(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
2022年11月3日(03.11.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/230626 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0587 (2010.01) *H01M 50/451* (2021.01)
H01M 50/434 (2021.01) *H01M 50/46* (2021.01)
H01M 50/443 (2021.01) *H01M 50/463* (2021.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/017147

(22) 国際出願日： 2022年4月6日(06.04.2022)

(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 2021-073995 2021年4月26日(26.04.2021) JP

(71) 出願人: 三洋電機株式会社(**SANYO ELECTRIC CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 Osaka (JP).

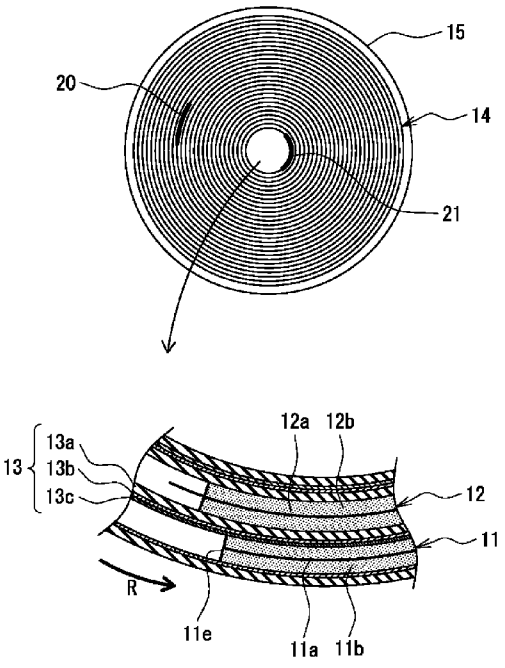
(72) 発明者: 笠松 真治 (**KASAMATSU Shinji**). 橘田 一輝(**KITTA Kazuki**).

(74) 代理人: 特許業務法人ＹＫＩ国際特許事務所 (**YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS**); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目３４番１２号 Tokyo (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,

(54) **Title:** NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 非水電解質二次電池



(57) **Abstract:** The present invention provides a non-aqueous electrolyte secondary battery that makes it possible to obtain improved productivity while reducing electrode plate deformation. A non-aqueous electrolyte secondary battery according to the present disclosure comprises: an electrode body in which a positive electrode and a negative electrode are wound via a separator therebetween; a non-aqueous electrolyte; and an outer case in which the electrode body and the non-aqueous electrolyte are contained. The positive electrode includes a positive electrode current collector, and a positive electrode

WO 2022/230626 A1

[続葉有]

HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, 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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

mixture layer formed on a surface of the positive electrode current collector. The surface of the separator opposite the positive electrode mixture layer includes a high friction region formed in an area of less than six turns in a winding direction from a position opposite the winding inner end of the positive electrode mixture layer, and a low friction region adjacent to the high friction region.

(57) 要約：非水電解質二次電池において、極板変形を抑制しつつ、生産性を向上させる。本開示に係る非水電解質二次電池は、正極及び負極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、電極体及び記非水電解質を収容する外装体とを備え、正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを有し、セパレータの正極合剤層と対向する面は、正極合剤層の巻内端に対向する位置から巻回方向に６周未満の範囲に形成された高摩擦領域と、高摩擦領域に隣接する低摩擦領域とを含む。

明　細　書

発明の名称 ： 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、正極と負極がセパレータを介して対向配置された電極体を備える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、巻回型の電極体を作製する際の巻芯の抜け性を改善するために、セパレータの表面の静摩擦係数を０．４５以下とする技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１１－１２６２７５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　ところで、巻回型の電極体が外装体に収容された非水電解質二次電池では、充放電サイクルに伴って電極体が膨張したときに、外装体から電極体に圧力が加わり、電極体を構成する極板が屈曲する極板変形が発生する場合がある。極板変形は、内部短絡の一因となりうるため、極板変形を抑制することは重要な課題である。

[0006]　本発明者らが鋭意検討した結果、極板変形は、正極合剤層の巻内端から巻回方向に数周分の範囲で発生しやすく、その際、正極とセパレータがそれぞれ巻回方向に変形しながら屈曲することが判明した。そのため、セパレータの表面の摩擦係数が小さい場合には、正極の変形量が大きくなる傾向があった。また、セパレータの表面の摩擦係数が大きい場合には、電極体を巻回する際に、送り出しローラにセパレータが密着することでセパレータの巻きず

れが発生して、電池の生産性が低下することがあることが判明した。

[0007] 本開示の目的は、非水電解質二次電池において、極板変形を抑制しつつ、生産性を向上させることである。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示に係る非水電解質二次電池は、正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、電極体を収容する外装体とを備え、正極は、正極集電体と、正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを有し、セパレータの正極合剤層と対向する面は、正極合剤層の巻内端に対向する位置から巻回方向に２周以上６周未満の範囲に形成された高摩擦領域と、高摩擦領域と巻回方向に隣接する低摩擦領域とを含むことを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本開示に係る非水電解質二次電池によれば、極板変形を抑制と生産性の向上を両立できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施形態の一例である円筒形の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円筒形の二次電池の横方向断面図である。

