

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 3 月 18 日(18.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/029675 A1

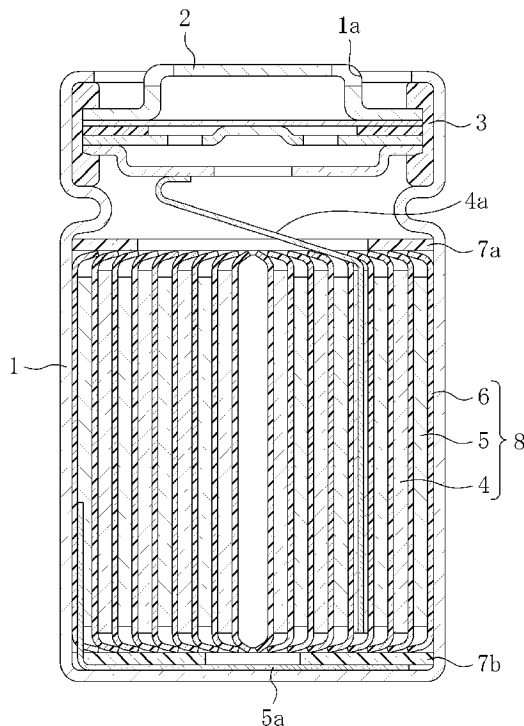
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/003309
- (22) 国際出願日: 2009 年 7 月 14 日(14.07.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-231336 2008 年 9 月 9 日(09.09.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 〇 〇 6 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村岡芳幸 (MURAOKA, Yoshiyuki). 平川靖 (HIRAKAWA, Yasushi). 田中美穂 (TANAKA, Miho).
- (74) 代理人: 前田弘, 外 (MAEDA, Hiroshi et al.); 〒5410053 大阪府大阪市中央区本町 2 丁目 5 番 7 号 大阪丸紅ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池及びその製造方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is a nonaqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode (4) wherein a positive electrode mixture layer containing a positive electrode active material and a binder is formed on a positive electrode collector, a negative electrode (5), a porous insulating layer (6) arranged between the positive electrode (4) and the negative electrode (5), and a non-aqueous electrolyte solution. The tensile elongation of the positive electrode (4) is not less than 3.0%. The binder is composed of a poly(vinylidene fluoride). The softening temperature of the positive electrode collector is lower than the crystal melting point of the binder.

(57) 要約: 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 4 と、負極 5 と、正極 4 と負極 5 との間に配置された多孔質絶縁層 6 と、非水電解液とを備えている。正極 4 の引っ張り伸び率は、3.0%以上である。結着剤は、ポリフッ化ビニリデンからなる。正極集電体の軟化温度は、結着剤の結晶融点よりも低い。

WO 2010/029675 A1

WO 2010/029675 A1



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池及びその製造方法

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・軽量の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二次電池として、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、即ち、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、電池の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集電体を用い、結着剤として、例えばポリフッ化ビニリデン（PolyVinylidene Difluoride：PVDF）からなる結着剤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。

[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抑えて、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、本発明の一側面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

%以上であり、結着剤は、ポリフッ化ビニリデンからなり、正極集電体の軟化温度は、結着剤の結晶融点よりも低いことを特徴とし、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] 本発明の一側面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り、1.40重量%以上の鉄を含む集電体を採用すると共に、結着剤として、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)からなる結着剤を採用することにより、正極集電体の軟化温度を、結着剤の結晶融点よりも低い温度にし、正極集電体の軟化温度以上で結着剤の結晶融点未満の温度の熱処理（又は結着剤の結晶融点以上で結着剤の分解温度未満の温度の下・比較的短時間の熱処理）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。そのため、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防止（又は抑制）できるため、電池容量の低下を確実に抑えて（又は最小限に抑えて）、放電性能に優れた電池を提供できる。

[0018] 本発明の一側面に係る非水電解質二次電池において、正極集電体は、1.40重量%以上の鉄を含むことが好ましい。

[0019] このようにすると、正極集電体の軟化温度を、結着剤の結晶融点よりも低くすることができる。

[0020] 本発明の一側面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、引っ張る前の測定用正極の長さから算出されることが好ましい。

[0021] 本発明の一側面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以下であることが好ましい。

- [0022] このようにすると、電極群内に異物が混入することがあっても、異物の形状に応じて正極が変形し、異物がセパレータを突き破ることを抑制できるため、電池内での短絡の発生を抑制できるので、電池の安全性をさらに高めることができる。
- [0023] 本発明の一側面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 10mm/min 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い。
- [0024] このようにすると、正極を厚膜化することがあっても、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できる。言い換えれば、群構成時に正極の切れを招くことなく、正極を厚膜化させて、電池容量を高めることができる。
- [0025] 本発明の一側面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。
- [0026] 前記の目的を達成するために、本発明の第 1 の側面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）とを含み、結着剤は、ポリフッ化ビニリデンからなり、所定温度は、正極集電体の軟化温度以上で結

着剤の結晶融点未満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く、さらに、正極集電体は、1.40重量%以上の鉄を含むことが好ましい。

[0027] 本発明の第1の側面に係る非水電解質二次電池の製造方法によると、圧延後に、正極に対し、正極集電体の軟化温度以上の温度の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。

[0028] 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り、1.40重量%以上の鉄を含む集電体を採用すると共に、結着剤として、PVDFからなる結着剤を採用することにより、正極集電体の軟化温度を、結着剤の結晶融点よりも低い温度にし、正極集電体の軟化温度以上で結着剤の結晶融点未満の温度の熱処理により、正極の引っ張り伸び率を3%以上に高めることができる。そのため、熱処理の際に、結着剤が溶融することはなく、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防止できるため、電池容量の低下を確実に抑えて、放電性能に優れた電池を提供できる。

[0029] さらに、正極集電体のダイナミック硬度を70以下にし、異物混入による短絡抑制の効果を発揮できると共に、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以下の正極を用いて電極群を構成し、群構成時の正極切れ抑制の効果を発揮できる。

[0030] 前記の目的を達成するために、本発明の第2の側面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（a 1）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（a 2）と、工程（a 2）の後に、所定温度の下、正極に対し熱処理を施す工程（a 3）とを含み、結着剤は、ポリフッ化ビニリデンからなり、所定温度は、結着剤の結晶融点以上で結着剤の分解温度未満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く、さらに、正極集電体は、1.40重量%以上の鉄を含むことが好ましい。

[0031] 本発明の第2の側面に係る非水電解質二次電池の製造方法によると、圧延後に、正極に対し、結着剤の結晶融点（結着剤の結晶融点＞正極集電体の軟化温度）以上の温度の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。

[0032] 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り、1.40重量%以上の鉄を含む集電体を採用すると共に、結着剤として、PVDFからなる結着剤を採用することにより、正極集電体の軟化温度を、結着剤の結晶融点よりも低い温度にし、結着剤の結晶融点以上で結着剤の分解温度未満の温度の下・比較的短時間の熱処理により、正極の引っ張り伸び率を3%以上に高めることができる。そのため、熱処理を短時間化させることにより、熱処理の際に溶融する結着剤量を減少させて、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し、電池容量の低下を最小限に抑えて、放電性能に優れた電池を提供できる。

[0033] さらに、正極集電体のダイナミック硬度を70以下にすると共に正極合剤層のダイナミック硬度を5以下にし、異物混入による短絡抑制の効果を発揮できると共に、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以下の正極を用いて電極群を構成し、群構成時の正極切れ抑制の効果を発揮できる。

[0034] 本発明の第1又は第2の側面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、熱ロールと正極とを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。

発明の効果

[0035] 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、正極集電体として、鉄を含有するアルミニウムからなり、1.40重量%以上の鉄を含む集電体を採用すると共に、結着剤として、PVDFからなる結着剤を採用することにより、非水電解質二次電池の容量の低下を抑えて、正極の引っ張り伸び率を3%以上に高めることができる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]図1は、鉄を含有するアルミニウムからなる集電体の軟化温度、及びアルミニウムからなる集電体の軟化温度のそれぞれと、結着剤の結晶融点、及び結着剤の分解温度のそれぞれとを示す図である。

[図2]図2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を示す縦断面図である。

[図3]図3は、電極群の構成を示す拡大断面図である。

[図4]図4(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5]図5(a)～(b)は、スティッフネス試験について示す模式図である。

[図6]図6(a)～(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

[0037] 以下に、本発明の各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、以下の各実施形態に限定されない。

