(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
2020年9月3日(03.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/175172 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0587* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/005707

(22) 国際出願日： 2020年2月14日(14.02.2020)

(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 2019-034268 2019年2月27日(27.02.2019) JP

(71) 出願人: パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

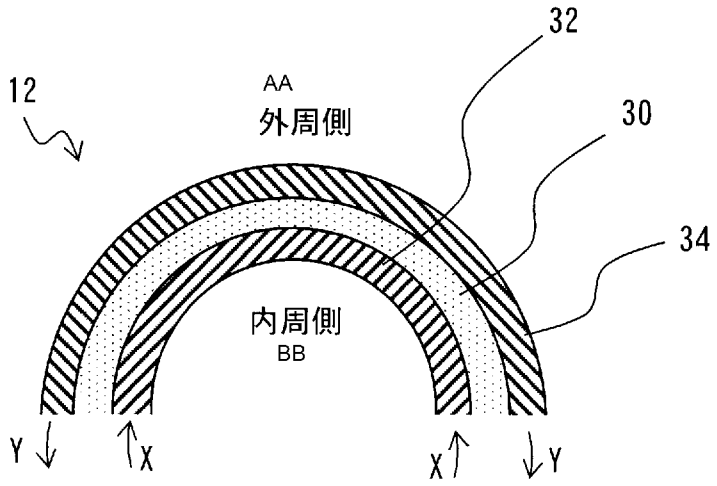
(72) 発明者: 守屋 茂樹 (**MORIYA Shigeki**). 鉾谷 伸宏 (**SAKITANI Nobuhiro**). 森川 敬元 (**MORIKAWA Takaharu**).

(74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (**KAMATA Kenji** et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 パナソニックＩＰマネジメント株式会社内 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) **Title:** WINDING-TYPE NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 巻回型非水電解質二次電池



AA Outer circumference side
BB Inner circumference side

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a winding-type nonaqueous electrolyte secondary battery which is capable of minimizing degradation of charge-discharge cycle characteristics. The winding-type nonaqueous electrolyte secondary battery according to an embodiment of the present invention is provide with a negative electrode (12) that has a negative electrode current collector (30), an inner-circumference-side negative electrode mixture layer (32) which is disposed, of the two surfaces of the negative electrode current collector (30), on the inner-circumference-side surface, and an outer-circumference-side negative electrode mixture layer (34) disposed on the outer-circumference-side

WO 2020/175172 A1

［続葉有］

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

surface, wherein the inner-circumference-side negative electrode mixture layer (32) and the outer-circumference-side negative electrode mixture layer (34) each include a negative electrode active material and carbon nanotubes, and the carbon nanotubes in the outer-circumference-side negative electrode mixture layer (34) have an average fiber length of 5-30 μm, which is longer than that of the carbon nanotubes in inner-circumference-side negative electrode mixture layer (32).

(57) 要約:本開示は、充放電サイクル特性の低下を抑制することが可能な巻回型非水電解質二次電池を提供することを目的とする。実施形態に係る巻回型非水電解質二次電池は、負極集電体(３０)と、負極集電体(３０)の両表面のうち内周側の表面に配置された内周側負極合材層(３２)と、外周側の表面に配置された外周側負極合材層(３４)と、を有する負極(１２)を備え、内周側負極合材層(３２)及び外周側負極合材層(３４)は、負極活物質と、カーボンナノチューブと、を含み、外周側負極合材層(３４)のカーボンナノチューブは、内周側負極合材層(３２)のカーボンナノチューブより平均ファイバー長が長く、５μm～３０μmの平均ファイバー長を有する。

明　細　書

発明の名称 ： 巻回型非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、巻回型非水電解質二次電池の技術に関する。

背景技術

[0002] 近年、高出力、高エネルギー密度の二次電池として、正極と、負極と、非水電解質とを備え、正極と負極との間でリチウムイオン等を移動させて充放電を行う非水電解質二次電池が広く利用されている。

[0003] 例えば、特許文献１には、正極と負極とがセパレータを介して巻回された電極体を備え、正極と負極のうちの少なくとも一方は、集電体の両面側に活物質と導電材とを含む合材層を配置した電極であって、この電極の集電体の外周面側に配置される合材層に含まれる導電材の含有量を、集電体の内周面側に配置される合材層に含まれる導電材の含有量より多くした巻回型非水電解質二次電池が開示されている。

[0004] また、例えば、特許文献２～４には、負極の合材層に含まれる導電材として、カーボンナノチューブを用いることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平４－３４８５５号公報

特許文献2：特開２００４－３１９１８６号公報

特許文献3：特開２００５－４９７４号公報

特許文献4：国際公開第２０１２／１４７６４７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、正極と負極とがセパレータを介して巻回された電極体において、集電体の外周面側に配置された合材層には、引張応力が加わるため、外周面側の合材層に割れが発生する場合がある。特に、高容量化を図るために、

