

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5994354号
(P5994354)

(45) 発行日 平成28年9月21日(2016.9.21)

(24) 登録日 平成28年9月2日(2016.9.2)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	2/18 (2006.01)	HO 1 M	2/18 R
HO 1 M	2/16 (2006.01)	HO 1 M	2/16 L
HO 1 M	10/05 (2010.01)	HO 1 M	2/16 P
HO 1 M	4/13 (2010.01)	HO 1 M	2/16 M
HO 1 M	4/134 (2010.01)	HO 1 M	10/05

請求項の数 18 (全 68 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-95403 (P2012-95403)	(73) 特許権者	000002185 ソニー株式会社
(22) 出願日	平成24年4月19日(2012.4.19)		東京都港区港南1丁目7番1号
(65) 公開番号	特開2013-137984 (P2013-137984A)	(74) 代理人	100082762 弁理士 杉浦 正知
(43) 公開日	平成25年7月11日(2013.7.11)	(74) 代理人	100123973 弁理士 杉浦 拓真
審査請求日	平成26年12月25日(2014.12.25)	(72) 発明者	梶田 篤史 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-193396 (P2011-193396)	(72) 発明者	青木 学 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内
(32) 優先日	平成23年9月5日(2011.9.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2011-261623 (P2011-261623)		
(32) 優先日	平成23年11月30日(2011.11.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セパレータおよび非水電解質電池、並びに、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔質膜からなる基材と、

上記基材の少なくとも一方の面に形成され、平均粒径が15.7nm~2200nmである無機粒子と、含フッ素樹脂、ポリアミドまたはポリアミドイミドを含む樹脂材料とを質量比(無機粒子:樹脂材料)=70:30~98:2で含有し、厚みが上記無機粒子の平均粒径の5倍以上であり、表面の算術平均粗さSaが1.0μm以上4.0μm以下の凹凸形状を有する多孔質の表面層と

を備え、

上記表面層の3.57N/cm²荷重時の厚さをA[μm]、4000N/cm²荷重時の潰れ量をB[μm]とした場合にB/Aで示される圧縮率が0.4以上である非水電解質電池用セパレータ。

【請求項2】

上記凹凸形状は、ランダムな形状である請求項1に記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項3】

上記凹凸形状は、クレーター状である請求項1に記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項4】

上記クレーター状の凹みの大きさは、10μm以上500μm以下である請求項3に記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 5】

上記無機粒子が、上記表面層中に分散して存在する
請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 6】

上記無機粒子が、三次元網目構造に形成された上記樹脂材料に分散して担持される
請求項 5 に記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 7】

上記含フッ素樹脂が、ポリフッ化ビニリデンを含む
請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 8】

上記無機粒子が、アルミナ (Al_2O_3)、ペーライト ($Al_2O_3 \cdot H_2O$)、およびシリカ (SiO_2) のうち少なくとも 1 種を含む
請求項 1 ~ 7 の何れか一項に記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 9】

正極および負極がセパレータを介して対向する電極体と、
非水電解質と
を備え、

上記セパレータが、
多孔質膜からなる基材と、

上記基材の少なくとも一方の面に形成され、平均粒径が $15.7 \text{ nm} \sim 2200 \text{ nm}$ である無機粒子と、含フッ素樹脂、ポリアミドまたはポリイミドを含む樹脂材料とを質量比 (無機粒子 : 樹脂材料) = $70 : 30 \sim 98 : 2$ で含有し、厚みが上記無機粒子の平均粒径の 5 倍以上であり、表面の算術平均粗さ S_a が $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $4.0 \mu\text{m}$ 以下の凹凸形状を有する多孔質の表面層と

を備え、

上記表面層の 3.57 N/cm^2 荷重時の厚さを $A [\mu\text{m}]$ 、 4000 N/cm^2 荷重時の潰れ量を $B [\mu\text{m}]$ とした場合に B/A で示される圧縮率が 0.4 以上である非水電解質電池。

【請求項 10】

上記電極体が、上記正極および上記負極が上記セパレータを介して積層および巻回された巻回電極体である
請求項 9 に記載の非水電解質電池。

【請求項 11】

上記負極に含まれる負極活物質が、金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として含む材料からなる
請求項 9 ~ 10 の何れか一項に記載の非水電解質電池。

【請求項 12】

上記金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として含む材料は、
ケイ素 (Si) を含む材料である
請求項 11 に記載の非水電解質電池。

【請求項 13】

正極および負極が多孔質膜からなるセパレータを介して対向する電極体と、
非水電解質と、

上記セパレータと対向する上記正極の表面および上記負極の表面の少なくとも一方に形成されたものであり、上記セパレータと上記正極および上記負極の少なくとも一方との間に対向する上記セパレータの面と接した状態で配置されてなり、平均粒径が $15.7 \text{ nm} \sim 2200 \text{ nm}$ である無機粒子と、含フッ素樹脂、ポリアミドまたはポリイミドを含む樹脂材料とを質量比 (無機粒子 : 樹脂材料) = $70 : 30 \sim 98 : 2$ で含有し、厚みが上記無機粒子の平均粒径の 5 倍以上であり、表面の算術平均粗さ S_a が $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $4.0 \mu\text{m}$ 以下の凹凸形状を有する多孔質層と

10

20

30

40

50

を備え、

上記多孔質層の 3.57 N/cm^2 荷重時の厚さを $A [\mu\text{m}]$ 、 4000 N/cm^2 荷重時の潰れ量を $B [\mu\text{m}]$ とした場合に B/A で示される圧縮率が 0.4 以上である非水電解質電池。

【請求項 14】

請求項 9 ~ 13 の何れか一項に記載の非水電解質電池を備えた電池パック。

【請求項 15】

請求項 9 ~ 13 の何れか一項に記載の非水電解質電池を備えた電子機器。

【請求項 16】

請求項 9 ~ 13 の何れか一項に記載の非水電解質電池を備えた電動車両。

10

【請求項 17】

請求項 9 ~ 13 の何れか一項に記載の非水電解質電池を備えた蓄電装置。

【請求項 18】

請求項 9 ~ 13 の何れか一項に記載の非水電解質電池を備えた電力システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、セパレータに関する。また、本技術は、セパレータを電極間に有する非水電解質電池、並びに、これを備えた電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システムに関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ビデオカメラ、ノート型パーソナルコンピューター等の携帯情報電子機器の普及に伴い、これらの機器の高性能化、小型化および軽量化が図られている。これらの機器の電源には、使い捨ての一次電池や繰り返し使用できる二次電池が用いられているが、高性能化、小型化、軽量化、経済性等の総合的なバランスの良さから、非水電解質電池、特にリチウムイオン二次電池の需要が伸びている。また、これらの機器では、更なる高性能化や小型化等が進められており、リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池に関しても、さらなる高エネルギー密度化が要求されている。

【0003】

30

そこで、リチウムイオン二次電池の大幅な高容量化のために、従来用いられてきた炭素系負極活物質の代わりに、例えば下記の特許文献 1 および特許文献 2 のような、充電の際にリチウムと合金化する金属材料等を負極活物質として用いることが提案されている。具体的には、金属系負極活物質として、ケイ素またはスズ、あるいはそれらの化合物等が提案されている。例えば、スズ (Sn) はリチウムイオン二次電池の負極活物質として、黒鉛の理論容量 (約 372 mAh/g) を大きく上回る高い理論容量 (約 994 mAh/g) を持つことが知られている。また、ケイ素 (Si) は、さらに大きい理論容量 (4199 mAh/g) を持つ。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【特許文献 1】特開 2011 - 154901 号公報

【特許文献 2】特開 2011 - 023241 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 および特許文献 2 の負極活物質を用いた負極活物質層は、充電時の膨張が非常に大きく、膨張収縮に伴う体積変化は 4 倍にも上る。このため、負極活物質層の膨張に伴って負極集電体に引張応力が印加され、負極集電体が塑性変形を起し、最終的に破断してしまう。このような問題は負極集電体に限られた問題ではなく、セパ

50

レータを介して負極と積層され、負極と圧接状態にある正極を構成する正極集電体にも生じうる問題である。

【0006】

また、巻回電極体が全体として膨張することにより、巻回電極体外周部が外装缶の内壁に押しつけられ、正極集電体および負極集電体に対して巻回電極体の巻回中心方向への剪断応力が印加されることも考えられる。これにより、正極集電体および負極集電体の損傷が生じたり、正極集電体および負極集電体の破断が生じるおそれがある。

【0007】

本技術は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは負極膨張時における電極の損傷および破断を抑制可能なセパレータおよびこれを用いた非水電解質電池、並びに、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システムを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記問題点を解消するために、本技術の非水電解質電池用セパレータは、多孔質膜からなる基材と、基材の少なくとも一方の面に形成され、平均粒径が $15.7\text{ nm} \sim 2200\text{ nm}$ である無機粒子と、含フッ素樹脂、ポリアミドまたはポリアミドイミドを含む樹脂材料とを質量比（無機粒子：樹脂材料） $= 70 : 30 \sim 98 : 2$ で含有し、厚みが無機粒子の平均粒径の5倍以上であり、表面の算術平均粗さ S_a が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の凹凸形状を有する多孔質の表面層とを備え、表面層の 3.57 N/cm^2 荷重時の厚さを $A\text{ [}\mu\text{m]}$ 、 4000 N/cm^2 荷重時の潰れ量を $B\text{ [}\mu\text{m]}$ とした場合に B/A で示される圧縮率が 0.4 以上であることを特徴とする。

20

【0009】

本技術の非水電解質電池は、正極および負極がセパレータを介して対向する電極体と、非水電解質とを備え、

セパレータが、

多孔質膜からなる基材と、

基材の少なくとも一方の面に形成され、平均粒径が $15.7\text{ nm} \sim 2200\text{ nm}$ である無機粒子と、含フッ素樹脂、ポリアミドまたはポリアミドイミドを含む樹脂材料とを含有し、厚みが無機粒子の平均粒径の5倍以上であり、表面の算術平均粗さ S_a が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の凹凸形状を有する多孔質の表面層とを備え、表面層の 3.57 N/cm^2 荷重時の厚さを $A\text{ [}\mu\text{m]}$ 、 4000 N/cm^2 荷重時の潰れ量を $B\text{ [}\mu\text{m]}$ とした場合に B/A で示される圧縮率が 0.4 以上であることを特徴とする。

30

【0010】

また、本技術の非水電解質電池は、正極および負極が多孔質膜からなるセパレータを介して対向する電極体と、

非水電解質と、

セパレータと対向する正極の表面および負極の表面の少なくとも一方に形成されたものであり、セパレータと正極および負極の少なくとも一方との間に対向するセパレータの面と接した状態で配置されてなり、平均粒径が $15.7\text{ nm} \sim 2200\text{ nm}$ である無機粒子と、含フッ素樹脂、ポリアミドまたはポリアミドイミドを含む樹脂材料とを質量比（無機粒子：樹脂材料） $= 70 : 30 \sim 98 : 2$ で含有し、厚みが無機粒子の平均粒径の5倍以上であり、表面の算術平均粗さ S_a が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の凹凸形状を有する多孔質層とを

40

備え、多孔質層の 3.57 N/cm^2 荷重時の厚さを $A\text{ [}\mu\text{m]}$ 、 4000 N/cm^2 荷重時の潰れ量を $B\text{ [}\mu\text{m]}$ とした場合に B/A で示される圧縮率が 0.4 以上であることを特徴とする。

50

【 0 0 1 2 】

本技術では、負極活物質層膨張時に、セパレータの表面層が潰れて負極活物質層の膨張を吸収する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本技術のセパレータを用いることにより、充電時における負極活物質層の膨張に起因する電極の損傷・破断を抑制することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 本技術の第 1 の実施の形態に係るセパレータの構成を示す断面図である。 10

【 図 2 】 本技術の第 1 の実施の形態に係るセパレータの構成をより詳細に示す断面図である。

【 図 3 】 本技術の第 1 の実施の形態に係るセパレータの表面層の構成を示す、走査型電子顕微鏡 (S E M) による二次電子像である。

【 図 4 】 本技術の第 1 の実施の形態に係るセパレータの凹凸形状を示す斜視図である。

【 図 5 】 本技術の第 1 の実施の形態に係るセパレータの凹凸形状の他の構成を示す断面図である。

【 図 6 】 本技術の第 1 の実施の形態に係るセパレータの凹凸形状の形成方法の一例を示す断面図である。

【 図 7 】 面積比 $S 2 / S 1$ の算出方法を説明するための模式図である。 20

【 図 8 】 本技術に係るセパレータの表面層の作用効果を説明するための模式図である。

【 図 9 】 本技術の第 3 の実施の形態に係る円筒型非水電解質電池の構成を示す断面図である。

【 図 1 0 】 図 7 に示す円筒型非水電解質電池に収容される巻回電極体の一部を拡大して示す断面図である。

【 図 1 1 】 本技術の第 4 の実施の形態に係る角型非水電解質電池の構成を示す模式図である。

【 図 1 2 】 本技術の第 5 の実施の形態に係るラミネートフィルム型非水電解質電池の構成を示す分解斜視図である。

【 図 1 3 】 図 1 0 に示す巻回電極体の I - I 線に沿った断面構成を表す断面図である。 30

【 図 1 4 】 積層電極体を用いたラミネートフィルム型非水電解質電池の構成を示す分解斜視図である。

【 図 1 5 】 本技術の実施の形態による電池パックの回路構成例を示すブロック図である。

【 図 1 6 】 本技術の非水電解質電池を用いた住宅用の蓄電システムに適用した例を示す概略図である。

【 図 1 7 】 本技術が適用されるシリーズハイブリッドシステムを採用するハイブリッド車両の構成の一例を概略的に示す概略図である。

【 図 1 8 】 図 1 8 A は、実施例 1 - 6 のセパレータ表面における走査型電子顕微鏡 (S E M) による二次電子像である。図 1 8 B は、実施例 1 - 6 のセパレータ表面の、光干渉法を用いた非接触式表面計測システム V e r t S c a n (株式会社菱化システム製) による三次元計測結果である。 40

【 図 1 9 】 図 1 9 A は、比較例 1 - 1 のセパレータ表面における走査型電子顕微鏡 (S E M) による二次電子像である。図 1 9 B は、比較例 1 - 1 のセパレータ表面の、光干渉法を用いた非接触式表面計測システム V e r t S c a n (株式会社菱化システム製) による三次元計測結果である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

以下、本技術を実施するための最良の形態 (以下、実施の形態とする) について説明する。なお、説明は以下を行う。

1 . 第 1 の実施の形態 (本技術のセパレータの第 1 の例) 50

- 2. 第2の実施の形態（本技術のセパレータの第2の例）
- 3. 第3の実施の形態（本技術のセパレータを用いた円筒型非水電解質電池の例）
- 4. 第4の実施の形態（本技術のセパレータを用いた角型非水電解質電池の例）
- 5. 第5の実施の形態（本技術のセパレータを用いたラミネートフィルム型非水電解質電池の例）
- 6. 第6の実施の形態（非水電解質電池を用いた電池パックの例）
- 7. 第7の実施の形態（非水電解質電池を用いた蓄電システム等の例）

【0016】

1. 第1の実施の形態

第1の実施の形態に係るセパレータは、基材の少なくとも一方の面に、凹凸形状を有する表面層を形成したものである。以下、本技術のセパレータについて詳細に説明する。

10

【0017】

(1-1) セパレータの構造

第1の実施の形態に係るセパレータ1は、図1に示すように、多孔質膜からなる基材2と、基材2の少なくとも一方の面に形成される表面層3とを備える。なお、図1は、基材2の両面に表面層3が形成されたセパレータ1の例である。セパレータ1は、表面層3が基材2のいずれか一方の面に形成されたものであってもよい。

【0018】

セパレータ1は、電池内において正極と負極とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止するとともに、非水電解質が含浸される。セパレータ1の表面層3は、凹凸形状を有するものであり、凸部によってセパレータ1と対向する正極または負極を支えて適度な距離を保つ。また、充電に伴う負極の膨張時には、表面層3の凸部が潰れて負極の膨張を吸収する。これにより、負極の膨張によって負極にかかる応力を低減することができ、負極の損傷、破断を防止することができる。また、セパレータを介して負極と積層され、負極と圧接状態にある正極についても同様に、負極の膨張をセパレータ1の表面層3によって吸収することにより、正極の損傷、破断を防止することができる。

20

【0019】

本技術のセパレータ1は、負極活物質として金属系材料もしくは金属合金系材料が用いられた電池に適用されることで、顕著な効果を発揮する。負極活物質として金属系材料もしくは金属合金系材料が用いられた負極では、充電時の膨張が著しい。このため、本技術のセパレータ1を、金属系材料もしくは金属合金系材料を負極活物質として用いた電池に適用した場合に、表面層3によって負極の膨張を吸収することによる電極の損傷、破断の防止効果が高くなる。また、負極活物質として黒鉛等の炭素材料を用いた電池に適用してもよい。

30

【0020】

また、本技術のセパレータ1は、正極と負極とがセパレータ1を介して積層され、巻回された巻回電極体を備える電池に適用されることで、さらに顕著な効果を発揮する。巻回電極体では、負極の膨張に伴って負極集電体の巻回方向に引張応力が印加されるため、積層電極体と比較して負極集電体が塑性変形を起こしやすくなってしまう。この場合、負極活物質層にも割れ、剥離または剥落等が生じる。また、引張応力が大きい場合には、負極集電体が破断するおそれがある。本技術のセパレータ1を用いることにより、巻回電極体の巻回構造に起因する電極への負担を低減することができ、さらに電極の損傷、破断の防止効果が高くなる。

40

【0021】

以下、セパレータ1を構成する基材2および表面層3について詳細に説明する。

【0022】

[基材]

基材2は、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を有する絶縁性の膜から構成される多孔質膜である。非水電解質電池にセパレータ1が適用された場合には、基材2の空孔に非水電解液が保持される。基材2は、セパレータ1の主要部として所定の機械的強度を

50

有する一方で、非水電解液に対する耐性が高く、反応性が低く、膨張しにくいという特性を要する。また、巻回構造を有する電極体に用いられる場合には、柔軟性も必要とされる。

【0023】

このような基材2を構成する樹脂材料は、例えばポリプロピレンもしくはポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂またはナイロン樹脂等を用いることが好ましい。特に、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン等のポリエチレン、もしくはそれらの低分子量ワックス分、またはポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂は熔融温度が適当であり、入手が容易なので好適に用いられる。また、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造、もしくは、2種以上の樹脂材料を熔融混練して形成した多孔質膜としてもよい。ポリオレフィン樹脂からなる多孔質膜を含むものは、正極と負極との分離性に優れ、内部短絡の低下をいっそう低減することができる。

10

【0024】

また、基材2は、不織布を用いてもよい。不織布を構成する繊維としては、アラミド繊維、ガラス繊維、ポリオレフィン繊維、ポリエチレンテレフタレート（PET）繊維、またはナイロン繊維等を用いることができる。また、これら2種以上の繊維を混合して不織布としてもよい。

【0025】

基材2の厚さは、必要な強度を保つことができる厚さ以上であれば任意に設定可能である。基材2は、正極および負極間の絶縁を図り、短絡等を防止するとともに、セパレータ1を介した電池反応を好適に行うためのイオン透過性を有し、かつ電池内において電池反応に寄与する活物質層の体積効率をできるだけ高くできる厚さに設定されることが好ましい。具体的に、基材2の厚さは5 μm以上20 μm以下であることが好ましい。

20

【0026】

基材2における空孔率は、上述のイオン透過性を得るために、25%以上70%以下であることが好ましい。ただし、基材2として不織布を用いる場合には、空孔率は50%以上90%以下であることが好ましい。電池の実使用時の電流値、基材2の空孔構造等の特性や厚さにもよるが、上記範囲外に空孔率が小さくなると、充放電に関わる非水電解液中のイオンの移動の妨げとなる。このため、負荷特性が低下するとともに、大電流放電時には十分な容量を取り出すことが難しくなる。また、上記範囲外に空孔率が大きくなると、セパレータ強度が低下してしまう。特に、本技術のように表面に表面層3を設けたセパレータ1では、表面層3の厚み分、基材2の厚みを薄く設計し、セパレータ1全体としては単層のセパレータと同等の厚みとすることが一般的である。このため、セパレータ1の強度は基材2の強度に高く依存し、基材2は一定以上の強度を必要とする。

30

【0027】

〔表面層〕

表面層3は、基材2の少なくとも一方の面に形成されるものであり、凹凸形状を有することにより、充電に伴う負極の膨張をその一部が潰れることによって吸収するようにした多孔質層である。表面層3は、セパレータ1としてのイオン透過機能、非水電解液保持機能等を有するため、全体に微小な空隙が多数形成されており、非水電解質電池にセパレータ1が適用された場合には、表面層3の空孔に非水電解液が保持される。

40

【0028】

図2に、セパレータ1の断面図を示す。図2に示すように、セパレータ1の表面層3は、凹凸形状を有し、複数形成された凸部の先端が図示しない正極もしくは負極と接するように構成されている。

【0029】

表面層3は、複数形成された凸部の先端が正極および負極の少なくとも一方と接し、正極および負極の少なくとも一方と基材2との間に適度な距離を保ちつつ、セパレータ1の一部としてその機能を果たすものである。

50

【0030】

このような機能を有するために、本技術の表面層3は、樹脂材料と無機粒子とを含有する多孔質層とされる。無機粒子は、多数の空孔が形成された樹脂材料に分散されてそれぞれ担持されている。表面層3は、無機粒子を含むことにより、凹凸形状を好適に形成することができる。

【0031】

表面層3は、図3に示すような三次元網目構造を有していてもよい。なお、図3は、表面層3の構造を示す、走査型電子顕微鏡(SEM; Scanning Electron Microscope)による二次電子像である。三次元網目構造を有する表面層3は、表面層3を構成する樹脂材料がフィブリル化し、フィブリルが相互連続的に繋がった三次元的なネットワーク構造を有していることが好ましい。無機粒子は、この三次元的なネットワーク構造を有する樹脂材料に担持されることにより、互いに連結することなく分散状態を保つことができる。

10

【0032】

このような本技術の表面層3は、凹凸形状を有し、その表面の算術平均粗さ S_a が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $4.0\ \mu\text{m}$ 以下である。なお、算術平均粗さ S_a とは、二次元の算術平均粗さ R_a を三次元に拡張したもので、表面形状曲面と平均面で囲まれた部分の体積を測定面積で割ったものである。

【0033】

この範囲外に表面の算術平均粗さ S_a が大きい場合には、表面層3の凸部の強度が全体として低く、セパレータ1を、正極および負極とともに積層して巻回する際に表面層3の凸部が潰れてしまうおそれがある。このため、電極とセパレータとの間に適切な距離を保った状態で巻回電極体を作製することが困難となってしまう。また、この範囲外に表面の算出平均粗さ S_a が小さい場合には、負極の膨張を吸収する機能が低下する。

20

【0034】

上述の算術平均粗さ S_a を有する表面層3では、その凹凸形状の凹凸のピッチが $1.0\ \text{mm}$ 以下であることが好ましい。上記範囲外にピッチが広い場合には、凸部と凸部との間で電極のたわみや折れが発生し、負極膨張時に効率よく負極膨張を吸収することができない。また、巻回電極体においては、円周長のばらつきが発生し、応力が均一に分散せずに電極の切れ、破断を誘発するおそれがある。

【0035】

凸部のサイズは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この範囲外に凸部のサイズが小さい場合には、凸部の強度が低く、表面層3が潰れやすくなってしまふ。また、この範囲外に凸部のサイズが大きい場合には、表面層3が潰れにくくなり、負極の膨張を吸収する効果が低下する。なお、凸部のサイズとは、上面から見た場合の凸部の直径である。また、形成された凸部のアスペクト比(高さ/底部の幅)は3以上であることが好ましい。負極活物質の膨張吸収効果を向上させることができるためである。

30

【0036】

また、上述の算術平均粗さ S_a を有する表面層3は、 $3.57\ \text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時の表面層3の厚さをA、 $4000\ \text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時の表面層3の潰れ量をBとした場合に B/A で示される圧縮率が0.4以上、すなわち、圧縮率 $B/A > 0.4$ を満たすことが好ましい。これは、表面層3が、 $3.57\ \text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時に対して、 $4000\ \text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時には40%以上潰れることを示している。この範囲外に圧縮率 B/A が小さい場合には、負極の膨張を吸収する機能が低下する。なお、圧縮率 B/A は、表面層3を構成する樹脂材料の種類、無機粒子の平均粒径、樹脂材料および無機粒子の混合比、空孔率等によって変わる。したがって、選択する樹脂材料および無機粒子、もしくは、樹脂材料および無機粒子の混合量または空孔率の調整を適切に行い、表面層3全体として、適切な圧縮率を有するようにすることが好ましい。

40

【0037】

なお、圧縮率は、次のようにして算出する。まず、測定する表面層3上に、円柱状で接触面積 $0.25\ \text{cm}^2$ の超剛性ペレットを乗せる。続いて、圧縮試験機にて、 $0.1\ \text{mm}$