[0038] 初めに、参照電池（詳細には、正極集電体として、純度の高いアルミニウムからなる集電体を用いると共に、結着剤として、PVDFからなる結着剤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、熱処理を低温化又

は／及び短時間化させると、電池容量の低下を抑えることは可能なものの、正極の引っ張り伸び率を高めることができなかった。

[0039] そこで、熱処理を低温化又は／及び短時間化させても、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を用いることにより、熱処理を低温化又は／及び短時間化させても、正極の引っ張り伸び率を十分に高めることができることを見出した。

[0040] さらに、正極集電体に含まれる鉄量を高めることにより、図1に示すように、正極集電体の軟化温度を結着剤の結晶融点よりも低くし、熱処理をさらに低温化又は／及び短時間化させることができることを見出した。

[0041] 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は、正極に対し、正極集電体の軟化温度以上の温度の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。

[0042] また、熱処理を低温化又は／及び短時間化させることができる要因は、1) 正極集電体が鉄を含むことによって、正極集電体の軟化温度が低下することによる、2) 正極集電体が鉄を含むことによって、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。

[0043] 以上のように、本発明の目的を達成する為に、本件発明者らが鋭意検討を重ねた結果、正極集電体として、1. 40重量%以上の鉄を含む集電体を採用すると共に、結着剤として、P V D Fからなる結着剤を採用し、

1) 圧延後に、正極に対し、正極集電体の軟化温度以上で結着剤の結晶融点未満の温度（即ち、比較的低温、図1：温度範囲1参照）の下、熱処理を施す（後述の第1の実施形態参照）、又は

2) 圧延後に、正極に対し、結着剤の結晶融点以上で結着剤の分解温度未満の温度（即ち、比較的高温、図1：温度範囲2参照）の下、比較的短時間の熱処理を施す（後述の第2の実施形態参照）、

ことにより、本発明の目的を達成できるという知見に到達した。

[0044] （第1の実施形態）

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 2 を参照しながら説明する。図 2 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を示す縦断面図である。

[0045] 本実施形態に係る非水電解質二次電池は、図 2 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 内に收容された電極群 8 とを備えている。

[0046] 電池ケース 1 の上面には開口 1 a が形成されている。開口 1 a 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 1 a は封じられている。

[0047] 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 7 a が配置されており、電極群 8 の下方には下部絶縁板 7 b が配置されている。

[0048] 正極 4 にはアルミニウム製の正極リード 4 a の一端が取り付けられており、正極リード 4 a 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 5 a の一端が取り付けられており、負極リード 5 a 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。

[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を構成する電極群 8 の構成について、図 3 を参照しながら説明する。図 3 は、電極群 8 の構成を示す拡大断面図である。

[0050] 正極 4 は、図 3 に示すように、正極集電体 4 A と、正極集電体 4 A の表面に設けられた正極合剤層 4 B とを有する。正極集電体 4 A は、鉄を含有するアルミニウムからなり、1. 40 重量%以上の鉄を含むことが好ましい。正極合剤層 4 B は、正極活物質、P V D F からなる結着剤、及び導電剤等を含む。正極集電体 4 A の軟化温度は、P V D F の結晶融点よりも低い。正極 4 の引っ張り伸び率は、3 % 以上である。

[0051] 負極 5 は、図 3 に示すように、負極集電体 5 A と、負極集電体 5 A の表面

に設けられた負極合剤層 5 B とを有する。負極集電体 5 A は、板状の導電性部材である。負極合剤層 5 B は、負極活物質、及び結着剤等を含む。負極 5 の引っ張り伸び率は、3 % 以上である。

[0052] セパレータ 6 は、図 3 に示すように、正極 4 と負極 5 との間に介在されている。セパレータ 6 の引っ張り伸び率は、3 % 以上である。

[0053] 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の製造方法について、図 2 を参照しながら説明する。

[0054] ー正極の作製方法ー

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、P V D F からなる結着剤、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り、1. 4 0 重量%以上の鉄を含む正極集電体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、比較的低温の下、熱処理を施す。ここで、比較的低温とは、正極集電体 4 A の軟化温度以上で結着剤の結晶融点未満の温度である。またここで、正極に対し熱処理を施す方法としては、第 1 に例えば、熱ロールと正極とを接触させることにより、正極に対し熱処理を施す方法、第 2 に例えば、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方法等が挙げられる。

[0055] ここで、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。

[0056] なお、正極の引っ張り伸び率を効果的に高めるには、正極の作製の際に、厚さの比較的に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 $15 \mu\text{m}$ の正極集電体を用いた場合、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に困難で

ある。これに対し、正極の作製の際に厚さが $30\mu\text{m}$ 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。

[0057] ー負極の作製方法ー

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。

[0058] <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2に示すように、正極集電体（図3：4A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3：5A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。

[0059] 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り、 1.40 重量%以上の鉄を含む集電体が採用されると共に、結着剤として、PVDfからなる結着剤が採用された正極であり、圧延後に正極集電体の軟化温度以上で結着剤の結晶融点未満の温度の熱処理が施された正極である。

[0060] これにより、本実施形態における正極4は、下記1)、2)、3)に示す特性を有する。

- 1) 引っ張り伸び率が3%以上である。
- 2) 正極集電体4Aのダイナミック硬度が70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。

[0061] 上記1)～3)に示す特性の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4(a)に示すように、測定用正極9を作製する。基台11に支持された下側チャック10bに測定用正極9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10aに測定用正極9の他端を設置することにより、測定用正極9を把持する。そして、上側チャック10aを、測定用正極9の長さ方向に沿って20mm/minの速度で移動させて（図4(a)中に示す矢印参照）、測定用正極9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9の長さ（即ち、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9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。

[0062] ここで、「正極の引っ張り伸び率」の定義について、図4(b)及び(c)を参照しながら説明する。図4(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（即ち、圧延後に熱処理が施され、引っ張り伸び率が3%以上の正極）について示し、(c)は従来の正極（即ち、引っ張り伸び率が3%未満の正極）について示す。

[0063] 本発明の正極12の引っ張り伸び率を測定すると、まず、図4(b)に示すように、正極合剤層12Bに微小なクラック13を発生させながら、正極集

電体 1 2 A が伸びる。そして、最終的には、正極集電体 1 2 A が破断される。このように、本発明の正極 1 2 は、正極合剤層 1 2 B に最初のクラックが発生すると同時に、正極集電体 1 2 A 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 1 2 B にクラックを発生させながら、正極集電体 1 2 A は破断されずに伸び続ける。

[0064] これに対し、従来の正極 1 4 の引っ張り伸び率を測定すると、正極合剤層 1 4 B に微小なクラック（図 4 (b) : 1 3 参照）ではなく、図 4 (c) に示すように、大きなクラック 1 5 が発生するため、正極合剤層 1 4 B にクラック 1 5 が発生すると同時に、正極集電体 1 4 A 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（即ち、 115° の三角錐圧子）を用いた。

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

C) スティッフネス試験でのギャップの測定

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 100 mm 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 10 mm、長さ 100 mm に裁断し、その両端をそれぞれ重ね合わせて（図 5 (a) に示す重ね合わせ部分 1 6 a 参照）、真円状に一重に丸めて外周が 100 mm の試験用正極 1 6 を作製する。そして、図 5 (a) に示すように、試験用正極 1 6 の重ね合わせ部分 1 6 a を、下側平板 1 7 b に設置された固定治具（図示せず）にて固定し、上側平板 1 7 a と下側平板 1 7 b との間に、試験用正極 1 6 を挟む。そして、上側平板 1 7 a を速度 10 mm/min で下方に移動させて、試験用正極 1 6 の外周面を押圧する。このとき、試験用正極 1 6 に発生する応力を測定し、応力の変曲点（図 5 (b) : 1 9 a, 1 9 b 参照）が確認される（即ち、上側平板 1 7 a が下方

に移動するに従い潰されて変形する試験用正極 16 が変形できずに切れる) 時点での、下方に移動された上側平板 17 a の位置の確認を行い、上側平板 17 a と下側平板 17 b とのギャップ (言い換えれば、試験用正極 16 のギャップ) 18 を測定した。なお、図 5 (b) に示す実線は本発明の正極について模式的に示し、破線は従来の正極について模式的に示す。本発明の正極 (実線参照) は、従来の正極 (破線参照) に比べて、上側平板 17 a がさらに下方に移動するまで、切れずに変形できる。

[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] 本実施形態によると、圧延後に、正極に対し、正極集電体の軟化温度以上の温度の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。