[図3]負極の変形の評価方法を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本開示に係る非水電解質二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。以下では、巻回型の電極体が円筒形の外装体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交互に１枚ずつ積層されてなる積層型であってもよい。外装体は円筒形に限定されず、例えば、角形、コイン形等であってもよい。また、外装体は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パウチ型であってもよい。

[0012] 図１は、実施形態の一例である円筒形の二次電池１０の縦方向断面図である。また、図２は、実施形態の一例である円筒形の二次電池１０の横方向断

面図である。二次電池１０は、電極体１４及び非水電解質（図示せず）が外装体１５に収容されており、外装体１５の上端部が封口体１６で塞がれることで、二次電池１０の内部が密閉される。なお、以下では、説明の便宜上、封口体１６側を「上」、外装体１５の底部側を「下」として説明する。

[0013] 非水電解質の非水溶媒（有機溶媒）としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類等を用いることができ、これらの溶媒は２種以上を混合して用いることができる。２種以上の溶媒を混合して用いる場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒を用いることが好ましい。例えば、環状カーボネートとして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）等を用いることができ、鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、及びジエチルカーボネート（ＤＥＣ）等を用いることができる。非水電解質の電解質塩としては、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＣＦ$_3$ＳＯ$_3$等及びこれらの混合物を用いることができる。非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、例えば０．５～２．０ｍｏｌ／Ｌとすることができる。

[0014] 図２に示すように、電極体１４は、正極１１及び負極１２がセパレータ１３を介して巻回されてなる巻回型の構造を有する。電極体の巻回回数は、例えば、正極１１を基準として１０回～３０回である。正極１１、負極１２、及びセパレータ１３は、例えば、いずれも帯状の形状を有し、長手方向に巻回される。負極１２は、例えば、リチウムの析出を抑制するために、正極１１よりも一回り大きな寸法で形成され、正極１１より長手方向及び短手方向（上下方向）に長く形成される。セパレータ１３は、図２に例示するように、正極１１と負極１２の電気的接触を防止するため、正極１１及び負極１２よりも幅、長さともに大きく形成されることが好ましい。

[0015] 本実施形態では、正極合剤層１１ｂの巻内端１１ｅが正極１１の巻内端と一致している。他方、負極合剤層１２ｂの巻内端は負極１２の巻内端と一致しておらず、負極１２の巻内端には負極合剤層１２ｂが形成されていない、

負極集電体１２ａが露出した露出部が設けられている。当該露出部に負極リード２０が溶接されている。正極１１には、長手方向中央部に正極集電体１１ａが露出した露出部が設けられ、当該露出部に正極リード１９が溶接されている。なお、負極１２の巻外端に露出部が設けられ、当該露出部に負極リード２０が接続されてもよく、或いは当該露出部が外装体１５の内面に当接することで負極１２と外装体１５が電気的に接続されていてもよい。

[0016] 図１に示すように、電極体１４の上下には、絶縁板１７，１８がそれぞれ設けられる。正極リード１９は絶縁板１７の貫通孔を通って上方に延び、封口体１６の底板であるフィルタ２２の下面に溶接される。二次電池１０では、フィルタ２２と電気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。他方、負極リード２０は絶縁板１８の貫通孔を通って外装体１５の底部側に延び、外装体１５の底部に溶接される。二次電池１０では、外装体１５が負極端子となる。なお、負極リード２０が巻外端部に設置されている場合は、負極リード２０は絶縁板１８の外側を通って、外装体１５の底部側に延び、外装体１５の底部内面に溶接される。

[0017] 外装体１５は、例えば、有底円筒形状の金属製外装缶である。外装体１５と封口体１６の間にはガスケット２７が設けられ、二次電池１０の内部の密閉性が確保されている。外装体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を支持する溝入部２１を有する。溝入部２１は、外装体１５の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面でガスケット２７を介して封口体１６を支持する。

[0018] 封口体１６は、電極体１４側から順に積層された、フィルタ２２、下弁体２３、絶縁部材２４、上弁体２５、及びキャップ２６を有する。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気的に接続されている。下弁体２３と上弁体２５と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２４が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、例えば、下弁体２３が破断し、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気的接続が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体２５が破断し、キャップ２６の開口部２６ａからガスが排出される。

[0019] 以下、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、特にセパレータ１３について詳説する。

[0020] ［正極］

正極１１は、正極集電体１１ａと、正極集電体１１ａの表面に形成された正極合剤層１１ｂとを有する。正極合剤層１１ｂは、図２に示すように、正極集電体１１ａの両面に形成されることが好ましい。正極集電体１１ａには、アルミニウム等の正極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。正極合剤層１１ｂは、例えば、正極活物質、結着剤、導電剤等を含む。正極１１は、例えば、正極活物質、結着剤、導電剤等を含む正極合剤スラリーを正極集電体１１ａ上に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合剤層１１ｂを正極集電体１１ａの両面に形成することにより作製できる。

[0021] 正極合剤層１１ｂ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、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xCo_yM_{1-y}O_z$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$、$Li_xMn_2O_4$、$Li_xMn_{2-y}M_yO_4$、$LiMPO_4$、Li_2MPO_4F（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≦１．２、０＜ｙ≦０．９、２．０≦ｚ≦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。非水電解質二次電池の高容量化を図ることができる点で、正極活物質は、Li_xNiO_2、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$（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≦１．２、０＜ｙ≦０．９、２．０≦ｚ≦２．３）等のリチウムニッケル複合酸化物を含むことが好ましい。リチウム遷移金属酸化物の粒子表面には、酸化タング