50

/minの速度で表面層3を圧縮し、 3.57 N/cm^2 荷重時の表面層厚みを得る。続いて、同様にして 4000 N/cm^2 荷重時の表面層3の厚みを測定し、 3.57 N/cm^2 荷重時の表面層厚みと 4000 N/cm^2 荷重時の表面層3の厚みとの差分から、 4000 N/cm^2 荷重時の潰れ量を得る。

【0038】

このような潰れ量の測定を、表面層3の枚数を5枚、10枚、15枚、20枚と変化させた場合についても行う。このようにして得たデータを、横軸に表面層3の枚数、縦軸に 4000 N/cm^2 荷重時の潰れ量としてプロットする。そして、プロットされたデータについて最小二乗法により直線近似を行い、直線の傾きを算出し、このときの傾きを、1枚あたりの潰れ量とする。

10

【0039】

また、一例として、ポリエチレン多孔質膜からなる基材2は、圧縮率 B/A が0.15程度となり、潰れ量が表面層3と比べて小さい。すなわち、負極の膨張は、表面層3ではほぼ吸収される。このため、基材2はセパレータとして必要なイオン透過度、電解液保持性、機械的強度等を十分に発現することができる。

【0040】

なお、図2で示す表面層3の凹凸形状は一例であり、表面層3の凹凸形状は、本技術の機能を有する形状であれば任意の形状とすることができる。例えば、図4A、図4Bに示す斑紋(クレーター)状、図4Cに示す格子(ワッフル)状、図4Dに示すドット(ピラー)状、図4Eに示すピンホール状または図4Fに示す畝状等の形状が凹凸形状の一例として挙げられる。

20

【0041】

また、図5は、表面層3の凹凸形状の一例を示すセパレータ1の断面図である。図5Aは、図4Dに示すドット(ピラー)状の凹凸形状を有する場合の断面図である。図5Bは、図4Eに示すピンホール状の凹凸形状を有する場合の断面図である。図5Cは、図4Fに示す畝状の凹凸形状を有する場合の断面図である。また、図5D~図5Eは、その他の凹凸形状を示す一例であり、図5Dのピラミッド状、図5Eの線状、図5Fのランダム状の凹凸形状としてもよい。

【0042】

表面層3の凹凸形状としては、例えば、ランダムな形状が好ましい。ランダムな形状としては、例えば、1次元方向にランダムな形状、2次元方向にランダムな形状、3次元方向にランダムな形状が挙げられる。1次元方向にランダムな形状とは、表面層3の厚さ方向においてランダムであるが、表面層3の面内方向においてランダムではない形状のことをいう。2次元方向にランダムな形状とは、表面層3の厚さ方向においてランダムではないが、表面層の面内方向においてランダムである形状のことをいう。3次元方向にランダムな形状とは、表面層3の面内方向においてランダムであると共に、表面層の厚さ方向においてランダムである形状のことをいう。

30

【0043】

ランダムな形状としては、より具体的には、例えば、図4Aおよび図4Bに示すクレーター状、図5Fに示すランダム状等が挙げられる。

40

【0044】

ここで、クレーター状とは、2次元方向にランダムな形状または3次元方向にランダムな形状であって、少なくとも概ね円状の凹部を有し、凹部を取り囲むように凸部が連なった形状のことをいう。なお、概ね円状には、真円状、楕円状、これらを歪めた形状またはこれらの組み合わせ等も含まれる。

【0045】

なお、クレーター状において、例えば、図2Aの線aに示す、凹部を取り囲む凸部の頂点間距離をクレーター状の凹みの大きさとする。なお、頂点間距離は、一の凹部において測定できるもののうち最大のものとする。クレーター状の凹み間隔は、図2Aの線bに示す、互いに隣接するクレーター状の凹みの中心間距離をクレーター状の凹みの間隔とする

50

。クレーター状の凹みの大きさは、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下である。クレーター状の凹みの間隔は、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である。

【0046】

ランダムな形状の中でも、製作容易の観点および膨張吸収の観点から、図4Aおよび図4Bに示すクレーター状が好ましく、2次元方向にランダムな図4Aに示すクレーター状よりも、3次元方向にランダムな図4Bに示すクレーター状がより好ましい。

【0047】

本技術のセパレータ1は、凹凸形状を有する表面層3の形成面に応じて、下記の構成が考えられる。

【0048】

[1. 負極側対向面のみ凹凸形状を有する表面層が形成される場合]

負極側対向面に形成された表面層3は、充電に伴う膨張を生じる負極と接する状態となっている。そして、負極が膨張した際には、負極と接する表面層3が負極の膨張を直接的に吸収することができる。

【0049】

表面層3を負極対向側面のみ設ける場合、セパレータ1の正極対向側面は、基材2が露出するようにしてもよく、平坦な表面層3を設けるようにしてもよい。特に、セパレータ1の正極対向側面に、平坦な表面層3を設けることが好ましい。

【0050】

電位の高い正極近傍は、酸化環境に置かれやすく、ポリオレフィンからなる基材、特にポリエチレンからなる基材は、正極電位での酸化分解による劣化が生じることが知られている。特に、満充電電圧を $4.25\ \text{V}$ 以上に設定した電池では、劣化がより顕著に生じる。このため、正極対向側面に、耐熱性、耐酸化性を有する樹脂材料および無機粒子からなる表面層3を設けることにより、セパレータ1の正極対向側面に耐熱性、耐酸化性が付与され、劣化を抑制することができる。しかしながら、正極側対向面の表面層3を凹凸形状とした場合、表面層3の厚みが薄い凹部分で酸化による劣化が生じ易くなる。したがって、満充電電圧を $4.25\ \text{V}$ 以上に設定した電池では、負極の膨張を効果的に吸収する機能を負極対向側面の表面層3にのみ付与し、正極対向側面の表面層3は平坦な形状として、セパレータ1の劣化を抑制することが好ましい。

【0051】

[2. 正極側対向面のみ凹凸形状を有する表面層が形成される場合]

電池の満充電電圧を例えば $4.2\ \text{V}$ 以下とする場合には、上述したようなポリエチレン基材の酸化分解が生じにくくなる。一方で、電池内部に導電性の金属コンタミが浸入した場合、内部短絡を誘発して安全性が低下するおそれがある。

【0052】

金属コンタミが正極とセパレータ1との間に入り込んだ場合には、多くの場合正極の電位によって溶解するため、内部短絡は生じにくくなる。しかしながら、金属コンタミが負極とセパレータ1との間に入り込んだ場合には、負極電位での溶解ができないため、内部短絡の危険性が高くなる。このとき、負極側対向面を均一な表面層3とすることにより、一定以上の厚みを有する表面層3が金属コンタミにかぶさり、短絡を抑制することができる。また、表面層3がセパレータ1の正極対向側面にのみ設けられた場合であっても、負極の膨張により基材2が正極側に押され、その圧力を正極対向側面に設けられた表面層3で吸収することができる。したがって、負極の膨張を効果的に吸収する機能を正極対向側面の表面層3にのみ付与し、負極対向側面の表面層3は内部短絡防止機能を有する層として機能させることができる。

【0053】

[3. 基材両面に凹凸形状を有する表面層が形成される場合]

上述のような高充電電圧、金属コンタミの問題を考慮する必要性が低い場合には、表面層3は、基材2の両面に設けられることが好ましい。基材2の両面において、それぞれ膨張吸収効果が得られるためである。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

表面層 3 の厚みは、5 μm 以上 20 μm とすることが好ましい。上記範囲外に厚みが小さい場合には、負極の膨張を吸収する機能が低下する。また、上記範囲外に厚みが大きい場合には、セパレータ 1 自体の厚みが大きくなり、電池の体積効率低下につながる。

【 0 0 5 5 】

ここで、表面層 3 の厚みは、無機粒子の平均粒径との関係により、設定されることが好ましい。具体的には、本技術のセパレータ 1 を構成する表面層 3 の厚みが、無機粒子の平均粒径の 5 倍以上、すなわち、表面層 3 の厚みを T とし、無機粒子の平均粒径を D とした場合に、 $T/D \geq 5$ であることが好ましい。ここで、第 1 の実施の形態において、表面層の厚み T は、直径 6 mm の円形平面圧子を用いて、表面層 3 に 1 N の荷重をかけた際の厚みである。

10

【 0 0 5 6 】

表面層 3 の厚みに対して無機粒子の平均粒径が大きすぎる場合には、負極膨張時に表面層 3 が潰れにくくなる。また、セパレータ 1 の強度が低下したり、塗工性が低下するおそれがある。セパレータ 1 の強度が低下は、平均粒径が比較的大きい無機粒子が表面層 3 を形成する場合、負極の膨張や、外部からの圧力がかかった場合にセパレータ 1 に圧力がかかった際に無機粒子が基材 2 に押しつけられて基材 2 を損傷するためである。また、塗工性の低下は、無機粒子を含む表面層 3 を塗布にて基材 2 上に形成する場合、無機粒子の一次粒子が大きすぎる場合には、無機粒子近傍の領域に塗工液が塗布されない部分が生じるためである。

20

【 0 0 5 7 】

上述した表面層 3 の厚みは、セパレータ 1 形成時の数値である。電池の充放電に伴い、表面層 3 は圧縮されて厚みの減少が生じる。このため、本技術のセパレータ 1 を用いて製造し、充電を行った電池を解体した場合には、セパレータ 1 形成時よりも厚みが薄くなっている。しかしながら、一度でも充電を行った電池では、セパレータ 1 の表面部分が圧縮されて、他の部分よりも低い空孔率となっており、その時点でのセパレータ 1 の厚みは、セパレータ 1 形成時の厚みよりも薄くなっていると容易に判断することができる。

【 0 0 5 8 】

なお、表面層 3 は凹凸形状を有し、均一な膜厚を有していない。このため、表面層 3 の膜厚 T は、直径 6 mm の円形平面圧子を用いて、セパレータに 1 N の荷重をかけた際の厚みとした。ここで、表面層 3 が基材 2 の両面に形成される場合には、膜厚 T は基材 2 両面に形成された表面層 3 の合計の厚さである。

30

【 0 0 5 9 】

表面層 3 の空孔率は、60% 以上 90% 以下とされることが好ましく、80% 以上 90% 以下とされることがより好ましく、85% 以上 90% 以下とすることがさらに好ましい。表面層 3 の空孔率が上記範囲内にある場合には、表面層 3 の凸部が適度な強度を有し、表面層 3 の凸部が電極を支え、かつ電極と適度な距離を保つことができる。そして、電極の膨張によって表面層 3 が潰れても大きく潰れすることがなく、潰れが生じた部分の空孔率が電池反応を阻害する程度まで小さくなることを防止し、所定値以上の空孔率を維持することができる。このため、電池特性の低下を抑制することができる。

40

【 0 0 6 0 】

表面層 3 を構成する樹脂材料としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素樹脂、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体等の含フッ素ゴム、スチレン - ブタジエン共重合体またはその水素化物、アクリロニトリル - ブタジエン共重合体またはその水素化物、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体またはその水素化物、メタクリル酸エステル - アクリル酸エステル共重合体、スチレン - アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル - アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のゴム類、エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリフェニレンエー

50

テル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、全芳香族ポリアミド（アラミド）等のポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリエーテル、アクリル酸樹脂またはポリエステル等の融点およびガラス転移温度の少なくとも一方が180以上の高い耐熱性を有する樹脂等が挙げられる。これら樹脂材料は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。中でも、ポリフッ化ビニリデン、アラミドまたはポリアミドイミドを含むことが好ましい。

【0061】

表面層3を構成する無機粒子としては、電気絶縁性の無機粒子である金属酸化物、金属酸化物水和物、金属水酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等を挙げることができる。金属酸化物としては、酸化アルミニウム（アルミナ、 Al_2O_3 ）、酸化マグネシウム（マグネシア、 MgO ）、酸化チタン（チタニア、 TiO_2 ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア、 ZrO_2 ）、酸化ケイ素（シリカ、 SiO_2 ）または酸化イットリウム（イットリア、 Y_2O_3 ）等を好適に用いることができる。また金属酸化物水和物としては上記金属酸化物に水和水が結合する酸化アルミニウム・1水和物（ペーマイト、 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ）等を好適に用いることができる。金属水酸化物としては水酸化アルミニウム（ $Al(OH)_3$ ）等を好適に用いることができる。金属窒化物としては、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）、窒化アルミニウム（ AlN ）、窒化硼素（ BN ）または窒化チタン（ TiN ）等を好適に用いることができる。金属炭化物としては、炭化ケイ素（ SiC ）または炭化ホウ素（ B_4C ）等を好適に用いることができる。金属硫化物としては、硫酸バリウム（ $BaSO_4$ ）等を好適に用いることができる。また、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、 $x \geq 2$ 、 $y \geq 0$ ）等の多孔質アルミノケイ酸塩、層状ケイ酸塩、チタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）またはチタン酸ストロンチウム（ $SrTiO_3$ ）等の鉱物を用いてもよい。中でも、アルミナ、ペーマイト、チタニア（特にルチル型構造を有するもの）、シリカまたはマグネシアを用いることが好ましく、アルミナを用いることがより好ましい。

【0062】

これら無機粒子は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。無機粒子は耐酸化性も備えており、正極対向側面の表面層3は、充電時の正極近傍における酸化環境に対しても強い耐性を有する。無機粒子の形状は特に限定されるものではなく、球状、繊維状およびランダム形状のいずれも用いることができるが、特に球状の無機粒子を用いることが好ましい。

【0063】

無機粒子は、セパレータの強度に与える影響、塗工性の観点から、一次粒子の平均粒径が数 μm 以下とすることが好ましい。具体的には、一次粒子の平均粒径が $1.0 \mu m$ 以下であることが好ましく、 $0.3 \mu m$ 以上 $0.8 \mu m$ 以下であることがより好ましい。このような一次粒子の平均粒径は、電子顕微鏡により得た写真を、粒子径計測器で解析する方法により測定することができる。

【0064】

無機粒子の一次粒子の平均粒径が大きすぎる場合には、負極膨張時に表面層3が潰れにくくなり、また、セパレータが脆くなる、塗工面が粗くなる等の問題が生じる。また、無機粒子を含む表面層3を塗布にて基材2上に形成する場合、無機粒子の一次粒子が大きすぎる場合には、無機粒子を含む塗工液が塗布されない部分が生じるおそれがある。

【0065】

また、無機粒子は、樹脂材料との混合比が質量比で無機粒子：樹脂材料 = $70 : 30 \sim 98 : 2$ の範囲であることが好ましい。すなわち、表面層3において、無機粒子の含有量は、表面層3中の無機粒子および樹脂材料の総質量に対して70質量%以上98質量%以下であることが好ましい。上記範囲外に無機粒子の含有量が少ない場合には、表面層3の強度が低下する。また、上記範囲外に無機粒子の含有量が多い場合には、無機粒子を担持する樹脂材料量が少なくなり、表面層3の形成が困難となる。

10

20

30

40

50

【0066】

(有機粒子)

表面層3を構成する無機粒子の代わりに、電気絶縁性の有機粒子を用いてもよい。有機粒子を構成する材料としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素樹脂、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等の含フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体またはその水素化物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体またはその水素化物、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体またはその水素化物、メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のゴム類、エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、全芳香族ポリアミド(アラミド)等のポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリエーテル、アクリル酸樹脂またはポリエステル等の融点およびガラス転移温度の少なくとも一方が180以上の高い耐熱性を有する樹脂等が挙げられる。これら材料は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。有機粒子の形状は特に限定されるものではなく、球状、楕円体状、板状、繊維状、キュービック状およびランダム形状等のいずれも用いることができる。

10

【0067】

(1-2)セパレータの製造方法

以下、表面層3を設けたセパレータ1の製造方法について説明する。

20

【0068】

(1-2-1)セパレータの第1の製造方法

第1の製造方法は、樹脂溶液を所望の凹凸形状に合わせて転写付与することにより、表面層3の凹凸形状を形成する方法である。

【0069】

まず、表面層3を形成するための樹脂溶液を調製する。表面層3を構成する樹脂材料と無機粒子とを所定の質量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドン等の分散溶媒に添加し、樹脂材料を溶解させて、樹脂溶液を得る。

30

【0070】

樹脂溶液に用いる分散溶媒としては、本技術の樹脂材料を溶解することができる溶媒であればいずれも使用可能である。分散溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドンの他、ジメチルアセトアミド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、トルエンまたはアセトニトリル等が用いられるが、溶解性および高分散性の観点からN-メチル-2-ピロリドンを用いることが好ましい。

【0071】

次に、基材2の表面に表面層3を形成する。樹脂溶液を、基材2の少なくとも一方の表面に、オフセット印刷、スクリーン印刷等で予め決まったパターンで転写し、分散溶媒を除去する。

40

【0072】

(1-2-2)セパレータの第2の製造方法

第2の製造方法は、樹脂溶液を塗布して乾燥させた塗膜の一部を除去することにより、表面層3の凹凸形状を形成する方法である。

【0073】

まず、第1の製造方法と同様にして表面層3を形成するための樹脂溶液を調製する。続いて、基材2の少なくとも一方の表面に、ほぼ均一な厚みとなるように樹脂溶液を塗布して乾燥した後、所望の凹凸形状に合わせて塗膜を引っ掻いたり、粘着テープ等によって塗膜の一部を除去する。

【0074】

50

(1 - 2 - 3) セパレータの第 3 の製造方法

第 3 の製造方法は、塗布した樹脂溶液を所定の形状に保ったまま乾燥させて、表面層 3 の凹凸形状を形成する方法である。

【 0 0 7 5 】

まず、第 1 の製造方法と同様にして表面層 3 を形成するための樹脂溶液を調製し、基材 2 の表面に均一に樹脂溶液を塗布する。続いて、分散溶剤を揮発させるまでのあいだ、所望の凹凸形状を有する版で樹脂溶液に外力を与えて凹凸形状を付与した後、乾燥させる。

【 0 0 7 6 】

(1 - 2 - 4) セパレータの第 4 の製造方法

第 4 の製造方法は、塗布した樹脂溶液に対して、分散溶媒の良溶媒を不均一に付与して、表面層 3 の凹凸形状を形成する方法である。

【 0 0 7 7 】

まず、第 1 の製造方法と同様にして表面層 3 を形成するための樹脂溶液を調製し、基材 2 の表面に均一に樹脂溶液を塗布する。続いて、樹脂溶液に対して、樹脂溶液に溶解した樹脂材料に対して貧溶媒であり、かつ樹脂材料を溶解させる分散溶媒に対しては良溶媒である水等を不均一に接触させる。一例として、図 6 A ~ 図 6 C に示すように、樹脂溶液の塗布層 3 a に対して、2 流体ノズル等を用いて水滴 4 を衝突させる。このとき、水滴 4 の衝突によって、塗布層 3 a に凹凸形状が付与されるとともに、水滴 4 と接触した塗布層 3 a が相分離して凹凸形状が固定される。最後に、熱風にて乾燥させる。これにより、基材 2 表面に凹凸形状を有する表面層 3 を形成することができる。形成された凸部のアスペクト比（高さ / 底部の幅）を調整するためには、2 流体ノズルから水滴を噴出させる力を調整すればよい。

【 0 0 7 8 】

このような方法を用いることにより、急激な貧溶媒誘起相分離現象により表面層 3 が形成され、表面層 3 は、樹脂材料による骨格が微細な三次元網目状に連結した構造を有する。すなわち、樹脂材料を溶解し、無機粒子を含む樹脂溶液を、樹脂材料に対して貧溶媒であり、かつ樹脂材料を溶解させる分散溶媒に対しては良溶媒である水等の溶媒に接触させることで、溶媒交換が起こる。これにより、スピノーダル分解を伴う急激な（速度の速い）相分離が生じ、樹脂材料が独特の三次元網目構造に固定される。このようにして作製した表面層 3 は、貧溶媒による、スピノーダル分解を伴う急激な貧溶媒誘起相分離現象を利用することによって独特の多孔質構造を形成している。さらに、この構造によって、優れた非水電解液含浸性およびイオン導電性を実現可能としている。

【 0 0 7 9 】

上述の第 1 の製造方法 ~ 第 4 の製造方法において、表面層 3 の空孔率は、下記の方法 (i) ~ (iii) の少なくとも一つを用いて調整することができる。

【 0 0 8 0 】

(i) 樹脂溶液中における固形分濃度の調整

樹脂溶液は、樹脂溶液中における固形分（無機粒子と樹脂材料と合計量）の濃度を所望の濃度に調整して用いる。樹脂溶液中における固形分の比率が低いほど、完成後の表面層 3 の空孔率を高くすることができる。

【 0 0 8 1 】

(ii) 体積あたり無機粒子質量の調整

表面層 3 における体積あたりの無機粒子の質量を調整する。無機粒子の質量が多いほど、完成後の表面層 3 の空孔率を高くすることができる。

【 0 0 8 2 】

(iii) 樹脂溶液の相分離時の良溶媒の調製

相分離の速度を調整することによっても、表面層 3 の状態を制御することができる。相分離の速度は、例えば、相分離時に用いる上述の良溶媒に対して、少量の分散溶媒を添加することで調整可能である。具体的には、良溶媒である水に、分散溶媒である N - メチル - 2 - ピロリドン少量添加し、液滴を樹脂材料に衝突させる。このとき、水に混合する

10

20

30

40

50

N - メチル - 2 - ピロリドンの混合量が多いほど相分離の速度が遅くなり、水のみを用いて相分離を行った場合にはもっとも急激に相分離が生じる。相分離の速度が遅いほど、完成後の表面層 3 の空孔率を高くすることができる。

【 0 0 8 3 】

(1 - 3) 変形例

本技術の表面層 3 は、基材 2 と正極および負極の少なくとも一方との境界に存在すればよく、必ずしもセパレータ 1 の一部 (表面層 3) である必要はない。すなわち、本技術の他の例として、従来の構成 (基材 2 のみからなる構成) を有するセパレータを用い、正極表面および負極表面の少なくとも一方に本技術の表面層 3 と同様の樹脂層を形成することも考えられる。正極表面および負極表面の少なくとも一方に樹脂層を形成する場合には、1 枚のセパレータを介して対向する正極および負極の少なくとも一方に必ず樹脂層が形成されるようにする。

10

【 0 0 8 4 】

また、ゲル状の非水電解質であるゲル電解質層を用いた電池においては、ゲル電解質層に所定量の無機粒子を含有させて本技術の表面層を兼ねるようにしてもよい。ゲル電解質層は、非水電解液と、非水電解質を保持する高分子化合物とを含む。このため、非水電解液および高分子化合物とともに無機粒子を含む前駆体溶液を正極および負極、もしくはセパレータ表面に塗布し、乾燥する際に、表面を本技術のような凹凸形状としてゲル電解質層を形成することにより、正極および負極間に本技術と同様の表面層を形成することができる。

20

【 0 0 8 5 】

2 . 第 2 の実施の形態

本技術の第 2 の実施の形態に係るセパレータについて説明する。本技術の第 2 の実施の形態に係るセパレータは、凹凸形状を有する表面層を下記構成としたこと以外は第 1 の実施の形態と同様である。したがって、以下では、凹凸形状を有する表面層について詳細に説明し、第 1 の実施の形態と同様の構成についての詳細な説明は、説明の重複を避けるため適宜省略する。

【 0 0 8 6 】

(表面層)

表面層 3 は、基材 2 の少なくとも一方の面に形成されるものであり、凹凸形状を有する多孔質層である。表面層 3 は、セパレータ 1 としてのイオン透過機能、非水電解液保持機能等を有するため、全体に微小な空隙が多数形成されており、非水電解質電池にセパレータ 1 が適用された場合には、表面層 3 の空孔に非水電解液が保持される。セパレータ 1 の表面層 3 は、凹凸形状を有し、複数形成された凸部の先端が図示しない正極もしくは負極と接するように構成されている。表面層 3 の凹凸形状は、本技術の機能を有する形状であれば任意の形状とすることができる。例えば、第 1 の実施の形態と同様の凹凸形状としてもよい。

30

【 0 0 8 7 】

表面層 3 は、複数形成された凸部の先端が正極および負極の少なくとも一方と接し、正極および負極の少なくとも一方と基材 2 との間に適度な距離を保ちつつ、セパレータ 1 の一部としてその機能を果たすものである。

40

【 0 0 8 8 】

このような機能を有するために、本技術の表面層 3 は、樹脂材料 (バインダ) と無機粒子とを含有する多孔質層とされる。無機粒子は、多数の空孔が形成された樹脂材料に分散されてそれぞれ担持されている。表面層 3 は、無機粒子を含むことにより、凹凸形状を好適に形成することができる。樹脂材料 (バインダ) 、無機粒子は第 1 の実施の形態と同様のものを用いることができる。また、表面層 3 は、第 1 の実施の形態と同様、三次元網目構造を有していてもよい。三次元網目構造を有する表面層 3 は、表面層 3 を構成する樹脂材料がフィブリル化し、フィブリルが相互連続的に繋がった三次元的なネットワーク構造を有していることが好ましい。無機粒子は、この三次元的なネットワーク構造を有する樹

