

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7620896号  
(P7620896)

(45)発行日 令和7年1月24日(2025.1.24)

(24)登録日 令和7年1月16日(2025.1.16)

(51)国際特許分類		F I			
H 0 1 M	6/16 (2006.01)	H 0 1 M	6/16		C
H 0 1 M	4/06 (2006.01)	H 0 1 M	4/06		L
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62		Z

請求項の数 12 (全21頁)

(21)出願番号	特願2023-535156(P2023-535156)	(73)特許権者	314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府門真市元町2番6号
(86)(22)出願日	令和4年5月16日(2022.5.16)	(74)代理人	110002745 弁理士法人河崎特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/020374	(72)発明者	柳下 朋大 大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
(87)国際公開番号	WO2023/286436	審査官	富士 美香
(87)国際公開日	令和5年1月19日(2023.1.19)		
審査請求日	令和5年9月1日(2023.9.1)		
(31)優先権主張番号	特願2021-115864(P2021-115864)		
(32)優先日	令和3年7月13日(2021.7.13)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 扁平形リチウム一次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケースと、前記ケース内に配置された正極、負極、セパレータおよび非水電解液と、を含む扁平形リチウム一次電池であって、

前記正極は、正極活物質と、導電剤と、結着剤と、を含み、中心軸方向に延びる中心軸を囲む周方向に延びる側周面を有する円柱形状の正極ペレットを備え、

前記導電剤は、黒鉛を含み、

前記正極ペレットは、前記円柱形状の前記正極ペレットの前記側周面の少なくとも一部を含む第1部分と、第2部分と、に区分され、

前記第1部分は、前記第2部分の少なくとも一部を囲う環状部を有し、

前記正極ペレットにおける前記黒鉛の含有率は、前記第1部分よりも前記第2部分において大きい、扁平形リチウム一次電池。

【請求項2】

前記正極ペレットの前記第1部分に含まれる前記円柱形状の前記正極ペレットの前記側周面の前記少なくとも一部は、前記周方向の全周に亘って前記中心軸を囲む、請求項1に記載の扁平形リチウム一次電池。

【請求項3】

前記第2部分における前記黒鉛の前記正極活物質100質量部に対する含有率は、前記第1部分における前記黒鉛の前記正極活物質100質量部に対する含有率よりも4質量部以上大きい、請求項1に記載の扁平形リチウム一次電池。

10

20

## 【請求項 4】

前記第 1 部分における前記黒鉛の含有率は前記正極活物質 1 0 0 質量部に対して 4 質量部以下である、請求項 1 に記載の扁平形リチウム一次電池。

## 【請求項 5】

前記正極ペレット内において、前記環状部と前記第 2 部分との境界は、前記正極ペレットの前記中心軸からの距離が前記正極ペレットの半径の 6 0 % 以上となる位置にある、請求項 1 に記載の扁平形リチウム一次電池。

## 【請求項 6】

前記正極ペレット内において、前記環状部と前記第 2 部分との境界は、前記正極ペレットの前記中心軸からの距離が前記正極ペレットの半径の 8 0 % 以下となる位置にある、請求項 1 に記載の扁平形リチウム一次電池。

10

## 【請求項 7】

前記第 2 部分の前記正極ペレットの前記中心軸の位置における前記中心軸方向の厚みが、前記正極ペレットの厚みの 5 0 % 以上である、請求項 1 に記載の扁平形リチウム一次電池。

## 【請求項 8】

前記環状部の前記正極ペレットの前記中心軸方向の厚みが、前記正極ペレットの厚みの 5 0 % 以上である、請求項 1 に記載の扁平形リチウム一次電池。

## 【請求項 9】

前記第 1 部分は、前記結着剤としてテトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体を含み、

20

前記第 2 部分は、前記結着剤としてポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の扁平形リチウム一次電池。

## 【請求項 1 0】

前記黒鉛は、膨張化黒鉛、鱗片状黒鉛およびグラフェンからなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の扁平形リチウム一次電池。

## 【請求項 1 1】

前記黒鉛は、膨張化黒鉛を含む、請求項 1 0 に記載の扁平形リチウム一次電池。

## 【請求項 1 2】

前記正極活物質は、二酸化マンガンを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の扁平形リチウム一次電池。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本開示は、扁平形リチウム一次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0 0 0 2】

扁平形リチウム一次電池は、エネルギー密度が高く且つ高電圧であるという特徴を有する。そのため、従来から、様々な電子機器の電源として用いられてきた。

## 【0 0 0 3】

40

扁平形リチウム一次電池として、様々なものが提案されている。例えば、特許文献 1 には、セパレータと接する側の正極合剤の表面中央部に凹部を形成し、凹部の中央部の密度を周縁凸部側密度より高くした非水電解液電池が提案されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0 0 0 4】

【文献】実開平 2 - 1 3 8 8 5 2 号公報

## 【発明の概要】

## 【0 0 0 5】

放電に伴って、正極は膨張する。正極の膨張に伴って、電池ケース（正極缶）が変形す

50

る場合がある。正極の膨張は、正極ペレットの中心部と側周部のいずれでも起こり得るが、基本的には均一に膨張する。一方、正極缶は、正極缶の筒部と底部との角部分を支点として、底部が膨らむような変形を受ける。結果、正極缶の底部の変形量は、支点である角部分から遠い中心部においてより大きくなるため、底部中心部において、正極缶と正極ペレットと接触が不十分になる場合がある。

【0006】

これにより、正極ペレットの中心部は、側周部と比べて正極缶との電氣的接続が絶たれ易く、内部抵抗が上昇し、十分な放電容量を得ることが困難となり易い。

【0007】

特に、特許文献1に記載のリチウム一次電池の構成では、正極ペレットは側周部において膨張し易い一方で、凹形状となっている中心部の膨張は抑制されるため、正極缶が変形した場合に、中心部において正極缶との電氣的接続が絶たれ易くなっており、放電時の抵抗上昇を十分に抑制できない場合がある。結果、高い放電容量を実現し難い。

10

【0008】

正極ペレットと正極缶との電氣的接続を良好とするため、L字リングあるいはエキスパンドメタルなどの集電部材を設けることも考えられるが、集電部材が占める体積の分だけ発電要素が占める体積が減少し、放電容量が減少する。

【0009】

本開示の一側面に係る扁平形リチウム一次電池は、ケースと、前記ケース内に配置された正極、負極、セパレータおよび非水電解液と、を備える。前記正極は、正極活物質と、導電剤と、結着剤と、を含む円柱形状の正極ペレットを備える。前記導電剤は、黒鉛を含む。前記正極ペレットは、前記円柱の側周面の少なくとも一部を含む第1部分と、第2部分と、に区分されている。前記第1部分は、前記第2部分の少なくとも一部を囲う環状部を有し、前記正極ペレットにおける前記黒鉛の含有率は、前記第1部分よりも前記第2部分において大きい。

20

【0010】

この扁平形リチウム一次電池は、大きな放電容量を有する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1A】本開示の一実施形態に係るリチウム一次電池の一例の構成の断面模式図である。

30

【図1B】図1Aに示すリチウム一次電池の正極の平面図である。

【図2】正極ペレット内における第1部分および第2部分の分布形状および配置の例を示す図である。

【図3】正極ペレット内における第1部分および第2部分の分布形状および配置の例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本開示の実施形態について説明する。なお、以下の説明では、本開示の実施形態について例を挙げて説明するが、本発明は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用してもよい。

40

【0013】

(扁平形リチウム一次電池)

本開示の一実施形態に係る扁平形リチウム一次電池(以下において、単に「リチウム一次電池」と呼ぶことがある)は、ケースと、ケース内に配置された正極、負極、セパレータおよび非水電解液とを含む。正極と負極とは、セパレータを挟んで対向している。正極は、正極活物質と、導電剤と、結着剤と、を含む円柱形状の正極ペレットを備える。正極に含まれる導電剤は、黒鉛を含む。

