

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7649963号  
(P7649963)

(45)発行日 令和7年3月24日(2025.3.24)

(24)登録日 令和7年3月13日(2025.3.13)

|                          |                |   |
|--------------------------|----------------|---|
| (51)国際特許分類               | F I            |   |
| H 0 1 M 4/13 (2010.01)   | H 0 1 M 4/13   |   |
| H 0 1 M 50/434 (2021.01) | H 0 1 M 50/434 |   |
| H 0 1 M 50/443 (2021.01) | H 0 1 M 50/443 | M |
| H 0 1 M 50/451 (2021.01) | H 0 1 M 50/451 |   |
| H 0 1 M 50/46 (2021.01)  | H 0 1 M 50/46  |   |

請求項の数 4 (全13頁) 最終頁に続く

|                   |                             |          |   |
|-------------------|-----------------------------|----------|---|
| (21)出願番号          | 特願2021-566841(P2021-566841) | (73)特許権者 | 314012076<br>パナソニックIPマネジメント株式会社<br>大阪府門真市元町2番6号 |
| (86)(22)出願日       | 令和2年10月15日(2020.10.15)      | (74)代理人  | 110001210<br>弁理士法人Y K I 国際特許事務所                 |
| (86)国際出願番号        | PCT/JP2020/038923           | (72)発明者  | 内田 修平<br>大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内          |
| (87)国際公開番号        | WO2021/131255               | 審査官      | 上野 文城   |
| (87)国際公開日         | 令和3年7月1日(2021.7.1)          |          |   |
| 審査請求日             | 令和5年8月2日(2023.8.2)          |          |   |
| (31)優先権主張番号       | 特願2019-237117(P2019-237117) |          |   |
| (32)優先日           | 令和1年12月26日(2019.12.26)      |          |   |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP)                     |          |   |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池用電極及び非水電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体と、前記集電体上に形成された活物質層と、前記活物質層の表面上に存在するファイラー粒子の集合体と、を備え、

前記ファイラー粒子は、ホウ素酸化物、ピロ硫酸カリウム、アルカリ金属又はBrを含有する化合物のうち少なくともいずれか1つを含む粒子であって、固相から液相へ変態する或いは熱分解する変態点が180～650の範囲であり、

前記アルカリ金属又はBrを含有する化合物は、ホウ酸塩、ケイ酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、クエン酸塩及び芳香族化合物のうち少なくともいずれか1つを含み、

前記ファイラー粒子の平均粒径は、0.05µm～3µmであり、  
前記活物質層表面に対する前記集合体の被覆率は10%～60%であり、前記集合体の平均厚みは10µm以下である、非水電解質二次電池用電極。

【請求項2】

前記アルカリ金属は、Na、Kのうち少なくともいずれか一方である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項3】

前記ファイラー粒子は、ホウ素酸化物、ピロ硫酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、クエン酸カリウム、エチレン-1,2-ビス(ペンタプロモフェニル)、エチレンビステトラプロモフタルイミドのうち少なくともいずれか1つを含む、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用電極。

## 【請求項 4】

正極と負極とを有し、

前記正極及び前記負極のうち少なくともいずれか一方は、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電極である、非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、非水電解質二次電池用電極及び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、正極と負極との間でリチウムイオン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】

ところで、電池の内部短絡に対する耐性を確認する安全性評価試験として、釘刺し試験がある。釘刺し試験とは、たとえば、電池に釘を突き刺して内部短絡を模擬的に発生させ、発熱の度合を調べて電池の安全性を確認する試験である。このような釘刺し時における電池の発熱を抑制することは、電池の安全性を確保する点で重要である。

## 【0004】

例えば、特許文献 1 には、正極や負極の極板表面に、リン含有化合物、窒素含有化合物及び無機ケイ素類化合物から選択される機能性物質を含むコーティング層を配置することにより、釘刺し試験における電池の発熱を抑制する技術が開示されている。

## 【0005】

例えば、特許文献 2 には、正極と負極との間にポリリン酸塩を含む中間層を配置することにより、電池の異常発熱時の温度上昇を抑制する技術が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【文献】特開 2017 - 534138 号公報