50

脂材料に担持されることにより、互いに連結することなく分散状態を保つことができる。

【0089】

本技術の凹凸形状を有する表面層3は、表面層3により電極から基材2（例えば、ポリオレフィン基材）へ伝わる熱の量を抑えると共に熱を分散させることで、電極が異常発熱した際に基材2に熱が集中することを抑制する構成としたものである。このような表面層3は、例えば、下記の式（1）および式（2）を満たしている。式（1）および式（2）を満たす表面層3を有するものであれば、十分なケミカルショート耐性を有し、凹凸形状の先端（凸部の先端）が尖りすぎずに、基材2への熱の拡散を有意に軽減できる。なお、式（1）および式（2）のパラメータは、表面層3を構成する樹脂材料の種類、無機粒子の平均粒径、樹脂材料および無機粒子の混合比、空孔率、表面粗さ等によって変わる。

10

【0090】

式（1）

$$Q_s > 0.50 \text{ (mJ / cm}^2 \cdot \text{K)}$$

（ Q_s ：表面層の単位面積当たりの熱容量）

式（2）

$$0.30 \times k_0 < (S_2 / S_1) \times k_p < 0.70 \times k_p, \text{ 且つ } k_0 < k_p$$

（ k_0 ：圧力による負荷がないときの表面層の熱伝導率、 k_p ： 4000 N / cm^2 の負荷があるときの表面層の熱伝導率、 S_1 ：表面層の投影面積、 S_2 ： 4000 N / cm^2 の負荷をかけたときの表面層の接触面積）

20

【0091】

表面層3が $Q_s > 0.50 \text{ (mJ / cm}^2 \cdot \text{K)}$ であるため、電極で生じた熱が基材2に伝わる量を抑えることができる。なお、表面層の単位面積当たりの熱容量 Q_s は、例えば、{無機粒子の比熱（ $\text{J / kg} \cdot \text{K}$ ） \times 表面層の面積密度（ kg / cm^2 ） \times 無機粒子の質量分率} + {バインダの比熱（ $\text{J / kg} \cdot \text{K}$ ） \times 表面層の面積密度（ kg / cm^2 ） \times バインダの質量分率}により求められる。

【0092】

面積比 S_2 / S_1 は、例えば、次のようにして求められる。まず、図7に示すように、測定する表面層3上に、超剛性ペレットHを乗せる。続いて、矢印Pに示すように、圧縮試験機にて、 4000 N / cm^2 荷重を加える。その後、3次元測定装置にて、セパレータの表面（表面層3）を観察して、表面から厚さ方向 $2 \mu\text{m}$ の位置の断面の所定領域R1において、空隙以外の面積（すなわち、図7における接触領域R2の合計面積である接触面積 S_2 ）を算出する。また、所定領域R1の面積を表面層3の投影領域の面積 S_1 として算出する。面積比 S_2 / S_1 は、例えば、 $0.30 < S_2 / S_1 < 0.70$ であることが好ましい。面積比 S_2 / S_1 が 0.30 以下であると、電極からの熱伝導をより抑制できるものの、表面層の接触面積が小さすぎるため、セパレータの曲路（イオンの通り道）のばらつきが大きくなり、その結果電流密度のばらつき増加し、ケミカルショート耐性が低減してしまう傾向にある。面積比 S_2 / S_1 が 0.70 以上であると、電極からの熱移動が多すぎてしまう傾向にある。

30

【0093】

熱伝導率 k_0 は、圧力による負荷がないときの熱伝導率である。熱伝導率 k_0 は、例えば、次のように求められる。無機粒子の熱伝導率（ $\text{W / m} \cdot \text{K}$ ）と無機粒子の体積割合（1次元方向）と、バインダの熱伝導率（ $\text{W / m} \cdot \text{K}$ ）とバインダの体積割合（1次元方向）とから算出される。すなわち、熱伝導率 $k_0 = \{ \text{無機粒子の熱伝導率 } k \times \text{無機粒子の体積割合（1次元方向）} \} + \{ \text{バインダの熱伝導率 } k \times \text{バインダの体積割合（1次元方向）} \}$ である。「無機粒子の体積割合（1次元方向）」は、例えば、「（無機粒子の体積比） $^{1/3} / \{ (\text{無機粒子の体積比})^{1/3} + (\text{バインダの体積比})^{1/3} \}$ 」で求められる。「バインダの体積割合（1次元方向）」は、例えば、「（バインダの体積比） $^{1/3} / \{ (\text{無機粒子の体積比})^{1/3} + (\text{バインダの体積比})^{1/3} \}$ 」で求められる。熱伝導率 k_0 は、例えば、 $0.5 \text{ (W / m} \cdot \text{K)} < k_0 < 20 \text{ (W / m} \cdot \text{K)}$ であることが好ましい。

40

【0094】

50

熱伝導率 k_p は、 4000 N/cm^2 の負荷があるときの表面層の熱伝導率である。例えば、 $X \text{ N/cm}^2$ ($X < 4000$) の負荷時の表面層の熱伝導率を k_x とすると、 $k_0 < k_x < k_p$ の関係を有する。すなわち、表面層は $k_0 < k_p$ の関係式を満たす。本技術の表面層は、無機粒子間に空隙を有し、負荷を加えると、負荷を加えない場合より、表面層の無機粒子同士の接触面積が高まるため、負荷の大きさに比例して、表面層の熱伝導率が向上する。熱伝導率 k_p は、例えば、 $1.0 \text{ (W/m} \cdot \text{K)} < k_p < 30 \text{ (W/m} \cdot \text{K)}$ であることが好ましい。

【0095】

熱伝導率 k_p は、例えば、次のように求められる。熱伝導率 k_p は、無機粒子の熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$) と、無機粒子の体積割合 (1次元方向) と、バインダの熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$) と、バインダの体積割合 (1次元方向) と、圧縮率 (B/A) とから算出される。圧縮率は、 3.57 N/cm^2 荷重時の表面層の厚さを A 、 4000 N/cm^2 荷重時の表面層の潰れ量を B とした場合に B/A で示される。圧縮率 (B/A) の測定は、第1の実施の形態と同様である。この圧縮率は1次元方向の表面層の潰れ量に対応するため、圧縮率 (B/A) は、 $(B/A) \times 100 [\%]$ 無機粒子間の距離が短くなることに対応する。以上のことから、熱伝導率 $k_p = \{ \text{無機粒子の熱伝導率 } k_x \times \text{無機粒子の体積割合 (1次元方向)} \} + \{ \text{バインダの熱伝導率 } k \times \text{バインダの体積割合 (1次元方向)} \}$ である。「無機粒子の体積割合 (1次元方向)」は、例えば、「 $(\text{無機粒子の体積比})^{1/3} / \{ (\text{無機粒子の体積比})^{1/3} + (1 - \text{圧縮率 : } B/A) \times (\text{バインダの体積比})^{1/3} \}$ 」で求められる。「バインダの体積割合 (1次元方向)」は、例えば、「 $(1 - \text{圧縮率 : } B/A) \times (\text{バインダの体積比})^{1/3} / \{ (\text{無機粒子の体積比})^{1/3} + (1 - \text{圧縮率 : } B/A) \times (\text{バインダの体積比})^{1/3} \}$ 」で求められる。

【0096】

電池では、その安全性を確保するために、電池が発熱した場合に電流を遮断する機構が組み込まれている。この仕組みの1つにシャットダウン機構が挙げられ、ポリオレフィンを延伸して作製したセパレータは、高温になると膜の微細孔が閉じることで、電流が遮断される。しかしながら、電極や Li 析出による発熱のために、ポリオレフィン樹脂が異常に加熱され融点を超えると、樹脂が溶解し (メルトダウン)、正負極の接触によるショートを起こす場合がある。特に膨張し易い電極を用いた場合、熱源となる電極とセパレータの接触面積が大きく、多量の熱を十分に拡散できずに、セパレータが溶解することが懸念される。

【0097】

これに対して、上記構成を有する本技術のセパレータでは、電極の膨張により圧縮された条件下においても、電極との接触面積を小さく保つことで、電極からの熱の移動を軽減し、メルトダウンを防ぐ機能を有する。

【0098】

本技術のセパレータでは、表面層を上記構成にすることによって、電極から基材2 (例えば、ポリオレフィン基材など) へ伝わる熱の量を抑えると共に、熱容量の高い表面層で熱を分散させることで、電極が異常発熱した際にも基材2に熱を集中することを抑制できる。すなわち、本技術のセパレータでは、表面層の凹凸形状によって、セパレータと電極との接触面積が、電極の膨張により表面層が圧縮された条件下においても、例えば、70%未満に保たれている。電極80と表面層3との接触面積が70%未満に保たれているため、図8の矢印 t_1 に示す、電極80で生じて、表面層3との接触部分から基材2に向かって伝わる熱の量を低減することができる。また、表面層3の単位面積当たりの熱容量 Q_s は、 $Q_s > 0.50 \text{ (mJ/cm}^2 \cdot \text{K)}$ であるため、矢印 t_1 に示す基材2に向かって伝わる熱の速度を低減すると共に、表面層3で熱を矢印 t_2 に示す層内方向に分散することができる。これらにより、電極80で生じた熱が基材2に伝わる熱量を抑制することで、電極が異常発熱した際にも、基材2に熱が集中することを抑制できるため、基材2のメルトダウンによる電極の短絡を抑制することができる。

【0099】

本技術のセパレータでは、表面層3は、式(1)または式(2)を満たしていると共に、第1の実施の形態と同様の観点から、その表面の算術平均粗さ S_a を $1.0\mu\text{m}$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このような表面層3は、基材2(例えば、ポリオレフィン基材)へ伝わる熱の量を抑えると共に熱を分散させることができると共に、充電に伴う負極の膨張をその一部が潰れることによって吸収することができる多孔質層である。なお、その表面の算術平均粗さ S_a を $1.0\mu\text{m}$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下に設定した理由は、第1の実施の形態と同様である。

【0100】

上述の算術平均粗さ S_a を有する表面層3では、第1の実施の形態と同様の理由から、その凹凸形状の凹凸のピッチが 1.0mm 以下であることが好ましい。また、凸部のサイズは、第1の実施の形態と同様の理由から、 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、形成された凸部のアスペクト比(高さ/底部の幅)は、第1の実施の形態と同様の理由から、3以上であることが好ましい。

【0101】

また、上述の算術平均粗さ S_a を有する表面層3は、第1の実施の形態と同様の理由から、 $3.57\text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時の表面層3の厚さをA、 $4000\text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時の表面層3の潰れ量をBとした場合に B/A で示される圧縮率が0.4以上、すなわち、圧縮率 $B/A \geq 0.4$ を満たすことが好ましい。これは、表面層3が、 $3.57\text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時に対して、 $4000\text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時には40%以上潰れることを示している。この範囲外に圧縮率 B/A が小さい場合には、負極の膨張を吸収する機能が低下する。したがって、選択する樹脂材料および無機粒子、もしくは、樹脂材料および無機粒子の混合量または空孔率の調整を適切に行い、表面層3全体として、適切な圧縮率を有するようにすることが好ましい。圧縮率の測定方法は、第1の実施の形態と同様である。

【0102】

一例として、ポリエチレン多孔質膜からなる基材2は、圧縮率 B/A が0.15程度となり、潰れ量が表面層3と比べて小さい。すなわち、負極の膨張は、表面層3でほぼ吸収される。このため、基材2はセパレータとして必要なイオン透過度、電解液保持性、機械的強度等を十分に発現することができる。

【0103】

(セパレータの製造方法)

上述した第2の実施の形態にかかるセパレータは、第1の実施の形態と同様の製造方法で作製することができる。

【0104】

3. 第3の実施の形態

第3の実施の形態では、第1の実施の形態にかかるセパレータを用いた円筒型非水電解質電池について説明する。

【0105】

(3-1) 非水電解質電池の構成

[非水電解質電池の構造]

図9は、第3の実施の形態にかかる非水電解質電池10の一例を示す断面図である。非水電解質電池10は、例えば充電および放電が可能な非水電解質二次電池である。この非水電解質電池10は、いわゆる円筒型と呼ばれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、図示しない液体状の非水電解質(以下、非水電解液と適宜称する)とともに帯状の正極21と負極22とが本技術のセパレータ1を介して巻回された巻回電極体20を有している。

【0106】

電池缶11は、例えばニッケルめっきが施された鉄により構成されており、一端部が開鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12a、12bがそれぞれ配置されている。

【0107】

10

20

30

40

50

電池缶 11 の材料としては、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、ステンレス (SUS)、アルミニウム (Al)、チタン (Ti) 等が挙げられる。この電池缶 11 には、非水電解質電池 10 の充放電に伴う電気化学的な非水電解液による腐食を防止するために、例えばニッケル等のメッキが施されていてもよい。電池缶 11 の開放端部には、正極リード板である電池蓋 13 と、この電池蓋 13 の内側に設けられた安全弁機構および熱感抵抗素子 (PTC 素子: Positive Temperature Coefficient) 17 が、絶縁封口のためのガスケット 18 を介してかしめられることにより取り付けられている。

【0108】

電池蓋 13 は、例えば電池缶 11 と同様の材料により構成されており、電池内部で発生したガスを排出するための開口部が設けられている。安全弁機構は、安全弁 14 とディスクホルダ 15 と遮断ディスク 16 とが順に重ねられている。安全弁 14 の突出部 14a は遮断ディスク 16 の中心部に設けられた孔部 16a を覆うように配置されたサブディスク 19 を介して巻回電極体 20 から導出された正極リード 25 と接続されている。サブディスク 19 を介して安全弁 14 と正極リード 25 とが接続されることにより、安全弁 14 の反転時に正極リード 25 が孔部 16a から引き込まれることを防止する。また、安全弁機構は、熱感抵抗素子 17 を介して電池蓋 13 と電氣的に接続されている。

10

【0109】

安全弁機構は、電池内部短絡あるいは電池外部からの加熱等により非水電解質電池 10 の内圧が一定以上となった場合に、安全弁 14 が反転し、突出部 14a と電池蓋 13 と巻回電極体 20 との電氣的接続を切断するものである。すなわち、安全弁 14 が反転した際には遮断ディスク 16 により正極リード 25 が押さえられて安全弁 14 と正極リード 25 との接続が解除される。ディスクホルダ 15 は絶縁性材料からなり、安全弁 14 が反転した場合には安全弁 14 と遮断ディスク 16 とが絶縁される。

20

【0110】

また、電池内部でさらにガスが発生し、電池内圧がさらに上昇した場合には、安全弁 14 の一部が裂壊してガスを電池蓋 13 側に排出可能としている。

【0111】

また、遮断ディスク 16 の孔部 16a の周囲には例えば複数のガス抜き孔 (図示せず) が設けられており、巻回電極体 20 からガスが発生した場合にはガスを効果的に電池蓋 13 側に排出可能な構成としている。

30

【0112】

熱感抵抗素子 17 は、温度が上昇した際に抵抗値が増大し、電池蓋 13 と巻回電極体 20 との電氣的接続を切断することによって電流を遮断し、過大電流による異常な発熱を防止する。ガスケット 18 は、例えば絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0113】

非水電解質電池 10 内に収容される巻回電極体 20 は、センターピン 24 を中心に巻回されている。巻回電極体 20 は、正極 21 および負極 22 がセパレータ 1 を介して順に積層され、長手方向に巻回されてなる。

【0114】

正極 21 には正極リード 25 が接続されており、負極 22 には負極リード 26 が接続されている。正極リード 25 は、上述のように、安全弁 14 に溶接されて電池蓋 13 と電氣的に接続されており、負極リード 26 は電池缶 11 に溶接されて電氣的に接続されている。

40

【0115】

図 10 は、図 9 に示した巻回電極体 20 の一部を拡大して表すものである。以下、正極 21、負極 22、セパレータ 1 について、詳細に説明する。

【0116】

[正極]

正極 21 は、例えば、対向する一对の面を有する正極集電体 21A の両面に正極活物質

50

層 2 1 B が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体 2 1 A の片面のみに正極活物質層 2 1 B を設けるようにしてもよい。正極集電体 2 1 A は、例えば、アルミニウム箔等の金属箔により構成されている。

【 0 1 1 7 】

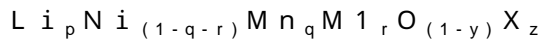
正極活物質層 2 1 B は、例えば正極活物質と、導電剤と、結着剤とを含有して構成されている。正極活物質としては、正極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んでおり、必要に応じて、結着剤や導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【 0 1 1 8 】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、リチウム酸化物、リチウムリン酸化物、リチウム硫化物またはリチウムを含む層間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの 2 種以上を混合して用いてもよい。エネルギー密度を高くするには、リチウムと遷移金属元素と酸素 (O) とを含むリチウム含有化合物が好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、(化 I) に示した層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、(化 II) に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられる。リチウム含有化合物としては、遷移金属元素として、コバルト (C o) 、ニッケル (N i) 、マンガン (M n) および鉄 (F e) からなる群のうち少なくとも 1 種を含むものであればより好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、(化 III) 、(化 IV) もしくは(化 V) に示した層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、(化 VI) に示したスピネル型の構造を有するリチウム複合酸化物、または(化 VII) に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられ、具体的には、 $LiNi_{0.50}Co_{0.20}Mn_{0.30}O_2$ 、 $Li_aCoO_2(a > 1)$ 、 $Li_bNiO_2(b > 1)$ 、 $Li_{c1}Ni_{c2}Co_{1-c2}O_2(c1 > 1, 0 < c2 < 1)$ 、 $Li_dMn_2O_4(d > 1)$ または $Li_eFePO_4(e > 1)$ などがある。

【 0 1 1 9 】

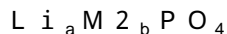
(化 I)



(式中、M 1 は、ニッケル (N i) 、マンガン (M n) を除く 2 族 ~ 1 5 族から選ばれる元素のうち少なくとも一種を示す。X は、酸素 (O) 以外の 1 6 族元素および 1 7 族元素のうち少なくとも一種を示す。p、q、y、z は、 $0 < p < 1.5$ 、 $0 < q < 1.0$ 、 $0 < r < 1.0$ 、 $-0.1 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 0.2$ の範囲内の値である。)

【 0 1 2 0 】

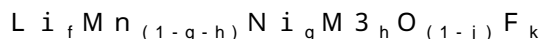
(化 II)



(式中、M 2 は、2 族 ~ 1 5 族から選ばれる元素のうち少なくとも一種を示す。a、b は、 $0 < a < 2.0$ 、 $0.5 < b < 2.0$ の範囲内の値である。)

【 0 1 2 1 】

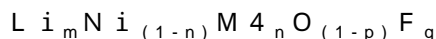
(化 III)



(式中、M 3 は、コバルト (C o) 、マグネシウム (M g) 、アルミニウム (A l) 、ホウ素 (B) 、チタン (T i) 、バナジウム (V) 、クロム (C r) 、鉄 (F e) 、銅 (C u) 、亜鉛 (Z n) 、ジルコニウム (Z r) 、モリブデン (M o) 、スズ (S n) 、カルシウム (C a) 、ストロンチウム (S r) およびタングステン (W) からなる群のうち少なくとも一種を表す。f、g、h、j および k は、 $0.8 < f < 1.2$ 、 $0 < g < 0.5$ 、 $0 < h < 0.5$ 、 $g + h < 1$ 、 $-0.1 < j < 0.2$ 、 $0 < k < 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、f の値は完全放電状態における値を表している。)

【 0 1 2 2 】

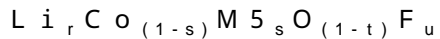
(化 IV)



(式中、M4は、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタングステン(W)からなる群のうち少なくとも1種を表す。m、n、pおよびqは、 $0.8 \leq m \leq 1.2$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq p \leq 0.2$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、mの値は完全放電状態における値を表している。)

【0123】

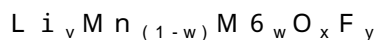
(化V)



(式中、M5は、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタングステン(W)からなる群のうち少なくとも1種を表す。r、s、tおよびuは、 $0.8 \leq r \leq 1.2$ 、 $0 \leq s < 0.5$ 、 $-0.1 \leq t \leq 0.2$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、rの値は完全放電状態における値を表している。)

【0124】

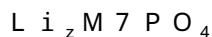
(化VI)



(式中、M6は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびタングステン(W)からなる群のうち少なくとも1種を表す。v、w、xおよびyは、 $0.9 \leq v \leq 1.1$ 、 $0 \leq w \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq x \leq 4.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、vの値は完全放電状態における値を表している。)

【0125】

(化VII)



(式中、M7は、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、タングステン(W)およびジルコニウム(Zr)からなる群のうち少なくとも1種を表す。zは、 $0.9 \leq z \leq 1.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、zの値は完全放電状態における値を表している。)

【0126】

更にまた、より高い電極充填性とサイクル特性が得られるという観点から、上記リチウム含有化合物のいずれかより成る芯粒子の表面を、他のリチウム含有化合物のいずれかより成る微粒子で被覆した複合粒子としてもよい。

【0127】

この他、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、酸化物、二硫化物、カルコゲン化物または導電性高分子などが挙げられる。酸化物は、例えば、酸化バナジウム(V_2O_5)、二酸化チタン(TiO_2)または二酸化マンガン(MnO_2)などである。二硫化物は、例えば、二硫化鉄(FeS_2)、二硫化チタン(TiS_2)または二硫化モリブデン(MoS_2)などである。カルコゲン化物は、特に層状化合物やスピネル型化合物が好ましく、例えば、セレン化ニオブ($NbSe_2$)などである。導電性高分子は、例えば、硫黄、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレンあるいはポリピロールなどである。もちろん、正極材料は、上記以外のものであってもよい。また、上

10

20

30

40

50

記した一連の正極材料は、任意の組み合わせで2種以上混合されてもよい。

【0128】

また、導電剤としては、例えばカーボンブラックあるいはグラファイトなどの炭素材料等が用いられる。結着剤としては、例えば、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)、ポリアクリロニトリル(PAN)、スチレンブタジエンゴム(SBR)およびカルボキシメチルセルロース(CMC)等の樹脂材料、ならびにこれら樹脂材料を主体とする共重合体等から選択される少なくとも1種が用いられる。

【0129】

[負極]

負極22は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体22Aの片面のみに負極活物質層22Bを設けるようにしてもよい。負極集電体22Aは、例えば、銅箔等の金属箔により構成されている。

10

【0130】

負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて正極活物質層21Bと同様の導電剤および結着剤等の他の材料を含んで構成されていてもよい。

【0131】

なお、この非水電解質電池10では、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の電気化学当量が、正極21の電気化学当量よりも大きくなっており、理論上、充電の途中において負極22にリチウム金属が析出しないようになっている。

20

【0132】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭等の炭素材料が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークス等がある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂等の高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れたサイクル特性が得られるので好ましい。更にまた、充放電電位が低いもの、具体的には充放電電位がリチウム金属に近いものが、電池の高エネルギー密度化を容易に実現することができるので好ましい。

30

【0133】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、リチウムを吸蔵および放出することが可能であり、金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を構成元素として含む材料も挙げられる。このような材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるからである。特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるのでより好ましい。この負極材料は金属元素あるいは半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、またこれらの1種または2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、本技術において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

40

【0134】

この負極材料を構成する金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、リチウムと合金を形成することが可能な金属元素または半金属元素が挙げられる。具体的には、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、ガリウム(G

50

a)、インジウム (In)、ケイ素 (Si)、ゲルマニウム (Ge)、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、ビスマス (Bi)、カドミウム (Cd)、銀 (Ag)、亜鉛 (Zn)、ハフニウム (Hf)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y)、パラジウム (Pd) あるいは白金 (Pt) が挙げられる。これらは結晶質のものであってもアモルファスのものであってもよい。

【0135】

負極材料としては、例えば、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) や、短周期型周期表における4B族の金属元素あるいは半金属元素を構成元素として含むものが好ましく、より好ましいのはケイ素 (Si) およびスズ (Sn) の少なくとも一方を構成元素として含むものであり、特に好ましくは少なくともケイ素を含むものである。ケイ素 (Si) およびスズ (Sn) は、リチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。ケイ素およびスズのうちの少なくとも1種を有する負極材料としては、例えば、ケイ素の単体、合金または化合物や、スズの単体、合金または化合物や、それらの1種または2種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。

10

【0136】

ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ (Sn)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、インジウム (In)、銀 (Ag)、チタン (Ti)、ゲルマニウム (Ge)、ビスマス (Bi)、アンチモン (Sb) およびクロム (Cr) からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。スズの合金としては、例えば、スズ (Sn) 以外の第2の構成元素として、ケイ素 (Si)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、インジウム (In)、銀 (Ag)、チタン (Ti)、ゲルマニウム (Ge)、ビスマス (Bi)、アンチモン (Sb) およびクロム (Cr) からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

20

【0137】

スズ (Sn) の化合物あるいはケイ素 (Si) の化合物としては、例えば、酸素 (O) あるいは炭素 (C) を含むものが挙げられ、スズ (Sn) またはケイ素 (Si) に加えて、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。

【0138】

中でも、この負極材料としては、コバルト (Co) と、スズ (Sn) と、炭素 (C) とを構成元素として含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズ (Sn) とコバルト (Co) との合計に対するコバルト (Co) の割合が30質量%以上70質量%以下であるSnCoC含有材料が好ましい。このような組成範囲において高いエネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

30

【0139】

このSnCoC含有材料は、必要に応じて更に他の構成元素を含んでいてもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素 (Si)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、クロム (Cr)、インジウム (In)、ニオブ (Nb)、ゲルマニウム (Ge)、チタン (Ti)、モリブデン (Mo)、アルミニウム (Al)、リン (P)、ガリウム (Ga) またはビスマス (Bi) が好ましく、2種以上を含んでいてもよい。容量またはサイクル特性を更に向上させることができるからである。

