

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6848657号
(P6848657)

(45) 発行日 令和3年3月24日(2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月8日(2021.3.8)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A
HO 1 M 10/05 (2010.01)	HO 1 M 10/05
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585

請求項の数 6 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-91097 (P2017-91097)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成29年5月1日(2017.5.1)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2018-190575 (P2018-190575A)	(74) 代理人	110001195 特許業務法人深見特許事務所
(43) 公開日	平成30年11月29日(2018.11.29)	(72) 発明者	部田 浩司 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
審査請求日	令和1年8月23日(2019.8.23)	(72) 発明者	落合 章浩 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
		(72) 発明者	福本 友祐 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電池およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水系電池であって、

正極および負極

を少なくとも含み、

前記正極および前記負極の少なくとも一方は、集電体、中間層および活物質層を含み、

前記中間層は、前記集電体と前記活物質層との間に介在しており、

前記中間層は、黒鉛粒子および絶縁性粒子を含み、

前記中間層の厚さ方向断面において、前記黒鉛粒子は、前記中間層の厚さの1倍以上の長軸径を有し、

Out - o f - P l a n e 法による前記中間層のX線回折測定において、黒鉛結晶の002回折線の強度に対する、黒鉛結晶の110回折線の強度の比が、0.0011以上であり、

前記中間層において、前記絶縁性粒子は、前記黒鉛粒子よりも高い質量比率を有する、非水系電池。

【請求項2】

前記中間層の前記厚さ方向断面において、前記黒鉛粒子の短軸径に対する、前記黒鉛粒子の長軸径の比は2以上である、

請求項1に記載の非水系電池。

【請求項3】

前記中間層の前記厚さ方向断面において、前記黒鉛粒子は、前記中間層の前記厚さの2倍以下の長軸径を有する、

請求項1または請求項2に記載の非水系電池。

【請求項4】

Out - o f - P l a n e法による前記中間層のX線回折測定において、黒鉛結晶の002回折線の強度に対する、黒鉛結晶の110回折線の強度の比が、0.0018以上である、

請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の非水系電池。

【請求項5】

Out - o f - P l a n e法による前記中間層のX線回折測定において、黒鉛結晶の002回折線の強度に対する、黒鉛結晶の110回折線の強度の比が、0.0029以上である、

請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の非水系電池。

【請求項6】

非水系電池の製造方法であって、

正極を製造すること、

負極を製造すること、

および

前記正極および前記負極を少なくとも含む非水系電池を製造すること、
を含み、

前記正極を製造すること、および前記負極を製造することの少なくとも一方は、

黒鉛粒子および絶縁性粒子を含む塗料を調製すること、

前記塗料を集電体の表面に塗布することにより、塗膜を形成すること、

前記塗膜が乾燥する前に、前記塗膜の厚さ方向に磁場を印加することにより、前記黒鉛粒子を配向させること、

前記黒鉛粒子を配向させた前記塗膜を乾燥することにより、中間層を形成すること、

および

前記中間層の表面に活物質層を形成すること、

を含み、

Out - o f - P l a n e法による前記中間層のX線回折測定において、黒鉛結晶の002回折線の強度に対する、黒鉛結晶の110回折線の強度の比が、0.0011以上であり、

前記中間層において、前記絶縁性粒子は、前記黒鉛粒子よりも高い質量比率を有する、
非水系電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、非水系電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特開2016-072221号公報(特許文献1)は、集電体と活物質層との間に形成された中間層を開示している。中間層は、ダイヤモンド粒子等の絶縁性粒子を含むとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2016-072221号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

20

30

40

50

非水系電池（以下「電池」と略記される場合がある）の異常モードのひとつとして、釘刺しが知られている。「釘刺し」とは、釘のように鋭利な先端を有する導電性異物が電池を貫く異常モードである。本明細書では、導電性異物が便宜上「釘」とも記される。

【0005】

釘刺しが発生すると、釘を通じて、正極と負極とが短絡すると考えられる。すなわち釘に短絡電流が流れると考えられる。短絡電流によりジュール熱が発生し、電池が発熱すると考えられる。さらに釘が電極（正極または負極）を貫通する際の衝撃により、集電体から活物質層が剥がれ、集電体が露出することがある。集電体は、低い電気抵抗を有する。そのため集電体が対極と接触すると、大きな短絡電流が流れ、発熱量も大きくなると考えられる。

10

【0006】

特許文献1では、活物質層と集電体との間に中間層が形成されている。中間層は、絶縁性粒子を含む。釘刺し時、活物質層が剥がれても、中間層が集電体を保護するため、集電体と対極との短絡が抑制されることが期待される。

【0007】

しかし中間層は、ある程度の導電性を有する必要がある。中間層の電気抵抗が高いと、活物質層と集電体との間の導通が不十分となり、電池容量が低下する可能性がある。そのため特許文献1の中間層は、絶縁性粒子に加えて、導電材としてカーボンブラックを含むとされている。

【0008】

中間層が導電性を有するため、釘刺し時、中間層の面内方向に短絡電流が流れる可能性がある。「面内方向」とは、中間層の厚さ方向と直交する任意の方向を示す。中間層の面内方向に短絡電流が流れることにより、釘に流れる短絡電流が大きくなり、ジュール熱も大きくなると考えられる。

20

【0009】

本開示の目的は、釘刺し時の短絡電流が抑制され得る非水系電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

以下、本開示の技術的構成および作用効果が説明される。ただし以下の説明は、特許請求の範囲を限定するものではない。

30

【0011】

[1] 非水系電池は、正極および負極を少なくとも含む。正極および負極の少なくとも一方は、集電体、中間層および活物質層を含む。中間層は、集電体と活物質層との間に介在している。中間層は、黒鉛粒子および絶縁性粒子を含む。中間層の厚さ方向断面において、黒鉛粒子は、中間層の厚さの1倍以上の長軸径を有する。Out-of-Plane法による中間層のX線回折測定において、黒鉛結晶の002回折線の強度に対する、黒鉛結晶の110回折線の強度の比が、0.0011以上である。

【0012】

本開示の中間層は、導電材として黒鉛粒子を含む。黒鉛粒子は黒鉛結晶を含む。黒鉛結晶は、ベーサル面（炭素六角網面）が積層された構造を有する。ベーサル面の積層方向（ベーサル面に垂直な方向）は、c軸方向とも称される。黒鉛結晶は、導電性に異方性を有する。すなわちベーサル面と平行な方向には、電流が流れやすく、c軸方向には電流が流れ難い。

40

【0013】

本開示の中間層では、ベーサル面が中間層の厚さ方向に沿うように、黒鉛粒子が配向している。そのため中間層の厚さ方向（すなわち集電体から活物質層に向かう方向）には電流が流れやすく、中間層の面内方向には電流が流れ難いと考えられる。

【0014】

中間層における黒鉛粒子の配向状態は、X線回折（XRD）測定における黒鉛結晶の0

50

0 2 回折線の強度に対する、黒鉛結晶の 1 1 0 回折線の強度の比（以下「XRD 強度比」とも記される）によって評価される。XRD 強度比が 0 . 0 0 1 1 以上であれば、釘刺し時、中間層の面内方向に流れる電流が十分小さくなり得る。すなわち、釘刺し時の短絡電流が抑制され得る。これにより、電池の発熱量が小さくなることが期待される。

【 0 0 1 5 】

ただし、黒鉛粒子の長軸径は、中間層の厚さの 1 倍以上とされる。本明細書の「長軸径」は、中間層の厚さ方向断面における黒鉛粒子の最大径を示す。「厚さ方向断面」とは、中間層の厚さ方向に平行な断面を示す。黒鉛粒子の長軸と、ペーサル面とは略平行であると考えられる。長軸径が中間層の厚さ未満であると、集電体と活物質層との導通が不十分になる可能性がある。1 つの黒鉛粒子が、集電体および活物質層の両方に接触できないためと考えられる。

