

(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8月20日(20.08.2020)



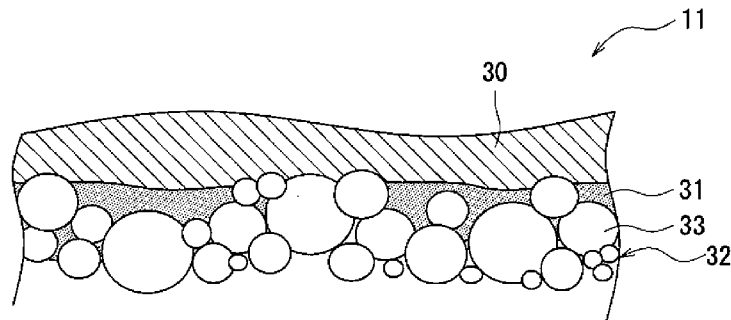
(10) 国際公開番号

WO 2020/166189 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/66* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/048605
- (22) 国際出願日: 2019年12月12日(12.12.2019)
- (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 2019-025544 2019年2月15日(15.02.2019) 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 大阪府大阪府中央区域見2丁目1番6-1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小川 裕子 (OGAWA Yuko). 武澤 秀治 (TAKEZAWA Hideharu). 大浦 勇士 (OURA Yuji).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪府中央区域見2丁目
- 1番6-1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, 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, 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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 正極及び二次電池



(57) Abstract: This positive electrode is characterized by comprising a positive electrode collector, a positive electrode mixture layer that contains a lithium-containing transition metal oxide, and a protective layer that is arranged between the positive electrode collector and the positive electrode mixture layer, and is also characterized in that: the protective layer contains an inorganic compound that has a lower oxidative power than the lithium-containing transition metal oxide; a part of the lithium-containing transition metal oxide penetrates through the protective layer so as to be in contact with the positive electrode collector; and the coverage α of the main surface of the positive electrode collector by the protective layer is 50% or more.

(57) 要約: 正極は、正極集電体と、リチウム含有遷移金属酸化物を含む正極合材層と、正極集電体と正極合材層との間に設けられた保護層とを備え、保護層は、リチウム含有遷移金属酸化物よりも酸化力が低い無機化合物を含み、リチウム含有遷移金属酸化物の一部は、保護層を貫通して正極集電体に接し、正極集電体の主面に対する保護層の被覆率 α は50%以上であることを特徴とする。

WO 2020/166189 A1

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：正極及び二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、正極及び二次電池に関する。

背景技術

[0002] 二次電池において、電池の内部短絡が発生した場合、又は電池が高温に曝された場合に正極活物質として含まれるリチウム含有遷移金属酸化物と正極集電体が酸化還元反応し、大きな発熱が生じるおそれがある。特許文献1は、リチウム含有遷移金属酸化物と正極集電体との酸化還元反応を抑制するために、リチウム含有遷移金属酸化物を含む正極合材層と正極集電体との間に両者を隔離するための保護層を形成した二次電池を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-127000号公報

発明の概要

[0004] しかし、保護層を設けることによって電池の内部抵抗が大きくなるため、特許文献1に開示された技術は、安全性と電池性能との両立という面では未だ改良の余地がある。

[0005] よって、本開示の目的は、保護層によって安全性を確保しつつ、電池性能を高めた二次電池を提供することである。

[0006] 本開示の一態様である正極は、正極集電体と、リチウム含有遷移金属酸化物を含む正極合材層と、正極集電体と正極合材層との間に設けられた保護層とを備え、保護層は、リチウム含有遷移金属酸化物よりも酸化力が低い無機化合物を含み、リチウム含有遷移金属酸化物の一部は、保護層を貫通して正極集電体に接し、正極集電体の主面に対する保護層の被覆率 α は50%以上であることを特徴とする。

[0007] 本開示の一態様である二次電池は、上記正極と、負極と、電解質とを備え

ることを特徴とする。

[0008] 本開示の一態様によれば、高い安全性と高い電池性能とを有する二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施形態の一例である二次電池の縦方向断面図である。

