

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6396105号
(P6396105)

(45) 発行日 平成30年9月26日(2018.9.26)

(24) 登録日 平成30年9月7日(2018.9.7)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 10/0567 (2010.01)	HO 1 M 10/0567
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052

請求項の数 11 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2014-148990 (P2014-148990)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成26年7月22日(2014.7.22)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2015-181093 (P2015-181093A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成27年10月15日(2015.10.15)	(74) 代理人	110001210
審査請求日	平成29年4月18日(2017.4.18)		特許業務法人YKI国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2013-202928 (P2013-202928)	(72) 発明者	塩崎 朝樹
(32) 優先日	平成25年9月30日(2013.9.30)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	杉田 康成
(31) 優先権主張番号	特願2014-44809 (P2014-44809)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(32) 優先日	平成26年3月7日(2014.3.7)	(72) 発明者	遠藤 一樹
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

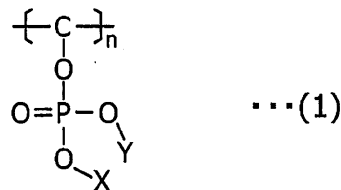
【請求項1】

正極活物質層を有する正極と負極とがセパレータを介して配置された電極体と、非水溶媒を含む非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、

前記正極は、前記非水溶媒に対する溶解度が0.1%以下であり、少なくとも1つの金属元素を有する下記一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物を含み、

前記リン酸エステル化合物の添加量は、前記正極活物質層の前記リン酸エステル化合物を除く質量に対して0.1質量%以上1質量%以下である、非水電解質二次電池。

【化1】



(式(1)中、X及びYは、金属元素、水素原子もしくは有機基であり、少なくとも1つが金属元素である。金属元素が2価の場合は、XとYが1つの金属元素を示す。nは、3以上10以下の整数であり、環状構造を含む。)

【請求項2】

請求項1に記載の非水電解質二次電池において、

前記リン酸エステル化合物は、前記正極活物質層内に含まれる非水電解質二次電池。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池において、

前記リン酸エステル化合物は、前記金属元素として M g または C a のうち少なくとも 1 つを有する非水電解質二次電池。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか 1 に記載の非水電解質二次電池において、

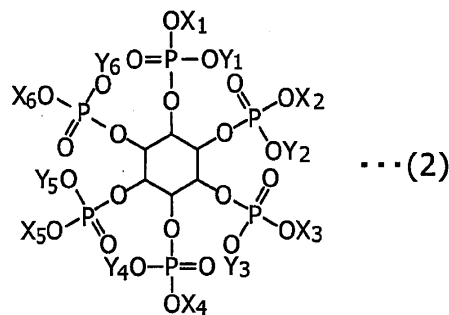
前記リン酸エステル化合物は、環状リン酸エステルである非水電解質二次電池。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか 1 に記載の非水電解質二次電池において、

前記リン酸エステル化合物は、少なくとも 1 つの金属元素を有する下記一般式 (2) で表されるイノシトール - 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 - 六リン酸の金属塩である非水電解質二次電池。

【化 2】



10

20

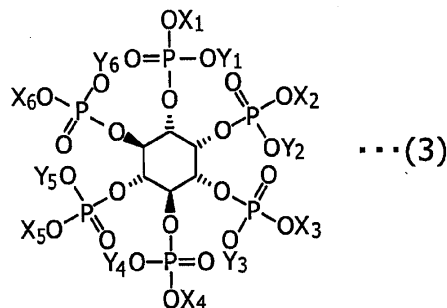
(式 (2) 中、 $X_1 \sim X_6$ 及び $Y_1 \sim Y_6$ は、金属元素、水素原子もしくは有機基であり、少なくとも 1 つが金属元素である。金属元素が 2 価の場合は、 X_m と Y_m が 1 つの金属元素を示す。m は 1 ~ 6 のいずれかの整数である。)

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 に記載の非水電解質二次電池において、

前記リン酸エステル化合物は、少なくとも 1 つの金属元素を有する下記一般式 (3) で表される myo - イノシトール - 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 - 六リン酸の金属塩である非水電解質二次電池。

【化 3】



30

40

(式 (3) 中、 $X_1 \sim X_6$ 及び $Y_1 \sim Y_6$ は、金属元素、水素原子もしくは有機基であり、少なくとも 1 つが金属元素である。金属元素が 2 価の場合は、 X_m と Y_m が 1 つの金属元素を示す。m は 1 ~ 6 のいずれかの整数である。)

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか 1 に記載の非水電解質二次電池において、

前記リン酸エステル化合物は、組成式 $C_6H_6Ca_mMg_{6-m}O_{24}P_6$ 、 $0 < m < 6$ で表される myo - イノシトール - 六リン酸の金属塩である非水電解質二次電池。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれか 1 に記載の非水電解質二次電池において、

50

前記リン酸エステル化合物は、前記正極活物質層に対して0.1質量%以上5質量%以下を含有する非水電解質二次電池。

【請求項9】

請求項1から8のいずれか1に記載の非水電解質二次電池において、
前記非水電解質は、フッ素化エチレンカーボネートを含む非水電解質二次電池。

【請求項10】

請求項1に記載の非水電解質二次電池において、
前記非水電解質は、フッ素化エチレンカーボネートを含む非水電解質二次電池。

【請求項11】

請求項1に記載の非水電解質二次電池において、
前記正極は、正極活物質と前記リン酸エステル化合物を含む第1合剤層と、正極活物質を含む第2合剤層とを有する正極活物質層と、正極集電体とを有し、
前記正極集電体、前記第1合剤層、前記第2合剤層の順に積層され、前記正極活物質層内に含まれる前記リン酸エステル化合物の濃度が、前記正極活物質層の表層部に比べて前記正極集電体近傍で高くなっている非水電解質二次電池。

10

【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、特にリチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

20

【0002】

非水電解質二次電池において、正極活物質と液状の非水電解質である電解液との発熱反応を抑制する難燃化剤として、含リン化合物を用いることが知られている。特許文献1には、リン酸エステルを電解液の総量に対して15質量%以上溶解させることで正極活物質と電解液との発熱反応を抑制することが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特許第3131905号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1に開示される技術では、電解液中に多量のリン酸エステルを溶解させることによって、電解液のイオン伝導度の低下や、負極表面において副反応であるリン酸エステルの還元反応が起こり、充放電効率が低下する。

【0005】

本開示の一態様は、電池性能、特に難燃性と充放電効率とに優れた非水電解質二次電池を提供する。

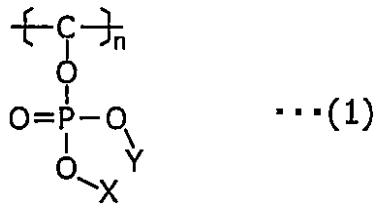
【課題を解決するための手段】

【0006】

40

本開示の一態様に係る非水電解質二次電池は、正極活物質層を有する正極と負極とがセパレータを介して配置された電極体と非水電解質とを備え、前記正極または前記セパレータのうち少なくとも1つは、少なくとも1つの金属元素を有する下記一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物を含むことを特徴とする。

【化 1】



(式(1)中、X及びYは、金属元素、水素原子もしくは有機基であり、少なくとも1つが金属元素である。金属元素が2価の場合は、XとYが1つの金属元素を示す。nは、2以上10以下の整数である。)

10

【発明の効果】

【0007】

本開示の一態様に係る非水電解質二次電池は、発熱反応を抑制し、電池性能、特に難燃性と充放電効率とに優れる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本開示の実施の形態1における非水電解質二次電池用正極の一例の一部切断図である。

