

(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
2016 年 7 月 28 日(28.07.2016)

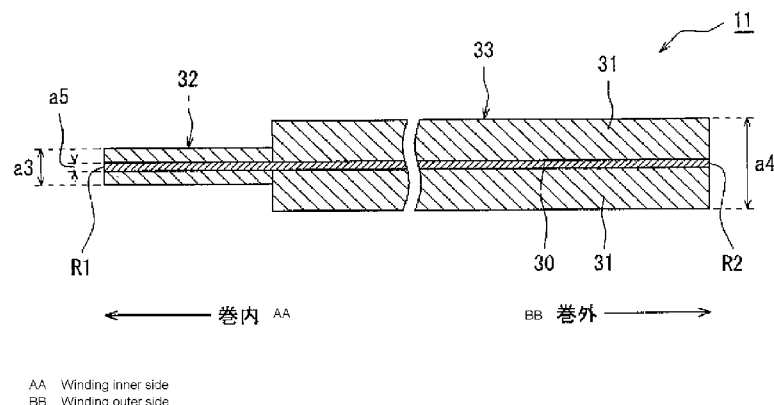


(10) 国際公開番号
WO 2016/116971 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0587* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/004916
- (22) 国際出願日: 2015 年 9 月 29 日(29.09.2015)
- (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 2015-008551 2015 年 1 月 20 日(20.01.2015) JP
- (71) 出願人: 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 0 0 6 番地 Osaka (JP). 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 川田 浩史(KAWADA, Hiroshi). 斉藤 元治(SAITO, Motoharu). 保手浜 健一(HOTEHAMA, Kenichi). 青木 良憲(AOKI, Yoshinori).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE PLATE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極板及び非水電解質二次電池



(57) Abstract: A positive plate (11) is provided with a current collector (30), and a composite layer (31) formed on the current collector (30). The composite layer (31) has a thin section (32) formed as a winding inner-side half portion of the current collector (30), said thin section having a thickness less than 200 μm , and a thick section (33) having a thickness larger than that of the thin section (32), and the yield loop height H of the thick section (33) in stiffness test is $6\text{mm} < H < 15\text{mm}$.

(57) 要約: 正極板 (11) は、集電体 (30) と、集電体 (30) 上に形成された合材層 (31) とを備える。合材層 (31) は、集電体 (30) の巻内側半部に形成された厚みが $200\text{ }\mu\text{m}$ 未満の薄肉部 (32) と、薄肉部 (32) よりも厚みが大きな厚肉部 (33) とを有し、厚肉部 (33) のスティフネス試験における降伏ループ高さ H が $6\text{mm} < H < 15\text{mm}$ である。



WO 2016/116971 A1

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用正極板及び非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池用正極板及び非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1は、集電体上に塗布形成される合材層の巻回方向の両端部が端部になるほど薄肉となるように塗布形成された非水電解質二次電池用電極板を開示している。特許文献1には、かかる構造を適用することにより、極板の巻回時において極板の曲率が大きくなることで発生する応力集中を低減でき、極板の破断を抑制することが可能になる、と記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-134916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、高容量化に伴い合材層の厚みを増加させると、極板が伸び難くなるため、特に巻内側において極板が破断し易くなる。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極板は、集電体と、集電体上に形成された合材層とを備えた巻回型の非水電解質二次電池用正極板であって、合材層は、集電体の巻内側半部に形成された厚みが $200\mu\text{m}$ 未満の薄肉部と、当該薄肉部よりも厚みが大きな厚肉部とを有し、当該厚肉部のスティフネス試験における降伏ループ高さ H が $6\text{mm} < H < 15\text{mm}$ であることを特徴とする。

[0006] 本開示の一態様である非水電解質二次電池は、上記正極板と、負極板と、非水電解質とを備えることを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極板によれば、合材層を厚く形成した場合であっても、極板の巻回時における破断を十分に抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。

[図2]実施形態の一例である非水電解質二次電池用正極板の断面図である。

[図3]実施形態の一例である非水電解質二次電池用正極板の厚肉部のスティフネス試験の結果を比較例の正極板の場合と比較して示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] [本開示の基礎となった知見]

非水電解質二次電池では、正極合材層の厚みを増加させて、さらなる高容量化を実現することが求められている。しかし、高容量化のために合材層の厚みを増加させると、上述のように極板が伸び難くなるため、特に巻内側において極板が破断し易くなるという課題がある。さらに、本発明者らは、合材層を厚く形成した場合に、極板の破断に加えて、合材層の割れ、剥がれが発生し易くなることをつきとめた。特に合材層の厚みを $200\mu\text{m}$ 以上とした場合、例えば合材層の厚みが集電体の片面で $100\mu\text{m}$ 以上、両面の合計で $200\mu\text{m}$ 以上とした場合は、特許文献1に開示された技術を用いても、極板の巻回時における合材層の割れ、剥がれを十分に抑制できないことが判明した。かかる合材層の割れ、剥がれが発生する一因としては、合材層の厚肉化に伴う結着材成分のマイグレーション等の影響で極板が硬くなることが考えられる。