[図2]実施形態の一例である正極の片側表面部分の断面図である。

[図3]従来の正極において図2に対応する図である。

[図4]実施形態の一例である正極の正極集電体と保護層の界面を正極集電体側から観察した電子顕微鏡写真である。

[図5]従来の正極において図4に対応する画像である。

[図6]実施例1、2、及び比較例1の正極において図4に対応する画像である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、図面を参照しながら、本開示に係る二次電池の実施形態の一例について詳説する。また、以下では、巻回型の電極体が円筒形の電池ケースに収容された円筒形電池を例示するが、電極体は巻回型に限定されず、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して1枚ずつ交互に積層されてなる積層型であってもよい。また、本開示に係る二次電池は、角形の金属製ケースを備える角形電池、コイン形の金属製ケースを備えるコイン形電池等であってもよく、金属層及び樹脂層を含むラミネートシートで構成された外装体を備えるラミネート電池であってもよい。

[0011] 図1は、実施形態の一例である二次電池10の断面図である。図1に例示するように、二次電池10は、電極体14と、電解質と、電極体14及び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、セパレータ13とを備え、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。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。なお、二次電池10は、水系電解質を用いた二次電池であってもよく、非水

電解質を用いた二次電池であってもよい。以下では、二次電池10は、非水電解質を用いたリチウムイオン電池等の非水電解質二次電池として説明する。

- [0012] 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LiPF₆等のリチウム塩が使用される。
- [0013] 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の貫通孔を通して封口体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の外側を通して外装缶16の底部側に延びている。正極リード20は封口体17の底板23の下面に溶接等で接続され、底板23と電氣的に接続された封口体17の天板であるキャップ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。
- [0014] 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ている。外装缶16には、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が形成されている。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。
- [0015] 封口体17は、電極体14側から順に、底板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氣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。

[0016] 以下、電極体 14 を構成する正極 11 について詳説する。

[0017] [正極]

図 2 は、実施形態の一例である正極 11 の片側表面部分の断面図である。正極 11 は、正極集電体 30 と、正極集電体 30 の少なくとも一方の主面に形成された正極合材層 32 と、正極集電体 30 と正極合材層 32 との間に設けられた保護層 31 とを備える。正極合材層 32 は、正極の高容量化の観点から、正極集電体 30 の一对の主面の両方に形成されることが好ましい。保護層 31 は、正極集電体 30 と各正極合材層 32 との間にそれぞれ形成される。

[0018] 正極集電体 30 には、アルミニウム、又はアルミニウム合金等の正極 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などを用いることができる。好適な正極集電体 30 は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属の箔であって、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ の厚みを有する。正極合材層 32 は、正極活物質としてのリチウム含有遷移金属酸化物 33 と、図示しない結着材及び導電材とを含む。正極合材層 32 の厚みは、正極集電体 30 の片側で、例えば $30\ \mu\text{m}$ ～ $120\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $50\ \mu\text{m}$ ～ $90\ \mu\text{m}$ である。

[0019] 正極合材層 32 に含まれるリチウム含有遷移金属酸化物 33 は、Co、Mn、Ni 等の遷移金属元素を含有する。リチウム含有遷移金属酸化物 33 の例としては、 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)などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。リチウム含有遷移金属酸化物33の平均粒径は、好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $7 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ である。本開示におけるリチウム含有遷移金属酸化物33の平均粒径は、レーザ回折法によって測定される体積平均粒径であって、粒子径分布において体積積算値が50%となるメジアン径(D50)を意味する。リチウム含有遷移金属酸化物33の平均粒径は、例えば、レーザ回折散乱式粒度分布測定装置(株式会社堀場製作所製)を用いて測定できる。

[0020] 正極合材層32に含まれる結着材としては、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例示できる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース(CMC)又はその塩等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキシド(PEO)などが併用されてもよい。正極合材層32における結着材の含有量は、正極合材層32の総質量に対して0.1質量%~10質量%が好ましく、0.5質量%~5質量%がより好ましい。

[0021] 正極合材層32に含まれる導電材としては、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例示できる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。正極合材層32における導電材の含有量は、正極合材層32の総質量に対して0.1質量%~10質量%が好ましく、0.5質量%~5質量%がより好ましい。

[0022] 保護層31は、正極集電体30と正極合材層32との間に形成される。保護層31は、アルミニウムを主成分とする正極集電体30からリチウム含有遷移金属酸化物33を隔離する。内部短絡等が発生した場合において、保護層31が、正極集電体30とリチウム含有遷移金属酸化物33との間の酸化還元反応を抑制するので、二次電池10の安全性が向上する。

[0023] 保護層31は、リチウム含有遷移金属酸化物33よりも酸化力が低い無機化合物（以下、「無機化合物P」とする）、導電材、及び結着材を含む。無機化合物Pは、保護層31の主成分であって、内部短絡時等の異常が発生したときの発熱抑制効果が得られる。導電材は、保護層31を設けたことによる抵抗上昇を抑制する。結着材は、無機化合物Pと導電材を結着して保護層31の機械強度を確保すると共に保護層31と正極集電体30及び正極合材層32との結着を高めて、保護層の剥離を防止する。