ステン、酸化アルミニウム、ランタノイド含有化合物等の無機物粒子などが固着していてもよい。

[0022] 正極合剤層１１ｂに含まれる導電剤としては、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、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、グラフェン、黒鉛等の炭素材料などが例示できる。これらは、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0023] 正極合剤層１１ｂに含まれる結着剤としては、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。これらは、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。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、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）等が併用されてもよい。

[0024] ［負極］

負極１２は、負極集電体１２ａと、負極集電体１２ａの表面に形成された負極合剤層１２ｂとを有する。負極合剤層１２ｂは、図２に示すように、負極集電体１２ａの両面に形成されることが好ましい。負極集電体１２ａには、銅、銅合金等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などを用いることができる。負極合剤層１２ｂは、例えば、負極活物質、結着剤等を含む。負極１２は、例えば、負極活物質、結着剤等を含む負極合剤スラリーを負極集電体１２ａ上に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して負極合剤層１２ｂを負極集電体１２ａの両面に形成することにより作製できる。

[0025] 負極合剤層１２ｂに含まれる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系活物質が用いられる。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、Ｓｉ、Ｓｎ等の

Ｌｉと合金化する金属、Ｓｉ、Ｓｎ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。炭素系活物質以外の負極活物質としては、ケイ素系活物質が好ましい。ケイ素系活物質としては、例えば、SiO_x（０．５≦ｘ≦１．６）で表されるＳｉ含有化合物、又は$Li_{2y}SiO_{(2+y)}$（０＜ｙ＜２）で表されるリチウムシリケート相中にＳｉの微粒子が分散したＳｉ含有化合物が挙げられる。負極合剤層１２ｂにおけるケイ素系活物質の含有量は、負極活物質の総質量に対して、例えば、１質量％～１５質量％であり、好ましくは５質量％～１０質量％である。

[0026] ケイ素系活物質の粒子表面には、導電被膜が形成されていることが好ましい。導電被膜の構成材料としては、炭素材料、金属、及び金属化合物から選択される少なくとも１種が例示できる。中でも、非晶質炭素等の炭素材料が好ましい。炭素被膜は、例えばアセチレン、メタン等を用いたＣＶＤ法、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂等をケイ素系活物質粒子と混合し、熱処理を行う方法などで形成できる。また、カーボンブラック等の導電フィラーを結着剤を用いてケイ素系活物質の粒子表面に固着させることで導電被膜を形成してもよい。

[0027] 負極合剤層１２ｂに含まれる結着剤には、正極の場合と同様に、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。また、負極合剤層には、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）などが含まれていてもよい。負極合剤層には、例えばＳＢＲと、ＣＭＣ又はその塩が含まれる。

[0028] ［セパレータ］

セパレータ１３の正極合剤層１１ｂと対向する面は、正極合剤層１１ｂの巻内端１１ｅに対向する位置から巻回方向Ｒに２周以上６周未満の範囲に形成された高摩擦領域と、高摩擦領域と巻回方向Ｒに隣接する低摩擦領域とを含む。これにより、高摩擦領域によって正極の屈曲を抑制しつつ、低摩擦領

域によってセパレータの巻きずれを抑制することができる。

[0029] 高摩擦領域の摩擦係数は、０．６以上であることが好ましい。高摩擦領域の摩擦係数の上限値は、巻回時のセパレータの走行安定性の観点から、例えば、１．１である。また、低摩擦領域の摩擦係数は、０．４以下であることが好ましい。低摩擦領域の摩擦係数の下限値は、供給リールでのセパレータのズレの防止の観点から、例えば、０．１である。

[0030] セパレータ１３は、例えば、多孔質の基材１３ａと、基材１３ａの表面に形成された無機粒子を含む無機粒子層とを有する。図２に示す本実施形態においては、セパレータ１３は、正極合剤層１１ｂと対向する面に、基材１３ａの表面に形成された第１無機粒子層１３ｂと、第１無機粒子層１３ｂの表面に形成された第２無機粒子層１３ｃとを有する（以下、第１無機粒子層１３ｂ及び第２無機粒子層１３ｃをまとめて無機粒子層という場合がある）。図２において、第１無機粒子層１３ｂは、セパレータ１３の正極合剤層１１ｂと対向する面の全体に形成されている。また、第２無機粒子層１３ｃは、正極合剤層１１ｂの巻内端１１ｅに対向する位置から巻回方向Ｒに２周以上６周未満の範囲で、第１無機粒子層１３ｂの表面に形成されている。即ち、第１無機粒子層１３ｂの表面は低摩擦領域であり、第２無機粒子層１３ｃの表面は高摩擦領域である。第１無機粒子層１３ｂ及び第２無機粒子層１３ｃは、例えば、マイクログラビアコーティング法で作製することができる。基材１３ａの表面に第１無機粒子層１３ｂを形成するための無機粒子を含む分散液を塗布した後、再度マイクログラビアコーティング法で、第１無機粒子層１３ｂを形成するための無機粒子を含む分散液を間欠塗布することでセパレータ１３を作製できる。