【文献】特許第 6249399 号公報

## 【発明の概要】

## 【0007】

特許文献 1 及び 2 のように、極板表面に機能性物質のコーティング層を配置したりポリリン酸塩の中間層を配置したりすると、これらの層が抵抗となって、電池抵抗が上昇する懸念がある。

## 【0008】

本開示の一態様に係る非水電解質二次電池用電極は、集電体と、前記集電体上に形成された活物質層と、前記活物質層の表面上に存在するフィラー粒子の集合体と、を備え、前記フィラー粒子は、ホウ素酸化物、ピロ硫酸カリウム、アルカリ金属又は B r を含有する化合物のうち少なくともいずれか 1 つを含む粒子であって、固相から液相へ変態する或いは熱分解する変態点が 180 ~ 650 の範囲であり、前記アルカリ金属又は B r を含有する化合物は、ホウ酸塩、ケイ酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、クエン酸塩及び芳香族化合物のうちの少なくともいずれか 1 つを含む。

## 【0009】

本開示の一態様に係る非水電解質二次電池は、正極と負極とを有し、前記正極及び前記負極のうち少なくともいずれか一方は、前記非水電解質二次電池用電極である。

## 【0010】

本開示によれば、釘刺し試験における電池の発熱を抑制することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0011】

【図 1】図 1 は、本実施形態に係る電極の構成の一例を示す模式断面図である。

10

20

30

40

50

【図 2】図 2 は、本実施形態に係る電極の構成の一例を示す模式断面図である。

【図 3】図 3 は、実施形態の一例である非水電解質二次電池の模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、図面に基づき本開示における実施形態について説明する。

【0013】

図 1 及び図 2 は、本実施形態に係る電極の構成の一例を示す模式断面図である。図 1 及び図 2 に示す電極 60 は、非水電解質二次電池用電極であり、非水電解質二次電池の正極及び負極のうち少なくともいずれか一方に適用される。

【0014】

図 1 及び図 2 に示す電極 60 は、集電体 62 と、集電体 62 上に形成された活物質層 64 と、活物質層 64 の表面上に存在するフィラー粒子の集合体 66 と、を備える。図 1 に示す電極 60 では、フィラー粒子の集合体 66 が、アイランド状になっている。一方、図 2 に示す電極 60 では、フィラー粒子の集合体 66 が、膜状になっており、活物質層 64 の表面全体を覆っている。集合体 66 は、複数のフィラー粒子が寄せ集まったものである。

【0015】

集合体 66 を構成するフィラー粒子は、ホウ素酸化物、ピロ硫酸カリウム、アルカリ金属又は Br を含有する化合物のうち少なくともいずれか 1 つを含む粒子であって、固相から液相へ変態する或いは熱分解する変態点が 180 ~ 650 の範囲である。但し、上記アルカリ金属又は Br を含有する化合物は、ホウ酸塩、ケイ酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、クエン酸塩及び芳香族化合物のうち少なくともいずれか 1 つを含む。

【0016】

本実施形態に係る非水電解質二次電池用電極を使用することにより、釘刺し試験における電池温度の上昇が抑制される。このメカニズムは、十分に明らかでないが、以下のことが推察される。釘刺し試験時の電池の発熱、すなわち、電池に釘を突き刺して内部短絡を模擬的に発生させた時の電池の発熱により、集合体 66 を構成するフィラー粒子は固相から液相に変態して、活物質層 64 の表面上に、難燃性が高く、導電性の低い被膜が形成される。そして、当該被膜が抵抗成分となって、釘を介した正負極間に流れる短絡電流の電流量が抑えられ、その結果、釘刺し試験における電池温度の上昇も抑えられる。なお、フィラー粒子の液相への変態後の被膜形成は、フィラー粒子の種類にもよるが、例えば、熱融着反応、脱水縮合反応、熱重合反応等によるものである。