【0014】

正極ペレットは、ケースに収容され、ケースと電氣的に接続している。ケースは「正極

50

ケース」もしくは「正極缶」とも呼ばれる。よって、ケースは、正極端子としての機能を有する。

【0015】

正極ペレットは、通常、中心軸を囲む周方向に延びる側周面を有する円柱形状（もしくは円板形状）を有する。正極ペレットの円柱形状は、側周面に繋がり中心軸について互いに反対側に位置する上面と底面とを有する。ここで、円柱形状の正極ペレットに対して、正極ペレットのケース（正極缶）と電気的に接続する側の面を円柱の底面とし、セパレータを介して負極と対向する側の面を円柱の上面とする。

【0016】

正極ペレットは、円柱の側周面の少なくとも一部を含む第1部分と、第2部分と、に区分される。後述するように、第1部分と第2部分とでは黒鉛の含有率が異なる。第1部分は、円柱の側周面の少なくとも一部を含む。第2部分は、例えば円柱の中心部を含み、第1部分に囲まれた領域である。第1部分は、第2部分の少なくとも一部を囲う環状部を有する。正極ペレットの第1部分に含まれる円柱の側周面の上記少なくとも一部は、周方向の全周に亘って中心軸を囲む。

10

【0017】

正極ペレットにおける黒鉛の含有率は、第1部分よりも第2部分において大きい。正極を構成する材料に占める黒鉛の割合が多いほど、放電に伴って正極が膨張し易くなる。よって、第2部分における黒鉛の割合を第1部分より高める、すなわち第1部分における黒鉛の割合を第2部分より低くすることで、正極ペレットの側周部における膨張が相対的に抑制され、正極ペレットは側周部に対して中心部が膨らむように膨張する。結果、正極ペレットの膨張に対して、正極ペレットが正極缶に密着した状態を維持しながらケースが膨らみ、正極ペレットとケースとの良好な電気的接続が維持される。結果、放電時の内部抵抗の上昇が抑制される。また、電池に蓄えられたエネルギーを最後まで有効利用でき、放電容量が向上する。

20

【0018】

正極ペレットの膨張を側周部において抑制するとともに、中心部すなわち円柱の中心軸近傍の領域において正極ペレットの膨張を促進させる点で、第2部分における黒鉛の含有率は、第1部分における黒鉛の含有率よりも4質量部以上大きいことが好ましい。正極ペレットの膨張を側周部において抑制する点で、第1部分における黒鉛の含有率は4質量部以下であってもよい。上記において、黒鉛の含有率は、正極活物質100質量部に対する質量部を意味する。

30

【0019】

正極および負極に加えられる導電剤として、ハードカーボン、ソフトカーボン、黒鉛などの炭素材料が使用されている。炭素材料の中でも黒鉛は、炭素原子が六角形の網目を形成するように結合したグラフェン層が平面的に発達している。グラフェン層の発達度合いが大きいほど、黒鉛粒子の体積が大きくなり、一つの黒鉛粒子が複数の正極活物質粒子と接触し得る。例えば一つの黒鉛粒子が2つの正極活物質粒子と接触する場合、その黒鉛粒子は、あるグラフェン層において一方の正極活物質粒子の表面に接触する。その黒鉛粒子は、上記グラフェン層において他方の正極活物質粒子の表面に接触する、または一方の正極活物質粒子が接触するグラフェン層の上方または下方に積層されているグラフェン層において他方の正極活物質粒子の表面に接触し得る。一方の正極活物質粒子が放電により膨張すると、一方の正極活物質粒子と接触する黒鉛のグラフェン層が「てこ」として作用して、他方の正極活物質粒子の移動が引き起こされる。結果、黒鉛含有率の大きな第2部分では、ある程度の正極活物質粒子間の距離を保ちながら正極ペレットの膨張が効果的に促進される。

40

【0020】

黒鉛とは、黒鉛型結晶構造が発達した材料を意味し、一般には、X線回折法により測定される(002)面の平均面間隔 $d_{002}$ が $0.340\text{ nm}$ 以下の炭素材料を言う。黒鉛の例には、土状黒鉛、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、膨張化黒鉛が含まれる。膨張化黒鉛は、黒鉛

50

のグラフェン層間に硫酸などの酸成分をインターカレートし、熱を加えて酸成分を揮発させることで層間距離を膨張させた材料である。また、単層～10層程度のグラフェン層で構成されるグラフェンは、黒鉛に含める。導電剤の90質量%以上が黒鉛で占められることが望ましい。

**【0021】**

グラフェン層がその平面方向において十分に発達しており、本開示の効果を奏し易い点から、黒鉛は、例えば、膨張化黒鉛、鱗片状黒鉛およびグラフェンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。黒鉛の90質量%以上が膨張化黒鉛、鱗片状黒鉛およびグラフェンからなる群より選択される少なくとも1種で占められることが望ましい。

10

**【0022】**

黒鉛の柔軟性が高いすなわち剛性が低いほど、ペレット成型時において黒鉛と活物質粒子との密着性が向上する。一方で、黒鉛の柔軟性が低いすなわち剛性が高いほど、活物質粒子の膨張が正極ペレットの膨張に寄与し易い。黒鉛のうち、膨張化黒鉛、鱗片状黒鉛およびグラフェンは、層状構造を有した扁平形状である。扁平形状の長辺は粒径に関する。扁平形状の厚みは長辺と比べて短く、層間距離と厚みが柔軟性と剛性に関する。層間距離が小さく、厚みが大きいことにより剛性が高い点で鱗片状黒鉛が好ましい。層間距離が小さいが、厚みが小さいことにより柔軟性が高い点でグラフェンが好ましい。層間距離が大きく、厚みが大きいことにより剛性と柔軟性のバランスが良い点で、膨張化黒鉛が最も好ましい。なお、グラフェンには、単層のほか、六角形の網目層が複数層（例えば、10層程度）積層されたものが含まれる。

20

**【0023】**

正極ペレット内において、黒鉛含有率の小さな第1部分は、正極ペレットの側周面（円柱の側周面）を含む領域であり、黒鉛含有率の大きな第2部分の少なくとも一部を囲んでいる。第1部分は、第2部分を囲むように、正極ペレットの側周面に沿って環状に形成され得る。環状部の正極ペレットの中心軸（円柱の中心軸）方向の厚み（幅）は、正極ペレットの側周面の幅（円柱の高さ）と同じであってもよいし、正極ペレットの側周面の幅（円柱の高さ）より小さくてもよい。すなわち、円柱形状である正極ペレットの上面側および/または底面側の側周面の一部において第2部分が露出しているてもよい。

**【0024】**

正極ペレット内において、黒鉛含有率の大きな第2部分は、正極ペレットの中心軸（円柱の中心軸）の少なくとも一部を含む領域であり得る。第2部分は、正極ペレットの中心軸（円柱の中心軸）の全部を含むように、円柱の軸方向において正極ペレットの厚みと同じ厚みを有する領域であってもよい。円柱の軸方向における第2部分の厚みは、正極ペレットの厚みよりも小さくてもよい。換言すると、円柱形状である正極ペレットの上面および/または底面の中心軸を含む領域では、第1部分が露出しているてもよいし、第2部分が露出しているてもよい。

30

**【0025】**

正極ペレットをその中心軸方向からみたとき、中心軸に垂直な断面における第1部分の環状部の断面積を第2部分の断面積に対して大きくするほど、正極ペレットの側周部における膨張が抑制され、正極ペレットは側周部に対して中心部が膨らむ。結果、正極ペレットの底面を含む底部において、側周面に近い側周部よりも中心軸に近い中心部の膨張量が大きくなり、側周部と中心部との間で中心軸方向における位置の差が大きくなる。正極ペレット内において、第1部分の環状部における正極ペレットの中心軸からの距離の最小値は、正極ペレットの半径の90%以下（より好ましくは、80%以下）であることが好ましい。換言すると、正極ペレット内において、第1部分の環状部と第2部分との境界は、正極ペレットの中心軸からの距離が正極ペレットの半径の90%以下、より好ましくは、80%以下となる位置にあることが好ましい。この場合に、正極ペレットの中心部の膨らみが側周部に対して十分大きく、ケース（正極缶）が膨らむ場合においても、正極ペレットとケースとの間の良好な電氣的接続が維持することが容易である。

