｍｍ／ｍｉｎで下方に移動させて、試験用正極の外周面を押圧した。このとき、上側平板が下方に移動するに従い変化する試験用正極の応力を測定し、この応力の変曲点を検出した。そして、この変曲点が検出された時点の試験用正極のギャップ（図４(a)：１５参照）を測定した。ここで、「応力の変曲点」とは、上側平板の移動に従い潰されて変形する試験用正極が、それ以上変形できずに切れたことを意味する。各電池１～２５を構成する正極のスティッフネス試験での結果を、以下に示す表１に記す。

【０１９３】

電池１～２５のそれぞれにおいて、電池容量の測定を行った。電池容量の測定方法は以下に示す通りである。

【０１９４】

＜電池容量の測定＞

各電池１～２５を、２５℃の環境下、１．４Ａの定電流で電圧が４．２Ｖに至るまで充電を行い、４．２Ｖの定電圧で電流が５０ｍＡになるまで充電を行った後、０．５６Ａの定電流で電圧が２．５Ｖに至るまで放電を行った時の容量を測定した。

【０１９５】

電池１～電池２５のそれぞれについて、圧壊試験、異物混入試験、極板切れ評価のそれぞれを行った。各試験方法及び評価方法については以下に示す通りである。

【０１９６】

＜圧壊試験＞

まず、各電池１～２５を、１．４５Ａの定電流で電圧が４．２５Ｖに至るまで充電を行い、定電圧で電流が５０ｍＡになるまで充電を行った。次に、電池温度が３０℃の下、各電池１～２５に６φの丸棒を接触させて、該丸棒を０．１ｍｍ／ｓｅｃの速度で電池の深さ方向に沿って移動させて、各電池１～２５を圧壊した。そして、電池内で短絡が起こった時点での電池の深さ方向の変形量を変位量測定センサーで測定した。各電池１～２５での圧壊試験の結果を、以下に示す表１に記す。

【０１９７】

＜異物混入試験＞

まず、各電池１～２５をそれぞれ、２０セルずつ準備した。そして、各電池１～２５を、１．４５Ａの定電流で電圧が４．２５Ｖに至るまで充電を行い、定電圧で電流が５０ｍＡになるまで充電を行った後、電池ケース内から電極群を取り出した。そして、厚さ０．１ｍｍ（図５(a)：ａ参照）、長さ２ｍｍ（図５(a)：ｂ参照）、幅０．２ｍｍ（図５(a)：ｃ参照）のニッケル板１７を、長さ２ｍｍのうち任意の点で折り曲げて、厚さ０．１ｍｍ（図５(b)：Ａ参照）、高さ０．２ｍｍ（図５(b)：Ｃ参照）の断面形状がＬ字状のニッケル板１８を得た。このニッケル板１８を、電極群の最外周に位置する正極とセパレータとの間に、ニッケル板１８の高さ方向が正極及びセパレータの面に対し垂直になるように（言い換えれば、ニッケル板１８の厚さ方向が正極及びセパレータの面に対し平行になるように）介在させた。そして、ニッケル板１８を介在させた電極群を、電池ケース内に再度収納した。そして、各電池１～２５を、８００Ｎ／ｃｍ^{2}の圧力で押圧した。そして、各電池１～２５において、２０セルのうち短絡したセル数（短絡したセル数／２０セル）を確認した。各電池１～２５での異物混入試験の結果を、以下に示す表１に記す。

【０１９８】

＜極板切れ評価＞

３φの巻芯を用いて、１．２ｋｇのテンションを負荷しながら、正極と負極とを、それらの間にセパレータを介して捲回し、各電池１～２５をそれぞれ、５０セルずつ準備した。そして、各電池１～２５において、５０セルのうち正極が切れた数（正極が切れた数／５０セル）を確認した。各電池１～２５での極板切れ評価の結果を、以下に示す表１に記す。

【０１９９】

各電池１～２５を構成する正極の特性（詳細には、「正極の引っ張り伸び率」，「集電体のダイナミック硬度」，「合剤層のダイナミック硬度」，「スティッフネス試験でのギャップ」）について、以下に示す表１の左側に記す。