[0031] 基材１３ａの表面における無機粒子層の構成は、図２の例に限定されず、例えば、第２無機粒子層１３ｃは、第１無機粒子層１３ｂの表面ではなく、基材１３ａの表面に形成されてもよい。なお、セパレータ１３は、正極合剤層１１ｂと対向する面と、負極合剤層１２ｂと対向する面の両方に無機粒子層を有してもよいが、生産性の観点から、正極合剤層１１ｂと対向する面に

のみ無機粒子層を有することが好ましい。

[0032] 基材１３ａは、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔質シートであり、例えば微多孔薄膜、織布、不織布等で構成される。基材１３ａの材料は、特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンとαオレフィンとの共重合体等のポリオレフィン、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、セルロース、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂などが例示できる。なお、ポリオレフィン製の基材１３ａは正極１１の電位に曝されて酸化劣化する場合があるが、基材１３ａの正極合剤層１１ｂと対向する面に形成された無機粒子層が基材１３ａの酸化劣化を効果的に抑制する。さらに、無機粒子層は、セパレータ１３の耐熱性を向上させる。

[0033] 無機粒子層は、無機粒子を主成分とする多孔質層である。無機粒子層に含まれる無機粒子としては、例えば、金属酸化物粒子、金属窒化物粒子、金属フッ化物粒子、金属炭化物粒子等が挙げられる。

[0034] 金属酸化物粒子としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化ニッケル、酸化珪素、酸化マンガン等が挙げられる。金属窒化物粒子としては、例えば、窒化チタン、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化マグネシウム、窒化ケイ素等が挙げられる。金属フッ化物粒子としては、例えば、フッ化アルミニウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等が挙げられる。金属炭化物粒子としては、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化タングステン等が挙げられる。

[0035] 無機粒子は、ゼオライト（$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$、Ｍは金属元素、ｎはＭの価数、ｘ≧２、ｙ≧０）等の多孔質アルミノケイ酸塩、タルク（$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$）等の層状ケイ酸塩、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）、チタン酸ストロンチウム（$SrTiO_3$）等の鉱物等でもよい。なお、これらは、１種単独でもよいし、２種以上を併用してもよい。無機粒子層に含まれる無機粒子の含有量は、無機粒子層の総質量に対して、

８５～９９質量％が好ましく、９０～９８質量％がより好ましい。

[0036] 第２無機粒子層１３ｃ（高摩擦領域）に含まれる無機粒子の平均粒子径（Ｄ５０）は、対向する正極合剤層１１ｂとの密着性向上の観点から、０．３μｍ以下であることが好ましい。本明細書において、Ｄ５０は、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒径の小さい方から５０％となる粒径を意味し、中位径とも呼ばれる。無機粒子の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置（例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製、ＭＴ３０００ＩＩ）を用い、水を分散媒として測定できる。第２無機粒子層１３ｃに含まれる無機粒子のＤ５０の下限値は、分散液中での無機粒子の凝集抑制の観点から、例えば、０．１μｍである。

[0037] 第１無機粒子層１３ｂ（低摩擦領域）に含まれる無機粒子の平均粒子径（Ｄ５０）は、送り出しローラとの滑り性向上の観点から、０．６μｍ以上であることが好ましい。第１無機粒子層１３ｂに含まれる無機粒子のＤ５０の上限値は、第１無機粒子層１３ｂの剥離抑制の観点から、例えば、１．５μｍである。

[0038] 第１無機粒子層１３ｂの厚みは、基材１３ａの厚みよりも小さいことが好ましく、例えば、０．５μｍ～５μｍである。また、第２無機粒子層１３ｃの厚みは、例えば、０．５μｍ～５μｍである。

[0039] 無機粒子層は、さらに結着剤を含むことが好ましい。結着剤は、個々の無機粒子同士、及び無機粒子と基材１３ａとを接着する機能を有する。結着剤の一例としては、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）等のフッ素系樹脂、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－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）又はその塩、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）等が挙げられる。これらは、１種類を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。無機粒子層に含まれる結着剤の含有量は、無機粒子層の総質量に対して、０．５～１０質量％が好ましく、１～５質量％がより好ましい。

[0040] 第１無機粒子層１３ｂ及び第２無機粒子層１３ｃの摩擦係数は、上記の例のように無機粒子の平均粒子径で調整することが好ましいが、無機粒子の形状、及び材質、並びに、結着剤の種類、及び量などで調整してもよい。

実施例

[0041] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、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＞

［正極の作製］

１００質量部の$LiNi_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O_2$と、１質量部のアセチレンブラック（ＡＢ）と、０．９質量部のポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）とを混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を適量加えて、正極合剤スラリーを調製した。次に、正極合剤スラリーを、厚み１５μｍのアルミニウム箔の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた。そして、ローラを用いて塗膜を圧延した後、所定の電極サイズ（厚み０．１４４ｍｍ、幅６２．６ｍｍ、長さ８６１ｍｍ）に切断し、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を作製した。正極の長手方向中央部に、正極合剤層が形成されておらず正極集電体が露出した露出部を設け、当該露出部にアルミニウム製の正極リードを溶接した。