40

【0140】

なお、このSnCoC含有材料は、スズ (Sn) と、コバルト (Co) と、炭素 (C) とを含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、このSnCoC含有材料では、構成元素である炭素 (C) の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下はスズ (Sn) 等が凝集あるいは結晶化することによるものであると考えられるが、炭素 (C) が他の元素と結合することにより、そのような凝集あるいは結晶化を抑制することができるからである。

【0141】

50

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えばX線光電子分光法(XPS)が挙げられる。XPSでは、炭素の1s軌道(C1s)のピークは、グラフアイトであれば、金原子の4f軌道(Au4f)のピークが84.0 eVに得られるようにエネルギー較正された装置において、284.5 eVに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8 eVに現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素が金属元素または半金属元素と結合している場合には、C1sのピークは、284.5 eVよりも低い領域に現れる。すなわち、SnCoC含有材料について得られるC1sの合成波のピークが284.5 eVよりも低い領域に現れる場合には、SnCoC含有材料に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合している。

【0142】

10

なお、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC1sのピークを用いる。通常、表面には表面汚染炭素が存在しているので、表面汚染炭素のC1sのピークを284.8 eVとし、これをエネルギー基準とする。XPS測定では、C1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとSnCoC含有材料中の炭素のピークとを含んだ形として得られるので、例えば市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、SnCoC含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8 eV)とする。

【0143】

[セパレータ]

20

セパレータ1は、第1の実施の形態と同様である。

【0144】

[非水電解液]

非水電解液は、電解質塩と、この電解質塩を溶解する非水溶媒とを含む。

【0145】

電解質塩は、例えば、リチウム塩等の軽金属化合物の1種あるいは2種以上を含有している。このリチウム塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF₆)、テトラフェニルホウ酸リチウム(LiB(C₆H₅)₄)、メタンスルホン酸リチウム(LiCH₃SO₃)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、テトラクロロアルミン酸リチウム(LiAlCl₄)、六フッ化ケイ酸二リチウム(Li₂SiF₆)、塩化リチウム(LiCl)あるいは臭化リチウム(LiBr)等が挙げられる。中でも、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウムおよび六フッ化ヒ酸リチウムからなる群のうちの少なくとも1種が好ましく、六フッ化リン酸リチウムがより好ましい。

30

【0146】

非水溶媒としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトンあるいは ϵ -カプロラクトン等のラクトン系溶媒、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ピニレン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸ジエチル等の炭酸エステル系溶媒、1,2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフランあるいは2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、スルフォラン系溶媒、リン酸類、リン酸エステル溶媒、またはピロリドン類等の非水溶媒が挙げられる。非水溶媒は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

40

【0147】

また、非水溶媒として、環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルを混合して用いることが好ましく、環状炭酸エステルまたは鎖状炭酸エステルの水素の一部または全部がフッ素化された化合物を含むことがより好ましい。このフッ素化された化合物としては、フルオロエチレンカーボネート(4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン: FEC)またはジフルオロエチレンカーボネート(4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-

50

2 - オン : D F E C) を用いることが好ましい。負極活物質としてケイ素 (S i)、スズ (S n)、ゲルマニウム (G e) 等の化合物を含む負極 2 2 を用いた場合であっても、充放電サイクル特性を向上させることができるためである。なかでも、非水溶媒としてジフルオロエチレンカーボネートを用いることが好ましい。サイクル特性改善効果に優れるためである。

【 0 1 4 8 】

また、非水電解液は、高分子化合物に保持されてゲル電解質とされていてもよい。非水電解液を保持する高分子化合物は、非水溶媒を吸収してゲル化するものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデン (P V d F) あるいはビニリデンフルオリド (V d F) とヘキサフルオロプロピレン (H F P) とを繰り返し単位に含む共重合体等のフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイド (P E O) あるいはポリエチレンオキサイド (P E O) を含む架橋体等のエーテル系高分子化合物、ポリアクリロニトリル (P A N)、ポリプロピレンオキサイド (P P O) あるいはポリメチルメタクリレート (P M M A) を繰り返し単位として含むもの等が挙げられる。高分子化合物には、いずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

10

【 0 1 4 9 】

特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子化合物が望ましく、中でも、ビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンとを成分として含む共重合体が好ましい。さらに、この共重合体は、マレイン酸モノメチルエステル (M M M) 等の不飽和二塩基酸のモノエステル、三フッ化塩化エチレン (P C T F E) 等のハロゲン化エチレン、炭酸ビニレン (V C) 等の不飽和化合物の環状炭酸エステル、またはエポキシ基含有アクリルビニルモノマー等を成分として含んでいてもよい。より高い特性を得ることができるからである。

20

【 0 1 5 0 】

(3 - 2) 非水電解質電池の製造方法

[正極の製造方法]

正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドン等の溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーを作製する。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体 2 1 A に塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機等により圧縮成型することにより正極活物質層 2 1 B を形成し、正極 2 1 を作製する。

30

【 0 1 5 1 】

[負極の製造方法]

負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドン等の溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーを作製する。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体 2 2 A に塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機等により圧縮成型することにより負極活物質層 2 2 B を形成し、負極 2 2 を作製する。

【 0 1 5 2 】

[非水電解液の調製]

非水電解液は、非水溶媒に対して電解質塩を溶解させて調製する。

40

【 0 1 5 3 】

[非水電解質電池の組み立て]

正極集電体 2 1 A に正極リード 2 5 を溶接等により取り付けると共に、負極集電体 2 2 A に負極リード 2 6 を溶接等により取り付け。その後、正極 2 1 と負極 2 2 とを本技術のセパレータ 1 を介して巻回し巻回電極体 2 0 とする。

【 0 1 5 4 】

続いて、正極リード 2 5 の先端部を安全弁機構に溶接すると共に、負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に溶接する。この後、巻回電極体 2 0 の巻回面を一对の絶縁板 1 2 , 1 3 で挟み、電池缶 1 1 の内部に収納する。巻回電極体 2 0 を電池缶 1 1 の内部に収納したのち、非水電解液を電池缶 1 1 の内部に注入し、セパレータ 1 に含浸させる。そののち、

50

電池缶 11 の開口端部に電池蓋 13、安全弁 14 等からなる安全弁機構および熱感抵抗素子 17 をガスカート 18 を介してかしめることにより固定する。これにより、図 9 に示した本技術の非水電解質電池 10 が形成される。

【0155】

この非水電解質電池 10 では、充電を行うと、例えば、正極活物質層 21B からリチウムイオンが放出され、セパレータ 1 に含浸された非水電解液を介して負極活物質層 22B に吸蔵される。また、放電を行うと、例えば、負極活物質層 22B からリチウムイオンが放出され、セパレータ 1 に含浸された非水電解液を介して正極活物質層 21B に吸蔵される。

【0156】

また、変形例として、第 1 の実施の形態における基材 2 をセパレータとし、本技術の表面層 3 と同様の層を、正極 21 および負極 22 の表面に設ける構成としてもよい。

【0157】

<効果>

本技術のセパレータを用いた円筒型非水電解質電池では、充電に伴う負極の膨張を、セパレータ 1 の表面層 3 で吸収することができる。このため、円筒型非水電解質電池の電池特性を低下させることなく、電極の切れを抑制することができる。

【0158】

4. 第 4 の実施の形態

第 4 の実施の形態では、第 1 の実施の形態にかかるセパレータを用いた角型非水電解質電池について説明する。

【0159】

(4-1) 非水電解質電池の構成

図 11 は、第 4 の実施の形態にかかる非水電解質電池 30 の構成を表すものである。この非水電解質電池は、いわゆる角型電池といわれるものであり、巻回電極体 40 を角型の外装缶 31 内に収容したものである。

【0160】

非水電解質電池 30 は、角筒状の外装缶 31 と、この外装缶 31 内に収納される発電要素である巻回電極体 40 と、外装缶 31 の開口部を閉じる電池蓋 32 と、電池蓋 32 の略中央部に設けられた電極ピン 33 等によって構成されている。

【0161】

外装缶 31 は、例えば、鉄 (Fe) 等の導電性を有する金属によって、中空で有底の角筒体として形成されている。この外装缶 31 の内面は、例えば、ニッケルめっきを施したり導電性塗料を塗布する等して、外装缶 31 の導電性を高める構成とすることが好ましい。また、外装缶 31 の外周面は、例えば、プラスチックシートや紙等によって形成される外装ラベルで覆われたり、絶縁性塗料が塗布されて保護されてもよい。電池蓋 32 は、外装缶 31 と同じく、例えば、鉄 (Fe) 等の導電性を有する金属により形成されている。

【0162】

巻回電極体 40 は、第 3 の実施の形態と同様の構成であり、正極および負極を本技術のセパレータを介して積層し、小判型に細長く巻回することによって得られる。負極活物質として金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として含む材料を用いる場合には、少なくとも負極側面に対して、本技術のセパレータの低空孔率層および高空孔率層からなる表面層が対向するように設けられることが好ましい。正極、負極、セパレータおよび非水電解液は、第 1 の実施の形態または第 3 の実施の形態と同様であるので、詳細な説明を省略する。また、正極および負極と、セパレータとの間には、非水電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の非水電解質層 (ゲル電解質層) が形成されていてもよい。

【0163】

このような構成を有する巻回電極体 40 には、正極集電体に接続された多数の正極端子 41 と、負極集電体に接続された多数の負極端子とが設けられている。すべての正極端子

10

20

30

40

50

4 1 および負極端子は、巻回電極体 4 0 の軸方向の一端に導出されている。そして、正極端子 4 1 は、電極ピン 3 3 の下端に溶接等の固着手段によって接続されている。また、負極端子は外装缶 3 1 の内面に溶接等の固着手段によって接続されている。

【 0 1 6 4 】

電極ピン 3 3 は導電性の軸部材からなり、その頭部を上端に突出させた状態で絶縁体 3 4 によって保持されている。この絶縁体 3 4 を介して電極ピン 3 3 が電池蓋 3 2 の略中央部に固定されている。絶縁体 3 4 は絶縁性の高い材料で形成されていて、電池蓋 3 2 の表面側に設けた貫通孔 3 5 に嵌合されている。また、貫通孔 3 5 には電極ピン 3 3 が貫通され、その下端面に正極端子 4 1 の先端部が固定されている。

【 0 1 6 5 】

このような電極ピン 3 3 等が設けられた電池蓋 3 2 が、外装缶 3 1 の開口部に嵌合されており、外装缶 3 1 と電池蓋 3 2 との接触面が溶接等の固着手段で接合されている。これにより、外装缶 3 1 の開口部が電池蓋 3 2 により密封されて、気密および液密に構成されている。この電池蓋 3 2 には、外装缶 3 1 内の圧力が所定値以上に上昇したときに当該電池蓋 3 2 の一部を破断させて内部圧力を外部に逃がす（放出させる）内圧開放機構 3 6 が設けられている。

【 0 1 6 6 】

内圧開放機構 3 6 は、電池蓋 3 2 の内面において長手方向に直線的に延在された 2 本の第 1 の開口溝 3 6 a（1 本の第 1 の開口溝 3 6 a は図示せず）と、同じく電池蓋 3 2 の内面において長手方向と直交する幅方向に延在されて両端が 2 本の第 1 の開口溝 3 6 a に連 20
通される第 2 の開口溝 3 6 b とから構成されている。2 本の第 1 の開口溝 3 6 a は、電池蓋 3 2 の幅方向に対向するように位置する長辺側 2 辺の内側近傍において電池蓋 3 2 の長辺側外縁に沿うように互いに平行に設けられている。また、第 2 の開口溝 3 6 b は、電極ピン 3 3 の長手方向の一側において一方の短辺側外縁と電極ピン 3 3 との略中央部に位置するように設けられている。

【 0 1 6 7 】

第 1 の開口溝 3 6 a および第 2 の開口溝 3 6 b は、例えばともに断面形状が下面側に開口した V 字形状とされている。なお、第 1 の開口溝 3 6 a および第 2 の開口溝 3 6 b の形状は、この実施の形態に示す V 字形に限定されるものではない。例えば、第 1 の開口溝 3 6 a および第 2 の開口溝 3 6 b の形状を U 字形や半円形としてもよい。 30

【 0 1 6 8 】

電解液注入口 3 7 は、電池蓋 3 2 を貫通するように設けられている。電解液注入口 3 7 は、電池蓋 3 2 と外装缶 3 1 とをかしめた後、非水電解液を注液するために用いるものであり、非水電解液注液後は封止部材 3 8 によって密封される。このため、予め正極および負極と、セパレータとの間にゲル電解質を形成して巻回電極体を作製する場合には、電解液注入口 3 7 および封止部材 3 8 は設けなくてもよい。

【 0 1 6 9 】

[セパレータ]

セパレータは、第 1 の実施の形態と同様の構成である。

【 0 1 7 0 】

[非水電解液]

非水電解液は、第 3 の実施の形態に記載されたものを用いることができる。また、第 3 の実施の形態に記載したような、非水電解液を高分子化合物に保持させたゲル電解質を用いてもよい。

【 0 1 7 1 】

(4 - 2) 非水電解質電池の製造方法

この非水電解質電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【 0 1 7 2 】

[正極および負極の製造方法]

正極および負極は、第 3 の実施の形態と同様の方法により作製することができる。 50

【 0 1 7 3 】

[非水電解質電池の組み立て]

第 3 の実施の形態と同様にして、正極と負極と、本技術のセパレータと順に積層および巻回し、小判型に細長く巻回された巻回電極体 4 0 を作製する。続いて、巻回電極体 4 0 を例えばアルミニウム (A l)、鉄 (F e) 等の金属よりなる角型缶である外装缶 3 1 内に収容する。

【 0 1 7 4 】

そして、電池蓋 3 2 に設けられた電極ピン 3 3 と、巻回電極体 4 0 から導出された正極端子 4 1 とを接続した後、電池蓋 3 2 にて封口し、例えば減圧下において電解液注入口 3 7 から非水電解液を注入して封止部材 3 8 にて封止する。以上によって、この非水電解質電池を得ることができる。

10

【 0 1 7 5 】

また、変形例として、第 1 の実施の形態における基材 2 をセパレータとし、本技術の表面層 3 と同様の層を、正極および負極の表面に設ける構成としてもよい。

【 0 1 7 6 】

< 効果 >

第 4 の実施の形態は、第 3 の実施の形態と同様の効果を得ることができる。

【 0 1 7 7 】

5 . 第 5 の実施の形態

第 5 の実施の形態では、第 1 の実施の形態にかかるセパレータを用いたラミネートフィルム型非水電解質電池について説明する。

20

【 0 1 7 8 】

(5 - 1) 非水電解質電池の構成

図 1 2 は、第 5 の実施の形態にかかる非水電解質電池 6 2 の構成を表すものである。この非水電解質電池 6 2 は、いわゆるラミネートフィルム型といわれるものであり、正極リード 5 1 および負極リード 5 2 が取り付けられた巻回電極体 5 0 をフィルム状の外装部材 6 0 の内部に収容したものである。

【 0 1 7 9 】

正極リード 5 1 および負極リード 5 2 は、それぞれ、外装部材 6 0 の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード 5 1 および負極リード 5 2 は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレス等の金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

30

【 0 1 8 0 】

外装部材 6 0 は、例えば、金属層の両面に樹脂層が形成されたラミネートフィルムからなる。ラミネートフィルムは、金属層のうち電池外側に露出する面に外側樹脂層が形成され、巻回電極体 5 0 等の発電要素に対向する電池内側面に内側樹脂層が形成される。

【 0 1 8 1 】

金属層は、水分、酸素、光の進入を防ぎ内容物を守る最も重要な役割を担っており、軽さ、伸び性、価格、加工のしやすさからアルミニウム (A l) が最もよく使われる。外側樹脂層は、外観の美しさや強靭さ、柔軟性等を有し、ナイロンまたはポリエチレンテレフタレート (P E T) 等の樹脂材料が用いられる。内側樹脂層は、熱や超音波で溶け、互いに融着する部分であるため、ポリオレフィン樹脂が適切であり、無延伸ポリプロピレン (C P P) が多用される。金属層と外側樹脂層および内側樹脂層との間には、必要に応じて接着剤層を設けてもよい。

40

【 0 1 8 2 】

外装部材 6 0 は、例えば深絞りにより内側樹脂層側から外側樹脂層の方向に向けて形成された、巻回電極体 5 0 を収容する凹部が設けられており、内側樹脂層が巻回電極体 5 0 と対向するように配設されている。外装部材 6 0 の対向する内側樹脂層同士は、凹部の外縁部において融着等により互いに密着されている。外装部材 6 0 と正極リード 5 1 および負極リード 5 2 との間には、外装部材 6 0 の内側樹脂層と、金属材料からなる正極リード

50

5 1 および負極リード 5 2 との接着性を向上させるための密着フィルム 6 1 が配置されている。密着フィルム 6 1 は、金属材料との接着性の高い樹脂材料からなり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンや、これら材料が変性された変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂により構成されている。

【 0 1 8 3 】

なお、外装部材 6 0 は、金属層がアルミニウム (A 1) からなるアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレン等の高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【 0 1 8 4 】

図 1 3 は、図 1 2 に示した巻回電極体 5 0 の I - I 線に沿った断面構造を表すものである。巻回電極体 5 0 は、正極 5 3 と負極 5 4 とをセパレータ 1 およびゲル電解質 5 6 を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は必要に応じて保護テープ 5 7 により保護されている。

10

【 0 1 8 5 】

[正 極]

正極 5 3 は、正極集電体 5 3 A の片面あるいは両面に正極活物質層 5 3 B が設けられた構造を有している。正極集電体 5 3 A、正極活物質層 5 3 B の構成は、上述した第 3 の実施の形態の正極集電体 2 1 A および正極活物質層 2 1 B と同様である。

【 0 1 8 6 】

[負 極]

負極 5 4 は、負極集電体 5 4 A の片面あるいは両面に負極活物質層 5 4 B が設けられた構造を有しており、負極活物質層 5 4 B と正極活物質層 5 3 B とが対向するように配置されている。負極集電体 5 4 A、負極活物質層 5 4 B の構成は、上述した第 3 の実施の形態の負極集電体 2 2 A および負極活物質層 2 2 B と同様である。

20

【 0 1 8 7 】

[セパレータ]

セパレータ 1 は、第 1 の実施の形態と同様である。

【 0 1 8 8 】

[非水電解質]

ゲル電解質 5 6 は非水電解質であり、非水電解液と非水電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状の電解質は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。なお、第 5 の実施の形態における非水電解質電池 6 2 においては、ゲル電解質 5 6 の代わりに第 3 の実施の形態と同様の非水電解液を用いてもよい。

30

【 0 1 8 9 】

(5 - 2) 非水電解質電池の製造方法

この非水電解質電池 6 2 は、例えば、次のようにして製造することができる。

【 0 1 9 0 】

[正極および負極の製造方法]

正極 5 3 および負極 5 4 は、第 3 の実施の形態と同様の方法により作製することができる。

40

【 0 1 9 1 】

[非水電解質電池の組み立て]

正極 5 3 および負極 5 4 のそれぞれの両面に、非水電解液と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させてゲル電解質 5 6 を形成する。そのうち、正極集電体 5 3 A の端部に正極リード 5 1 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 5 4 A の端部に負極リード 5 2 を溶接により取り付ける。

【 0 1 9 2 】

次に、ゲル電解質 5 6 が形成された正極 5 3 と負極 5 4 とをセパレータ 1 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ 5 7

50

を接着して巻回電極体 50 を形成する。最後に、例えば、外装部材 60 の間に巻回電極体 50 を挟み込み、外装部材 60 の外縁部同士を熱融着等により密着させて封入する。その際、正極リード 51 および負極リード 52 と外装部材 60 との間には密着フィルム 61 を挿入する。これにより、図 12 および図 13 に示した非水電解質電池 62 が完成する。

【0193】

また、この非水電解質電池 62 は、次のようにして作製してもよい。まず、上述したようにして正極 53 および負極 54 を作製し、正極 53 および負極 54 に正極リード 51 および負極リード 52 を取り付けたのち、正極 53 と負極 54 とをセパレータ 1 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 57 を接着して、巻回電極体 50 を形成する。次に、この巻回電極体 50 を外装部材 60 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 60 の内部に収納する。続いて、非水電解液とともに、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤等の他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材 60 の内部に注入する。

【0194】

電解質用組成物を注入したのち、外装部材 60 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次に、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状のゲル電解質 56 を形成し、図 12 および図 13 に示した非水電解質電池 62 を組み立てる。

【0195】

さらに、非水電解質電池 62 においてゲル電解質 56 の代わりに非水電解液を用いる場合には、正極 53 と負極 54 とをセパレータ 1 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 57 を接着して、巻回電極体 50 を形成する。次に、この巻回電極体 50 を外装部材 60 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 60 の内部に収納する。続いて、非水電解液を外装部材 60 の内部に注入し、外装部材 60 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封することにより、非水電解質電池 62 を組み立てる。

【0196】

(4-3) ラミネートフィルム型非水電解質電池の他の例

第 5 の実施の形態では、巻回電極体 50 が外装部材 60 で外装された非水電解質電池 62 について説明したが、図 14A ~ 図 14C に示すように、巻回電極体 50 の代わりに積層電極体 70 を用いてもよい。図 14A は、積層電極体 70 を収容した非水電解質電池 62 の外観図である。図 14B は、外装部材 60 に積層電極体 70 が収容される様子を示す分解斜視図である。図 14C は、図 14A に示す非水電解質電池 62 の底面側からの外観を示す外観図である。

【0197】

積層電極体 70 は、矩形状の正極 73 および負極 74 をセパレータ 75 を介して積層し、固定部材 76 で固定した積層電極体 70 を用いる。積層電極体 70 からは、正極 73 と接続された正極リード 71 および負極 74 と接続された負極リード 72 とが導出されており、正極リード 71 および負極リード 72 と外装部材 60 との間には密着フィルム 61 が設けられる。セパレータ 75 には、非水電解液が含浸される。また、正極 73 および負極 74 の表面には、例えばゲル電解質層が形成されていてもよい。

【0198】

なお、ゲル電解質の形成方法または非水電解液の注液方法、および外装部材 60 の熱融着方法は、(4-2) で記載した巻回電極体 50 を用いる場合と同様である。

【0199】

また、変形例として、第 1 の実施の形態における基材 2 をセパレータとし、本技術の表面層 3 と同様の層を、正極 53 および負極 54、または正極 73 および負極 74 の表面に設ける構成としてもよい。

【0200】

<効果>

第 5 の実施の形態では、第 3 の実施の形態と同様の効果を得ることができる。特に、ラ

10

20

30

40

50

ミネートフィルムを外装材として用いた電池においては、金属缶のような電極体に対する押さえ効果が小さいため、例えば電池輸送時における振動によって電極体に負担がかかるおそれがある。本技術のような表面層を有するセパレータを用いることにより、輸送時等の振動によって集電体に切れや破断が生じることを抑制する効果も得ることができる。

【 0 2 0 1 】

6 . 第 6 の 実 施 の 形 態

第 6 の 実 施 の 形 態 で は 、 第 1 の 実 施 の 形 態 に か か る セ パ レ ー タ を 用 い た 非 水 電 解 質 電 池 が 備 え ら れ た 電 池 パ ッ ク に つ い て 説 明 す る 。

【 0 2 0 2 】

図 1 5 は 、 本 技 術 の 非 水 電 解 質 電 池 を 電 池 パ ッ ク に 適 用 し た 場 合 の 回 路 構 成 例 を 示 す ブ ロ ッ ク 図 で あ る 。 電 池 パ ッ ク は 、 組 電 池 3 0 1 、 外 装 、 充 電 制 御 ス イ ッ チ 3 0 2 a と 、 放 電 制 御 ス イ ッ チ 3 0 3 a と を 備 え る ス イ ッ チ 部 3 0 4 、 電 流 検 出 抵 抗 3 0 7 、 温 度 検 出 素 子 3 0 8 、 制 御 部 3 1 0 を 備 え て い る 。

【 0 2 0 3 】

また、電池パックは、正極端子 3 2 1 および負極端子 3 2 2 を備え、充電時には正極端子 3 2 1 および負極端子 3 2 2 がそれぞれ充電器の正極端子、負極端子に接続され、充電が行われる。また、電子機器使用時には、正極端子 3 2 1 および負極端子 3 2 2 がそれぞれ電子機器の正極端子、負極端子に接続され、放電が行われる。

【 0 2 0 4 】

組電池 3 0 1 は、複数の非水電解質電池 3 0 1 a を直列および / または並列に接続してなる。この非水電解質電池 3 0 1 a は本技術の非水電解質電池である。なお、図 1 5 では、6 つの非水電解質電池 3 0 1 a が、2 並列 3 直列 (2 P 3 S) に接続された場合が例として示されているが、その他、n 並列 m 直列 (n , m は整数) のように、どのような接続方法でもよい。