合材層の厚みを大きくした場合に上記割れが発生し易い。そして、上記割れが発生すると、その割れた箇所から活物質の孤立化が進行し、電池の充放電サイクル特性が低下する場合がある。

[0007] そこで、本開示は、充放電サイクル特性の低下を抑制することが可能な巻回型非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の一態様に係る巻回型非水電解質二次電池は、正極と負極とがセパレータを介して巻回された電極体と、非水電解質とを備え、前記正極と前記負極のうちの少なくともいずれか一方は、集電体と、集電体の内周側の表面に配置された内周側合材層と、外周側の表面に配置された外周側合材層と、を備え、前記内周側合材層及び前記外周側合材層は、活物質と、カーボンナノチューブと、を含み、前記外周側合材層のカーボンナノチューブは、前記内周側合材層のカーボンナノチューブより平均ファイバー長が長く、５μｍ～３０μｍの平均ファイバー長を有する。

発明の効果

[0009] 本開示の巻回型非水電解質二次電池によれば、充放電サイクル特性の低下を抑制することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、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]図２は、巻回構造を有する電極体の巻回軸方向から見た負極の部分断面図である。

[図3]図３は、巻回構造を有する電極体の巻回軸方向から見た正極の部分断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、図面に基づき本開示における実施形態の一例について説明する。

[0012] 図１は、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１に例示するように、非水電解質二次電池１０は、電極体１４と、非水電解質

と、電極体１４及び非水電解質を収容する電池ケース１５とを備える。電極体１４は、正極１１と、負極１２と、正極１１と負極１２の間に介在するセパレータ１３とを備える。電極体１４は、正極１１と負極１２がセパレータ１３を介して巻回された巻回構造を有する。

[0013] 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。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、及びこれらの２種以上の混合溶媒等を用いてもよい。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。なお、非水電解質は液体電解質に限定されず、固体電解質であってもよい。電解質塩には、例えばＬｉＰＦ$_6$等のリチウム塩が使用される。

[0014] 電池ケース１５は、有底円筒形状の外装缶１６と、外装缶１６の開口部を塞ぐ封口体１７とで構成されている。

[0015] 外装缶１６は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。外装缶１６と封口体１７との間にはガスケット２８が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。外装缶１６は、例えば側面部の一部が内側に張り出した、封口体１７を支持する溝入部２２を有する。溝入部２２は、外装缶１６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１７を支持する。

[0016] 封口体１７は、電極体１４側から順に、フィルタ２３、下弁体２４、絶縁部材２５、上弁体２６、及びキャップ２７が積層された構造を有する。封口体１７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２５を除く各部材は互いに電気的に接続されている。下弁体２４と上弁体２６は各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材２５が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、下弁体２４が上弁体２６をキャップ２７側に押し上げるように変形して破断し、下弁体２４と上弁体２６の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体２６が破断し、キャップ２７の開口部からガスが排出される。

[0017] 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１８，１９を備える。図１に示す例では、正極１１に取り付けられた正極リード２０が絶縁板１８の貫通孔を通って封口体１７側に延び、負極１２に取り付けられた負極リード２１が絶縁板１９の外側を通って外装缶１６の底部側に延びている。正極リード２０は封口体１７のフィルタ２３の下面に溶接等で接続され、フィルタ２３と電気的に接続された封口体１７のキャップ２７が正極端子となる。負極リード２１は外装缶１６の底部内面に溶接等で接続され、外装缶１６が負極端子となる。

[0018] 以下に、電極体１４を構成する正極１１、負極１２及びセパレータ１３について説明する。

[0019] ＜負極１２＞

図２は、巻回構造を有する電極体の巻回軸方向から見た負極の部分断面図である。図２に示すように、負極１２は、負極集電体３０と、負極集電体３０の両表面のうち内周側の表面に配置された内周側負極合材層３２と、外周側の表面に配置された外周側負極合材層３４と、を有する。なお、負極集電体３０の内周側とは、巻回された負極１２の径方向において内側に位置する負極集電体３０の表面であり、負極集電体３０の外周側とは、巻回された負極１２の径方向において外側に位置する負極集電体３０の表面である。

[0020] 負極集電体３０には、例えば、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。

[0021] 内周側負極合材層３２及び外周側負極合材層３４は、負極活物質及びカーボンナノチューブを含み、任意の結着材等を含む。

[0022] 負極１２は、例えば、負極活物質、カーボンナノチューブ、任意の結着材等を含む内周側用の負極合材スラリーを負極集電体３０の一方の面上に塗布・乾燥して内周側負極合材層３２を形成し、また、負極活物質、カーボンナノチューブ、任意要素の結着材等を含む外周側用の負極合材スラリーを負極集電体３０の他方の面上に塗布・乾燥して外周側負極合材層３４を形成し、これらの負極合材層を圧延することにより得られる。