[0010] 本発明者らは、上述の知見に基づいて鋭意検討した結果、本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極板（以下、単に「正極板」という）を創造するに至った。本開示の一態様である正極板によれば、合材層の厚みが 20

0 μ m以上である厚肉部を有するにも関わらず、極板の巻回時における極板の切れ、合材層の割れ、剥がれ等の発生を十分に抑制することができる。本開示の一態様である正極板では、薄肉部を設けたことにより巻内側における極板の破断が抑制され则认为られる。そして、厚肉部のスティフネス試験における降伏ループ高さHを6 mm<H<15 mmの範囲に調整し、早い段階での降伏現象を示す極板設計とすることで、巻回時における応力集中を緩和することができ、これにより合材層の割れ、剥がれが抑制され则认为られる。したがって、本開示によれば、従来技術では巻回することが困難であった厚肉の合材層を有する正極板を巻回して利用することができる。

[0011] 以下、実施形態の一例について詳細に説明する。

[0012] 実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。具体的な寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0013] 図1は、実施形態の一例である正極板11が適用された非水電解質二次電池10の断面図である。図2は、正極板11の断面図である。正極板11は、集電体30と、集電体30上に形成された合材層31とを備えた巻回型の電極である。正極板11は、負極12及びセパレータ13と共に電極体14を構成する。電極体14は、正極板11及び負極12がセパレータ13を介して渦巻状に巻回されてなる。非水電解質二次電池10は、巻回型の電極体14と、非水電解質とが電池ケースに收容された構造を有する。電池ケースとしては、円筒形、角形等の金属製ケース、樹脂シートをラミネートして形成された樹脂製ケース（ラミネート型電池）などが例示できる。図1に示す例では、有底円筒形状のケース本体15と封口体16とにより電池ケースが構成されている。

[0014] 図1に示すように、非水電解質二次電池10は、電極体14の上下にそれぞれ配置された絶縁板17、18を備える。図1に示す例では、正極板11に取り付けられた正極リード19が絶縁板17の貫通孔を通して封口体16側に延び、負極12に取り付けられた負極リード20が絶縁板18の外側を

通ってケース本体 15 の底部側に延びている。例えば、正極リード 19 は封口体 16 の底板であるフィルタ 22 の下面に溶接等で接続され、フィルタ 22 と電氣的に接続された封口体 16 の天板であるキャップ 26 が正極端子となる。負極リード 20 はケース本体 15 の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体 15 が負極端子となる。本実施形態では、封口体 16 に電流遮断機構（C I D）及びガス排出機構（安全弁）が設けられている。なお、ケース本体 15 の底部にも、ガス排出弁（図示せず）を設けることが好適である。

[0015] ケース本体 15 は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体 15 と封口体 16 との間にはガスケット 27 が設けられ、電池ケース内部の密閉性が確保される。ケース本体 15 は、例えば側面部を外側からプレスして形成された、封口体 16 を支持する張り出し部 21 を有することが好適である。張り出し部 21 は、ケース本体 15 の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体 16 を支持する。

[0016] 封口体 16 は、フィルタ開口部 22 a が形成されたフィルタ 22 と、フィルタ 22 上に配置された弁体とを有する。弁体は、フィルタ 22 のフィルタ開口部 22 a を塞いでおり、内部短絡等による発熱で電池の内圧が上昇した場合に破断する。本実施形態では、弁体として下弁体 23 及び上弁体 25 が設けられており、下弁体 23 と上弁体 25 の間に配置される絶縁部材 24、及びキャップ開口部 26 a を有するキャップ 26 がさらに設けられている。封口体 16 を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材 24 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。具体的には、フィルタ 22 と下弁体 23 が各々の周縁部で互いに接合され、上弁体 25 とキャップ 26 も各々の周縁部で互いに接合されている。下弁体 23 と上弁体 25 は、各々の中央部で互いに接続され、各周縁部の間には絶縁部材 24 が介在している。なお、内部短絡等による発熱で内圧が上昇すると、例えば下弁体 23 が薄肉部で破断し、これにより上弁体 25 がキャップ 26 側に膨れて下弁体 23 から離れることにより両者の電氣的接続が遮断される。

[0017] [正極板]

図2に示すように、正極板11は、集電体30（正極集電体）上に形成された合材層31（正極合材層）を備え、上記のように負極12及びセパレータ13と共に渦巻状に巻回されて電極体14を構成する。図2は、巻回前の正極板11を示しており、紙面左側が電極体14の巻内側（中心側）となる。集電体30には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。好適な集電体30は、アルミニウム又はアルミニウム合金を主成分とする金属の箔である。集電体30の厚みa5は、例えば $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ である。

[0018] 合材層31は、正極活物質に加えて、例えば導電材及び結着材を含む。合材層31は、集電体30の両面に形成されることが好適であり、詳しくは後述するように、高容量化の観点からできるだけ厚く形成される。正極板11は、例えば集電体30上に正極活物質、導電材、及び結着材等を含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して合材層31を集電体30の両面に形成することにより作製できる。