【 0 2 0 5 】

スイッチ部 3 0 4 は、充電制御スイッチ 3 0 2 a およびダイオード 3 0 2 b 、ならびに放電制御スイッチ 3 0 3 a およびダイオード 3 0 3 b を備え、制御部 3 1 0 によって制御される。ダイオード 3 0 2 b は、正極端子 3 2 1 から組電池 3 0 1 の方向に流れる充電電流に対して逆方向で、負極端子 3 2 2 から組電池 3 0 1 の方向に流れる放電電流に対して順方向の極性を有する。ダイオード 3 0 3 b は、充電電流に対して順方向で、放電電流に対して逆方向の極性を有する。なお、例では + 側にスイッチ部を設けているが、- 側に設けてもよい。

【 0 2 0 6 】

充電制御スイッチ 3 0 2 a は、電池電圧が過充電検出電圧となった場合に OFF されて、組電池 3 0 1 の電流経路に充電電流が流れないように充放電制御部によって制御される。充電制御スイッチの OFF 後は、ダイオード 3 0 2 b を介することによって放電のみが可能となる。また、充電時に大電流が流れた場合に OFF されて、組電池 3 0 1 の電流経路に流れる充電電流を遮断するように、制御部 3 1 0 によって制御される。

【 0 2 0 7 】

放電制御スイッチ 3 0 3 a は、電池電圧が過放電検出電圧となった場合に OFF されて、組電池 3 0 1 の電流経路に放電電流が流れないように制御部 3 1 0 によって制御される。放電制御スイッチ 3 0 3 a の OFF 後は、ダイオード 3 0 3 b を介することによって充電のみが可能となる。また、放電時に大電流が流れた場合に OFF されて、組電池 3 0 1 の電流経路に流れる放電電流を遮断するように、制御部 3 1 0 によって制御される。

【 0 2 0 8 】

温度検出素子 3 0 8 は例えばサーミスタであり、組電池 3 0 1 の近傍に設けられ、組電池 3 0 1 の温度を測定して測定温度を制御部 3 1 0 に供給する。電圧検出部 3 1 1 は、組電池 3 0 1 およびそれを構成する各非水電解質電池 3 0 1 a の電圧を測定し、この測定電圧を A / D 変換して、制御部 3 1 0 に供給する。電流測定部 3 1 3 は、電流検出抵抗 3 0 7 を用いて電流を測定し、この測定電流を制御部 3 1 0 に供給する。

10

20

30

40

50

【0209】

スイッチ制御部314は、電圧検出部311および電流測定部313から入力された電圧および電流を基に、スイッチ部304の充電制御スイッチ302aおよび放電制御スイッチ303aを制御する。スイッチ制御部314は、非水電解質電池301aのいずれかの電圧が過充電検出電圧もしくは過放電検出電圧以下になったとき、また、大電流が急激に流れたときに、スイッチ部304に制御信号を送ることにより、過充電および過放電、過電流充放電を防止する。

【0210】

ここで、例えば、非水電解質電池がリチウムイオン二次電池の場合、過充電検出電圧が例えば $4.20V \pm 0.05V$ と定められ、過放電検出電圧が例えば $2.4V \pm 0.1V$ と定められる。

10

【0211】

充放電スイッチは、例えばMOSFET等の半導体スイッチを使用できる。この場合MOSFETの寄生ダイオードがダイオード302bおよび303bとして機能する。充放電スイッチとして、Pチャンネル型FETを使用した場合は、スイッチ制御部314は、充電制御スイッチ302aおよび放電制御スイッチ303aのそれぞれのゲートに対して、制御信号DOおよびCOをそれぞれ供給する。充電制御スイッチ302aおよび放電制御スイッチ303aはPチャンネル型である場合、ソース電位より所定値以上低いゲート電位によってONする。すなわち、通常の充電および放電動作では、制御信号COおよびDOをローレベルとし、充電制御スイッチ302aおよび放電制御スイッチ303aをON状態とする。

20

【0212】

そして、例えば過充電もしくは過放電の際には、制御信号COおよびDOをハイレベルとし、充電制御スイッチ302aおよび放電制御スイッチ303aをOFF状態とする。

【0213】

メモリ317は、RAMやROMからなり例えば不揮発性メモリであるEPROM(Erasable Programmable Read Only Memory)等からなる。メモリ317では、制御部310で演算された数値や、製造工程の段階で測定された各非水電解質電池301aの初期状態における電池の内部抵抗値等が予め記憶され、また適宜、書き換えも可能である。(また、非水電解質電池301aの満充電容量を記憶させておくことで、制御部310とともに例えば残容量を算出することができる。

30

【0214】

温度検出部318では、温度検出素子308を用いて温度を測定し、異常発熱時に充放電制御を行ったり、残容量の算出における補正を行う。

【0215】

7. 第7の実施の形態

第7の実施の形態では、第3～第5の実施の形態にかかる非水電解質電池および第6の実施の形態にかかる電池パックを搭載した電子機器、電動車両および蓄電装置等の機器について説明する。第3～第6の実施の形態で説明した非水電解質電池および電池パックは、電子機器や電動車両、蓄電装置等の機器に電力を供給するために使用することができる。

40

【0216】

電子機器として、例えばノート型パソコン、PDA(携帯情報端末)、携帯電話、コードレスフォン子機、ビデオムービー、デジタルスチルカメラ、電子書籍、電子辞書、音楽プレイヤー、ラジオ、ヘッドホン、ゲーム機、ナビゲーションシステム、メモリーカード、ペースメーカー、補聴器、電動工具、電気シェーバー、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、照明機器、玩具、医療機器、ロボット、ロードコンディショナー、信号機等が挙げられる。

【0217】

また、電動車両としては鉄道車両、ゴルフカート、電動カート、電気自動車(ハイブリ

50

ッド自動車を含む)等が挙げられ、これらの駆動用電源または補助用電源として用いられる。

【0218】

蓄電装置としては、住宅をはじめとする建築物用または発電設備用の電力貯蔵用電源等が挙げられる。

【0219】

以下では、上述した適用例のうち、本技術の非水電解質電池を適用した蓄電装置を用いた蓄電システムの具体例を説明する。

【0220】

この蓄電システムは、例えば下記のような構成が挙げられる。第1の蓄電システムは、再生可能エネルギーから発電を行う発電装置によって蓄電装置が充電される蓄電システムである。第2の蓄電システムは、蓄電装置を有し、蓄電装置に接続される電子機器に電力を供給する蓄電システムである。第3の蓄電システムは、蓄電装置から、電力の供給を受ける電子機器である。これらの蓄電システムは、外部の電力供給網と協働して電力の効率的な供給を図るシステムとして実施される。

10

【0221】

さらに、第4の蓄電システムは、蓄電装置から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、蓄電装置に関する情報に基いて車両制御に関する情報処理を行なう制御装置とを有する電動車両である。第5の蓄電システムは、他の機器とネットワークを介して信号を送受信する電力情報送受信部とを備え、送受信部が受信した情報に基づき、上述した蓄電装置の充放電制御を行う電力システムである。第6の蓄電システムは、上述した蓄電装置から、電力の供給を受け、または発電装置または電力網から蓄電装置に電力を供給する電力システムである。以下、蓄電システムについて説明する。

20

【0222】

(7-1) 応用例としての住宅における蓄電システム

本技術の非水電解質電池を用いた蓄電装置を住宅用の蓄電システムに適用した例について、図16を参照して説明する。例えば住宅101用の蓄電システム100においては、火力発電102a、原子力発電102b、水力発電102c等の集中型電力系統102から電力網109、情報網112、スマートメータ107、パワーハブ108等を介し、電力が蓄電装置103に供給される。これと共に、家庭内発電装置104等の独立電源から電力が蓄電装置103に供給される。蓄電装置103に供給された電力が蓄電される。蓄電装置103を使用して、住宅101で使用する電力が給電される。住宅101に限らずビルに関しても同様の蓄電システムを使用できる。

30

【0223】

住宅101には、家庭内発電装置104、電力消費装置105、蓄電装置103、各装置を制御する制御装置110、スマートメータ107、各種情報を取得するセンサ111が設けられている。各装置は、電力網109および情報網112によって接続されている。家庭内発電装置104として、太陽電池、燃料電池等が利用され、発電した電力が電力消費装置105および/または蓄電装置103に供給される。電力消費装置105は、冷蔵庫105a、空調装置105b、テレビジョン受信機105c、風呂105d等である。さらに、電力消費装置105には、電動車両106が含まれる。電動車両106は、電気自動車106a、ハイブリッドカー106b、電気バイク106cである。

40

【0224】

蓄電装置103に対して、本技術の非水電解質電池が適用される。本技術の非水電解質電池は、例えば上述したリチウムイオン二次電池によって構成されていてもよい。スマートメータ107は、商用電力の使用量を測定し、測定された使用量を、電力会社に送信する機能を備えている。電力網109は、直流給電、交流給電、非接触給電の何れか一つまたは複数を組み合わせてもよい。

【0225】

各種のセンサ111は、例えば人感センサ、照度センサ、物体検知センサ、消費電力セ

50

ンサ、振動センサ、接触センサ、温度センサ、赤外線センサ等である。各種のセンサ 1 1 1 により取得された情報は、制御装置 1 1 0 に送信される。センサ 1 1 1 からの情報によって、気象の状態、人の状態等が把握されて電力消費装置 1 0 5 を自動的に制御してエネルギー消費を最小とすることができる。さらに、制御装置 1 1 0 は、住宅 1 0 1 に関する情報をインターネットを介して外部の電力会社等に送信することができる。

【 0 2 2 6 】

パワーハブ 1 0 8 によって、電力線の分岐、直流交流変換等の処理がなされる。制御装置 1 1 0 と接続される情報網 1 1 2 の通信方式としては、U A R T (Universal Asynchronous Receiver-Transceiver : 非同期シリアル通信用送受信回路) 等の通信インターフェースを使う方法、B l u e t o o t h、Z i g B e e、W i - F i 等の無線通信規格によるセンサーネットワークを利用する方法がある。B l u e t o o t h 方式は、マルチメディア通信に適用され、一対多接続の通信を行うことができる。Z i g B e e は、I E E E (Institute of Electrical and Electronics Engineers) 8 0 2 . 1 5 . 4 の物理層を使用するものである。I E E E 8 0 2 . 1 5 . 4 は、P A N (Personal Area Network) または W (Wireless) P A N と呼ばれる短距離無線ネットワーク規格の名称である。

10

【 0 2 2 7 】

制御装置 1 1 0 は、外部のサーバ 1 1 3 と接続されている。このサーバ 1 1 3 は、住宅 1 0 1、電力会社、サービスプロバイダーの何れかによって管理されていてもよい。サーバ 1 1 3 が送受信する情報は、たとえば、消費電力情報、生活パターン情報、電力料金、天気情報、天災情報、電力取引に関する情報である。これらの情報は、家庭内の電力消費装置 (たとえばテレビジョン受信機) から送受信してもよいが、家庭外の装置 (たとえば、携帯電話機等) から送受信してもよい。これらの情報は、表示機能を持つ機器、たとえば、テレビジョン受信機、携帯電話機、P D A (Personal Digital Assistants) 等に、表示されてもよい。

20

【 0 2 2 8 】

各部を制御する制御装置 1 1 0 は、C P U (Central Processing Unit)、R A M (Random Access Memory)、R O M (Read Only Memory) 等で構成され、この例では、蓄電装置 1 0 3 に格納されている。制御装置 1 1 0 は、蓄電装置 1 0 3、家庭内発電装置 1 0 4、電力消費装置 1 0 5、各種のセンサ 1 1 1、サーバ 1 1 3 と情報網 1 1 2 により接続され、例えば、商用電力の使用量と、発電量とを調整する機能を有している。なお、その他にも、電力市場で電力取引を行う機能等を備えていてもよい。

30

【 0 2 2 9 】

以上のように、電力が火力 1 0 2 a、原子力 1 0 2 b、水力 1 0 2 c 等の集中型電力系統 1 0 2 のみならず、家庭内発電装置 1 0 4 (太陽光発電、風力発電) の発電電力を蓄電装置 1 0 3 に蓄えることができる。したがって、家庭内発電装置 1 0 4 の発電電力が変動しても、外部に送出する電力量を一定にしたり、または、必要なだけ放電するといった制御を行うことができる。例えば、太陽光発電で得られた電力を蓄電装置 1 0 3 に蓄えると共に、夜間は料金が安い深夜電力を蓄電装置 1 0 3 に蓄え、昼間の料金が安い時間帯に蓄電装置 1 0 3 によって蓄電した電力を放電して利用するといった使い方もできる。

40

【 0 2 3 0 】

なお、この例では、制御装置 1 1 0 が蓄電装置 1 0 3 内に格納される例を説明したが、スマートメータ 1 0 7 内に格納されてもよいし、単独で構成されていてもよい。さらに、蓄電システム 1 0 0 は、集合住宅における複数の家庭を対象として用いられてもよいし、複数の戸建て住宅を対象として用いられてもよい。

【 0 2 3 1 】

(7 - 2) 応用例としての車両における蓄電システム

本技術を車両用の蓄電システムに適用した例について、図 1 7 を参照して説明する。図 1 7 に、本技術が適用されるシリーズハイブリッドシステムを採用するハイブリッド車両の構成の一例を概略的に示す。シリーズハイブリッドシステムはエンジンで動かす発電機で発電された電力、あるいはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、電力駆

50

動力変換装置で走行する車である。

【0232】

このハイブリッド車両200には、エンジン201、発電機202、電力駆動力変換装置203、駆動輪204a、駆動輪204b、車輪205a、車輪205b、バッテリー208、車両制御装置209、各種センサ210、充電口211が搭載されている。バッテリー208に対して、上述した本技術の非水電解質電池が適用される。

【0233】

ハイブリッド車両200は、電力駆動力変換装置203を動力源として走行する。電力駆動力変換装置203の一例は、モータである。バッテリー208の電力によって電力駆動力変換装置203が作動し、この電力駆動力変換装置203の回転力が駆動輪204a、204bに伝達される。なお、必要な個所に直流-交流(DC-AC)あるいは逆変換(AC-DC変換)を用いることによって、電力駆動力変換装置203が交流モータでも直流モータでも適用可能である。各種センサ210は、車両制御装置209を介してエンジン回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度(スロットル開度)を制御したりする。各種センサ210には、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサ等が含まれる。

10

【0234】

エンジン201の回転力は発電機202に伝えられ、その回転力によって発電機202により生成された電力をバッテリー208に蓄積することが可能である。

【0235】

図示しない制動機構によりハイブリッド車両200が減速すると、その減速時の抵抗力が電力駆動力変換装置203に回転力として加わり、この回転力によって電力駆動力変換装置203により生成された回生電力がバッテリー208に蓄積される。

20

【0236】

バッテリー208は、ハイブリッド車両200の外部の電源に接続されることで、その外部電源から充電口211を入力口として電力供給を受け、受けた電力を蓄積することも可能である。

【0237】

図示しないが、非水電解質電池に関する情報に基いて車両制御に関する情報処理を行う情報処理装置を備えていてもよい。このような情報処理装置としては、例えば、電池の残量に関する情報に基づき、電池残量表示を行う情報処理装置等がある。

30

【0238】

なお、以上は、エンジンで動かす発電機で発電された電力、或いはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、モータで走行するシリーズハイブリッド車を例として説明した。しかしながら、エンジンとモータの出力がいずれも駆動源とし、エンジンのみで走行、モータのみで走行、エンジンとモータ走行という3つの方式を適宜切り替えて使用するパラレルハイブリッド車に対しても本技術は有効に適用可能である。さらに、エンジンを用いず駆動モータのみによる駆動で走行する所謂、電動車両に対しても本技術は有効に適用可能である。

40

【実施例】

【0239】

以下、実施例により、本技術を詳細に説明する。なお、本技術の構成は下記の実施例に限定されるものではない。

【0240】

<実施例1-1> ~ <実施例1-18>、<比較例1-1> ~ <比較例1-3>

実施例1-1 ~ 実施例1-12ならびに比較例1-1 ~ 比較例1-3では、基材の両面に、凹凸形状および算術平均粗さSa等を変えて形成した表面層を設けたセパレータを用いて、電池の特性を評価した。

【0241】

<実施例1-1>

50

[正極の作製]

正極活物質であるコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 91質量%と、導電材であるカーボンブラック6質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3質量%とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を分散媒であるN-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させて正極合剤スラリーとした。この正極合剤スラリーを厚さ12 μm の帯状アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に、正極集電体の一部が露出するようにして塗布した。この後、塗布した正極合剤スラリーの分散媒を蒸発・乾燥させ、ロールプレスにて圧縮成型することにより、正極活物質層を形成した。最後に、正極端子を正極集電体露出部に取り付け、正極を形成した。

【 0 2 4 2 】

10

[負極の作製]

最初に、ガスアトマイズ法でケイ素系材料 SiO_x (コア部) を得たのち、その表面に粉体蒸着法でコア部よりも低結晶性のケイ素系材料 SiO_y (被覆部) を堆積させて負極活物質を得た。コア部では半値幅 = 0.6°、結晶子サイズ = 90 nm、平均粒径 = 4 μm とし、被覆部では平均厚さ = 500 nm、平均被覆率 = 70% とした。

【 0 2 4 3 】

なお、コア部のケイ素系材料 (SiO_x) を形成する場合には、原材料 (ケイ素) の熔融凝固時に酸素導入量を調整して組成 (酸化状態) を制御した。被覆部のケイ素系材料 (SiO_y) を形成する場合には、原材料 (ケイ素) の堆積時に酸素あるいは水素の導入量を調整して組成を制御した。粉体蒸着法では、偏向式電子ビーム蒸着源を用いると共に、

20

【 0 2 4 4 】

負極活物質であるケイ素系材料80質量%と、結着剤であるポリイミドの前駆体であるポリアミック酸溶液20質量% (乾燥質量比) とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を分散媒であるN-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させて負極合剤スラリーとした。なお、ポリアミック酸溶液の溶媒として、NMPおよびN,N-ジメチルアセトアミド (DMAC) を用いた。この負極合剤スラリーを厚さ15 μm の帯状銅箔からなる負極集電体の両面に、負極集電体の一部が露出するようにして塗布した。この後、塗布した負極合剤スラリーの分散媒を蒸発・乾燥させ、ロールプレスにて圧縮成型した後、400の真空雰囲気中で1時間焼成した。これにより、結着剤であるポリイミドを生成し、負極活物質層を形成した。最後に、負極端子を負極集電体露出部に取り付け、負極を得た。

30

【 0 2 4 5 】

[セパレータの作製]

基材として厚さ13 μm のポリエチレン (PE) 多孔質膜を用いた。この基材の両面に、下記の様にして表面層を形成した。まず、無機粒子である平均粒径0.5 μm のアルミナ (Al_2O_3) と、樹脂材料であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) とを質量比で9:1となるように混合し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させて樹脂溶液を作製した。無機粒子の平均粒径Dは、レーザ回折法にて測定した粒子径のメジアン径 (D50) である。

40

【 0 2 4 6 】

続いて、この樹脂溶液を、基材の両面それぞれに、ピラミッド型の凹凸形状となるように樹脂溶液を転写した。続いて、基材に塗布した樹脂溶液に70の熱風をあてて、N-メチル-2-ピロリドンを除去した。これにより、基材の両面に、無機粒子と樹脂材料とからなるピラミッド型の凹凸形状を有する片面厚さ5.5 μm (両面合計11 μm) の表面層がそれぞれ設けられたセパレータを得た。

【 0 2 4 7 】

このとき、セパレータ表面の算術平均粗さSaが1.1 μm となるように樹脂溶液を転写して、凹凸形状を設けた。なお、算術平均粗さSaは、光干渉法を用いた非接触式表面計測システムVertScan (株式会社菱化システム製) を用いて表面形状を測定する

50

ことにより算出した。測定領域は、 $469.84 \mu\text{m} \times 353.06 \mu\text{m}$ の範囲とした。

【0248】

また、表面層の圧縮率が0.4であった。圧縮率は、基材と分離した表面層に対して、 $3.57 \text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時の表面層の厚さをA、 $4000 \text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時の表面層の潰れ量をBとし、 B/A から算出した。

【0249】

圧縮率は、次のようにして算出した。まず、測定する表面層上に、円柱状で接触面積 0.25cm^2 の超剛性ペレットを乗せた。続いて、圧縮試験機にて、 $0.1 \text{mm}/\text{min}$ の速度で表面層を圧縮し、 $3.57 \text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時の表面層厚みを得た。続いて、同様にして $4000 \text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時の表面層の厚みを測定し、 $3.57 \text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時の表面層厚みと $4000 \text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時の表面層の厚みとの差分から、 $4000 \text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時の潰れ量を得た。

10

【0250】

このような潰れ量の測定を、表面層の枚数を5枚、10枚、15枚、20枚と変化させた場合についても行った。このようにして得たデータを、横軸に表面層の枚数、縦軸に $4000 \text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時の潰れ量としてプロットした。そして、プロットされたデータについて最小二乗法により直線近似を行い、直線の傾きを算出し、このときの傾きを1枚あたりの潰れ量とした。

【0251】

また、無機粒子の平均粒径Dに対する表面層の膜厚（両面合計の厚さ）Tの比である T/D は、2.2であった。このとき、表面層は凹凸形状を有し、均一な膜厚を有していない。表面層の膜厚（両面合計の厚さ）Tは、直径6mmの円形平面圧子を用いて、表面層に1Nの荷重をかけた際の厚みとした。

20

【0252】

[非水電解液の調整]

炭酸エチレン（EC）と炭酸ビニレン（VC）と炭酸ジエチル（DEC）とを、質量比30：10：60で混合した非水溶媒に対して、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を $1 \text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度で溶解させることにより、非水電解液を調製した。

【0253】

[円筒型電池の組み立て]

正極および負極と、凹凸形状を有する表面層が両面に形成された、セパレータとを、正極、セパレータ、負極、セパレータの順に積層し、長手方向に多数回巻回させた後、巻き終わり部分を粘着テープで固定することにより巻回電極体を形成した。次に、正極端子を電池蓋と接合された安全弁に接合すると共に、負極リードを負極缶に接続した。巻回電極体を一对の絶縁板で挟んで電池缶の内部に収納した後、巻回電極体の中心にセンターピンを挿入した。

30

【0254】

続いて、円筒型の電池缶の内部に絶縁板の上から非水電解液を注液した。最後に、電池缶の開放部に、安全弁、ディスクホルダ、遮断ディスクからなる安全弁機構、PTC素子ならびに電池蓋を、絶縁封口ガasketを介してかしめることにより密閉した。これにより、電池形状が直径18mm、高さ65mm（ICR18650サイズ）、電池容量が3500mAhである、図9に示す円筒型電池を作製した。

40

【0255】

<実施例1-2>

セパレータの表面の凹凸形状を、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が $1.1 \mu\text{m}$ であり、セパレータの短手方向（TD方向）に伸びる畝状とした以外は、実施例1-1と同様にして円筒型電池を作製した。実施例1-2では、表面層の圧縮率が0.4であった。

【0256】

実施例1-2のセパレータは、次の様にして形成した。実施例1-1と同様の樹脂溶液

50

を、基材の両面それぞれに、同じ厚みかつ均一に塗布した。続いて、樹脂溶液に、ピッチが0.5mmの櫛状のスキージをあて、セパレータの短手方向(TD方向)に伸びる畝状の凹凸を形成した。最後に、基材表面の樹脂溶液に対して70℃の熱風をあてて、N-メチル-2-ピロリドンを除去し、基材の両面に、無機粒子と樹脂材料とからなる畝状の凹凸形状を有する表面層が設けられたセパレータを得た。なお、セパレータの基材は、その長手方向に延伸されて形成されたものであり、長手方向(巻回方向)がMD方向、短手方向がTD方向である。

【0257】

<実施例1-3>

セパレータの表面の凹凸形状を、セパレータ表面の算術平均粗さSaが1.2μmである、セパレータの長手方向(MD方向)に伸びる畝状とした以外は、実施例1-1と同様にして円筒型電池を作製した。実施例1-3では、表面層の圧縮率が0.4であった。

10

【0258】

実施例1-3のセパレータは、ピッチが0.5mmの櫛状のスキージをあて、セパレータの長手方向(MD方向)に伸びる畝状の凹凸を形成した以外は、実施例1-2と同様の方法により畝状の凹凸形状を有する表面層が設けられたセパレータを得た。

【0259】

<実施例1-4>

畝状の凹凸形状を有する表面層を形成する際に、セパレータ表面の算術平均粗さSaが1.5μmとなるようにスキージを当てる力を調整した以外は、実施例1-3と同様にして円筒型電池を作製した。実施例1-4では、表面層の圧縮率が0.5であった。

20

【0260】

<実施例1-5>

畝状の凹凸形状を有する表面層を形成する際に、セパレータ表面の算術平均粗さSaが1.8μmとなるようにスキージを当てる力を調整した以外は、実施例1-3と同様にして円筒型電池を作製した。実施例1-5では、表面層の圧縮率が0.7であった。

【0261】

<実施例1-6>

セパレータの表面の凹凸形状を、セパレータ表面の算術平均粗さSaが1.1μmであるクレーター状とした以外は、実施例1-1と同様にして円筒型電池を作製した。実施例1-6では、表面層の圧縮率が0.4であった。