[0023] 内周側負極合材層３２及び外周側負極合材層３４に含まれる負極活物質は

、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な材料であれば特に制限されるものではなく、例えば、金属リチウム、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－鉛合金、リチウム－シリコン合金、リチウム－スズ合金等のリチウム合金、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料、SnO_2、ＳｎＯ、TiO_2等の金属酸化物等が挙げられる。これらは、１種単独でもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0024] 内周側負極合材層３２の負極活物質の含有量は、例えば、内周側負極合材層３２の質量に対して９０質量％～９９質量％の範囲が好ましく、９５質量％～９８質量％の範囲がより好ましい。外周側負極合材層３４の負極活物質も同様である。

[0025] 内周側負極合材層３２及び外周側負極合材層３４に含まれるカーボンナノチューブは、例えば、炭素六員環からなるグラフェンシートが繊維軸に対して平行に巻いたチューブラー構造のカーボンナノチューブ、炭素六員環からなるグラフェンシートが繊維軸に対して垂直に配列したプーレトレット構造のカーボンナノチューブ、炭素六員環からなるグラフェンシートが繊維軸に対して斜めの角度を持って巻いているヘリンボーン構造のカーボンナノチューブ等を用いることができる。

[0026] 外周側負極合材層３４に含まれるカーボンナノチューブは、内周側負極合材層３２に含まれるカーボンナノチューブより、平均ファイバー長（すなわち平均繊維長）が長く、５μｍ～３０μｍの平均ファイバー長を有し、好ましくは１０μｍ～２５μｍの平均ファイバー長を有する。内周側負極合材層３２に含まれるカーボンナノチューブは、外周側負極合材層３４に含まれるカーボンナノチューブより、平均ファイバー長が短く、好ましくは２５μｍ以下の平均ファイバー長を有し、より好ましくは５μｍ未満の平均ファイバー長を有する。下限値は特に限定されるものではないが、カーボンナノチューブの製造が容易である等の点で、１μｍ以上であることが望ましい。カーボンナノチューブの平均ファイバー長は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて測定することができる。具体的には、走査型電子顕微鏡の視野内のカー

ボンナノチューブの１０本について、ファイバー長を測定し、その平均値を平均ファイバー長とする。

[0027] ここで、電極体１４の作製の際に、負極１２を巻回すると、曲率の違いにより、負極集電体３０の内周側に配置された内周側負極合材層３２には、図２の矢印Ｘで示すような圧縮応力が加わり、負極集電体３０の外周側に配置された外周側負極合材層３４には、図２の矢印Ｙで示すような引張応力が加わることになる。そして、外周側負極合材層３４は、引張応力により割れが発生し、割れた箇所から負極活物質の孤立化が進行して、充放電サイクル特性の低下が引き起こされる場合がある。しかし、本実施形態の非水電解質二次電池１０のように、内周側負極合材層３２に含まれるカーボンナノチューブより、平均ファイバー長が長く、５μｍ～３０μｍの平均ファイバー長を有するカーボンナノチューブを外周側負極合材層３４に含ませることで、例えば、高いアンカー効果が発揮され、負極活物質粒子間の接着強度が向上し、外周側負極合材層３４の割れが抑えられると考えられる。その結果、充放電サイクル特性の低下が抑制される。

[0028] 外周側負極合材層３４に含まれるカーボンナノチューブの含有量は、充放電サイクル特性の観点から、例えば、外周側負極合材層３４に含まれる負極活物質の質量に対して０．１質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましい。なお、上限値も特に限定されるものではないが、カーボンナノチューブの含有量が多くなり過ぎると、負極活物質量が減り、二次電池の容量低下に繋がる虞があるため、例えば、５質量％以下であることが好ましい。内周側負極合材層３２に含まれるカーボンナノチューブの含有量は、外周側負極合材層３４の場合と同様に、例えば、０．１質量％以上５質量％以下であることが好ましい。

[0029] 内周側負極合材層３２及び外周側負極合材層３４に含まれるカーボンナノチューブの平均径（すなわち、平均繊維径）は、例えば、４～２００ｎｍ程度の範囲が好ましく、４～１５０ｎｍ程度がより好ましい。カーボンナノチューブの平均径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて測定することがで

きる。具体的には、走査型電子顕微鏡の視野内のカーボンナノチューブの１０本について、径を測定し、その平均値を平均径とする。

[0030] 内周側負極合材層３２及び外周側負極合材層３４に含まれる結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）等のフッ素系樹脂、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、スチレンーブタジエンゴム（ＳＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）又はその塩、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）又はその塩、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）等を用いることができる。

[0031] 内周側負極合材層３２及び外周側負極合材層３４の厚みはそれぞれ、例えば、１０μｍ～１００μｍの範囲が好ましい。一般的に、負極合材層の厚膜化により、負極合材層の割れ（特に外周側負極合材層３４の割れ）が発生し易くなるが、本実施形態では、負極合材層の厚膜化による負極合材層の割れの発生が抑制される。