【０２００】

また、各電池１～２５の「電池容量」、各電池１～２５での圧壊試験の結果（表１に示す「短絡深さ」参照）、異物混入試験の結果（表１に示す「短絡数」参照）、極板切れ評価の結果（表１に示す「切れ数」参照）について、以下に示す表１の右側に記す。

【０２０１】

【表１】

	正極の引っ張り伸び率 [%]	集電体のﾀﾞｲﾅﾐｯｸ硬度	合成層のﾀﾞｲﾅﾐｯｸ硬度	ｽﾃｨｯﾌﾈｽ試験でのｷﾞｬｯﾌﾟ [mm]	電池容量 [Ah]	短絡深さ [mm]	短絡数	切れ数
電池1	5.0	60	4.7	2	2.90	9	1/20	0/50
電池2	6.0	55	4.6	2	2.85	10	1/20	0/50
電池3	6.5	53	4.5	2	2.60	10	1/20	0/50
電池4	3.0	68	5.0	3	2.90	8	4/20	0/50
電池5	6.0	55	4.6	2	2.90	10	1/20	0/50
電池6	3.0	65	4.9	3	2.90	8	3/20	0/50
電池7	6.5	55	5.0	2	2.60	10	1/20	0/50
電池8	3.0	65	4.8	3	2.90	8	3/20	0/50
電池9	5.0	56	4.4	2	2.85	9	1/20	0/50
電池10	6.0	58	4.5	2	2.60	10	1/20	0/50
電池11	6.0	55	4.4	2	2.70	10	1/20	0/50
電池12	6.0	54	4.6	2	2.90	10	1/20	0/50
電池13	6.0	52	4.2	2	2.85	10	1/20	0/50
電池14	6.0	53	4.4	2	2.60	10	1/20	0/50
電池15	6.5	53	1.2	1.5	2.70	10	0/20	0/50
電池16	6.5	52	1.1	1.5	2.90	10	0/20	0/50
電池17	6.5	53	1.0	1.5	2.90	10	0/20	0/50
電池18	6.5	53	0.8	1.5	2.87	10	0/20	0/50
電池19	6.5	58	0.7	1.5	2.65	10	0/20	0/50
電池20	6.0	56	4.3	2	2.60	10	1/20	0/50
電池21	6.0	56	4.3	2	2.85	10	1/20	0/50
電池22	6.0	56	4.3	2	2.90	10	1/20	0/50
電池23	6.0	56	4.4	2	2.90	10	1/20	0/50
電池24	1.5	92	5.8	5	2.90	5	20/20	35/50
電池25	1.5	93	1.8	4	2.90	5	8/20	25/50

【０２０２】

以下に、実施例１～７の電池１～２３と、比較例の電池２４，２５とを、表１に基づいて比較する。なお、電池１～２３は、何れも、圧延後に熱処理が施された正極を用いるの

に対し、電池２４，２５は、圧延後に熱処理が施されない正極を用いる。

【０２０３】

表１に示すように、圧延後に熱処理が施された正極は、その引っ張り伸び率を３％以上に高めることができることが判った。そして、引っ張り伸び率が３％以上である正極を用いた電池１～２３は、表１に示すように、圧壊による短絡抑制の効果を発揮できることが判る。

【０２０４】

表１に示すように、圧延後に熱処理が施された正極は、集電体のダイナミック硬度を７０以下に低下させると共に合剤層のダイナミック硬度を５以下に低下させることができることが判った。そして、集電体のダイナミック硬度が７０以下であると共に合剤層のダイナミック硬度が５以下である正極を用いた電池１～２３は、表１に示すように、異物混入による短絡抑制の効果を発揮できることが判る。

【０２０５】

表１に示すように、圧延後に熱処理が施された正極は、スティッフネス試験でのギャップを３ｍｍ以下にできることが判った。また、ギャップが３ｍｍ以下である正極を用いた電池１～２３は、表１に示すように、群構成時の極板切れ抑制の効果を発揮できることが判る。

【０２０６】

以下に、実施例１～７のそれぞれについて、表１に基づいて詳細に検討する。

【０２０７】

－実施例１－

実施例１の電池１～４は、同一温度（詳細には２８０℃）の下、相異なる熱処理時間（電池１：２０秒，電池２：１２０秒，電池３：１８０秒，電池４：１０秒）の間、熱風による熱処理が施された正極を用いた電池である。