30

【0262】

実施例1-6のセパレータは、次の様にして形成した。実施例1-1と同様にして、基材の両面に樹脂溶液を塗布した。続いて、樹脂溶液に、2流体ノズルから噴出させた水滴を衝突させ、クレーター状の凹みを形成した。最後に、基材表面の樹脂溶液に対して70℃の熱風をあてて、N-メチル-2-ピロリドンを除去し、基材の両面に、無機粒子と樹脂材料とからなるクレーター状の凹凸形状を有する表面層が設けられたセパレータを得た。図18Aに、実施例1-6のセパレータ表面におけるSEM像を、図18Bに、光干渉法を用いた非接触式表面計測システムVertScan(株式会社菱化システム製)により測定したセパレータ表面の凹凸形状を示す(図18Bをカラーで示した図18を本件出願の物件提出書で提出している)。クレーター状の凹みのサイズは、10~500μmであり、クレーター状の凹みの間隔は、1mm以下であった。クレーターの輪郭を形成する複数の凸部の底部の幅はそれぞれ1~10μmであり、凸部の高さはそれぞれ5~15μmであり、凸部のアスペクト比(高さ/底部の幅)はそれぞれ0.5~1.5であった。

40

【0263】

<実施例1-7>

クレーター状の凹凸形状を有する表面層を形成する際に、セパレータ表面の算術平均粗さSaが1.5μmとなるように2流体ノズルから水滴を噴出させる力を調整した以外は、実施例1-6と同様にして円筒型電池を作製した。実施例1-7では、表面層の圧縮率が0.6であった。

50

【0264】

<実施例1-8>

クレーター状の凹凸形状を有する表面層を形成する際に、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が $1.8\mu\text{m}$ となるように2流体ノズルから水滴を噴出させる力を調整した以外は、実施例1-6と同様にして円筒型電池を作製した。実施例1-7では、表面層の圧縮率が0.6であった。

【0265】

<実施例1-9>

表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにシリカ(SiO_2)を用い、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が $1.1\mu\text{m}$ となるようにスキージを当てる力を調整した以外は、実施例1-3と同様にして円筒型電池を作製した。実施例1-9では、表面層の圧縮率が0.4であった。

10

【0266】

<実施例1-10>

表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにシリカ(SiO_2)を用い、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が $1.4\mu\text{m}$ となるようにスキージを当てる力を調整した以外は、実施例1-3と同様にして円筒型電池を作製した。実施例1-3では、表面層の圧縮率が0.5であった。

【0267】

<実施例1-11>

表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにシリカ(SiO_2)を用い、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が $1.8\mu\text{m}$ となるようにスキージを当てる力を調整した以外は、実施例1-3と同様にして円筒型電池を作製した。実施例1-3では、表面層の圧縮率が0.6であった。

20

【0268】

<実施例1-12>

基材として、ポリエチレン(PE)多孔質膜の代わりにポリエチレンテレフタレート(PET)繊維からなる不織布を用いた以外は実施例1-4と同様にして円筒型電池を作製した。実施例1-3では、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が $1.5\mu\text{m}$ であり、表面層の圧縮率が0.6であった。

30

【0269】

<実施例1-13>

表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにベーマイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を用い、クレーター状の凹凸形状を有する表面層を形成した。以上のこと以外は、実施例1-6と同様にして、セパレータを作製した。実施例1-13では、表面層の圧縮率が0.4であった。

【0270】

<実施例1-14>

表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにベーマイトを用い、クレーター状の凹凸形状を有する表面層を形成した。クレーター状の凹凸形状を有する表面層を形成する際に、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が $1.6\mu\text{m}$ となるように2流体ノズルから水滴を噴出させる力を調整した。以上のこと以外は、実施例1-6と同様にして、セパレータを作製した。実施例1-14では、表面層の圧縮率が0.5であった。

40

【0271】

<実施例1-15>

表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにベーマイトを用い、クレーター状の凹凸形状を有する表面層を形成した。クレーター状の凹凸形状を有する表面層を形成する際に、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が $1.8\mu\text{m}$ となるように2流体ノズルから水滴を噴出させる力を調整した。以上のこと以外は、実施例1-6と同様にして、セパレータを作製した。実施例1-15では、表面層の圧縮率が0.7であった。

50

【0272】

<実施例1-16>

表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにベーマイトを用い、畝状(MD方向)の凹凸形状を有する表面層を形成した。以上のこと以外は、実施例1-3と同様にして、セパレータを作製した。

【0273】

<実施例1-17>

表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにベーマイトを用い、畝状(MD方向)の凹凸形状を有する表面層を形成した。セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が $1.4\mu\text{m}$ となるようにスキージを当てる力を調整した。以上のこと以外は、実施例1-3と同様にして、セパレータを作製した。

10

【0274】

<実施例1-18>

表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにベーマイトを用い、畝状(MD方向)の凹凸形状を有する表面層を形成した。セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が $1.7\mu\text{m}$ となるようにスキージを当てる力を調整した。以上のこと以外は、実施例1-3と同様にして、セパレータを作製した。

【0275】

<比較例1-1>

スキージによって、表面層に畝状の凹凸を形成しない以外は実施例1-2と同様にして、セパレータ表面が均一面である円筒型電池を作製した。実施例1-3では、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が $0.4\mu\text{m}$ であり、表面層の圧縮率が0.1であった。図19Aに、比較例1-1のセパレータ表面におけるSEM像を、図19Bに、光干渉法を用いた非接触式表面計測システムVertScan(株式会社菱化システム製)により測定したセパレータ表面の凹凸形状を示す(図19Bをカラーで示した図19を本件出願の物件提出書で提出している)。

20

【0276】

<比較例1-2>

セパレータの長手方向(MD方向)に伸びる畝状の凹凸形状を有する表面層を形成する際に、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が $0.8\mu\text{m}$ となるようにスキージを当てる力を調整した以外は、実施例1-3と同様にして円筒型電池を作製した。比較例1-2では、表面層の圧縮率は0.2であった。

30

【0277】

<比較例1-3>

セパレータの長手方向(MD方向)に伸びる畝状の凹凸形状を有する表面層を形成する際に、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が $4.1\mu\text{m}$ となるようにスキージを当てる力を調整した以外は、実施例1-3と同様にして円筒型電池を作製した。比較例1-3では、表面層の圧縮率は0.2であった。

【0278】

[電池の評価]

40

(a) 箔切れの確認

各実施例および各比較例の円筒型電池を、23 雰囲気中、0.5Cの充電電流で電池電圧が4.2Vとなるまで定電流充電を行った後、電池電圧4.2Vにて定電圧充電を行い、充電電流が50mAとなった時点で充電を終了した。この後、円筒型電池を解体して、電極の切れの有無を目視で確認した。

【0279】

(b) サイクル特性の確認

各実施例および各比較例の円筒型電池を、23 雰囲気中、0.5Cの充電電流で電池電圧が4.2Vとなるまで定電流充電を行った後、電池電圧4.2Vにて定電圧充電を行い、充電電流が50mAとなった時点で充電を終了した。この後、0.5Cの放電電流で

50

電池電圧が 2.5 V となるまで定電流放電した際の放電容量を初回放電容量とした。

【0280】

続いて、上述の充放電条件での充放電サイクルを 200 サイクル行い、200 サイクル目の放電容量を測定した。下記の式から、200 サイクル後の容量維持率を算出した。

$$\text{容量維持率} [\%] = (\text{200 サイクル目の放電容量} / \text{初回放電容量}) \times 100$$

【0281】

(c) 凹凸形状の相違による箔切れレベル評価

実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 8 および実施例 1 - 13 ~ 実施例 1 - 18 の円筒型電池を、23 雰囲気中、0.5 C の充電電流で電池電圧が 4.2 V となるまで定電流充電を行った後、電池電圧 4.2 V にて定電圧充電を行い、充電電流が 50 mA となった時点で充電を終了した。この後、円筒型電池を解体して、電極箔の状態を目視により確認し、下記の評価基準に基づき、評価した。

：箔へのダメージがほとんど見られない。

：亀裂等も確認でいないが、箔の変形が見られた。

：一部に亀裂等のダメージがあるものが見られた。

【0282】

以下の表 1 に、評価結果を示す。

【0283】

表1から分かるように、無機粒子と樹脂材料とからなり、算術平均粗さ S_a が $1.0\mu\text{m}$ 以上の表面凹凸形状を有する表面層を備えるセパレータを用いた各実施例は、初回充電による電極の切れがなく、また、200サイクル後の容量維持率が88%~92%と非常に高いサイクル特性を示した。

【0285】

これに対して、基材の両面に平坦な表面層を備えるセパレータを用いた比較例1-1は、初回充電により電極に切れが発生した。また、凹凸形状を有するものの、その表面における算術平均粗さ S_a が $1.0\mu\text{m}$ 未満である表面層を備えるセパレータを用いた比較例1-2では、畝状の凹凸形状は認められるものの、凹凸が浅く圧縮製が不十分で、初回充電により電極に切れが発生した。さらに、凹凸形状を有するものの、その表面における算術平均粗さ S_a が $4.0\mu\text{m}$ を超える表面層を備えるセパレータを用いた比較例1-3では、算術平均粗さ S_a が大きすぎるため、凸部の構造が弱く、巻回時に表面層の凸部が潰れてしまった。また、圧縮率の測定時において、初期加重 $3.57\text{N}/\text{cm}^2$ での潰れが大きく(すなわち、 $3.57\text{N}/\text{cm}^2$ 荷重時の表面層の厚さ A が小さく)、圧縮測定値としては0.3であった。また、クレーター状の表面層であっても、クレーター状の凹みの大きさが $5\mu\text{m}$ 以下の場合、電極活物質が膨張する粒塊サイズと比較して空隙サイズが小さすぎるため十分に膨張を吸収することができなくなる傾向がみられた。また、クレーター状の凹みの間隔が、 5mm 以上の場合、クレーター状の凸部間で電極自体のたわみが発生するため、膨張を吸収する空隙が著しく少なくなり、膨張吸収効果が低減する傾向がみられた。

【0286】

したがって、表面の算術平均粗さ S_a が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下である表面層を備えるセパレータを用いることが好ましいことが分かった。

【0287】

また、(c)凹凸形状の相違による箔切れレベル評価によれば、凹凸形状がクレーター状以外のものでは、 S_a 値が小さい場合に、箔に亀裂等のダメージが確認された。また、亀裂等に至らなくとも、箔伸び等の箔の変形が確認されたものもあった。一方、凹凸形状がクレーター状のものでは、箔に亀裂等のダメージも箔の変形も確認されなかった。以上から、クレーター状のものは、空隙量が大きく、空隙サイズと活物質の膨張スケールとのマッチングが良く、他の形状と比較してより箔へのダメージが小さいことがわかった。

【0288】

<実施例2-1>~<実施例2-4>、<比較例2-1>

実施例2-1~実施例2-4ならびに比較例2-1では、無機粒子の粒子径を変えて形成した表面層を設けたセパレータを用いて、電池の特性を評価した。

【0289】

<実施例2-1>

アルミナの粒子径を $2.2\mu\text{m}$ (平均粒径 D に対する表面層の膜厚 T の比である T/D が5)とした以外は実施例1-3と同様にして円筒型電池を作製した。実施例2-1では、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が1.1であり、表面層の圧縮率が0.4であった。

【0290】

<実施例2-2>

実施例1-3と同様に、アルミナの粒子径を $0.5\mu\text{m}$ (平均粒径 D に対する表面層の膜厚 T の比である T/D が2.2)として円筒型電池を作製した。実施例2-2では、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が1.2であり、表面層の圧縮率が0.4であった。

【0291】

<実施例2-3>

アルミナの粒子径を 39.3nm (平均粒径 D に対する表面層の膜厚 T の比である T/D が2.80)とした以外は実施例1-3と同様にして円筒型電池を作製した。実施例2-1では、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が1.4であり、表面層の圧縮率が0.5で

あった。

【0292】

<実施例2-4>

アルミナの粒子径を15.7nm(平均粒径Dに対する表面層の膜厚Tの比であるT/Dが700)とした以外は実施例1-3と同様にして円筒型電池を作製した。実施例2-1では、セパレータ表面の算術平均粗さSaが1.6であり、表面層の圧縮率が0.6であった。

【0293】

<比較例2-1>

アルミナの粒子径を2.4μm(平均粒径Dに対する表面層の膜厚Tの比であるT/Dが4.6)とした以外は実施例1-3と同様にして円筒型電池を作製した。実施例2-1では、セパレータ表面の算術平均粗さSaが1.6であり、表面層の圧縮率が0.6であった。

10

【0294】

[電池の評価]

(a)箔切れの確認

(b)サイクル特性の確認

実施例1-1と同様にして、初回充電後の電極の切れと、200サイクル後の容量維持率とを確認した。

【0295】

以下の表2に、評価結果を示す。

20

【0296】

【表 2】

	基材		表面層							箱切れ	容量維持率 [%]	
	材料	厚さ [μm]	樹脂材料	無機粒子	無機粒子径 [nm]	厚さ [μm]	凹凸形状	算術平均粗さSa [μm]	圧縮率 B/A			膜厚/ 無機粒子径
実施例2-1	PE多孔質膜	13	PVdF	アルミナ	2200	11	畝状(MD方向)	1.1	0.4	5	なし	90
実施例2-2					500			1.2	0.4	22	なし	90
実施例2-3					39.3			1.4	0.5	280	なし	89
実施例2-4					15.7			1.6	0.6	700	なし	91
比較例2-1	PE多孔質膜	13	PVdF	アルミナ	2400	11	畝状(MD方向)	1.1	0.3	4.6	あり	70

10

20

30

40

表 2 から分かるように、無機粒子の粒径に対する表面層の膜厚が 5 倍以上となった各実施例では、初回充電後の箔切れがなく、また、高い容量維持率を得ることができた。これに対して、無機粒子の粒径に対する表面層の膜厚が 5 倍未満となった比較例 2 - 1 では、初回充電後に箔切れが生じてしまった。

【 0 2 9 8 】

比較例 2 - 1 の圧縮率 B / A は 0 . 3 であり、無機粒子の粒子径が大きいことで、表面層が潰れにくくなっていることが分かる。このため、負極の膨張時に電極に引張応力がかかり、電極切れが発生したと考えられる。

【 0 2 9 9 】

したがって、無機粒子の粒径に対して表面層の膜厚が 5 倍以上である表面層を備えるセパレータを用いることが好ましいことが分かった。

10

【 0 3 0 0 】

< 実施例 3 - 1 > ~ < 実施例 3 - 3 >、< 比較例 3 - 1 > ~ < 比較例 3 - 3 >

実施例 3 - 1 ~ < 実施例 3 - 3 ならびに比較例 3 - 1 ~ 比較例 3 - 3 では、鏡面層を構成する樹脂材料を変えて形成した表面層を設けたセパレータを用いて、電池の特性を評価した。

【 0 3 0 1 】

< 実施例 3 - 1 >

実施例 1 - 3 と同様に、表面層を構成する樹脂材料をポリフッ化ビニリデン (P V d F) としたセパレータを用いて円筒型電池を作製した。実施例 3 - 1 では、セパレータ表面の算術平均粗さ $S a$ が 1 . 2 であり、表面層の圧縮率が 0 . 4 であった。

20

【 0 3 0 2 】

< 実施例 3 - 2 >

表面層を構成する樹脂材料を全芳香族ポリアミド (アラミド) としたセパレータを用いた以外は実施例 1 - 3 と同様にして円筒型電池を作製した。実施例 3 - 2 では、セパレータ表面の算術平均粗さ $S a$ が 1 . 5 であり、表面層の圧縮率が 0 . 6 であった。

【 0 3 0 3 】

< 実施例 3 - 3 >

表面層を構成する樹脂材料をポリアミドイミド (P A I) としたセパレータを用いた以外は実施例 1 - 3 と同様にして円筒型電池を作製した。実施例 3 - 3 では、セパレータ表面の算術平均粗さ $S a$ が 1 . 5 であり、表面層の圧縮率が 0 . 5 であった。

30

【 0 3 0 4 】

< 比較例 3 - 1 >

比較例 1 - 1 と同様に、表面層を構成する樹脂材料をポリフッ化ビニリデン (P V d F) とし、表面層に凹凸形状を設けないようにしたセパレータを用いて円筒型電池を作製した。実施例 3 - 1 では、セパレータ表面の算術平均粗さ $S a$ が 0 . 4 であり、表面層の圧縮率が 0 . 1 であった。

【 0 3 0 5 】

< 比較例 3 - 2 >

表面層を構成する樹脂材料を全芳香族ポリアミド (アラミド) とし、表面層に凹凸形状を設けないようにしたセパレータを用いた以外は実施例 1 - 3 と同様にして円筒型電池を作製した。実施例 3 - 2 では、セパレータ表面の算術平均粗さ $S a$ が 0 . 4 であり、表面層の圧縮率が 0 . 1 であった。

40

【 0 3 0 6 】

< 比較例 3 - 3 >

表面層を構成する樹脂材料をポリアミドイミド (P A I) とし、表面層に凹凸形状を設けないようにしたセパレータを用いた以外は実施例 1 - 3 と同様にして円筒型電池を作製した。実施例 3 - 3 では、セパレータ表面の算術平均粗さ $S a$ が 0 . 3 であり、表面層の圧縮率が 0 . 1 であった。

【 0 3 0 7 】

50

[電池の評価]

(a) 箔切れの確認

(b) サイクル特性の確認

実施例 1 - 1 と同様にして、初回充電後の電極の切れと、200 サイクル後の容量維持率とを確認した。

【 0 3 0 8 】

以下の表 3 に、評価結果を示す。

【 0 3 0 9 】

【表 3】

	基材		表面層							箔切れ	容量維持率 [%]	
	材料	厚さ [μm]	樹脂材料	無機粒子	無機粒子径 [μm]	厚さ [μm]	凹凸形状	算術平均粗さSa [μm]	圧縮率 B/A			膜厚/ 無機粒子径
実施例3-1	PE多孔質膜	13	PVdF	アルミナ	0.5	11	畝状(MD方向)	1.2	0.4	22	なし	90
実施例3-2			アラミド					1.5	0.6		なし	89
実施例3-3			PAI					1.5	0.5		なし	88
比較例3-1	PE多孔質膜	13	PVdF	アルミナ	0.5	11	なし(均一面)	0.4	0.1	22	あり	-
比較例3-2			アラミド					0.4	0.1		あり	-
比較例3-3			PAI					0.3	0.1		あり	-

10

20

30

40

表3から分かるように、樹脂材料としては、ポリフッ化ビニリデンの他、アラミド、ポリアミドイミドを用いても、同様の効果を得ることができた。一方、各比較例のように、表面層に凹凸形状を設けない場合には、これら樹脂材料のうちのいずれかを用いた場合であっても、圧縮率 B/A が 0.1 と小さくなり、電極の切れを抑制することができなかった。

【0311】

<実施例4-1> ~ <実施例4-6>、<比較例4-1>

実施例4-1 ~ 実施例4-6ならびに比較例4-1では、セパレータの負極対向側に設けた表面層にのみ凹凸形状を持たせたセパレータを用いて、電池の特性を評価した。

【0312】

<実施例4-1>

正極対向側に設けた表面層を凹凸形状を有しない均一面とした。正極対向側のセパレータの表面の算術平均粗さ S_a は 0.3 であった。また、セパレータの負極対向側に設けた表面層にのみ、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が 1.1 である、セパレータの長手方向 (MD 方向) に伸びる畝状の凹凸を設けた。これ以外は実施例1-3と同様にして円筒型電池を作製した。実施例4-1では、表面層の圧縮率が 0.5 であった。

【0313】

なお、セパレータの負極対向側に設けた表面層にのみ凹凸を設けた実施例4-1では、圧縮率を、 3.57 N/cm^2 荷重時における負極対向側に設けた凹凸形状を有する表面層の厚さを A 、 4000 N/cm^2 荷重時における負極対向側に設けた凹凸形状を有する表面層の潰れ量を B とし、 B/A から算出した。すなわち、圧縮率を以下のようにして算出した。

圧縮率 = (負極対向側に設けた表面層の 4000 N/cm^2 荷重時の厚み / 負極対向側に設けた表面層の 3.57 N/cm^2 荷重時の厚み)

【0314】

ここで、負極対向側に設けた凹凸形状を有する表面層の厚みは、セパレータの総厚みから、正極対向側に設けた凹凸形状を有しない表面層の厚みと、基材の厚みとを引くことにより算出した。具体的には、一方の面に凹凸形状を有する表面層を形成し、他方の面に厚みが均一な表面層を形成したセパレータから、セロハンテープを用いて厚みが均一な表面層を剥離し、その剥離した塗膜の厚みを測定して正極対向側に設けた凹凸形状を有しない表面層の厚みとした。

【0315】

<実施例4-2>

畝状の凹凸形状を有する負極対向側の表面層を形成する際に、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が 1.5 となるようにスキージを当てる力を調整した以外は、実施例4-1と同様にして円筒型電池を作製した。実施例4-2では、表面層の圧縮率が 0.6 であった。

【0316】

<実施例4-3>

畝状の凹凸形状を有する負極対向側の表面層を形成する際に、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が 1.8 となるようにスキージを当てる力を調整した以外は、実施例4-1と同様にして円筒型電池を作製した。実施例4-3では、表面層の圧縮率が 0.7 であった。

【0317】

<実施例4-4> ~ <実施例4-6>

無機粒子をシリカとした以外は実施例4-1 ~ 実施例4-3のそれぞれと同様にして実施例4-4 ~ 実施例4-6の円筒型電池を作製した。実施例4-4 ~ 実施例4-6では、表面層の圧縮率がそれぞれ 0.5、0.6、0.7 であった。

【0318】

<比較例4-1>

セパレータの正極側対向面および負極対向側面に設けた表面層の双方を、凹凸形状を有しない均一面とした以外は実施例 4 - 1 と同様にして円筒型電池を作製した。比較例 4 - 1 では、表面層の圧縮率が 0 . 1 であった。

【 0 3 1 9 】

[電池の評価]

(a) 箔切れの確認

充電上限電圧を 4 . 4 V とした以外は実施例 1 - 1 と同様にして、初回充電後の電極の切れを確認した。なお、充電上限電圧を高くすると、満充電時の正極電位が高くなり、正極近傍が酸化環境に晒される。このため、正極と密着するセパレータも酸化環境に晒されて劣化しやすくなる。

【 0 3 2 0 】

以下の表 4 に、評価結果を示す。

【 0 3 2 1 】

【表4】

正極側凹凸形状:なし(均一面)

	基材		表面層										箔切れ
	材料	厚さ [μm]	樹脂材料	無機粒子	無機粒子径 [μm]	厚さ [μm]	負極側凹凸形状	算術平均粗さSa [μm]		圧縮率 B/A	膜厚/ 無機粒子径		
								正極側面	負極側面				
実施例4-1	PE多孔質膜	13	PVdF	アルミナ	0.5	11	畝状(MD方向)	0.3	1.1	0.5	22	なし	
実施例4-2								0.3	1.5	0.6		なし	
実施例4-3								0.3	1.8	0.7		なし	
実施例4-4								0.3	1.1	0.5		なし	
実施例4-5								0.3	1.5	0.6		なし	
実施例4-6								0.3	1.8	0.7		なし	
比較例4-1	PE多孔質膜	13	PVdF	アルミナ	0.5	11	なし(均一面)	0.3	0.3	0.1	22	あり	

表4から分かるように、充電上限電圧を4.4Vと高くした場合であっても、負極対向側面の表面層のみに凹凸形状を設けたセパレータを用いることにより、電極の切れを抑制できることが確認された。一方、各比較例のように、表面層に凹凸形状を設けない場合には、電極の切れを抑制することができなかった。

【0323】

<実施例5-1> ~ <実施例5-6>、<比較例5-1>

実施例5-1 ~ 実施例5-6ならびに比較例5-1では、セパレータの正極対向側に設けた表面層のみに凹凸形状を持たせたセパレータを用いて、電池の特性を評価した。

【0324】

<実施例5-1>

負極対向側に設けた表面層を凹凸形状を有しない均一面とした。負極対向側のセパレータの表面の算術平均粗さ S_a は0.3であった。また、セパレータの正極対向側に設けた表面層のみに、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が1.1である、セパレータの長手方向(MD方向)に伸びる畝状を設けた。これ以外は実施例1-3と同様にして円筒型電池を作製した。実施例5-1では、負極対向側の表面層の圧縮率が0.5であった。

【0325】

なお、セパレータの正極対向側に設けた表面層のみに凹凸を設けた実施例5-1では、圧縮率を、 3.57 N/cm^2 荷重時における正極対向側に設けた凹凸形状を有する表面層の厚さをA、 4000 N/cm^2 荷重時における正極対向側に設けた凹凸形状を有する表面層の潰れ量をBとし、 B/A から算出した。すなわち、圧縮率を以下のようにして算出した。

圧縮率 = (正極対向側に設けた表面層の 4000 N/cm^2 荷重時の厚み / 正極対向側に設けた表面層の 3.57 N/cm^2 荷重時の厚み)

【0326】

ここで、正極対向側に設けた凹凸形状を有する表面層の厚みは、セパレータの総厚みから、負極対向側に設けた凹凸形状を有しない表面層の厚みと、基材の厚みとを引くことにより算出した。具体的には、実施例4-1と同様の方法により、正極対向側に設けた凹凸形状を有する表面層の厚みを算出した。