【0017】

また、本実施形態に係る非水電解質二次電池用電極によれば、電池抵抗の上昇が抑制できる場合がある。このメカニズムは、十分に明らかでないが、以下のことが推察される。フィラー粒子を構成するフィラー材料のイオン伝導性は高くないが、図 1 に示すアイランド状の集合体 66 の場合、集合体 66 間の隙間がリチウムイオン等のイオンが通り易い経路となるため、正負極間をリチウムイオン等のイオンがよりスムーズに移動することができ、電池抵抗の上昇がより抑えられると考えられる。

【0018】

以下、電極 60 の構成材料について、さらに詳述する。

【0019】

フィラー粒子としてのアルカリ金属又は Br を含有するホウ酸塩は、固相から液相へ変態する或いは熱分解する変態点が 180 ~ 650 の範囲であれば、特に限定されないが、例えば、ホウ酸 - ナトリウム塩、ホウ酸 - カリウム塩等のホウ酸アルカリ金属塩等が挙げられる。

【0020】

また、フィラー粒子としてのアルカリ金属又は Br を含有するケイ酸塩は、固相から液相へ変態する或いは熱分解する変態点が 180 ~ 650 の範囲であれば、特に限定されないが、例えば、ケイ酸 - ナトリウム塩、ケイ酸 - カリウム塩等のケイ酸アルカリ金属塩等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 1 】

また、フィラー粒子としてのアルカリ金属又はBrを含有する炭酸塩、炭酸水素塩は、固相から液相へ変態する或いは熱分解する変態点が180 ~ 650 の範囲であれば、特に限定されないが、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、BC-52テトラプロモビスフェノールA等のBrを含む炭酸塩等が挙げられる。

## 【 0 0 2 2 】

また、フィラー粒子としてのアルカリ金属又はBrを含有するクエン酸塩は、固相から液相へ変態する或いは熱分解する変態点が180 ~ 650 の範囲であれば、特に限定されないが、例えば、クエン酸カリウム、クエン酸ナトリウム等のクエン酸アルカリ金属塩等が挙げられる。

10

## 【 0 0 2 3 】

また、フィラー粒子としてのアルカリ金属又はBrを含有する芳香族化合物は、固相から液相へ変態する或いは熱分解する変態点が180 ~ 650 の範囲であれば、特に限定されないが、例えば、エチレン-1,2-ビス(ペンタプロモフェニル)、エチレンビステトラプロモフタルイミド等のアルカリ金属を含む芳香族化合物、ポリ臭化ジフェニルエーテル等のBrを含む芳香族化合物等が挙げられる。

## 【 0 0 2 4 】

フィラー粒子としては、釘刺し試験における電池温度の上昇又は電池抵抗の上昇を効果的に抑制する等の点で、ホウ素酸化物、ピロ硫酸カリウム、Na、Kのうちの少なくともいずれか一方を含むホウ酸塩、Na、Kのうちの少なくともいずれか一方を含むケイ酸塩、Na、Kのうちの少なくともいずれか一方を含む炭酸塩、Na、Kのうちの少なくともいずれか一方を含む炭酸水素塩、Na、Kのうちの少なくともいずれか一方を含むクエン酸塩、Brを含む芳香族化合物が好ましく、ホウ素酸化物、ピロ硫酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、クエン酸カリウム、エチレン-1,2-ビス(ペンタプロモフェニル)、エチレンビステトラプロモフタルイミドがより好ましい。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。

20

## 【 0 0 2 5 】

フィラー粒子の変態点は、釘刺し試験による電池の発熱により、適切に固相から液相に変態するように、180 ~ 650 の範囲であればよいが、好ましくは250 ~ 550 の範囲である。

30

## 【 0 0 2 6 】

活物質層64の表面に対する集合体66の被覆率は、電池抵抗の上昇を抑える点で、90%以下が好ましく、60%以下がより好ましい。また、活物質層64の表面に対する集合体66の被覆率は、釘刺し試験における電池温度の上昇を抑える点で、5%以上が好ましく、10%以上がより好ましい。なお、図2に示す集合体66の場合、活物質層64の表面に対する集合体66の被覆率は100%である。集合体66の被覆率は、以下のようにして算出される。

## 【 0 0 2 7 】

被覆率は、SEM-EDX(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)等により、電極表面の元素マッピングを行うことで求められる。例えば、元素マッピングにより、フィラー粒子と活物質を元素マッピングすることにより、活物質層64の表面に対する集合体66の被覆率を算出する。