【０２０８】

電池１～４において、熱処理時間の増加に伴い、表１に示すように、正極の引っ張り伸び率は高まり、集電体のダイナミック硬度は低下すると共に合剤層のダイナミック硬度は低下し、スティッフネス試験でのギャップは小さくなる。このことから、正極の特性は、圧延後に施される熱処理時間の影響を受けることが判る。

【０２０９】

また、電池１～４において、熱処理時間の増加に伴い、表１に示すように、短絡深さは深くなる傾向にあると共に、異物混入試験における短絡した電池の数は減少する傾向にある。このことから、電池１～４は、熱処理時間の増加に伴い、圧壊による短絡抑制の効果、異物混入による短絡抑制の効果を効果的に発揮できることが判る。

【０２１０】

しかしながら、電池１～４において、熱処理時間の増加に伴い、表１に示すように、電池容量は低下する傾向にあり、そのため、熱処理時間の上限を制限することは重要である。

【０２１１】

ここで、電池３での熱処理時間は１８０秒であり、電池１，２，４での熱処理時間（詳細には、電池１：２０秒，電池２：１２０秒，電池４：１０秒）と比較して長い。そして、電池３の電池容量は、電池１，２，４の電池容量と比較して低い。このように、圧延後に施される熱処理時間が長いが故に、電池３の場合、熱処理の際に結着剤が溶融して正極活物質を被覆するため、電池容量の低下を招く。

【０２１２】

従って、２８０℃の下で施す熱処理において、その熱処理時間は、１８０秒未満（１２０秒以下）であることが好ましい。

【０２１３】

一方、電池４での熱処理時間は１０秒であり、電池１，２での熱処理時間（詳細には、電池１：２０秒，電池２：１２０秒）と比較して短い。そして、電池４での短絡深さは、

電池１，２と比較して浅く、電池４での短絡数は、電池１，２と比較して多い。このように、圧延後に施される熱処理時間が短いが故に、電池４は、電池１，２と比較して、圧壊による短絡抑制の効果、及び異物混入による短絡抑制の効果を充分に発揮することが困難である。なお、言うまでもないが、電池４は、電池２４，２５と比較して、圧壊による短絡抑制の効果、及び異物混入による短絡抑制の効果を充分に発揮できる。

【０２１４】

－実施例２－

実施例２の電池５～７は、同一温度（詳細には２３０℃）の下、相異なる熱処理時間（電池５：１５分，電池６：１分，電池７：２４０分）の間、熱風による熱処理が施された正極を用いた電池である。

【０２１５】

電池５～７において、熱処理時間の増加に伴い、表１に示すように、正極の引っ張り伸び率は高まり、スティッフネス試験でのギャップは小さくなる。このことから、正極の特性は、圧延後に施される熱処理時間の影響を受けることが判る。

【０２１６】

また、電池５～７において、熱処理時間の増加に伴い、表１に示すように、短絡深さは深くなる傾向にあると共に、異物混入試験における短絡した電池の数は減少する傾向にある。このことから、電池５～７は、熱処理時間の増加に伴い、圧壊による短絡抑制の効果、異物混入による短絡抑制の効果を効果的に発揮できることが判る。

【０２１７】

しかしながら、電池５～７において、熱処理時間の増加に伴い、表１に示すように、電池容量は低下する傾向にあり、そのため、熱処理時間の上限を制限することは重要である。

【０２１８】

ここで、電池７での熱処理時間は２４０分であり、電池５，６での熱処理時間（詳細には、電池５：１５分，電池６：１分）と比較して長い。そして、電池７の電池容量は、電池５，６の電池容量と比較して低い。このように、圧延後に施される熱処理時間が長いが故に、電池７の場合、熱処理の際に結着剤が溶融して正極活物質を被覆するため、電池容量の低下を招く。