10

【 0 0 1 6 】

[2] 中間層の厚さ方向断面において、黒鉛粒子の短軸径に対する、黒鉛粒子の長軸径の比は 2 以上であってもよい。本明細書の「短軸径」は、中間層の厚さ方向断面において、黒鉛粒子の長軸径と直交する径のうち最大径を示す。以下、短軸径に対する長軸径の比は、「アスペクト比」とも記される。アスペクト比が 2 以上であることにより、釘刺し時、中間層の面内方向に流れる電流が小さくなることが期待される。

【 0 0 1 7 】

[3] 中間層の厚さ方向断面において、黒鉛粒子は、中間層の厚さの 2 倍以下の長軸径を有してもよい。これにより、釘刺し時、中間層の面内方向に流れる電流が小さくなること

20

【 0 0 1 8 】

[4] Out - o f - P l a n e 法による中間層の X 線回折測定において、黒鉛結晶の 0 0 2 回折線の強度に対する、黒鉛結晶の 1 1 0 回折線の強度の比が、0 . 0 0 1 8 以上であってもよい。これにより、釘刺し時、中間層の面内方向に流れる電流が小さくなること

【 0 0 1 9 】

[5] Out - o f - P l a n e 法による中間層の X 線回折測定において、黒鉛結晶の 0 0 2 回折線の強度に対する、黒鉛結晶の 1 1 0 回折線の強度の比が、0 . 0 0 2 9 以上であってもよい。これにより、釘刺し時、中間層の面内方向に流れる電流が小さくなること

30

【 0 0 2 0 】

[6] 中間層において、絶縁性粒子は、黒鉛粒子よりも高い質量比率を有してもよい。これにより、釘刺し時、中間層の面内方向に流れる電流が小さくなることが期待される。

【 0 0 2 1 】

[7] 非水系電池の製造方法は、(A) ~ (C) を含む。

(A) 正極を製造する。

(B) 負極を製造する。

(C) 正極および負極を少なくとも含む非水系電池を製造する。

【 0 0 2 2 】

(A) 正極を製造すること、および (B) 負極を製造することの少なくとも一方は、以下の (a) ~ (e) を含む。

40

(a) 黒鉛粒子および絶縁性粒子を含む塗料を調製する。

(b) 塗料を集電体の表面に塗布することにより、塗膜を形成する。

(c) 塗膜が乾燥する前に、塗膜の厚さ方向に磁場を印加することにより、黒鉛粒子を配向させる。

(d) 黒鉛粒子を配向させた塗膜を乾燥することにより、中間層を形成する。

(e) 中間層の表面に活物質層を形成する。

【 0 0 2 3 】

Out - o f - P l a n e 法による中間層の X 線回折測定において、黒鉛結晶の 0 0 2

50

回折線の強度に対する、黒鉛結晶の110回折線の強度の比が、0.0011以上である。

【0024】

上記のように、塗膜の乾燥前に磁場が印加されることにより、黒鉛粒子が配向し得る。乾燥前の塗膜は流動性を有するためである。黒鉛粒子が配向したまま、塗膜が硬化（乾燥）される。これにより中間層は電気抵抗に異方性を有し得る。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、本実施形態の非水系電池の構成の一例を示す概略図である。

【図2】図2は、本実施形態の電極群の構成の一例を示す概略図である。

10

【図3】図3は、本実施形態の中間層を示す断面概念図である。

【図4】図4は、黒鉛粒子を示す断面概念図である。

【図5】図5は、参考形態の中間層を示す断面概念図である。

【図6】図6は、本実施形態の正極の構成の一例を示す概略図である。

【図7】図7は、本実施形態の負極の構成の一例を示す概略図である。

【図8】図8は、本実施形態の非水系電池の製造方法の概略を示すフローチャートである。

【図9】図9は、本実施形態の電極の製造方法の概略を示すフローチャートである。

【図10】図10は、磁場配向および乾燥を説明するための断面概念図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0026】

以下、本開示の実施形態（本明細書では「本実施形態」とも記される）が説明される。ただし以下の説明は、特許請求の範囲を限定するものではない。

【0027】

以下では、非水系電池の一例として、リチウムイオン二次電池が説明される。ただしリチウムイオン二次電池は、あくまで一例である。本実施形態の非水系電池はリチウムイオン二次電池に限定されるべきではない。本実施形態の非水系電池は、たとえば、リチウム一次電池、ナトリウムイオン二次電池等でもあり得る。

【0028】

本明細書の図面では、説明の便宜上、寸法関係が適宜変更されている。本明細書の図面に示される寸法関係は実際の寸法関係を示すものではない。また本明細書の「平行」、「直角」および「垂直」は、幾何学的に完全な「平行」、「直角」および「垂直」のみを示すものではない。本明細書の「平行」、「直角」および「垂直」は、実質的に「平行」、「直角」および「垂直」とみなすことができる範囲を含む。たとえば、ある方向とある面とのなす角が $0^\circ \pm 3^\circ$ である場合、ある方向とある面とは実質的に「平行」とみなされる。

30

【0029】

本明細書において、たとえば、「AおよびBの少なくとも一方」は、「Aのみ」、「Bのみ」および「AおよびBの両方」を含むものとする。

【0030】

40

<非水系電池>

本明細書の非水系電池は、電解質に水を含まない電池を示す。図1は、本実施形態の非水系電池の構成の一例を示す概略図である。電池100は、ケース80を含む。ケース80は密閉されている。ケース80は角形（扁平直方体形）である。ただし、本実施形態の電池は角形電池に限定されるべきではない。本実施形態の電池は、円筒形電池であってもよいし、ラミネート形電池であってもよいし、コイン形電池であってもよい。

【0031】

ケース80は、たとえば、アルミニウム（Al）合金製、鉄（Fe）製、ステンレス（SUS）製、樹脂製等であり得る。ケース80は、たとえば、金属と樹脂との複合材料（たとえばアルミラミネートフィルム製の袋等）により構成されていてもよい。ケース80

50

は、端子 8 1 を含む。ケース 8 0 には、電流遮断機構 (C I D)、ガス排出弁、注液孔等が設けられていてもよい。

【 0 0 3 2 】

ケース 8 0 は、電極群 5 0 および電解液を収納している。電解液の一部は、電極群 5 0 に含浸されている。電解液の一部は、ケース 8 0 の底部に貯留されている。図 1 中の一点鎖線は電解液の液面を示している。電極群 5 0 は、端子 8 1 と電氣的に接続されている。

【 0 0 3 3 】

図 2 は、本実施形態の電極群の構成の一例を示す概略図である。電極群 5 0 は、正極 1 0、セパレータ 3 0 および負極 2 0 を含む。すなわち電池 1 0 0 は、正極 1 0 および負極 2 0 を少なくとも含む。電極群 5 0 は、巻回型の電極群である。すなわち電極群 5 0 は、正極 1 0、セパレータ 3 0、負極 2 0 およびセパレータ 3 0 がこの順序で積層され、さらにこれらが渦巻状に巻回されることにより構成されている。本実施形態の電極群は、積層型の電極群であってもよい。積層型の電極群は、セパレータを間に挟みつつ、正極と負極とが交互に積層されることにより構成され得る。

【 0 0 3 4 】

正極 1 0 は、正極集電体 1 1 および正極活物質層 1 2 を含む。負極 2 0 は、負極集電体 2 1 および負極活物質層 2 2 を含む。本実施形態では、正極 1 0 および負極 2 0 の少なくとも一方が、中間層をさらに含む。すなわち正極 1 0 および負極 2 0 の少なくとも一方は、集電体 (正極集電体 1 1、負極集電体 2 1)、中間層、および活物質層 (正極活物質層 1 2、負極活物質層 2 2) を含む。本明細書では、一例として正極 1 0 が中間層を含む態様が説明される。

【 0 0 3 5 】

《 中間層 》

図 3 は、本実施形態の中間層を示す断面概念図である。図 3 には、中間層 5 の厚さ方向断面が概念的に示されている。中間層 5 は、集電体 (正極集電体 1 1) と活物質層 (正極活物質層 1 2) との間に介在している。中間層 5 は、黒鉛粒子 1 および絶縁性粒子 2 を含む。