[0019] 合材層31に含まれる正極活物質としては、Co、Mn、Ni等の遷移金属元素を含有するリチウム遷移金属酸化物が例示できる。リチウム遷移金属酸化物は、例えば Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ （M；Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bのうち少なくとも1種、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$ ）である。これらは、1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。好適なリチウム遷移金属酸化物は、放電状態又は未反応状態において、例えば一般式 $\text{Li}_a\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ （ $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq x < 0.2$ 、 $0.8 \leq y < 1.0$ 、 $0 < x + y < 1$ 、MはMn、Alから選択される少なくとも1種を含む金属元素）で表されるNi-Co-Mn系、Ni-Co-Al系の複合酸化物である。

[0020] 合材層31に含まれる導電材は、正極合材層の電気伝導性を高めるために

用いられる。導電材の例としては、カーボンブラック（CB）、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] 合材層31に含まれる結着材は、正極活物質及び導電材間の良好な接触状態を維持し、且つ正極集電体表面に対する正極活物質等の結着性を高めるために用いられる。結着材の例としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩（CMC-Na、CMC-K、CMC-NH₄等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリエチレンオキシド（PEO）等が併用されてもよい。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0022] 合材層31は、集電体30の巻内側半部に形成された薄肉部32と、薄肉部32よりも厚みが大きな厚肉部33とを有する。ここで「巻内側半部」とは、集電体30の巻回方向中央部よりも巻内側端部R1側に位置する部分である（巻外側半部は、集電体30の巻回方向中央部よりも巻外側端部R2側に位置する部分である）。薄肉部32の厚みa1は200μm未満であり、薄肉部32は正極板11の巻回時における破断を抑制する役割を果たす。なお、合材層31は集電体30の両面に形成されるため、薄肉部32の厚みa1は、集電体30の両面における厚みの合計で200μm未満である。集電体30の両側に形成される各薄肉部32は、互いに略同一の厚みを有することが好適である。

[0023] 薄肉部32の厚みa1は、薄肉部32における正極板11の厚みa3から集電体30の厚みa5を差し引いて求めることができ、好ましくは100μm以上180μm以下、より好ましくは110μm以上170μm以下である。薄肉部32の厚みa1は、集電体30の片側で、好ましくは50μm以

上 $90\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $55\ \mu\text{m}$ 以上 $85\ \mu\text{m}$ 以下である。詳しくは後述するように、厚肉部 33 の厚み a_2 は $200\ \mu\text{m}$ 以上であり、且つ厚肉部 33 のスティフネス試験における降伏ループ高さ H は $6\ \text{mm} < H < 15\ \text{mm}$ である。かかる厚肉部 33 を設けることにより、巻回時における合材層 31 の割れ、剥がれ等を抑制しながら、高容量化を図ることができる。なお、厚肉部 33 の厚み a_2 は、厚肉部 33 における正極板 11 の厚み a_4 から集電体 30 の厚み a_5 を差し引いて求めることができる。

[0024] 薄肉部 32 は、集電体 30 の巻内側半部のみに形成されることが好ましく、巻内側端部 R1 の近傍のみ、具体的には巻内側端部 R1 から集電体 30 の巻回方向長さ（以下、単に「長さ」という）の 20% 未満の範囲のみに形成されることがより好ましい。巻内側における正極板 11 の破断を抑制しながら高容量化を効率良く図るためには、巻内側端部 R1 から集電体 30 の長さの 5% ~ 20% の範囲に薄肉部 32 を形成することが特に好ましい。換言すると、厚肉部 33 は、集電体 30 の巻外側端部 R2 から巻内側半部に亘って形成され、より好ましくは巻外側端部 R2 から集電体 30 の長さの 80% 以上の範囲に、特に好ましくは巻外側端部 R2 から集電体 30 の長さの 80% ~ 95% の範囲に形成される。

[0025] 厚肉部 33 の厚み a_2 に対する薄肉部 32 の厚み a_1 の比率 (a_1 / a_2) は、1 未満であり、好ましくは $0.4 < (a_1 / a_2) < 0.8$ 、より好ましくは $0.4 < (a_1 / a_2) < 0.7$ 、特に好ましくは $0.45 < (a_1 / a_2) < 0.65$ である。比率 (a_1 / a_2) が当該範囲内であれば、効率良く極板の破断を抑制することができる。図 2 に示す例では、薄肉部 32 と厚肉部 33 の境界位置で合材層 31 の厚みが急峻に変化し、当該境界位置に段差が形成されているが、例えば厚肉部 33 に近づくほど薄肉部 32 の厚みを増加させて当該境界位置における厚みの変化を緩やかにしてもよい。

[0026] 厚肉部 33 の厚み a_2 は、集電体 30 の両面における厚みの合計で $200\ \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $220\ \mu\text{m}$ 以上 $320\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $230\ \mu\text{m}$ 以上 $310\ \mu\text{m}$ 以下である。集電体 30 の両側に形成される各

厚肉部 33 は、互いに略同一の厚みを有することが好適である。ゆえに、厚肉部 33 の厚み a_2 は、集電体 30 の片側で、好ましくは $110\ \mu\text{m}$ 以上 $160\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $115\ \mu\text{m}$ 以上 $155\ \mu\text{m}$ 以下である。また、厚み a_2 は、例えば巻回方向に沿って略同一である。