40

## 【 0 0 2 8 】

図1に示すアイランド状の集合体66の平均厚みは、電池抵抗の上昇を抑える点で、10µm以下であることが好ましい。なお、釘刺し試験における電池温度の上昇を抑える点で、0.3µm以上であることが好ましい。図2に示す膜状の集合体66の平均厚みは、電池抵抗の上昇を抑える点で、3µm以下であることが好ましく、釘刺し試験における電池温度の上昇を抑える点で、0.3µm以上であることが好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

50

フィラー粒子の平均粒径は、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。フィラー粒子の平均粒径が上記範囲を満たすことで、上記範囲を満たさない場合と比較して、釘刺し試験時の電池の発熱により、フィラー粒子が固相から液相へ速やかに変態するため、釘刺し試験における電池温度の上昇を効果的に抑えられる。一次粒子の平均粒径は以下のようにして求められる。まず、電極表面のSEM画像から、ランダムに20個のフィラー粒子を選択する。次に、選択した20個のフィラー粒子の粒界を観察し、フィラー粒子の外形を特定した上で、20個のフィラー粒子それぞれの長径を求め、それらの平均値をフィラー粒子の平均粒径とする。

#### 【0030】

集合体66は、前述のフィラー粒子の他に、結着材を含んでいてもよい。結着材を含むことにより、フィラー粒子同士の結着性やフィラー粒子と集電体62との結着性を向上させることができる。結着材は、特に限定されないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレンジメタクリレート、メタクリル酸アリル、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-メチルスチレンダイマー、メタアクリル酸等が挙げられる。なお、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレンジメタクリレート、メタクリル酸アリル、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-メチルスチレンダイマー、メタアクリル酸は、集合体66に圧力及び/又は熱が加えられることで、電極60をセパレータ13に接着させ得る。また、集合体66は、前述のフィラー粒子以外の化合物粒子を含んでいてもよい。前述のフィラー粒子以外の化合物粒子は、例えば、アルミナ、ベーマイト、チタニア等の無機粒子が挙げられる。

#### 【0031】

電極60を正極として用いる場合、正極集電体となる集電体62は、例えば、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。また、正極活物質層となる活物質層64は、正極活物質を含み、また、導電材や結着材を含むことが好適である。

#### 【0032】

正極活物質としては、リチウム遷移金属複合酸化物等が挙げられ、具体的にはコバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リチウムニッケルマンガン複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物等を用いることができ、これらのリチウム遷移金属複合酸化物にAl、Ti、Zr、Nb、B、W、Mg、Mo等を添加してもよい。

#### 【0033】

導電材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素粉末を単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【0034】

結着材としては、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(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。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。

#### 【0035】

正極の作製方法の一例を説明する。まず、正極活物質、結着材、導電材、溶媒等を含む正極合材スラリーを正極集電体上に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、正極集電体上に正極活物質層を形成する。次に、フィラー粒子、結着材、溶媒等を含むフィラー用スラリーを調製する。そして、調製したフィラー用スラリーを正極活物質層に、噴霧、滴下又は塗布した後、乾燥して、正極活物質層の表面上に存在するフィラー粒子の集合体を形成する。スラリーに含まれる溶媒は、例えば、水、*N*-メチル-2-ピロリドン(NMP)等が挙げられる。

#### 【0036】

ここで、例えばフィラー用スラリーに含まれるフィラー粒子と溶媒の量を調製することで、図1に示すアイランド状の集合体を形成したり、図2に示す膜状の集合体を形成したりすることができる。図1に示すアイランド状の集合体を形成する場合には、例えば、溶媒100mlに対してフィラー粒子を10~60%添加することが好ましい。図2に示す

10

20

30

40

50

アイランド状の集合体を形成する場合には、例えば、溶媒 100 ml に対してフィラー粒子を 80% 以上添加することが好ましい。また、例えば、フィラー用スラリーの噴霧量、滴下量又は塗布量を制御することによっても、図 1 に示すアイランド状の集合体を形成したり、図 2 に示す膜状の集合体を形成したりすることができる。また、図 1 に示すアイランド状の集合体は、例えば、所定のサイズの貫通穴が複数設けられたマスキングシート等を正極活物質層上に配置して、配置したマスキングシートの上からフィラー用スラリーを噴霧、滴下又は塗布等を行うことによっても得られる。