[0043] ［負極の作製］

９５質量部の黒鉛粉末と、５質量部のＳｉ酸化物と、１質量部のカルボキシメチルセルロースナトリウム（ＣＭＣ－Ｎａ）と、１質量部のスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）のディスパージョンとを混合し、水を適量加えて、負極合剤スラリーを調製した。次に、負極合剤スラリーを厚み８μｍの銅箔の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた。そして、ローラを用いて塗膜を圧延した後、所定の電極サイズに切断し、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極を作製した。負極の長手方向一端部（電極体の巻内側に位置する端部）に、負極合剤層が形成されておらず負極集電体が露出した露出部を設け、当該露出部にニッケル製の負極リードを溶接した。

[0044] ［セパレータの作製］

厚み１２μｍのポリエチレン製の多孔質基材を準備した。平均粒子径（Ｄ５０）が０．８μｍのα－Al_2O_3粉末と、アクリル酸エステル系バインダーエマルジョンとを、９７：３の固形分質量比で混合した後、固形分濃度が１０質量％となるように水を適量加えて第１分散液を調製した。第１分散液を、基材の一方の面の全域にマイクログラビアコータを用いて塗布し、塗膜を５０℃のオーブンで４時間加熱乾燥させ、基材の一方の面上に平均厚み４μｍの第１無機粒子層を形成した。

[0045] さらに、平均粒子径（Ｄ５０）が０．３μｍのα－Al_2O_3粉末と、アクリル酸エステル系バインダーエマルジョンとを、９７：３の固形分質量比で混合した後、固形分濃度が１０質量％となるように水を適量加えて第２分散液を調製した。第２分散液を、第１無機粒子層の表面に、マイクログラビアコータにより間欠塗布し、塗膜を５０℃のオーブンで４時間加熱乾燥させ、平均厚み３μｍの第２無機粒子層を形成し、セパレータを作製した。正極、負極、及びセパレータを巻回して電極体にした際に、正極合剤層の巻内端に対向する位置から巻回方向に２周分の範囲に第２無機粒子層が形成されるように、第２分散液を塗布した。

[0046] 上記方法にて、第１無機粒子層と第２無機粒子層の表面の摩擦係数を測定した。第１無機粒子層の摩擦係数は０．４であり、第２無機粒子層の摩擦係数は０．６であった。

[0047] ［電極体の作製］

セパレータを介して正極と負極を渦巻き状に巻回して巻回型の電極体を作製した。このとき、第１無機粒子層及び第２無機粒子層が正極合剤層に対向し、且つ、第２無機粒子層が電極体の巻内側になるように、セパレータを配置した。電極体の巻回回数は、正極を基準として１８回とした。

[0048] ［非水電解質の調製］

エチレンカーボネート（ＥＣ）と、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）とを、３：７の体積比で混合した混合溶媒１００質量部に、ビニレンカーボネー

ト（ＶＣ）を５質量部添加し、に六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を１．５モル／リットルの濃度で溶解することにより、非水電解質を調製した。

[0049] ［非水電解質二次電池の作製］

上記電極体の上下に絶縁板をそれぞれ配置し、電極体を外装缶内に収容した。負極リードを有底円筒状の外装缶の底部に溶接し、正極リードを封口体にそれぞれ溶接した。外装缶内に非水電解質を注入した後、ガスケットを介して封口体により外装缶の開口部を封止した後、６０℃の恒温槽に１５時間静置して非水電解質二次電池を作製した。作製した二次電池の容量は、４６００ｍＡｈであった。

[0050] ［巻きずれの評価］

上記電極体を１０個作製し、電極体の上面におけるセパレータの端部の平坦性を実体顕微鏡にて観察した。セパレータ端部の上下差が０．３ｍｍ以上である場合に電極体の巻きずれが発生したと判定し、巻きずれが発生した電極体の数を評価した。

[0051] ［極板変形の評価］

上記非水電解質二次電池を、１３８０ｍＡ（０．３Ｉｔ）の定電流で、電池電圧が４．２Ｖになるまで充電を行った後、４．２Ｖの定電圧で電流が９２ｍＡ（０．０２Ｉｔ）になるまで充電を行った。その後、４６００ｍＡ（１．０Ｉｔ）の定電流で、電池電圧が２．７Ｖになるまで放電を行った。この充放電サイクルを、各サイクルの間に２０分間の休止時間挿入しつつ、５００サイクル行った。５００サイクル後の非水電解質二次電池を、１３８０ｍＡ（０．３Ｉｔ）の定電流で、電池電圧が４．２Ｖになるまで充電した後、４．２Ｖの定電圧で電流が９２ｍＡ（０．０２Ｉｔ）になるまで充電を行って充電状態とした。この充電状態の非水電解質二次電池を、Ｘ線ＣＴ装置（島津製作所製、ＳＭＸ－２２５ＣＴ　ＦＰＤ　ＨＲ）を用いて電極体の巻回中心近傍の断面観察を行った。図３に示すように、角度θが１５０°以下となる極板（正極及び負極の少なくとも一方）の変形（屈曲）が確認された場合に極板変形ありと判定し、極板変形の有無を評価した。