[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り、1. 4 0 重量 % 以上の鉄を含む集電体を採用すると共に、結着剤として、P V D F からなる結着剤を採用することにより、正極集電体の軟化温度を、結着剤の結晶融点よりも低い温度にし、正極集電体の軟化温度以上で結着剤の結晶融点未満の温度の熱処理により、正極の引っ張り伸び率を 3 % 以上に高めることができる。そのため、熱処理の際に、結着剤が溶融することはなく、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防止できるため、電池容量の低下を確実に抑えて、放電性能に優れた電池を提供できる。

[0068] さらに、正極集電体のダイナミック硬度を 7 0 以下にすることにより、電極群内に異物が混入することがあっても、異物の形状に応じて正極が変形し、異物がセパレータを突き破ることを抑制できるため、電池内での短絡の発生を抑制できるので、電池の安全性をさらに高めることができる。

[0069] 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 3 mm 以下の正極を用いて電極群を構成することができるため、正極を厚膜化することがあっても、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。言い換えれば、群構成時に正極の切れを招くことなく、正極を厚膜化させて、電池容量を高めることができる。

[0070] 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り、1.40重量%以上の鉄を含む集電体が採用されると共に、結着剤として、PVD Fからなる結着剤が採用された正極であり、圧延後に正極集電体4Aの軟化温度以上で結着剤の結晶融点未満の温度の熱処理が施された正極である。本実施形態における正極4は、上記1)、2)、3)に示す特性を有する。これにより、本実施形態に係る非水電解質二次電池は、電池容量の低下を確実に抑えて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、及び群構成時の正極切れ抑制の効果を発揮できる。

[0071] ここで、圧壊による短絡抑制の効果を発揮するには、本実施形態における負極5及びセパレータ6の引っ張り伸び率も、3%以上であることが必要である。即ち、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。

[0072] 一般に、セパレータは、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、圧延後に、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。

[0073] なお、本実施形態では、正極集電体4Aに含まれる鉄量の範囲について、その下限値を1.40重量%と規定したのに対し、その上限値を規定しない

が、その上限値は、電池特性に何ら悪影響を及ぼすことなく、正極集電体 4 A の軟化温度を、結着剤の結晶融点よりも低くすることが可能な値に規定されることは言うまでもない。ここで、正極集電体が多量に鉄を含む場合（具体的には例えば、正極集電体が 1.70 重量%超の鉄を含む場合）、アルミニウムに鉄が固溶し難いため、正極集電体に Al_3Fe が形成されて、電池特性に悪影響を及ぼすことが予想される。

[0074] また、本実施形態では、正極に対して施される熱処理について、熱処理温度を正極集電体の軟化温度以上で結着剤の結晶融点未満の温度と規定したのに対し、熱処理時間については何ら規定しないが、熱処理時間は、生産性を考慮した時間（比較的短時間）に設定されることは言うまでもない。即ち、本実施形態では、熱処理温度が結着剤の結晶融点未満の温度であるため、熱処理時間が比較的長時間に設定されても、熱処理の際に結着剤が溶融することを効果的に防止できるが、生産性を考慮して、熱処理時間は比較的短時間に設定されることが好ましい。

[0075] また、本実施形態では、図 2 に示すような円筒型の電池に限定されるものではなく、角筒型又は高出力型の電池でもよい。また、本実施形態では、図 2 に示すような正極 4 と負極 5 とがセパレータ 6 を介して捲回された電極群 8 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電極群でもよい。

[0076] （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の製造方法について説明する。なお、本実施形態では、前述の第 1 の実施形態と相違する点を主に説明し、第 1 の実施形態と共通する点の説明は適宜省略する。

[0077] ー正極の作製方法ー

第 1 の実施形態におけるー正極の作製方法ーにおいて、正極に対し、比較的低温の下、熱処理を施す、代わりに、正極に対し、比較的高温の下・比較的短時間の間、熱処理を施す以外は、第 1 の実施形態におけるー正極の作製方法ーと同様の方法により、本実施形態における正極を作製する。ここで、

比較的高温とは、結着剤の結晶融点以上で結着剤の分解温度未満の温度である。またここで、比較的短時間とは、0.1秒以上で1分以下の時間である。

[0078] 一負極の作製方法一

第1の実施形態における一負極の作製方法一と同一の方法により、本実施形態における負極を作製する。

[0079] <電池の製造方法>

第1の実施形態における<電池の製造方法>と同一の方法により、本実施形態における電池を製造する。

[0080] このように、第1の実施形態と本実施形態とは、正極に対して施す熱処理の条件が異なる点以外は、同様である。

[0081] 本実施形態における正極は、正極集電体として、鉄を含有するアルミニウムからなり、1.40重量%以上の鉄を含む集電体が採用されると共に、結着剤として、P V D Fからなる結着剤が採用された正極であり、圧延後に結着剤の結晶融点以上で結着剤の分解温度未満の温度の下・比較的短時間の熱処理が施された正極である。

[0082] これにより、本実施形態における正極は、下記4)、5)、6)に示す特性を有する。

4) 引っ張り伸び率が3%以上である。

5) 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。

6) 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。

[0083] 本実施形態では、以下に示す効果を得ることができる。

[0084] 本実施形態によると、圧延後に、正極に対し、結着剤の結晶融点（結着剤の結晶融点>正極集電体の軟化温度）以上の温度の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。

[0085] 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り、1.40重量%以上の鉄を含む集電体を採用すると共に、結着剤として、P V D Fからなる結着剤を採用することにより、正極集電体の軟化温度を、結着剤の結晶融点よりも低い温度にし、結着剤の結晶融点以上で結着剤の分解温度未満の温度の下・比較的短時間の熱処理により、正極の引っ張り伸び率を3%以上に高めることができる。ここで、一般に、結着剤の溶融量は、結着剤に施される熱処理時間が短くなるに従い、減少する。そのため、熱処理を短時間化させることにより、熱処理の際に溶融する結着剤量を減少させて、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し、電池容量の低下を最小限に抑えて、放電性能に優れた電池を提供できる。

[0086] さらに、正極集電体のダイナミック硬度を70以下にすると共に、正極合剤層のダイナミック硬度を5以下にすることにより、電極群内に異物が混入することがあっても、異物の形状に応じて正極が変形し、異物がセパレータを突き破ることを抑制できるため、電池内での短絡の発生を抑制できるので、電池の安全性をさらに高めることができる。

[0087] 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以下の正極を用いて電極群を構成することができるため、正極を厚膜化することがあっても、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。言い換えれば、群構成時に正極の切れを招くことなく、正極を厚膜化させて、電池容量を高めることができる。

[0088] 以上のように、本実施形態における正極は、正極集電体として、鉄を含有するアルミニウムからなり、1.40重量%以上の鉄を含む集電体が採用されると共に、結着剤として、P V D Fからなる結着剤が採用された正極であり、圧延後に結着剤の結晶融点以上で結着剤の分解温度未満の温度の下・比較的短時間の熱処理が施された正極である。本実施形態における正極は、上記4)、5)、6)に示す特性を有する。これにより、本実施形態に係る非

水電解質二次電池は、電池容量の低下を最小限に抑えて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、及び群構成時の正極切れ抑制の効果を発揮できる。

[0089] 以下に、本発明の第1、第2の実施形態に係る非水電解質二次電池を構成する正極、負極、セパレータ、及び非水電解液のそれぞれについて、詳細に説明する。

[0090] まず、正極について詳細に説明する。

[0091] ー正極ー

1. 40重量%以上の鉄を含み、鉄を含有するアルミニウムからなる正極集電体は、多孔性構造又は無孔性構造である。正極集電体の厚さは、特に限定されないが、 $1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であればさらに好ましい。このように正極集電体の厚さを上記範囲内とすることによって、正極の強度を保持しながら正極の重量を軽量化できる。

[0092] 結着剤としてPVDfからなる結着剤が採用された正極合剤層に含まれる正極活物質、及び導電剤のそれぞれについて順に説明する。

[0093] <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_2 、 LiNiMO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnMO_4 、 LiMePO_4 、 $\text{Li}_2\text{MePO}_4\text{F}$ （但し、 $\text{M}=\text{Na}$ 、 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。

[0094] <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、ファーンズブラック、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。

[0095] 次に、負極について詳細に説明する。

[0096] ー負極ー

負極集電体は、多孔性構造又は無孔性構造であり、例えばステンレス鋼、ニッケル、又は銅等からなる。負極集電体の厚さは、特に限定されないが、 $1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であればさらに好ましい。このように負極集電体の厚さを上記範囲内とすることによって、負極の強度を保持しながら負極の重量を軽量化できる。