40

50

## 【 0 0 2 6 】

正極ペレットの第 1 部分に対して第 2 部分が放電に際して選択的により大きく膨張することにより、ケース（正極缶）が膨らむ場合においても、正極ペレットとケースとの間の良好な電氣的接続が維持される。この場合、ケースとの良好な電氣的接続が維持される正極ペレットの部分、主として第 2 部分とケースとの接触面積を十分に大きくすることで、放電時の内部抵抗の上昇の抑制効果が高まり、放電容量を一層高めることができる。この観点から、正極ペレット内において、第 2 部分の正極ペレットの中心軸からの距離の最大値は、正極ペレットの半径の 5 0 % 以上、より好ましくは、6 0 % 以上であることが好ましい。換言すると、正極ペレット内において、第 1 部分の環状部と第 2 部分との境界は、正極ペレットの中心軸からの距離が正極ペレットの半径の 5 0 % 以上、より好ましくは、6 0 % 以上となる位置にあることが好ましい。

10

## 【 0 0 2 7 】

正極ペレット内において、第 1 部分の環状部と第 2 部分との境界は、正極ペレットの中心軸からの距離が正極ペレットの半径の 5 0 % 以上 9 0 % 以下となる位置にあることが好ましく、6 0 % 以上 8 0 % 以下となる位置にあることがより好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

第 1 部分の中心軸方向の厚み（幅）は、その環状部において、正極ペレットの厚みの 5 0 % 以上であることが好ましい。同様に、第 2 部分の中心軸方向の厚みは、正極ペレットの厚みの 5 0 % 以上であることが好ましい。正極ペレット内における環状部および第 2 部分の中心軸方向の位置は、特に限定されず、正極ペレット内で正極缶側に片寄って配置されていてもよいし、正極ペレット内で負極またはセパレータ側に片寄って配置されていてもよい。

20

## 【 0 0 2 9 】

上記の第 1 部分および第 2 部分を有する正極ペレットは、例えば、第 1 部分形成用の正極合剤を型に入れて第 1 部分を仮成形した後、仮成形後の第 1 部分と、第 2 部分形成用の正極合剤と、を正極ペレット形成用の型の内部に配置し、全体をペレット状に加圧成形する、あるいは、第 2 部分形成用の正極合剤を型に入れて第 2 部分を仮成形した後、仮成形後の第 2 部分と、第 1 部分形成用の正極合剤と、を正極ペレット形成用の型の内部に配置し、全体をペレット状に加圧成形することにより製造され得る。第 1 部分形成用の型と正極ペレット形成用の型の一部は共通でもよい。ここで、第 1 部分形成用の正極合剤および第 2 部分形成用の正極合剤は、それぞれ、正極活物質と、導電剤と、結着剤と、を含むが、導電剤に含まれる黒鉛の含有率が異なる。第 1 部分形成用の正極合剤に含まれる黒鉛の含有率は、第 2 部分形成用の正極合剤に含まれる黒鉛の含有率よりも小さい。

30

## 【 0 0 3 0 】

正極ペレット内において、第 1 部分に含まれる結着剤と第 2 部分に含まれる結着剤を異ならせてもよい。第 2 部分は、黒鉛による膨張促進効果を妨げない観点から、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を含むことが好ましい。PTFE は、繊維状態で活物質や導電剤と網目状に絡まった結着構造を有するため柔軟性が高く、黒鉛による正極ペレットの膨張作用を殆ど阻害しない。これに対し、第 1 部分に含まれる結着剤としては、第 1 部分における正極の膨張を抑制する観点から、結着剤としてテトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）を含むことが好ましい。FEP は、高温で熱処理により熔融することで、活物質と導電剤の間に濡れ広がり再凝固し隙間なく密着した結着構造を有するため、正極ペレットの膨張を抑制し易い。

40

## 【 0 0 3 1 】

以下に、本開示の一実施形態に係るリチウム一次電池の構成について、より具体的に説明する。

## 【 0 0 3 2 】

本実施形態のリチウム一次電池（コイン形またはボタン形）の一例の構成を、図 1 A の断面図に示す。図 1 A のリチウム一次電池 1 0 は、正極 1 1、セパレータ 1 2、負極 1 3、およびケース 2 0 を含む。ケース 2 0 は、正極端子として機能する正極ケース 2 1 と、

50

負極端子として機能する封口板 2 2 と、正極ケース 2 1 と封口板 2 2 との間に配置されたガスケット 2 3 とを含む。正極 1 1 と負極 1 3 とは、セパレータ 1 2 を挟んで対向している。

【 0 0 3 3 】

正極ケース 2 1 と封口板 2 2 との間に、正極 1 1、セパレータ 1 2、負極 1 3、ガスケット 2 3、および非水電解液 2 4 が配置され、正極ケース 2 1 の上部を内側に曲げてかしめることによって、正極ケース 2 1 が封口されている。

【 0 0 3 4 】

図 1 B は正極 1 の平面図である。正極 1 1 は、正極活物質、導電剤および結着剤を含み、ペレット状（円柱形状）に加圧成形された成型体である正極ペレット 9 1 を備える。正極ペレット 9 1 は、上下方向である中心軸方向 D a に延びる中心軸 1 1 C を囲む周方向 D c に延びる側周面 1 C と、側周面 1 C に繋がり中心軸 1 1 C について互いに反対側に位置する上面 1 A と底面 1 B とを有する。導電剤は、黒鉛を含む。正極 1 1 は、組成の違いにより、第 1 部分 1 1 A と第 2 部分 1 1 B とに区分される。第 1 部分 1 1 A は、円柱形状の側周面 1 C の少なくとも一部を含み、第 2 部分 1 1 B の少なくとも一部を囲うように、側周面 1 C に沿って（例えば、環状に）配置され得る。第 2 部分 1 1 B は、第 1 部分 1 1 A 以外の正極 1 1 の部分である。第 2 部分 1 1 B における黒鉛の含有率は、第 1 部分 1 1 A における黒鉛の含有率よりも大きい。第 1 部分 1 1 A は、正極ペレット 9 1 の側周面 1 C の部分 1 D を有する。側周面 1 C の部分 1 D は周方向 D c の全周に亘って側周面 1 C に沿って延びる。側周面 1 C の部分 1 D は側周面 1 C の全体であってもよい。側周面 1 C の部分 1 D が側周面 1 C の一部であってもよく、この場合は、第 2 部分 1 1 B は、正極ペレット 9 1 の側周面 1 C の部分 1 E を有している。

【 0 0 3 5 】

図 2 および図 3 に、正極 1 1 内における第 1 部分 1 1 A および第 2 部分 1 1 B の形状および配置の例を示す。図 2 および図 3 では、構成例 1 ~ 6 について、正極 1 1 の中心軸 1 1 C を含む平面で切断したときの正極 1 1 の断面における第 1 部分 1 1 A および第 2 部分 1 1 B の分布形状、および、正極 1 1 の上面 1 A および底面 1 B における第 1 部分 1 1 A および第 2 部分 1 1 B の分布形状が、それぞれ示されている。正極 1 1 の上面 1 A は負極 1 3 に対向する負極対向面であり、底面 1 B は正極ケース 2 1 に対向する正極ケース対向面である。

【 0 0 3 6 】

構成例 1 ~ 6 では、第 1 部分 1 1 A は円柱形状である正極 1 1 の側周面 1 C に沿って周方向 D c の全周に亘って延びるように形成された環状部 1 1 P を有する。環状部 1 1 P は、第 2 部分 1 1 B の側周面 2 C を囲んでいる。正極 1 1 の側周面 1 C の周方向 D c の全周において、環状部 1 1 P が露出している。しかしながら、側周面 1 C に第 1 部分 1 1 A が露出せず、第 2 部分 1 1 B が露出した領域を、周方向 D c の一部において有していてもよい。正極 1 1 の形状に対応して、第 2 部分 1 1 B も概ね円柱形状であり得る。その場合、第 2 部分 1 1 B の上面 2 A および底面 2 B は、正極 1 1（正極ペレット 9 1）の上面 1 A および底面 1 B と同様に定義される。すなわち、第 2 部分 1 1 B の上面 2 A は負極 1 3 に対向し、底面 2 B は正極ケース 2 1 に対向する。