【 0 0 3 6 】

図 4 は、黒鉛粒子を示す断面概念図である。黒鉛粒子 1 は、ベール面が積層された構造を有する。ベール面に平行な方向には電流が流れやすい。ベール面の積層方向 (c 軸方向) には、電流が流れにくい。長軸径は、中間層 5 の厚さ方向断面における、黒鉛粒子 1 の最大径を示す。長軸径は、ベール面に略平行であると考えられる。長軸径と直交する径のうち最大径が短軸径である。

【 0 0 3 7 】

図 3 に示されるように、黒鉛粒子 1 は、ベール面が中間層 5 の厚さ方向 (図 3 の Y 軸方向) に沿うように配向している。換言すれば、黒鉛粒子 1 は、c 軸が中間層 5 の面内方向 (図 3 の X 軸方向) に沿うように配向している。黒鉛粒子 1 は、中間層 5 の厚さの 1 倍以上の長軸径を有している。黒鉛粒子 1 同士の間には、絶縁性粒子 2 が充填されている。なお説明の便宜上、図 3 では、黒鉛粒子 1 の長軸径が、中間層 5 の厚さ方向と平行に描かれている。長軸径は、実際は厚さ方向に対してある程度傾斜していると考えられる。

【 0 0 3 8 】

釘 2 0 0 が正極 1 0 を貫通すると、正極集電体 1 1 から釘 2 0 0 へと電流が流れる。しかし、黒鉛粒子 1 が配向しているため、中間層 5 の面内方向には電流が流れ難い。その結果、釘 2 0 0 に流れる短絡電流が小さくなり、電池 1 0 0 の発熱が抑制され得る。

【 0 0 3 9 】

図 5 は、参考形態の中間層を示す断面概念図である。参考形態に係る中間層 2 0 5 は、カーボンブラック 2 0 1 および絶縁性粒子 2 を含む。カーボンブラック 2 0 1 は、電気抵抗に異方性を有しないと考えられる。釘 2 0 0 が正極 1 0 を貫通すると、正極集電体 1 1 から釘 2 0 0 へと電流が流れる。さらにカーボンブラック 2 0 1 を伝って、中間層 2 0 5 の面内方向に電流が流れ、電流が釘 2 0 0 に流れ込む。これにより釘 2 0 0 に流れる短絡

10

20

30

40

50

電流が大きくなり、ジュール熱も大きくなると考えられる。

【0040】

(XRD強度比)

黒鉛粒子1の配向状態は、XRD強度比により評価される。XRDパターンは、正極活物質層12が中間層5から剥離された状態で測定される。測定は、Out-of-Plane法によって実施される。「Out-of-Plane法」とは、試料(中間層5)の表面に対して平行な格子面を評価する方法である。なお試料の表面に対して垂直な格子面を評価する方法は「In-Plane法」と称される。

【0041】

XRDパターンにおいて、黒鉛結晶の002回折線は、回折角(2θ) = $26 \sim 27^\circ$ 付近に現れると考えられる。黒鉛結晶の110回折線は、 $2\theta = 77 \sim 78^\circ$ 付近に現れると考えられる。本実施形態では、002回折線の強度に対する、110回折線の強度の比(XRD強度比)が0.0011以上とされる。

10

【0042】

すなわちOut-of-Plane法による中間層のXRD測定において、黒鉛結晶の002回折線の強度に対する、黒鉛結晶の110回折線の強度の比が、0.0011以上である。これにより、黒鉛粒子1が十分に配向し、釘刺し時、中間層5の面内方向に流れる電流が十分小さくなり得る。XRD強度比は、0.0018以上であってもよいし、0.0029以上であってもよい。これにより、釘刺し時、中間層5に流れる電流が小さくなることが期待される。XRD強度比の上限は、特に限定されるべきではない。XRD強度比は、たとえば、0.01以下であってもよい。

20

【0043】

(中間層の厚さ)

中間層5が過度に厚いと、電池100の体積エネルギー密度が低下する可能性もある。中間層5は、たとえば、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下の厚さを有してもよい。中間層5は、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 以下の厚さを有してもよいし、 $3 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下の厚さを有してもよい。本明細書の各構成の厚さは、各構成の断面顕微鏡画像において測定され得る。顕微鏡は、光学顕微鏡であってもよいし、電子顕微鏡であってもよい。断面顕微鏡画像において、厚さは少なくとも3箇所測定され得る。少なくとも3箇所の算術平均が測定結果として採用され得る。

30

【0044】

(電気抵抗)

中間層5は、電気抵抗に異方性を有し得る。中間層5の面内方向の電気抵抗は、たとえば、 $5000 \text{ m}\Omega$ 以上であってもよいし、 $7000 \text{ m}\Omega$ 以上であってもよいし、 $8500 \text{ m}\Omega$ 以上であってもよいし、 $9000 \text{ m}\Omega$ 以上であってもよいし、 $10000 \text{ m}\Omega$ 以上であってもよい。中間層5の面内方向の電気抵抗は、たとえば、 $11000 \text{ m}\Omega$ 以下であってもよい。

【0045】

中間層5の厚さ方向の電気抵抗は、たとえば、 $13 \text{ m}\Omega$ 以下であってもよいし、 $11 \text{ m}\Omega$ 以下であってもよいし、 $10 \text{ m}\Omega$ 以下であってもよい。中間層5の厚さ方向の電気抵抗は、たとえば、 $5 \text{ m}\Omega$ 以上であってもよい。

40

【0046】

中間層5において、厚さ方向の電気抵抗に対する、面内方向の電気抵抗の比は、たとえば、 700 以上であってもよいし、 850 以上であってもよいし、 1000 以上であってもよい。中間層5において、厚さ方向の電気抵抗に対する、面内方向の電気抵抗の比は、たとえば、 1700 以下であってもよい。なお中間層の電気抵抗の測定方法は、後述の実施例で示される。

【0047】

(黒鉛粒子)

中間層5は、たとえば、3質量%以上10質量%以下の黒鉛粒子1を含んでもよいし、

50

3質量%以上7質量%以下の黒鉛粒子1を含んでもよい。中間層5の厚さ方向断面において、黒鉛粒子1は、中間層5の厚さの1倍以上の長軸径を有する。黒鉛粒子1の長軸径、短軸径、およびアスペクト比は、中間層5の断面顕微鏡画像において測定され得る。ここでの顕微鏡は、典型的には走査型電子顕微鏡(SEM)とされる。まず中間層5の厚さ方向断面のSEM画像(断面SEM画像)が取得される。画像処理により、断面SEM画像のノイズが、適宜除去または低減されることが望ましい。断面SEM画像において、20個の黒鉛粒子が無作為に抽出される。各黒鉛粒子において、長軸径、短軸径およびアスペクト比がそれぞれ測定される。本実施形態の長軸径、短軸径およびアスペクト比は、20個の算術平均とされる。

【0048】

10

長軸径が過度に大きいと、中間層5を薄く形成することが困難になる可能性もある。中間層5の厚さ方向断面において、黒鉛粒子1は、たとえば、中間層5の厚さの4倍以下の長軸径を有してもよいし、2倍以下の長軸径を有してもよい。これにより、釘刺し時、中間層5の面内方向に流れる電流が小さくなることが期待される。

【0049】

長軸径は、たとえば、1.5 μm 以上であってもよいし、5 μm 以上であってもよいし、7 μm 以上であってもよい。長軸径は、たとえば、20 μm 以下であってもよいし、10 μm 以下であってもよい。

【0050】

黒鉛粒子1は、球状、回転楕円体状、塊状、鱗片状等であり得る。中間層5の厚さ方向断面において、黒鉛粒子1の短軸径に対する、黒鉛粒子1の長軸径の比(アスペクト比)は2以上であってもよい。これにより、釘刺し時、中間層5の面内方向に流れる電流が小さくなることが期待される。アスペクト比が大きくなる程、中間層5内における黒鉛粒子1の占有体積が小さくなり、空いた空間に絶縁性粒子2が充填されやすくなるためと考えられる。アスペクト比は、たとえば、4以上であってもよい。アスペクト比の上限は特に限定されるべきではない。アスペクト比は、たとえば7以下であってもよい。なおアスペクト比に、小数点以下の値がある場合は、小数点以下の値が四捨五入される。