[0027] 図 3 は、正極板 11 のスティフネス試験の結果（実線）を示す図であり、後述する比較例 1 の正極板の試験結果を破線で示している。正極板 11 は、厚肉部 33 のスティフネス試験における降伏ループ高さ H が $6\ \text{mm} < H < 15\ \text{mm}$ である。図 3 に示す例では、降伏ループ高さ H が $5\ \text{mm} \sim 10\ \text{mm}$ の範囲内にある。一方、比較例 1 の正極板は、降伏ループ高さ H が $5\ \text{mm}$ 未満（ $2.6\ \text{mm}$ ）である。

[0028] スティフネス試験とは、筒状に丸めた正極板（厚肉部が形成された部分）の外周面を所定の速度で押圧する試験である。具体的な試験手順は下記の通りである。

（1）正極板 11 の厚肉部 33 が形成された部分を $8\ \text{cm}$ の長さに切断して試験用極板片を作製し、この両端を突き合わせて直径 $2.55\ \text{cm}$ の筒状体とする。

（2）上下方向に移動する上板と、固定具を有する下板の間に上記試験用極板片の筒状体を配置し、当該筒状体の突き合わせ部分を下板の固定具を用いて固定する。

（3）上板を $100\ \text{mm}/\text{分}$ の速度で下方に移動させて上記筒状体の外周面を押圧する。このとき、上記筒状体に発生する応力を測定し、その応力が急峻に低下する変曲点を求める。この変曲点が確認された時点における上板の位置を計測する。当該変曲点が確認された時点における上板と下板の間隔が、厚肉部 33 のスティフネス試験における降伏ループ高さ H である。

[0029] 厚肉部 33 の降伏ループ高さ H は、 $6\ \text{mm} < H < 15\ \text{mm}$ であり、好ましくは $6\ \text{mm} < H < 12\ \text{mm}$ 、より好ましくは $6.5\ \text{mm} < H < 10\ \text{mm}$ 、特に好ましくは $7\ \text{mm} < H < 9.5\ \text{mm}$ である。正極板 11 は、厚肉部 33 が小さな荷重で降伏現象を示す極板設計であり、これにより、例えば合材層の

厚肉化に伴う結着材成分のマイグレーションが抑制され、電極体 14 の巻回時における合材層 31 の割れ、剥がれが抑制される。即ち、厚肉部の降伏ループ高さ H が 6 mm 未満の場合、例えば電極体の巻回時における合材層の割れ等が発生する。なお、厚肉部の降伏ループ高さ H が 15 mm を超える場合は、電極体の加工時、保管時等に降伏現象を生じさせてしまう可能性が高くなり、取り扱いが困難となるため好ましくない。

[0030] 厚肉部 33 の降伏ループ高さ H は、例えば厚肉部 33 を形成する際に、上記正極合材スラリーを塗布する工程、又は塗膜を乾燥させる工程を複数回繰り返すことにより、 $6\text{ mm} < H < 15\text{ mm}$ の範囲に調整することができる。例えば、集電体 30 の片側で $110\text{ }\mu\text{m} \sim 160\text{ }\mu\text{m}$ の厚肉部 33 を形成しようとする場合、正極合材スラリーの塗布、乾燥工程を 2 回～5 回繰り返すことで、降伏ループ高さ H が上記範囲内に調整された厚肉部 33 を形成することができる。

[0031] [負極板]

負極板 12 は、例えば金属箔等からなる負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合材層とで構成される。負極集電体には、銅などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合材層は、負極活物質の他に、結着材を含むことが好適である。負極は、例えば負極集電体上に負極活物質、結着材等を含む負極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して負極合材層を集電体の両面に形成することにより作製できる。負極集電体の厚みは、例えば $5\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ である。負極合材層の厚みは、負極集電体の両面における厚みの合計で、例えば $150\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

[0032] 負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、例えば天然黒鉛、人造黒鉛等の炭素材料、Si、Sn 等のリチウムと合金化する金属、又は Si、Sn 等の金属元素を含む合金、複合酸化物などを用いることができる。これらは、1 種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。例えば、負極活物質として、黒鉛と

、 SiO_x ($0.8 \leq x \leq 1.5$) で表されるケイ素酸化物との混合物を用いることができる。

[0033] 負極合材層に含まれる結着材としては、正極板の場合と同様にフッ素系樹脂、PAN、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等を用いることができる。水系溶媒を用いて負極合材スラリーを調製する場合は、スチレンーブタジエンゴム (SBR)、CMC又はその塩、ポリアクリル酸 (PAA) 又はその塩 (PAA-Na、PAA-K等、また部分中和型の塩であってもよい)、ポリビニルアルコール (PVA) 等を用いることが好ましい。

[0034] [セパレータ]

セパレータ13には、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータ13の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層セパレータであってもよく、セパレータ13の表面にアラミド系樹脂等が塗布されたものを用いてもよい。セパレータ13の厚みは、例えば $10\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ である。

[0035] セパレータ13と正極板11及び負極12の少なくとも一方との界面には、無機物のフィラーを含むフィラー層が形成されていてもよい。無機物のフィラーとしては、例えばチタン (Ti)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、マグネシウム (Mg) の少なくとも1種を含有する酸化物、リン酸化合物などが挙げられる。フィラー層は、例えば当該フィラーを含有するスラリーを正極板11、負極板12、又はセパレータ13の表面に塗布して形成することができる。