[0024] 無機化合物Pは、平均粒径が1 μ m以下の粒子である。ここで、無機化合物Pの平均粒径とは、リチウム含有遷移金属酸化物33の平均粒径と同様に、レーザ回折法によって測定される体積平均粒径であって、粒子径分布において体積積算値が50%となるメジアン径（D50）を意味する。好適な無機化合物Pとしては、酸化マンガ、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機酸化物が例示できて、化学的安定性が高く、安価である酸化アルミニウムを用いることが好ましい。保護層31における無機化合物Pの含有量は、保護層31の総質量に対して70質量%~99.8質量%が好ましく、90質量%~99質量%が特に好ましい。無機化合物Pの含有量が当該範囲内であれば、酸化還元反応の抑制効果が向上し、内部短絡等の異常発生時の発熱量を低減し易くなる。

[0025] 保護層31に含まれる導電材には、正極合材層32に適用される導電材と同種のもの、例えばカーボンブラック（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を用いることができる。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。導電材の含有量は、保護層31の総重量に対して0.1重量%~20重量%が好ましく、1重量%~10重量%が特に好ましい。集電性確保の観点から保護層31における導電材の含有率は、例えば正極合材層32における導電材の含有率よりも高いことが好ましい。

[0026] 保護層31に含まれる結着材には、正極合材層32に適用される導電材と同種のもの、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化

ビニリデン（P V d F）等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル（P A N）、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を用いることができる。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。結着材の含有量は、保護層31の総重量に対して0.1重量%~20重量%が好ましく、1重量%~10重量%が特に好ましい。

[0027] 正極合材層32に含まれるリチウム含有遷移金属酸化物33は、保護層31の一部を貫通して正極集電体30と接している。正極集電体の主面上には、リチウム含有遷移金属酸化物33の一つの粒子が保護層31を貫通している部位や、リチウム含有遷移金属酸化物33の粒子が凝集して保護層31を貫通している部位が存在する。リチウム含有遷移金属酸化物33が保護層31の一部を貫通することで、二次電池10の内部抵抗を下げるできるので、電池性能を高くすることができる。また、正極集電体30の主面の50%以上は保護層31に覆われているため、内部短絡等が発生した際にも二次電池10の発熱は抑制される。

[0028] リチウム含有遷移金属酸化物33が保護層31の一部を貫通しているので、保護層31の一部には孔が開いている。被覆率 α は、保護層31が正極集電体30の主面を被覆する割合を意味し、当該孔の面積を正極集電体30の主面の面積で割った値を100%から引くことで算出することができる。実施形態の一例において、被覆率 α は50%以上であり、好ましくは70%以上であり、さらに好ましくは85%以上である。上記範囲にすることで、高い安全性と高い電池性能とを有する二次電池10にすることができる。また、正極板の抵抗率を一定以下としてさらに電池性能を高めるとの観点から、被覆率 α の上限値は、99%が好ましく、97%がさらに好ましく、95%が特に好ましい。なお、正極集電体30と保護層31の界面の断面の電子顕微鏡写真（以下、「SEM写真」という場合がある）から、保護層31の被覆率 β を求めることも可能である。当該界面において、保護層31が正極集電体30を被覆している長さの合計値を観察した当該界面の長さで割ることで被覆率を算出することができる。なお、当該被覆率は、正極集電体30と

保護層 31 の界面の断面より求められており、当該被覆率から被覆率 β を求める際には、相当数の断面の当該被覆率を求め、求められた複数の当該被覆率の最頻値等を勘案して、被覆率 β を算出することができる。被覆率 β は、例えば、70%以上であり、好ましくは85%以上である。

[0029] 保護層 31 の面密度は、 $3 \text{ g/m}^2 \sim 12 \text{ g/m}^2$ とすることができる。被覆率 α を50%以上又は被覆率 β を70%以上とするためには保護層 31 の面密度が上記の値であることが好ましい。保護層 31 の面密度は、無機化合物 P の平均粒径等によって調整することができる。当該範囲において、面密度が高いほど二次電池 10 の安全性を高めることができる。また、保護層 31 の厚みは、 $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ とすることができる。面密度が高いほど、保護層 31 を薄くすることができて、また、保護層の抵抗率も小さくすることができる。