[0097] 負極合剤層に含まれる負極活物質について説明する。

[0098] <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。

[0099] 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 SiO_x を構成するSiの一部を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用いてもよい。

[0100] 次に、セパレータについて詳細に説明する。

[0101] —セパレーター—

セパレータとしては、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、セパレータとして、例えばポリプロピレン、又は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。セパレータの厚さは、一般的に $10\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下であるが、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、セパレータの厚さは、 $15\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下であればさらに好ましい。また、セパレータ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。

[0102] 次に、非水電解液について詳細に説明する。

[0103] —非水電解液—

非水電解液は、電解質と、電解質を溶解させる非水溶媒とを含む。

[0104] 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。

te) 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用いてもよい。

[0105] 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 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、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($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)、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($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)、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($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)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用いてもよい。

[0106] 電解質の非水溶媒に対する溶解量は、 $0.5\text{mol}/\text{m}^3$ 以上 $2\text{mol}/\text{m}^3$ 以下であることが好ましい。

[0107] 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。

[0108] 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10 vol%以下であることが好ましい。

[0109] 以下に、実施例1、2、及び比較例について、詳細に説明する。

[0110] <実施例1>

（電池1）

（正極の作製）

まず、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を準備した。

[0111] 次に、導電剤として4.5 vol%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4.7 vol%のPVDF（詳細には、結晶融点が172℃のクレハ化学製PVDF7200）を溶解させた溶液と、正極活物質として100重量部の $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 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15 μm の鉄を含有するアルミニウムからなるアルミニウム箔（詳細には、1.44重量%の鉄を含み、軟化温度が160℃の住軽アルミ箔株式会社製アルミニウム合金箔ベスパFS115（A8021H-H18））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0.178 mmの板状の正極用板を得た。その後、熱ロールとしてトクデン株式会社製熱ロールを用いて、165℃の熱ロールに、60秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し熱処理を施した。次に、この正極用板を幅57.5 mm、長さ503 mmに裁断して、厚さ0.178 mm、幅57.5 mm、長さ503 mmの正極を得た。

[0112] （負極の作製）

まず、平均粒子径が約20 μm になるように、鱗片状人造黒鉛を粉砕及び分級した。

[0113] 次に、負極活物質として100重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1重量部とカルボキシメチルセルロースを1重量%含む水溶液100重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8 μm 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0.210 mmの板状の負極用板を得た。その後、負極用板に対し、窒素雰囲気中、190℃の下5時間の熱処理を施した。次に、この負極用板を、幅58.5 mm、長さ510 mmに裁断して、厚さ0.210 mm、幅58.5 mm、長さ510 mmの負極を得た。得られた負極の引っ張り伸び率は5%（即ち、3%以上）である。

[0114] （非水電解液の調製）

非水溶媒として体積比が1 : 1 : 8となるように混合されたエチレンカー

ボネートとエチルメチル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3重量%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溶解量が 1.4 mol/m^3 となるように LiPF_6 を溶解し、非水電解液を得た。

[0115] (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（詳細には、引っ張り伸び率が8%（即ち、3%以上）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板を配置すると共にその下端に下部絶縁板を配置した。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。

[0116] このように、 165°C （即ち、正極集電体の軟化温度（即ち、 160°C ）以上で結着剤の結晶融点（即ち、 172°C ）未満の温度）の熱ロールによる熱処理が施された正極を有する電池を電池1と称する。

(電池2)

(正極の作製)において、 165°C の熱ロールに、5時間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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。

(電池3)

(正極の作製)において、 170°C の熱ロールに、20秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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。

(電池4)

(正極の作製)において、 170°C の熱ロールに、5時間、正極用板を接

触させることにより、正極用板に対し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。

[0117] <実施例 2>

(電池 5)

(正極の作製)において、175℃の熱ロールに、10秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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。

(電池 6)

(正極の作製)において、190℃の熱ロールに、5秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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。

(電池 7)

(正極の作製)において、190℃の熱ロールに、10秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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。

(電池 8)

(正極の作製)において、200℃の熱ロールに、3秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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。

(電池 9)

(正極の作製)において、200℃の熱ロールに、5秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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。

(電池 10)

(正極の作製)において、220℃の熱ロールに、1秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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。

(電池 11)

（正極の作製）において、 250°C の熱ロールに、0.7秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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11と称する。

（電池12）

（正極の作製）において、 280°C の熱ロールに、0.4秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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12と称する。

（電池13）

（正極の作製）において、 175°C の熱ロールに、5時間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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13と称する。

（電池14）

（正極の作製）において、 190°C の熱ロールに、5時間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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14と称する。

（電池15）

（正極の作製）において、 200°C の熱ロールに、5時間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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15と称する。

（電池16）

（正極の作製）において、 220°C の熱ロールに、5時間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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16と称する。

（電池17）

（正極の作製）において、 250°C の熱ロールに、5時間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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17と称する。

（電池18）

（正極の作製）において、 280°C の熱ロールに、5時間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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18と称する。

<比較例>

（電池19）

（正極の作製）において、正極用板に対し熱処理を施さなかったこと以外は、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。

（電池20）

（正極の作製）において、 150°C の熱ロールに、5時間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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20と称する。

（電池21）

（正極の作製）において、 165°C の熱ロールに、20秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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21と称する。

（電池22）

（正極の作製）において、 170°C の熱ロールに、10秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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22と称する。

（電池23）

（正極の作製）において、 175°C の熱ロールに、5秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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。

（電池24）

（正極の作製）において、 190°C の熱ロールに、3秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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24と称する。

（電池25）

（正極の作製）において、 200°C の熱ロールに、1秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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25と称する。

（電池26）

（正極の作製）において、 220°C の熱ロールに、0.7秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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26と称する。

（電池27）

（正極の作製）において、 250°C の熱ロールに、0.4秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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27と称する。

（電池28）

（正極の作製）において、 280°C の熱ロールに、0.2秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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28と称する。

（電池29）

（正極の作製）において、正極集電体として厚さ $15\mu\text{m}$ の純度の高いアルミニウムからなるアルミニウム箔（詳細には、鉄を含まず、軟化温度が 250°C の住軽アルミ箔株式会社製A1085-H18）を用いて、正極用板に対し熱処理を施さなかったこと以外は、電池1と同様に電池を作製し、作製した電池を電池29と称する。

（電池30）

（正極の作製）において、正極集電体として厚さ $15\mu\text{m}$ の住軽アルミ箔株式会社製A1085-H18（以下、「A1085」と称す）を用いて、 190°C の熱ロールに、5秒間、正極用板を接触させることにより、正極用板に対し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30と称する。

[0118] 以上のようにして、電池1～30を作製した。ここで、比較例の電池19

～30については、群構成時に、正極の一部に破断に至らない程度の切れが確認されたが、その状態のまま電池を作製し、後述の測定、試験、及び評価を行った。

[0119] 電池1～30のそれぞれにおいて、正極の引っ張り伸び率、正極集電体のダイナミック硬度、及び正極の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。各測定方法は以下に示す通りである。

[0120] <正極の引っ張り伸び率の測定>

まず、各電池1～30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1～30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（即ち、20mm）とから、正極の引っ張り伸び率を算出した。ここで、実施例1の電池1～4、及び実施例2の電池5～18のそれぞれにおける正極の引っ張り伸び率は、3%以上であった。これに対し、比較例の電池19～30のそれぞれにおける正極の引っ張り伸び率は、3%未満であった。

[0121] <正極集電体のダイナミック硬度の測定>

まず、各電池1～30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1～30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を測定した。ここで、実施例1の電池1～4、及び実施例2の電池5～18のそれぞれにおける正極集電体のダイナミック硬度は、70以下であった。これに対し、比較例の電池19～30のそれぞれにおける正極集電体のダイナミック硬度は、70超であった。

[0122] <正極のスティッフネス試験でのギャップの測定>

まず、各電池 1～30 を、1.45 A の定電流で電圧が 4.25 V に至るまで充電を行い、定電圧で電流が 50 mA になるまで充電を行った後、各電池 1～30 を分解し、正極を取り出した。取り出した正極を、幅 10 mm、長さ 100 mm 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を作製した。試験用正極の重ね合わせ部分を、下側平板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との間に、外周が 100 mm 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 10 mm/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、試験用正極に発生する応力を測定し、応力の変曲点が確認された時点での試験用正極のギャップを測定した。ここで、実施例 1 の電池 1～4、及び実施例 2 の電池 5～18 のそれぞれにおける正極のスティッフネス試験でのギャップは、3 mm 以下であった。これに対し、比較例の電池 19～30 のそれぞれにおける正極のスティッフネス試験でのギャップは、3 mm 超であった。

