(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7085149号
(P7085149)

(45)発行日　令和4年6月16日(2022.6.16)

(24)登録日　令和4年6月8日(2022.6.8)

(51)国際特許分類		FI		
H01M 4/13 (2010.01)		H01M	4/13	
H01M 50/46 (2021.01)		H01M	50/46	
H01M 50/586 (2021.01)		H01M	50/586	
H01M 50/434 (2021.01)		H01M	50/434	
H01M 50/443 (2021.01)		H01M	50/443	M

請求項の数　6　（全19頁）

(21)出願番号　特願2019-74408(P2019-74408)
(22)出願日　平成31年4月9日(2019.4.9)
(65)公開番号　特開2020-173943(P2020-173943A)
(43)公開日　令和2年10月22日(2020.10.22)
審査請求日　令和3年7月29日(2021.7.29)

(73)特許権者　000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町１番地
(74)代理人　100117606
弁理士　安部 誠
(74)代理人　100136423
弁理士　大井 道子
(74)代理人　100121186
弁理士　山根 広昭
(72)発明者　山田 好伸
愛知県豊田市トヨタ町１番地 トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　金子 哲也
愛知県豊田市トヨタ町１番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　非水電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極と、負極と、非水電解質とを備え、
前記正極は、
正極集電体と、
前記正極集電体の表面の一部に備えられた正極活物質層と、
前記正極集電体の表面の他の一部であって前記正極活物質層に隣接するように備えられた絶縁層と、
を備え、
前記絶縁層は、無機フィラーとバインダとを含み、かつ、
前記正極集電体の前記表面に垂直な厚み方向の貫通強度が０．０５Ｎ／ｍｍ^{2}以上である、非水電解質二次電池。
【請求項２】
前記無機フィラーは板状粒子を含む、請求項１に記載の非水電解質二次電池。
【請求項３】
前記無機フィラーは、平均アスペクト比が３以上の板状粒子を含む、請求項２に記載の非水電解質二次電池。
【請求項４】
前記無機フィラーは、ベーマイト粉末、ゼオライト粉末、およびアルミナ粉末からなる群から選択される少なくとも一種である、請求項１～３のいずれか１項に記載の非水電解質

二次電池。
【請求項５】
前記無機フィラーにおいて、前記無機フィラーと前記バインダとの合計に占める前記バインダの割合は、３０質量％未満である、請求項１～４のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。
【請求項６】
前記絶縁層の平均厚みは１０μｍ以下である、請求項１～５のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、非水電解質二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
非水電解質二次電池は、軽量で高いエネルギー密度が得られることから、ポータブル電源や車両搭載用の高出力電源等として好ましく用いられている。この非水電解質二次電池では、正極と負極とがセパレータ等で絶縁された構成の蓄電要素が、一つの電池ケース内に円柱状または楕円柱状に積層捲回された渦巻状電極体を備えている。ここで正極と負極とは、負極でのリチウムイオンの析出を防止するために、負極の幅方向の寸法が正極の幅方向の寸法よりも広くなるように設計されている。例えば特許文献１には、このような二次電池において、正極集電体の表面に、正極活物質層の端部に沿って無機フィラーを含む絶縁層を備えることが開示されている。この絶縁層によって、正極集電体と対向する負極活物質層の端部との間の短絡を防止できることが記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【文献】特開２０１７－１４３００４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
ところで、正極集電体のうち集電が行われる集電部は、活物質層が形成されていない非塗工部である。正極の非塗工部は、集電端子に近接して電流密度が高いこと等から正極の高電位によって酸化状態になりやすく、発熱しやすいという課題がある。特に、正極集電体に絶縁層を備える二次電池は、この集電部が絶縁層に覆われるために高温になりやすい。本発明者らの検討によると、正極の非塗工部に絶縁層を備える二次電池であっても、例えば微小な金属異物が混入している場合などには、絶縁層の部分において当該金属異物に起因して短絡に至る場合があることを知見した。
本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、正極集電体と負極活物質層との間の短絡をより好適に抑制することができる非水電解質二次電池を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
上記課題を解決するものとして、ここに開示される技術は、正極と、負極と、非水電解質と、を備える非水電解質二次電池を提供する。この非水電解質二次電池において、上記正極は、正極集電体と、上記正極集電体の表面の一部に備えられた正極活物質層と、上記正極集電体の表面の他の一部であって上記正極活物質層に隣接するように備えられた絶縁層と、を備える。そして上記絶縁層は、無機フィラーとバインダとを含み、上記正極集電体の上記表面に垂直な厚み方向の貫通強度が０．０５Ｎ／ｍｍ^{2}以上である。
【０００６】
二次電池の製造に際しては、微小な金属異物が電池ケース内に混入し得ることが知られて

いる。正極集電体のうち正極活物質層が形成されていない部分は、相対的に厚みが薄いことから、正極活物質層が形成されている部分と比較して変形（湾曲）しやすい。そのため正極の絶縁層に金属異物が付着した状態で正極集電体が湾曲等すると、金属異物が絶縁層に押し当てられ、金属異物が絶縁層を貫通する事象が生じ得た。このことは、金属異物がセパレータを貫通する大きさである場合や、セパレータが熱収縮した場合等に、正極集電体と負極活物質層との短絡を容易に招きうるために好ましくない。これに対し、上記の構成の絶縁層は、例えば金属異物や負極活物質層が厚み方向に押し当てられた場合であっても、この金属異物や負極活物質層が絶縁層を貫通して正極集電体に到達するのが困難な構成を実現している。これにより、例え二次電池が発熱した場合であっても、正極集電体と負極活物質層との間の短絡を好適に抑制することができる。

【０００７】

本技術に係る非水電解質二次電池の好適な一態様において、上記無機フィラーは板状粒子を含む。無機フィラーは、平均アスペクト比が３以上の板状粒子を含むことが好ましい。このような構成によると、上述の通り、金属異物や負極活物質層が絶縁層の厚み方向に押し当てられた場合であっても、金属異物や負極活物質層が絶縁層を貫通するのを好適に抑制することができる。また、例えば内部短絡が生じた場合であっても、当該内部短絡の面積を低減させたり、拡大を抑制したりする効果が得られるために好ましい。

【０００８】

本技術に係る非水電解質二次電池の好適な一態様において、上記無機フィラーは、ベーマイト粉末、ゼオライト粉末、およびアルミナ粉末からなる群から選択される少なくとも一種である。無機フィラーは、ベーマイト粉末であることがより好ましい。無機フィラーとしてこのような粉末を用いることで、耐熱性に優れた絶縁層を簡便に作製することができる。特にベーマイト粉末を用いることで、モース硬度がアルミナに比べて低いために製造工程において設備接触部を削るなどして金属異物を発生することを抑制できるために好ましい。

【０００９】

本技術に係る非水電解質二次電池の好適な一態様では、上記無機フィラーにおいて、上記無機フィラーと上記バインダとの合計に占める上記バインダの割合は、３０質量％未満である。このような構成によると、貫通強度が高められて短絡抑制に寄与するとともに、絶縁層が高温に晒された場合に熱収縮が抑制されて更なる短絡の拡大を好適に抑制することができる。

【００１０】

本技術に係る非水電解質二次電池の好適な一態様では、上記絶縁層の平均厚みは１０μｍ以下である。二次電池において、軽量化や低コスト化の観点から、正極集電体に設けられる上記絶縁層は嵩および量が少ないことが好ましい。上記のとおり貫通強度が０．０５Ｎ／ｍｍ^{2}以上の絶縁層であれば、平均厚みを１０μｍ以下にした場合であっても、例えば、金属異物に起因する短絡や、その拡大を好適に抑制することができる。その結果、安全性を備えた上で、軽量化や低コスト化が実現された二次電池が提供される。