#### 【0037】

電極 60 を負極として用いる場合、負極集電体となる集電体 62 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。また、負極活物質層となる活物質層 64 は、負極活物質を含み、また、結着材等を含むことが好適である。

10

#### 【0038】

負極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な炭素材料を用いることができる。黒鉛の他に、難黒鉛性炭素、易黒鉛性炭素、繊維状炭素、コークス及びカーボンブラック等を用いることができる。さらに、非炭素系材料として、シリコン、スズ及びこれらを主とする合金や酸化物を用いることができる。

#### 【0039】

結着材としては、例えば、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-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。

20

#### 【0040】

負極の作製方法の一例を以下に説明する。まず、負極活物質、結着材、溶媒等を含む負極合材スラリーを負極集電体上に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、負極集電体上に負極活物質層を形成する。次に、フィラー粒子、結着材、溶媒等を含むフィラー用スラリーを負極活物質層に、噴霧、滴下又は塗布した後、乾燥して、負極活物質層の表面上に存在するフィラー粒子の集合体を形成する。アイランド状の集合体や膜状の集合体を得る方法は前述の通りである。

30

#### 【0041】

以下に、本実施形態に係る非水電解質二次電池の一例を説明する。

#### 【0042】

図 3 は、実施形態の一例である非水電解質二次電池の模式断面図である。図 3 に示す非水電解質二次電池 10 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電極体 14 と、非水電解質と、電極体 14 の上下にそれぞれ配置された絶縁板 18、19 と、上記部材を収容する電池ケース 15 と、を備える。電池ケース 15 は、有底円筒形状のケース本体 16 と、ケース本体 16 の開口部を塞ぐ封口体 17 とにより構成される。なお、巻回型の電極体 14 の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して交互に積層されてなる積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。また、電池ケース 15 としては、円筒形、角形、コイン形、ボタン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 (所謂ラミネート型) などが例示できる。

40

#### 【0043】

ケース本体 16 は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体 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。ケース本体 16 は、例えば側面部の一部が内側に張出した、封口体 17 を支持する張り出し部 22 を有する。張り出し部 22 は、ケース本体 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。

#### 【0044】

50

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。内部短絡等による発熱で非水電解質二次電池 10 の内圧が上昇すると、例えば下弁体 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。

【0045】

図 3 に示す非水電解質二次電池 10 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 の外側を通してケース本体 16 の底部側に延びている。正極リード 20 は封口体 17 の底板であるフィルタ 23 の下面に溶接等で接続され、フィルタ 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 はケース本体 16 の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体 16 が負極端子となる。

10

【0046】

正極 11 及び負極 12 のうち少なくともいずれか一方には、前述の電極 60 が適用される。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 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、セルローズなどが好適である。セパレータ 13 は、セルローズ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、セラミック等の材料が塗布されたものを用いてもよい。

20

【0047】

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が用いられる。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むとしてもよい。電解質塩には、例えば  $\text{LiPF}_6$  等のリチウム塩が使用される。

30

【0048】

次に、実施例について説明する。

【0049】

<実施例>

<実施例 1>

[正極の作製]

$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  で表される正極活物質を 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。次に、当該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、正極集電体の両面に正極活物質層を形成した。次に、ケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 粒子 94 重量部と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 6 重量部とを混合し、さらに N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を 400 重量部加えて、フィルター用スラリーを調製した。フィルター粒子を  $4\text{ g/m}^2$  となるよう、正極活物質層の表面全体に塗布し、乾燥させた。これを実施例 1 の正極とした。

40

【0050】

実施例 1 の正極表面を SEM-EDX により観察したところ、ケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 粒子の分布が確認され、また、ケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 粒子の被覆率は 30% であった。