[0030] 次に図 3 を用いて、本開示の一態様である二次電池 10 の正極と、従来の正極とを比較する。図 3 は、従来の正極において図 2 に対応する図である。従来の正極においては、リチウム含有遷移金属酸化物 33 が保護層 31 を貫通しておらず、リチウム含有遷移金属酸化物 33 は正極集電体 30 に接していない。したがって、内部短絡等の異常事態の発生時にもリチウム含有遷移金属酸化物 33 と正極集電体 30 との間で酸化還元反応が発生するのを抑制することができて、二次電池 10 の安全性が確保されている。しかし、正極 11 の抵抗が大きいため、二次電池 10 の入出力特性を大きくすることは難しい。

[0031] 正極 11 は、例えば正極集電体 30 の主面に保護層 31、正極合材層 32 の順に形成し、その後ローラを用いて圧縮することにより作製できる。保護層 31 は、無機化合物 P、導電材、及び結着材を含む保護スラリを正極集電体 30 の主面に塗布し、塗膜を乾燥させて形成できる。正極合材層 32 は、リチウム含有遷移金属酸化物 33、導電材、及び結着材を含む正極合材スラリを保護層 31 の表面に塗布し、塗膜を乾燥させて作成できる。保護層 31 及び正極合材層 32 は、両者が積層されてから乾燥されてもよい。保護層 3

1の面密度や乾燥の程度、及びローラの圧縮圧力の大きさ等を適宜調整することで、リチウム含有遷移金属酸化物33が保護層31を貫通する割合、換言すれば被覆率 α および被覆率 β を変化させることができる。

[0032] 図4及び図5を用いて、正極における正極集電体30と保護層31との界面について説明する。図4は、実施形態の一例である正極の正極集電体30と保護層31の界面を正極集電体側から500倍の倍率で観察したSEM写真であり、図5は従来の正極において図4に対応する図である。図4において、白い部位がリチウム含有遷移金属酸化物33であり、黒い部位が保護層31である。図5においては、黒い部位のみで白い部位がなく、正極集電体30は保護層31で覆われている。

[0033] 正極集電体30と保護層31の界面を正極集電体側から観察するための積層体試料は、以下のようにして作製することができる。

- (1) 10%NaOH水溶液を調製後、室温まで冷やす。
- (2) シャーレに10%NaOH水溶液を入れて正極11を浸す。
- (3) 正極11を10%NaOH水溶液に浸してから10分～30分で泡の発生量が増加し、正極集電体30から保護層31と正極合材層32の積層体試料が剥がれる。
- (4) 剥がれた積層体試料を純水で洗浄する。
- (5) 積層体試料をろ紙を敷いたシャーレに乗せ、減圧状態で2時間乾燥させる。

[0034] 被覆率 α は、以下のようにして算出することができる。

- (1) 積層体試料の中心付近を一定の倍率で撮影したSEM写真に対して、粒子解析用の画像ソフトを用いて、二値化処理により保護層31とリチウム含有遷移金属酸化物33の界面を明確にする。
- (2) リチウム含有遷移金属酸化物33の大きさ及び面積を上述の画像ソフトを用いて計測する。
- (3) 上述の画像ソフトで解析した領域の全体の面積に対する(2)で計測したリチウム含有遷移金属酸化物33の面積の割合を計算し、その値を10

0%から引くことで正極集電体30の主面に対する保護層31の被覆率 α を算出する。

[0035] 正極集電体30とリチウム含有遷移金属酸化物33とが大面積で接すると、その部位において単位面積当たりの発熱量が大きくなる。局所的な発熱を抑制するために、リチウム含有遷移金属酸化物33が正極集電体30に接する部位の大きさは50 μm 以下とすることが好ましい。リチウム含有遷移金属酸化物33が正極集電体30に接する部位の大きさは、上述の被覆率 α の算出方法の(2)において計測されるリチウム含有遷移金属酸化物33の大きさとする事ができる。なお、大きさが50 μm 以下とは、1辺が50 μm の正方形の中に入る大きさであることを意味する。

[0036] リチウム含有遷移金属酸化物33が正極集電体30に接する部位の大きさ及び面積とは、リチウム含有遷移金属酸化物33が保護層31の一部を貫通していることによる孔の大きさ及び面積と同義である。当該孔からリチウム含有遷移金属酸化物33が露出し、リチウム含有遷移金属酸化物33が正極集電体30に接する。一か所の孔より複数個のリチウム含有遷移金属酸化物33が露出するような孔もある。正極合材層32に含まれる導電材も孔から露出する場合がある。特に、複数のリチウム含有遷移金属酸化物33が露出したような孔では、リチウム含有遷移金属酸化物33同士の界面に当該導電材が存在しうる。