【００１１】

以上の非水電解質二次電池は、例えば金属異物が混入した場合であっても、正極集電体（非塗工部）と負極活物質層との短絡が抑制され、高い安全性を備えたものとして提供される。このような高温時の安全性は、例えば、蓄電要素が複数積層された積層構造（積層型電極体や捲回型電極体を含む）を備え、ハイレートで大電流を繰り返し充放電する、電池自体の充放電により高温になりやすい用途の二次電池に好適に適用することができる。また、上記の高い安全性は、ヒトが密接に使用し高い安全性が要求される用途の二次電池に好適に適用することができる。したがって、ここに開示される非水電解質二次電池は、車両の駆動用電源（主電源）、中でも例えばハイブリッド自動車やプラグインハイブリッド自動車等の駆動用電源等として特に好適に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】一実施形態に係る非水電解質二次電池の構成を模式的に示す切欠き斜視図である。
【図２】捲回型電極体の構成を説明する部分展開図である。
【図３】一実施形態に係る非水電解質二次電池の要部断面図である。
【図４】（ａ）（ｂ）は、絶縁層に含まれる無機フィラーの形状の影響について説明する断面模式図である。
【図５Ａ】実施例における絶縁層の貫通試験方法を説明する図である。
【図５Ｂ】実施例で作製した二次電池の短絡試験方法を説明する図である。
【図６】実施例で使用した金属異物片の構成を説明する斜視図である。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
以下、ここに開示される非水電解質二次電池の一実施形態について説明する。なお、本明細書において特に言及している事項（例えば、絶縁層の構成等）以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば、本発明を特徴付けない二次電池の構造や製造プロセス等）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。また、下記に示す図面における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は必ずしも実際の寸法関係を反映するものではない。そして本明細書において数値範囲を示す「Ａ～Ｂ」との表記は、「Ａ以上Ｂ以下」を意味する。
【００１４】
本明細書において「非水電解質二次電池」とは、電荷担体として非水電解質を用い、正負極間の電荷担体の移動に伴って繰り返しの充放電が可能な電池一般をいう。非水電解質二次電池における電解質は、例えば、非水電解液、ゲル状電解質、固体電解質のいずれであってもよい。このような非水電解質二次電池には、一般にリチウムイオン電池やリチウム二次電池等と称される電池の他、リチウムポリマー電池、リチウムイオンキャパシタ等が包含される。以下、非水電解液二次電池がリチウムイオン二次電池である場合を例にして、ここに開示される技術について説明する。
【００１５】
［リチウムイオン二次電池］
図１は、一実施形態に係るリチウムイオン二次電池（以下、単に「二次電池」等という。）１の構成を示す切欠き斜視図である。このリチウムイオン二次電池１は、正極３０と負極４０とセパレータ５０とを含む捲回型電極体２０が非水電解液（図示せず）とともに電池ケース１０に収容されることで構成されている。図中のＷは、電池ケース１０および捲回型電極体２０の幅方向を示し、図２に示す捲回型電極体２０の捲回軸ＷＬと一致する方向である。図２に示すように、電極体２０は、セパレータ５０と負極４０とセパレータ５０と正極３０とをこの順に積層することで構成されている。図３は、電極体２０の要部断面図である。
【００１６】
正極３０は、正極集電体３２と、正極活物質層３４と、絶縁層３６とを備えている。
正極活物質層３４は、正極活物質を含む多孔質体であり、電解液を含浸し得る。正極活物質は、電荷担体であるリチウムイオンを、電解液に放出または電解液から吸蔵する。正極活物質層３４は、付加的に、導電材やリン酸三リチウム（Li_3PO_4；以下、単に「ＬＰＯ」と記す）を含むことができる。正極活物質層３４は、正極集電体３２の表面（片面または両面）の一部に備えられる。正極集電体３２は、正極活物質層３４を保持し、正極活物質層３４に電荷を供給したり回収したりするための部材である。正極集電体３２は、電池内の正極環境において電気化学的に安定であり、導電性の良好な金属（例えばアルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等）からなる導電性部材により好適に構成される。
【００１７】
正極活物質層３４は、典型的には、粒状の正極活物質が導電材と共にバインダ（結着剤）により互いに結合されるとともに、正極集電体３２に接合されている。正極活物質として

は、従来からリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられる各種の材料を特に制限なく使用することができる。好適例として、リチウムニッケル酸化物（例えば$LiNiO_2$）、リチウムコバルト酸化物（例えば$LiCoO_2$）、リチウムマンガン酸化物（例えば$LiMn_2O_4$）や、これらの複合体（例えば、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$）等の、リチウムと遷移金属元素とを構成金属元素として含む酸化物（リチウム遷移金属酸化物）の粒子や、リン酸マンガンリチウム（$LiMnPO_4$）、リン酸鉄リチウム（$LiFePO_4$）等の、リチウムと遷移金属元素とを構成金属元素として含むリン酸塩の粒子等が挙げられる。このような正極活物質層３４は、例えば、正極活物質と導電材とバインダ（例えば、（メタ）クリル酸エステル重合体等のアクリル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）等のハロゲン化ビニル樹脂、ポリエチレンオキサイド（ＰＥＯ）等のポリアルキレンオキサイド等）とを適当な分散媒（例えばＮ－メチル－２－ピロリドン）に分散させてなる正極ペーストを、正極集電体３２の表面に供給した後、乾燥して分散媒を除去することにより作製することができる。導電材を含む構成においては、導電材として、例えば、カーボンブラック（典型的にはアセチレンブラック、ケッチェンブラック）、活性炭、黒鉛、炭素繊維等の炭素材料を好適に用いることができる。これらはいずれか１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００１８】

正極活物質粒子の平均粒子径（D_{50}）は特に制限されず、典型的には１μｍ以上、好ましくは３μｍ以上、例えば５μｍ以上であり、典型的には１５μｍ以下、好ましくは１０μｍ以下、例えば８μｍ以下である。正極活物質層３４全体に占める正極活物質の割合は、およそ７５質量％以上、典型的には８０質量％以上、例えば８５質量％以上であってよく、典型的には９９質量％以下、例えば９５質量％以下であり得る。正極活物質層３４における導電材の割合は、正極活物質１００質量部に対して、典型的には１質量部以上、好ましくは３質量部以上、例えば５質量部以上であり、典型的には１５質量部以下、好ましくは１２質量部以下、例えば１０質量部以下である。正極活物質層３４におけるバインダの割合は、正極活物質１００質量部に対して、典型的には０．５質量部以上、好ましくは１質量部以上、例えば１．５質量部以上であり、典型的には１０質量部以下、好ましくは８質量部以下、例えば５質量部以下とすることができる。また、正極活物質層３４のプレス後の厚み（平均厚みである。以下同じ。）は、典型的には１０μｍ以上、例えば１５μｍ以上であって、典型的には５０μｍ以下、３０μｍ以下、例えば２５μｍ以下とすることができる。また、正極活物質層３４の密度は特に限定されないが、典型的には１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上、例えば２ｇ／ｃｍ^{3}以上であって、３ｇ／ｃｍ^{3}以下、例えば２．５ｇ／ｃｍ^{3}以下とすることができる。

なお、本明細書において「平均粒子径」とは、特に断りのない限り、レーザ回折散乱法によって得られる体積基準の粒度分布における累積５０％粒子径（D_{50}）である。また、当該粒度分布における小粒径側からの累積１０％に相当する粒子径をD_{10}、累積９０％に相当する粒子径をD_{90}、最大頻度径をD_{max}という。

【００１９】

なお、本発明者らのこれまでの検討によると、正極活物質層３４がＬＰＯを含む構成において、ＬＰＯは電解液が酸化分解される等して発生する酸と反応し、リン酸イオン（PO_4^{3-}）となって溶出する。このリン酸イオンは負極に到達し、負極の発熱反応を好適に抑制する被膜を形成して二次電池の過充電耐性を好適に向上させ得る。二次電池１の発熱を抑制するとの観点から、正極活物質層３４がＬＰＯを含む構成は好ましい態様であり得る。正極活物質層３４がＬＰＯを含む場合、ＬＰＯの割合は、ＬＰＯによる過充電耐性の向上効果と、正極作製時の正極ペーストの粘度上昇および生産性向上とを両立させる観点から、正極活物質１００質量部に対し、ＬＰＯは０．８８～８．８質量部とすることが好適である。また、ＬＰＯの比表面積は、過充電耐性の向上と反応抵抗の低減とを両立するとの観点から、０．９～２０．３ｍ^2／ｇとすることが好適である。また、ＬＰＯの平均粒子径は、１μｍ以上が好ましく、２μｍ以上がより好ましく、例えば２．５μｍ以上で