【０２１９】

従って、２３０℃の下で施す熱処理において、その熱処理時間は、２４０分未満（６０分以下）であることが好ましい。

【０２２０】

一方、電池６での熱処理時間は１分であり、電池５での熱処理時間（詳細には、電池５：１５分）と比較して短い。そして、電池６での短絡深さは、電池５と比較して浅く、電池６での短絡数は、電池５と比較して多い。このように、圧延後に施される熱処理時間が短いが故に、電池６は、電池５と比較して、圧壊による短絡抑制の効果、及び異物混入による短絡抑制の効果を充分に発揮することが困難である。なお、言うまでもないが、電池６は、電池２４，２５と比較して、圧壊による短絡抑制の効果、及び異物混入による短絡抑制の効果を充分に発揮できる。

【０２２１】

従って、２３０℃の下で施す熱処理において、その熱処理時間は、１分超（２分以上）であることが好ましい。

【０２２２】

－実施例３－

実施例３の電池８～１０は、同一温度（詳細には１８０℃）の下、相異なる熱処理時間（電池８：６０分，電池９：１８０分，電池１０：１２００分）の間、熱風による熱処理が施された正極を用いた電池である。

【０２２３】

電池８～１０において、熱処理時間の増加に伴い、表１に示すように、正極の引っ張り

伸び率は高まり、スティッフネス試験でのギャップが小さくなる。このことから、正極の特性は、圧延後に施される熱処理時間の影響を受けることが判る。

【０２２４】

また、電池８～１０において、熱処理時間の増加に伴い、表１に示すように、短絡深さは深くなる傾向にあると共に、異物混入試験における短絡した電池の数は減少する傾向にある。このことから、電池８～１０は、熱処理時間の増加に伴い、圧壊による短絡抑制の効果、異物混入による短絡抑制の効果を効果的に発揮できることが判る。

【０２２５】

しかしながら、電池８～１０において、熱処理時間の増加に伴い、表１に示すように、電池容量は低下する傾向にあり、そのため、熱処理時間の上限を制限することは重要である。

【０２２６】

ここで、電池１０での熱処理時間は１２００分であり、電池８，９での熱処理時間（詳細には、電池８：６０分，電池９：１８０分）と比較して長い。そして、電池１０の電池容量は、電池８，９の電池容量と比較して低い。このように、圧延後に施される熱処理時間が長いが故に、電池１０の場合、熱処理の際に結着剤が溶融して正極活物質を被覆するため、電池容量の低下を招く。

【０２２７】

従って、１８０℃の下で施す熱処理において、その熱処理時間は、１２００分未満（６００分以下）であることが好ましい。

【０２２８】

－実施例４－

実施例４の電池１１～１４は、何れも、２８０℃の下・２０秒間の熱風による熱処理が施された正極を用いた電池であり、それぞれ、正極中に含有される結着剤（ＰＶＤＦ）量が異なる電池である。すなわち、電池１１～１４はそれぞれ、その正極の作製において、相異なる量（詳細には、電池１１：２．５vol％，電池１２：３．０vol％，電池１３：６．０vol％，電池１４：６．５vol％）の結着剤を含む正極合剤スラリーを用いる。

【０２２９】

表１に示すように、電池１１～１４において、正極の特性において大きな差異は確認されなかった。このことから、正極の特性は、正極中に含有される結着剤量による影響を大きく受けないことが判る。

【０２３０】

また、電池１１～１４において、短絡深さ、短絡数、及び切れ数においても差異は確認されなかった。このことから、正極中に含有される結着剤量に依ることなく、電池１１～１４は、何れも、圧壊による短絡抑制の効果、異物混入による短絡抑制の効果、及び群構成時の極板切れ抑制の効果を充分に発揮できることが判る。

【０２３１】

一方、表１に示すように、電池１１～１４において、電池容量において大きな差異が確認された。

【０２３２】

詳細には、３．０vol％以上の結着剤を含む正極合剤スラリーを用いて作製された電池１２～１４（詳細には、電池１２：３．０vol％，電池１３：６．０vol％，電池１４：６．５vol％）において、正極中に含有される結着剤量の増加に伴い、その電池容量は低下することが確認された。また、電池１４は、電池１２，１３と比較して、電池容量が低いことが確認された。

【０２３３】

このことから、正極の作製の際に、６vol％を超える結着剤を含む正極合剤スラリーを用いた場合、正極中に含有される結着剤量が多いため、熱処理の際に溶融される結着剤量が多く、溶融した結着剤が正極活物質を被覆する可能性が高くなるので、電池容量の低下を招くと推測される。