[0037] 以下、図1に戻って、負極及びセパレータについて説明する。

[0038] [負極]

負極12は、負極集電体と、負極集電体の少なくとも一方の表面に形成された負極合材層とを備える。負極集電体には、銅、銅合金等の負極12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などを用いることができる。負極合材層は、負極活物質、及び結着材を含み、負極集電体の両面に形成されることが好ましい。負極12は、負極集電体の表面に負極活物質、結着材等を含む負極合材スラリを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して負極合材層を負極集電体の両面に形成することにより製造できる。

[0039] 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、一般的には黒鉛等の炭素材料が用いられる。黒鉛は、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛のいずれであってもよい。また、負極活物質として、 S_i 、 S_n 等の L_i と合金化する金属、 S_i 、 S_n 等を含む金属化合物、リチウムチタン複合酸化物などを用いてもよい。 $S_i O_x$ ($0.5 \leq x \leq 1.6$) で表される S_i 含有化合物が、黒鉛等の炭素材料と併用されてもよい。

[0040] 負極合材層に含まれる結着材には、正極11の場合と同様に、PTFE、PVdF等の含フッ素樹脂、PAN、ポリイミド、アクリル系樹脂、ポリオレフィンなどを用いてもよいが、好ましくはスチレン-ブタジエンゴム(SBR)が用いられる。負極合材層には、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、PVAなどが含まれていてもよい。負極合材層には、例えばSBRと、CMC又はその塩が含まれる。

[0041] [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。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、単層構造であってもよく、積層構造を有していてもよい。また、セパレータ13の表面には、アラミド樹脂等の耐熱性の高い樹脂層、無機化合物のフィラーを含むフィラー層が設けられていてもよい。

実施例

[0042] 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。

[0043] <実施例1>

[正極の作製]

酸化アルミニウムと、アセチレンブラック（AB）と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを93.5 : 5 : 1.5の固形分質量比で混合し、分散媒体をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）とする保護スラリを調製した。当該保護スラリを厚み15 μm のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布して保護層を形成した。

[0044] リチウム含有遷移金属酸化物として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を用いた。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 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97 : 2 : 1の固形分質量比で混合し、分散媒体をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）とする正極合材スラリを調製した。当該正極合材スラリを保護層の表面に塗布して正極合材層を形成した。次に、直径40 cmのローラを用いて圧延した。ローラによる圧延時の圧力を示す線圧は3500 kgf/cmとした。これを所定の電極サイズに切断して、正極集電体の両面に保護層及び正極合材層が順に形成された正極を作製した。なお、被覆率 α は、電極サイズに切断した際の端切れ部分を用いて測定した。

[0045] [負極の作製]

黒鉛粉末と、カルボキシメチルセルロース（CMC）と、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）のディスパージョンとを、98.7 : 0.7 : 0.6の固形分質量比で混合し、分散媒を水とする負極合材スラリを調製した。次に、当該負極合材スラリを銅箔からなる負極集電体の両面に塗布した後、ローラを用いて圧縮することにより、負極集電体の両面に負極合材層を形成した。当該負極集電体を所定の電極サイズに切断して、負極を作製した。

[0046] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート（EC）と、メチルエチルカーボネート（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1.2 mol/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。

[0047] [電池の作製]

上記正極及び上記負極にタブをそれぞれ取り付け、ポリエチレン製のセパレータを介して正極及び負極を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。当該電極体を外径18.2mm、高さ65mmの有底円筒形状の外装缶に收容し、上記非水電解質を注入した後、ガスケット及び封口体により外装缶の開口部を封口して、18650型の円筒形非水電解質二次電池A1を作製した。

[0048] <実施例2～5、比較例1～3>

保護スラリの調製において保護層の面密度を変更し、また、適宜所定の被覆率 α が得られるように圧延時のローラの線圧を調整した以外は、実施例1と同様にして正極及び二次電池を作製した。図6は、実施例1、2、及び比較例1の正極集電体と保護層の界面を正極集電体側から70倍の倍率で観察したSEM写真である。

[0049] [正極の抵抗率の測定]

25℃の環境下で四端子法により、電池に組み込む前に、実施例及び比較例の各正極の抵抗率を測定した。

[0050] [釘刺し試験]