[0123] 電池 1～30 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。

[0124] <電池容量の測定>

各電池 1～30 を、25℃の環境下、1.5 A の定電流で電圧が 4.2 V に至るまで充電を行い、4.2 V の定電圧で電流が 50 mA になるまで充電を行った後、0.6 A の定電流で電圧が 2.5 V に至るまで放電を行った時の容量を測定した。実施例 1 の電池 1～4 のそれぞれにおける「電池容量[Ah]」を以下に示す表 1 に記す。実施例 2 の電池 5～18 のそれぞれにおける「電池容量[Ah]」を以下に示す表 2 に記す。比較例の電池 19～30 のそれぞれにおける「電池容量[Ah]」を以下に示す表 3 に記す。

[0125] 電池 1～30 のそれぞれについて、圧壊試験、異物混入試験、及び正極切れ評価のそれぞれを行った。各試験方法及び評価方法は以下に示す通りである。

[0126] <圧壊試験>

まず、各電池 1～30 を、1.45 A の定電流で電圧が 4.25 V に至るまで充電を行い、定電圧で電流が 50 mA になるまで充電を行った。次に、電池温度が 30 °C の下、各電池 1～30 に直径が 6 mm の丸棒を接触させて、該丸棒を 0.1 mm / sec の速度で電池の深さ方向に沿って移動させて、各電池 1～30 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。実施例 1 の電池 1～4 のそれぞれにおける圧壊試験の結果（即ち、「短絡深さ [mm]」）を以下に示す表 1 に記す。実施例 2 の電池 5～18 のそれぞれにおける「短絡深さ [mm]」を以下に示す表 2 に記す。比較例の電池 19～30 のそれぞれにおける「短絡深さ [mm]」を以下に示す表 3 に記す。

[0127] <異物混入試験>

まず、電池 1～30 のそれぞれを、20 セルずつ準備した。そして、各電池 1～30 を、1.45 A の定電流で電圧が 4.25 V に至るまで充電を行い、定電圧で電流が 50 mA 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 0.1 mm（図 6 (a) : a 参照）、長さ 2 mm（図 6 (a) : b 参照）、幅 0.2 mm（図 6 (a) : c 参照）のニッケル板 20 を、長さ 2 mm のうち任意の点で折り曲げて、厚さ 0.1 mm（図 6 (b) : A 参照）、高さ 0.2 mm（図 6 (b) : C 参照）の断面形状が L 字状のニッケル板 21 を得た。このニッケル板 21 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 21 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 21 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 21 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 1～30 を、800 N / cm² の圧力で押圧した。そして、各電池 1～30 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。実施例 1 の電池 1～4 のそれぞれにおける異物混入試験の結果（即ち、「短絡数」）を以下に示す表 1 に記す。実施例 2 の電池 5～18 のそれぞれにおける「短絡数」を以下に示す表 2 に記す。比較例の電池 19

～30のそれぞれにおける「短絡数」を以下に示す表3に記す。

[0128] <正極切れ評価>

直径が3mm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、電池1～30のそれぞれを、50セルずつ準備した。そして、各電池1～30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。実施例1の電池1～4のそれぞれにおける正極切れ評価の結果（即ち、「切れ数」）を以下に示す表1に記す。実施例2の電池5～18のそれぞれにおける「切れ数」を以下に示す表2に記す。比較例の電池19～30のそれぞれにおける「切れ数」を以下に示す表3に記す。

[0129] [表1]

	集電体	熱処理条件		電池容量 [Ah]	短絡深さ [mm]	短絡数	切れ数
		[°C/sec]	[°C/h]				
電池1	A8021	165/60		3.10	8	0/20	0/50
電池2	A8021		165/5	3.08	8	0/20	0/50
電池3	A8021	170/20		3.10	8	0/20	0/50
電池4	A8021		170/5	3.02	9	0/20	0/50

[0130]

[表2]

	集電体	熱処理条件		電池容量 [Ah]	短絡深さ [mm]	短絡数	切れ数
		[°C/sec]	[°C/h]				
電池5	A8021	175/10		3.10	9	0/20	0/50
電池6	A8021	190/5		3.10	9	0/20	0/50
電池7	A8021	190/10		3.07	9	0/20	0/50
電池8	A8021	200/3		3.10	9	0/20	0/50
電池9	A8021	200/5		3.07	9	0/20	0/50
電池10	A8021	220/1		3.10	9	0/20	0/50
電池11	A8021	250/0.7		3.10	9	0/20	0/50
電池12	A8021	280/0.4		3.10	9	0/20	0/50
電池13	A8021		175/5	2.98	9	0/20	0/50
電池14	A8021		190/5	2.92	9	0/20	0/50
電池15	A8021		200/5	2.88	9	0/20	0/50
電池16	A8021		220/5	2.84	9	0/20	0/50
電池17	A8021		250/5	2.80	9	0/20	0/50
電池18	A8021		280/5	2.70	9	0/20	0/50

[0131] [表3]

	集電体	熱処理条件		電池容量 [Ah]	短絡深さ [mm]	短絡数	切れ数
		[°C/sec]	[°C/h]				
電池19	A8021	無し		3.10	5~6	20/20	50/50
電池20	A8021		150/5	3.10	5~6	20/20	50/50
電池21	A8021	165/20		3.10	5~6	20/20	50/50
電池22	A8021	170/10		3.10	5~6	20/20	50/50
電池23	A8021	175/5		3.10	5~6	20/20	50/50
電池24	A8021	190/3		3.10	5~6	20/20	50/50
電池25	A8021	200/1		3.10	5~6	20/20	50/50
電池26	A8021	220/0.7		3.10	5~6	20/20	50/50
電池27	A8021	250/0.4		3.10	5~6	20/20	50/50
電池28	A8021	280/0.2		3.10	5~6	20/20	50/50
電池29	A1085	無し		3.10	5~6	20/20	50/50
電池30	A1085	190/5		3.10	5~6	20/20	50/50

[0132] ー実施例1の比較ー

以下に、実施例 1 の電池 1 ～ 4 と、比較例の電池 19 ～ 22 とを、表 1 （電池 1 ～ 4）及び表 3 （電池 19 ～ 22）に基づいて比較する。ここで、実施例 1 の電池 1 ～ 4 とは、正極集電体の軟化温度以上で結着剤の結晶融点未満の温度の熱処理が施された正極を有する電池である。

[0133] 熱処理が施されなかった正極を有する電池 19 では、圧壊による短絡抑制の効果 A)、異物混入による短絡抑制の効果 B)、及び群構成時の正極切れ抑制の効果 C)（以下、「効果 A) ～ C)」と称す）を発揮できないことが判る。

[0134] 150℃の熱ロールによる熱処理が施された正極を有する電池 20 では、熱ロールの温度が正極集電体の軟化温度（即ち、160℃）未満の温度であるため、効果 A) ～ C) を発揮できないことが判る。

[0135] 165℃の熱ロールによる熱処理が施された正極を有する電池 1, 2, 21 のうち、電池 1, 2 では、電池容量の低下を確実に抑えて効果 A) ～ C) を発揮できることが判る。これに対し、電池 21 では、効果 A) ～ C) を発揮できないことが判る。また、電池 2 は、電池 1 に比べて、熱ロールとの接触時間が長いものの、電池容量が高いことが判る。即ち、電池 1, 2, 21 の結果から、165℃の熱ロールによる熱処理が施された正極を有する電池において、熱ロールとの接触時間は、20 秒を超えることが好ましいことが判る。また、熱ロールとの接触時間が 5 時間であっても、電池容量の低下を確実に抑えて効果 A) ～ C) を発揮できることが判る。

[0136] 同様に、電池 3, 4, 22 の結果から、170℃の熱ロールによる熱処理が施された正極を有する電池において、熱ロールとの接触時間は、10 秒を超えることが好ましいことが判る。また、熱ロールとの接触時間が 5 時間であっても、電池容量の低下を確実に抑えて効果 A) ～ C) を発揮できることが判る。