20

【0051】

(絶縁性粒子)

中間層5は、絶縁性粒子2を含む。中間層5において、絶縁性粒子2は、黒鉛粒子1よりも高い質量比率を有してもよい。これにより、釘刺し時、中間層5の面内方向に流れる電流が小さくなることが期待される。中間層5は、たとえば、80質量%以上95質量%以下の絶縁性粒子2を含んでもよいし、90質量%以上95質量%以下の絶縁性粒子2を含んでもよい。

30

【0052】

絶縁性粒子2は、特に限定されるべきではない。絶縁性粒子2は、たとえば、アルミナ(-アルミナ)、ペーナイト、チタニア、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、および窒化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。絶縁性粒子2は、たとえば、0.2~2 μm の平均粒径を有してもよい。本明細書の「平均粒径」はレーザ回折散乱法によって測定される体積基準の粒度分布において、微粒側からの累積体積が全体の体積の50%になる粒径を示す。

40

【0053】

(バインダ)

中間層5は、バインダをさらに含んでもよい。中間層5は、たとえば、2質量%以上10質量%以下のバインダを含んでもよいし、2質量%以上3質量%以下のバインダを含んでもよい。バインダは特に限定されるべきではない。バインダは、たとえば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、およびエチレン-アクリル酸エステル共重合体からなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。

【0054】

50

(その他)

中間層 5 は、上記以外の成分をさらに含んでもよい。中間層 5 は、たとえば、分散剤、帯電防止剤等をさらに含んでもよい。

【0055】

《正極》

図 6 は、本実施形態の正極の構成の一例を示す概略図である。正極 10 は帯状のシートである。正極 10 は、正極集電体 11 および正極活物質層 12 を含む。前述のように正極集電体 11 と正極活物質層 12 との間には、中間層 5 が介在し得る。正極 10 は、端子 81 との接続位置として、正極集電体 11 が正極活物質層 12 から露出した部分を有していてもよい。

10

【0056】

正極集電体 11 は、たとえば、10 ~ 30 μm の厚さを有してもよい。正極集電体 11 は、たとえば、Al 箔等であり得る。Al 箔は、純 Al 箔であってもよいし、Al 合金箔であってもよい。

【0057】

正極活物質層 12 は、中間層 5 の表面または正極集電体 11 の表面に形成されている。正極活物質層 12 は、たとえば、10 ~ 200 μm の厚さを有してもよい。正極活物質層 12 は、正極活物質を含む。正極活物質層 12 は、たとえば、80 ~ 98 質量% の正極活物質と、1 ~ 15 質量% の導電材と、その残部のバインダとを含み得る。

20

【0058】

正極活物質は、特に限定されるべきではない。正極活物質は、たとえば、 LiCoO_2 粒子、 LiNiO_2 粒子、 LiMnO_2 粒子、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粒子、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 粒子、 LiMn_2O_4 粒子、 LiFePO_4 粒子等であってもよい。1 種の正極活物質が単独で使用されてもよいし、2 種以上の正極活物質が組み合わされて使用されてもよい。正極活物質は、たとえば、1 ~ 30 μm の平均粒径を有してもよい。

【0059】

導電材も特に限定されるべきではない。導電材は、たとえば、アセチレンブラック (AB)、サーマルブラック、ファーネスブラック、黒鉛粒子、気相成長炭素繊維 (VGC F)、グラフェンフレーク等であってもよい。1 種の導電材が単独で使用されてもよいし、2 種以上の導電材が組み合わされて使用されてもよい。

30

【0060】

バインダも特に限定されるべきではない。バインダは、たとえば、PVdF、PTFE、ポリアクリル酸 (PAA)、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等であってもよい。1 種のバインダが単独で使用されてもよいし、2 種以上のバインダが組み合わされて使用されてもよい。

【0061】

《負極》

図 7 は、本実施形態の負極の構成の一例を示す概略図である。負極 20 は、帯状のシートである。負極 20 は、負極集電体 21 および負極活物質層 22 を含む。前述のように、負極集電体 21 と負極活物質層 22 との間には、中間層 5 が介在し得る。負極 20 は、端子 81 との接続位置として、負極集電体 21 が負極活物質層 22 から露出した部分を有していてもよい。

40

【0062】

負極集電体 21 は、たとえば、5 ~ 30 μm の厚さを有してもよい。負極集電体 21 は、たとえば、銅 (Cu) 箔であり得る。Cu 箔は、純 Cu 箔であってもよいし、Cu 合金箔であってもよい。

【0063】

負極活物質層 22 は、中間層 5 の表面または負極集電体 21 の表面に形成されている。負極活物質層 22 は、たとえば、10 ~ 200 μm の厚さを有してもよい。負極活物質層

50

22は、負極活物質を含む。負極活物質層22は、たとえば、90～99.5質量%の負極活物質と、その残部のバインダとを含んでもよい。

【0064】

負極活物質は、特に限定されるべきではない。負極活物質は、たとえば、黒鉛粒子、易黒鉛化性炭素粒子、難黒鉛化性炭素粒子、珪素粒子、酸化珪素粒子、錫粒子、酸化錫粒子等であってもよい。黒鉛粒子は、人造黒鉛により構成されていてもよいし、天然黒鉛により構成されていてもよい。1種の負極活物質が単独で使用されてもよいし、2種以上の負極活物質が組み合わせられて使用されてもよい。負極活物質は、たとえば、1～30 μm の平均粒径を有してもよい。

【0065】

バインダも特に限定されるべきではない。バインダは、たとえば、SBR、CMC、PAA等であってもよい。1種のバインダが単独で使用されてもよいし、2種以上のバインダが組み合わせられて使用されてもよい。

【0066】

《セパレータ》

セパレータ30は、帯状のシートである。セパレータ30は、たとえば、10～50 μm の厚さを有してもよい。セパレータ30は、電気絶縁性の多孔質膜である。セパレータ30は、たとえば、PE製、PP製等であり得る。セパレータ30は、多層構造を有してもよい。セパレータ30は、たとえば、PP製の多孔質膜、PE製の多孔質膜、およびPP製の多孔質膜がこの順序で積層されることにより、構成されていてもよい。

【0067】

セパレータ30は、その表面（片面または両面）に耐熱層を含んでいてもよい。耐熱層は、たとえば、1～10 μm の厚さを有してもよい。耐熱層は耐熱材料を含む。耐熱材料は、たとえば、酸化物材料（たとえば、アルミナ、ベーマイト、チタニア、シリカ等）、樹脂材料（ポリイミド、アラミド）等であり得る。耐熱層は、バインダをさらに含んでもよい。バインダは、たとえば、エチレン-アクリル酸エステル共重合体等であってもよい。

【0068】

《電解液》

電解液は、液体電解質である。電解液は、溶媒とリチウム（Li）塩とを含む。Li塩は、溶媒に溶解している。Li塩は、支持電解質として機能する。電解液は、たとえば、0.5～2mol/lのLi塩を含んでもよい。Li塩は、たとえば、LiPF₆、LiBF₄、Li[N(FSO₂)₂]₂、Li[N(CF₃SO₂)₂]₂等であってもよい。1種のLi塩が単独で使用されてもよいし、2種以上のLi塩が組み合わせられて使用されてもよい。

【0069】

溶媒は、たとえば、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒でよい。混合比は、たとえば、体積比で「環状カーボネート：鎖状カーボネート＝1：9～5：5」でよい。環状カーボネートとしては、たとえば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等が挙げられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）等が挙げられる。環状カーボネートおよび鎖状カーボネートは、それぞれ、1種単独で使用されてもよいし、2種以上が組み合わせられて使用されてもよい。