実施例及び比較例の各電池について以下の手順で試験を行った。

(1) 25℃の環境下において、0.3C(600mA)の定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電を行い、その後、4.2Vで電流値が0.05C(90mA)になるまで定電圧充電を行った。

(2) 25℃の環境下で、(1)で充電した電池の側面中央部に直径2.4mmの丸くぎを突き刺し、内部短絡による電池電圧降下後に丸くぎを停止させ、電池の表面温度を測定して、発熱温度とした。

[0051]

[表1]

	保護層の面密度 (g/m^2)	保護層の厚み (μm)	被覆率 α	正極の抵抗率 ($\Omega \cdot cm$)	発熱温度 ($^{\circ}C$)
実施例 1	12	4.4	95%	42	28
実施例 2	12	4.4	70%	38	28
実施例 3	7	2.6	70%	36	27
実施例 4	3	1.1	70%	33	27
実施例 5	12	4.4	50%	30	28
比較例 1	12	4.4	45%	28	43
比較例 2	0	0	0%	24	87
比較例 3	12	4.4	100%	52	29

[0052] 表 1 に示す結果から分かるように、実施例 1～5 の二次電池はいずれも、比較例 1、2 の二次電池と比べて発熱温度が低く、また、比較例 3 の二次電池と比べて正極の抵抗率が低いため、安全性と高い電池性能とを備える二次電池となっていることが確認できた。

符号の説明

- [0053] 10 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 底板
- 24 下弁体
- 25 絶縁部材
- 26 上弁体

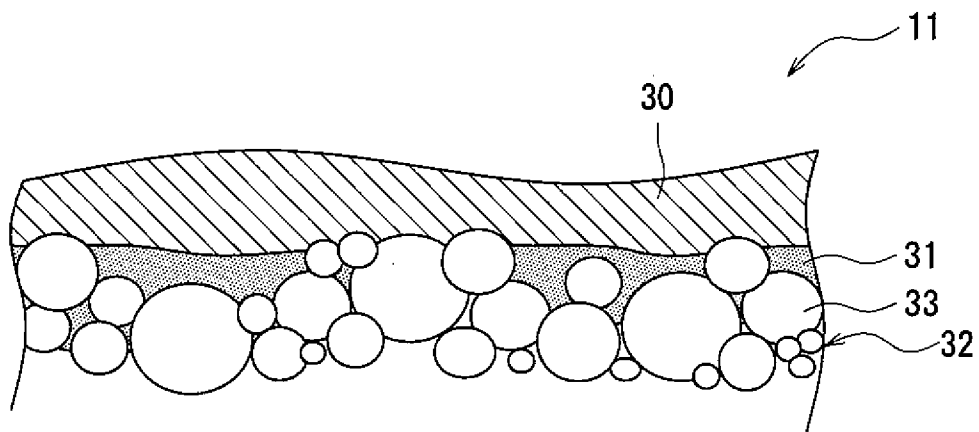
- 27 キャップ
- 28 ガスケット
- 30 正極集電体
- 31 保護層
- 32 正極合材層
- 33 リチウム含有遷移金属酸化物