50

## 【 0 0 5 1 】

## [ 負極の作製 ]

黒鉛粉末 1 0 0 重量部と、カルボキシメチルセルロース ( C M C ) 1 重量部と、スチレンブタジエンゴム ( S B R ) 1 重量部とを混合し、さらに水を適用加えて、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活物質層を形成した。

## 【 0 0 5 2 】

## [ 非水電解質の調製 ]

エチレンカーボネート ( E C ) と、エチルメチルカーボネート ( E M C ) と、ジメチルカーボネート ( D M C ) とを、3 : 3 : 4 の体積比で混合した混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム ( L i P F <sub>6</sub> ) を 1 モル / リットルの濃度になるように溶解することにより、非水電解質を調製した。

10

## 【 0 0 5 3 】

## [ 非水電解質二次電池の作製 ]

( 1 ) 正極集電体に正極リードを取り付け、負極集電体に負極リードを取り付けた後、正極と負極との間に、ポリエチレン製のセパレータを介して巻回し、巻回型の電極体を作製した。

( 2 ) 電極体の上下に絶縁板をそれぞれ配置し、負極リードをケース本体に溶接し、正極リードを封口体に溶接して、電極体をケース本体内に収容した。

20

( 3 ) ケース本体内に非水電解液を減圧方式により注入した後、ケース本体の開口端部を、ガスケットを介して封口体で封止した。これを非水電解液二次電池とした。

## 【 0 0 5 4 】

## &lt; 実施例 2 &gt;

フィルター用スラリーの調製において、ケイ酸ナトリウム ( N a <sub>2</sub> S i O <sub>3</sub> ) をピロ硫酸カリウム ( K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) 粒子に代えたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。実施例 2 の正極表面を S E M - E D X により観察したところ、ピロ硫酸カリウム ( K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) 粒子の分布が確認され、また、ピロ硫酸カリウム ( K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) 粒子の被覆率は 3 0 % であった。

## 【 0 0 5 5 】

## &lt; 実施例 3 &gt;

フィルター用スラリーの調製において、ケイ酸ナトリウム ( N a <sub>2</sub> S i O <sub>3</sub> ) をホウ素酸化物 ( B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 粒子に代えたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。実施例 3 の正極表面を S E M - E D X により観察したところ、ホウ素酸化物 ( B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 粒子の分布が確認され、また、ホウ素酸化物 ( B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 粒子の被覆率は 3 0 % であった。

30

## 【 0 0 5 6 】

## &lt; 実施例 4 &gt;

フィルター用スラリーの調製において、ケイ酸ナトリウム ( N a <sub>2</sub> S i O <sub>3</sub> ) をエチレン - 1 , 2 - ビス ( ペンタプロモフェニル ) 粒子に代えたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。実施例 4 の正極表面を S E M - E D X により観察したところ、エチレン - 1 , 2 - ビス ( ペンタプロモフェニル ) 粒子の分布が確認され、また、エチレン - 1 , 2 - ビス ( ペンタプロモフェニル ) 粒子の被覆率は 3 0 % であった。

40

## 【 0 0 5 7 】

## &lt; 実施例 5 &gt;

フィルター用スラリーの調製において、ケイ酸ナトリウム ( N a <sub>2</sub> S i O <sub>3</sub> ) をエチレンビステトラプロモフタルイミド粒子に代えたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。実施例 5 の正極表面を S E M - E D X により観察したところ、エチレンビステトラプロモフタルイミド粒子の分布が確認され、また、エチレンビステトラプロモフタルイミド粒子の被覆率は 3 0 % であった。

50

## 【 0 0 5 8 】

## &lt; 実施例 6 &gt;

フィルター用スラリーの調製において、ケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) をクエン酸カリウム ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$ ) 粒子に代えたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。実施例 6 の正極表面を SEM - EDX により観察したところ、クエン酸カリウム ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$ ) 粒子の分布が確認され、また、クエン酸カリウム ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$ ) 粒子の被覆率は 25% であった。

## 【 0 0 5 9 】

## &lt; 実施例 7 &gt;

フィルター用スラリーの調製において、ケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) を炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 粒子に代えたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。実施例 7 の正極表面を SEM - EDX により観察したところ、炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 粒子の分布が確認され、また、炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 粒子の被覆率は 25% であった。