【0327】

<実施例5-2>

畝状の凹凸形状を有する正極対向側の表面層を形成する際に、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が1.5となるようにスキージを当てる力を調整した以外は、実施例5-1と同様にして円筒型電池を作製した。実施例5-2では、負極対向側の表面層の圧縮率が0.6であった。

【0328】

<実施例5-3>

畝状の凹凸形状を有する正極対向側の表面層を形成する際に、セパレータ表面の算術平均粗さ S_a が1.8となるようにスキージを当てる力を調整した以外は、実施例5-1と同様にして円筒型電池を作製した。実施例5-3では、負極対向側の表面層の圧縮率が0.7であった。

【0329】

<実施例5-4> ~ <実施例5-6>

無機粒子をシリカとした以外は実施例5-1 ~ 実施例5-3のそれぞれと同様にして実施例5-4 ~ 実施例5-6の円筒型電池を作製した。実施例5-4 ~ 実施例5-6では、負極対向側の表面層の圧縮率がそれぞれ0.5、0.6、0.7であった。

【0330】

<比較例5-1>

セパレータの正極側対向面および負極対向側に設けた表面層の双方を、凹凸形状を有しない均一面とした以外は実施例5-1と同様にして円筒型電池を作製した。比較例5-

10

20

30

40

50

1では、負極対向側面の表面層の圧縮率が0.1であった。

【0331】

[電池の評価]

(a)箔切れの確認

実施例1-1と同様にして、初回充電後の電極の切れを確認した。

【0332】

以下の表5に、評価結果を示す。

【0333】

【表5】

負極側凹凸形状:なし(均一面)

	基材		表面層										箔切れ
	材料	厚さ [μm]	樹脂材料	無機粒子	無機粒子径 [μm]	厚さ [μm]	正極側凹凸形状	算術平均粗さSa [μm]		圧縮率 B/A	膜厚/ 無機粒子径		
								正極側面	負極側面				
実施例5-1	PE多孔質膜	13	PVdF	アルミナ	0.5	11	畝状(MD方向)	1.1	0.3	0.5	22	なし	
実施例5-2								1.5	0.3	0.6		なし	
実施例5-3								1.8	0.3	0.7		なし	
実施例5-4								1.1	0.3	0.5		なし	
実施例5-5								1.5	0.3	0.6		なし	
実施例5-6								1.8	0.3	0.7		なし	
比較例5-1	PE多孔質膜	13	PVdF	アルミナ	0.5	11	なし(均一面)	0.3	0.3	0.1	22	あり	

表5から分かるように、正極対向側面の表面層のみに凹凸形状を設けたセパレータを用いた場合であっても、電極の切れを抑制できることが確認できた。一方、各比較例のように、表面層に凹凸形状を設けない場合には、電極の切れを抑制することができなかった。

【0335】

<参考例6-1>

以下のようにして、セパレータを作製した。

【0336】

(樹脂溶液の調製)

まず、無機粒子としてアルミナ(Al_2O_3)粒子と、樹脂材料であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを体積比で82:18となるように混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させてスラリー状の樹脂溶液を調製した。

10

【0337】

(表面層の形成)

次に、調製した樹脂溶液を、ポリオレフィンセパレータ基材上に、面積密度 0.94 (mg/cm^2)で塗布したのち、塗布した樹脂溶液層に対して水滴を噴霧することにより、凹凸形状を有する塗布層を形成した。なお、このとき噴霧条件を調整することにより、面積比 $S_2/S_1 = 0.45$ となるようにコントロールした。次に、塗布層が形成されたセパレータを水に通し、乾燥路を経ることで水分を除いた。以上により、熱伝導率 $k_0: 18.1$ ($W/m \cdot K$)、熱伝導率 $k_p: 23.4$ ($W/m \cdot K$)、単位面積当たりの熱容量 $Q_s: 0.80$ ($mJ/cm^2 \cdot K$)、面積比 $S_2/S_1 = 0.45$ の表面層を形成したセパレータを作製した。

20

【0338】

なお、単位面積当たりの熱容量 Q_s 、圧力による負荷がないときの表面層の熱伝導率 k_0 、 $4000N/cm^2$ の負荷があるときの表面層の熱伝導率 k_p 、面積比 S_2/S_1 は、以下のように求めた。

【0339】

(単位面積当たりの熱容量 Q_s)

単位面積当たりの熱容量 Q_s ($0.80mJ/cm^2 \cdot K$) = {アルミナ粒子の比熱($0.8kJ/kg \cdot K$) × 塗布層の面積密度($0.94mg/cm^2$) × アルミナ粒子の質量分率} + {バインダ(PVdF)の比熱($1.4kJ/kg \cdot K$) × 塗布層の面積密度($0.94mg/cm^2$) × バインダの質量分率}

30

アルミナ粒子の質量分率 = {アルミナ粒子の体積比(0.82) × アルミナ粒子の密度($4.0g/cm^3$)} / {アルミナ粒子の体積比(0.82) × アルミナ粒子の密度($4.0g/cm^3$) + (バインダ(PVdF)の体積比(0.18) × バインダ(PVdF)の密度($1.8g/cm^3$))}

バインダの質量分率 = {バインダ(PVdF)の体積比(0.18) × バインダ(PVdF)の密度($1.8g/cm^3$)} / {アルミナ粒子の体積比(0.82) × アルミナ粒子の密度($4.0g/cm^3$) + (バインダ(PVdF)の体積比(0.18) × バインダ(PVdF)の密度($1.8g/cm^3$))}

40

【0340】

(熱伝導率 k_0)

熱伝導率 k_0 は、以下の式により求めたものである。

熱伝導率 $k_0 =$ {アルミナ粒子の熱伝導率($29.0W/m \cdot K$) × (アルミナ粒子の体積割合(一次元方向)) + (バインダ(PVdF)の熱伝導率($0.1W/m \cdot K$) × バインダの体積割合(一次元方向))}

アルミナ粒子の体積割合(一次元方向) = $0.82^{1/3} / (0.82^{1/3} + 0.18^{1/3})$

PVdFの体積割合(一次元方向) = $0.18^{1/3} / (0.82^{1/3} + 0.18^{1/3})$

【0341】

(熱伝導率 k_p)

50

4000 N / cm²の負荷があるときの表面層の熱伝導率 k_p は、以下の式により求めたものである。

熱伝導率 k_p = { アルミナ粒子の熱伝導率 (29.0 W / m · K) } × アルミナ粒子の体積割合 (1次元方向) } + { バインダ (P V d F) の熱伝導率 (0.1 W / m · K) × バインダ (P V d F) の体積割合 (1次元方向) }

アルミナ粒子の体積割合 (1次元方向) = 「 0.82^{1/3} / { 0.82^{1/3} + (1 - 圧縮率 (0.60)) × 0.18^{1/3} } 」

バインダ (P V d F) の体積割合 (1次元方向) = 「 (1 - 圧縮率 (0.60)) × 0.18^{1/3} / { 0.82^{1/3} + (1 - 圧縮率 (0.60)) × 0.18^{1/3} } 」

なお、圧縮率は実施例 1 - 1 と同様にして測定した。

10

【 0342 】

(面積比 S₂ / S₁)

三次元測定装置で、4000 N / cm²で圧縮した後のセパレータ表面を観察し、表面から 2 μm の位置の断面の所定領域内の空隙を除いた面積の合計を接触面積 S₂ (cm²) として求めた。また、上記所定領域の面積を表面層の投影面積 S₁ (cm²) として求めた。求めた S₁、S₂ より、面積比 S₂ / S₁ を算出した。

【 0343 】

< 参考例 6 - 2 >

無機粒子として、アルミナ (Al₂O₃) 粒子の代わりに、シリカ (SiO₂) 粒子を用いた。調製した樹脂溶液をポリオレフィンセパレータ基材上に、面積密度 1.05 (mg / cm²) で塗布した。以上のこと以外は、参考例 6 - 1 と同様にして、下記表面層を備えたセパレータを作製した。

20

表面層 熱伝導率 k₀ : 0.9 (W / m · K)、熱伝導率 k_p : 1.1 (W / m · K)、単位面積当たりの熱容量 Q_s : 0.85 (mJ / cm² · K)、面積比 S₂ / S₁ = 0.45

【 0344 】

なお、単位面積当たりの熱容量 Q_s、圧力による負荷がないときの表面層の熱伝導率 k₀、4000 N / cm²の負荷があるときの表面層の熱伝導率 k_p は、以下のよう求めた。

【 0345 】

(単位面積当たりの熱容量 Q_s)

単位面積当たりの熱容量 Q_s (0.85 mJ / cm² · K) = { シリカ粒子の比熱 (0.7 kJ / kg · K) × 塗布層の面積密度 (1.05 mg / cm²) × シリカ粒子の質量分率 } + { バインダ (P V d F) の比熱 (1.4 kJ / kg · K) × 塗布層の面積密度 (1.05 mg / cm²) × バインダの質量分率 }

シリカ粒子の質量分率 = { シリカ粒子の体積比 (0.82) × シリカ粒子の密度 (2.2 g / cm³) } / { シリカ粒子の体積比 (0.82) × シリカ粒子の密度 (2.2 g / cm³) + (バインダ (P V d F) の体積比 (0.18) × バインダ (P V d F) の密度 (1.8 g / cm³) }

バインダの質量分率 = { バインダ (P V d F) の体積比 (0.18) × バインダ (P V d F) の密度 (1.8 g / cm³) } / { シリカ粒子の体積比 (0.82) × シリカ粒子の密度 (2.2 g / cm³) + (バインダ (P V d F) の体積比 (0.18) × バインダ (P V d F) の密度 (1.8 g / cm³) }

40

【 0346 】

(熱伝導率 k₀)

熱伝導率 k₀ は、以下の式により求めたものである。

熱伝導率 k₀ = { シリカ粒子の熱伝導率 (1.4 (W / m · K)) × (シリカ粒子の体積割合 (一次元方向)) + (バインダ (P V d F) の熱伝導率 (0.1 (W / m · K)) × バインダの体積割合 (一次元方向) }

シリカ粒子の体積割合 (一次元方向) = 0.82^{1/3} / (0.82^{1/3} + 0.18^{1/3})

50

P V d F の体積割合 ((次元方向)) = $0.18^{1/3} / (0.82^{1/3} + 0.18^{1/3})$
 【 0 3 4 7 】

(熱伝導率 k_p)

$4000 \text{ N} / \text{cm}^2$ の負荷があるときの表面層の熱伝導率 k_p は、以下の式により求めたものである。

熱伝導率 $k_p = \{ \text{シリカ粒子の熱伝導率} (1.4 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}) \times \text{シリカ粒子の体積割合} (1 \text{ 次元方向}) \} + \{ \text{バインダ} (\text{P V d F}) \text{ の熱伝導率} (0.1 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}) \times \text{バインダ} (\text{P V d F}) \text{ の体積割合} (1 \text{ 次元方向}) \}$

シリカ粒子の体積割合 (1 次元方向) = 「 $0.82^{1/3} / \{ 0.82^{1/3} + (1 - \text{圧縮率} (0.60)) \times 0.18^{1/3} \}$ 」

バインダ (P V d F) の体積割合 (1 次元方向) = 「 $(1 - \text{圧縮率} (0.60)) \times 0.18^{1/3} / \{ 0.82^{1/3} + (1 - \text{圧縮率} (0.60)) \times 0.18^{1/3} \}$ 」

なお、圧縮率は実施例 1 - 1 と同様にして測定した。

【 0 3 4 8 】

< 参考例 6 - 3 >

塗布した樹脂溶液層に対する水滴噴霧の噴霧条件を調整することにより、面積比 $S_2 / S_1 = 0.60$ となるようにコントロールした。以上のこと以外は、参考例 6 - 1 と同様にして、下記表面層を備えたセパレータを作製した。

表面層 熱伝導率 k_0 : $18.1 \text{ (W} / \text{m} \cdot \text{K)}$ 、熱伝導率 k_p : $21.3 \text{ (W} / \text{m} \cdot \text{K)}$ 、単位面積当たりの熱容量 Q_s : $0.80 \text{ (mJ} / \text{cm}^2 \cdot \text{K)}$ 、面積比 $S_2 / S_1 = 0.60$

【 0 3 4 9 】

< 参考例 6 - 4 >

塗布した樹脂溶液層に対する水滴噴霧の噴霧条件を調整することにより、 $S_2 / S_1 = 0.60$ となるようにコントロールした。以上のこと以外は、参考例 6 - 2 と同様にして、下記表面層を備えたセパレータを作製した。

表面層 熱伝導率 k_0 : $0.9 \text{ (W} / \text{m} \cdot \text{K)}$ 、熱伝導率 k_p : $1.1 \text{ (W} / \text{m} \cdot \text{K)}$ 、単位面積当たりの熱容量 Q_s : $0.85 \text{ (mJ} / \text{cm}^2 \cdot \text{K)}$ 、面積比 $S_2 / S_1 = 0.60$

【 0 3 5 0 】

< 参考例 6 - 5 >

調製した樹脂溶液をポリオレフィンセパレータ基材上に、面積密度 $0.70 \text{ (mg} / \text{cm}^2)$ で塗布した。以上のこと以外は、参考例 6 - 1 と同様にして、下記表面層を備えたセパレータを作製した。

表面層 熱伝導率 k_0 : $18.1 \text{ (W} / \text{m} \cdot \text{K)}$ 、熱伝導率 k_p : $23.4 \text{ (W} / \text{m} \cdot \text{K)}$ 、単位面積当たりの熱容量 Q_s : $0.60 \text{ (mJ} / \text{cm}^2 \cdot \text{K)}$ 、面積比 $S_2 / S_1 = 0.45$

【 0 3 5 1 】

< 参考例 6 - 6 >

調製した樹脂溶液をポリオレフィンセパレータ基材上に、面積密度 $0.79 \text{ (mg} / \text{cm}^2)$ で塗布した。以上のこと以外は、参考例 6 - 2 と同様にして、下記表面層を備えたセパレータを作製した。

表面層 熱伝導率 k_0 : $0.9 \text{ (W} / \text{m} \cdot \text{K)}$ 、熱伝導率 k_p : $1.1 \text{ (W} / \text{m} \cdot \text{K)}$ 、単位面積当たりの熱容量 Q_s : $0.64 \text{ (mJ} / \text{cm}^2 \cdot \text{K)}$ 、面積比 $S_2 / S_1 = 0.45$

【 0 3 5 2 】

< 参考例 6 - 7 >

調製した樹脂溶液をポリオレフィンセパレータ基材上に、面積密度 $0.70 \text{ (mg} / \text{cm}^2)$ で塗布した。塗布した樹脂溶液層に対する水滴噴霧の噴霧条件を調整することにより、面積比 $S_2 / S_1 = 0.60$ となるようにコントロールした。以上のこと以外は、参

10

20

30

40

50

考例 6 - 1 と同様にして、下記表面層を備えたセパレータを作製した。

表面層 熱伝導率 k_0 : 18.1 (W/m·K)、熱伝導率 k_p : 21.3 (W/m·K)、単位面積当たりの熱容量 Q_s : 0.60 (mJ/cm²·K)、面積比 $S_2/S_1 = 0.60$

【0353】

<参考例 6 - 8 >

調製した樹脂溶液をポリオレフィンセパレータ基材上に、面積密度 0.79 (mg/cm²) で塗布した。塗布した樹脂溶液層に対する水滴噴霧の噴霧条件を調整することにより、面積比 $S_2/S_1 = 0.60$ となるようにコントロールした。以上のこと以外は、参考例 6 - 2 と同様にして、下記表面層を備えたセパレータを作製した。

表面層 熱伝導率 k_0 : 0.9 (W/m·K)、熱伝導率 k_p : 1.1 (W/m·K)、単位面積当たりの熱容量 Q_s : 0.64 (mJ/cm²·K)、面積比 $S_2/S_1 = 0.60$

【0354】

<比較例 6 - 1 >

調製した樹脂溶液をポリオレフィンセパレータ基材上に、面積密度 0.47 (mg/cm²) で塗布した。以上のこと以外は、参考例 6 - 3 と同様にして、下記表面層を備えたセパレータを作製した。

表面層 熱伝導率 k_0 : 18.1 (W/m·K)、熱伝導率 k_p : 21.3 (W/m·K)、単位面積当たりの熱容量 Q_s : 0.40 (mJ/cm²·K)、面積比 $S_2/S_1 = 0.60$

【0355】

<比較例 6 - 2 >

調製した樹脂溶液をポリオレフィンセパレータ基材上に、面積密度 0.35 (mg/cm²) で塗布した。以上のこと以外は、参考例 6 - 3 と同様にして、下記表面層を備えたセパレータを作製した。

表面層 熱伝導率 k_0 : 18.1 (W/m·K)、熱伝導率 k_p : 21.3 (W/m·K)、単位面積当たりの熱容量 Q_s : 0.30 (mJ/cm²·K)、面積比 $S_2/S_1 = 0.60$

【0356】

<比較例 6 - 3 >

調製した樹脂溶液をポリオレフィンセパレータ基材上に、面積密度 0.12 (mg/cm²) で塗布した。以上のこと以外は、参考例 6 - 3 と同様にして、下記表面層を備えたセパレータを作製した。

表面層 熱伝導率 k_0 : 18.1 (W/m·K)、熱伝導率 k_p : 21.3 (W/m·K)、単位面積当たりの熱容量 Q_s : 0.10 (mJ/cm²·K)、面積比 $S_2/S_1 = 0.60$

【0357】

<比較例 6 - 4 >

無機粒子としてのアルミナ (Al₂O₃) 粒子と、樹脂材料であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) との体積比を、90 : 10 に変えた。調製した樹脂溶液をポリオレフィンセパレータ基材上に、面積密度 0.70 (mg/cm²) で塗布した。塗布した樹脂溶液層に対する水滴噴霧の噴霧条件を調整することにより、面積比 $S_2/S_1 = 0.20$ となるようにコントロールした。以上のこと以外は、参考例 6 - 1 と同様にして、下記表面層を備えたセパレータを作製した。

表面層 熱伝導率 k_0 : 19.6 (W/m·K)、熱伝導率 k_p : 25.4 (W/m·K)、単位面積当たりの熱容量 Q_s : 0.58 (mJ/cm²·K)、面積比 $S_2/S_1 = 0.20$

【0358】

<比較例 6 - 5 >

10

20

30

40

50

調製した樹脂溶液をポリオレフィンセパレータ基材上に、面積密度 0.70 (mg/cm^2) で塗布した。塗布した樹脂溶液層に対する水滴噴霧の噴霧条件を調整することにより、面積比 $S_2/S_1 = 0.80$ となるようにコントロールした。以上のこと以外は、参考例 6 - 1 と同様にして、下記表面層を備えたセパレータを作製した。

表面層 熱伝導率 $k_0 : 18.1$ ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)、熱伝導率 $k_p : 19.6$ ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)、単位面積当たりの熱容量 $Q_s : 0.60$ ($\text{mJ}/\text{cm}^2\cdot\text{K}$)、面積比 $S_2/S_1 = 0.80$

【0359】

< 比較例 6 - 6 >

調製した樹脂溶液をポリオレフィンセパレータ基材上に、面積密度 0.70 (mg/cm^2) で塗布した。塗布した樹脂溶液層に対する水滴噴霧の噴霧条件を調整することにより、面積比 $S_2/S_1 = 0.90$ となるようにコントロールした。以上のこと以外は、参考例 6 - 1 と同様にして、下記表面層を備えたセパレータを作製した。

表面層 熱伝導率 $k_0 : 18.1$ ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)、熱伝導率 $k_p : 19.2$ ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)、単位面積当たりの熱容量 $Q_s : 0.60$ ($\text{mJ}/\text{cm}^2\cdot\text{K}$)、面積比 $S_2/S_1 = 0.90$

【0360】

(評価)

作製した 参考例 6 - 1 ~ 参考例 6 - 8 (出願当初明細書の実施例 6 - 1 ~ 実施例 6 - 8) および 比較例 6 - 1 ~ 比較例 6 - 6 のセパレータについて、下記の圧壊試験を行った。

【0361】

(圧壊試験)

圧壊試験により、圧壊時の熱暴走の有無を評価した。まず、参考例 6 - 1 ~ 参考例 6 - 8 および 比較例 6 - 1 ~ 比較例 6 - 6 のセパレータを用いて、実施例 1 - 1 と同様にして、円筒型電池を作製した。円筒型電池は、各 参考例 および各 比較例 について 10 個ずつ作製した。温度条件 40 、充放電電流 0.5C 、放電終止電圧 3.0V 、充電終止電圧 4.2V の充放電を 300 サイクル行った後の充電状態の円筒型電池を、側面が下になるように寝かせ置いた。そして、この電池と直交する (直径) 16mm の端面を有する丸棒により電池の幅方向の太さが圧壊前の状態から $1/4$ となるように押し潰し、熱暴走にいたった数を比較した。

【0362】

圧壊試験の結果を表 6 に示す。

【0363】

10

20

30

【 表 6 】

	無機粒子	塗布面積密度 (mg/cm ²)	* P/B (体積比)	熱容量Qs (mJ/cm ² ・K)	熱伝導率k0 (W/m・K)	熱伝導率kp (W/m・K)	圧縮率	面積比S2/S1	0.30×k0	(S2/S1)×kp	0.70×kp	圧壊試験 結果
参考例6-1	Al ₂ O ₃	0.94	82/18	0.80	18.1	23.4	0.60	0.45	5.43	10.53	16.38	0/10
参考例6-2	SiO ₂	1.05	82/18	0.85	0.9	1.1	0.60	0.45	0.27	0.50	0.77	0/10
参考例6-3	Al ₂ O ₃	0.94	82/18	0.80	18.1	21.3	0.40	0.60	5.43	12.78	14.91	0/10
参考例6-4	SiO ₂	1.05	82/18	0.85	0.9	1.1	0.40	0.60	0.27	0.66	0.77	0/10
参考例6-5	Al ₂ O ₃	0.70	82/18	0.60	18.1	23.4	0.60	0.45	5.43	10.53	16.38	0/10
参考例6-6	SiO ₂	0.79	82/18	0.64	0.9	1.1	0.60	0.45	0.27	0.50	0.77	0/10
参考例6-7	Al ₂ O ₃	0.70	82/18	0.60	18.1	21.3	0.40	0.60	5.43	12.78	14.91	0/10
参考例6-8	SiO ₂	0.79	82/18	0.64	0.9	1.1	0.40	0.60	0.27	0.66	0.77	0/10
比較例6-1	Al ₂ O ₃	0.47	82/18	0.40	18.1	21.3	0.40	0.60	5.43	12.78	14.91	1/10
比較例6-2	Al ₂ O ₃	0.35	82/18	0.30	18.1	21.3	0.40	0.60	5.43	12.78	14.91	2/10
比較例6-3	Al ₂ O ₃	0.12	82/18	0.10	18.1	21.3	0.40	0.60	5.43	12.78	14.91	4/10
比較例6-4	Al ₂ O ₃	0.70	90/10	0.58	19.6	25.4	0.70	0.20	5.88	5.08	17.78	1/10
比較例6-5	Al ₂ O ₃	0.70	82/18	0.60	18.1	19.6	0.20	0.80	5.43	15.68	13.72	1/10
比較例6-6	Al ₂ O ₃	0.70	82/18	0.60	18.1	19.2	0.15	0.90	5.43	17.28	13.44	2/10

*P/B= (無機粒子) / (バイнда)

【 0 3 6 4 】

10

20

30

40

50

表 6 に示すように、以下のことが分かった。参考例 6 - 1 ~ 参考例 6 - 8 では、単位面積当たりの熱容量 $Q_s > 0.5$ であり、且つ $0.30 \times k_0 < (S_2 / S_1) \times k_p < 0.70 \times k_p$ であったため、熱暴走したサンプルはなかった。一方、比較例 6 - 1 ~ 比較例 6 - 3 では、単位面積当たりの熱容量 $Q_s = 0.5$ であり、電極の発熱を吸収できないため、熱暴走したサンプルが生じた。

【0365】

比較例 6 - 4 では、面積比 S_2 / S_1 が 0.20 と小さいため、 $0.30 \times k_0 > (S_2 / S_1) \times k_p$ となった。すなわち、表面層は (式 2) $0.30 \times k_0 < (S_2 / S_1) \times k_p < 0.70 \times k_p$ を満たすものではなかった。表面層の熱容量が小さい場合に比べて影響は小さいものの、接触面積が小さいときに熱暴走したサンプル数が増えた。

10

【0366】

比較例 6 - 5 ~ 比較例 6 - 6 では、面積比 S_2 / S_1 が 0.80 、 0.90 と大きいため、 $(S_2 / S_1) \times k_p > 0.70 \times k_p$ となった。すなわち、表面層は (式 2) $0.30 \times k_0 < (S_2 / S_1) \times k_p < 0.70 \times k_p$ を満たすものではなかった。したがって、接触面積が大きいため、基材に伝わる熱量が増加し、その結果、熱暴走したサンプル数が増えた。以上のことから熱容量 $Q_s > 0.5$ であり、且つ $0.30 \times k_0 < (S_2 / S_1) \times k_p < 0.70 \times k_p$ である場合には、熱暴走を抑制する効果がえられること確認できた。