[0052] ＜実施例２＞

セパレータの作製において、正極合剤層の巻内端に対向する位置から巻回方向に４周分の範囲に第２無機粒子層を形成したこと以外は、実施例１と同様の方法で電極体及び電池を作製し、評価を行った。

[0053] ＜実施例３＞

セパレータの作製において、第２分散液に用いたα－Al_2O_3粉末を、Ｄ５０が０．３μｍのα－Al_2O_3粉末に変更したこと以外は、実施例１と同様の方法で電極体及び電池を作製し、評価を行った。

[0054] ＜比較例１＞

セパレータの作製において、第２無機粒子層を形成しなかったこと以外は、実施例１と同様の方法で電極体及び電池を作製し、評価を行った。

[0055] ＜比較例２＞

セパレータの作製において、正極合剤層の巻内端に対向する位置から巻回方向に６周分の範囲に第２無機粒子層を形成したこと以外は、実施例１と同様の方法で電極体及び電池を作製し、評価を行った。

[0056] ＜比較例３＞

セパレータの作製において、第１分散液に用いたα－Al_2O_3粉末を、Ｄ５０が０．２μｍのα－Al_2O_3粉末に変更し、第２無機粒子層を形成しなかったこと以外は、実施例１と同様の方法で電極体及び電池を作製し、評価を行った。

[0057] 実験例及び比較例に係る、巻きずれ及び極板変形の評価結果を表１に記載する。また、表１には、第１無機粒子層のＤ５０及び摩擦係数、並びに、第２無機粒子層のＤ５０、摩擦係数、及び範囲を併せて記載する。

[0058]

[表1]

	第1無機粒子層		第2無機粒子層			巻きずれ	極板変形
	D50 [um]	摩擦係数	D50 [um]	摩擦係数	範囲		
実験例1	0.8	0.4	0.3	0.6	2周	0/10	なし
実験例2	0.8	0.4	0.3	0.6	4周	0/10	なし
実験例3	0.8	0.4	0.2	0.7	2周	0/10	なし
比較例1	0.8	0.4	-			0/10	あり
比較例2	0.8	0.4	0.3	0.6	6周	3/10	なし
比較例3	0.2	0.7	-			8/10	なし

[0059] 表１の評価結果から分かるように、実施例１～３では、巻きずれ及び極板変形が抑制されている。一方、比較例１では、極板変形が発生し、比較例２、３では巻きずれが発生している。

符号の説明

[0060] １０　二次電池、１１　正極、１１ａ　正極集電体、１１ｂ　正極合剤層、１１ｅ　巻内端、１２　負極、１２ａ　負極集電体、１２ｂ　負極合剤層、１３　セパレータ、１３ａ　基材、１３ｂ　第１無機粒子層、１３ｃ　第２無機粒子層、１４　電極体、１５　外装体、１６　封口体、１７，１８　絶縁板、１９　正極リード、２０　負極リード、２１　溝入部、２２　フィルタ、２３　下弁体、２４　絶縁部材、２５　上弁体、２６　キャップ、２６ａ　開口部、２７　ガスケット

請求の範囲

[請求項1] 正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、前記電極体を収容する外装体とを備える非水電解質二次電池であって、

前記正極は、正極集電体と、前記正極集電体の表面に形成された正極合剤層とを有し、

前記セパレータの前記正極合剤層と対向する面は、前記正極合剤層の巻内端に対向する位置から巻回方向に２周以上６周未満の範囲に形成された高摩擦領域と、前記高摩擦領域と巻回方向に隣接する低摩擦領域とを含む、非水電解質二次電池。