【 0 0 3 7 】

図 2 に示す構成例 1 では、第 1 部分 1 1 A は、正極 1 1 の側周面 1 C の全面に渡って露出しており、円柱形状である正極 1 1 の中心軸 1 1 C からの距離が所定値以上である環状部 1 1 P である。この場合、第 2 部分 1 1 B は、円柱形状である正極 1 1 の中心軸 1 1 C からの距離が所定値未満の領域となる。第 1 部分 1 1 A および第 2 部分 1 1 B の中心軸方向 D a の厚み（幅）は、ともに正極 1 1 の中心軸方向 D a の厚み（円柱の高さ）に等しい。この場合、正極 1 1 の上面 1 A および底面 1 B は、第 1 部分 1 1 A および第 2 部分 1 1 B が露出した領域をそれぞれ有する。正極 1 1 の上面 1 A および底面 1 B の側周面 1 C 側では第 1 部分 1 1 A が露出し、中心軸 1 1 C 側では第 2 部分 1 1 B が露出している。

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

第1部分11Aと第2部分11Bとの境界を規定する正極11の中心軸11Cからの距離は、正極11の半径の50%以上90%以下の範囲にあることが好ましく、60%以上80%以下の範囲にあることがより好ましい。

【0039】

図2の構成例2および3に示すように、第1部分11Aの中心軸方向Daの厚み(幅)は、正極11の中心軸方向Daの厚み(円柱の高さ)より小さくてもよい。この場合、正極11の上面1Aおよび底面1Bの少なくとも一方には、第1部分11Aは露出せず、第2部分11Bのみが露出する。構成例2は正極11の底面1Bの全面において第2部分11Bが露出する場合の例であり、構成例3は正極11の上面1Aの全面において第2部分11Bが露出する場合の例である。

10

【0040】

また、図3の構成例4および5に示すように、第1部分11Aは、第2部分11Bの側周面2Cを覆うほか、第2部分11Bの上面2Aおよび底面2Bの少なくとも一方を覆ってもよい。この場合、正極11の上面1Aおよび底面1Bの少なくとも一方には、第2部分11Bは露出せず、第1部分11Aのみが露出する。構成例4は第1部分11Aが第2部分11Bの底面2Bを覆い、正極11の底面1Bの全面において第1部分11Aが露出する場合の例である。構成例5は第1部分11Aが第2部分11Bの上面2Aを覆い、正極11の上面1Aの全面において第1部分11Aが露出する場合の例である。図3の構成例4および5の場合、第1部分11Aのうち中心軸11Cに垂直でかつ中心軸11Cから離れる径方向Drにおいて第2部分11Bと対向する部分が環状部11Pであり、環状部11Pの中心軸方向Daの厚み(幅)は第2部分11Bの中心軸方向Daの厚みに等しい。

20

【0041】

図3に示す構成例6は、構成例2および3と同様、第1部分11Aの中心軸方向Daの厚み(幅)が、正極11の中心軸方向Daの厚み(円柱の高さ)より小さい例であり、正極11の上面1Aおよび底面1Bの両方において、第1部分11Aが露出せず、第2部分11Bのみが露出する場合の例である。

【0042】

環状部11Pを構成する第1部分11Aの中心軸方向Daの厚み(幅)は、正極11の中心軸方向Daの厚み(円柱の高さ)の50%以上であることが好ましい。

【0043】

構成例1~3および6に示す正極11(正極ペレット91)は、例えば、第1部分11A用の正極合剤を型に入れて第1部分11Aを仮成形した後、仮成形後の第1部分11Aおよび第2部分11B用の正極合剤を正極ペレット91形成用の型の内部に配置して、全体をペレット状に加圧成形することで製造され得る。一方、構成例4および5に示す正極11(正極ペレット91)は、例えば、第2部分11B用の正極合剤を型に入れて第2部分11Bを仮成形した後、仮成形後の第2部分11Bおよび第1部分11A用の正極合剤を正極ペレット形成用の型の内部に配置し、全体としてペレット状に加圧成形することで製造され得る。

30

【0044】

上記以外の正極の構成要素、および、正極以外の構成要素(負極、セパレータ、非水電解液、ケースなど)に特に限定はなく、電池は、上記の構成要素以外の構成要素(たとえば集電体)を含んでもよい。正極以外の構成要素には、一般的なりチウム一次電池に用いられる公知の構成要素を用いてもよい。

40

【0045】

以下に、リチウム一次電池の他の構成要素の例について説明する。

【0046】

(正極)

正極は、正極活物質を含む。正極はさらに他の物質(一般的なりチウム一次電池の正極に用いられている公知の物質など)を含んでもよい。正極は、バインダー(結着剤)および導電剤を含む。導電剤には、黒鉛が含まれる。黒鉛以外の他の材料が導電剤として含ま

50

れていてもよい。他の材料としては、カーボンブラック（ケッチェンブラックなど）などの炭素系材料が挙げられる。結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、パーフルオロアルコキシアルカン（PFA）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、およびエチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー（ETFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などのフッ化炭素樹脂が挙げられる。

【0047】

正極に含まれる結着剤の質量は、正極に含まれる正極活物質の質量の1.2～6%の範囲（たとえば1.5～3%の範囲）にあってもよい。これらの範囲のバインダーを含むことによって、正極の形成が容易になり、特に量産性が向上する。

【0048】

正極に含まれる正極活物質としては、二酸化マンガが挙げられる。二酸化マンガを含む正極は、比較的高電圧を発現し、パルス放電特性に優れている。二酸化マンガは、複数種の結晶状態を含む混晶状態であってもよい。正極には、二酸化マンガ以外のマンガン酸化物が含まれていてもよい。二酸化マンガ以外のマンガン酸化物としては、 $MnO$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_2O_7$ などが挙げられる。正極に含まれるマンガン酸化物の主成分が二酸化マンガであることが好ましい。

【0049】

正極に含まれる二酸化マンガの一部にリチウムがドーブされていてもよい。リチウムのドーブ量が少量であれば、高容量を確保できる。二酸化マンガおよび少量のリチウムがドーブされた二酸化マンガは、 $Li_xMnO_2$ （ $0 < x < 0.05$ ）で表すことができる。なお、正極に含まれるマンガン酸化物全体の平均的組成が、 $Li_xMnO_2$ （ $0 < x < 0.05$ ）であることが好ましい。なお、 $Li$ の比率 $x$ は、一般に、リチウム一次電池の放電の進行に伴い増加する。 $Li$ の比率 $x$ は、リチウム一次電池の放電初期の状態、 $0.05$ 以下であることが好ましい。

【0050】

正極は、リチウム一次電池で用いられる他の正極活物質を含むことができる。他の正極活物質としては、フッ化黒鉛などが挙げられる。正極活物質全体に占める $Li_xMnO_2$ の割合は、90質量%以上であることが好ましい。

【0051】

二酸化マンガとしては、電解二酸化マンガが好適に用いられる。必要に応じて、中和処理、洗浄処理、および焼成処理の少なくともいずれかの処理を施した電解二酸化マンガを用いてもよい。電解二酸化マンガは、一般に、硫酸マンガ水溶液の電気分解により得られる。

【0052】

電解合成時の条件を調節すると、二酸化マンガの結晶化度を高めることができ、電解二酸化マンガの比表面積を小さくすることができる。 $Li_xMnO_2$ のBET比表面積は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。 $Li_xMnO_2$ のBET比表面積は、公知の方法で測定することができる。例えば、比表面積測定装置（例えば、株式会社マウンテック製）を用いてBET法に基づいて測定される。例えば、電池から取り出した正極から分離した $Li_xMnO_2$ を測定試料とすることができる。

【0053】

正極活物質である $Li_xMnO_2$ の平均粒子径は、例えば、 $20\sim 50\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。ここで、平均粒子径は、体積基準におけるメジアン径 $D_{50}$ を意味し、レーザー回折式の粒径分布測定装置により測定される。

【0054】

（負極）

負極は、金属リチウムおよびリチウム合金からなる群より選ばれる少なくとも1種を負極活物質として含む。負極は、金属リチウムまたはリチウム合金を含んでいてもよく、金属リチウムおよびリチウム合金の双方を含んでいてもよい。例えば、金属リチウムとリチ