[0036] [非水電解質]

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水

電解質は、液体電解質（非水電解液）に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。

[0037] 上記エステル類の例としては、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等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0038] 上記エーテル類の例としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシ

メタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0039] 上記ハロゲン置換体としては、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル（FMP）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステル等を用いることが好ましい。

[0040] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ （ $1 < x < 6$ ， n は1又は2）、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ （ l, m は1以上の整数）等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、 LiPF_6 を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、非水溶媒1L当り0.8～1.8molとすることが好ましい。

実施例

[0041] 以下、実施例により本開示をさらに詳説するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0042] <実施例1>

[正極板の作製]

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物を100重量部と、アセチレンブラック（AB）を1重量部と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）を1重量部とを混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量加えて、正極合

材スラリーを調製した。

[0043] 次に、当該正極合材スラリーをアルミニウム箔からなる厚み $15\ \mu\text{m}$ の正極集電体の両面に塗布し、乾燥させることにより、正極集電体の両面に薄肉部及び厚肉部を有する正極合材層を形成した。薄肉部は、正極集電体の巻内側端部から集電体の巻回方向長さの 10% の部分のみに形成し、その他の部分には厚肉部を形成した。薄肉部及び厚肉部を有する正極合材層の具体的な形成方法は、下記の通りである。

(1) 薄肉部に相当する量の当該正極合材スラリーを当該正極集電体の両面に塗布し、乾燥させる。

(2) (1) で塗布した合材層の上に再度当該正極合材スラリーを塗布し、乾燥させることにより、厚肉部を形成する。この際、塗布パターンをつけることで巻内側端部に薄肉部が残るようにした。

[0044] これを所定の電極サイズに切り取り、ローラーを用いて圧延し、正極集電体の両面に正極合材層が形成された正極板を作製した。図3（実線）にスティフネス試験の結果を示す。

[0045] [負極板の作製]

負極活物質として粒子表面が炭素被覆された酸化ケイ素 (SiO) を4重量部、及び黒鉛粉末 (C) を96重量部と、カルボキシメチルセルロース (CMC) を1重量部と、スチレンーブタジエンゴム (SBR) を1重量部とを混合し、さらに水を適量加えて、負極合材スラリーを調製した。次に、当該負極合材スラリーを厚み $8\ \mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥させた。これを所定の電極サイズに切り取り、ローラーを用いて圧延し、負極集電体の両面に負極合材層が形成された負極板を作製した。負極合材層の厚みは、負極集電体の片面で約 $75\ \mu\text{m}$ 、両面の合計で約 $150\ \mu\text{m}$ であった。

[0046] [電極体の作製]

上記正極板及び上記負極板をポリエチレン製のセパレータ（厚み $15\ \mu\text{m}$ ）を介して渦巻き状に巻回することにより巻回型の電極体を作製した。

[0047] <実施例 2>

薄肉部におけるスラリーの塗布量を減らして薄肉部の厚み a_1 を $136\ \mu\text{m}$ としたこと以外は、実施例 1 と同様にして正極板及び電極体を作製した。

[0048] <実施例 3>

厚肉部におけるスラリーの塗布量を増やして厚肉部の厚み a_2 を $300\ \mu\text{m}$ としてスティフネス試験における降伏点ループ高さ H を $7.5\ \text{mm}$ に調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極及び電極体を作製した。

[0049] <比較例 1>

塗布及び乾燥工程を一回としてスラリーの塗布量を調整し、正極集電体の全長に亘って同じ厚み ($250\ \mu\text{m}$) で正極合材層を形成して、スティフネス試験における降伏点ループ高さ H を $2.6\ \text{mm}$ としたこと以外は、実施例 1 と同様にして正極及び電極体を作製した。図 3 (破線) にスティフネス試験の結果を示す。

[0050] <比較例 2>

塗布及び乾燥工程を二回として全長に亘って同じ厚みで正極合材層を形成し、スティフネス試験における降伏点ループ高さ H を $7.5\ \text{mm}$ に調整したこと以外は、比較例 1 と同様にして正極及び電極体を作製した。

[0051] <比較例 3>

厚肉部の塗布及び乾燥工程を一回としてスラリーの塗布量を調整し、薄肉部と厚肉部を形成して、スティフネス試験における降伏点ループ高さ H を $1.4\ \text{mm}$ としたこと以外は、実施例 3 と同様にして正極及び電極体を作製した。

[0052] 実施例 1～3 及び比較例 1～3 の各正極板及び各電極体について、下記の方法で、スティフネス試験による降伏ループ高さ H の測定、及び電極体 (正極板) の外観評価を行った。

[0053] [スティフネス試験]

(1) 正極板の厚肉部が形成された部分を $8\ \text{cm}$ の長さに切断して試験用極板片を作製し、この両端を突き合わせて直径 $2.55\ \text{cm}$ の筒状体とする。