[0032] ＜正極１１＞

図３は、巻回構造を有する電極体の巻回軸方向から見た正極の部分断面図である。図３に示すように、正極１１は、正極集電体３６と、正極集電体３６の両表面のうち内周側の表面に配置された内周側正極合材層３８と、外周側の表面に配置された外周側正極合材層４０と、を有する。なお、正極集電体３６の内周側とは、巻回した正極１１の径方向において内側に位置する正極集電体３６の表面であり、正極集電体３６の外周側とは、巻回した正極１１の径方向において外側に位置する正極集電体３６の表面である。

[0033] 正極集電体３６には、例えば、アルミニウムやアルミニウム合金などの正極１１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。

[0034] 内周側正極合材層３８及び外周側正極合材層４０は、正極活物質、カーボンナノチューブ、任意の結着材等を含む。

[0035] 正極１１は、例えば、正極活物質、カーボンナノチューブ、任意要素の結着材等を含む内周側用の正極合材スラリーを正極集電体３６の一方の面上に

塗布・乾燥して内周側正極合材層３８を形成し、また、正極活物質、カーボンナノチューブ、任意要素の結着材等を含む外周側用の正極合材スラリーを正極集電体３６の他方の面上に塗布・乾燥して外周側正極合材層４０を形成し、これらの負極合材層を圧延することにより得られる。

[0036] 正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物を含む。リチウム含有遷移金属酸化物を構成する金属元素は、たとえば、マグネシウム（Ｍｇ）、アルミニウム（Ａｌ）、カルシウム（Ｃａ）、スカンジウム（Ｓｃ）、チタン（Ｔｉ）、バナジウム（Ｖ）、クロム（Ｃｒ）、マンガン（Ｍｎ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、亜鉛（Ｚｎ）、ガリウム（Ｇａ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、イットリウム（Ｙ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、錫（Ｓｎ）、アンチモン（Ｓｂ）、タングステン（Ｗ）、鉛（Ｐｂ）、およびビスマス（Ｂｉ）から選択される少なくとも１種である。これらの中では、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ａｌから選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0037] 内周側正極合材層３８の正極活物質の含有量は、例えば、内周側正極合材層３８の質量に対して９０質量％～９９質量％の範囲が好ましく、９５質量％～９８質量％の範囲がより好ましい。外周側正極合材層４０の正極活物質も同様である。

[0038] 内周側正極合材層３８及び外周側正極合材層４０に含まれるカーボンナノチューブは、負極側と同様に、例えば、チューブラー構造のカーボンナノチューブ、プーレトレット構造のカーボンナノチューブ、ヘリンボーン構造のカーボンナノチューブ等を用いることができる。

[0039] 外周側正極合材層４０に含まれるカーボンナノチューブは、内周側正極合材層３８に含まれるカーボンナノチューブより、平均ファイバー長（すなわち平均繊維長）が長く、５μｍ～３０μｍの平均ファイバー長を有し、好ましくは１０μｍ～２５μｍの平均ファイバー長を有する。内周側正極合材層３８に含まれるカーボンナノチューブは、外周側正極合材層４０に含まれるカーボンナノチューブより、平均ファイバー長が短く、好ましくは２５μｍ

以下の平均ファイバー長を有し、より好ましくは５μｍ未満の平均ファイバー長を有する。下限値は特に限定されるものではないが、カーボンナノチューブの製造が容易である等の点で、１μｍ以上であることが望ましい。

[0040] このように、内周側正極合材層３８に含まれるカーボンナノチューブより、平均ファイバー長が長く、５μｍ～３０μｍの平均ファイバー長を有するカーボンナノチューブを外周側正極合材層４０に含ませることで、例えば、高いアンカー効果が発揮され、正極活物質粒子間の接着強度が向上し、外周側正極合材層４０の割れが抑えられると考えられる。その結果、充放電サイクル特性の低下が抑制される。

[0041] 外周側正極合材層４０に含まれるカーボンナノチューブの含有量は、充放電サイクル特性の観点から、例えば、外周側正極合材層４０に含まれる正極活物質の質量に対して０．１質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましい。なお、上限値も特に限定されるものではないが、カーボンナノチューブの含有量が多くなり過ぎると、正極活物質量が減り、二次電池の容量低下に繋がる虞があるため、例えば、５質量％以下であることが好ましい。内周側正極合材層３８に含まれるカーボンナノチューブの含有量は、外周側正極合材層４０の場合と同様に、０．１質量％以上５質量％以下であることが好ましい。

[0042] 内周側正極合材層３８及び外周側正極合材層４０に含まれるカーボンナノチューブの平均径は、例えば、４～２００ｎｍ程度の範囲が好ましく、４～１５０ｎｍ程度がより好ましい。