10

20

30

40

50

ウム合金とを含む複合物を負極に用いてもよい。

【0055】

リチウム合金に特に限定はなく、リチウム一次電池の負極活物質として用いられている合金を用いることができる。リチウム合金としては、Li-Al合金、Li-Sn合金、Li-Ni-Si合金、Li-Pb合金などが挙げられる。リチウム合金に含まれるリチウム以外の金属元素の含有量は、放電容量の確保や内部抵抗の安定化の観点から、0.05～15質量%とすることが好ましい。

【0056】

(セパレータ)

リチウム一次電池は、通常、正極と負極との間に介在するセパレータを備えている。セパレータとしては、リチウム一次電池の内部環境に対して耐性を有する絶縁性材料で形成された多孔質シートを使用することが好ましい。具体的には、合成樹脂製の不織布、合成樹脂製の微多孔膜、またはこれらの積層体などが挙げられる。

10

【0057】

不織布に用いられる合成樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。微多孔膜に用いられる合成樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン樹脂などが挙げられる。微多孔膜は、必要により、無機粒子を含有してもよい。

【0058】

(電解液)

電解液24に特に限定はなく、リチウム一次電池に一般的に用いられる非水電解液を用いてもよい。電解液24には、例えば、リチウム塩またはリチウムイオンを、非水溶媒に溶解させた非水電解液を用いることができる。

20

【0059】

非水溶媒としては、リチウム一次電池の非水電解液に一般的に用いられ得る有機溶媒が挙げられる。非水溶媒としては、エーテル、エステル、炭酸エステルなどが挙げられる。非水溶媒としては、ジメチルエーテル、 $\gamma$ -ブチラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタンなどを用いることができる。非水電解液は、一種の非水溶媒を含んでいてもよく、二種以上の非水溶媒を含んでいてもよい。

30

【0060】

リチウム一次電池の放電特性を向上させる観点から、非水溶媒は、沸点が高い環状炭酸エステルと、低温下でも低粘度である鎖状エーテルとを含んでいることが好ましい。環状炭酸エステルは、プロピレンカーボネート(PC)およびエチレンカーボネート(EC)よりなる群から選択される少なくとも一種を含むことが好ましく、PCが特に好ましい。鎖状エーテルは、25℃において、1mPa・s以下の粘度を有することが好ましく、特にジメトキシエタン(DME)を含むことが好ましい。なお、非水溶媒の粘度は、レオセンス社製微量サンプル粘度計m-VROCを用い、25℃温度下、せん断速度10000(1/s)による測定で求められる。

【0061】

リチウム塩としては、例えば、リチウム一次電池において一般的に溶質として用いられるものを利用できる。このようなリチウム塩としては、例えば、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiRaSO}_3$ ( $R_a$ は炭素数1～4のフッ化アルキル基)、 $\text{LiFSO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2R_b)(\text{SO}_2R_c)$ ( $R_b$ および $R_c$ はそれぞれ独立に炭素数1～4のフッ化アルキル基)、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ が挙げられる。非水電解液24は、これらのリチウム塩を一種含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

40

【0062】

電解液24に含まれるリチウムイオンの濃度(リチウム塩の合計濃度)は、例えば、0

50

． 2 ~ 2 . 0 m o l / L であり、 0 . 3 ~ 1 . 5 m o l / L であってもよい。

【 0 0 6 3 】

電解液 2 4 は、必要に応じて、添加剤を含んでもよい。このような添加剤としては、プロパンスルトン、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。非水電解液 2 4 に含まれるこのような添加剤の合計濃度は、例えば、 0 . 0 0 3 ~ 5 m o l / L である。

【 0 0 6 4 】

( ケース )

ケース 2 0 ( 正極ケース 2 1 もしくは正極缶 ) は、たとえば、導電性を有するステンレス鋼で形成できる。

【 0 0 6 5 】

リチウム一次電池のケース 2 0 の形状 ( すなわち電池の形状 ) は、全体として扁平形である。ケース 2 0 はたとえば、扁平な角形であってもよいし、コイン形 ( ボタン形を含む ) であってもよい。本実施形態のリチウム一次電池が、コイン形のケース 2 0 を用いるコイン形のリチウム一次電池である場合、典型的には、正極および負極はそれぞれ円板状である。

【 0 0 6 6 】

ケース 2 0 は、正極端子として機能する正極ケース 2 1 と、負極端子として機能する封口板 2 2 と、正極ケース 2 1 と封口板 2 2 との間に配置されたガスケット 2 3 とを含んでもよい。ガスケット 2 3 の材料に特に限定はなく、ガスケット 2 3 に一般的に用いられる材料を用いることができる。ガスケット 2 3 の材料の例には、ポリプロピレン ( P P ) 、ポリフェニレンサルファイド ( P P S ) 、パーフルオロアルコキシアルカン ( P F A ) 、およびポリエーテルエーテルケトン ( P E E K ) といった樹脂が含まれる。

【 0 0 6 7 】

< 実施例 >

本実施形態のリチウム一次電池について、以下の実施例によってより詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 6 8 】

《 リチウム一次電池 A 1 ~ A 1 5 、 B 1 ~ B 6 》

( 1 ) 正極の作製

電解二酸化マンガんと、導電剤と、結着剤と、を所定の質量比で混合して正極合剤を調製した。導電剤としてはカーボンブラックおよび黒鉛を用いた。黒鉛としては、平均粒径が 5 0 μ m 、厚みが約 3 μ m 、層間距離が約 5 0 0 n m の膨張化黒鉛、平均粒径が約 5 0 μ m 、厚みが約 0 . 2 μ m 、層間距離が約 0 . 3 4 n m の鱗片状黒鉛、平均粒径が約 5 0 μ m 、厚みが約 0 . 0 1 μ m 、層間距離が約 0 . 3 4 n m のグラフェンの中から選択して用いた。結着剤としては P T F E または F E P を選択して用いた。

【 0 0 6 9 】

導電剤の組成、および / または結着剤の組成の異なる正極合剤を複数種 ( 1 2 種 ) 作成し、正極の第 1 部分 1 1 A 形成用の正極合剤または第 2 部分 1 1 B 形成用の正極合剤として用いた。各正極合剤において、カーボンブラックの含有比率は、二酸化マンガンを 1 0 0 質量部に対し 1 質量部であり一定とした。表 1 に、各正極合剤に含まれる黒鉛および結着剤の種類とその含有比率を示す。表 1 において、含有比率は二酸化マンガンを 1 0 0 質量部に対する質量部で示されている。

【 0 0 7 0 】

表 1 に示す正極合剤 X 1 ~ X 1 2 のうち、正極合剤 X 1 ~ X 6 から 1 種を第 1 部分 1 1 A 形成用の正極合剤として選択した。第 1 部分 1 1 A 形成用の正極合剤を所定の型に入れ、押し固めて仮成形し、リング状の仮成形体を得た。仮成形体は、外径 ( 直径 ) が 1 4 . 5 m m 、内径 ( 直径 ) が 1 3 m m であり、中心軸方向の厚み ( 幅 ) を 1 . 9 m m とした。

【 0 0 7 1 】

さらに、表 1 に示す正極合剤 X 1 ~ X 6 から 1 種を第 2 部分 1 1 B 形成用の正極合剤として選択した。正極ペレット形成用の型に仮成形体を詰め込み、仮成形体の内側 ( リング

10

20

30

40

50

の内側となる部分)に第2部分11B形成用の正極合剤を充填した。その後、プレス成型により、外径(直径)が14.5mm、高さ1.9mmの円柱形状の正極ペレット91を得た。正極ペレット91内において、第1部分11Aおよび第2部分11Bは、図2の構成例1に示すように分布している。

【0072】

【表1】

正極合剤	黒鉛		結着剤	
	種類	正極活物質100質量部 に対する質量部	種類	正極活物質100質量部 に対する質量部
X1	-	0	PTFE	2
X2	膨張化黒鉛	2	PTFE	2
X3	膨張化黒鉛	4	PTFE	2
X4	膨張化黒鉛	6	PTFE	2
X5	膨張化黒鉛	8	PTFE	2
X6	膨張化黒鉛	10	PTFE	2
X7	-	0	FEP	2
X8	膨張化黒鉛	8	FEP	2
X9	グラフェン	2	PTFE	2
X10	グラフェン	10	PTFE	2
X11	鱗片状黒鉛	2	PTFE	2
X12	鱗片状黒鉛	10	PTFE	2