【0070】

溶媒は、たとえば、ラクトン、環状エーテル、鎖状エーテル、カルボン酸エステル等を含んでもよい。ラクトンとしては、たとえば、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 ϵ -バレロラクトン等が挙げられる。環状エーテルとしては、たとえば、テトラヒドロフラン（THF）、1,3-ジオキサラン、1,4-ジオキサソラン等が挙げられる。鎖状エーテルとしては、1,2-ジメトキシエタン（DME）等が挙げられる。カルボン酸エステルとして

10

20

30

40

50

は、たとえば、メチルホルメート（MF）、メチルアセテート（MA）、メチルプロピオネート（MP）等が挙げられる。

【0071】

電解液は、溶媒およびLi塩に加えて、各種の機能性添加剤を含み得る。電解液は、たとえば、1～5質量%の機能性添加剤を含んでもよい。機能性添加剤としては、たとえば、ガス発生剤（過充電添加剤）、被膜形成剤等が挙げられる。ガス発生剤としては、たとえば、シクロヘキシルベンゼン（CHB）、ビフェニル（BP）等が挙げられる。被膜形成剤としては、たとえば、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、Li[B(C₂O₄)₂]、LiPO₂F₂、プロパンサルトン（PS）、エチレンサルファイト（ES）等が挙げられる。

10

【0072】

なお本実施形態の非水系電池では、電解液に代えて、ゲル電解質、固体電解質が使用されてもよい。電解質がゲル電解質、固体電解質であっても、短絡電流の抑制効果は得られると考えられる。

【0073】

<非水系電池の製造方法>

図8は、本実施形態の非水系電池の製造方法の概略を示すフローチャートである。本実施形態の製造方法は、「(A)正極の製造」、「(B)負極の製造」および「(C)電池の製造」を含む。

【0074】

20

図9は、本実施形態の電極の製造方法の概略を示すフローチャートである。「(A)正極の製造」および「(B)負極の製造」の少なくとも一方は、「(a)塗料の調製」、「(b)塗膜の形成」、「(c)磁場配向」、「(d)乾燥」および「(e)活物質層の形成」を含む。

【0075】

《(A)正極の製造》

本実施形態の製造方法は、正極10を製造することを含む。ここでは、一例として、正極集電体11と正極活物質層12との間に中間層5が形成される態様が説明される。

【0076】

(a)塗料の調製

30

正極10を製造することは、黒鉛粒子1および絶縁性粒子2を含む塗料を調製することを含む。塗料は、中間層5の前駆体である。たとえば、黒鉛粒子1、絶縁性粒子2、バインダおよび溶媒が混合されることにより、塗料が調製され得る。混合操作には、一般的な攪拌機が使用され得る。黒鉛粒子1等の詳細は前述のとおりである。

【0077】

溶媒は、バインダの種類に応じて適宜選択される。たとえば、バインダがPVdFの場合は、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）が溶媒として使用され得る。

【0078】

溶媒量により、塗料の粘度が調整され得る。塗料の粘度は、たとえば10～3000 mPa・sとされてもよいし、15～1000 mPa・sとされてもよい。これにより、黒鉛粒子1が磁場配向しやすくなり、所望のXRD強度比が実現されることが期待される。塗料の粘度は、「JIS R 1652：セラミックスラリーの回転粘度計による粘度測定方法」に準拠した方法により測定され得る。測定温度は、25とされ得る。粘度計としては、B型粘度計が使用され得る。

40

【0079】

(b)塗膜の形成

正極10を製造することは、塗料を正極集電体11の表面に塗布することにより、塗膜を形成することを含む。塗布方式は、たとえば、マイクログラビア方式であってもよい。マイクログラビア方式は、低粘度塗料の塗布に適する。塗膜は、たとえば、1～10 μmの厚さを有するように形成され得る。

50

【0080】

(c) 磁場配向

図10は、磁場配向および乾燥を説明するための断面概念図である。正極10を製造することは、塗膜4が乾燥する前に、塗膜4の厚さ方向に磁場を印加することにより、黒鉛粒子1を配向させることを含む。

【0081】

たとえば、磁場が印加された空間(磁場空間300)に、塗膜4が通される。これにより、塗膜4に磁場が印加され得る。本実施形態では、塗膜4の厚さ方向(中間層5の厚さ方向となるべき方向)に磁場が印加される。これによりペーサル面が塗膜4の厚さ方向に沿うように黒鉛粒子1が配向し得る。磁場空間300は、たとえば、所定の磁場発生装置により形成され得る。

10

【0082】

黒鉛粒子1の配向状態(中間層5におけるXRD強度比)は、磁束密度および印加時間により調整され得る。磁束密度は、100mT以上であってもよいし、500mT以上であってもよいし、750mT以上であってもよい。磁束密度は、たとえば、1000mT以下であってもよいし、800mT以下であってもよい。磁束密度は、たとえば、テスラメータにより測定され得る。たとえば、日本電磁測器社製の「TGX-1000」等または、これと同等品が使用され得る。

【0083】

印加時間は、たとえば、塗膜4が磁場空間300を通過する速度により調整され得る。たとえば、磁束密度が100mTであるとき、印加時間は5秒以上とされ得る。たとえば、磁束密度が500mTであるとき、印加時間は1秒以上とされ得る。印加時間は、たとえば、1分以下であってもよいし、30秒以下であってもよいし、10秒以下であってもよい。

20

【0084】

(d) 乾燥

正極10を製造することは、黒鉛粒子1を配向させた塗膜4を乾燥することにより、中間層5を形成することを含む。たとえば、乾燥炉400に塗膜4が通される。これにより塗膜4が乾燥され得る。乾燥方式は特に限定されるべきではない。塗膜4は、たとえば、熱風、赤外線、誘導加熱(IH)等により乾燥され得る。たとえば、赤外線等の無風方式とすることにより、XRD強度比が高くなる可能性もある。

30

【0085】

乾燥により、黒鉛粒子1が配向したまま、塗膜4が硬化し得る。これにより中間層5が形成される。本実施形態では、Out-of-Plane法による中間層5のXRD測定において、黒鉛結晶の002回折線の強度に対する、黒鉛結晶の110回折線の強度の比が、0.0011以上であるように、黒鉛粒子1が配向し得る。

【0086】

(e) 活物質層の形成

正極10を製造することは、中間層5の表面に正極活物質層12を形成することを含む。たとえば、正極活物質、導電材およびバインダが混合されることにより、塗料が調製される。正極活物質等の詳細は前述のとおりである。塗料が中間層5の表面に塗布され、乾燥されることにより、正極活物質層12が形成され得る。塗布方式は、たとえば、スロットダイ方式等でよい。以上より正極10が製造され得る。

40

【0087】

その後、正極活物質層12が所定の厚さを有するように圧延されてもよい。正極10は、電池100の仕様に合わせて、所定形状(たとえば帯状等)に裁断され得る。

【0088】

《(B) 負極の製造》

本実施形態の製造方法は、負極20を製造することを含む。前述のように、負極20も中間層5を含むように製造されてもよい。すなわち、負極20を製造することも、前述の

50

「(a)塗料の調製」～「(e)活物質層の形成」を含んでもよい。

【0089】

たとえば、負極活物質、バインダおよび溶媒が混合されることにより、塗料が調製される。負極活物質等の詳細は前述のとおりである。塗料が負極集電体21の表面に塗布され、乾燥されることにより、負極活物質層22が形成され得る。塗布方式は、たとえば、スロットダイ方式でよい。以上より負極20が製造され得る。

【0090】

その後、負極活物質層22が所定の厚さを有するように圧延されてもよい。負極20は、電池100の仕様に合わせて、所定形状(たとえば帯状等)に裁断され得る。

【0091】

《(C)電池の製造》

本実施形態の製造方法は、少なくとも正極10および負極20を含む電池100を製造することを含む。

【0092】

たとえば、まず正極10、セパレータ30、負極20およびセパレータ30がこの順序で積層され、さらにこれらが渦巻状に巻回されることにより、電極群50が製造され得る。巻回後、電極群50は扁平状に成形されてもよい。成形には、たとえば、平板プレス機等が使用され得る。