[0043] 内周側正極合材層３８及び外周側正極合材層４０に含まれる結着材としては、負極側と同様のものを用いることができる。

[0044] 内周側正極合材層３８及び外周側正極合材層４０の厚みはそれぞれ、例えば、１０μｍ～１００μｍの範囲が好ましい。一般的に、正極合材層の厚膜化により、正極合材層の割れ（特に外周側正極合材層４０の割れ）が発生し易くなるが、本実施形態では、正極合材層の厚膜化による正極合材層の割れの発生が抑制される。

[0045] 本実施形態の非水電解質二次電池１０では、正極１１及び負極１２それぞれ、外周側合材層に含まれるカーボンナノチューブを、内周側合材層に含まれるカーボンナノチューブより平均ファイバー長が長く、５μｍ～３０μｍの平均ファイバー長を有するカーボンナノチューブとしたものであるが、これに限定されない。正極１１及び負極１２のいずれか一方の引張応力による外周側合材層の割れを抑制することができれば、充放電サイクル特性の低下抑制に繋がるので、正極１１及び負極１２のいずれか一方であればよい。但し、引張応力による外周側合材層の割れの発生は、外周側正極合材層４０より外周側負極合材層３４で起こり易いため、少なくとも負極１２に適用することが好ましい。

[0046] ＜セパレータ１３＞

セパレータ１３には、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シート等が用いられる。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、セパレータの表面にアラミド系樹脂、セラミック等の材料が塗布されたものを用いてもよい。

実施例

[0047] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0048] ＜実施例１＞

［負極］

負極活物質としての黒鉛粉末を９５質量部、負極活物質としてのＳｉ酸化物を５質量部、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）を０．８質量部、平均ファイバー長３０μｍのカーボンナノチューブ（ＣＮＴ）を１質量部、及び水を混合した。この混合物にスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）１．２質

量部と水とを混合し、外周側用の負極合材スラリーを調製した。また、黒鉛粉末を９５質量部、Ｓｉ酸化物を５質量部、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）を１．２質量部、及び水を混合した。この混合物にスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）０．８質量部、平均ファイバー長４μｍのカーボンナノチューブ（ＣＮＴ）を１質量部と水とを混合し、内周側用の負極合材スラリーを調製した。

[0049] 次に、銅箔からなる負極集電体の両表面のうち、巻回によって内周側となる表面に、内周側用の負極合材スラリーを塗布、乾燥し、内周側用の負極合材層を形成した。また、負極集電体の両表面のうち、巻回によって外周側となる表面に、外周側用の負極合材スラリーを塗布、乾燥し、外周側用の負極合材層を形成した。そして、圧延ローラにより負極合材層を圧延した。これを負極とした。

[0050] ［正極の作製］

正極活物質としての$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$と、アセチレンブラック（ＡＢ）と、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）とを、９４：５：１の質量比で混合し、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。次に、この正極合材スラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両表面に塗布・乾燥して、正極合材層を形成した。そして、圧延ローラにより正極合材層を圧延した。これを正極とした。

[0051] ［非水電解質の調製］

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）を、３：３：４の体積比で混合した。当該混合溶媒に、$LiPF_6$を１．２ｍｏｌ／Ｌの濃度となるように溶解させて非水電解質を調製した。

[0052] ［非水電解質二次電池の作製］

上記の正極及び負極を、ポリエチレン製微多孔膜からなる厚みが２０μｍのセパレータを介して曲率半径１．５ｍｍの巻き芯に巻回し、最外周面にテ

ープを貼着して、円筒状の電極体を作製した。巻回の際には、外周側用の負極合材スラリーを塗工してなる負極合材層が外周側、内周側の負極合材スラリーを塗工してなる負極合材層が内周側になるように配置した。なお、正極にアルミニウム製の正極リードを、負極にニッケル製の負極リードをそれぞれ溶接した。

[0053] 上記電極体を有底円筒形状の外装缶内に収容し、正極リードを封口体に、負極リードを外装缶の内底面にそれぞれ溶接した。上記非水電解質を外装缶に注液した後、封口体で外装缶の開口を封止して、非水電解質二次電池（高さ６５ｍｍ、直径１８ｍｍ、設計容量３０００ｍＡｈ）を作製した。

[0054] ＜実施例２＞

外周側用の負極合材スラリーの調製において、平均ファイバー長５μｍのカーボンナノチューブを用いたこと以外は、実施例１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0055] ＜実施例３＞

内周側用の負極合材スラリーの調製において、平均ファイバー長２５μｍのカーボンナノチューブを用いたこと以外は、実施例１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0056] ＜比較例１＞

内周側用の負極合材スラリーの調製において、平均ファイバー長３０μｍのカーボンナノチューブ（外周側用の負極合材スラリーに含まれるカーボンナノチューブと同じ材料）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0057] ＜比較例２＞