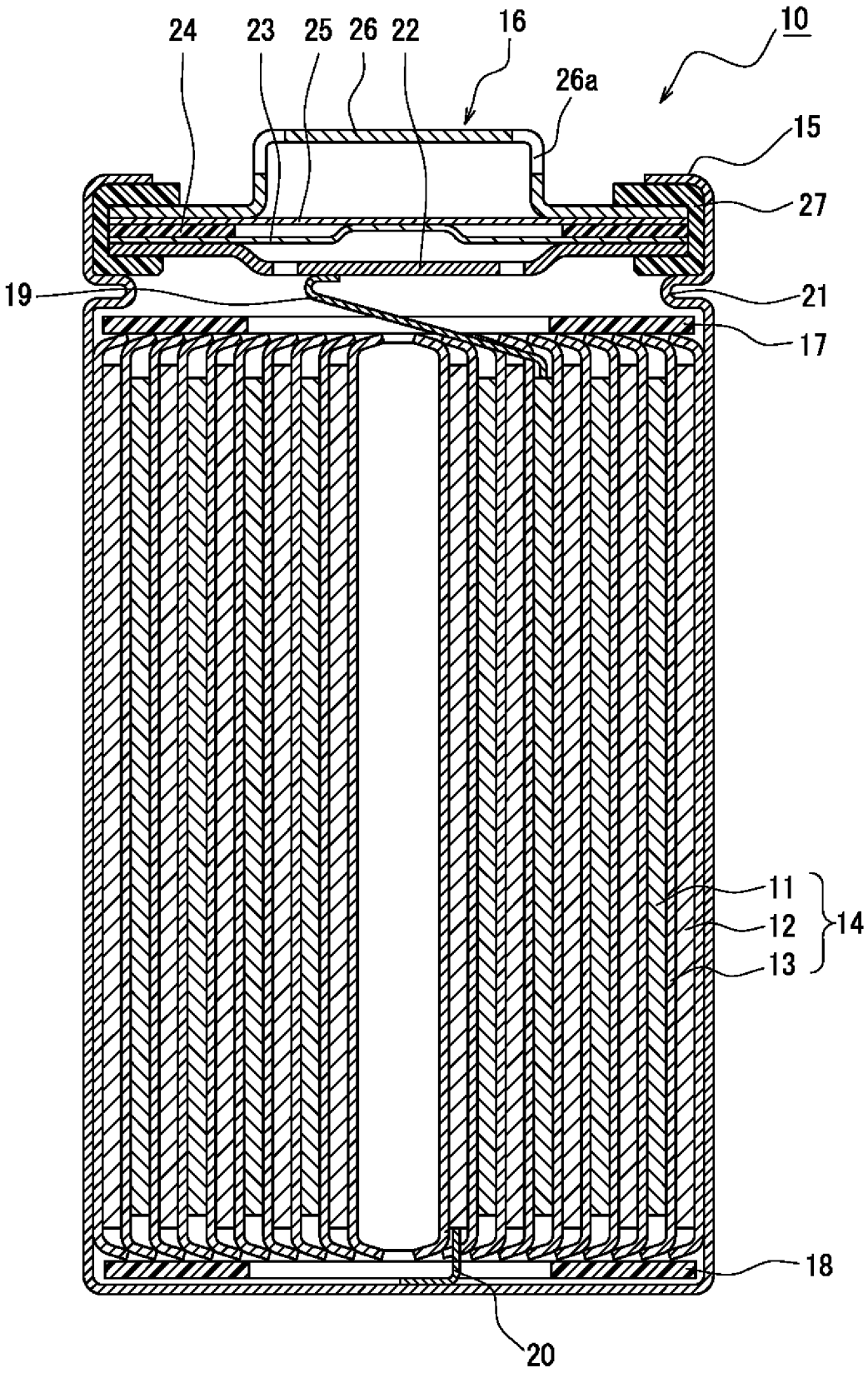
[請求項2] 前記高摩擦領域の摩擦係数は、０．６以上である、請求項１に記載の非水電解質二次電池。

[請求項3] 前記低摩擦領域の摩擦係数は、０．４以下である、請求項１又は２に記載の非水電解質二次電池。

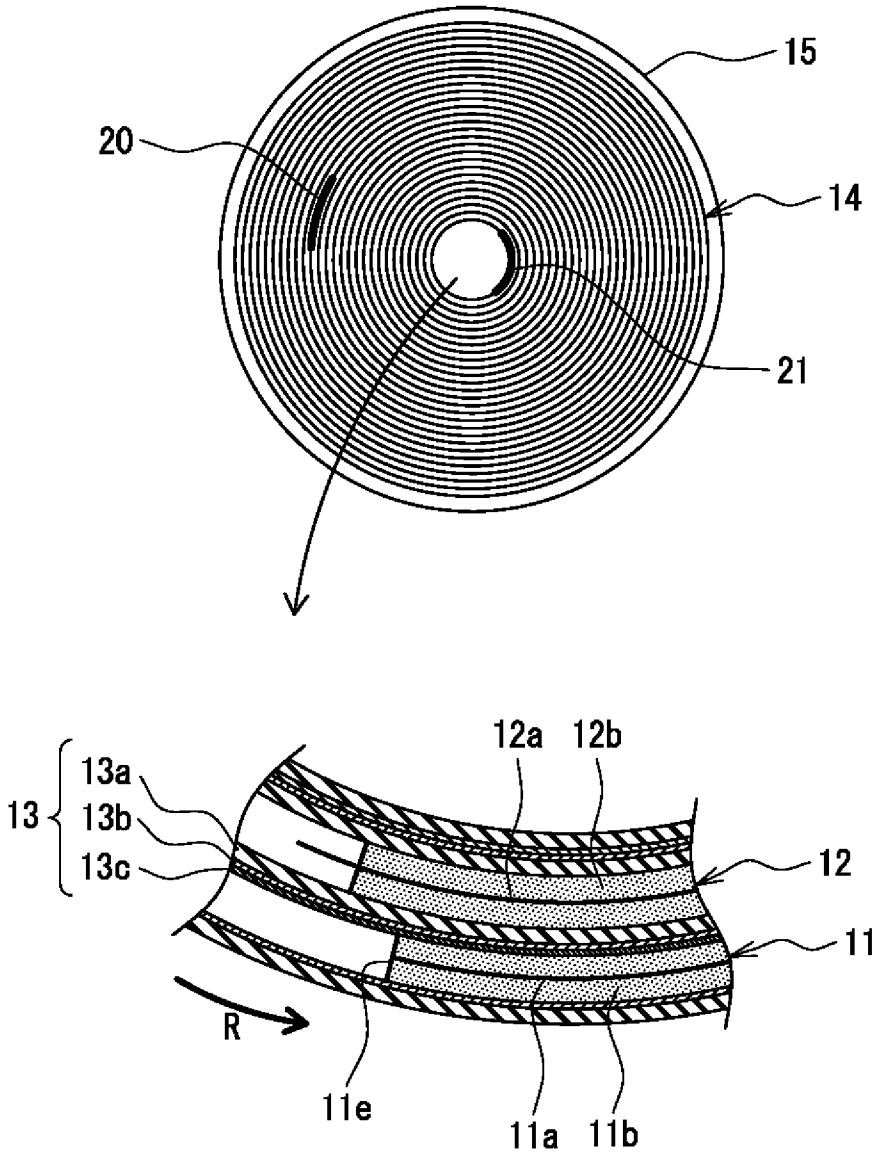
[請求項4] 前記セパレータは、少なくとも前記正極合剤層と対向する面に、無機粒子を含む無機粒子層を含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