【0093】

ケース80が準備され得る。ケース80の詳細は前述のとおりである。ケース80に、電極群50が収納される。ケース80に電解液が注入される。電解液の詳細は前述のとおりである。ケース80が密閉される。以上より、電池100が製造され得る。

【実施例】

【0094】

以下、実施例が説明される。ただし、以下の例は、特許請求の範囲を限定するものではない。本明細書では、たとえば、「No.*1」のように、No.に「*」が付された試料が比較例である。「No.1」のように、No.に「*」が付されていない試料が実施例である。以下において、黒鉛粒子の長軸径等は、前述の方法により、中間層の断面SEM画像において測定された値である。

【0095】

<No.1>

《(A)正極の製造》

(a)塗料の調製

以下の材料が準備された。

黒鉛粒子：鱗片状黒鉛(長軸径：5 μ m、アスペクト比：2)

絶縁性粒子：アルミナ

バインダ：PVdF

溶媒：NMP

【0096】

黒鉛粒子、絶縁性粒子、バインダおよび溶媒が混合されることにより、中間層用の塗料が調製された。塗料の固形分組成は、質量比で「黒鉛粒子：絶縁性粒子：バインダ=5：93：2」とされた。すなわち絶縁性粒子は、黒鉛粒子よりも高い質量比率を有する。塗料の粘度は、200mP・sであった。

【0097】

(b)塗膜の形成

正極集電体として、帯状のAl箔が準備された。Al箔は、20 μ mの厚さを有する。Al箔は、130mmの幅寸法(図2のX軸方向の寸法)を有する。マイクログラビア方式により、中間層用の塗料が正極集電体の表面に塗布された。これにより4 μ mの厚さを有する塗膜が形成された。塗膜は、110mmの幅寸法を有するように形成された。

【0098】

10

20

30

40

50

(c) 磁場配向

乾燥前の塗膜が磁場空間に通された。すなわち塗膜が乾燥する前に、塗膜の厚さ方向に磁場が印加された。これにより黒鉛粒子が配向したと考えられる。磁場の磁束密度は500 mTとされた。印加時間は5秒とされた。ここでの磁束密度は、日本電磁測器社製の「T G X - 1 0 0 0」により測定された値である。

【0099】

(d) 乾燥

塗膜が乾燥炉に通された。すなわち、黒鉛粒子が配向した塗膜が乾燥された。これにより中間層が形成された。

【0100】

(e) 活物質層の形成

以下の材料が準備された。

正極活物質：LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂粒子

導電材：アセチレンブラック（粉状品）

バインダ：PVdF

溶媒：NMP

【0101】

正極活物質、導電材、バインダおよび溶媒が混合されることにより、正極活物質層用の塗料が調製された。塗料の固形分組成は、質量比で「正極活物質：導電材：バインダ = 90 : 8 : 2」とされた。正極活物質層用の塗料が中間層の表面に塗布され、乾燥された。これにより、中間層の表面に正極活物質層が形成された。正極活物質層は、30 mg / cm²の目付量（単位面積あたりの質量）を有するように形成された。

【0102】

以上の操作が正極集電体の裏面に対して、もう一度実行されることにより、正極集電体の両面（表裏両面）に、中間層および正極活物質層が形成された。正極活物質層が圧延された。以上より、正極が製造された。この正極の幅方向の端部では、20 mmに亘って正極集電体が正極活物質層から露出している。

【0103】

《(B) 負極の製造》

以下の材料が準備された。

負極活物質：天然黒鉛

バインダ：CMC、SBR

溶媒：水（イオン交換水）

負極集電体：帯状のCu箔（厚さ：10 μm、幅寸法：135 mm）

【0104】

負極活物質、バインダおよび溶媒が混合されることにより、負極活物質層用の塗料が調製された。塗料の固形分組成は、質量比で「負極活物質：CMC：SBR = 98 : 1 : 1」とされた。負極活物質用の塗料が、負極集電体の表面（表裏両面）に塗布され、乾燥された。これにより、負極活物質層が形成された。負極活物質層は、15 mg / cm²の目付量を有し、かつ115 mmの幅寸法を有するように形成された。負極活物質層が圧延された。以上より負極が製造された。この負極の幅方向の端部では、20 mmに亘って負極集電体が負極活物質層から露出している。

【0105】

《(C) 電池の製造》

帯状のセパレータが準備された。セパレータはPE製の多孔質膜である。セパレータは、20 μmの厚さを有し、かつ120 mmの幅寸法を有する。セパレータの表面に、4 μmの厚さを有する耐熱層が形成された。耐熱層は、アルミナ（耐熱材料）およびエチレン-アクリル酸エステル共重合体（バインダ）を含む。

【0106】

正極、セパレータ、負極およびセパレータがこの順序で積層され、さらにこれらが渦巻

10

20

30

40

50

状に巻回された。これにより電極群が製造された。Al合金製のケースが準備された。ケースは、75mmの高さ寸法、160mmの幅寸法、15mmの奥行寸法を有する。ケース肉厚は1mmである。ケースに電極群が収納された。

【0107】

以下の成分を含む電解液が準備された。

溶媒：[EC：EMC：DEC = 3：5：2]

Li塩：LiPF₆ (1mol/l)

【0108】

電解液がケースに注入された。ケースが密閉された。以上より非水系電池が製造された。この非水系電池は、角形リチウムイオン二次電池である。非水系電池は、5Ahの定格容量を有するように設計されている。

10

【0109】

<No. 2 ~ 4>

下記表1に示される長軸径を有する黒鉛粒子が中間層に使用されることを除いては、No. 1と同様に、電池が製造された。

【0110】

<No. 5、6>

下記表1に示されるように、磁場配向時の磁束密度が変更されることを除いては、No. 1と同様に、電池が製造された。

【0111】

<No. 7 ~ 9>

下記表1に示されるアスペクト比を有する黒鉛粒子が中間層に使用されることを除いては、No. 1と同様に電池が製造された。

20

【0112】

<No. 10、11>

下記表1に示されるように、中間層の厚さに対する、黒鉛粒子の長軸径の比が変更されることを除いては、No. 1と同様に、電池が製造された。

【0113】

<No. 12、13>

下記表1に示されるように、磁場配向時の磁場の印加時間が変更されることを除いては、No. 1と同様に、電池が製造された。

30

【0114】

<No. *1>

中間層が形成されないことを除いては、No. 1と同様に、電池が製造された。

【0115】

<No. *2>

下記表1に示される長軸径を有する黒鉛粒子が中間層に使用されることを除いては、No. 1と同様に、電池が製造された。

【0116】

<No. *3>

磁場配向が実施されないことを除いては、No. 1と同様に、電池が製造された。

40

【0117】

<No. *4>

黒鉛粒子に代えてアセチレンブラック（粉状品）が使用されることを除いては、No. 1と同様に、電池が製造された。

【0118】

<No. *5、*6>

下記表1に示されるように、磁場配向の条件が変更されることを除いては、No. 1と同様に、電池が製造された。

【0119】

50

< N o . * 7 >

以下の材料が準備された。

正極活物質：LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂粒子

導電材：鱗片状黒鉛（長軸径：5 μm、アスペクト比：2）

バインダ：PVdF

溶媒：NMP

【0120】

正極活物質、導電材、バインダおよび溶媒が混合されることにより、正極活物質層用の塗料が調製された。塗料の固形分組成は、質量比で「正極活物質：導電材：バインダ = 90：8：2」とされた。正極活物質層用の塗料が正極集電体の表面に直接塗布された。塗膜の厚さ方向に磁場が印加された。これにより導電材（黒鉛粒子）が配向したと考えられる。その後、塗膜が乾燥されることにより、正極活物質層が形成された。これら以外は、No. 1と同様に、電池が製造された。