外周側用の負極合材スラリーの調製において、平均ファイバー長５μｍのカーボンナノチューブを用いたこと、内周側用の負極合材スラリーの調製において、平均ファイバー長５μｍのカーボンナノチューブを用いたこと以外は、実施例１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0058] ＜比較例３＞

外周側用の負極合材スラリーの調製において、平均ファイバー長４μｍのカーボンナノチューブを用いたこと、内周側用の負極合材スラリーの調製において、平均ファイバー長３μｍのカーボンナノチューブを用いたこと以外は、実施例１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0059] ＜比較例４＞

外周側用の負極合材スラリーの調製において、平均ファイバー長４μｍのカーボンナノチューブを用いたこと、内周側用の負極合材スラリーの調製において、平均ファイバー長３０μｍのカーボンナノチューブを用いたこと以外は、実施例１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0060] ＜比較例５＞

外周側用の負極合材スラリーの調製において、平均ファイバー長４μｍのカーボンナノチューブを用いたこと、内周側用の負極合材スラリーの調製において、平均ファイバー長５μｍのカーボンナノチューブを用いたこと以外は、実施例１と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0061] ［充放電サイクルにおける容量維持率の評価］

各実施例及び各比較例の非水電解質二次電池において、以下の条件で充放電サイクル試験を行った。２５℃の温度環境下、定電流充電（電流０．３Ｉｔ＝９００ｍＡ、終止電圧４．２Ｖ）－定電圧充電（電圧４．２Ｖ、終止電流１５０ｍＡ）後、電流値９００ｍＡで終止電圧２．７５Ｖまで放電した。この充放電を１０００サイクル行い、下記の式に基づいて、充放電サイクルにおける容量維持率を求めた。表１にその結果を記載した。

容量維持率＝（Ｘ２／Ｘ１）×１００

Ｘ１：１サイクル目の放電容量

Ｘ２：１０００サイクル目の放電容量

[0062]

[表1]

	ＣＮＴ平均ファイバー長（μｍ）		充放電サイクル容量維持率（％）
	外周側	内周側	
実施例１	３０	４	７０
実施例２	５	４	６６
実施例３	３０	２５	６８
比較例１	３０	３０	５７
比較例２	５	５	５６
比較例３	４	３	５７
比較例４	４	３０	４９
比較例５	４	５	５５

[0063] 実施例１～３は、外周側負極合材層のカーボンナノチューブが、内周側負極合材層のカーボンナノチューブより平均ファイバー長が長く、５μｍ～３０μｍの平均ファイバー長を有する。比較例１～２は、外周側負極合材層のカーボンナノチューブと内周側負極合材層のカーボンナノチューブとが、同じ平均ファイバー長であり、比較例３は、外周側負極合材層のカーボンナノチューブが、内周側負極合材層のカーボンナノチューブより平均ファイバー長は長いが、５μｍ未満の平均ファイバー長であり、比較例４及び５は、外周側負極合材層のカーボンナノチューブが、内周側負極合材層のカーボンナノチューブより平均ファイバー長が短い。そして、実施例１～３及び比較例１～５を比較すると、実施例１～３はいずれも、比較例１～５より、充放電サイクルにおける容量維持率が高い値となった。すなわち、実施例１～３において、充放電サイクル特性の低下が抑制された。

符号の説明

[0064] １０ 非水電解質二次電池、１１ 正極、１２ 負極、１３ セパレータ、１４ 電極体、１５ 電池ケース、１６ 外装缶、１７ 封口体、１８，１９ 絶縁板、２０ 正極リード、２１ 負極リード、２２ 溝入部、２３ フィルタ、２４ 下弁体、２５ 絶縁部材、２６ 上弁体、２７ キャッ