請求の範囲

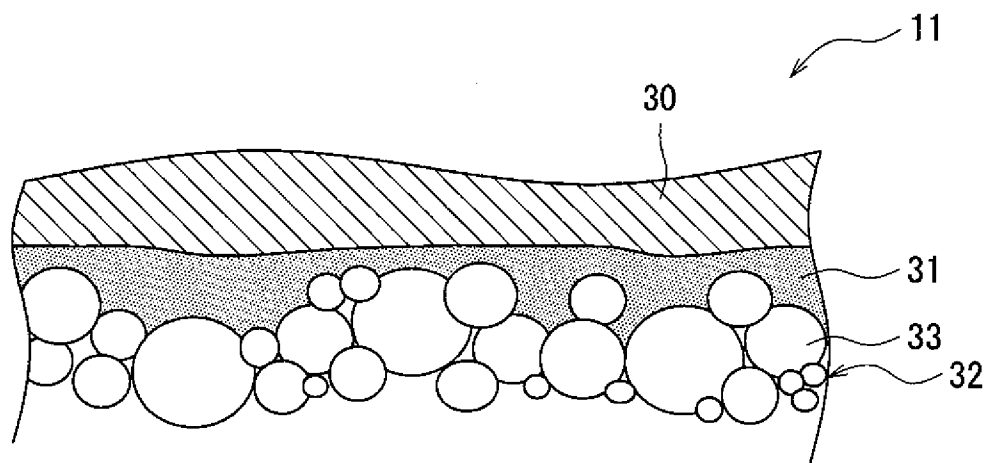
- [請求項1] 正極集電体と、
リチウム含有遷移金属酸化物を含む正極合材層と、
前記正極集電体と前記正極合材層との間に設けられた保護層とを備え、
前記保護層は、前記リチウム含有遷移金属酸化物よりも酸化力が低い無機化合物を含み、
前記リチウム含有遷移金属酸化物の一部は、前記保護層を貫通して前記正極集電体に接し、
前記正極集電体の主面に対する前記保護層の被覆率 α は50%以上である、正極。
- [請求項2] 正極集電体と、
リチウム含有遷移金属酸化物を含む正極合材層と、
前記正極集電体と前記正極合材層との間に設けられた保護層とを備え、
前記保護層は、前記リチウム含有遷移金属酸化物よりも酸化力が低い無機化合物を含み、
前記リチウム含有遷移金属酸化物の一部は、前記保護層を貫通して前記正極集電体に接し、
前記正極集電体の主面に対する前記保護層の被覆率 β は70%以上である、正極。
- [請求項3] 前記リチウム含有遷移金属酸化物が前記正極集電体に接する部位の大きさは50 μ m以下である、請求項1又は2に記載の正極。
- [請求項4] 前記保護層の面密度は3g/m²~12g/m²である、請求項1~3のいずれか1項に記載の正極。
- [請求項5] 請求項1~4のいずれか1項に記載の正極と、
負極と、

電解質とを備えた、二次電池。

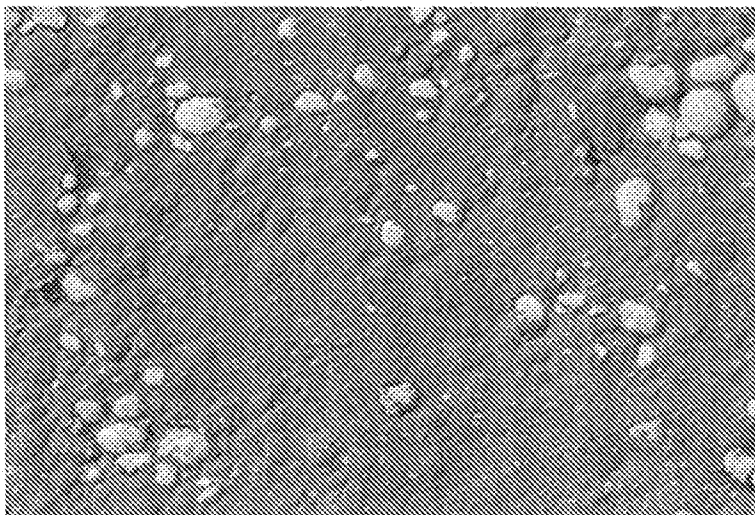
[図2]



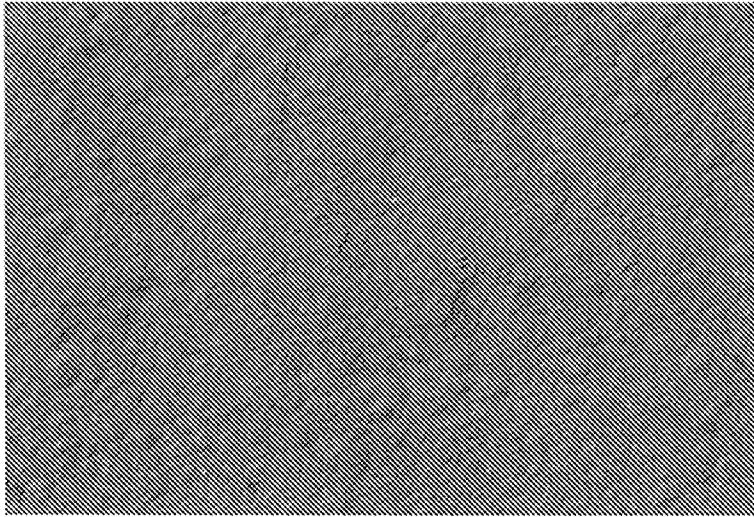
[図3]



[図4]