10

20

【0073】

(2) 負極の作製

金属リチウムの板を打ち抜くことにより、直径16mmで厚さ0.8mmの円板状の負極を得た。

【0074】

(3) 非水電解液の調製

プロピレンカーボネート(PC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)とを1:1の体積比で混合し、非水溶媒を得た。この非水溶媒に、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)を0.5mol/Lの濃度となるように溶解させることによって、非水電解液24を調製した。

30

【0075】

(4) リチウム一次電池の組み立て

ポリプロピレン製の不織布(厚さ0.5mm)をセパレータとして準備した。ポリプロピレン製のガスケット23を準備した。板厚が0.2mmの導電性のステンレス鋼をプレス加工することによって形成された正極ケース21を準備した。板厚が0.25mmの導電性のステンレス鋼をプレス加工することによって形成された封口板22を準備した。これらの正極ペレット91、負極、電解液24、セパレータ、正極ケース21、ガスケット23および封口板22を用いて、図1Aに示す構造の扁平形リチウム一次電池(CR2032型)を組み立てた。

40

【0076】

このようにして、第1部分11Aおよび第2部分11Bの構成が異なる試験用のリチウム一次電池A1~A15、B1~B6を作製し、下記に示す評価を行った。

【0077】

(5) 評価

[放電容量]

JIS C 8515:2017に準拠して放電出力試験を行い、放電容量を測定した。

【0078】

製造されたリチウム一次電池を、20℃の環境に置いた。リチウム一次電池を15k

50

の負荷抵抗に接続した状態で放電を行った、端子間電圧が2.0Vに到達するまで放電を行った。端子間電圧が2.0Vに到達するまでに流れた放電電荷量を求めた。10個のリチウム一次電池に対して、放電電荷量の測定を行い、平均値を放電容量(mAh)とした。

【0079】

[正極の膨張度の測定]

放電容量測定後の電池を分解して正極ペレット91を取り出した。正極ペレット91を中心軸11Cが上下方向と一致するように、上面1A(負極対向面)が下になるように置き、正極ペレット91の底面1Bの中心位置における高さh1および側周部における高さh2を測定した。側周部における高さh2は、中心軸11Cからの距離が第1部分11Aの環状部11Pの外周と内周の中間に位置する周上にあつて、周方向Dcに等角に90度離れた4つの位置における高さを平均して求めた。h = h1 - h2により、底面1Bの中心位置と周縁位置との間の高さの差h(mm)を求めた。

10

【0080】

10個のリチウム一次電池に対して、高さの差hの測定を行い、平均値を膨張度(mm)として評価した。

【0081】

評価結果を表2に示す。正極合剤X1~X6は、表1に示すように、各正極合剤に含まれる結着剤の種類およびその含有比率は同じであり、導電剤として含まれる黒鉛(膨張化黒鉛)の含有率のみが異なっている。表2には、各リチウム一次電池で用いた正極合剤および正極合剤の黒鉛含有率が併せて示されている。

20

【0082】

【表2】

電池	第1部分		第2部分		放電容量 (mAh)	膨張度 Δ (mm)
	正極合剤	黒鉛含有比率 (正極活物質 100質量部に対する質量部)	正極合剤	黒鉛含有比率 (正極活物質 100質量部に対する質量部)		
B1	X1	0	X1	0	220	0
A1	X1	0	X2	2	231	0.03
A2	X1	0	X3	4	240	0.1
A3	X1	0	X4	6	245	0.12
A4	X1	0	X5	8	250	0.14
A5	X1	0	X6	10	250	0.14
B2	X2	2	X2	2	218	0
A6	X2	2	X3	4	230	0.04
A7	X2	2	X4	6	240	0.1
A8	X2	2	X5	8	245	0.12
A9	X2	2	X6	10	250	0.14
B3	X3	4	X3	4	216	0
A10	X3	4	X4	6	230	0.03
A11	X3	4	X5	8	240	0.1
A12	X3	4	X6	10	245	0.12
B4	X4	6	X4	6	214	0
A13	X4	6	X5	8	230	0.04
A14	X4	6	X6	10	235	0.09
B5	X5	8	X5	8	212	0
A15	X5	8	X6	10	230	0.03
B6	X6	10	X6	10	210	0

30

40

【0083】

リチウム一次電池B1~B6は、第1部分11Aと第2部分11Bとで正極合剤の組成

50

は同じであり、黒鉛含有比率も第1部分11Aと第2部分11Bとで同じである。この場合、第1部分11Aと第2部分11Bとで膨張率に差がなく、膨張度は実質的に0に等しい。また、放電容量は小さい。リチウム一次電池B1～B6では、黒鉛含有比率を高め、正極ペレット91が膨張し易くなるほど、放電容量が低下する傾向が見られる。これは、正極ペレット91が全体で均一に膨張したことにより正極ケース21が膨らみ、正極ペレット91の中心部において正極ペレット91と正極ケース21との電氣的接続が絶たれ易くなるためと考えられる。

【0084】

これに対し、リチウム一次電池A1～A15では、第2部分11Bの黒鉛含有比率を第1部分11Aよりも高くする（第1部分11Aの黒鉛含有比率を第2部分11Bよりも低くする）ことで、放電容量が向上した。リチウム一次電池A1～A15では、正極ペレット91の中心部が周縁部よりも膨張するように構成されているため、膨張度は正の値を取る。これにより、正極の膨張により正極ケース21が膨らむ場合においても、正極ペレット91の中心部において正極ペレット91と正極ケース21との電氣的接続を維持でき、放電容量を高く維持できると考えられる。

10

【0085】

特に、第2部分11Bと第1部分11Aとの黒鉛含有比率の差が、正極活物質100質量部に対して4質量部以上としたリチウム一次電池A2～A5、A7～A9、A11、A12、A14では、放電容量が顕著に向上した。

【0086】

第1部分11Aおよび第2部分11Bの黒鉛含有比率を高めるほど、正極ペレット91が膨張し易くなり、正極ペレット91内に電解液24を吸液し易くなる。結果、セパレータ内に保持される電解液24が少なくなり、内部抵抗の上昇と放電容量の低下を招く場合がある。しかしながら、表2より、第1部分11Aにおける黒鉛含有比率が正極活物質100質量部に対して4質量部以下の範囲では、放電容量を高く維持できる。

20

【0087】

《リチウム一次電池A16～A18、B7》

リチウム一次電池B1、A1、A5において、第1部分11Aの形成に用いる正極合剤をX1からX7に変更した。すなわち、第1部分11Aに含まれる結着剤をPTFEからFEPに変更した。これ以外についてはリチウム一次電池B1、A1、A5と同様にして、それぞれ、リチウム一次電池B7、A16、A17を作製し、同様に評価した。

30

【0088】

また、リチウム一次電池A15において、第1部分11Aの形成に用いる正極合剤をX5からX8に変更した。すなわち、第1部分11Aに含まれる結着剤をPTFEからFEPに変更した。これ以外についてはリチウム一次電池A15と同様にして、リチウム一次電池A18を作製し、同様に評価した。

【0089】

評価結果を表3に示す。表2に示すリチウム一次電池B1、A1、A5、A15と比較すると、第1部分11Aに含まれる結着剤にFEPを用いることで、放電容量の向上が見られる。

40

【0090】

50

【表 3】

電池	第 1 部分		第 2 部分		放電容量 (mAh)	膨張度 $\Delta$ (mm)
	正極合剤	黒鉛含有比率 (正極活物質 100質量部に 対する質量部)	正極合剤	黒鉛含有比率 (正極活物質 100質量部に 対する質量部)		
B7	X7	0	X1	0	221	0
A16	X7	0	X2	2	236	0.07
A17	X7	0	X6	10	252	0.16
A18	X8	8	X6	10	235	0.06

10

## 【0091】

《リチウム一次電池 A19 ~ A27》

正極の作製において、第 1 部分 11A 形成用の正極合剤を用いてリング状の仮成形体を得る際に、仮成形体の内径（直径）を 13 mm から、11 mm、9 mm、7 mm にそれぞれ変更し、第 1 部分 11A と第 2 部分 11B の体積比が異なる複数種の正極ペレット 91 を準備した。