(2) 上下方向に移動する上板と、固定具を有する下板の間に上記試験用極板片の筒状体を配置し、当該筒状体の突き合わせ部分を下板の固定具を用いて固定する。

(3) 上板を 100 mm/分の速度で下方に移動させて上記筒状体の外周面を押圧する。このとき、上記筒状体に発生する応力を測定し、その応力が急峻に低下する変曲点を求める。この変曲点が確認された時点における上板の位置を計測する。当該変曲点が確認された時点における上板と下板の間隔が、厚肉部 33 のスティフネス試験における降伏ループ高さ H である。

[0054] [正極板の外観評価]

各電極体から正極板を取り出し、下記の基準に基づいて、極板の破断、合材層の割れ、剥離等の有無を評価した。

○：極板の破断、合材層の割れ、剥離等が存在しない。

×：極板の破断、合材層の割れ、剥離等が存在する。

[0055] [表1]

	正極合材層の厚み (μm)		a1/a2	降伏点ループ高さ H (mm)	外観評価
	a1	a2			
実施例 1	150	250	0.6	8.8	○
実施例 2	136	250	0.54	8.8	○
実施例 3	150	300	0.5	7.5	○
比較例 1	250		1	2.6	×
比較例 2	250		1	7.5	×
比較例 3	150	300	0.5	1.4	×

[0056] 表 1 に示す結果から分かるように、実施例の正極板には、電極体の巻回による極板の破断、合材層の割れ、剥離等が発生しなかった。一方、比較例 1 の正極板には極板の破断及び合材層の割れが、比較例 2 の正極板には極板の破断が、比較例 3 の正極板には合材層の割れが、それぞれ発生した。