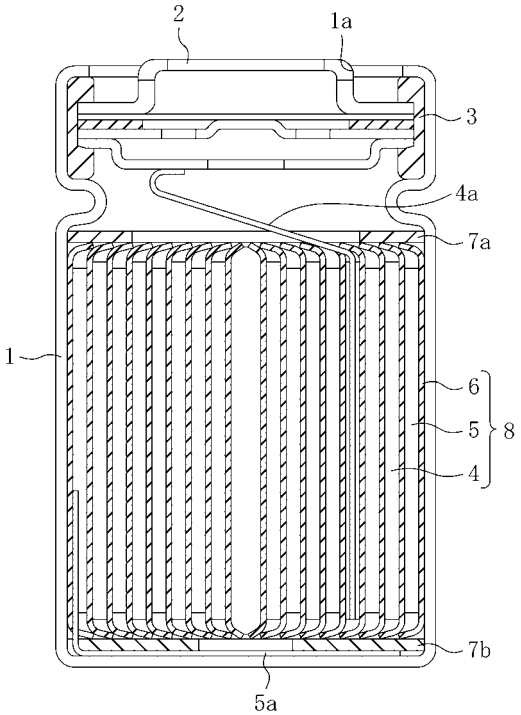
【０２３４】
従って、正極合剤スラリーに含まれる結着剤量は、６．０vol％以下であることが好ましい。
【０２３５】
また、３．０vol％未満（詳細には、２．５vol％）の結着剤を含む正極合剤スラリーを用いて作製された電池１１は、電池１２，１３と比較して、電池容量が低いことが確認された。
【０２３６】
このことから、正極の作製の際に、３．０vol％未満の結着剤を含む正極合剤スラリーを用いた場合、正極中に含有される結着剤量が少ないため、正極集電体から正極合剤層が脱落する可能性が高く、電池容量の低下を招くと推測される。
【０２３７】
従って、正極の作製において、正極合剤スラリーに含まれる結着剤（ＰＶＤＦ）量は、正極活物質１００．０vol％に対して３．０vol％以上６．０vol％以下であることが好ましい。
【０２３８】
－実施例５－
実施例５の電池１５～１９は、何れも、２８０℃の下・２０秒間の熱風による熱処理が施された正極を用いた電池であり、それぞれ、正極中に含有される結着剤（ゴムバインダー）量が異なる電池である。すなわち、電池１５～１９はそれぞれ、その正極の作製において、相異なる量（詳細には、電池１５：２．５vol％，電池１６：３．０vol％，電池１７：４．５vol％，電池１８：６．０vol％，電池１９：６．５vol％）の結着剤を含む正極合剤スラリーを用いる。
【０２３９】
表１に示すように、電池１５～１９において、正極の特性（但し、合剤層のダイナミック硬度は除く）において大きな差異は確認されなかった。合剤層のダイナミック硬度については、正極中に含有される結着剤（ゴムバインダー）量の増加に伴い、低下することが確認された。このことから、正極の特性（但し、合剤層のダイナミック硬度を除く）は、正極中に含有される結着剤量による影響を大きく受けないことが判る。
【０２４０】
また、電池１５～１９において、短絡深さ、短絡数、及び切れ数においても差異は確認されなかった。このことから、正極中に含有される結着剤量に依ることなく、電池１５～１９は、何れも、圧壊による短絡抑制の効果、異物混入による短絡抑制の効果、及び群構成時の極板切れ抑制の効果を充分に発揮できることが判る。
【０２４１】
一方、表１に示すように、電池１５～１９において、電池容量において大きな差異が確認された。
【０２４２】
詳細には、３．０vol％以上の結着剤を含む正極合剤スラリーを用いて作製された電池１６～１９（詳細には、電池１６：３．０vol％，電池１７：４．５vol％，電池１８：６．０vol％，電池１９：６．５vol％）において、正極中に含有される結着剤量の増加に伴い、その電池容量は低下することが確認された。また、電池１９は、電池１６～１８と比較して、電池容量が低いことが確認された。
【０２４３】
このことから、正極の作製の際に、６vol％を超える結着剤を含む正極合剤スラリーを用いた場合、正極中に含有される結着剤量が多いため、熱処理の際に溶融される結着剤量が多く、溶融した結着剤が正極活物質を被覆する可能性が高くなるので、電池容量の低下を招くと推測される。
【０２４４】
従って、正極合剤スラリーに含まれる結着剤量は、６．０vol％以下であることが好ま

