

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7000856号
(P7000856)

(45)発行日 令和4年1月19日(2022.1.19)

(24)登録日 令和3年12月28日(2021.12.28)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	50/423 (2021.01)	H 0 1 M	50/423
H 0 1 M	50/46 (2021.01)	H 0 1 M	50/46
H 0 1 M	10/0585(2010.01)	H 0 1 M	10/0585
H 0 1 M	10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13

請求項の数 6 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2017-530894(P2017-530894)
(86)(22)出願日	平成28年7月27日(2016.7.27)
(86)国際出願番号	PCT/JP2016/071965
(87)国際公開番号	WO2017/018436
(87)国際公開日	平成29年2月2日(2017.2.2)
審査請求日	令和1年6月5日(2019.6.5)
(31)優先権主張番号	特願2015-149050(P2015-149050)
(32)優先日	平成27年7月28日(2015.7.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)

(73)特許権者	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(74)代理人	100106297 弁理士 伊藤 克博
(72)発明者	井上 和彦 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(72)発明者	吉田 登 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(72)発明者	志村 健一 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
審査官	佐宗 千春

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

セパレータを介して正極と負極とが交互に積層された二次電池であって、前記セパレータは、単層であって、かつ、アラミド樹脂からなるものであり、前記正極の前記セパレータに対向する面に絶縁層が形成されている、リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記絶縁層の厚みが、1 μm以上10 μm未満である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記絶縁層を形成する材料が、無機粒子とバインダを含有する、請求項1または2に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

前記無機粒子が、酸化アルミニウムおよび酸化珪素からなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項3に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】

前記バインダが、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)、およびポリヘキサフルオロプロピレン(PHFP)からなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項3または4に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項6】

前記バイндаは、HOMO値が-1.2以下のものである、請求項3~5のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は二次電池に関し、特に、高電位の正極により高耐熱セパレータが酸化劣化し、内部短絡などによりリチウム電池の安全性が損なわれる懸念を解決する高安全性・高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は小型で大容量であるという特徴を有しており、携帯電話、ノート型パソコン等の電子機器の電源として広く用いられ、携帯用IT機器の利便性向上に貢献してきた。近年では、二輪や自動車などの駆動用電源や、スマートグリッドのための蓄電池といった、大型化した用途での利用も注目を集めている。リチウムイオン二次電池の需要が高まり、様々な分野で使用されるようになってきている。それにつれて、電池の更なる高エネルギー密度化や、長期使用に耐え得る寿命特性、広範囲な温度条件での使用が可能であること、などの特性が一層求められるようになってきている。

【0003】

電池のエネルギー密度および容量を高めるため、正極活物質には高い放電容量を示す化合物を用いることが好ましい。近年、高容量の化合物として、リチウム酸ニッケル(LiNiO₂)のNiの一部を他の金属元素で置換したりリチウムニッケル複合酸化物が多く用いられている。特に、Ni含有量が高いものが高容量であり好ましい。特許文献1には、Ni含有量の高いリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とする正極と、炭素材料を負極活物質として、水性高分子を結着剤として使用して形成した負極とを用いる電池が開示されている。このような構成によれば、高容量且つサイクル特性の高いリチウムイオン二次電池を提供できる。

【0004】

一方で、高エネルギー密度化された電池においては、内部短絡による自己放電不良が生じた場合には発熱量が大きく温度上昇速度が速い。そのため、電池内部が高温になりやすい。耐熱性が低いセパレータを使用している場合には、高い熱収縮率および低い融点の材料を含むために、セパレータが高温に曝露されることで変形や溶融が起こりやすい。この場合、セパレータはその機能を維持できなくなり、更なる短絡が生じることとなる。

【0005】

これを回避するため、耐熱温度が高い、ポリアミドやポリイミドを使用した耐熱セパレータなども開発されている。例えば、特許文献2には、空孔の大きさ、空孔率、厚みが規定された、ポリアミドまたはポリイミドの電池セパレータ用多孔性高分子フィルムが開示されている。特許文献3には、耐熱性および機械的強度に優れ、電池用セパレータに好適な全芳香族ポリアミド微多孔膜が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2000-353525号公報