[0137] 以上のように、正極集電体として、鉄を含有するアルミニウムからなり、1.40 重量%以上の鉄を含む集電体を採用すると共に、結着剤として、P V D F からなる結着剤を採用することにより、正極集電体の軟化温度を、結

着剤の結晶融点よりも低くし、正極集電体の軟化温度以上で結着剤の結晶融点未満の温度の熱処理により、電池容量の低下を確実に抑えて、正極の引っ張り伸び率を3%以上に高めて、圧壊による短絡抑制の効果を発揮できる。それと共に、正極集電体のダイナミック硬度を70以下にして、異物混入による短絡抑制の効果を発揮できると共に、正極のスティッフネス試験でのギャップを3mm以下にし、群構成時の正極切れ抑制の効果を発揮できる。

[0138] ー実施例2の比較ー

以下に、実施例2の電池5～18と、比較例の電池23～28とを、表2（電池5～18）及び表3（電池23～28）に基づいて比較する。ここで、実施例2の電池5～18とは、結着剤の結晶融点以上で結着剤の分解温度未満の温度の熱処理が施された正極を有する電池である。

[0139] 175℃の熱ロールによる熱処理が施された正極を有する電池5, 13, 23のうち、電池5, 13では、効果A)～C)を発揮できることが判る。これに対し、電池23では、効果A)～C)を発揮できないことが判る。また、電池5は、電池13に比べて、熱ロールとの接触時間が短いため、電池容量が高いことが判る。即ち、電池5, 13, 23の結果から、175℃の熱ロールによる熱処理が施された正極を有する電池において、熱ロールとの接触時間は、5秒を超えることが好ましいことが判る。また、電池容量の低下を最小限に抑えるには、熱ロールとの接触時間は、5時間未満であることが好ましいことが判る。

[0140] 同様に、電池6, 7, 14, 24の結果から、190℃の熱ロールによる熱処理が施された正極を有する電池において、熱ロールとの接触時間は、3秒を超えることが好ましいことが判る。また、電池容量の低下を最小限に抑えるには、熱ロールとの接触時間は、5時間未満であることが好ましいことが判る。

[0141] 同様に、電池8, 9, 15, 25の結果から、200℃の熱ロールによる熱処理が施された正極を有する電池において、熱ロールとの接触時間は、1秒を超えることが好ましいことが判る。また、電池容量の低下を最小限に抑

えるには、熱ロールとの接触時間は、5時間未満であることが好ましいことが判る。

[0142] 同様に、電池10, 16, 26の結果から、220℃の熱ロールによる熱処理が施された正極を有する電池において、熱ロールとの接触時間は、0.7秒を超えることが好ましいことが判る。また、電池容量の低下を最小限に抑えるには、熱ロールとの接触時間は、5時間未満であることが好ましいことが判る。

[0143] 同様に、電池11, 17, 27の結果から、250℃の熱ロールによる熱処理が施された正極を有する電池において、熱ロールとの接触時間は、0.4秒を超えることが好ましいことが判る。また、電池容量の低下を最小限に抑えるには、熱ロールとの接触時間は、5時間未満であることが好ましいことが判る。

[0144] 同様に、電池12, 18, 28の結果から、280℃の熱ロールによる熱処理が施された正極を有する電池において、熱ロールとの接触時間は、0.2秒を超えることが好ましいことが判る。また、電池容量の低下を最小限に抑えるには、熱ロールとの接触時間は、5時間未満であることが好ましいことが判る。

[0145] 以上のように、正極集電体として、鉄を含有するアルミニウムからなり、1. 40重量%以上の鉄を含む集電体を採用すると共に、結着剤として、PVDFからなる結着剤を採用することにより、正極集電体の軟化温度を、結着剤の結晶融点よりも低くし、結着剤の結晶融点以上で結着剤の分解温度未満の温度の下・比較的短時間の熱処理により、電池容量の低下を最小限に抑えて、正極の引っ張り伸び率を3%以上に高めて、圧壊による短絡抑制の効果を発揮できる。それと共に、正極集電体のダイナミック硬度を70以下にすると共に正極合剤層のダイナミック硬度を5以下にして、異物混入による短絡抑制の効果を発揮できると共に、正極のスティッフネス試験でのギャップを3mm以下にし、群構成時の正極切れ抑制の効果を発揮できる。

[0146] なお、正極集電体としてA1085を用いた電池29, 30において、熱

処理が施されなかった正極を有する電池 29 では、効果 A) ~ C) を発揮できないことが判る。また、190℃の熱ロールによる熱処理が施された正極を有する電池 30 では、熱ロールの温度が正極集電体の軟化温度（即ち、250℃）未満の温度であるため、効果 A) ~ C) を発揮できないことが判る。

産業上の利用可能性

[0147] 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

- [0148]
- 1 電池ケース
 - 2 封口板
 - 3 ガスケット
 - 4 正極
 - 4 a 正極リード
 - 5 負極
 - 5 a 負極リード
 - 6 セパレータ（多孔質絶縁層）
 - 7 a 上部絶縁板
 - 7 b 下部絶縁板
 - 8 電極群
 - 4 A 正極集電体
 - 4 B 正極合剤層
 - 5 A 負極集電体
 - 5 B 負極合剤層
 - 9 測定用正極
 - 10 a 上側チャック
 - 10 b 下側チャック
 - 11 基台

- 1 2 本発明の正極
- 1 2 A 正極集電体
- 1 2 B 正極合剤層
- 1 3 クラック
- 1 4 従来の正極
- 1 4 A 正極集電体
- 1 4 B 正極合剤層
- 1 5 クラック
- 1 6 試験用正極
- 1 6 a 重ね合わせ部分
- 1 7 a 上側平板
- 1 7 b 下側平板
- 1 8 ギャップ
- 1 9 a, 1 9 b 変曲点
- 2 0 ニッケル板
- 2 1 ニッケル板
- a 厚さ
- b 長さ
- c 幅
- A 厚さ
- C 高さ

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、
前記結着剤は、ポリフッ化ビニリデンからなり、
前記正極集電体の軟化温度は、前記結着剤の結晶融点よりも低い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、
前記正極の引っ張り伸び率は、
前記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から算出され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4] 請求項3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、1.40重量%以上の鉄を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。
- [請求項5] 請求項1に記載の非水電解質二次電池において、
前記正極集電体のダイナミック硬度は70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6] 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10mm/min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3 mm以下に到達するまで、
応力の変曲点を有さないことを特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項7]

請求項1に記載の非水電解質二次電池において、
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8]

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、

前記結着剤は、ポリフッ化ビニリデンからなり、

前記所定温度は、前記正極集電体の軟化温度以上で前記結着剤の結
晶融点未満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9]

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、

前記結着剤は、ポリフッ化ビニリデンからなり、

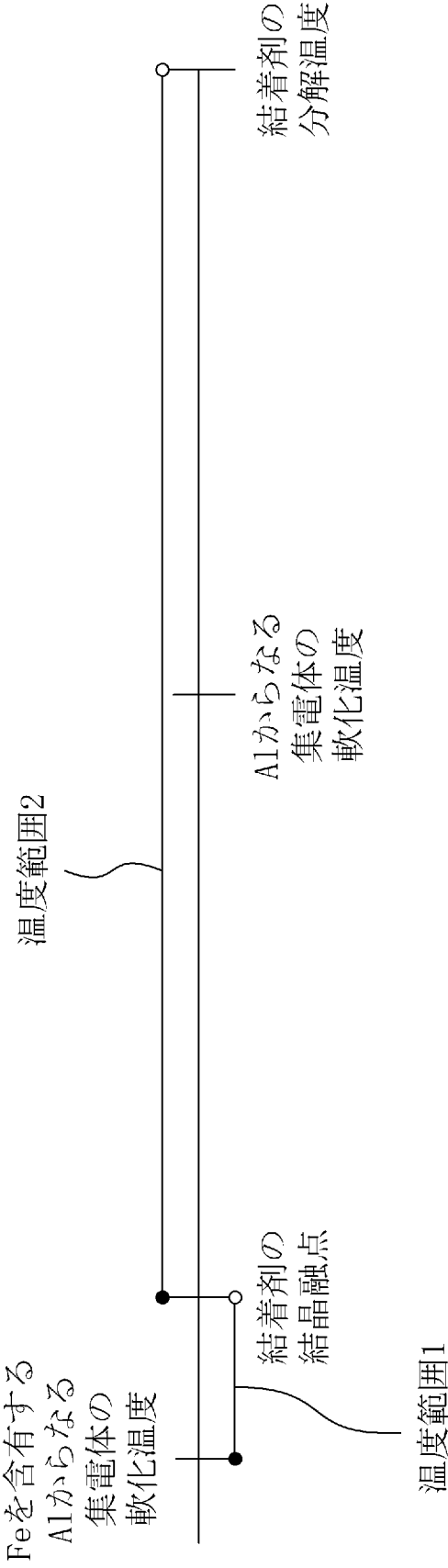
前記所定温度は、前記結着剤の結晶融点以上で前記結着剤の分解温度未満であることを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