【0367】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本技術を説明したが、本技術は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例においては、巻回構造を有する二次電池について説明したが、本技術は、正極および負極を折り畳んだり、あるいは積み重ねた構造を有する二次電池に適用してもよい。

20

【0368】

また、上記実施の形態および実施例においては、非水電解液またはゲル電解質を用いる場合について説明したが、本技術は、いかなる形態の非水電解質を用いる場合についても適用することができる。他の形態の非水電解質としては、例えば、非水電解液を含有しない全固体電解質等が挙げられる。また、上述した第 3 ~ 第 7 の実施の形態では、第 1 の実施の形態のセパレータの代わりに、第 2 の実施の形態のセパレータを用いてもよい。

30

【0369】

なお、本技術は、以下の構成をとることもできる。

[1]

多孔質膜からなる基材と、

上記基材の少なくとも一方の面に形成され、粒子と樹脂材料とを含有し、表面の算術平均粗さ S_a が $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $4.0 \mu\text{m}$ 以下の凹凸形状を有する多孔質の表面層とを備える

非水電解質電池用セパレータ。

[2]

上記凹凸形状は、ランダムな形状である [1] に記載の非水電解質電池用セパレータ。

40

[3]

上記凹凸形状は、クレーター状である [1] ~ [2] の何れかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[4]

上記クレーター状の凹みの大きさは、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下である [1] ~ [3] の何れかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[5]

上記凹凸形状を有する表面層の $3.57 \text{N} / \text{cm}^2$ 荷重時の厚さを A、 $4000 \text{N} / \text{cm}^2$ 荷重時の潰れ量を B とした場合に B / A で示される圧縮率が 0.4 以上である

[1] ~ [4] の何れかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

50

[6]

上記表面層の厚みが、上記粒子の平均粒径の5倍以上である

[1] ~ [5] の何れかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[7]

上記粒子が、上記表面層中に分散して存在する

[1] ~ [6] の何れかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[8]

上記粒子が、三次元網目構造に形成された該樹脂材料に分散して担持される

[7] に記載の非水電解質電池用セパレータ。

[9]

上記表面層に含有される上記樹脂材料が、含フッ素樹脂である

[1] ~ [8] の何れかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[10]

上記樹脂材料がポリフッ化ビニリデンを含む

[9] に記載の非水電解質電池用セパレータ。

[11]

上記粒子は、無機粒子である [1] ~ [10] の何れかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[12]

上記無機粒子が、アルミナ (Al_2O_3)、ベーマイト ($Al_2O_3 \cdot H_2O$)、およびシリカ (SiO_2) のうち少なくとも1種を含む

[11] に記載の非水電解質電池用セパレータ。

[13]

多孔質膜からなる基材と、

上記基材の少なくとも一方の面に形成され、粒子と樹脂材料とを含有し多孔質の表面層とを備え、

上記表面層は、下記式 (1) および式 (2) を満たす非水電解質電池用セパレータ。

式 (1)

$$Q_s > 0.50 \text{ (mJ / cm}^2 \cdot \text{K)}$$

(Q_s : 表面層の単位面積当たりの熱容量)

式 (2)

$$0.30 \times k_0 < (S_2 / S_1) \times k_p < 0.70 \times k_p \text{、且つ } k_0 < k_p$$

(k_0 : 圧力による負荷がないときの表面層の熱伝導率、 k_p : 4000 N / cm^2 の負荷があるときの表面層の熱伝導率、 S_1 : 表面層の投影面積、 S_2 : 4000 N / cm^2 の負荷をかけたときの表面層の接触面積)

[14]

正極および負極がセパレータを介して対向する電極体と、

非水電解質と

を備え、

上記セパレータが、

多孔質膜からなる基材と、

上記基材の少なくとも一方の面に形成され、粒子と樹脂材料とを含有し、表面の算術平均粗さ S_a が $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $4.0 \mu\text{m}$ 以下の凹凸形状を有する多孔質の表面層とを備える

非水電解質電池。

[15]

上記電極体が、上記正極および上記負極が上記セパレータを介して積層および巻回された巻回電極体である

[14] に記載の非水電解質電池。

10

20

30

40

50

[1 6]

上記負極に含まれる負極活物質が、金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を構成元素として含む材料からなる

[1 4] ~ [1 5] の何れかに記載の非水電解質電池。

[1 7]

上記負極活物質が、ケイ素 (S i) を含む

[1 4] ~ [1 6] の何れかに記載の非水電解質電池。

[1 8]

正極および負極が多孔質膜からなるセパレータを介して対向する電極体と、非水電解質と、

上記セパレータと、該セパレータを介して対向する上記正極および上記負極の少なくとも一方との間に、粒子と樹脂材料とを含有し、表面の算術平均粗さ S a が 1 . 0 μ m 以上 4 . 0 μ m 以下の凹凸形状を有する多孔質層を備える非水電解質電池。

【符号の説明】

【 0 3 7 0 】

1 ... セパレータ、 2 ... 基材、 3 ... 表面層、 1 0 ... 非水電解質電池、 1 1 ... 電池缶、 1 2 a , 1 2 b ... 絶縁板、 1 3 ... 電池蓋、 1 4 ... 安全弁、 1 4 a ... 凸部、 1 5 ... ディスクホルダ、 1 6 ... 遮断ディスク、 1 6 a ... 孔部、 1 7 ... 熱感抵抗素子、 1 8 ... ガスケット、 1 9 ... サブディスク、 2 0 ... 巻回電極体、 2 1 ... 正極、 2 1 A ... 正極集電体、 2 1 B ... 正極活物質層、 2 2 ... 負極、 2 2 A ... 負極集電体、 2 2 B ... 負極活物質層、 2 4 ... センターピン、 2 5 ... 正極リード、 2 6 ... 負極リード、 3 0 ... 非水電解質電池、 3 1 ... 外装缶、 3 2 ... 電池蓋、 3 3 ... 電極ピン、 3 4 ... 絶縁体、 3 5 ... 貫通孔、 3 6 ... 内圧解放機構、 3 6 a ... 第 1 の開口溝、 3 6 b ... 第 2 の開口溝、 3 7 ... 電解液注入口、 3 8 ... 封止部材、 4 0 ... 巻回電極体、 4 1 ... 正極端子、 5 0 ... 巻回電極体、 5 1 ... 正極リード、 5 2 ... 負極リード、 5 3 ... 正極、 5 3 A ... 正極集電体、 5 3 B ... 正極活物質層、 5 4 ... 負極、 5 4 A ... 負極集電体、 5 4 B ... 負極活物質層、 5 6 ... 非水電解質、 5 7 ... 保護テープ、 6 0 ... 外装部材、 6 1 ... 密着フィルム、 6 2 ... 非水電解質電池、 7 0 ... 積層電極体、 7 1 ... 正極リード、 7 2 ... 負極リード、 7 3 ... 正極、 7 4 ... 負極、 7 5 ... セパレータ、 7 6 ... 固定部材、 1 0 0 ... 蓄電システム、 1 0 1 ... 住宅、 1 0 2 a ... 火力発電、 1 0 2 b ... 原子力発電、 1 0 2 c ... 水力発電、 1 0 2 ... 集中型電力系統、 1 0 3 ... 蓄電装置、 1 0 4 ... 家庭内発電装置、 1 0 5 ... 電力消費装置、 1 0 5 a ... 冷蔵庫、 1 0 5 b ... 空調装置、 1 0 5 c ... テレビジョン受信機、 1 0 5 d ... 風呂、 1 0 6 ... 電動車両、 1 0 6 a ... 電気自動車、 1 0 6 b ... ハイブリッドカー、 1 0 6 c ... 電気バイク、 1 0 7 ... スマートメータ、 1 0 8 ... パワーハブ、 1 0 9 ... 電力網、 1 1 0 ... 制御装置、 1 1 1 ... センサ、 1 1 2 ... 情報網、 1 1 3 ... サーバ、 2 0 0 ... ハイブリッド車両、 2 0 1 ... エンジン、 2 0 2 ... 発電機、 2 0 3 ... 電力駆動力変換装置、 2 0 4 a , 2 0 4 b ... 駆動輪、 2 0 5 a , 2 0 5 b ... 車輪、 2 0 8 ... バッテリー、 2 0 9 ... 車両制御装置、 2 1 0 ... 各種センサ、 2 1 1 ... 充電口、 3 0 1 ... 組電池、 3 0 1 a ... 二次電池、 3 0 2 a ... 充電制御スイッチ、 3 0 2 b ... ダイオード、 3 0 3 a ... 放電制御スイッチ、 3 0 3 b ... ダイオード、 3 0 4 ... スイッチ部、 3 0 7 ... 電流検出抵抗、 3 0 8 ... 温度検出素子、 3 1 0 ... 制御部、 3 1 1 ... 電圧検出部、 3 1 3 ... 電流測定部、 3 1 4 ... スイッチ制御部、 3 1 7 ... メモリ、 3 1 8 ... 温度検出部、 3 2 1 ... 正極端子、 3 2 2 ... 負極端子

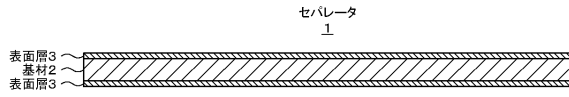
10

20

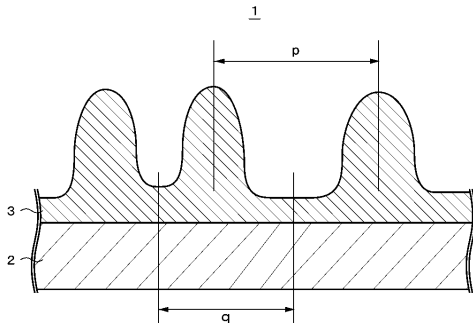
30

40

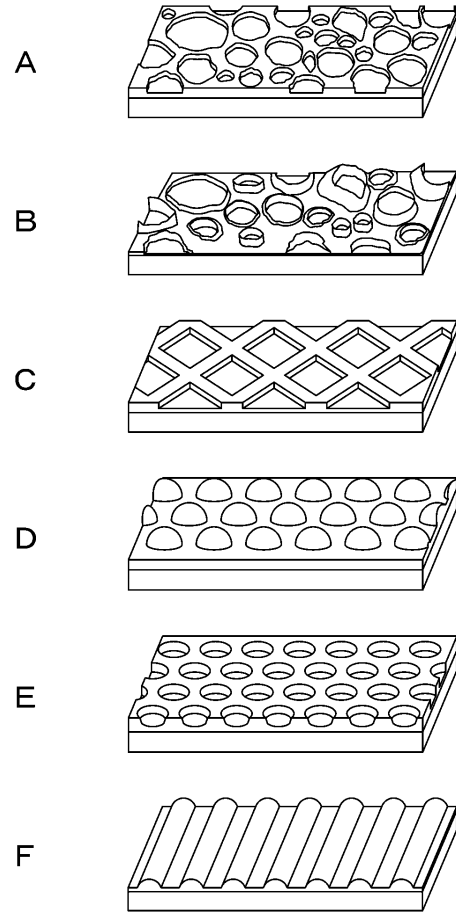
【図1】



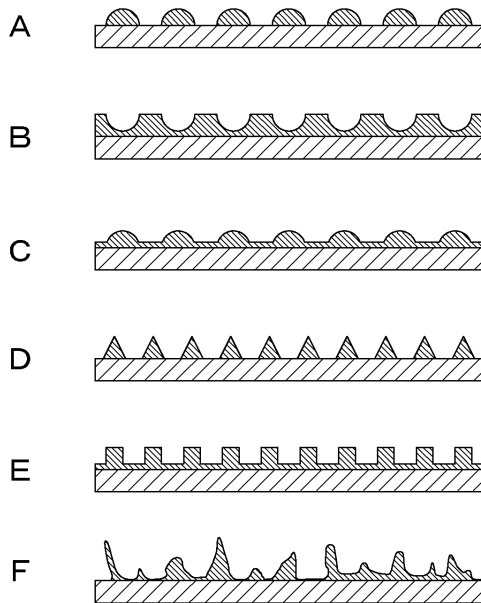
【図2】



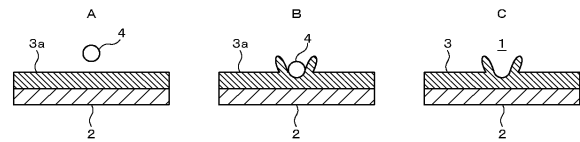
【図4】



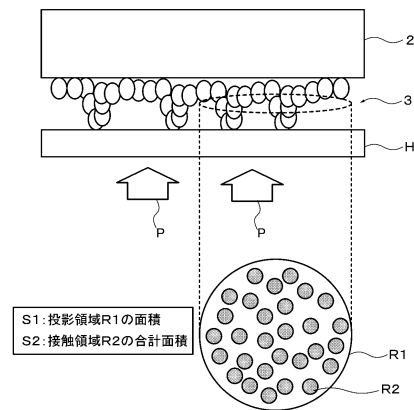
【図5】



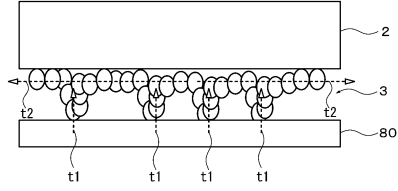
【図6】



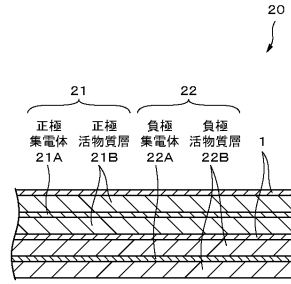
【図7】



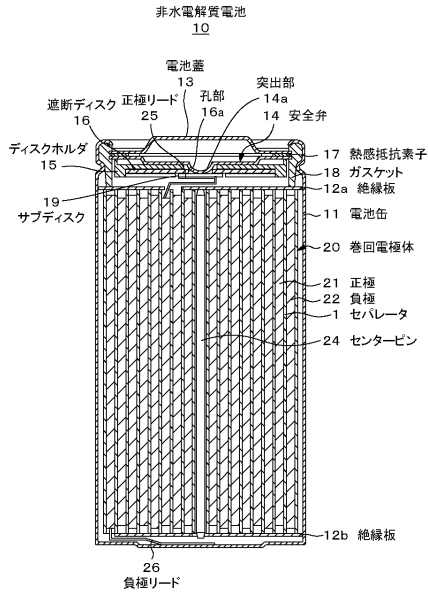
【図 8】



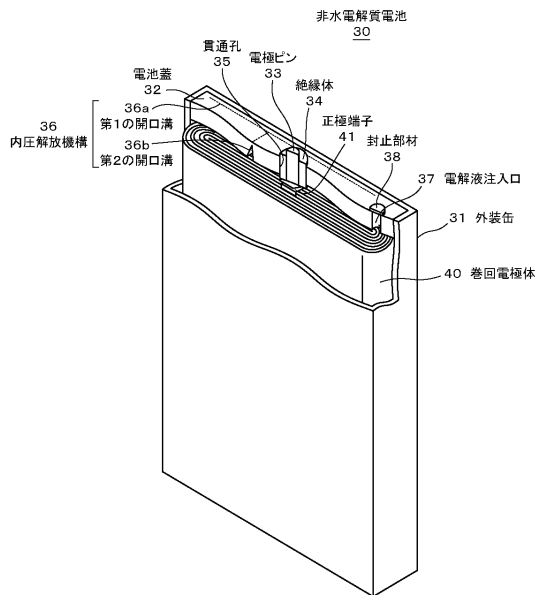
【図 10】



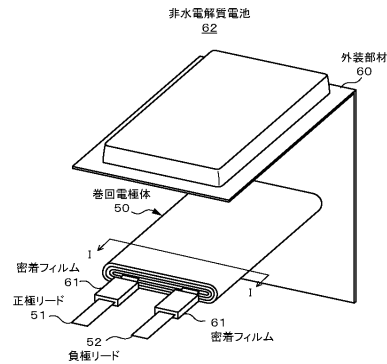
【図 9】



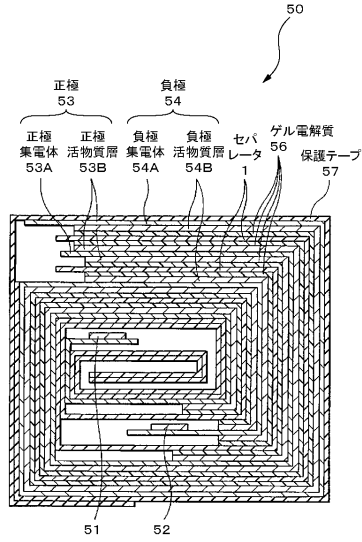
【図 11】



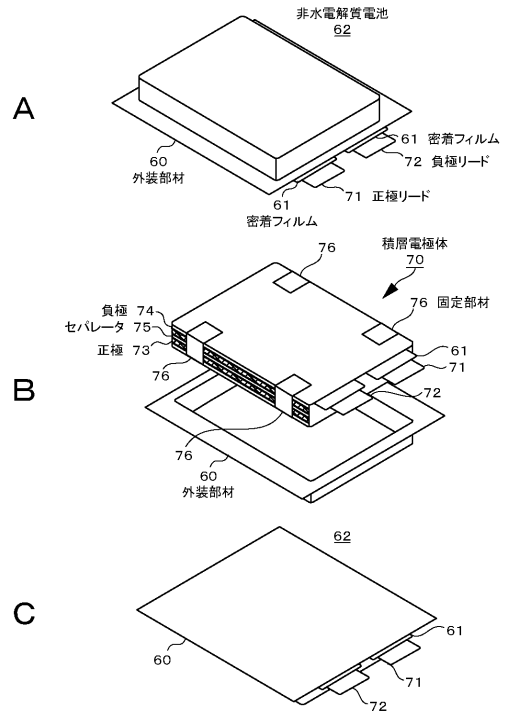
【図 12】



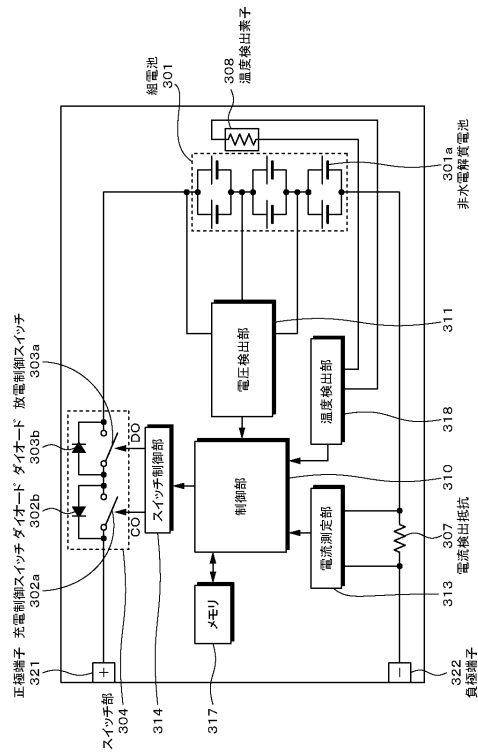
【図13】



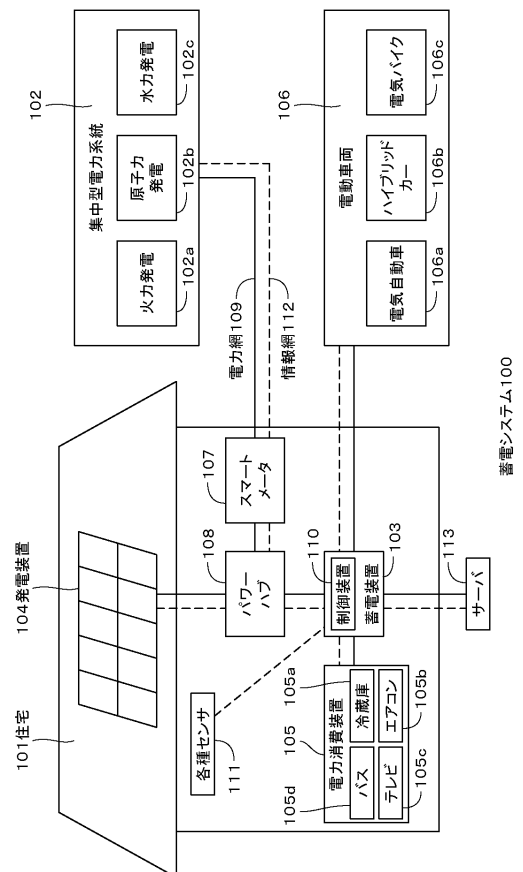
【図14】



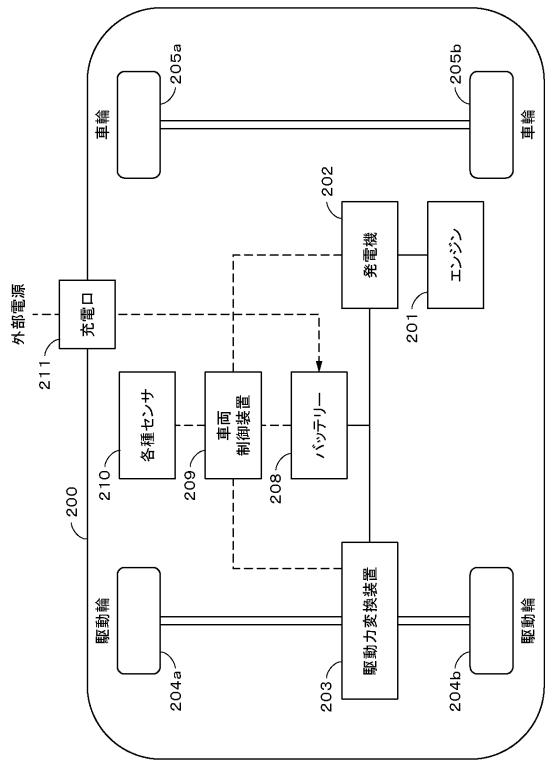
【図15】



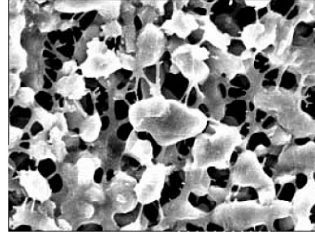
【図16】



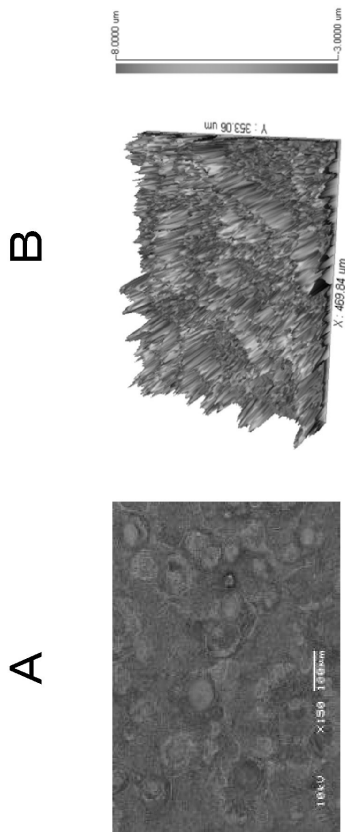
【図17】



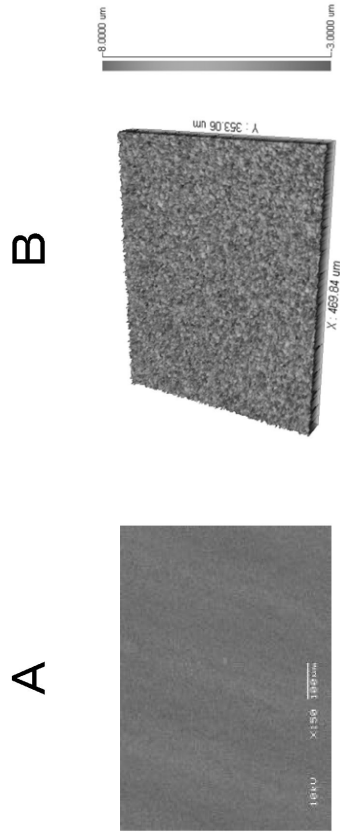
【図3】



【図18】



【図19】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 H 0 1 M 10/0587 (2010.01) H 0 1 M 4/13
 H 0 1 M 4/134
 H 0 1 M 10/0587

(72)発明者 八田 一人
 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内
 (72)発明者 林 正健
 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内
 (72)発明者 藤本 由香子
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

審査官 太田 一平

(56)参考文献 特開2010-244875(JP,A)
 特開2011-138761(JP,A)
 特開2007-083542(JP,A)
 特開2010-171006(JP,A)
 特開2011-138762(JP,A)
 特開2009-238752(JP,A)
 特開平11-080395(JP,A)
 特開2007-311264(JP,A)
 米国特許出願公開第2010/0003588(US,A1)
 欧州特許出願公開第02111914(EP,A1)
 米国特許出願公開第2011/0027658(US,A1)
 特開2006-278143(JP,A)
 国際公開第2008/018584(WO,A1)
 特表2009-518809(JP,A)
 米国特許第03159507(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 2 / 1 4 - 2 / 1 8
 H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
 H 0 1 M 1 0 / 3 6 - 1 0 / 3 9
 H 0 1 G 9 / 0 0
 H 0 1 G 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6