特開平11-250890号公報

特開2000-191823号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

高耐熱セパレータは、高温にさらされた場合でもリチウムイオン電池の安全性保つのに優れた材料である。しかし、保護回路が故障して過充電状態になった場合、酸化劣化する可能性がある。特にポリイミド樹脂やアラミド樹脂では、分子軌道計算により得られるHOMO

10

20

30

40

50

MOはポリオレフィンよりも高く、したがって、高電位にさらされると酸化劣化し易いと予測される。

【0008】

そこで本発明の目的は、上述した課題である、高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池において、高電位の正極により高耐熱セパレータが酸化劣化し、内部短絡などによりリチウム電池の安全性が損なわれる懸念を解決する高安全性で、高エネルギー密度な電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するための本発明の一形態に係る電池は、次のとおりである：

10

セパレータを介して正極と負極とが交互に積層された二次電池であって、前記セパレータは、単層であって、かつ、少なくとも200で溶融または軟化せずかつ熱収縮率が3%以下であり、前記正極の前記セパレータに対向する面に絶縁層が形成されている、リチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、高電位の正極により高耐熱セパレータが酸化劣化し、内部短絡などによりリチウム電池の安全性が損なわれる懸念を解決する高安全性・高エネルギーのリチウムイオン二次電池を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】フィルム外装電池の基本的構造を示す斜視図である。

【図2】フィルム外装電池の基本的構造を示す分解斜視図である。

【図3】図1の電池の断面を模式的に示す断面図である。

【図4】本発明の一例の電池要素の積層体の構造を模式的に示す断面図である。

【図5】本発明の他の例の電池要素の積層体の構造を模式的に示す断面図である。

【図6】電極作製の手順を示す模式図である（塗工）。

【図7】電極作製の手順を示す模式図である（スリット）。

【図8】電極作製の手順を示す模式図である（打抜き）。

30

【発明を実施するための形態】

【0012】

1. フィルム外装電池の基本的な構成

フィルム外装電池の基本的な構成について、図1～図3を参照して説明する。以下では電池要素が積層型のフィルム外装電池を例に挙げて説明する。

【0013】

本発明の一形態に係るフィルム外装電池1は、電池要素20と、それを電解質と一緒に収容するフィルム外装体10と、正極タブ51および負極タブ52（以下、これらを「電極タブ」ともいう）とを備えている。

【0014】

40

電池要素20は、複数の正極30と複数の負極40とがセパレータ25を間に挟んで交互に積層されたものである。正極30は、金属箔31の両面に電極材料32が塗布されている。負極40も、同様に、金属箔41の両面に電極材料42が塗布されている。電池要素20の全体的な外形は、特に限定されるものではないが、この例では偏平な略直方体である。

【0015】

正極30および負極40は、それぞれ、外周の一部に部分的に突出した延長部を有している。正極30の延長部と負極40の延長部とは、正極および負極を積層したときに互いに干渉しないように位置をずらして互い違いに配置されている。すべての負極の延長部は一つに集められて負極タブ52と接続されている（図2、図3参照）。同様に、正極の関し

50

ても、すべての正極の延長部が一つに集められて正極タブ 5 1 と接続されている。

【 0 0 1 6 】

なお、このように延長部どうし積層方向に一つに集められた部分は「集電部」などとも呼ばれる。集電部と電極タブとの接続は、抵抗溶接、超音波溶接、レーザー溶接、カシメ、導電性接着剤による接着等を採用することができる。

【 0 0 1 7 】

電極タブとしては種々の材質を採用しうるが、一例として、正極タブ 5 1 がアルミニウムまたはアルミニウム合金で、負極タブ 5 2 が銅またはニッケルである。負極タブ 5 2 の材質が銅の場合、表面にニッケルが配置されていてもよい。各電極タブ 5 1、5 2 は、電池要素 2 0 に電気的に接続されるとともにフィルム外装体 1 0 の外部に引き出されている。

10

【 0 0 1 8 】

図 4、図 5 は、積層体の構造を模式的に示す断面図である。上記の通り、正極 3 0 と負極 4 0 とはセパレータ 2 5 を介在させつつ交互に積み重ねられている。各正極 3 0 から延出している符号 3 1 の部分は正極集電体であり、各負極 4 0 から延出している符号 4 1 の部分は負極集電体である。この例では、正極タブ 5 1 が電池の一方側から引き出され、負極タブ 5 2 が反対側から引き出されている。