10

## 【 0 0 6 0 】

## &lt; 実施例 8 &gt;

フィルター用スラリーの調製において、ケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) を炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 粒子に代えたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。実施例 8 の正極表面を SEM - EDX により観察したところ、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 粒子の分布が確認され、また、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 粒子の集合体の被覆率は 30% であった。

20

## 【 0 0 6 1 】

## &lt; 実施例 9 &gt;

クエン酸カリウム ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$ ) 粒子 94 重量部と、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 60 重量部とを混合し、さらに N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) を 25 重量部加えて、フィルター用スラリーを調製した。フィルター用スラリー 10 mL を正極活物質層の表面全体に塗布し、乾燥させた。これを実施例 9 の正極としたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。実施例 9 の正極表面を SEM - EDX により観察したところ、クエン酸カリウム ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$ ) 粒子の被覆率は 100% であった。なお、被覆率 100% とは、SEM - EDX で元素マッピングした際に、(活物質成分の強度) / (フィルター粒子成分の強度) が検出下限となる状態である。

30

## 【 0 0 6 2 】

## &lt; 比較例 1 &gt;

フィルター用スラリーを用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池を作製した。

## 【 0 0 6 3 】

## [ 釘刺し試験 ]

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 の非水電解質二次電池について、下記手順で釘刺し試験を行った。

(1) 25 の環境下で、600 mA の定電流で電池電圧が 4.2 V になるまで充電を行い、その後定電圧で電流値が 90 mA になるまで充電を引き続き行った。

40

(2) 25 の環境下で、(1) で充電した電池の側面中央部に 2.7 mm の太さの丸釘の先端を接触させ、1 mm / 秒の速度で電池における電極体の積層方向に丸釘を突き刺し、内部短絡による電池電圧降下を検出した直後、丸釘の突き刺しを停止した。

(3) 丸釘によって電池が短絡を開始して 1 分後の電池表面温度を測定した。この測定した温度を釘刺し試験後温度として表 1 にまとめた。

## 【 0 0 6 4 】

## [ 電池抵抗 ]

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 の非水電解質二次電池の電池抵抗を以下のようにして測定した。25 の温度環境下において、非水電解質二次電池を 0.3 C の定電流で電池電圧が

50

4. 2 Vとなるまで充電し、その後定電圧で電流値が0.05 Cになるまで充電し、その後、0.3 Cの定電流で放電してSOCを50%とした。次に、0 A、0.1 A、0.5 A、1.0 Aの放電電流を10秒間印加したときの電圧値を取得した。各放電電流値に対する10秒後の電圧値を最小二乗法で直線近似したときの傾きの絶対値からDC-I Rを算出し、この値を電池抵抗として表1にまとめた。

【0065】

【表1】

|      | フィラー粒子   | 集合体の被覆率 (%) | 電池抵抗 (mΩ) | 釘刺し試験後温度 (°C) |
|------|--|-------------|-----------|---------------|
| 実施例1 | ケイ酸ナトリウム<br>$\text{Na}_2\text{SiO}_3$                      | 30          | 51        | 490           |
| 実施例2 | ピロ硫酸カリウム<br>$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$               | 30          | 50        | 490           |
| 実施例3 | ホウ素酸化物<br>$\text{B}_2\text{O}_3$                           | 30          | 50        | 500           |
| 実施例4 | エチレン-1, 2-ビス (ペンタプロモフェニル)                                  | 30          | 49        | 500           |
| 実施例5 | エチレンビステトラプロモフタルイミド   | 30          | 49        | 500           |
| 実施例6 | クエン酸カリウム<br>$\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$     | 25          | 50        | 490           |
| 実施例7 | 炭酸カリウム<br>$\text{K}_2\text{CO}_3$                          | 25          | 50        | 490           |
| 実施例8 | 炭酸ナトリウム<br>$\text{Na}_2\text{CO}_3$                        | 30          | 50        | 500           |
| 実施例9 | クエン酸カリウム<br>( $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$ ) | 100         | 320       | 310           |
| 比較例1 | なし   | -           | 49        | 630           |