20

【図2】実施例と比較例について、DSCの発熱挙動を示す図である。

【図3】実施例と比較例について、DSCの測定結果における発熱開始温度、ピーク温度、及び発熱量を示す図である。

【図4】実施例1について、初期充放電カーブを示す図である。

【図5】実施例2について、初期充放電カーブを示す図である。

【図6】比較例1について、初期充放電カーブを示す図である。

【図7】比較例2について、初期充放電カーブを示す図である。

【図8】本開示の実施の形態2における非水電解質二次電池用正極の一部切断図である。

【図9】本開示の実施の形態2における非水電解質二次電池を縦方向に切断して示す斜視図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0009】

<実施の形態1>

以下、本開示に係る実施の形態1につき、詳細に説明する。本開示の実施形態の非水電解質二次電池は、例えば、正極及び負極がセパレータを介して巻回もしくは積層された電極体と、非水電解質とが外装体に収容された構成を有する。以下に、非水電解質二次電池の各構成部材について詳述する。

【0010】

〔正極〕

図1は、正極10の一部切断図である。正極10は、金属箔等の正極集電体20と、正極集電体20上に形成された正極活物質層22とで構成される。正極集電体20は、正極の電位範囲で安定な金属の箔、または正極の電位範囲で安定な金属を表層に配置したフィルム等が用いられる。正極の電位範囲で安定な金属としては、アルミニウムを用いることが好適である。正極活物質層22は、正極活物質24の他に、導電剤26、結着剤28、及びリン酸エステル化合物30等を含み、これらを適当な溶媒で混合し、正極集電体20上に塗布した後、乾燥及び圧延して得られる層である。

40

【0011】

正極活物質24は、アルカリ金属元素を含む遷移金属酸化物、または該遷移金属酸化物に含まれる遷移金属元素の一部が異種元素によって置換された遷移金属酸化物を用いることができる。アルカリ金属元素には、例えばリチウム(Li)、ナトリウム(Na)等が

50

挙げられる。これらのアルカリ金属元素の中でもリチウムを用いることが好ましい。遷移金属元素には、スカンジウム (Sc)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、及びイットリウム (Y) 等からなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を用いることができる。これらの遷移金属元素の中でも、Mn、Co、Ni等を用いることが好ましい。異種元素としては、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、鉛 (Pb)、アンチモン (Sb) 及びホウ素 (B) 等からなる群から選ばれる少なくとも1種の異種元素を用いることができる。これらの異種元素の中でも、Mg、Al等を用いることが好ましい。

【0012】

このような正極活物質24の具体例には、アルカリ金属元素にリチウムを用いたリチウム含有遷移金属酸化物として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 < y + z < 1$)、 LiFePO_4 等が挙げられる。正極活物質24は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0013】

導電剤26は、正極活物質層22の電子伝導性を高めるために用いられる。導電剤26には、導電性を有する炭素材料、金属粉末、金属酸化物、及び有機材料等が用いられる。具体的には、炭素材料としてアセチレンブラック、ケッチェンブラック、及び黒鉛等、金属粉末としてアルミニウム等、金属酸化物としてチタン酸カリウム、及び酸化チタン等、及び有機材料としてフェニレン誘導体等が挙げられる。これら導電剤26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。

【0014】

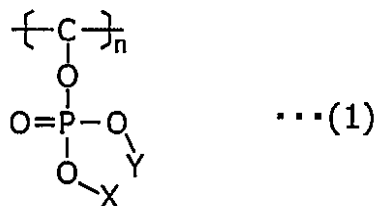
結着剤28は、正極活物質24同士、及び正極活物質24と導電剤26との間の良好な接触状態を維持し、かつ正極集電体20表面に対する正極活物質24等の結着性を高めるために用いられる。結着剤28には、フッ素系高分子、ゴム系高分子等を用いることができる。具体的には、フッ素系高分子としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、またはこれらの変性体等、ゴム系高分子としてエチレン-プロピレン-イソプレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブタジエン共重合体等が挙げられる。結着剤28は、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリエチレンオキシド (PEO) 等の増粘剤と併用されてもよい。

【0015】

リン酸エステル化合物30は、難燃性を有する粉体であって、電解液と正極活物質24との発熱反応の開始を遅らせ、且つ発熱量を抑制する反応抑制剤である難燃化剤としての機能を有する。このようなリン酸エステル化合物30は、少なくとも1つの金属元素を有する下記一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物であることが好ましい。

【0016】

【化2】

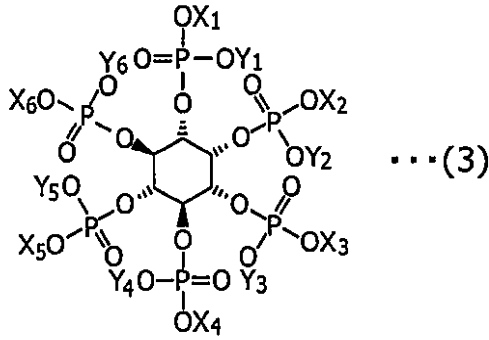


(式(1)中、X及びYは、金属元素、水素原子もしくは有機基であり、少なくとも1つが金属元素である。金属元素が2価の場合は、XとYが1つの金属元素を示す。nは、2以上10以下の整数である。)

【0017】

また、一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物30は、水素原子もしくは有機基

【化4】



10

(式(3)中、 $X_1 \sim X_6$ 及び $Y_1 \sim Y_6$ は、金属元素、水素原子もしくは有機基であり、少なくとも1つが金属元素である。金属元素が2価の場合は、 X_m と Y_m が1つの金属元素を示す。 m は1~6のいずれかの整数である。)

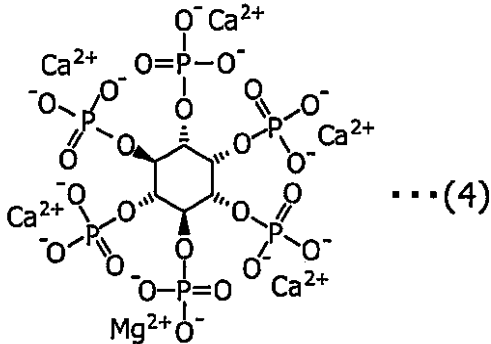
【0022】

一般式(1)~(3)で表されるリン酸エステル化合物30は、少なくとも1つの金属元素を有するが、電解液に対する溶解性、熱安定性等の観点から、このような金属元素としてCa、Mgを有する組成式 $C_6H_6Ca_mMg_{6-m}O_{24}P_6$ 、 $0 < m < 6$ で表されるmyo-イノシトール-六リン酸の金属塩を用いることが好ましい。ここでは、下記化学式(4)で表されるmyo-イノシトール-六リン酸のカルシウムマグネシウム複塩(平均組成式： $C_6H_6Ca_5Mg_1O_{24}P_6$ 、分子量：872.6)を例示することができる。

20

【0023】

【化5】



30

【0024】

ここで、充電時正極活物質24から発生する酸素が、電解液を酸化すると考えられるが、この酸化反応は、発熱を伴う発熱反応であるため電池内部の温度を上昇させる。そこで、正極活物質24と電解液との発熱反応を抑制させるためには、酸素が正極活物質24から発生することを考慮すると、難燃化剤を正極活物質24近傍に存在させることが効果的である。

40

【0025】

そこで、本発明者らは、上記リン酸エステル化合物30を正極10内に存在させることで、酸素と電解液との発熱反応を抑制させることを考案した。そのため、リン酸エステル化合物30は、正極活物質層22を形成する際に正極活物質24とともに添加させることが好ましい。場合によっては、正極10のエネルギー密度等を考慮しセパレータの正極10対向面に塗布することとしてもよい。