【 0 0 1 9 】

本発明の一形態の電池要素では、正極 3 0 とセパレータ 2 5 との間に絶縁層 7 0 が設けられている。図 4 は、絶縁層 7 0 が正極 3 0 に形成されている例を示し、図 5 は絶縁層 7 0 がセパレータ 2 5 に形成されている例を示している。

20

【 0 0 2 0 】

2. 各部の構成

本発明の実施形態を、リチウムイオン二次電池の各部材ごとに説明する。

【 0 0 2 1 】

[セパレータ]

本発明の一形態においてセパレータは、電解液中で、その沸点における熱収縮率が 3 % 未満である。電解液中での沸点におけるセパレータの収縮率は、熱機械分析 (T M A) で測定することが可能である。なお、セパレータにかかる荷重により、特にセパレータの融点付近での収縮率を正確に測定するのが困難なため、例えば次のような方法で測定する。すなわち、一例で 1 mm の間隔をもつ 2 枚のガラス板 (例 : 1 5 0 mm × 1 5 0 mm × 5 mm) の間に、正極 (例 : 1 2 0 mm × 1 2 0 mm)、セパレータ (例 : 1 0 0 mm × 1 0 0 mm)、負極 (例 : 1 2 0 mm × 1 2 0 mm) の順に重ねたものを設置する。これを電解液の沸点に合わせたオープン中で 1 時間放置することにより、熱収縮率の測定を行う。

30

【 0 0 2 2 】

熱収縮率 (S) は、縦方向または横方向についての寸法変化 (L 0 - L) の初期値 (L 0) に対する百分率であり、以下式の通りに計算される値である :

$$S = (L 0 - L) / L 0 \times 1 0 0$$

【 0 0 2 3 】

セパレータの絶縁性能に関しては、セパレータを 4 0 0 に加熱したものをを用いセパレータの厚みを測定する。これにより、その厚みを、高温下での絶縁性能の指標とする。すなわち、4 0 0 での絶縁層厚み (T s) は、正極の厚み (T c) と負極の厚み (T a) と総厚み (T) を用いて算出できる :

$$T s = T - T a - T c$$

40

【 0 0 2 4 】

負極が劣化し、正極のリチウム放出可能な量より負極のリチウム受容可能な量が少なくなった場合、リチウムの析出が生じることでセパレータの絶縁性が低下し、微小な短絡が生じる可能性が高まる。微小な短絡によっても電池内部は発熱するが、その場合であっても、次のような理由から、完全な短絡を防止することができる。すなわち、セパレータの融点が電解液の沸点よりも高く、電解液中、その沸点における熱収縮率が 3 % 未満である構成によれば、セパレータが溶融変形せずに、正極と負極との接触を防止する機能を維持で

50

きるためである。

【 0 0 2 5 】

セパレータが熱収縮することで仮に正極と負極が接触して完全な短絡が生じれば、電池の熱暴走につながり得る。特に、正極が、単位面積当たりの充電容量を $3 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ 以上有するエネルギー密度の高い電池においては、リチウム析出が生じやすくなるため微小短絡による発熱の危険性が增大する。この熱により電解液が完全に揮発し、電池外部に排出されれば電池はその機能を失う。しかしながら、セパレータの熱収縮率を電解液中で、その沸点において 3 % 未満とすることで、電極間が直接接触する危険を回避することができる。そのため、二次電池の安全性を確保することができる。

【 0 0 2 6 】

短絡による発熱が、電解液と負極または正極との化学反応を引き起こした場合などでは発熱量が大きくなり、電池内部の温度が局所的には電解液の沸点を超える場合がある。このため、セパレータは、空气中 200 において 3 % 未満の熱収縮率を有することがより好ましく、空气中 250 において 3 % 未満の熱収縮率を有することがさらに好ましく、空气中 300 において 3 % 未満の熱収縮率を有することが最も好ましい。