あってよく、３０μｍ以下が好ましく、８μｍ以下がより好ましく、例えば５μｍ以下であってよい。ＬＰＯのＤ９０は、６０μｍ以下が好ましく、４０μｍ以下がより好ましく、２０μｍ以下であってよい。ＬＰＯのＤ１０は、０．３μｍ以上が好ましく、０．６μｍ以上がより好ましく、０．８μｍ以上であってよい。なお、Ｄｍａｘは、８０μｍ以下が好ましく、６０μｍ以下がより好ましく、５０μｍ以下であるとよい。

【００２０】

絶縁層３６は、無機フィラーとバインダとを含み、電気絶縁性を備える。このような絶縁層３６は、典型的には、無機フィラーがバインダによって、互いにまた正極集電体３２に結着されることで形成される。絶縁層３６は、電荷担体の通過を可能とする多孔質な層であってよい。絶縁層３６は、図２，３に示されるように、正極集電体３２の表面（片面または両面）の一部であって、正極活物質層３４に隣接する領域に設けられる。換言すれば、絶縁層３６は、正極活物質層３４の幅方向の端部に沿って設けられる。絶縁層３６は、正極活物質層３４に隣接する領域（正極活物質層３４が形成されていない領域）であって、少なくとも負極活物質層４４と対向する領域に設けられている。一例では、図３に示すように、絶縁層３６は幅方向で負極活物質層４４よりも外側（図で左側）に寸法αだけ突出してもよい。寸法αは、負極活物質層４４に位置ズレが生じた場合であっても、負極活物質層４４と正極集電体３２とがセパレータ５０のみを介して対向する事態を回避するよう、負極活物質層４４の端部を絶縁層３６が十分にカバーし得る寸法に設計されている。また、寸法αは、高温環境において絶縁層３６が熱収縮した場合でも、負極活物質層４４の端部を十分にカバーし得る寸法に設計されていてもよい。なお、寸法αは、集電体３２（非塗工部３２Ａ）の集箔不良を避けるために、絶縁層３６が幅方向でセパレータ５０の端部からはみ出さない程度の寸法に設計されているとよい。寸法αは、これに限定されるものではないが、例えば、正極活物質層３４から負極活物質層４４が突出している寸法の、１１３％以上であってよく、例えば１５０％以下であってもよい。絶縁層３６の正極活物質層３４に隣接しない側には、集電のために正極集電体３２が露出している非塗工部３２Ａが設けられている。

【００２１】

このような絶縁層３６を構成する無機フィラーとしては、６００℃以上、典型的には７００℃以上、例えば９００℃以上の温度で軟化や溶融をせず、正負極間の絶縁を維持し得る程度の耐熱性、電気化学的安定性を備える材料を用いることができる。典型的には、上記の耐熱性および絶縁性を備える無機材料、ガラス材料、およびこれらの複合材料などにより構成することができる。このような無機フィラーとしては、具体的には、アルミナ（Al_2O_3）、マグネシア（ＭｇＯ）、シリカ（SiO_2）、チタニア（TiO_2）、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）等の無機酸化物、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の窒化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、マイカ、タルク、ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン等の粘土鉱物、ガラス材料等が挙げられる。なかでも、無機フィラーとしては、品質が安定しているうえに安価で入手が容易なベーマイト（$Al_2O_3 \cdot H_2O$）、アルミナ（Al_2O_3）、シリカ（SiO_2）、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）等を用いるのが好ましい。なお、後述する貫通強度を高める観点からは、硬度の高い無機フィラーを用いることが好ましい。しかしながら、硬すぎる無機フィラーは、意図せず正極集電体３２を摩耗して金属異物を発生する可能性がある。かかる観点から、無機フィラーとしては、適切な硬度を備えるベーマイトの使用がより好ましい。これらはいずれか１種を単独で含んでもよいし、２種以上を組み合わせて含んでもよい。

【００２２】

絶縁層３６に含まれるバインダとしては、例えば上記正極活物質層に用いることができる各種のバインダを好ましく用いることができる。中でも、バインダとしては、複数の正極集電体３２を束ねて集電するときの柔軟性を絶縁層３６に付与しつつ、適切な厚みの絶縁層３６を好適に形成するとの観点から、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）等のハロゲン化ビニル樹脂やアクリル樹脂を好ましく用いることができる。絶縁層３６に含まれるバイ

ンダの割合は、例えば、典型的には１質量％以上であり、５質量％以上が好ましく、８質量％以上や１０質量％以上などであってよい。絶縁層３６に含まれるバインダは、例えば、典型的には３０質量％以下であり、２５質量％以下であってよく、２０質量％以下や、１８質量％以下、１５質量％以下であってよい。代表的な一例として、５～２０質量％で適宜調整するとよい。なお、このような絶縁層３６は、目付量がおおよそ０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}以上、０．７ｍｇ／ｃｍ^{2}以上、１ｍｇ／ｃｍ^{2}以上などであるとよく、１．５ｍｇ／ｃｍ^{2}以下、１．３ｍｇ／ｃｍ^{2}以下、１．２ｍｇ／ｃｍ^{2}以下などであるとよい。

【００２３】

絶縁層３６は、例えば、金属異物が押し当てられた場合であっても、正極集電体３２と負極活物質層４４との短絡を抑制できるように構成されている。本発明者らの検討によると、絶縁層３６の貫通強度と当該絶縁層３６を備える二次電池の短絡の程度は非常に高い相関を示し、縁層３６の貫通強度が高いほど、短絡の発生を抑制できるとともに、短絡の拡大をも抑制できるとの知見を得ている。したがって、ここに開示される技術では、絶縁層３６の正極集電体３２の表面に垂直な厚み方向の貫通強度は、０．０５Ｎ／ｍｍ^{2}以上であることが好ましい。なお、この絶縁層３６の貫通強度は、例えば、後述の実施例に記載の方法によって好適に測定することができる。

【００２４】

絶縁層３６の貫通強度は、０．０７５Ｎ／ｍｍ^{2}以上が好ましく、０．１Ｎ／ｍｍ^{2}以上がより好ましく、例えば０．２Ｎ／ｍｍ^{2}以上、０．３Ｎ／ｍｍ^{2}以上、０．５Ｎ／ｍｍ^{2}以上、０．７５Ｎ／ｍｍ^{2}以上、１Ｎ／ｍｍ^{2}以上、１．２Ｎ／ｍｍ^{2}以上がより好ましい。貫通強度の上限は特に制限されないものの、１．２Ｎ／ｍｍ^{2}以上を超えて過度に高い貫通強度を有する必要はないといえる。したがって、貫通強度は、一例として、５μｍ程度の厚みの絶縁層３６については１．５Ｎ／ｍｍ^{2}以下程度を目安に設定してもよい。

【００２５】

無機フィラーは、その形状は特に制限されず、例えば球状、粒状、板状、または繊維状の各種の形状であってよい。上記の熱収縮率を好適に実現するとの観点からは、無機フィラーは、板状の粉末により構成されていることが好ましい。板状粒子は、形状異方性を有する。無機フィラーを構成する粒子が板状粒子であることで、図４（ａ）に示すように、板状粒子の平面が絶縁層３６の表面とほぼ平行になるように、絶縁層３６中で無機フィラー３６ａを面配向させることができる。このような絶縁層３６中で、無機フィラー３６ａが厚み方向に移動するには、移動方向に存在する無機フィラー３６ａを全て移動させる必要があるために大きな抵抗が作用する。絶縁層３６中で、無機フィラー３６ａが面方向に移動するには、面方向で隣り合う粒子との間隙の分だけは容易に移動できるものの、更に移動するには、移動方向に存在する無機フィラー３６ａを全て移動させる必要があるため大きな抵抗が作用する。このことにより、絶縁層３６が面方向で収縮する際にも、ある程度収縮した後は大きな抵抗が作用する。その結果、無機フィラー３６ａが板状粒子によって構成される場合は、絶縁層３６の面方向の収縮率（熱収縮率を含む）は相対的に小さく制限される。