【0026】

リン酸エステル化合物30は、正極活物質層22内に留まるよう電解液に対して難溶であることが好ましい。難溶であることの指標としては、電解液に対する溶解度を用いた。

50

【0027】

溶解度測定は、次のように実施した。まず、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）とを体積比3：3：4で混合させた非水溶媒を用意した。ここでは、この混合溶媒を電解液とした。この電解液10gを計りとり、そこにリン酸エステル化合物30を1g加え、25において十分に攪拌した。次に、電解液を濾過により除去し、未溶解分の質量を測定することで、電解液に対する上記リン酸エステル化合物30の溶解量を求めた。リン酸エステル化合物30の電解液に対する溶解度（%）は、環境温度25においてリン酸エステル化合物30の溶解量（g）を電解液の質量（g）で除し、100を掛けた値を算出することで求めた。

【0028】

その結果、電解液に対する溶解度は0.1%以下であることが好ましい。下限は特に制限は無く、溶解度が0%、つまり不溶であることがより好ましい。

【0029】

以上のことから、電解液に可溶の難燃化剤を用いる場合に比べてリン酸エステル化合物30の添加量は少量でよい。最適の添加量は、正極における体積エネルギー密度に基づいて算出することができ、正極活物質層22の総量に対して0.1質量%以上5質量%以下であることが好ましい。さらには、正極活物質層22の総量に対して0.1質量%以上3質量%以下であることがより好ましい。添加量が5質量%を超えると正極活物質層22のエネルギー密度低下を招く場合があり、0.1質量%未満であると難燃化剤としての十分な効果が得られない場合がある。

【0030】

〔負極〕

負極は、従来から非水電解質二次電池の負極として用いられているものであれば、特に限定なく用いることができる。このような負極は、例えば、負極活物質と、結着剤とを水あるいは適当な溶媒で混合し、負極集電体に塗布し、乾燥し、圧延することにより得られる。

【0031】

負極活物質は、アルカリ金属イオンを吸蔵および放出可能な材料であれば、特に限定なく用いることができる。このような負極活物質としては、例えば、炭素材料、金属、合金、金属酸化物、金属窒化物、及びアルカリ金属を予め吸蔵させた炭素ならびに珪素等を用いることができる。炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。金属もしくは合金の具体例としては、リチウム（Li）、ケイ素（Si）、スズ（Sn）、ゲルマニウム（Ge）、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、リチウム合金、ケイ素合金、スズ合金等が挙げられる。負極活物質は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0032】

結着剤としては、正極10の場合と同様にフッ素系高分子、ゴム系高分子等を用いることができるが、ゴム系高分子であるスチレン-ブタジエン共重合体（SBR）、またはこの変性体等を用いることが好適である。結着剤は、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の増粘剤と併用されてもよい。

【0033】

負極集電体には、負極の電位範囲でリチウムと合金を作らない金属の箔、または負極の電位範囲でリチウムと合金を作らない金属を表層に配置したフィルム等が用いられる。負極の電位範囲でリチウムと合金を作らない金属としては、低コストで加工がしやすく電子伝導性の良い銅を用いることが好適である。

【0034】

〔非水電解質〕

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解する電解質塩とを含む。以下では、非水電解質として電解液を説明するが、非水電解質は、固体電解質であってもよい。

【0035】

非水溶媒は、環状カーボネート、鎖状カーボネート、ニトリル類、アミド類などを用いることができる。環状カーボネートとしては、環状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、環状エーテル等を用いることができる。鎖状カーボネートとしては、鎖状エステル、鎖状エーテル等を用いることができる。より具体的には、環状炭酸エステルとしてエチレンカーボネート（EC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等、環状カルボン酸エステルとしてγ-ブチロラクトン（GBL）、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、プロピオン酸エチル等、鎖状エステルとしてエチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート、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、ニトリル類としてアセトニトリル等、アミド類としてジメチルホルムアミド等を用いることができる。

10

また、環状エーテルの例としては、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-ジオキサソラン、1,4-ジオキサソラン、1,3,5-トリオキサソラン、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が挙げられる。上記鎖状エーテル類の例としては、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が挙げられる。

20

また、上記非水溶媒の水素原子をフッ素原子などのハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を用いることができる。中でも、高誘電率溶媒である環状炭酸エステルとしてECと、低粘度溶媒である鎖状炭酸エステルとしてEMCおよびDMCを混合して用いることが好適である。

【0036】

30

非水溶媒は、上記のようにFECを含有してもよい。FECの含有量は、非水溶媒の総質量に対して0.1質量%以上10質量%以下が好ましく、0.5質量%以上7質量%以下がより好ましく、1質量%以上6質量%以下が特に好ましい。FECの含有量が当該範囲内であれば、良好なサイクル特性を得ることができる。すなわち、非水溶媒には、FEC以外のフッ素系溶媒又は非フッ素系溶媒のうち少なくとも1種を併用することが好適である。なお、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。

【0037】

FECとしては、4-フルオロエチレンカーボネート（モノフルオロエチレンカーボネート）、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、4,4,5-トリフルオロエチレンカーボネート、4,4,5,5-テトラフルオロエチレンカーボネート等が挙げられる。これらのうち、4-フルオロエチレンカーボネートが特に好ましい。

40

【0038】

また、好適な非水溶媒の具体例としては、FECと、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、及びジメチルカーボネート（DMC）を含むフッ素系溶媒との組み合わせが挙げられる。この場合、ECの含有量は、非水溶媒の総質量に対して10~40質量%が好ましく、15~35質量%がより好ましい。EMCの含有量は、非水溶媒の総質量に対して15~45質量%が好ましく、20~40質量%がより好ましい。DMCの含有量は、非水溶媒の総質量に対して20~50質量%が好ましく、

50

25 ~ 45 質量%がより好ましい。

【0039】

電解質塩は、アルカリ金属塩を用いることができ、例えばリチウム塩であることがより好ましい。リチウム塩には、従来の非水電解質二次電池において支持塩として一般に使用されているものを用いることができる。具体例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2$) (l, m は1以上の整数)、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2$) ($\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2$) (p, q, r は1以上の整数)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (ビス(オキサレート)ホウ酸リチウム(LiBOB))、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ 等が挙げられる。これらのリチウム塩は、1種類で使用してもよく、また2種類以上組み合わせて使用してもよい。

10

【0040】

また、電解液には、正極または負極上に良好な被膜を形成させる等の目的で用いられる添加剤を含有させることができる。添加剤には、ビニレンカーボネート(VC)、エチレンサルファイト(ES)、シクロヘキシルベンゼン(CHB)、及びこれらの変性体等を用いることができる。添加剤は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。電解液に占める添加剤の割合は、特に限定されないが、電解液の総量に対して0.05 ~ 10 質量%程度が好適である。

【0041】

[セパレータ]

セパレータは、正極と負極との間に配置されるイオン透過性及び絶縁性を有する多孔性フィルムが用いられる。多孔性フィルムとしては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータに用いられる材料としては、ポリオレフィンが好ましく、より具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン等が好適である。

20

【実施例】

【0042】

以下、実施例および比較例を挙げ、本開示をより具体的に詳細に説明するが、本開示は、以下の実施例に限定されるものではない。以下では、難燃化剤の効果を評価するため、実施例1 ~ 2及び比較例1 ~ 2に用いる非水電解質二次電池を作製した。非水電解質二次電池の具体的な作製方法は以下の通りである。

30

【0043】

<実施例1>

[正極の作製]