プ、２８　ガスケット、３０　負極集電体、３２　内周側負極合材層、３４　外周側負極合材層、３６　正極集電体、３８　内周側正極合材層、４０　外周側正極合材層。

請求の範囲

[請求項1] 正極と負極とがセパレータを介して巻回された電極体と、非水電解質とを備える巻回型非水電解質二次電池であって、

前記正極と前記負極のうちの少なくともいずれか一方は、

集電体と、集電体の両表面のうち内周側の表面に配置された内周側合材層と、外周側の表面に配置された外周側合材層と、を備え、

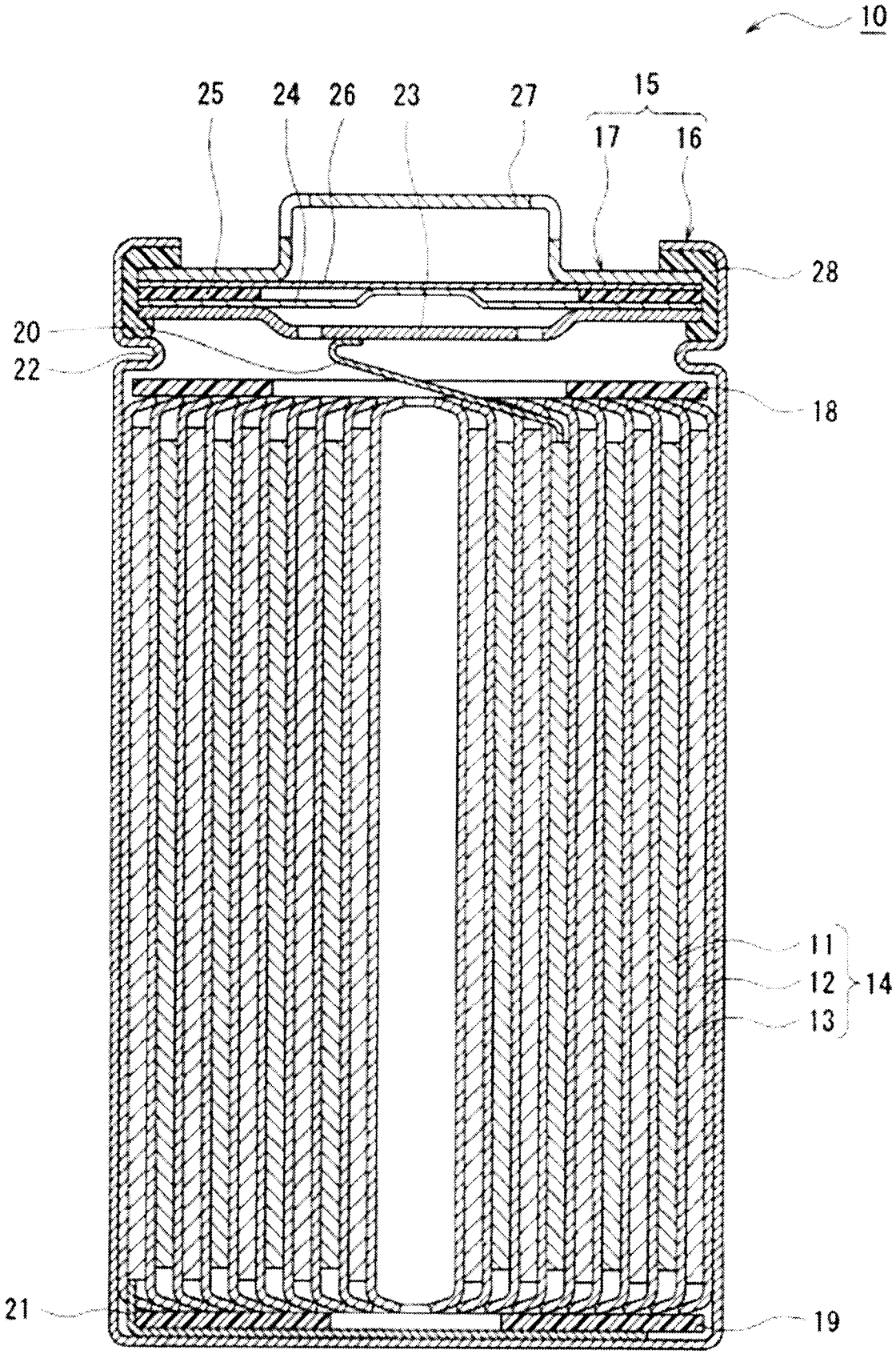
前記内周側合材層及び前記外周側合材層は、活物質と、カーボンナノチューブと、を含み、

前記外周側合材層のカーボンナノチューブは、前記内周側合材層のカーボンナノチューブより平均ファイバー長が長く、５μｍ～３０μｍの平均ファイバー長を有する、巻回型非水電解質二次電池。

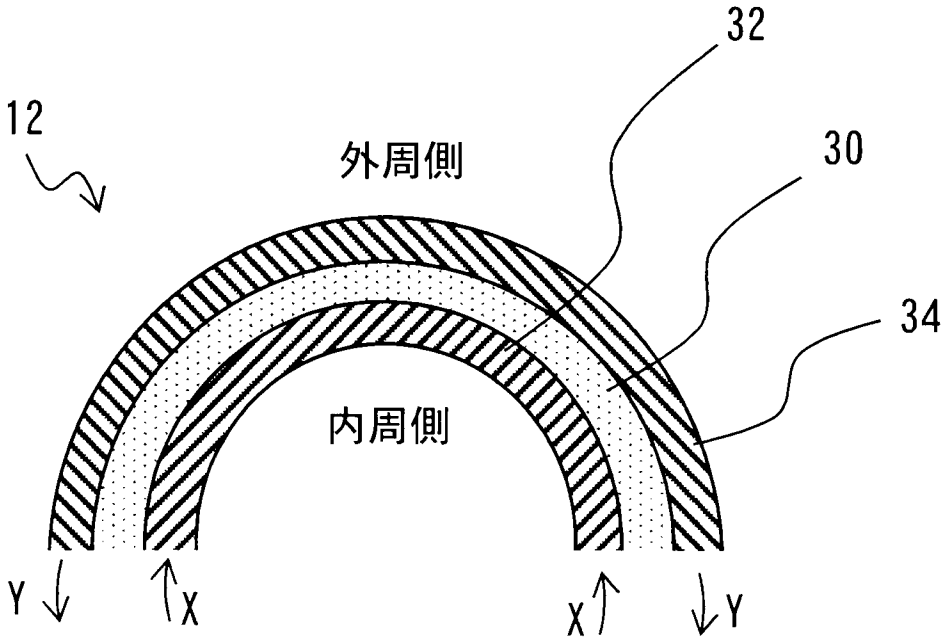
[請求項2] 前記内周側合材層のカーボンナノチューブは、２５μｍ以下の平均ファイバー長を有する、請求項１に記載の巻回型非水電解質二次電池。