10

【0121】

No. * 7は、中間層が形成されず、活物質層において黒鉛粒子が配向された試料である。

【0122】

< 評価 >

1. XRD強度比

正極から正極活物質層が剥離された。これにより中間層が露出した。Out-of-Plane法により、中間層および正極集電体（一体物）のXRD測定が実施された。黒鉛結晶の110回折線の強度が、黒鉛結晶の002回折線の強度で除されることにより、XRD強度比が算出された。結果は下記表1に示されている。下記表1中、No. * 4では、黒鉛結晶の回折パターンが得られなかった。No. * 7のXRD強度比は、正極活物質層のXRD強度比である。

20

【0123】

2. 電気抵抗（面内方向）

正極から正極活物質層が剥離された。これにより中間層が露出した。中間層にセロハンテープが貼り付けられた。セロハンテープと共に中間層が剥離された。中間層とセロハンテープとの一体物が、10cm×1cmの平面寸法を有するように切り出された。これにより帯状サンプルが得られた。帯状サンプルの長手方向の一端と、他端との間の交流抵抗（1kHz）が測定された。結果は下記表1に示されている。

30

【0124】

3. 電気抵抗（厚さ方向）

正極から正極活物質層が剥離された。これにより中間層が露出した。中間層および正極集電体の一体物が、2cm×2cmの平面寸法を有するように切り出された。これにより、矩形サンプルが得られた。同様に矩形サンプルがもう1枚準備された。2枚の矩形サンプルが、それぞれの中間層同士が対向しかつ接触するように積層された。2つの正極集電体間の交流抵抗（1kHz）が測定された。結果は下記表1に示されている。

40

【0125】

4. 電池容量

25 環境において、定電流方式充電（電流 = 5 A）により、電池が4.2Vまで充電された。5分間の休止を挟んで、定電流方式放電（電流 = 5 A）により、電池が3.0Vまで放電された。さらに5分間の休止を挟んで、以下の定電流 - 定電圧方式充電（CCCV充電）と、定電流 - 定電圧方式放電（CCCV放電）とにより、初期の放電容量が測定された。

【0126】

CCCV充電：定電流時の電流 = 5 A、定電圧時の電圧 = 4.1 V、カット電流 = 50 mA

CCCV放電：定電流時の電流 = 5 A、定電圧時の電圧 = 3.0 V、カット電流 = 50

50

m A

【 0 1 2 7 】

結果は、下記表 1 の「電池容量」の欄に示されている。No. * 2 では、電池容量が設計値に満たなかったため、後述の釘刺し試験は実施されなかった。

【 0 1 2 8 】

5 . 釘刺し試験

3 mm の胴部径を有する釘（先端部 $R = 1 \text{ mm}$ ）が準備された。電池が満充電にされた。1 mm / s の速度で、釘刺し試験が実施された。釘が刺されてから、1 秒後の電圧降下量が測定された。結果は下記表 1 に示されている。電圧降下量が小さい程、短絡電流の抑制効果が大きいことを示している。

【 0 1 2 9 】

【 表 1 】

表 1 試料一覧

No.	正極										評価		電池容量 Ah	
	中間層					活物質層					XRD 強度比	電気抵抗		
	厚さ μm	絶縁性 粒子	導電材	長軸径 μm	7 \times 外 比	長軸径 /厚さ	導電材					面内 方向		厚さ 方向
							磁束密度 mT	印加時間 秒	磁束密度 mT	印加時間 秒	面内 方向			
1	5	アルミ	黒鉛粒子	7	2	1.4	AB(粉状品)	500	5	0.0024	8500	10	0.2	5
2	5	アルミ	黒鉛粒子	5	2	1.0	AB(粉状品)	500	5	0.0029	9000	11	0.18	5
3	5	アルミ	黒鉛粒子	10	2	2.0	AB(粉状品)	500	5	0.0018	7000	9	0.24	5
4	5	アルミ	黒鉛粒子	20	2	4.0	AB(粉状品)	500	5	0.0012	5000	5	0.29	5
5	5	アルミ	黒鉛粒子	7	2	1.4	AB(粉状品)	100	5	0.0011	5000	5	0.3	5
6	5	アルミ	黒鉛粒子	7	2	1.4	AB(粉状品)	800	5	0.0035	10000	13	0.16	5
7	5	アルミ	黒鉛粒子	7	1	1.4	AB(粉状品)	500	5	0.0018	7000	10	0.22	5
8	5	アルミ	黒鉛粒子	7	4	1.4	AB(粉状品)	500	5	0.0029	9500	10	0.19	5
9	5	アルミ	黒鉛粒子	7	7	1.4	AB(粉状品)	500	5	0.0034	11000	10	0.15	5
10	3	アルミ	黒鉛粒子	5	2	1.7	AB(粉状品)	500	5	0.0024	8500	8	0.2	5
11	1	アルミ	黒鉛粒子	1.5	2	1.5	AB(粉状品)	500	5	0.0024	8500	5	0.2	5
12	5	アルミ	黒鉛粒子	7	2	1.4	AB(粉状品)	500	1	0.0013	5000	7	0.3	5
13	5	アルミ	黒鉛粒子	7	2	1.4	AB(粉状品)	500	10	0.0025	8700	11	0.19	5
*1	-	-	-	-	-	-	AB(粉状品)	-	-	-	10	15	1	5
*2	5	アルミ	黒鉛粒子	3	2	0.6	AB(粉状品)	500	5	0.0024	10000	700	-	3.2
*3	5	アルミ	黒鉛粒子	7	2	1.4	AB(粉状品)	-	-	0.0002	350	10	0.55	5
*4	5	アルミ	AB(粉状品)	-	-	-	AB(粉状品)	500	5	-	250	10	0.6	5
*5	5	アルミ	黒鉛粒子	7	2	1.4	AB(粉状品)	50	5	0.0008	500	10	0.5	5
*6	5	アルミ	黒鉛粒子	7	2	1.4	AB(粉状品)	500	0.5	0.0005	500	10	0.55	5
*7	-	-	-	-	-	-	黒鉛粒子	500	5	0.0024	10	15	1	5

【 0 1 3 0 】

< 結果 >

中間層を有する No. 1 ~ 13 は、中間層を有しない No. *1 に比して、電圧降下量が少ない（すなわち短絡電流が抑制されている）。中間層により正極集電体の露出が抑制され、なおかつ中間層の面内方向に流れる電流が小さいためと考えられる。

10

20

30

40

50

【0131】

No. * 2 は、電池容量が不十分である。黒鉛粒子の長軸径が、中間層の厚さよりも小さいため、正極活物質層と正極集電体との間の導通が不十分になっていると考えられる。

【0132】

No. * 3 では、黒鉛粒子の磁場配向が実施されていない。そのため中間層の面内方向の電気抵抗が低い。その結果、短絡電流の抑制が不十分になっていると考えられる。

【0133】

No. * 4 は、短絡電流の抑制が不十分である。アセチレンブラック（カーボンブラック）では、中間層に電気抵抗の異方性を付与できないと考えられる。

【0134】

No. * 5、No. * 6 は、短絡電流の抑制が不十分である。No. * 5、No. * 6 では、XRD強度比が0.0011未満である。すなわち黒鉛粒子が十分に配向していない。そのため、中間層の面内方向に電流が流れ、短絡電流の抑制が不十分になっていると考えられる。

【0135】

No. * 7 は、短絡電流の抑制が不十分である。正極活物質層において黒鉛粒子を配向させても、正極活物質層と正極集電体との界面において、面内方向に流れる電流を抑制できないためと考えられる。

【0136】

No. 1、7～9の結果より、黒鉛粒子のアスペクト比が2以上であることにより、短絡電流の抑制効果が大きくなる傾向が認められる。

【0137】

No. 1～5の結果より、黒鉛粒子が、中間層の厚さの2倍以下の長軸径を有することにより、短絡電流の抑制効果が大きくなる傾向が認められる。

【0138】

No. 1～13の結果より、XRD強度比が0.0018以上であることにより、短絡電流の抑制効果が大きくなる傾向が認められる。

【0139】

No. 1～13の結果より、XRD強度比が0.0029以上であることにより、短絡電流の抑制効果が大きくなる傾向が認められる。

【0140】

No. 1、10および11では、中間層の厚さが異なっても、電圧降下量は略一定であった。No. 1、10および11では、黒鉛粒子の配向状態、および面内方向の電気抵抗が略同じであるためと考えられる。