## 【0092】

第 1 部分 11A の形成に正極合剤 X1 を用い、第 2 部分 11B の形成に正極合剤 X2 を用い、リチウム一次電池 A1 と同様にして、第 1 部分 11A の内径（直径）が 11 mm のリチウム一次電池 A19、第 1 部分 11A の内径（直径）が 9 mm のリチウム一次電池 A20、および、第 1 部分 11A の内径（直径）が 7 mm のリチウム一次電池 A21 を作製し、同様に評価した。

20

## 【0093】

第 1 部分 11A の形成に正極合剤 X1 を用い、第 2 部分 11B の形成に正極合剤 X6 を用い、リチウム一次電池 A5 と同様にして、第 1 部分 11A の内径（直径）が 11 mm のリチウム一次電池 A22、第 1 部分 11A の内径（直径）が 9 mm のリチウム一次電池 A23、および、第 1 部分 11A の内径（直径）が 7 mm のリチウム一次電池 A24 を作製し、同様に評価した。

30

## 【0094】

第 1 部分 11A の形成に正極合剤 X5 を用い、第 2 部分 11B の形成に正極合剤 X6 を用い、リチウム一次電池 A15 と同様にして、第 1 部分 11A の内径（直径）が 11 mm のリチウム一次電池 A25、第 1 部分 11A の内径（直径）が 9 mm のリチウム一次電池 A26、および、第 1 部分 11A の内径（直径）が 7 mm のリチウム一次電池 A27 を作製し、同様に評価した。

## 【0095】

評価結果を表 4 に示す。表 4 には、第 1 部分 11A の内径（直径）を  $R_1$ 、第 1 部分 11A の外径（正極ペレット 91 の外径）（直径）を  $R_2$  として、 $R_1 / R_2$  の値を併せて示す。また、リチウム一次電池 A1、A5、A15 の結果を表 2 から転載して併せて示す。表 4 より、 $R_1$  が  $R_2$  の 50% 以上 90% 以下の範囲において（換言すると、第 1 部分 11A と第 2 部分 11B との境界が、正極ペレット 91 の中心軸 11C からの距離が正極ペレット 91 の半径の 50% 以上 90% 以下となる位置にある場合に）、高い放電容量を容易に実現できる。さらに、 $R_1$  が  $R_2$  の 60% 以上 80% 以下の範囲において、顕著に高い放電容量を実現できる。

40

## 【0096】

50

【表 4】

電池	黒鉛含有比率 (正極活物質100質量部 に対する質量部)		第1部分の内径 $R_1$ (mm)	$R_1/R_2$ (%)	放電容量 (mAh)	膨張度 $\Delta$ (mm)
	第1部分	第2部分				
A1	0	2	13	90	231	0.03
A19	0	2	11	76	232	0.05
A20	0	2	9	62	234	0.06
A21	0	2	7	48	230	0.03
A5	0	10	13	90	250	0.14
A22	0	10	11	76	251	0.15
A23	0	10	9	62	252	0.15
A24	0	10	7	48	249	0.13
A15	8	10	13	90	230	0.03
A25	8	10	11	76	232	0.05
A26	8	10	9	62	233	0.06
A27	8	10	7	48	231	0.04

10

## 【0097】

《リチウム一次電池A29～31》

20

リチウム一次電池A1において、第2部分11Bの形成に用いる正極合剤をX2からX9またはX11に変更した。すなわち、第2部分11Bに含まれる黒鉛の種類を膨張化黒鉛からグラフェンまたは鱗片状黒鉛に変更した。これ以外についてはリチウム一次電池A1と同様にして、第2部分11Bにグラフェンを含むリチウム一次電池A28、および、第2部分11Bに鱗片状黒鉛を含むリチウム一次電池A29を作製し、同様に評価した。

## 【0098】

また、リチウム一次電池A5において、第2部分11Bの形成に用いる正極合剤をX6からX10またはX12に変更した。すなわち、第2部分11Bに含まれる黒鉛の種類を膨張化黒鉛からグラフェンまたは鱗片状黒鉛に変更した。これ以外についてはリチウム一次電池A5と同様にして、第2部分11Bにグラフェンを含むリチウム一次電池A30、および、第2部分11Bに鱗片状黒鉛を含むリチウム一次電池A31を作製し、同様に評価した。

30

## 【0099】

評価結果を表5に示す。表5では、リチウム一次電池A1、A5の結果を表2から転載して併せて示している。

## 【0100】

【表 5】

電池	黒鉛含有比率 (正極活物質100質量部 に対する質量部)		第2部分の 黒鉛種	放電容量 (mAh)	膨張度 $\Delta$ (mm)
	第1部分	第2部分			
A1	0	2	膨張化黒鉛	231	0.03
A28	0	2	グラフェン	230	0.05
A29	0	2	鱗片状黒鉛	230	0.06
A5	0	10	膨張化黒鉛	250	0.14
A30	0	10	グラフェン	248	0.13
A31	0	10	鱗片状黒鉛	246	0.13

40

50

## 【 0 1 0 1 】

《リチウム一次電池 A 3 2 ~ A 3 7》

第 1 部分 1 1 A の形成に正極合剤 X 1 を用い、第 2 部分 1 1 B の形成に正極合剤 X 2 を用いた。正極の作製において、第 1 部分 1 1 A 形成用の正極合剤を用いてリング状の仮成形体を得る際に、仮成形体の中心軸方向の厚み（幅）を 1 . 9 mm から 0 . 9 5 mm または 0 . 8 0 mm に変更した。

## 【 0 1 0 2 】

仮成形体を正極ペレット 9 1 形成用の型に嵌め込み、仮成形体で埋められていない残部に第 2 部分 1 1 B 形成用の正極合剤を充填した。その後、プレス成型により、外径（直径）が 1 4 . 5 mm、高さ 1 . 9 mm の円柱形状の正極ペレット 9 1 を得た。

10

## 【 0 1 0 3 】

これ以外はリチウム一次電池 A 1 と同様にして、リチウム一次電池 A 3 2 ~ A 3 7 を作製し、同様に評価した。リチウム一次電池 A 3 2 ~ A 3 7 において、正極ペレット 9 1 内における第 1 部分 1 1 A および第 2 部分 1 1 B の分布形状を、図 2 の構成例 2 または 3、または、図 3 の構成例 6 のいずれかとなるようにした。

## 【 0 1 0 4 】

評価結果を表 6 に示す。表 6 には、環状部 1 1 P を構成している第 1 部分 1 1 A の中心軸方向 D a の厚み d の値と、正極ペレット 9 1 の中心軸方向 D a の厚み D に対する厚み d の比  $d / D$  の値を併せて示す。また、リチウム一次電池 A 1 の結果を表 2 から転載して併せて示す。表 6 より、環状部 1 1 P を構成する第 1 部分 1 1 A の中心軸方向 D a の厚み d は、正極ペレット 9 1 の厚み D の 4 0 % 以上であれば十分であり、正極ペレット 9 1 の厚み D の 5 0 % 以上であれば好ましい。

20

## 【 0 1 0 5 】

## 【表 6】

電池	第 1 部分および第 2 部分の形状	環状部における第 1 部分の厚み d (mm)	厚み比 d/D (%)	放電容量 (mAh)	膨張度 Δ (mm)
A1	構成例 1	1.9	100	231	0.03
A32	構成例 2	0.95	50	230	0.03
A33	構成例 2	0.8	42	230	0.02
A34	構成例 3	0.95	50	231	0.03
A35	構成例 3	0.8	42	231	0.03
A36	構成例 6	0.95	50	230	0.03
A37	構成例 6	0.8	42	230	0.04

30

## 【 0 1 0 6 】

《リチウム一次電池 A 3 8 ~ A 4 1》

第 1 部分 1 1 A の形成に正極合剤 X 1 を用い、第 2 部分 1 1 B の形成に正極合剤 X 2 を用いた。正極合剤 X 2 を所定の型に入れ、押し固めて仮成形し、第 2 部分 1 1 B であるペレット状の仮成形体を得た。仮成形体は、外径（直径）が 1 3 mm であり、中心軸方向 D a の厚み（幅）を 0 . 9 5 mm または 0 . 8 0 mm とした。