しい。
【０２４５】
また、３．０vol％未満（詳細には、２．５vol％）の結着剤を含む正極合剤スラリーを用いて作製された電池１５は、電池１６～１８と比較して、電池容量が低いことが確認された。
【０２４６】
このことから、正極の作製の際に、３．０vol％未満の結着剤を含む正極合剤スラリーを用いる場合、正極中に含有される結着剤量が少ないため、正極集電体から正極合剤層が脱落する可能性が高く、電池容量の低下を招くと推測される。
【０２４７】
従って、正極の作製において、正極合剤スラリーに含まれる結着剤（ゴムバインダー）量は、正極活物質１００．０vol％に対して３．０vol％以上６．０vol％以下であることが好ましい。
【０２４８】
なお、実施例３の電池１１～１４と、実施例４の電池１５～１９とを比較すると、電池１５～１９において、その短絡数は、表１に示すように、電池１１～１４における短絡数よりも減少している。これは、電池１５～１９において、結着剤として、電池１１～１４におけるＰＶＤＦの代わりにゴムバインダーを用いたことにより、合剤層のダイナミック硬度が、電池１１～１４における合剤層のダイナミック硬度よりも低下するため、異物の形状に応じて正極が変形し易くなったことによるものと考えられる。
【０２４９】
－実施例６－
実施例６の電池２０～２２は、何れも、２８０℃の下・２０秒間の熱風による熱処理が施された正極を用いた電池であり、それぞれ、正極活物質の平均粒子径が異なる電池（詳細には、電池２０：１μｍ，電池２１：５μｍ，電池２２：２０μｍ）である。
【０２５０】
表１に示すように、電池２０～２２において、正極の特性において差異は確認されなかった。このことから、正極の特性は、正極活物質の平均粒子径による影響を受けないことが判る。
【０２５１】
電池２０～２２において、短絡深さ、短絡数、及び切れ数においても差異は確認されなかった。このことから、正極活物質の平均粒子径に依ることなく、電池２０～２２は、何れも、圧壊による短絡抑制の効果、異物混入による短絡抑制の効果、及び群構成時の極板切れ抑制の効果を充分に発揮できることが判る。
【０２５２】
一方、表１に示すように、電池２０～２２において、正極活物質の平均粒子径が減少するに伴い、その電池容量は低下することが確認された。また、電池２０は、電池２１，２２と比較して、電池容量が低いことが確認された。
【０２５３】
このことから、１μｍ（５μｍ未満）の平均粒子径を有する正極活物質を用いた場合、正極活物質のサイズが小さく、その表面積が小さいため、熱処理の際に、溶融した結着剤が正極活物質の表面全体を被覆する可能性が高くなるので、電池容量の低下を招くと推測される。ここで、熱処理の際に、溶融した結着剤が、正極活物質の表面全体ではなく、一部を被覆するだけでは、電池容量の低下を招くことはない。
【０２５４】
なお、２０μｍを超える平均粒子径を有する正極活物質を用いた場合、正極活物質のサイズが大きいため、正極集電体に正極合剤スラリーを塗工する際に、塗工スジが発生する。
【０２５５】
従って、正極活物質の平均粒子径は、５μｍ以上２０μｍ以下であることが好ましい。