正極活物質としては、組成式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を用いた。正極は、次のようにして作製した。まず、組成式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表される正極活物質24が92質量%、導電剤26としてのアセチレンブラックが5質量%、結着剤28としてのポリフッ化ビニリデン粉末が3質量%となるよう混合し合剤として得た。この合剤に難燃化剤であるリン酸エステル化合物30としての上記式(4)で表されるmyo-イノシトール-六リン酸カルシウム・マグネシウム複塩を合剤に対して3質量%混合し、これをさらにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液と混合してスラリーを調製した。このスラリーを厚さ15 μm のアルミニウム製の正極集電体20の両面にドクターブレード法により塗布して正極活物質層22を形成した。その後、圧縮ローラーを用いて圧縮し、正極を作製した。

40

【0044】

[負極の作製]

負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、及び表面を非晶質炭素で被覆した人造黒鉛の3種類を用意し、各種ブレンドしたものを用いた。負極は次のようにして作製した。まず、負極活物質が98質量%と、結着剤としてのスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)が1質量%、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)が1質量%となるよう混合し、これを水と混合してスラリーを調製し、このスラリーを厚さ10 μm の銅製

50

の負極集電体の両面にドクターブレード法により塗布して負極活物質層を形成した。その後、圧縮ローラーを用いて所定の密度まで圧縮し、負極を作製した。

【0045】

[電解液の作製]

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)とを体積比3:3:4で混合させた非水溶媒に、電解質塩としてのLiPF₆を1.0mol/L溶解させ電解液とし、これを電池作製に供した。

【0046】

[円筒型非水電解質二次電池の作製]

このようにして作製した正極、負極、及び電解液を用いて、円筒型非水電解質二次電池(以下、円筒型電池とする)を以下の手順で作製した。すなわち、上記のようにして作製された正極10を短辺の長さが55mm、長辺の長さが600mmの大きさにし、また、負極を短辺の長さが57mm、長辺の長さが620mmの大きさにし、この正極10と負極とをセパレータを介して巻回し巻回電極体を作製した。次に、この巻回電極体の上下にそれぞれ絶縁板を配置し、この巻回電極体が負極端子を兼ねるスチール製で直径18mm、高さ65mmの円筒形の電池外装缶の内部に収容した。そして、負極の集電タブを電池外装缶の内側底部に溶接するとともに、正極10の集電タブを安全装置が組み込まれた電流遮断封口体の底板部に溶接した。この電池外装缶の開口部から電解液を供給し、その後、安全弁と電流遮断装置を備えた電流遮断封口体によって電池外装缶を密閉し、円筒型電池を得た。

10

20

【0047】

[コイン型非水電解質二次電池の作製]

前述のようにして作製した正極、電解液を用いて、コイン型非水電解質二次電池(以下、コイン型電池とする)を以下の手順で作製した。ただし、正極は、正極の作製時においてスラリーを正極集電体の片面に塗布するものとし、負極には、リチウム金属箔を用いた。そして、上記のようにして作製された正極10を直径17mmの大きさに打ち抜き、負極を直径19mmの大きさに打ち抜いた。次に、スチール製で直径20mm、高さ5mmの蓋部と底部からなるコイン型の電池外装体の底部の内側に負極を圧着し、その上にセパレータ、正極10、スチール製の円形のあて板、皿バネの順で配置し収容した。この電池外装体の底部内に電解液を供給し、その後、蓋部をかぶせ電池外装体をかしめて密閉し、コイン型電池を得た。

30

【0048】

<実施例2>

難燃化剤としてのmyo-イノシトール-六リン酸のカルシウムマグネシウム複塩の添加量を3質量%から1質量%に変更したこと以外は実施例1と同様に、実施例2で使用する円筒型電池及びコイン型電池を作製した。

【0049】

<比較例1>

難燃化剤としてのmyo-イノシトール-六リン酸のカルシウムマグネシウム複塩を添加しないこと以外は実施例1と同様に、比較例1で使用する円筒型電池及びコイン型電池を作製した。

40

【0050】

<比較例2>

また、難燃化剤としてのmyo-イノシトール-六リン酸のカルシウムマグネシウム複塩を化学式(CH₃O)₃POで表されるリン酸トリメチル(TMP)に変更し、リン酸トリメチルを電解液の総量に対して10質量%溶解させた電解液を用いた以外は実施例1と同様に、比較例2で使用する円筒型電池及びコイン型電池を作製した。なお、リン酸トリメチルは、電解液にすべて溶解したため、溶解度は任意量とした。

【0051】

[示差走査熱量測定]

50

難燃化剤の難燃効果を把握する目的で、満充電状態の正極活物質 24 と電解液との共存下で示差走査熱量計 (DSC: Differential Scanning Calorimetry) による熱分析を行った。分析方法としては、実施例 1~2 及び比較例 1~2 の各コイン型電池を、25 において、0.3 mA の定電流で電池電圧が 4.3 V となるまで充電した。その後コイン型電池を解体し、電池外装体の中から、正極 10 を取り出し、非水溶媒にて洗浄し電解液除去後、正極活物質層 1 mg をかき採り、電解液 1 μ L とともに耐圧密閉容器に封入し測定試料とした。この測定試料について DSC を用いて 10 /min の昇温速度で 25 から 550 まで昇温させ、発熱開始温度、初期の発熱ピーク温度及び発熱量を測定した。

【0052】

表 1 に、実施例 1~2、比較例 1~2 における発熱開始温度、発熱ピーク温度及び発熱量をまとめたものを示す。

【0053】

【表 1】

	難燃化剤			開始温度 ($^{\circ}$ C)	ピーク温度 ($^{\circ}$ C)	発熱量 (J/g)
	化合物名	添加量 (質量%)	溶解度 (%)			
実施例 1	myo-イノシトール-1, 2, 3, 4,	3	<0.1	290	311	859
実施例 2	5, 6-六リン酸カルシウムマグネシウム複塩	1	<0.1	288	303	1086
比較例 1	添加なし	0	—	284	298	1126
比較例 2	リン酸トリメチル	10*1	任意量	303	310	1041

* 1) リン酸トリメチルは電解液に溶解するため、電解液に対しての添加量である。

【0054】

図 2 は、実施例 1~2、比較例 1~2 における DSC による発熱挙動を示す。図 2 において、縦軸は熱流 (単位: mW) であり、横軸は温度 (単位:) である。また、図 3 は、DSC の結果をもとに発熱開始温度、発熱ピーク温度、及び発熱量をまとめたものを示す。

【0055】

図 3 より、実施例 1~2 は、比較例 1 と比べて、発熱開始温度と発熱ピーク温度は高く、発熱量は少ない結果となった。すなわち、リン酸エステル化合物 30 は、正極 10 内に存在することによって正極活物質 24 と電解液との発熱反応における発熱開始温度を遅らせ、発熱が開始した場合においても発熱のピークはより高温側で発生し、かつ発熱量を少なくすることができた。このように、リン酸エステル化合物 30 は、正極 10 内に存在することで難燃効果をより発揮する。

【0056】

また、実施例 1 は、比較例 2 と比べて、発熱開始温度が低温側にあり、発熱ピーク温度が同程度、発熱量が少ない結果となった。実施例 1 よりリン酸エステル化合物 30 の添加量がより少ない実施例 2 では、比較例 2 と比べて、発熱開始温度が低温側にあり、発熱ピーク温度が低温側にあり、発熱量がやや多い結果となった。これらの結果から、電解液に難溶な難燃化剤であるリン酸エステル化合物 30 は、正極 10 内に少量存在させることによって、従来の電解液に可溶な難燃化剤であるリン酸トリメチルと同様に発熱量が抑制されることが確認された。リン酸エステル化合物 30 の添加量としては、3 質量% 添加させることが好ましい。実施例 2 では 1 質量% 難燃性を発揮していることから、リン酸エステル化合物 30 はごく少量でも発熱反応抑制効果があると考えられる。発熱反応抑制の観点から、その添加量を 0.1 質量% 以上 3 質量% 以下とすることができる。