【 0 0 2 7 】

樹脂を原料とするセパレータの場合、フィルムを製造する際に延伸を行うことが多い。したがって、樹脂自体は加熱して膨張するとしても、ガラス転移点以上、特に融点付近では延伸によるひずみが緩和され収縮が生じる。セパレータは電極間で絶縁を保持する働きをするが、これが収縮すると絶縁が維持できなくなり、電池内で短絡を引き起こすおそれがある。捲回式の電池と比べて、積層式電池の場合は電極間のセパレータを挟み込む力が弱いので、熱収縮が比較的容易に生じ短絡に至る。セパレータは多少のズレや収縮に備えて、一般的に、電極よりも大きく設計されている。しかしながら、セパレータが大きすぎると電池のエネルギー密度が下がることとなるので、数パーセントの余裕にとどめることが好ましい。したがって、セパレータの熱収縮率が 3 % を超えるとセパレータが電極よりも小さくなる可能性が高くなる。

【 0 0 2 8 】

電池を構成する電解液の沸点は、使用する溶媒に依存し、100 ~ 200 である。沸点においても 3 % 未満の収縮であれば、電解液が揮発して電池の系外に排出され電極間のイオン伝導が遮断されて電池の機能が失われる。そのため、例えば、過充電において発熱が生じて発火に至る危険性は低くなる。これに対して、セパレータの収縮率が 3 % 以上の場合は、電解液が系外に完全に排出される前に、セパレータが収縮し電極間が短絡してしまうため急激な放電が生じる。特に電池容量が大きいと、短絡による放電に伴う発熱量が大きくなる。

【 0 0 2 9 】

熱収縮率は、延伸条件などセパレータを作製する工程における条件によっても異なる。電解液の沸点など高温下でも熱収縮率が低いセパレータの材料としては、電解液沸点よりも高い融点を有する耐熱性樹脂が挙げられる。具体的には、ポリイミド、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキサイド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルイミド、ポリアセタール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリアミドイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、セルロース、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンナフタレートなどが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

セパレータの絶縁性を高めるためにセラミックスなど絶縁体で被覆してもよく、また異なる素材から成る層を積層したセパレータを用いてもよい。しかしながら、複数の素材を積層してセパレータを形成する場合、構成する素材が上述の耐熱性樹脂であることに加え、乾燥による収縮率の違いから積層したセパレータにソリが生じ、電池要素の製造に支障をきたす可能性もある。したがって、セパレータのソリが生じにくいように、構成する素材

10

20

30

40

50

の乾燥による収縮率が近い組合せを選択することが好ましい。あるいは、一方の耐熱樹脂フィルム両面に他方の耐熱樹脂を積層することによりセパレータとしてのソリを防止する構造が好ましい。

【0031】

なお、上記のように絶縁体が形成されている場合や積層構造の場合においても、セパレータ全体の熱収縮率は、電解液中で、その沸点における熱収縮率は3%未満であることが好ましい。

【0032】

上記に示した材料の中でも、特にポリフェニレンスルフィド、ポリイミドおよびポリアミドより選択される1種類以上の樹脂からなるセパレータが、高温時においても溶融せず、また熱収縮率が低いことが好ましい。これらのセパレータは、融点の高い樹脂を用いたものであり熱収縮率が低い。例えば、ポリフェニレンスルフィド樹脂(280)で作成したセパレータの200における収縮率は0%である。アラミド樹脂(融点はなく400で熱分解)で作成したセパレータの200における収縮率は0%、300においてようやく3%に到達する程度である。また、ポリイミド樹脂(融点はなく、500以上で熱分解)のセパレータでは、200での収縮率は0%であり、300においても僅か0.4%程度にとどまる。

10

【0033】

特に好ましい材料としては、芳香族ポリアミド、いわゆるアラミドからなる樹脂が挙げられる。アラミドは、1種または2種以上の芳香族基がアミド結合により直接連結されている芳香族ポリアミドである。芳香族基としては、例えばフェニレン基が挙げられ、また、2個の芳香環が酸素、硫黄またはアルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等)で結合されたものであってもよい。これらの芳香族基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、ハロゲン(クロル基等)等が挙げられる。特に、芳香環上の水素原子の一部または全部が、フッ素や臭素、塩素などのハロゲン基で置換されているものが、耐酸化性が高く、正極での酸化劣化が生じないことから好ましい。本実施形態において使用するアラミドは、パラ型およびメタ型のいずれであってもよい。本実施形態においてセパレータにアラミド樹脂からなるものを使用することが、高エネルギー密度下においても劣化せず、リチウム析出に対しても絶縁性を保持し完全な短絡を防止できることから、特に好ましい。