[請求項10] 請求項8又は9に記載の非水電解質二次電池の製造方法において、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の製造方法。

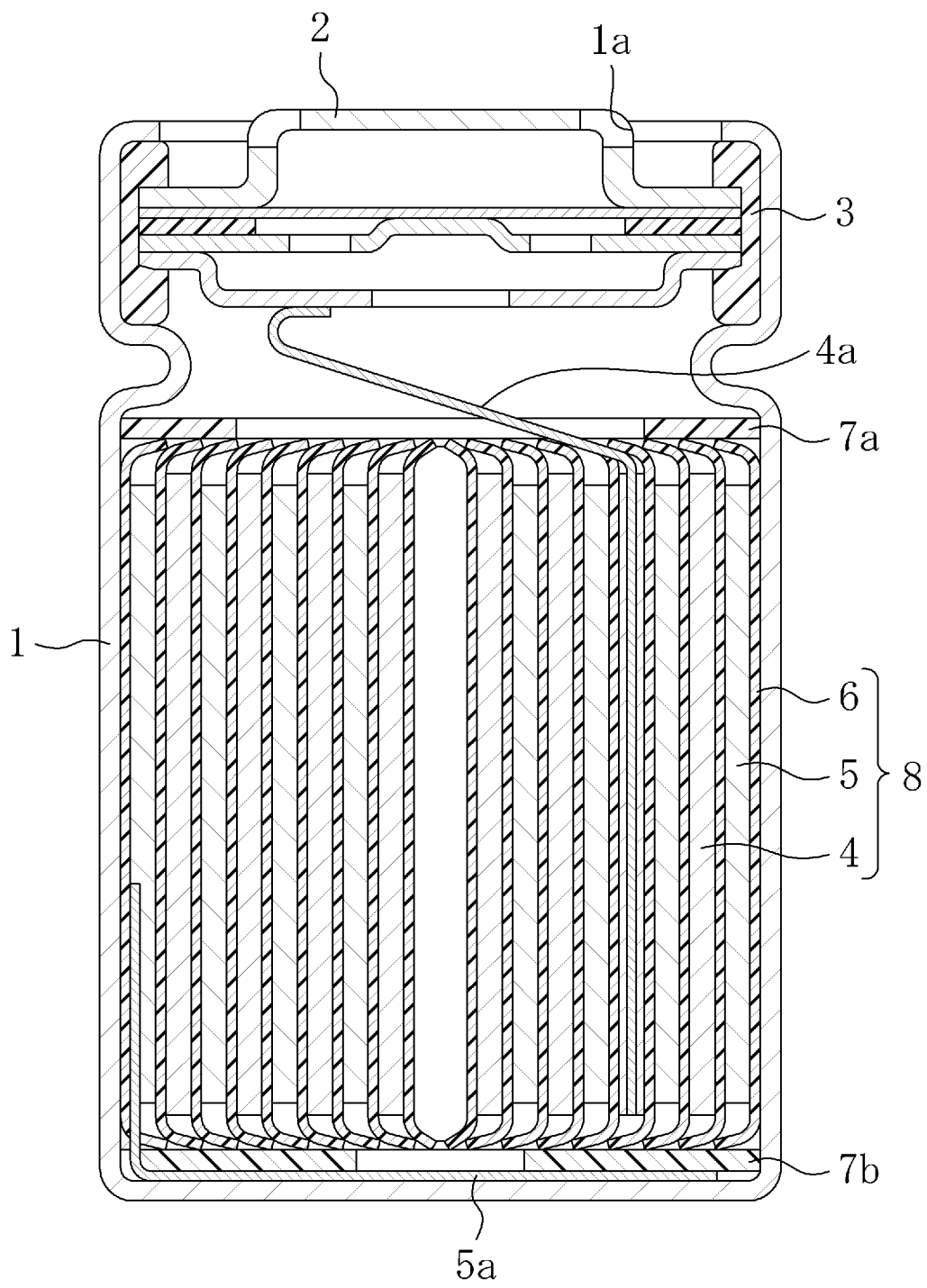
[請求項11] 請求項10に記載の非水電解質二次電池の製造方法において、前記正極集電体は、1.40重量%以上の鉄を含むことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

[請求項12] 請求項8又は9に記載の非水電解質二次電池の製造方法において、前記工程（a3）は、熱ロールと前記正極とを接触させることにより、前記正極に対し熱処理を施す工程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。

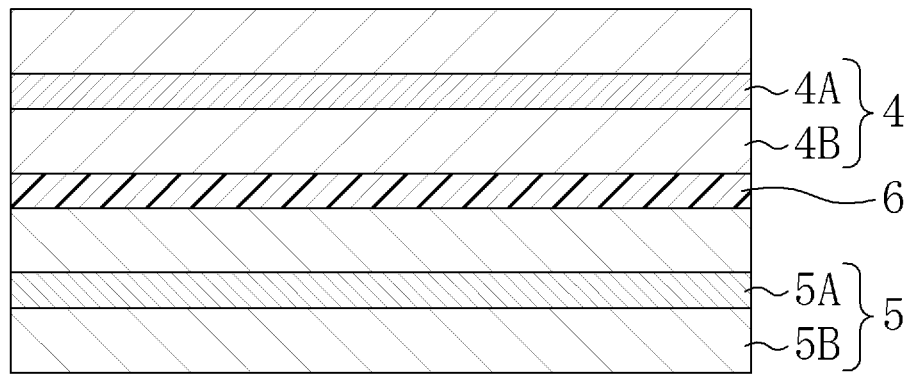
[図1]



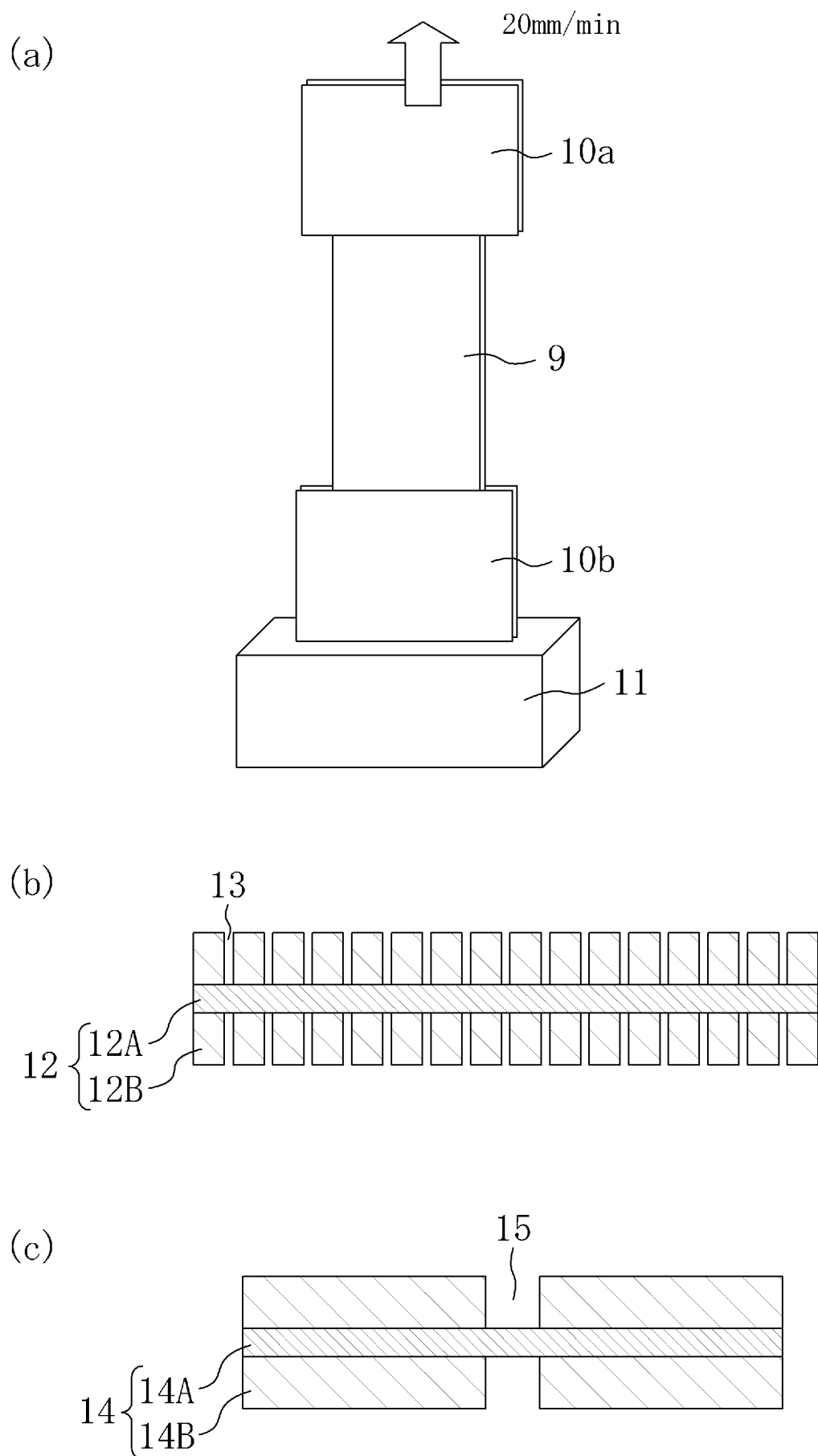
[図2]