【0057】

10

20

30

40

50

【充放電効率の評価】

次に、難燃化剤を添加した場合の充放電効率を把握する目的で、初期充放電の評価を行った。評価方法としては、実施例 1～2 及び比較例 1～2 の各円筒型電池を、25 において、250 mA の定電流で電池電圧が 4.2 V となるまで充電し、電池電圧が 4.2 V に達した後は定電圧で充電した。充電電流値が 50 mA に達した後は、250 mA の定電流で電池電圧が 2.5 V となるまで放電した。放電容量を充電容量で除し 100 を乗じた値を充放電効率 (%) とした。

【0058】

表 2 に、実施例 1～2、比較例 1～2 における充放電効率を示す。また、図 4～7 に、実施例 1～2、比較例 1～2 における充電カーブと放電カーブとを示す。図 4～7 において、縦軸は電池電圧 (単位: V)、横軸は容量 (単位: mAh) である。

【0059】

【表 2】

	難燃化剤			充放電効率 (%)
	化合物名	添加量 (質量%)	溶解度 (%)	
実施例 1	myo-イノシトール-1, 2, 3, 4, 5, 6	3	<0.1	79.01
実施例 2	一六リン酸カルシウムマグネシウム複塩	1	<0.1	79.05
比較例 1	添加なし	0	—	79.11
比較例 2	リン酸トリメチル	10 ^{*1}	任意量	76.17

* 1) リン酸トリメチルは電解液に溶解するため、電解液に対しての添加量である。

【0060】

表 2 と図 4～7 より、比較例 1 と比較例 2 とを比較した場合、比較例 2 において充放電効率の低下が見られた。比較例 2 に用いられたリン酸トリメチルのような電解液に可溶の難燃化剤を電解液に添加すると、難燃化剤は電池内部全体に存在する。このように難燃化剤が電池内部全体に存在すると、電解液のイオン伝導度を低下させるとともに負極と副反応を起こすため、充放電効率が低下したものと考えられる。

【0061】

これに対して、実施例 1～2 は、比較例 2 に比べて充放電効率の低下が抑制され、無添加の場合に近い充放電効率を得られた。実施例 1～2 のリン酸エステル化合物 30 は電解液に難溶であるため、正極活物質層 22 に添加させるとそのまま正極 10 内に留まることができ、電解液のイオン伝導度の低下と負極での副反応とが抑制され、充放電効率の顕著な低下を招くことなく無添加と同程度の充放電効率を得られたものと推察される。また、図 4～6 より、実施例 1～2 は、充放電効率のみならず、充電容量及び放電容量においても比較例 1 の無添加の場合に近い値が得られていることが確認できた。

【0062】

上記のように、リン酸エステル化合物 30 を用いることによって、難燃効果を発揮する。また、リン酸エステル化合物 30 は、電解液に難溶であるため電解液のイオン伝導度低下と負極との副反応とが抑制され、充放電効率に優れる。このように、リン酸エステル化合物 30 は、高い難燃効果と、優れた充放電効率とが両立する。

【0063】

このように、リン酸エステル化合物 30 を含む非水電解質二次電池は、電池性能、特に難燃性と充放電効率とに優れる。

【0064】

< 実施例 3 >

[正極の作製]

正極活物質としては、組成式 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を用いた。正極は、次のようにして作製した。まず、組成式 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表される正極活物質が 93.5 質量%、導電剤としてのアセチレンブラックが 5 質量%、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末が 1.5 質量%となるよう混合し合剤として得た。この合剤にリン酸エステル化合物としての上記式(4)で表される myo-イノシトール-六リン酸カルシウム・マグネシウム複塩を合剤に対して 3 質量% 混合し、これをさらに N-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液と混合してスラリーを調製した。このスラリーを厚さ 15 μm のアルミニウム製の正極集電体の両面にドクターブレード法により塗布して正極活物質層を形成した。その後、圧縮ローラーを用いて圧縮し、正極を作製した。

10

【0065】

[負極の作製]

負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、及び表面を非晶質炭素で被覆した人造黒鉛の3種類を用意し、各種ブレンドしたものを用いた。負極は次のようにして作製した。まず、負極活物質が 98 質量%と、結着剤としてのスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)が 1 質量%、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)が 1 質量%となるよう混合し、これを水と混合してスラリーを調製し、このスラリーを厚さ 10 μm の銅製の負極集電体の両面にドクターブレード法により塗布して負極活物質層を形成した。その後、圧縮ローラーを用いて所定の密度まで圧縮し、負極を作製した。

20

【0066】

[電解液Z1の作製]

FEC、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、及びジメチルカーボネート(DMC)を質量比 5:20; 35:40 で混合した非水溶媒に、電解質塩としての LiPF_6 を 1.0 mol/L 溶解させて電解液 Z1 を作製した。

【0067】

[円筒型非水電解質二次電池の作製]

このようにして作製した正極、負極、及び電解液 Z1 を用いて、円筒型非水電解質二次電池(以下、円筒型電池とする)を以下の手順で作製した。すなわち、上記のようにして作製された正極を短辺の長さが 55 mm、長辺の長さが 450 mm の大きさにし、また、負極を短辺の長さが 57 mm、長辺の長さが 550 mm の大きさにし、この正極と負極とを PP/PE/PP の三層構造からなるセパレータを介して巻回し巻回電極体を作製した。次に、この巻回電極体の上下にそれぞれ絶縁板を配置し、この巻回電極体が負極端子を兼ねるスチール製で直径 18 mm、高さ 65 mm の円筒形の電池外装缶の内部に収容した。そして、負極の集電タブを電池外装缶の内側底部に溶接するとともに、正極の集電タブを安全装置が組み込まれた電流遮断封口体の底板部に溶接した。この電池外装缶の開口部から電解液 Z1 を供給し、その後、安全弁と電流遮断装置を備えた電流遮断封口体によって電池外装缶を密閉し、円筒型電池を得た。

30

【0068】

<実施例4>

リン酸エステル化合物の添加量を 3 質量% から 1 質量% に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、円筒型電池を作製した。

40

【0069】

<実施例5>

以下の手順によりコイン型非水電解質二次電池を作製した。

【0070】

[電解液Z2の作製]

FEC、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、及びジメチルカーボネート(DMC)を質量比 3:27; 30:40 で混合した非水溶媒に、電解質塩としての LiPF_6 を 1.0 mol/L 溶解させ電解液 Z2 を作製した。

【0071】

50

[コイン型非水電解質二次電池の作製]

実施例3で作製した正極、負極、及び電解液Z2を用いて、コイン型非水電解質二次電池（以下、コイン型電池とする）を以下の手順で作製した。ただし、正極は、正極の作製時においてスラリーを正極集電体の片面に塗布するものとし、負極は、負極の作製時においてスラリーを負極集電体の片面に塗布するものとした。そして、上記のようにして作製された正極を直径17mmの大きさに打ち抜き、負極を直径19mmの大きさに打ち抜いた。次に、スチール製で直径20mm、高さ5mmの蓋部と底部からなるコイン型の電池外装体の底部の内側に負極を圧着し、その上にセパレータ、正極、スチール製の円形のあて板、皿パネの順で配置し収容した。この電池外装体の底部内に電解液Z2を供給し、その後、蓋部をかぶせ電池外装体をかしめて密閉し、コイン型電池を得た。

10

【0072】

< 比較例3 >

正極の合剤にリン酸エステル化合物を添加せず、電解液Z1の調整においてFECの全量をECに置き換えた以外は実施例3と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0073】