【0141】

上記の実施形態および実施例はすべての点で例示であって、制限的なものではない。特許請求の範囲によって確定される技術的範囲は、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含む。

【符号の説明】

【0142】

1 黒鉛粒子、2 絶縁性粒子、4 塗膜、5、205 中間層、10 正極、11 正極集電体、12 正極活物質層、20 負極、21 負極集電体、22 負極活物質層、30 セパレータ、50 電極群、80 ケース、81 端子、100 電池（非水系電池）、200 釘、201 カーボンブラック、300 磁場空間、400 乾燥炉。

10

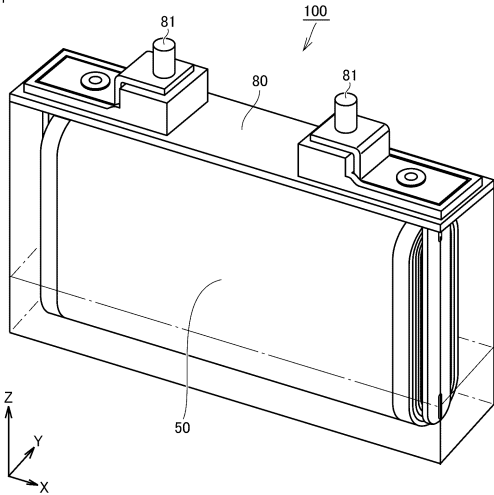
20

30

40

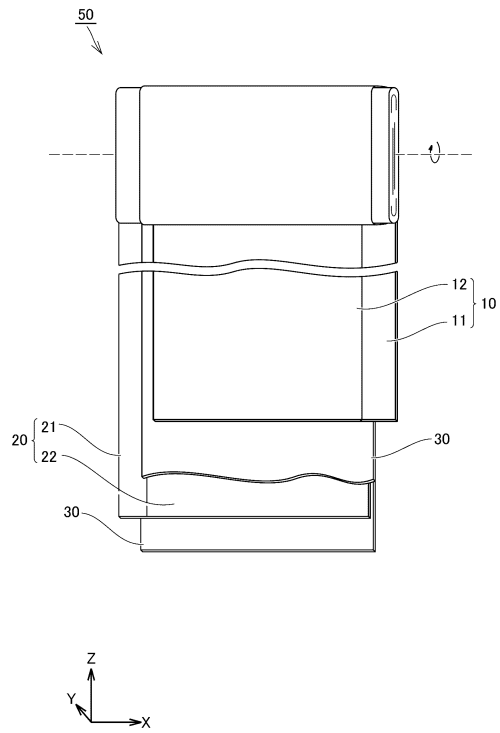
【 図 1 】

図1



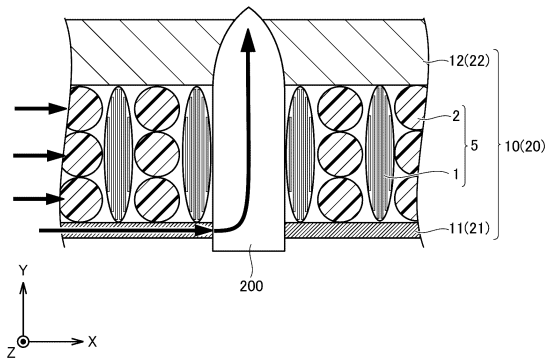
【 図 2 】

図2



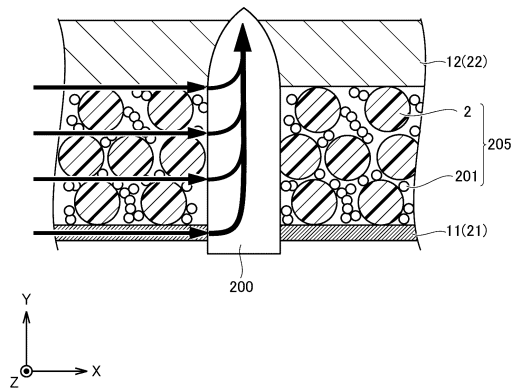
【 図 3 】

図3



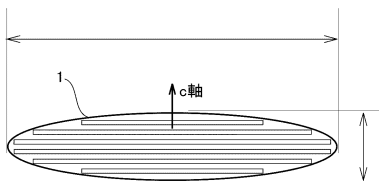
【 図 5 】

図5



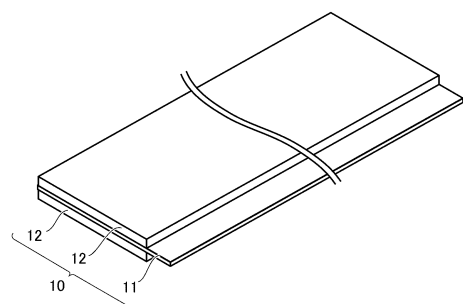
【 図 4 】

図4



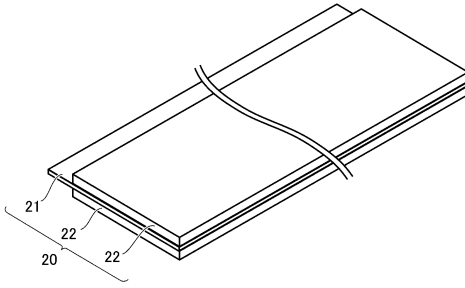
【 図 6 】

図6



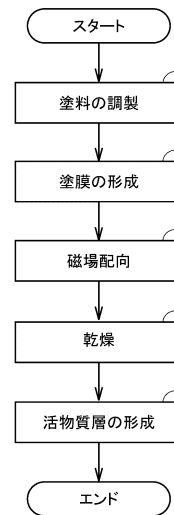
【図7】

図7



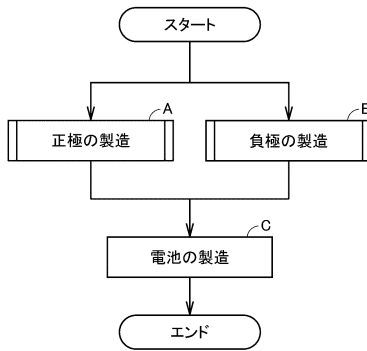
【図9】

図9



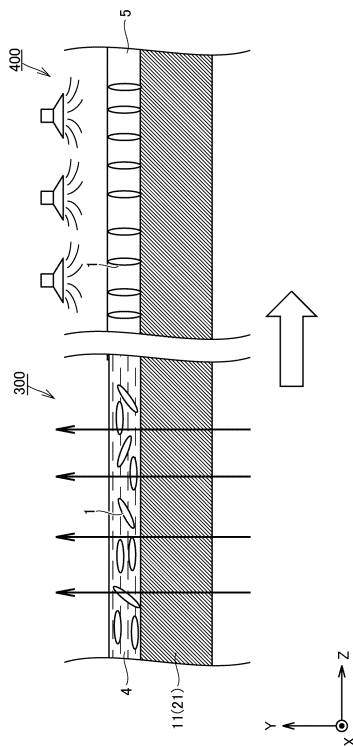
【図8】

図8



【図10】

図10



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 6/16 (2006.01) H 0 1 M 6/16 C

(72)発明者 島村 治成
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 福井 晃三

(56)参考文献 特開2016-018725(JP,A)
特開2010-146726(JP,A)
特開2015-038876(JP,A)
特開2013-201133(JP,A)
国際公開第2013/088540(WO,A1)
特開2014-086258(JP,A)
特開2016-081757(JP,A)
特開2003-197182(JP,A)
国際公開第2013/067280(WO,A1)
特開2013-143304(JP,A)
中国特許出願公開第102306750(CN,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 4 / 6 6
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 M 6 / 1 6