【００２６】

ここで板状粒子とは、いわゆる球状粒子と比較して、一つの次元の寸法が有意に小さい（例えば８０％以下、５０％以下、４０％以下、３０％以下であり得る）、換言すれば扁平で厚みが薄い粒子のことを言う。したがって、板状粒子は、例えば鱗片状粒子等と表現される粒子を含み得る。しかしながら、二つの次元の寸法が有意に小さい、例えば棒状、針状と表現される粒子は板状粒子に含まれない。無機フィラーが板状粒子を含むとは、無機フィラーを構成する粒子のうち５０個数％以上（好ましくは８０個数％以上）が、アスペクト比が１．２以上（例えば１．５以上、２以上、２．５以上、３以上）の板状粒子であることを意味する。この板状粒子の割合は、適切な倍率による電子顕微鏡（典型的には、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）。以下同じ。）観察において、１００個以上の無機フィラー粒子について観察した結果により算出するとよい。

【００２７】

なお、無機フィラーの平均アスペクト比は、２．５以上が適切であり、好ましくは３以上、例えば４以上、５以上、６以上、７以上、８以上であってよい。無機フィラーの平均アスペクト比の上限は特に制限されず、ハンドリングの容易さと粒子強度などの観点から、一例として２０以下程度を目安としてもよい。また、本明細書における「平均アスペクト比」は、２０以上の無機フィラー粒子について、電子顕微鏡による観察によって測定される、無機フィラー粒子の厚みに対する平面視における直径の比（直径／厚み）の算術平均値である。直径は、例えば、無機フィラー粒子の二軸平均径を採用することができる。厚みは、例えば、無機フィラー粒子の２点以上の厚みの算術平均値を採用することができる。

【００２８】

これに対し、球状粒子の形状異方性は小さい。そのため、無機フィラーを構成する粒子が球状粒子である場合、図４（ｂ）に示すように、絶縁層３６中で球状粒子はランダムに存在し得る。絶縁層３６中で、無機フィラー３６ａが面方向に移動するには、面方向で隣り合う粒子と接触するまでは面方向に容易に移動したのち、隣り合う粒子に接触したときは、当該粒子自体が周辺の間隙の方向に移動させることで、厚み方向ないしは面方向に更に移動することができる。また、隣り合う粒子に接触したときは、接触した粒子を周辺の間隙の方向に移動させることで、当該粒子は更に面方向に移動することができる。このときの抵抗は、球状粒子の充填状態が高くなるまでは、板状粒子が移動するときの抵抗よりも小さいものであり得る。その結果、無機フィラー３６ａが球状粒子によって構成される場合は、絶縁層３６の面方向の収縮率（熱収縮率を含む）が相対的に大きくなる。

【００２９】

絶縁層３６の厚み（平均厚み。以下同じ。）は厳密には制限されないものの、例えば正極と負極との間に金属異物が混入した場合に、この金属異物による正極集電体３２と負極活物質層４４との短絡を十分に抑制できる厚みであることが好ましい。かかる観点から、絶縁層３６の厚みは、１μｍ以上であってよく、３μｍ以上が好ましく、例えば４μｍ以上がより好ましい。しかしながら、絶縁層３６は、集箔や溶接の作業性の低下を招き得るため、できる限り体積が少ないことが望ましい。かかる観点から、絶縁層３６は、２０μｍ以下、例えば１８μｍ以下、１５μｍ以下、１０μｍ以下（例えば１０μｍ未満）等であってよく、８μｍ以下、例えば６μｍ以下、５μｍ以下としてもよい。例えば絶縁層３６の厚みをＴ１とし、正極活物質層の厚みをＴ２としたとき、厚みＴ１とＴ２の比（Ｔ１／Ｔ２）は、１以下であって、典型的には１／２以下であり、２／５以下が好ましく、１／３以下がより好ましく、１／４以下、１／５以下等がより好ましい。また、絶縁層３６がその機能を十分に発揮するとの観点から、比（Ｔ１／Ｔ２）は、１／１０以上であるとよく、例えば１／８以上や、１／６以上であってよい。なお、絶縁層３６の厚みＴ１は、正極集電体３２の表面からの絶縁層３６の高さとし、正極活物質層３４の上に絶縁層３６が重ねて形成されている部分における厚みは含まない。

【００３０】

無機フィラーの平均粒子径については特に制限されない。上記の厚みの絶縁層３６を好適に形成するとの観点から、典型的には平均粒子径が３μｍ以下であり、２μｍ以下が好ましく、例えば１μｍ以下である。しかしながら、微細すぎる無機フィラーはハンドリング性や均一分散性が劣るために好ましくない。したがって、無機フィラーの平均粒子径は、典型的には０．０５μｍ以上であり、好ましくは０．１μｍ以上であり、例えば０．２μｍ以上である。この平均粒子径は、正極活物質等と同様、レーザ回折散乱法によって得られる体積基準の粒度分布における累積５０％粒子径である。

【００３１】

ここに開示される絶縁層３６の好適な一態様は、絶縁層３６がさらにＬＰＯを含むことにより特徴付けられる。絶縁層３６がＬＰＯを含むことで、過充電時に絶縁層３６からＬＰＯが溶出し、負極４０の発熱抑制に好適に寄与する良質の被膜を負極４０の表面に効果的に形成することができる。本発明者らの検討によると、電流集中により高電位状態となりやすい正極集電部の近傍に絶縁層３６を設け、この絶縁層３６にＬＰＯを配置することで、このＬＰＯに由来する被膜が負極の発熱反応を特に効果的に抑制し得る形態で形成され

ることが明らかとなった。なお、正極塗工端部に絶縁層を備える構成については公知である（例えば特許文献１等参照）が、この絶縁層３６にＬＰＯを配置することが過充電耐性に特に奏功することはこれまでに知られていない新規な技術事項である。このような構成によって、負極表面における更なる発熱反応を効果的に抑制することができ、例えば、電池の過充電耐性をより一層高めることができる。

【００３２】

絶縁層３６にＬＰＯが含まれる場合、ＬＰＯの形状等は特に制限されない。ＬＰＯは、例えば上記の正極活物質層３４に含まれるのと同じ性状のＬＰＯを用いることができる。しかしながら、ＬＰＯは、比較的コストが高いことから、例えば、上記の厚みの絶縁層３６を好適に形成するとともに、電池が過充電状態に至った際に速やかに電解液中に溶出し得ることが好ましい。かかる観点から、ＬＰＯの平均粒子径は、典型的には１０μｍ以下、好ましくは８μｍ以下、例えば５μｍ以下であり、典型的には１μｍ以上であり、好ましくは２μｍ以上であり、例えば２．５μｍ以上としてもよい。

【００３３】

なお、無機フィラーの平均粒子径をＤ１、絶縁層３６におけるＬＰＯの平均粒子径をＤ２、上記の正極活物質の平均粒子径をＤ３としたとき、Ｄ１，Ｄ２＜Ｄ３を満たすことが好ましく、Ｄ１＜Ｄ２を満たすことが好ましく、Ｄ１＜Ｄ２＜Ｄ３を満たすことがより好ましい。Ｄ１，Ｄ２＜Ｄ３であることで、例えば図４に示すように、絶縁層３６が正極活物質層３４の端部に重なるように形成されたときに、正極集電体３２の表面からの絶縁層３６の表面高さ位置が、正極集電体３２の表面からの正極活物質層３４の表面高さ位置よりも、高くなることを好適に抑制することができる。また、Ｄ１＜Ｄ２であることで、微細な無機フィラーによって絶縁層３６の強度を確保するとともに、ＬＰＯが溶出した場合であっても絶縁性を確保し、正極集電体３２と負極活物質層４４との短絡をより好適に抑制することができる。また、絶縁層３６にＬＰＯを溶出しやすく配置することができる。