< 比較例4 >

正極の合剤にリン酸エステル化合物を添加しなかった以外は実施例3と同様にして、円筒型電池を作製した。

【0074】

< 比較例5 >

正極の合剤にリン酸エステル化合物を添加せず、電解液Z2の調整においてFECの全量をECに置き換えた以外は実施例5と同様にして、コイン型電池を作製した。

20

【0075】

< 比較例6 >

正極の合剤にリン酸エステル化合物を添加しなかった以外は実施例3と同様にして、コイン型電池を作製した。

【0076】

[示差走査熱量測定]

リン酸エステル化合物による電解液と正極活物質との発熱反応の抑制効果を把握する目的で、満充電状態の正極活物質と電解液との共存下で示差走査熱量計（DSC：Differential Scanning Calorimetry）による熱分析を行った。まず、実施例及び比較例のコイン型電池を、25℃において、0.3mAの定電流で電池電圧が4.4Vとなるまで充電した。その後コイン型電池を解体し、電池外装体の中から、正極を取り出し、非水溶媒にて洗浄し電解液除去後、正極活物質層1mgをかき取り、電解液1μLとともに耐圧密閉容器に封入し測定試料とした。この測定試料についてDSCを用いて10℃/minの昇温速度で25℃から550℃まで昇温させ、発熱開始温度、初期の発熱ピーク温度、及び発熱量を測定した。

30

【0077】

[初期放電容量の評価]

実施例及び比較例の円筒型電池を、25℃において、1400mAの定電流で電池電圧が4.35Vとなるまで充電し、電池電圧が4.35Vに達した後は定電圧で充電した。充電電流値が70mAに達した後は、1400mAの定電流で電池電圧が2.5Vとなるまで放電を行い、このときの放電容量を求めた。

40

【0078】

[サイクル特性の評価（容量維持率）]

上記充放電を45回で繰り返し行い、500サイクル後の放電容量を1サイクル目の放電容量で除した値に100をかけて、容量維持率を求めた。

【0079】

表3に、実施例及び比較例の非水電解質二次電池について測定された、発熱開始温度、発熱ピーク温度、発熱量、初期放電容量、容量維持率を示す。

50

【 0 0 8 0 】

【 表 3 】

	発熱開始 温度 (°C)	発熱ピーク 温度 (°C)	発熱量 (J/g)	初期放電 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)
実施例 3	—	—	—	1 6 4 0	8 9
実施例 4	—	—	—	1 6 2 5	8 8
実施例 5	2 2 8	2 9 8	6 5 5	—	—
比較例 3	—	—	—	1 6 4 0	8 3
比較例 4	—	—	—	1 5 9 5	8 8
比較例 5	2 1 9	2 8 5	8 5 8	—	—
比較例 6	2 1 6	2 8 2	9 2 6	—	—

10

【 0 0 8 1 】

表 3 に示すように、F E C を含まない比較例 3 の円筒型電池は良好なサイクル特性（容量維持率）が得られず、リン酸エステル化合物を含まない比較例 4 の円筒型電池は初期放電容量が低い。これに対して、F E C 及びリン酸エステル化合物である myo - イノシトール - 六リン酸カルシウム・マグネシウム複塩を含む実施例 1 , 2 の円筒型電池は、良好なサイクル特性を有し、且つ F E C を含まない比較例 1 の円筒型電池と同程度の初期放電容量を有する。すなわち、実施例 1 , 2 の円筒型電池によれば、F E C の使用により発生する初期放電容量の低下（比較例 4 ）が抑制されている。

20

【 0 0 8 2 】

さらに、実施例 5 の場合は、比較例 5 , 6 の場合よりも、正極活物質と電解液との反応（副反応）における発熱開始温度を遅らせ、発熱が開始した場合においても発熱のピークはより高温側で発生し、かつ発熱量を少なくすることができた。比較例 4 の場合は、F E C の使用により発熱量が増加しているが、実施例 5 によれば、F E C を使用しない比較例 3 の場合よりも発熱量を低減することができる。F E C の使用による発熱量が増大は、F E C の引火点が E C 等の引火点よりも低いことが原因の 1 つであると考えられるが、実施例 5 の場合は、正極活物質層に含有されたリン酸エステル化合物の難燃作用により、当該発熱量の増大を抑制することができたと考えられる。

30

【 0 0 8 3 】

以上のように、実施例の非水電解質二次電池によれば、F E C の作用により良好なサイクル特性を有しながら、F E C の使用による弊害（初期放電容量の低下及び副反応の発熱量増大）を抑制することができる。

【 0 0 8 4 】

< 実施の形態 2 >

以下、本開示に係る実施の形態 2 につき、詳細に説明する。以下に、非水電解質二次電池の正極部材について詳述する。本実施の形態では、実施の形態 1 に記載の難燃化剤を正極集電体近傍に高濃度に配置した。

40

正極以外の構成は実施の形態 1 と同様であるので、記載は省略する。

【 0 0 8 5 】

〔 正 極 〕

図 8 は、正極 1 0 の一部切断図である。正極 1 0 は、金属箔等の正極集電体 2 0 と、正極集電体 2 0 上に形成された正極活物質層 2 1 で構成される。正極集電体 2 0 は、正極の電位範囲で安定な金属の箔、または正極の電位範囲で安定な金属を表層に配置したフィルム等が用いられる。正極の電位範囲で安定な金属としては、アルミニウムを用いることが好適である。また、正極活物質層 2 1 は、正極集電体 2 0 上に形成される、難燃化剤を含む第 1 合剤層 3 1 と、さらにその上に形成された第 2 合剤層 3 2 とで構成される。

50

【0086】

第1合剤層31は、正極活物質24の他に、導電剤26、結着剤28、および難燃化剤33等を含み、これらを適当な溶媒で混合し、正極集電体20上に塗布した後、乾燥及び圧延して得られる層である。

【0087】

また、第2合剤層32は、正極活物質24の他に、導電剤26、結着剤28等を含み、これらを適当な溶媒で混合し、正極集電体20上に塗布した後、乾燥及び圧延して得られる層である。第2合剤層32で用いられる正極活物質24、導電剤26、及び結着剤28は、第1合剤層31で用いたものと同じものを用いることができる。

【0088】

正極活物質24、導電剤26、結着剤28は、実施の形態1と同様の活物質を用いることができる。

【0089】

難燃化剤33は、第1合剤層31内に存在し非水電解液に難溶な粉体あるいは粒子であって、正極集電体20で発生するジュール熱によって連鎖的に生じる正極活物質と非水電解液との反応を抑制する機能を有する。難燃化剤33は、正極活物質24と共存させ、つまり正極活物質24近傍に固定され、正極活物質層21内に留まることが好ましい。このような難燃化剤33は、実施の形態1で用いたリン酸エステル化合物を用いることができる。

【0090】

このような形態は、発熱反応の中でも特に外部からの釘刺し等が起因の発熱反応を抑制し、かつ高出力の電池を実現することができる。

図9は、本発明の実施形態における非水電解質二次電池を縦方向に切断して示す斜視図である。ここでは、正極10と負極42とをセパレータ44を介して巻回させた巻回電極体46を電池外装缶50に収容した様子が示される。図9において、電池外装缶50の側面に対して垂直に、図示されない先端が鋭利な釘等を貫通させると、負極42、セパレータ44、正極10の順に積層された巻回電極体46にその釘は貫通し、内部短絡が起きる。このような内部短絡では、正極集電体20と負極42との間の短絡と、正極活物質層21の表層部と負極42との間の短絡とがあるが、前者の短絡のほうが短絡による発熱量が大きい。これは、正極集電体20近傍でのジュール熱が大きく、このジュール熱によって正極活物質24と非水電解液との発熱反応が誘起されるためと推察される。