[請求項5] 前記高摩擦領域に含まれる前記無機粒子の平均粒子径は、０．３μｍ以下である、請求項４に記載の非水電解質二次電池。

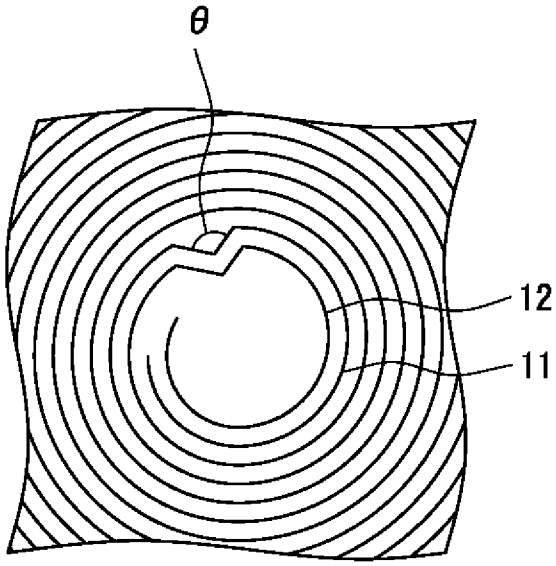
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/017147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0587(2010.01)i; ***H01M 50/434***(2021.01)i; ***H01M 50/443***(2021.01)i; ***H01M 50/451***(2021.01)i; ***H01M 50/46***(2021.01)i; ***H01M 50/463***(2021.01)i
FI: H01M10/0587; H01M50/451; H01M50/443 M; H01M50/434; H01M50/463 A; H01M50/46

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)

H01M10/0587; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/451; H01M50/46; H01M50/463

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 2020-107411 A (ASAHI KASEI CORP) 09 July 2020 (2020-07-09)	1-5
A	JP 2012-142153 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 26 July 2012 (2012-07-26)	1-5
A	JP 2013-89441 A (PANASONIC CORP) 13 May 2013 (2013-05-13)	1-5
A	JP 2013-178952 A (NISSAN MOTOR CO LTD) 09 September 2013 (2013-09-09)	1-5
A	JP 2013-114847 A (PANASONIC CORP) 10 June 2013 (2013-06-10)	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	Date of mailing of the international search report
07 June 2022	**21 June 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **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/JP2022/017147

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-107411 A	09 July 2020	(Family: none)	
JP 2012-142153 A	26 July 2012	(Family: none)	
JP 2013-89441 A	13 May 2013	(Family: none)	
JP 2013-178952 A	09 September 2013	US 2015/0017510 A1	
		WO 2013/129009 A1	
		EP 2822080 A1	
		KR 10-2014-0121457 A	
		CN 104205465 A	
JP 2013-114847 A	10 June 2013	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/017147

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 10/0587(2010.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/451(2021.01)i; H01M 50/46(2021.01)i; H01M 50/463(2021.01)i
FI: H01M10/0587; H01M50/451; H01M50/443 M; H01M50/434; H01M50/463 A; H01M50/46

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））

H01M10/0587; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/451; H01M50/46; H01M50/463

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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 2020-107411 A (旭化成株式会社) 09.07.2020 (2020-07-09)	1-5
A	JP 2012-142153 A (三菱重工業株式会社) 26.07.2012 (2012-07-26)	1-5
A	JP 2013-89441 A (パナソニック株式会社) 13.05.2013 (2013-05-13)	1-5
A	JP 2013-178952 A (日産自動車株式会社) 09.09.2013 (2013-09-09)	1-5
A	JP 2013-114847 A (パナソニック株式会社) 10.06.2013 (2013-06-10)	1-5

☐ 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
07.06.2022	21.06.2022

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）
福井　晃三 4X 1192

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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/JP2022/017147

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-107411 A	09.07.2020	（ファミリーなし）	
JP 2012-142153 A	26.07.2012	（ファミリーなし）	
JP 2013-89441 A	13.05.2013	（ファミリーなし）	
JP 2013-178952 A	09.09.2013	US 2015/0017510 A1	
		WO 2013/129009 A1	
		EP 2822080 A1	
		KR 10-2014-0121457 A	
		CN 104205465 A	
JP 2013-114847 A	10.06.2013	（ファミリーなし）	