【００３４】

負極４０は、負極集電体４２上に負極活物質層４４が備えられることで構成されている。負極集電体４２には、集電のために負極活物質層４４が形成されず、負極集電体４２が露出している非塗工部４２Ａが設けられている。負極活物質層４４は負極活物質を含む。典型的には、粒子状の負極活物質がバインダ（結着剤）により互いに結合されるとともに、負極集電体４２に接合された形態であり得る。負極活物質は、充放電に伴い電荷担体であるリチウムイオンを電解液から吸蔵し、また、電解液に放出する。負極活物質としては、従来からリチウムイオン二次電池の負極活物質として用いられる各種の材料を特に制限なく使用することができる。好適例として、人造黒鉛、天然黒鉛、アモルファスカーボンおよびこれらの複合体（例えばアモルファスカーボンコートグラファイト）等に代表される炭素材料、あるいは、シリコン（Ｓｉ）等のリチウムと合金を形成する材料、これらのリチウム合金（例えば、ＬｉＸＭ、Ｍは、Ｃ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｂｉ、Ｇｅ、ＰｂまたはＰ等であり、Ｘは自然数。）、シリコン化合物（ＳｉＯ等）等のリチウム貯蔵性化合物が挙げられる。この負極４０は、例えば、粉体状の負極活物質とバインダ（例えば、スチレンブタジエン共重合体（ＳＢＲ）、アクリル酸変性ＳＢＲ樹脂（ＳＢＲ系ラテックス）等のゴム類、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）等のセルロース系ポリマー等）とを適当な分散媒（例えば、水やＮ－メチル－２－ピロリドン、好ましくは水。）に分散させてなる負極ペーストを負極集電体４２の表面に供給した後、乾燥して分散媒を除去することにより作製することができる。負極集電体としては、導電性の良好な金属（例えば、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等）からなる導電性部材を好適に使用することができる。

【００３５】

負極活物質粒子の平均粒子径（D_{50}）は特に制限されず、例えば、０．５μｍ以上であってよく、１μｍ以上が好ましく、より好ましくは５μｍ以上である。また、３０μｍ以下であってよく、２０μｍ以下が好ましく、１５μｍ以下がより好ましい。負極活物質層４４全体に占める負極活物質の割合は、およそ５０質量％以上とすることが適当であり、好

ましくは９０質量％～９９質量％、例えば９５質量％～９９質量％である。バインダを使用する場合には、負極活物質層４４に占めるバインダの割合を、負極活物質１００質量部に対して例えば０．１質量部～５質量部程度とすることができ、通常はおよそ０．５質量部～２質量部とすることが適当である。負極活物質層４４の厚み（平均厚みである。以下同じ。）は、例えば１０μｍ以上、典型的には２０μｍ以上であって、８０μｍ以下、典型的には５０μｍ以下とすることができる。また、負極活物質層４４の密度は特に限定されないが、例えば０．８ｇ／ｃｍ^{3}以上、典型的には１．０ｇ／ｃｍ^{3}以上であって、１．５ｇ／ｃｍ^{3}以下、典型的には１．４ｇ／ｃｍ^{3}以下、例えば１．３ｇ／ｃｍ^{3}以下とすることができる。

【００３６】

負極活物質層４４の表面には、ＬＰＯに由来する被膜（図示せず）が備えられていてもよい。この被膜は、電池組立て後の初期充電によって形成されてもよいし、過充電によって形成されてもよい。ＬＰＯに由来する被膜は、負極活物質層の表面において、リン酸イオン（PO_4^{3-}）またはリン（Ｐ）成分を検出することにより確認することができる。一例として、負極活物質層を所定の大きさで打ち抜き、その表面を酸性溶媒（例えば硫酸）で洗浄することでリン酸イオン（PO_4^{3-}）またはリン（Ｐ）成分を溶出させる。そしてこの溶出液から、例えば誘導結合プラズマ発光分光法（ＩＣＰ－ＯＥＳ：Inductively Coupled Plasma－Optical Emission Spectrometry）でリン原子を定量することや、イオンクロマトグラフィーによってリン酸イオンを定量することで、負極活物質層の表面に形成されたＬＰＯ由来の被膜の存在や、その形成量を把握することができる。なお、リン酸イオン（PO_4^{3-}）またはリン（Ｐ）成分の定性および定量分析の手法は、例えば、電解液の添加剤等の影響を考慮して、上記例あるいは公知の分析化学の手法から、当業者であれば適切に選択することができる。

【００３７】

セパレータ５０は、正極３０と負極４０とを絶縁するとともに、正極活物質層３４と負極活物質層４４との間で電荷担体の移動経路を提供する構成要素である。このようなセパレータ５０は、典型的には上記正極活物質層３４と負極活物質層４４との間に配置される。セパレータ５０は、非水電解液の保持機能や、所定の温度において電荷担体の移動経路を閉塞するシャットダウン機能を備えていてもよい。このようなセパレータ５０は、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエステル、セルロース、ポリアミド等の樹脂からなる微多孔質樹脂シートにより好適に構成することができる。なかでも、ＰＥやＰＰ等のポリオレフィン樹脂からなる微多孔質シートは、シャットダウン温度を８０℃～１４０℃（典型的には１１０℃～１４０℃、例えば１２０℃～１３５℃）の範囲に好適に設定できるために好ましい。シャットダウン温度とは、電池が発熱した際に電池の電気化学反応を停止させる温度であり、シャットダウンは典型的にはこの温度においてセパレータ５０が溶融または軟化することで発現される。かかるセパレータ５０は、単一の材料から構成される単層構造であってもよく、材質や性状（例えば、平均厚みや空孔率等）の異なる２種以上の微多孔質樹脂シートが積層された構造（例えば、ＰＥ層の両面にＰＰ層が積層された三層構造）であってもよい。

【００３８】

セパレータ５０の厚み（平均厚みである。以下同じ。）は特に限定されないが、通常、１０μｍ以上、典型的には１５μｍ以上、例えば１７μｍ以上とすることができる。また、上限については、４０μｍ以下、典型的には３０μｍ以下、例えば２５μｍ以下とすることができる。基材の平均厚みが上記範囲内にあることで、電荷担体の透過性を良好に保つことができ、かつ、微小な短絡（漏れ電流）がより生じ難くなる。このため、入出力密度と安全性とを高いレベルで両立することができる。

【００３９】

非水電解液としては、典型的には、非水溶媒中に電解質としての支持塩（例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩等であり、リチウムイオン二次電池ではリチウム塩）を溶解または分散させたものを特に制限なく用いることができる。あるいは、液状の非

水電解質にポリマーが添加されてゲル状となった、いわゆるポリマー電解質や固体電解質等であってもよい。非水溶媒としては、一般的なリチウムイオン二次電池において電解液として用いられるカーボネート類、エーテル類、エステル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の各種の有機溶媒を特に制限なく用いることができる。例えば、具体的には、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）等の鎖状カーボネートや、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）等の環状カーボネートが挙げられる。なかでも正極の酸性雰囲気で分解されて水素イオンを発生する溶媒（例えば環状カーボネート）等は一部に含むことが好ましい。このような非水溶媒は、フッ素化されていてもよい。また非水溶媒は、１種を単独で、あるいは２種以上を混合溶媒として用いることができる。支持塩としては、一般的なリチウムイオン二次電池に用いられる各種のものを適宜選択して採用することができる。例えば、ＬｉＰＦ６、ＬｉＢＦ４、ＬｉＣｌＯ４、ＬｉＡｓＦ６、Ｌｉ（ＣＦ３ＳＯ２）２Ｎ、ＬｉＣＦ３ＳＯ３等のリチウム塩を用いることが例示される。ここに開示される技術では、過充電時の発熱を抑制する効果が得られることから、例えば、過充電時に分解されてフッ化水素（ＨＦ）を発生するフッ素を含んだリチウム化合物を支持塩として用いる場合に、本技術の効果が明瞭に発揮されるために好ましい。このような支持塩は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いてもよい。かかる支持塩は、非水電解質における濃度が０．７ｍｏｌ／Ｌ～１．３ｍｏｌ／Ｌの範囲内となるように調製することが好ましい。