【0091】

そこで、本発明者は、難燃化剤33を正極集電体20近傍に配置することで、正極10と非水電解液との反応が抑制されると考えた。そして、難燃化剤33を正極集電体20近傍に配置するため、難燃化剤33を含む第1合剤層31を正極集電体20上に形成させることを考案した。また、正極活物質層21の表層部に難燃化剤33が存在すると、難燃化剤33が充放電時のイオン伝導を阻害し入出力特性が劣化すると考えられるため、第1合剤層31上に難燃化剤33をほとんど含まない第2合剤層32を配置し、正極活物質層21の表層部に難燃化剤33をほとんど存在させないことで入出力特性の劣化を抑制することを考案した。なお、本実施形態において、正極活物質層21を第1合剤層31と第2合剤層32との2層構成としたが、正極活物質層21内に含まれる難燃化剤33の濃度が正極活物質層21の表層部に比べて正極集電体20近傍で高くなっていれば、3層以上で構成されていてもよい。

【0092】

正極活物質層全体に含まれる難燃化剤の最適の添加量は、実施の形態1と同様に、正極における体積エネルギー密度に基づいて算出することができ、正極活物質層22の総量に対して0.1質量%以上5質量%以下であることが好ましい。さらには、正極活物質層22の総量に対して0.1質量%以上3質量%以下であることがより好ましい。

第1合剤層31は、難燃化剤33の効果が期待できる量として、第1合剤層に含まれる正極活物質24の総量に対して、難燃化剤33を0.5質量%以上20質量%以下含むこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。下限値に関しては、0.5質量%未満であると難燃化剤33の効果が十分に得られない可能性があり好ましくない。上限値に関しては、難燃化剤33の添加量が多くなるに伴い正極活物質24の総量が少なくなるため、所望の電池容量が確保できる程度が好ましい。また、第1合剤層31の層厚みは、第1合剤層31の層厚みを第1合剤層31の層厚みと第2合剤層32の層厚みとの和で除した値が0.5未満であることが好ましい。

【0093】

第2合剤層32は、出入力特性の劣化を抑制するため難燃化剤33を含有しないことがより好ましい。難燃化剤33を含有しないことの指標としては、例えば、第2合剤層32中の正極活物質24の総量に対して1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましく、0質量%であることが特に好ましい。

10

【0094】

なお、正極10の作製方法については後述するが、第1合剤層31の上に第2合剤層32を塗布した後、圧延を行うため、第1合剤層31と第2合剤層32との境界は、正極活物質24、導電剤26、結着剤28及び難燃化剤33の粒径、分散性等の諸条件により例えば10 μ m程度の範囲で第1合剤層31と第2合剤層32が混合する領域があると考えられる。そのため、図1に示すような正極10の断面から第1合剤層31と、第2合剤層32とを区別するにはその混合領域を考慮する必要がある。

【0095】

<実施例6>

20

[正極の作製]

正極活物質24としては、組成式 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を用いた。正極10は、次のようにして作製した。まず、 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ で表される正極活物質24が92質量%、導電剤26としてのアセチレンブラックが5質量%、結着剤28としてのポリフッ化ビニリデン粉末が3質量%となるよう混合し合剤として得た。この合剤に難燃化剤33として、実施例1で用いたリン酸エステル化合物であるmyo-イノシトール-六リン酸カルシウム・マグネシウム複塩を合剤に対して10質量%混合し、これをさらにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液と混合して正極スラリー1を調製した。この正極スラリー1を厚さ15 μ mのアルミニウム製の正極集電体20の両面にドクターブレード法により塗布し、その後乾燥して面と

30

【0096】

次に、 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ で表される正極活物質24が92質量%、導電剤26としてのアセチレンブラックが5質量%、結着剤28としてのポリフッ化ビニリデン粉末が3質量%となるよう混合し、これをさらにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液と混合して正極スラリー2を調製した。この正極スラリー2を第1合剤層31の上にドクターブレード法により、第1合剤層31を形成するとき使用した塗布重量の2.5倍程度を塗布し、その後乾燥して0、第1合剤層31、第2合剤層32の順に積層されたものを圧縮し、第1合剤層31の厚みが20 μ m程度、第2合剤層32の厚みが55 μ m程度の正極10として得た。

40

【0097】

[負極の作製]

負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、及び表面を非晶質炭素で被覆した人造黒鉛の3種類を用意し、各種ブレンドしたものを用いた。負極42は次のようにして作製した。まず、負極活物質が98質量%と、結着剤としてのスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)が1質量%、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)が1質量%となるよう混合し、これを水と混合してスラリーを調製し、このスラリーを厚さ10 μ mの銅製の負極集電体の両面にドクターブレード法により塗布して負極活物質層を形成した。その後、圧縮ローラーを用いて所定の密度まで圧縮し、負極42として得た。

【0098】

50

〔非水電解質の作製〕

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）とを体積比3：3：4で混合させた非水溶媒に、電解質塩としてのLiPF₆を1.0mol/L溶解させ非水電解液とし、これを電池作製に供した。

【0099】

〔円筒型非水電解質二次電池の作製〕

また、このようにして作製した正極、負極、非水電解液を用いて、円筒型非水電解質二次電池（以下、円筒型電池とする）を以下の手順で作製した。なお、セパレータにはポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。図9は、円筒型電池60を縦方向に切断して示す斜視図である。上記のようにして作製された正極10を短辺の長さが55mm、長辺の長さが450mmの大きさにし、正極10の長辺方向の中心部にアルミニウムからなる集電タブ66を形成した。また、負極42を短辺の長さが57mm、長辺の長さが550mmの大きさにし、負極42の長辺方向の両端部それぞれに銅からなる集電タブ66を形成した。

10

【0100】

この正極10と負極42とをPP/PE/PPの三層構造からなるセパレータ44を介して巻回し巻回電極体46を作製した。次に、この巻回電極体46の上下にそれぞれ絶縁板62及び63を配置し、この巻回電極体46が負極端子を兼ねるスチール製で直径18mm、高さ65mmの円筒形の電池外装缶50の内部に収容した。そして、負極42の2つの集電タブ64を電池外装缶50の内側底部に溶接するとともに、正極10の集電タブ66を安全弁と電流遮断装置を備えた電流遮断封口体68の底板部に溶接した。この電池外装缶50の開口部から非水電解液を供給し、その後、電流遮断封口体68によって電池外装缶50を密閉し、円筒型電池60を得た。なお、円筒型電池60において、定格容量は、1200mAhとした。

20

【0101】

<比較例7>

また、実施例6で作製した正極スラリー2を用いて正極集電体20の両面にドクターブレード法により塗布し、その後乾燥して両面ともに各層厚みが約80μm程度の第2合剤層32のみを正極集電体20上に形成したこと以外は実施例6と同様に、比較例7で使用する円筒型電池を作製した。

【0102】

〔放電容量評価〕

実施例6および比較例7の放電容量を評価する目的で充放電試験を環境温度25℃にて行った。試験方法としては、実施例6および実施例7の円筒電池を1C（1200mA）の定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電を行い、その後定電圧で電流値が0.05C（60mA）になるまで充電を引き続き行った。次に1C（1200mA）の定電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電を行い、さらに1/3C（400mA）の定電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電を行った。表1に1Cおよび1/3Cでの放電容量の和の結果を示す。

30

【0103】

〔出力特性評価〕

実施例6および比較例7の出力特性を評価する目的で充放電試験を環境温度25℃にて行った。まず実施例6および実施例7の各円筒型電池を1C（1200mA）の定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電を行い、その後定電圧で電流値が0.05C（60mA）になるまで充電を引き続き行った後、1C（1200mA）の定電流で上記の放電容量評価で求めた各円筒型電池の放電容量の50%まで放電を行った。次に1A、5A、10A、15A、20A、25A、30A、35A、40Aの定電流放電を10秒間実施し、各放電電流に対して10秒後の電池電圧を測定する。このときセル電圧が2.7Vになるときの電流値を読み取り、出力特性を評価した。表4に結果を記す。