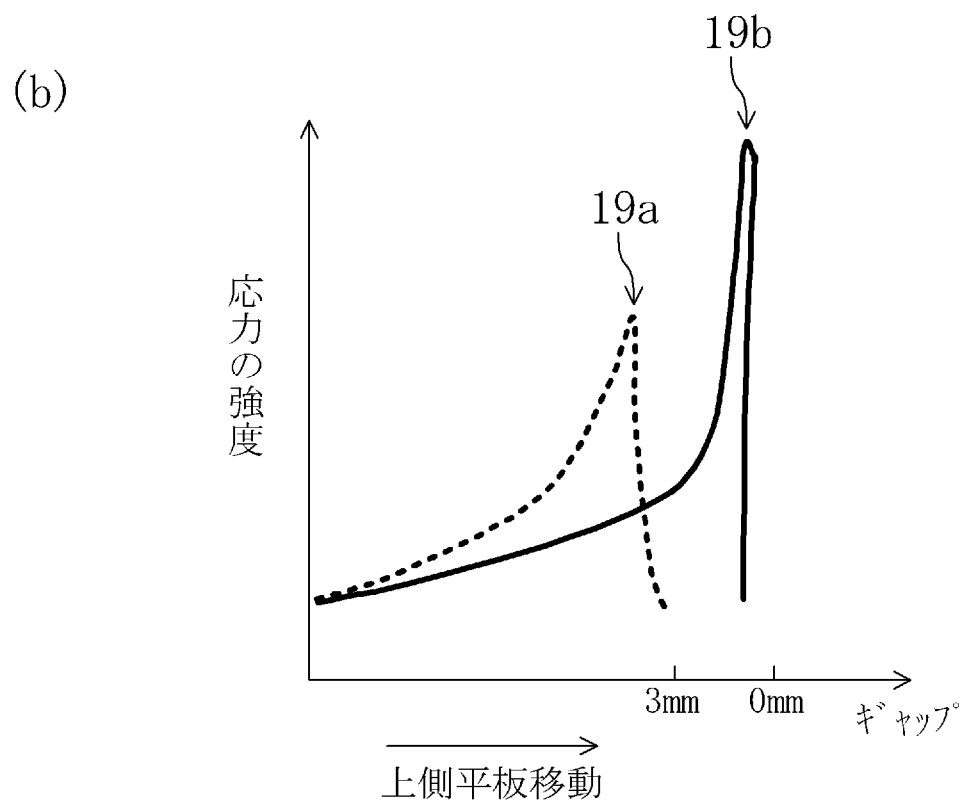
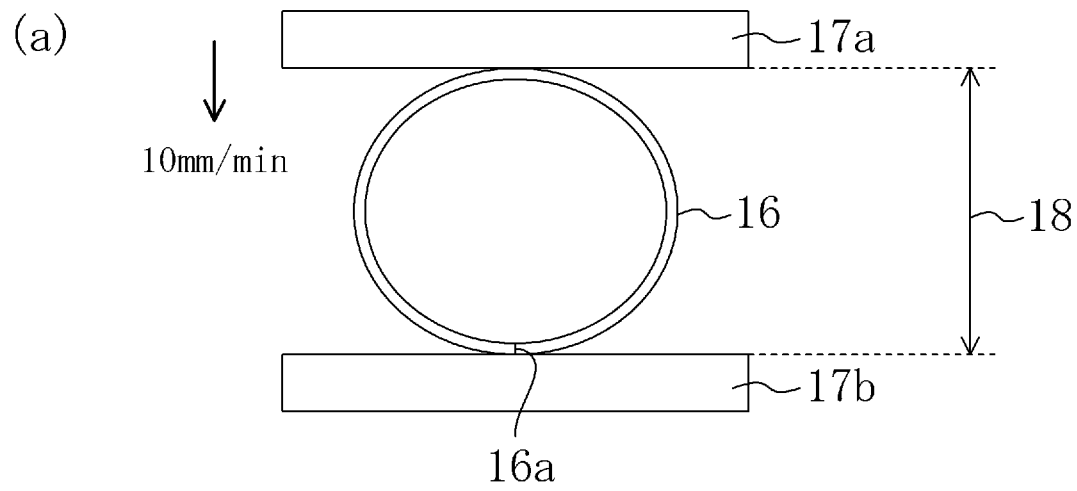
[図3]



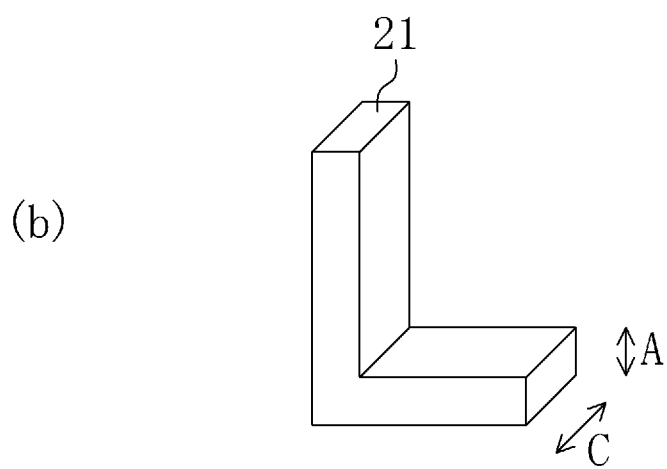
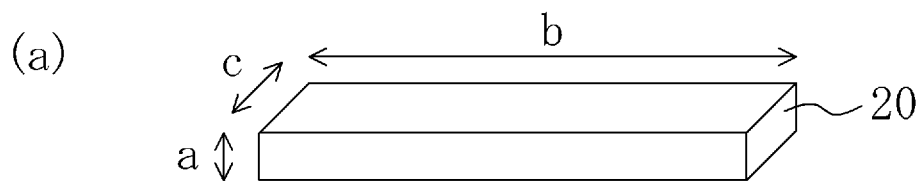
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/003309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/40(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/02, H01M2/16, H01M4/04, H01M4/62, H01M4/66, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-134762 A (Sony Corp.), 25 May, 2006 (25.05.06), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0011] to [0071] (Family: none)	1-7 8-12
A	JP 2007-299724 A (Sony Corp.), 15 November, 2007 (15.11.07), Claim 1; Par. Nos. [0004] to [0122] (Family: none)	1-12
A	JP 2005-222936 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 18 August, 2005 (18.08.05), Par. No. [0029] & WO 2005/066389 A1	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 August, 2009 (14.08.09)

Date of mailing of the international search report
25 August, 2009 (25.08.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/02, H01M2/16, H01M4/04, H01M4/62, H01M4/66, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2006-134762 A（ソニー株式会社）2006.05.25, 請求項1-2, 段落0011-0071（ファミリーなし）	1-7 8-12
A	JP 2007-299724 A（ソニー株式会社）2007.11.15, 請求項1, 段落0004-0122（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2005-222936 A（昭和電工株式会社）2005.08.18, 段落0029 & WO 2005/066389 A1	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山下 裕久

4 X

3 9 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477