【００４０】

また、非水電解質は、本発明のリチウムイオン二次電池の特性を損なわない限り、各種の添加剤等を含んでいても良い。かかる添加剤としては、ガス発生剤、被膜形成剤等として、電池の入出力特性の向上、サイクル特性の向上、初期充放電効率の向上等のうち、１または２以上の目的で使用され得る。かかる添加剤としては、具体的には、フルオロリン酸塩（好ましくはジフルオロリン酸塩。例えば、ＬｉＰＯ２Ｆ２で表されるジフルオロリン酸リチウム）、リチウムビス（オキサラト）ボレート（ＬｉＢＯＢ）等のオキサラト錯体化合物が挙げられる。非水電解質全体に対するこれらの添加剤の濃度は、通常０．１ｍｏｌ／Ｌ以下（典型的には０．００５ｍｏｌ／Ｌ～０．１ｍｏｌ／Ｌ）とすることが適当である。

【００４１】

なお、図１に示したリチウムイオン二次電池１は、電池ケース１０として扁平な角型電池ケースを使用している。しかしながら、電池ケース１０は、非扁平の角型電池ケースや円筒型電池ケース、コイン型電池ケース等であってもよい。あるいは、リチウムイオン二次電池１は、金属製の電池ケースシート（典型的にはアルミニウムシート）と樹脂シートが張り合わされて袋状に形成されたラミネートバッグであってもよい。また例えば、電池ケースは、アルミニウム、鉄、およびこれらの金属の合金、高強度プラスチック等により形成されていてもよい。また、図１に示したリチウムイオン二次電池１は、例えば、長尺の正極３０と負極４０とが２枚のセパレータ５０で互いに絶縁された状態で積層され、捲回軸ＷＬを中心に断面長円形に捲回された形態の、いわゆる捲回型電極体２０を備えている。図２および図３に示されるように、正極活物質層３４の幅Ｗ１と、負極活物質層４４の幅Ｗ２と、セパレータの幅Ｗ３とは、Ｗ１＜Ｗ２＜Ｗ３の関係を満たす。なおかつ、負極活物質層４４は幅方向の両端で正極活物質層３４を覆い、セパレータ５０は幅方向の両端で負極活物質層４４を覆う。また、絶縁層３６は、正極活物質層３４に隣接しつつ、少なくとも負極活物質層４４の端部と対向する領域の正極集電体３２を覆う。しかしながら、ここに開示されるリチウムイオン二次電池１の電極体２０は、捲回型電極体に制限されず、例えば、複数枚の正極３０と負極４０とがそれぞれセパレータ５０で絶縁されて積層された形態の、いわゆる平板積層型の電極体２０であってもよい。あるいは、正極３０と負極４０がそれぞれ１枚ずつ電池ケースに収容された単セルであってもよい。

【００４２】

電池ケース１０は、典型的には、一面に開口を有するケース本体１１と、その開口を蓋す

る蓋部材１２とにより構成される。蓋部材１２には、従来のリチウムイオン二次電池の電池ケースと同様に、電池ケースの内部で発生したガスを外部に排出するための安全弁や、電解液の注入を行う注液口等が備えられてもよい。また、蓋部材１２には、典型的には、外部接続用の正極端子３８と負極端子４８とが、電池ケース１０とは絶縁された状態で配設され得る。正極端子３８および負極端子４８は、それぞれ正極集電端子３８ａおよび負極集電端子４８ａを介して正極３０および負極４０と電気的に接続され、外部負荷に電力を供給できるよう構成されている。

【００４３】

ここに開示されるリチウムイオン二次電池は各種用途に利用可能であるが、従来品に比べ、例えば、ハイレートでの繰り返し充放電時に高い安全性を兼ね備えたものであり得る。また、これらの優れた電池性能と信頼性（過充電時の熱安定性等の安全性を包含する）とを高いレベルで両立可能なものであり得る。したがって、このような特徴を活かして、高エネルギー密度や高入出力密度が要求される用途、高い信頼性を要求される用途で好ましく用いることができる。かかる用途としては、例えば、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド自動車、電気自動車等の車両に搭載される駆動用電源が挙げられる。なお、かかる二次電池は、典型的には複数個を直列および／または並列に接続してなる組電池の形態で使用され得る。

【００４４】

以下、具体的な実施例として、ここに開示される非水電解液二次電池を作製した。なお、本発明をかかる具体例に示すものに限定することを意図したものではない。

【００４５】

［絶縁層の貫通強度測定］

絶縁層を評価するための絶縁層評価用サンプルを用意した。まず、無機フィラーとして、形状および組成の異なる８通りの金属酸化物粉末を用意した。すなわち、以下の表１に示すように、例１～３、５～７の無機フィラーは、アスペクト比が８．５～１．２で異なる板状のベーマイト粉末である。例８の無機フィラーは、アスペクト比が１．１の球状のベーマイト粉末である。例４の無機フィラーは、アスペクト比が３．２の板状のアルミナ粉末である。なお、各無機フィラーのアスペクト比は、各試料ごとに２０個以上のフィラー粒子についてＴＥＭ観察によって測定した、粒子の厚みと二軸平均径とから算出されるアスペクト比の算術平均値である。

【００４６】

各例の無機フィラー（Ｆ）と、バインダとしてのＰＶｄＦ（Ｂ）とを、下記の表１に示すように、Ｆ：Ｂ＝８５～７０：１５～３０の割合で混合し、分散媒としてのＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）に分散させ、混練することで例１～８の絶縁層用ペーストを調製した。絶縁層用ペーストの固形分濃度は２０～２４％とした。またバインダ量は、無機フィラーの形状の違いによるペーストの塗工性状（例えば粘度）を一定の基準に保つために必要な量とした。この絶縁層用ペーストを、正極集電体としての厚さ１２μｍのアルミニウム箔の片面に塗布し、乾燥させたのち、５ｃｍ角の正方形に打ち抜くことで、例１～８の評価用の絶縁層（集電体付）を用意した。各例の評価用の絶縁層の厚みは凡そ５μｍ、目付量は凡そ１．２～０．７ｇ／ｃｍ^{2}とした。

【００４７】

この評価用絶縁層の貫通強度を、図５Ａに示す構成の精密万能試験機（オートグラフ）を用いて測定した。具体的には、オートグラフの上圧盤に、絶縁性（ベークライト製）の圧盤を介して金属製（ＳＵＳ鋼製）の圧縮治具を固定した。また、オートグラフの絶縁性の下圧盤に、金属プレートを設置した。そして、金属プレート上に、評価用絶縁層３６Ｓを絶縁層３６が上側で集電体３２が下側となるように載置し、さらにＬ字形の金属異物Ｍを載置した。金属異物Ｍは、図６に示すように、一辺の長さ１ｍｍ、幅１００μｍ、高さ２００μｍのＬ字形であり、角部のバリを取り除いて寸法を測定した後、金属異物Ｍの高さ方向が積層方向に一致するように評価用絶縁層３６の中央に配置した。そして、金属プレートと金属製圧縮治具との間の抵抗を抵抗計にて測定しながら、金属プレートと金属製圧