40

【0104】

【表 4】

	添加量 (質量%)	第1合剤層 厚み (μm)	第2合剤層 厚み (μm)	放電容量 (mAh)	出力電流 (A)
実施例6	10	20	55	1205	35
比較例7	なし	—	80	1215	36

【0105】

正極集電体20近傍に難燃化剤33の濃度が濃くなるようにしている実施例6では、表4に示すように良好な特性が得られ、放電容量と出力電流ともに難燃化剤を添加していない比較例7とほぼ同等の結果となった。

10

【0106】

〔釘刺し試験〕

第1合剤層31を正極集電体20上に形成することによる反応抑制効果を把握する目的で、実施例6および実施例7について満充電状態の各円筒型電池で釘刺し試験を行った。試験方法としては、まず、実施例6及び比較例3の各円筒型電池を環境温度25にて、1.0C(1200mA)の定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電を行い、その後定電圧で電流値が0.05C(60mA)になるまで充電を引き続き行った。次に、電池温度が65の環境下で、実施例6および比較例7の各円筒型電池の側面中央部に3mmの太さで先端が鋭利になった丸釘の先端を接触させ、丸釘を80mm/secの速度で各円筒型電池の直径方向に沿って突き刺し、丸釘が完全に各円筒型電池を貫通した時点で丸釘の突き刺しを停止させた。そして、突き刺し後の電池温度の挙動として、電池表面に熱電対を接触させて測定した。電池温度としては、突き刺し後5,10秒経過時の電池温度および最高到達温度を評価した。電池温度の結果を表5に示す。

20

【0107】

【表 5】

	電池温度		
	5秒後 ($^{\circ}\text{C}$)	10秒後 ($^{\circ}\text{C}$)	最高到達温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例6	225	231	237
比較例7	296	364	372

30

【0108】

表5より、実施例6は、比較例7に比べて5秒後、10秒後の電池温度も低く、かつ最高到達温度も小さい結果となった。実施例6では、正極集電体20近傍に難燃化剤33を存在させることで、放電容量と出力電流を損なうことなく正極集電体と負極活物質との短絡による発熱後、この熱によって誘起される正極活物質と非水電解液との反応を抑制し、電池の発熱を抑制することができたと考えられる。

40

【0109】

このように、正極活物質層内に含まれる難燃化剤の濃度が、正極活物質層の表層部に比べて正極集電体近傍で高くなっている非水電解質二次電池用正極、及びこの非水電解質二次電池用正極を具備する非水電解質二次電池は、釘刺し等の内部短絡時の発熱による正極活物質と非水電解液との反応を抑制し、入出力特性に優れる。

【符号の説明】

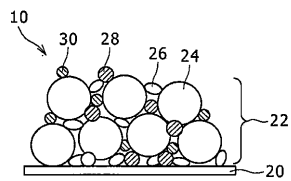
【0110】

- 10 正極
- 20 正極集電体
- 21 正極活物質層

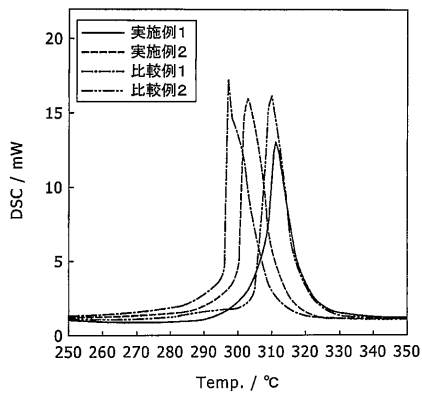
50

- 2 2 正極活物質層
- 2 4 正極活物質
- 2 6 導電剤
- 2 8 結着剤
- 3 0 リン酸エステル化合物
- 3 1 第1合剤層
- 3 2 第2合剤層
- 3 3 難燃化剤
- 4 2 負極
- 4 4 セパレータ
- 4 6 巻回電極体
- 5 0 電池外装缶
- 6 0 円筒型電池
- 6 2 , 6 3 絶縁板
- 6 4 負極集電タブ
- 6 6 正極集電タブ
- 6 8 電流遮断封口体

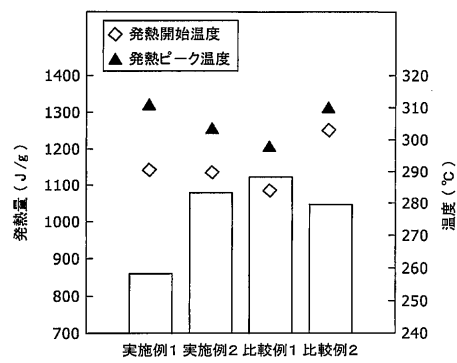
【図1】



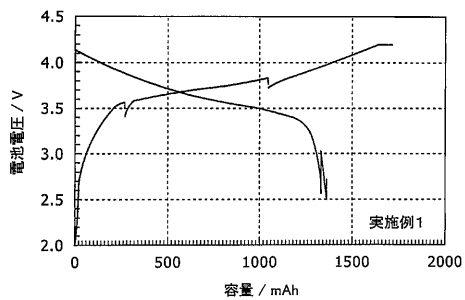
【図2】



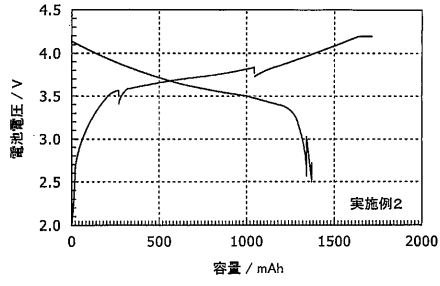
【図3】



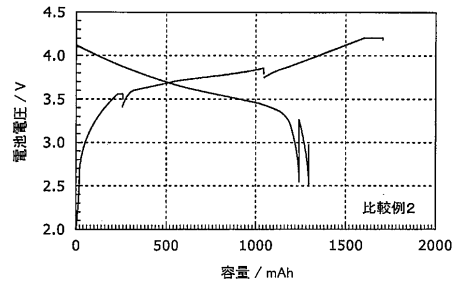
【図4】



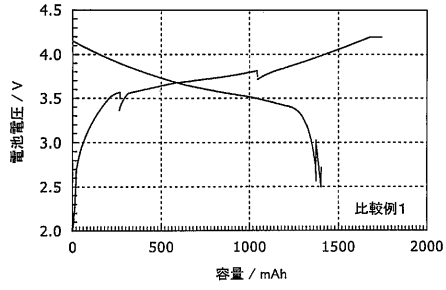
【 図 5 】



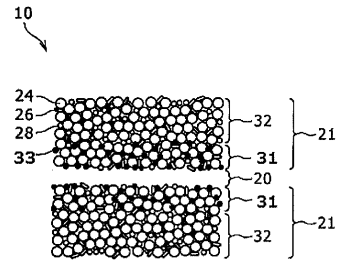
【 図 7 】



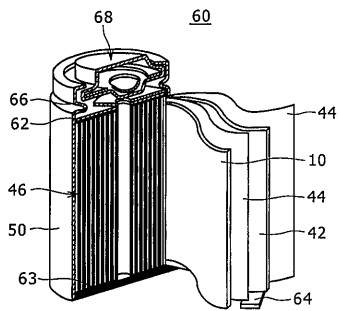
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 中井 美有紀
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開2009-016106(JP,A)
特開2006-342333(JP,A)
特開2007-051212(JP,A)
特開2005-038722(JP,A)
特開2013-054968(JP,A)
特開2013-054967(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62
H01M 2/16
H01M 10/052
H01M 10/0567