産業上の利用可能性

[0057] 本発明は、非水電解質二次電池用正極板、非水電解質二次電池に利用できる。

符号の説明

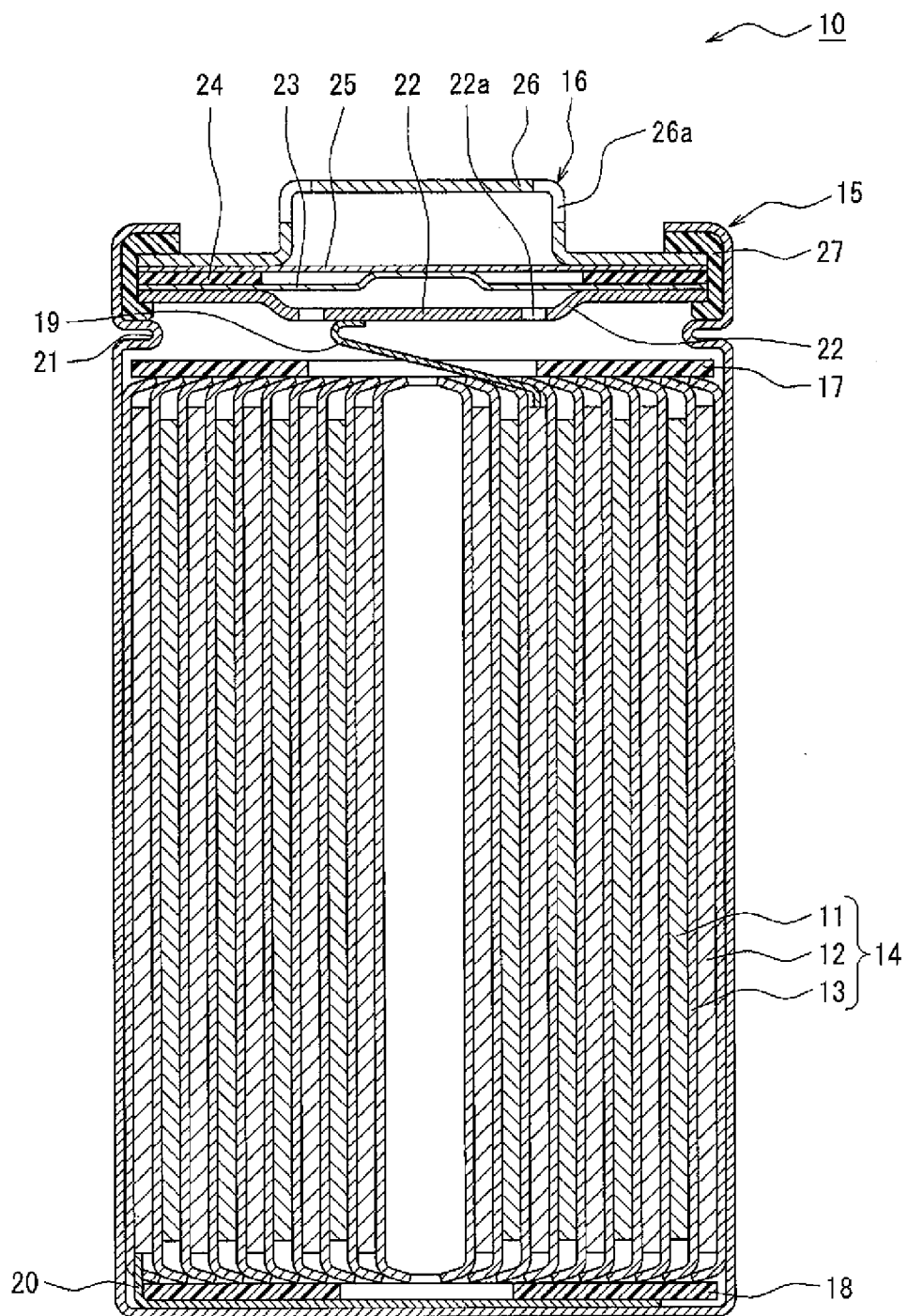
[0058] 10 非水電解質二次電池

- 1 1 正極板
- 1 2 負極
- 1 3 セパレータ
- 1 4 電極体
- 1 5 ケース本体
- 1 6 封口体
- 1 7, 1 8 絶縁板
- 1 9 正極リード
- 2 0 負極リード
- 2 1 張り出し部
- 2 2 フィルタ
- 2 2 a フィルタ開口部
- 2 3 下弁体
- 2 4 絶縁部材
- 2 5 上弁体
- 2 6 キャップ
- 2 6 a キャップ開口部
- 2 7 ガスケット
- 3 0 集電体
- 3 1 合材層
- 3 2 薄肉部
- 3 3 厚肉部
- a 3, a 4 極板の厚み
- a 5 集電体の厚み
- R 1 巻内側端部
- R 2 巻外側端部

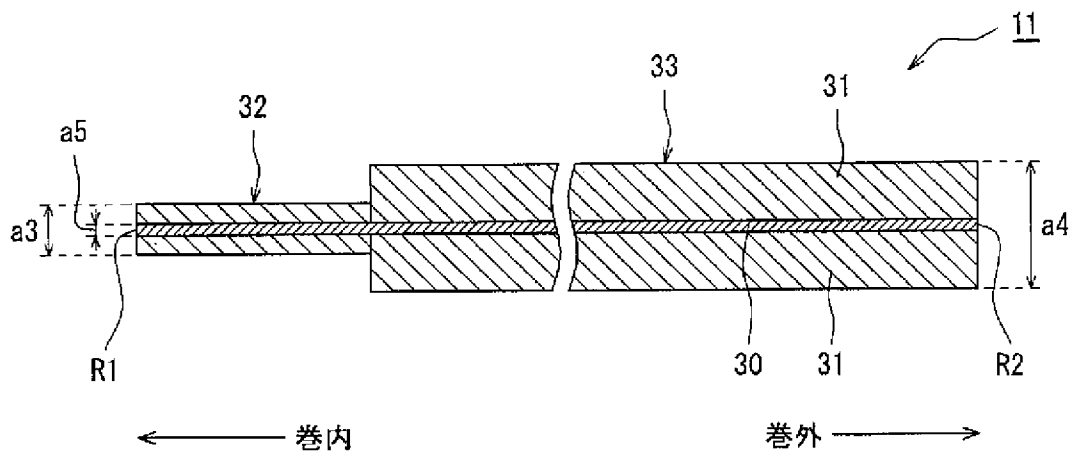
請求の範囲

- [請求項1] 集電体と、
前記集電体上に形成された合材層と、
を備えた巻回型の非水電解質二次電池用正極板であって、
前記合材層は、前記集電体の巻内側半部に形成された厚みが200
 μm 未満の薄肉部と、当該薄肉部よりも厚みが大きな厚肉部とを有し
、当該厚肉部のスティフネス試験における降伏ループ高さHが6mm
 $< H < 15\text{mm}$ である、非水電解質二次電池用正極板。
- [請求項2] 前記厚肉部の厚みが200 μm 以上である、請求項1に記載の非水
電解質二次電池用正極板。
- [請求項3] 前記厚肉部の厚み a_2 に対する前記薄肉部の厚み a_1 の比率(a_1
 $/ a_2$)が、 $0.4 < (a_1 / a_2) < 0.8$ である、請求項1又は
2に記載の非水電解質二次電池用正極板。
- [請求項4] 前記薄肉部は、前記集電体の巻内側端部から前記集電体の巻回方向
長さの20%未満の範囲のみに形成される、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用正極板。
- [請求項5] 前記合材層は、前記集電体の両面に形成され、
前記薄肉部の厚み a_1 は、前記集電体の両面における厚みの合計で
100 μm 以上180 μm 以下であり、
前記厚肉部の厚み a_2 は、前記集電体の両面における厚みの合計で
220 μm 以上320 μm 以下である、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用正極板。
- [請求項6] 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用正極板
と、
負極板と、
非水電解質と、
を備えた、非水電解質二次電池。