縮治具とにより、評価用絶縁層に対して厚み方向に圧縮応力を印加した。このとき、抵抗計で測定された抵抗値が低下したとき（すなわち、金属異物Ｍが評価用絶縁層３６Ｓを貫通して金属プレートと金属製圧縮治具とが短絡したとき）の圧縮応力から、貫通強度を算出した。
貫通強度は、次式：貫通強度（Ｎ／ｍｍ^2）＝短絡時圧縮応力（Ｎ）÷金属異物の底面積（約０．１９ｍｍ^2）；に基づき算出した。その結果を、下記の表１の「貫通強度」の欄に示した。
【００４８】
［二次電池の短絡試験］
（評価用二次電池の構築）
上記と同様にして、例１～８の評価用絶縁層を用意した。ただし、評価用絶縁層の寸法は、４ｍｍ×１５ｍｍのライン状とした。
次いで、正極活物質としての層状構造のリチウムニッケルコバルトマンガン含有複合酸化物（ＬｉＮｉ$_{1/3}$Ｃｏ$_{1/3}$Ｍｎ$_{1/3}$Ｏ$_2$：ＮＣＭ）と、導電助剤としてのアセチレンブラック（ＡＢ）と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）とを、ＮＣＭ：ＡＢ：ＰＶｄＦ＝９０：８：２の質量比で配合し、溶媒としてのＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）と混練することで正極ペーストを調製した。そして、用意した正極ペーストを正極集電体としての厚さ１２μｍの長尺のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥させることにより、正極活物質層を備える正極を得た。正極には、集電のため、幅方向の一方の端部に沿って正極活物質層を形成していない非塗工部を設けた。
【００４９】
負極活物質としての黒鉛（Ｃ）と、バインダとしてのスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）とを、Ｃ：ＳＢＲ：ＣＭＣ＝９８：１：１の質量比で配合し、イオン交換水と混練することで負極ペーストを調製した。そして用意した負極ペーストを、負極集電体としての厚さ１０μｍの長尺の銅箔の両面に塗布し、乾燥させることにより、負極活物質層を備える負極を得た。負極には、集電のため、幅方向の一方の端部に沿って負極活物質層を形成していない非塗工部を設けた。
【００５０】
上記で用意した正極と負極とを、下から、セパレータ－負極－セパレータ－正極の順に互いに絶縁されるように重ね合わせて積層体とし、次いで捲回することで、捲回型電極体を構築した。このとき、図５Ｂに示すように、積層体の巻き始め側の正極活物質層を４ｍｍ×１５ｍｍの寸法で一部剥離して正極集電体を露出させ、露出した正極集電体上に、例１～８のいずれかの評価用絶縁層３６ＳとＬ字形の金属異物片Ｍとを配置した。評価用絶縁層３６Ｓは、絶縁層３６が上側で集電体３２が下側となるように載置した。金属異物Ｍは、上記貫通強度測定で用いたのと同様のものを、平面視がＬ字となるように評価用絶縁層３６Ｓ上に載置した。絶縁層評価用サンプルと金属異物試験片とは、捲回型電極体の幅方向、高さ方向、および厚み方向のほぼ中心に位置するように、正極活物質層の剥離位置を調整した。なお、図５Ｂでは、評価用絶縁層３６Ｓと後述する加圧装置との関係を示すために、捲回型電極体の構成（積層数）を簡略化して示している。また、正極の非塗工部と負極の非塗工部が幅方向の反対側に位置するように、正極と負極とを重ね合わせた。セパレータとしては、厚みが２０μｍのＰＰ／ＰＥ／ＰＰの三層構造の多孔性シートを用いた。
【００５１】
電池ケースとして、アルミニウム合金製の扁平角型電池ケースを用意した。そして、各例の捲回型電極体の正極非塗工部と負極非塗工部をそれぞれ電池ケースの正極端子および負極端子に接続し、捲回型電極体を絶縁フィルムで覆い、ケース本体に収容したのち、蓋部材により密閉した。ただし、電池ケースと絶縁フィルムとは、図５Ｂに示すように、収容した捲回型電極体の評価用絶縁層３６Ｓの部分を押圧できるように、評価用絶縁層３６Ｓに対応する幅広面の中心部に予め開口を設けたものを用いた。その後、蓋部材の注液孔から電池ケース内に非水電解液を供給することで、例１～８の評価用の非水電解質二次電池を得た。非水電解液としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネー

ト（ＥＭＣ）とジメチルカーボネート（ＤＭＣ）とをＥＣ：ＥＭＣ：ＤＭＣ＝３：３：４の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としてのＬｉＰＦ$_6$を１ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解させたものを用いた。非水電解液は、その殆どが絶縁フィルム内に留まり、捲回型電極体に含浸される。

【００５２】

（短絡時電圧降下量、最高到達温度の測定）

各例の二次電池に対し、２５℃の温度環境下で、電圧が４．１Ｖとなるまで１／３Ｃのレートで定電流（ＣＣ）充電した後、電流が１／５０Ｃとなるまで定電圧（ＣＶ）充電した。これにより、各例の二次電池に活性化処理を施した。次いで、電圧が３Ｖとなるまで１／３Ｃのレートで定電流（ＣＣ）放電した。次いで、活性化処理後の二次電池を、２５℃の温度環境下で、充電状態（State of Charge：ＳＯＣ）が９０％となるまで１／３Ｃのレートで定電流（ＣＣ）充電した。なおここで、「１Ｃ」とは、活物質の理論容量から予測される電池容量（Ａｈ）を１時間で充電できる電流値を意味する。

【００５３】

ＳＯＣ９０％に調整した二次電池の電池ケースの外側の中央部に熱電対を取り付けた。この二次電池の外部端子間の電圧を測定しながら、貫通強度測定で用いたオートグラフを利用して、電池ケースに設けた開口から捲回型電極体の金属異物Ｍが配置された箇所を所定の強度で押圧することで、二次電池を強制短絡させた。押圧は、端子間電圧が２ｍＶ低下することで単層短絡（微少短絡）が生じたと判断し、単層短絡（２ｍＶ低下）を確認した時点で押圧を停止するものとした。なお、オートグラフの上圧盤には、５ｍｍ×５ｍｍの絶縁性の圧縮治具（アクリル樹脂製）を固定し、治具の押圧面以外が二次電池に干渉しないように圧子の寸法と電池ケースおよび絶縁フィルムの開口寸法とを調整した。そして短絡させてから１００秒後の電圧を測定することで、微少短絡による電圧降下量を算出した。また、短絡後の二次電池の温度を観察し、最高到達温度を調べた。これらの結果を、表１の当該欄に記載した。

【００５４】

【表１】

表　1

例	無機フィラー			配合比 F:B	絶縁層 貫通強度 (N/mm^2)	短絡試験	
	組成	形状	アスペクト比			電圧降下量 (mV)	最高到達 温度(℃)
1	ベーマイト	板	8.5	85/15	1.25	1.9	30.7
2	ベーマイト	板	5.2	85/15	0.35	11.2	37.2
3	ベーマイト	板	3.4	80/20	0.09	14.0	41.9
4	アルミナ	板	3.2	80/20	0.07	20.5	46.3
5	ベーマイト	板	3.2	80/20	0.05	26.0	53.9
6	ベーマイト	板	2.4	80/20	0.03	120.9	77.2
7	ベーマイト	板	1.2	70/30	0.01	1143.9	発煙
8	ベーマイト	球	1.1	80/20	0.02	122.8	83.7

【００５５】

（評価：貫通強度）

表１に示されるように、絶縁層を構成する無機フィラーの組成および形態によって、絶縁層の貫通強度が異なることがわかった。具体的には、例１～７に示されるように、絶縁層を構成する板状の無機フィラーのアスペクト比を１．２～８．５で変化させたところ、ア

スペクト比が大きいほど貫通強度が高くなり、アスペクト比が小さくなるにつれて貫通強度が低くなることが確認できた。また、例４，５に示すように、無機フィラーのアスペクト比が同じ場合は、硬度の高い無機フィラーの方が貫通強度がより高クなることがわかった。スラリー塗布法によって形成された絶縁層において、板状の無機フィラーはその面方向が絶縁層（換言すれば、集電体）の面方向と概ね平行に、かつ、厚み方向で重なり合うように、配向した状態で配置される。このとき、無機フィラーのアスペクト比が相対的に大きい方が、厚み方向で重なり合う無機フィラーの数が相対的に多くなりやすく、厚み方向の貫通強度を安定して高められると考えられる。また、無機フィラーのアスペクト比が相対的に小さい方が、面方向で無機フィラーの粒子間に存在する間隙の割合が増大し、厚み方向で無機フィラーが存在せずに空隙が存在する割合が増えて、貫通強度が低くなりやすいと考えられる。