[請求項3] 前記内周側合材層のカーボンナノチューブは、５μｍ未満の平均ファイバー長を有する、請求項１に記載の巻回型非水電解質二次電池。

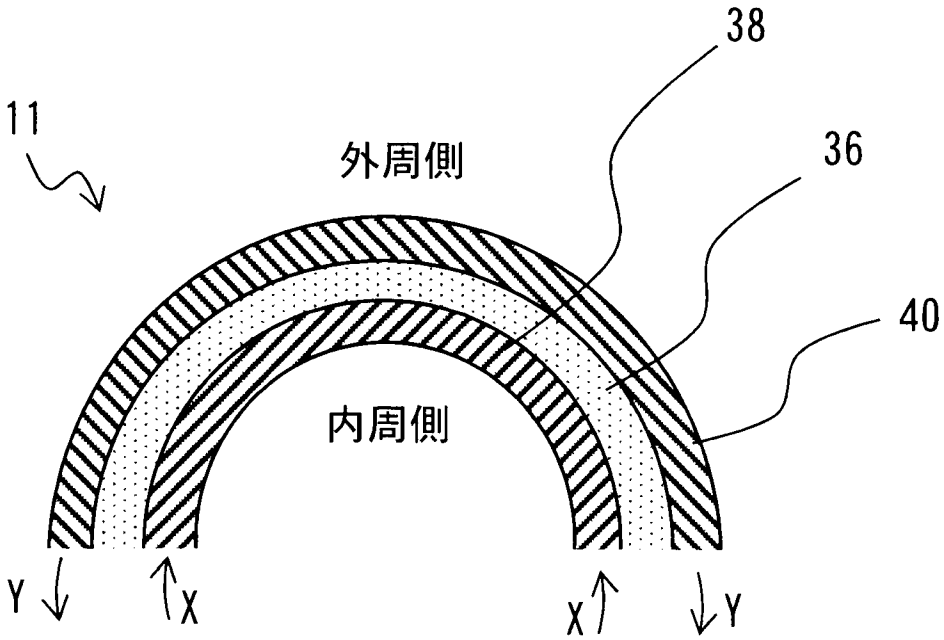
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/005707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0587(2010.01)i
FI: H01M10/0587; H01M4/13; H01M4/62 Z

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; H01M4/62; H01M10/0587

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2012-221672 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 12.11.2012 (2012-11-12) claims, paragraphs [0133]-[0136]	1-3
A	JP 2009-43514 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 26.02.2009 (2009-02-26) claims, paragraphs [0052]-[0055]	1-3
A	WO 2011/105021 A1 (PANASONIC CORP.) 01.09.2011 (2011-09-01) claims	1-3

☐ 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	Date of mailing of the international search report
24 April 2020 (24.04.2020)	19 May 2020 (19.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/005707

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2012-221672 A	12 Nov. 2012	(Family: none)	
JP 2009-43514 A	26 Feb. 2009	(Family: none)	
WO 2011/105021 A1	01 Sep. 2011	US 2012/0028123 A1 claims CN 102292288 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/005707

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0587(2010.01)i
FI: H01M10/0587; H01M4/13; H01M4/62 Z

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（ＩＰＣ））

H01M4/13; H01M4/62; 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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 2012-221672 A (日立化成工業株式会社) 12.11.2012 (2012-11-12) 特許請求の範囲、段落0133-0136	1-3
A	JP 2009-43514 A (トヨタ自動車株式会社) 26.02.2009 (2009-02-26) 特許請求の範囲、段落0052-0055	1-3
A	WO 2011/105021 A1 (パナソニック株式会社) 01.09.2011 (2011-09-01) 特許請求の範囲	1-3

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
24.04.2020	19.05.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
高木　康晴 4X 9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/005707

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-221672 A	12.11.2012	（ファミリーなし）	
JP 2009-43514 A	26.02.2009	（ファミリーなし）	
WO 2011/105021 A1	01.09.2011	US 2012/0028123 A1 特許請求の範囲 CN 102292288 A	