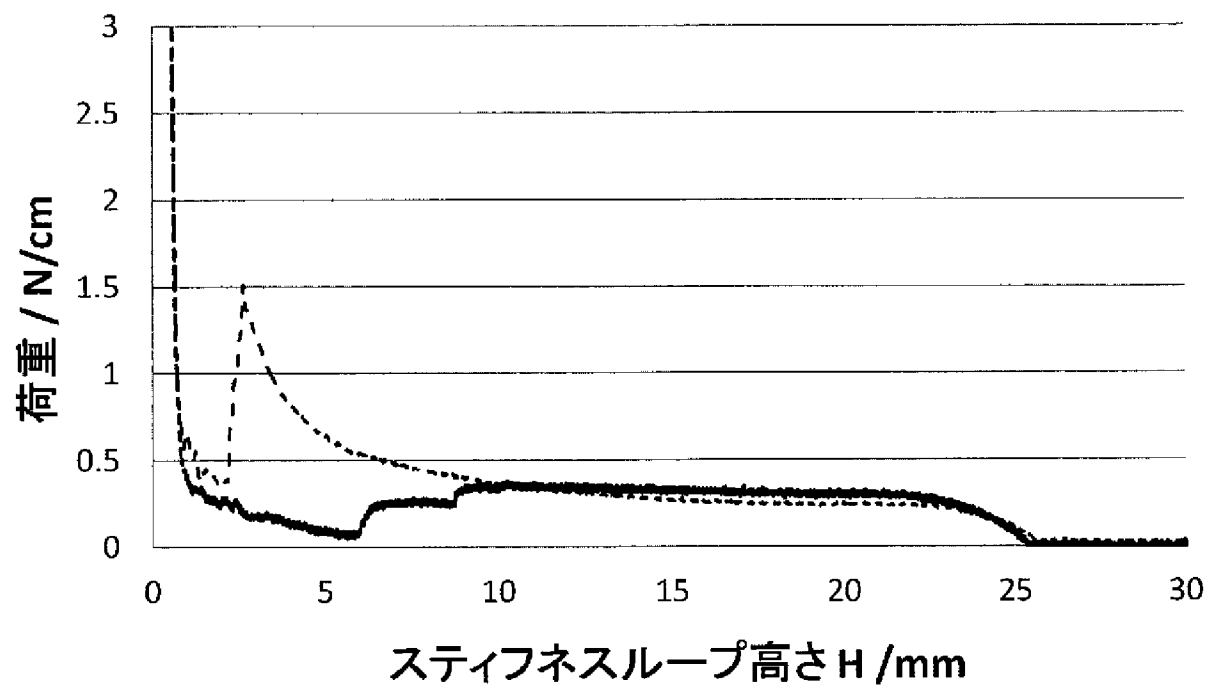
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/004916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M10/0587(2010.01)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)

H01M4/13, H01M10/0587

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-59491 A (Panasonic Corp.), 22 March 2012 (22.03.2012), (Family: none)	1-6
A	JP 2012-53998 A (Panasonic Corp.), 15 March 2012 (15.03.2012), (Family: none)	1-6
A	JP 2014-179334 A (LG Chem, Ltd.), 25 September 2014 (25.09.2014), & US 2011/0027636 A1 & WO 2009/128605 A2 & EP 2258019 A & KR 10-2009-0110055 A & CN 101981747 A	1-6
A	JP 2014-107172 A (Panasonic Corp.), 09 June 2014 (09.06.2014), (Family: none)	1-6

☒ 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
01 December 2015 (01.12.15)

Date of mailing of the international search report
08 December 2015 (08.12.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/004916

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-140733 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 18 July 2013 (18.07.2013), (Family: none)	1-6
A	JP 2013-137944 A (Panasonic Corp.), 11 July 2013 (11.07.2013), (Family: none)	1-6
A	JP 2011-138729 A (Hitachi, Ltd.), 14 July 2011 (14.07.2011), (Family: none)	1-6
A	JP 10-12220 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 16 January 1998 (16.01.1998), & US 2001/0012588 A1 & EP 814525 A2 & KR 10-0269819 B	1-6
A	JP 2009-259502 A (Hitachi Vehicle Energy, Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), (Family: none)	1-6
A	JP 2012-501052 A (BYD Co., Ltd.), 12 January 2012 (12.01.2012), & US 2009/0162739 A1 & WO 2009/079964 A1 & EP 2210294 A & CN 201146250 Y & KR 10-2010-0084581 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M10/0587(2010.01)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. H01M4/13, H01M10/0587

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 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

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
A	JP 2012-59491 A（パナソニック株式会社）2012.03.22,（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2012-53998 A（パナソニック株式会社）2012.03.15,（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2014-179334 A（エルジー・ケム・リミテッド）2014.09.25, & US 2011/0027636 A1 & WO 2009/128605 A2 & EP 2258019 A & KR 10-2009-0110055 A & CN 101981747 A	1-6

☒ 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

0 1 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 2 . 2 0 1 5

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

結城 佐織

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 1 3 2

C (続き) . 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
A	JP 2014-107172 A (パナソニック株式会社) 2014.06.09, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2013-140733 A (日立ビークルエナジー株式会社) 2013.07.18, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2013-137944 A (パナソニック株式会社) 2013.07.11, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2011-138729 A (株式会社日立製作所) 2011.07.14, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 10-12220 A (東芝電池株式会社) 1998.01.16, & US 2001/0012588 A1 & EP 814525 A2 & KR 10-0269819 B	1-6
A	JP 2009-259502 A (日立ビークルエナジー) 2009.11.05, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-501052 A (ビーワディー カンパニー リミテッド) 2012.01.12, & US 2009/0162739 A1 & WO 2009/079964 A1 & EP 2210294 A & CN 201146250 Y & KR 10-2010-0084581 A	1-6