【００５６】

なお、本例で用いた例７と例８の無機フィラーは、平均粒子径がさほど変わらなかった。換言すると、例８の無機フィラーである球状粒子よりも、例７の無機フィラーである板状粒子の方が、厚みが薄かった。また、例８の絶縁層よりも、例７の絶縁層の方がバインダ量が多かった。これらの結果、例７の絶縁層の方が、例８の絶縁層よりも、貫通強度等が低くなったと考えられる。したがって、絶縁層の厚み方向に応力が加わった場合に絶縁層の貫通破壊をより好適に防止するとの観点からは、無機フィラーのアスペクト比は高い方が良い（例えば２．５以上や３以上）といえる。

【００５７】

（評価：短絡試験）

また、二次電池の短絡試験の結果から、正極活物質層内に並べて配置した絶縁層の構成が異なることで、強制短絡時の電池の電圧降下量と、最高到達温度とが異なってくることが確認された。電圧降下量と最高到達温度とは良く相関していることが確認された。また、電圧降下量および最高到達温度は、絶縁層の貫通強度とよく相関し、絶縁層の貫通強度が高いほど、電圧降下量および最高到達温度が低減されることがわかった。本試験において、短絡の原因である金属異物が絶縁層に当接する部分の幅は１００μｍと小さい。このような微小な金属異物であっても短絡の原因となり得るが、絶縁層中の無機フィラーのアスペクト比を大きくすることで、このような微小な金属異物に起因する短絡面積をより小さく抑制でき、短絡を軽度なレベルに軽減できると考えられる。その結果、短絡による発熱に伴う短絡面積を小さく維持し、短絡面積の拡大や短絡による電池の更なる発熱を抑制することができる。換言すれば、絶縁層の貫通強度が高いほど、金属異物による短絡量を削減でき、短絡を軽度なレベルに抑制できることがわかった。このような電池は、たとえ意図せずして微少短絡が生じた場合でも、発熱量が低い状態で電池電圧の異常を検知することができ、電池反応（延いては車両の駆動等）を安全に停止させることができるために好ましい。

【００５８】

なお、例７、例８は、絶縁層の貫通強度に大きな際は見られなかったものの、例７では金属異物による強制短絡によって発煙が生じる事態に至ってしまった。このことから、絶縁層中にバインダ量が多いと、無機フィラーが面方向で移動しやすく、短絡しやすくなるとともに、短絡に伴う発熱によって絶縁層が容易に熱収縮して更なる短絡の拡大を招きやすくなると考えられる。したがって、絶縁層におけるバインダの割合は、３０質量％未満が適切であり、２５質量％以下や、２０質量％以下、例えば１５質量％以下が好ましいと言える。

【００５９】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

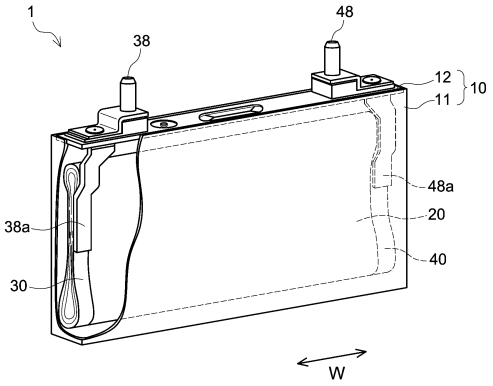
【符号の説明】

【００６０】

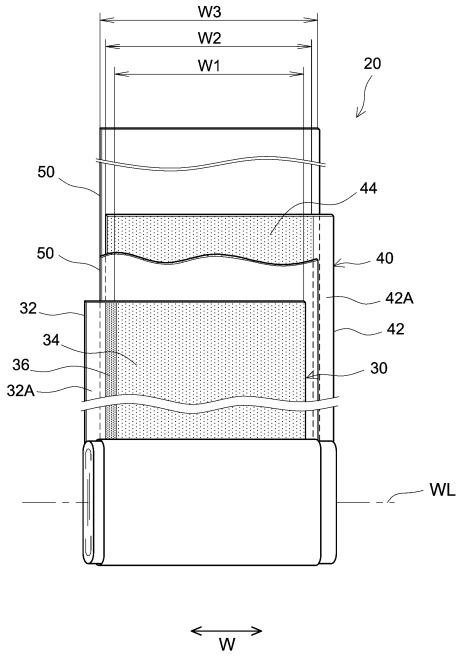
１　二次電池
３０　正極
３２　正極集電体
３４　正極活物質層
３６　絶縁層
４０　負極
４２　負極集電体
４４　負極活物質層
５０　セパレータ

【図面】

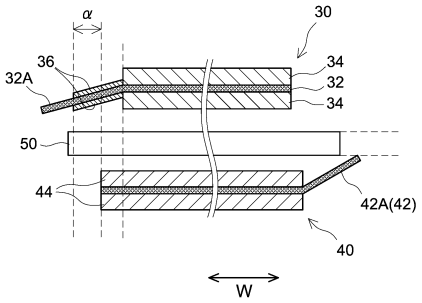
【図１】



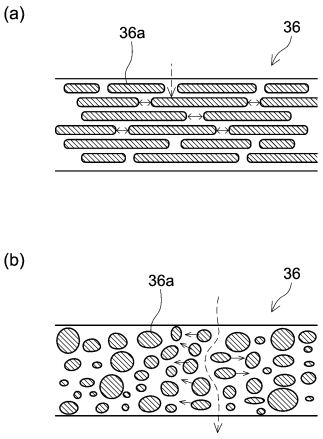
【図２】



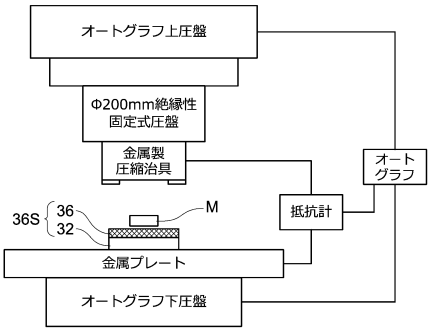
【図３】


α
30
36
32A
34
32
34
50
44
42A(42)
40
W

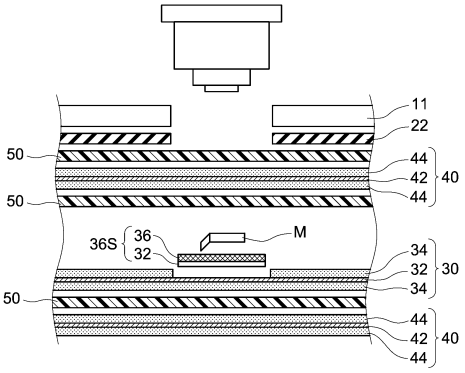
【図４】


(a)
36a
36
(b)
36a
36

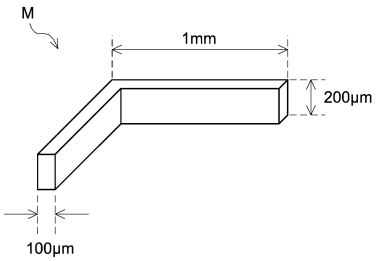
【図５Ａ】


オートグラフ上圧盤
Φ200mm絶縁性
固定式圧盤
金属製
圧縮治具
オート
グラフ
抵抗計
36S
36
32
M
金属プレート
オートグラフ下圧盤

【図５Ｂ】


11
22
50
44
42
44
40
50
36S
36
32
M
34
32
34
30
50
44
42
44
40

【図６】



フロントページの続き

審査官　立木 林
(56)参考文献　特開２００４－０６３３４３（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１３４９１５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０２０／１６２５９８（WO，Ａ１）
特開２００７－２００７９５（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１５８２６６（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　４／００－４／６２
Ｈ０１Ｍ　５０／４０－５０／４９７
Ｈ０１Ｍ　５０／５０－５０／５９８