【0066】

表1に示すように、正極活物質層の表面上にフィラー粒子の集合体が存在する実施例1~9はいずれも、正極活物質層の表面上にフィラー粒子がない比較例1より、釘刺し試験後の電池温度が低かった。また、実施例1~8は、正極活物質層の表面に対する集合体の被覆率が90%以下であるため、集合体間にリチウムイオン等のイオンの移動経路ができ、電池抵抗の上昇が抑えられたと考えられる。

【符号の説明】

【0067】

- 10 非水電解液二次電池
- 11 正極
- 12 負極
- 13 セパレータ
- 14 電極体
- 15 電池ケース
- 16 ケース本体
- 17 封口体
- 18, 19 絶縁板
- 20 正極リード
- 21 負極リード
- 22 張り出し部

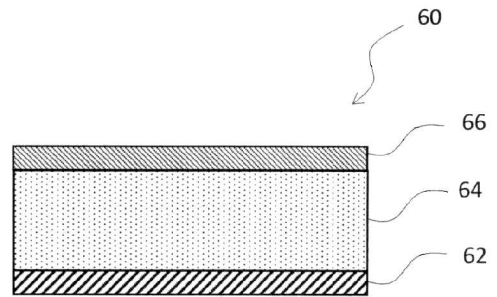
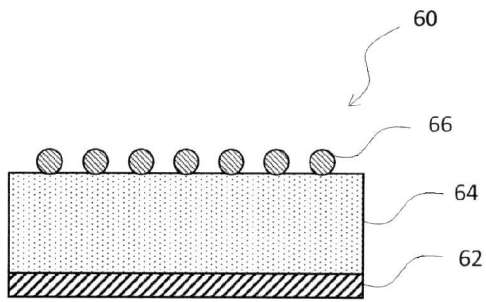
- 2 3 フィルタ
- 2 4 下弁体
- 2 5 絶縁部材
- 2 6 上弁体
- 2 7 キャップ
- 2 8 ガスケット
- 6 0 電極
- 6 2 集電体
- 6 4 活物質層
- 6 6 集合体

10

【図面】

【図 1】

【図 2】




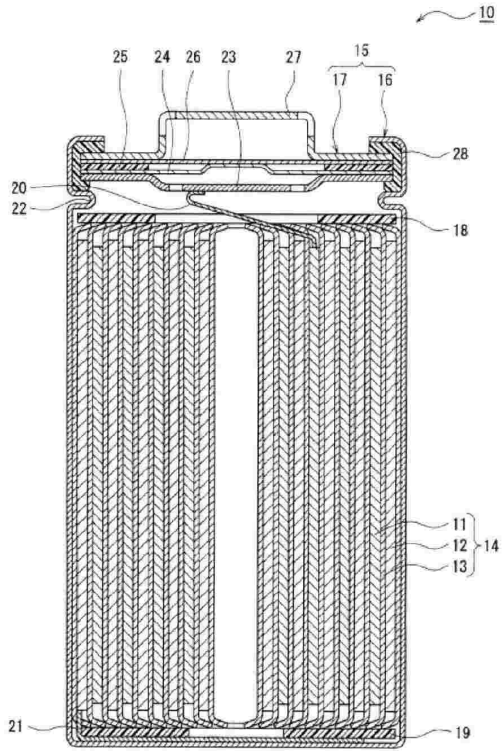
20

30

40

50

【 3】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

**H 0 1 M 50/489(2021.01)**

F I

H 0 1 M 50/489

## (56)参考文献

特開2019-003959(JP,A)  
国際公開第2013/136441(WO,A1)  
特開昭59-117070(JP,A)  
国際公開第2014/156165(WO,A1)  
特開2000-058068(JP,A)  
特表2017-534138(JP,A)  
特開2010-092820(JP,A)  
特開2014-150034(JP,A)  
国際公開第2016/052648(WO,A1)

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 1 3  
H 0 1 M 5 0 / 4 3 4  
H 0 1 M 5 0 / 4 4 3  
H 0 1 M 5 0 / 4 5 1  
H 0 1 M 5 0 / 4 6  
H 0 1 M 5 0 / 4 8 9