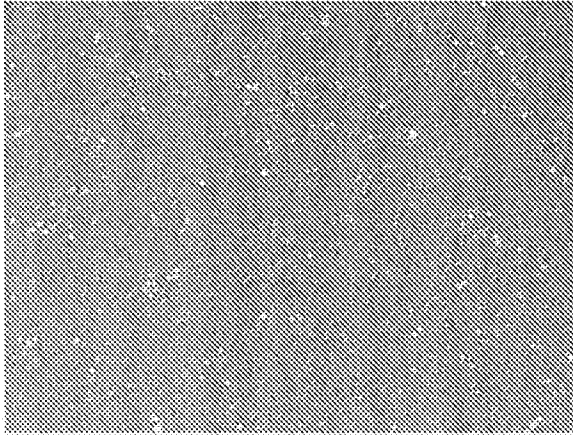


[図5]

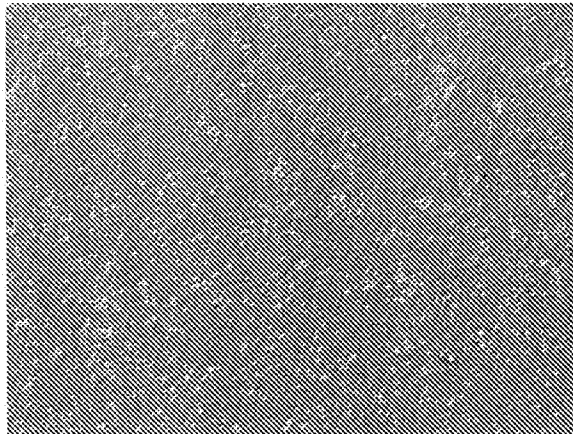


[図6]

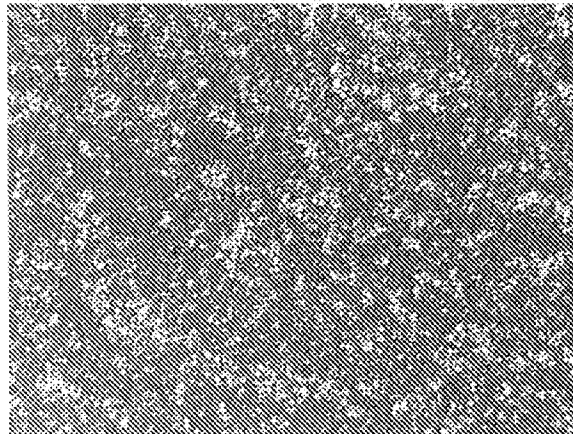
実施例 1 (被覆率 95%)



実施例 2 (被覆率 70%)



比較例 1 (被覆率 45%)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/048605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/131 (2010.01) i, H01M4/66 (2006.01) i
 FI: H01M4/131, H01M4/66A

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)
 Int.Cl. H01M4/131, H01M4/66

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.
X	WO 2018/179900 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 04.10.2018 (2018-10-04), paragraphs [0012]-[0044], fig. 1	1-5
A	WO 2019/021581 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 31.01.2019 (2019-01-31), paragraphs [0039]-[0042], fig. 3	1-5
A	JP 2003-157852 A (DENSO CORPORATION) 30.05.2003 (2003-05-30), paragraphs [0020]-[0028]	1-5
A	JP 10-125311 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 15.05.1998 (1998-05-15), paragraphs [0006]-[0012]	1-5

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
 03.03.2020

Date of mailing of the international search report
 17.03.2020

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/048605

WO 2018/179900 A1	04.10.2018	CN 110352516 A
WO 2019/021581 A1	31.01.2019	(Family: none)
JP 2003-157852 A	30.05.2003	(Family: none)
JP 10-125311 A	15.05.1998	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/66(2006.01)i FI: H01M4/131; H01M4/66 A		
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）） H01M4/131; H01M4/66 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
X	WO 2018/179900 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 04.10.2018 (2018-10-04) [0012]-[0044], 図1	1-5
A	WO 2019/021581 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 31.01.2019 (2019-01-31) [0039]-[0042], 図3	1-5
A	JP 2003-157852 A (株式会社デンソー) 30.05.2003 (2003-05-30) [0020]-[0028]	1-5
A	JP 10-125311 A (トヨタ自動車株式会社) 15.05.1998 (1998-05-15) [0006]-[0012]	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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 03.03.2020	国際調査報告の発送日 17.03.2020	
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） 井原 純 4X 9354 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/048605

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
WO 2018/179900 A1	04.10.2018	CN 110352516 A	
WO 2019/021581 A1	31.01.2019	(ファミリーなし)	
JP 2003-157852 A	30.05.2003	(ファミリーなし)	
JP 10-125311 A	15.05.1998	(ファミリーなし)	