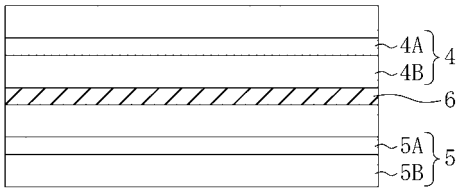
【０２５６】
－実施例７－
実施例７の電池２３は、熱風による熱処理の代わりに熱ロールによる熱処理が施された正極を用いた電池である。
【０２５７】
電池２３は、表１に示すように、正極の引っ張り伸び率が３％以上であり、集電体のダイナミック硬度が７０以下であると共に合剤層のダイナミック硬度が５以下であり、スティッフネス試験でのギャップが３ｍｍ以下である。このように、熱ロールによる熱処理が施された正極も、熱風による熱処理が施された正極と同様の特性を示す。
【０２５８】
このことから、電池２３は、表１に示すように、電池容量の低下を招くことなく圧壊による短絡抑制の効果を発揮できると共に、異物混入による短絡抑制の効果、及び群構成時の極板切れ抑制の効果を充分に発揮できることが判る。
【０２５９】
また、電池２３は、熱ロールとの接触時間（すなわち、熱ロールによる熱処理時間）が、熱風による熱処理時間と比較して短い（例えば２秒）にも拘わらず、熱風による熱処理が施された正極と同様の特性を示す。
【０２６０】
このことから、熱ロールによる熱処理は、熱風による熱処理と比較して、熱処理時間の短時間化を図ることができることが判る。
【０２６１】
従って、熱ロールによる熱処理において、２８０℃に熱した熱ロールを用いた場合、その熱処理時間（すなわち、熱ロールとの接触時間）が１０秒以下であっても、充分な効果を得ることができる。
【０２６２】
なお、比較例の電池２５は、結着剤としてゴムバインダーを用いるため、結着剤としてＰＶＤＦを用いた電池２４と比較して、合剤層のダイナミック硬度が低いため、短絡数、及び切れ数が減少している。
【産業上の利用可能性】
【０２６３】
以上説明したように、本発明は、例えば高エネルギー密度化された民生用電源、自動車搭載用電源、又は大型工具用電源等に有用である。
【符号の説明】
【０２６４】
１　電池ケース
２　封口板
３　ガスケット
４　正極
４ａ　正極リード
５　負極
５ａ　負極リード
６　セパレータ（多孔質絶縁層）
７ａ　上部絶縁板
７ｂ　下部絶縁板
８　電極群
４Ａ　正極集電体
４Ｂ　正極合剤層
５Ａ　負極集電体
５Ｂ　負極合剤層
９　本発明の正極

９Ａ　正極集電体
９Ｂ　正極合剤層
１０　クラック
１１　従来の正極
１１Ａ　正極集電体
１１Ｂ　正極合剤層
１２　クラック
１３　試験用正極
１３ａ　重ね合わせ部分
１４ａ　上側平板
１４ｂ　下側平板
１５　ギャップ
１６ａ，１６ｂ　変曲点
１７　ニッケル板
１８　ニッケル板
１９　測定用正極
２０ａ　上側チャック
２０ｂ　下側チャック
２１　基台
ａ　厚さ
ｂ　長さ
ｃ　幅
Ａ　厚さ
Ｃ　高さ