40

## 【 0 1 0 7 】

仮成形体を正極ペレット 9 1 形成用の型の中央に置き、仮成形体で埋められていない残部に第 1 部分 1 1 A 形成用の正極合剤 X 1 を充填した。その後、プレス成型により、外径（直径）が 1 4 . 5 mm、高さ 1 . 9 mm の円柱形状の正極ペレット 9 1 を得た。

## 【 0 1 0 8 】

このようにして、正極ペレット 9 1 内における第 1 部分 1 1 A および第 2 部分 1 1 B の分布形状が図 3 の構成例 4 または 5 で表されるほかは、リチウム一次電池 A 1 と類似のリチウム一次電池 A 3 8 ~ A 4 1 を作製し、同様に評価した。

## 【 0 1 0 9 】

50

評価結果を表7に示す。表7には、第2部分11Bの中心軸方向Daの厚みdの値と、正極ペレット91の中心軸方向Daの厚みDに対する厚みdの比 $d/D$ の値を併せて示す。また、リチウム一次電池A1の結果を表2から転載して併せて示す。表7より、第2部分11Bの中心軸方向Daの厚みdは、正極ペレット91の厚みDの40%以上であれば十分であり、正極ペレット91の厚みDの50%以上であれば好ましいことが分かる。

【0110】

【表7】

電池	第1部分および第2部分の形状	第2部分の厚みd (mm)	厚み比d/D (%)	放電容量 (mAh)	膨張度 Δ (mm)
A1	構成例1	1.9	100	231	0.03
A38	構成例4	0.95	50	230	0.03
A39	構成例4	0.8	42	231	0.04
A40	構成例5	0.95	50	231	0.04
A41	構成例5	0.8	42	230	0.03

10

【0111】

《リチウム一次電池A42～A47》

第1部分11Aの形成に正極合剤X1を用い、第2部分11Bの形成に正極合剤X6を用いた。これ以外については、リチウム一次電池A32～A37と同様にして、環状部11Pを構成している第1部分11Aの中心軸方向Daの厚みdを変化させながら、リチウム一次電池A42～A47を作成し、同様に評価した。すなわち、リチウム一次電池A42～A47は、リチウム一次電池A32～A37において、それぞれ、第2部分11Bにおける黒鉛含有比率を、正極活物質100質量部に対して2質量部から10質量部に変更したものに相当する。

20

【0112】

評価結果を表8に示す。表8では、環状部11Pを構成している第1部分11Aの中心軸方向の厚みdと、正極ペレット91の中心軸方向Daの厚みDに対する厚みdの比 $d/D$ の値を併せて示す。また、リチウム一次電池A5の結果を表2から転載して併せて示す。表8より、環状部11Pを構成する第1部分11Aの中心軸方向Daの厚みdは、正極ペレット91の厚みDの40%以上であれば十分であり、正極ペレット91の厚みDの50%以上であれば好ましい。

30

【0113】

【表8】

電池	第1部分および第2部分の形状	環状部における第1部分の厚みd (mm)	厚み比d/D (%)	放電容量 (mAh)	膨張度 Δ (mm)
A5	構成例1	1.9	100	250	0.14
A42	構成例2	0.95	50	245	0.12
A43	構成例2	0.8	42	240	0.11
A44	構成例3	0.95	50	245	0.13
A45	構成例3	0.8	42	240	0.10
A46	構成例6	0.95	50	232	0.03
A47	構成例6	0.8	42	231	0.02

40

【0114】

《リチウム一次電池A48～A51》

第1部分11Aの形成に正極合剤X1を用い、第2部分11Bの形成に正極合剤X6を

50

用いた。これ以外については、リチウム一次電池 A 3 8 ~ A 4 1 と同様にして、第 2 部分 1 1 B の中心軸方向 D a の厚み d を変化させながら、リチウム一次電池 A 4 8 ~ A 5 1 を作成し、同様に評価した。すなわち、リチウム一次電池 A 4 8 ~ A 5 1 は、リチウム一次電池 A 3 8 ~ A 4 1 において、それぞれ、第 2 部分 1 1 B における黒鉛含有比率を、正極活物質 1 0 0 質量部に対して 2 質量部から 1 0 質量部に変更したものに相当する。

【 0 1 1 5 】

評価結果を表 9 に示す。表 9 では、第 2 部分 1 1 B の中心軸方向 D a の厚み d と、正極ペレット 9 1 の中心軸方向 D a の厚み D に対する厚み d の比  $d / D$  の値を併せて示す。また、リチウム一次電池 A 5 の結果を表 2 から転載して併せて示す。表 9 より、第 2 部分 1 1 B の中心軸方向 D a の厚み d が正極ペレット 9 1 の厚み D の 4 0 % 以上の場合に高い放電容量が得られ、第 2 部分 1 1 B の中心軸方向 D a の厚み d が正極ペレット 9 1 の厚み D の 5 0 % 以上であると一層高い放電容量が得られる。

10

【 0 1 1 6 】

【表 9】

電池	第 1 部分および第 2 部分の形状	第 2 部分の厚み d (mm)	厚み比 d/D (%)	放電容量 (mAh)	膨張度 Δ (mm)
A5	構成例 1	1.9	100	250	0.14
A48	構成例 4	0.95	50	240	0.10
A49	構成例 4	0.8	42	235	0.04
A50	構成例 5	0.95	50	240	0.11
A51	構成例 5	0.8	42	235	0.04

20

【 0 1 1 7 】

上記実施の形態において、「上下方向」「上面」「底面」等の方向を示す用語は、正極や負極等の扁平形リチウム一次電池の構成部材の相対的な位置関係のみで決まる相対的な方向を示し、鉛直方向等の絶対的な方向を示すものではない。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 1 8 】

本開示は、扁平形リチウム一次電池に利用できる。

30

【符号の説明】

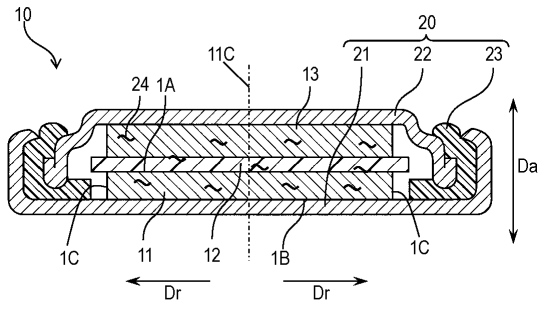
【 0 1 1 9 】

- 1 0 扁平形リチウム一次電池
- 1 1 正極
- 1 1 A 第 1 部分
- 1 1 B 第 2 部分
- 1 1 C 中心軸
- 1 C 側周面
- 1 2 セパレータ
- 1 3 負極
- 2 0 ケース
- 2 1 正極ケース
- 2 2 封口板
- 2 3 ガスケット
- 9 1 正極ペレット

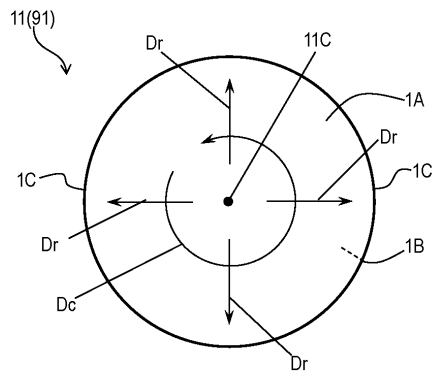
40

【図面】

【図 1 A】



【図 1 B】



10

【図 2】

	構成例 1	構成例 2	構成例 3
断面			
上面 1A (負極対向面)			
底面 1B (正極ケース 対向面)			

【図 3】

	構成例 4	構成例 5	構成例 6
断面			
上面 1A (負極対向面)			
底面 1B (正極ケース 対向面)			

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 実開平02 - 138852 (JP, U)  
特開2019 - 160672 (JP, A)  
特開2008 - 288060 (JP, A)  
特開平07 - 201323 (JP, A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
H01M 6 / 16  
H01M 4 / 06  
H01M 4 / 62