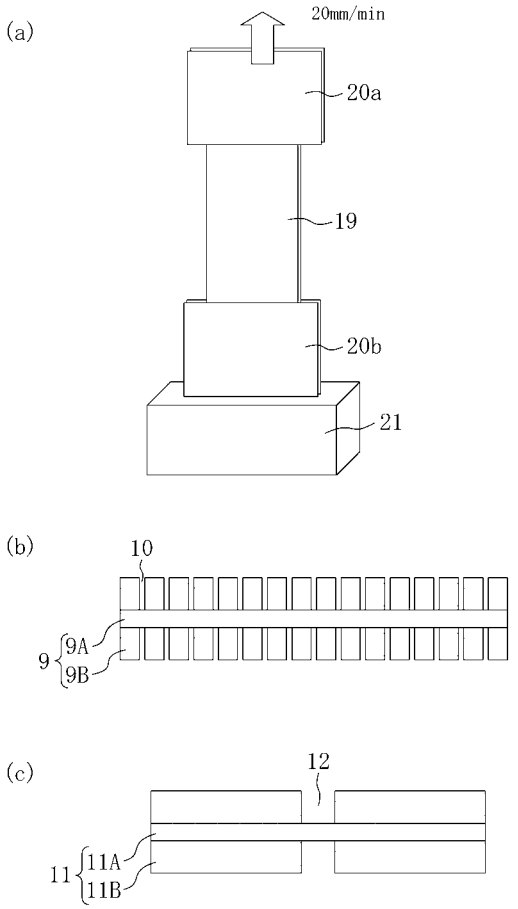
【図１】



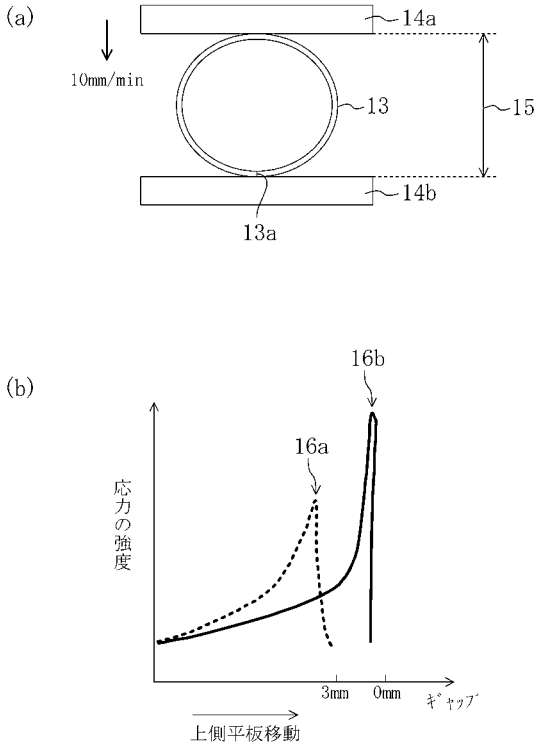
【図２】



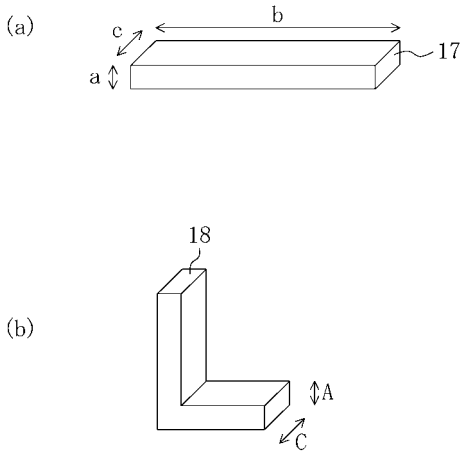
【図３】


(a)
20mm/min
20a
19
20b
21
(b)
10
9
9A
9B
(c)
12
11
11A
11B

【図４】


(a)
10mm/min
14a
13
15
14b
13a
(b)
16b
16a
応力の強度
3mm
0mm
ギャップ
上側平板移動

【図５】


(a)
b
c
a
17
(b)
18
A
C

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	*10/0587*	*(2010.01)*	H01M	10/00	118	
H01M	*4/66*	*(2006.01)*	H01M	4/66	A	
H01M	*2/16*	*(2006.01)*	H01M	2/16	P	
C22C	*21/00*	*(2006.01)*	C22C	21/00	A	
C22F	*1/04*	*(2006.01)*	C22C	21/00	E	
C22F	*1/00*	*(2006.01)*	C22C	21/00	M	
			C22F	1/04	F	
			C22F	1/04	K	
			C22F	1/00	661C	
			C22F	1/00	661A	
			C22F	1/00	630K	
			C22F	1/00	691B	
			C22F	1/00	691C	
			C22F	1/00	622	
			C22F	1/00	623	
			C22F	1/00	630A	
			C22F	1/00	627	
			C22F	1/00	685Z	

(74)代理人 100117710
弁理士 原田 智雄
(74)代理人 100121728
弁理士 井関 勝守
(74)代理人 100124671
弁理士 関 啓
(74)代理人 100131060
弁理士 杉浦 靖也
(72)発明者 村岡 芳幸
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 渡邉 耕三
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 井上 薫
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 岡田 行広
大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニック株式会社内

Ｆターム(参考) 5H017 AA03 CC01 EE05 HH01
5H021 CC08 EE04 HH00
5H029 AJ12 AK01 AK02 AK03 AL01 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11
AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ02 CJ03 CJ06 CJ07 CJ08
CJ22 DJ04 DJ07 DJ13 EJ01 HJ00 HJ01 HJ04 HJ14
5H050 AA15 BA16 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CB01 CB02
CB03 CB07 CB08 CB11 DA08 DA19 FA05 FA13 GA02 GA03
GA08 GA09 GA10 GA22 HA00 HA01 HA04 HA14