20

30

【0034】

本実施形態において好ましく使用できるアラミドとしては、例えば、ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリパラフェニレンテレフタルアミド、コポリパラフェニレン3,4'-オキシジフェニレンテレフタルアミドおよびこれらのフェニレン基上の水素を置換したものが挙げられる。

【0035】

一方で、従来からリチウムイオン電池のセパレータとして用いられてきたポリエチレンやポリプロピレンは高温条件下で収縮し、その熱収縮率は比較的大きい。一例で、ポリプロピレンの融点は160近辺であるが、例えば150では約5%、200では溶融して90%以上収縮することがある。融点の低いポリエチレン(130)では更に収縮することとなる。エネルギー密度の小さい電池では、冷却効果が高く、それほど温度上昇しない場合や温度上昇速度が遅い場合には、ポリオレフィン系のセパレータでも問題が生じることにはなかった。しかし、高エネルギー密度の電池への適用では、安全性に対してそのようなセパレータでは不十分である。

40

【0036】

電池の熱暴走による発火を防止するために、本発明の一形態において使用されるセパレータは、酸素指数が2.5以上であることが好ましい。酸素指数は、室温における窒素と酸素との混合ガス中で、垂直に支持された小試験片が燃焼を維持する最小酸素濃度を意味し、値が高いほど難燃性の材料を表す。酸素指数の測定は、JIS K 7201に準じて実施

50

することができる。酸素指数が2.5以上のセパレータに用いられる材料としては、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、アラミドなどの樹脂が挙げられる。

【0037】

セパレータの形態としては、織布や不織布といった繊維集合体、および微多孔膜など、任意の形態を採用することができる。この中でも微多孔膜のセパレータは、リチウムが析出しにくく短絡を抑制することができるため特に好ましい。セパレータは、負極側の表面の孔径が小さい方がリチウムの析出を抑制できる。

【0038】

セパレータに使用する微多孔膜の空孔率および不織布の空孔率（空隙率）はリチウムイオン二次電池の特性に応じて適宜設定してよい。電池の良好なレート特性を得るために、セパレータの空孔率が35%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましい。また、セパレータの強度を高めるため、セパレータの空孔率は、80%以下であることが好ましく、70%以下であることがより好ましい。

10

【0039】

なお、セパレータの空孔率は、JIS P 8118に準じて嵩密度を測定し、下記のように計算することができる：

$$\text{空孔率}(\%) = [1 - (\text{嵩密度}(\text{g/cm}^3) / \text{材料の理論密度}(\text{g/cm}^3))] \times 100$$

【0040】

その他の測定方法としては、電子顕微鏡による直接観察法、水銀ポロシメータによる圧入法なども挙げられる。

20

【0041】

好ましい微多孔膜の孔径としては、1 μm 以下であり、より好ましくは0.5 μm 以下、更に好ましくは0.1 μm である。また荷電体の透過のため、微多孔膜の負極側の表面の孔径は0.005 μm 以上であることが好ましく、より好ましくは0.01 μm 以上である。

【0042】

一例として、アラミドセパレータの場合で孔径0.5 μm 程度、ポリイミドセパレータの場合で孔径0.3 μm 程度、ポリフェニレンスルフィドセパレータの場合で孔径0.5 μm 程度のものであってもよい。

30

【0043】

セパレータの厚みは大きい方が、絶縁性や強度を維持する点において好ましい。一方で電池のエネルギー密度を高めるためには、セパレータは薄い方がよい。本実施形態において短絡防止や耐熱性を与えるために3 μm 以上、好ましくは5 μm 以上、更に好ましくは8 μm 以上の厚みを有することが好ましく、通常要求されるエネルギー密度など電池の仕様に対応するため厚みは40 μm 以下、好ましくは30 μm 以下、更に好ましくは25 μm 以下である。一例として、アラミドセパレータ、ポリイミドセパレータ、ポリフェニレンスルフィドセパレータのいずれの場合も例えば厚み20 μm 程度のものであってもよい。

【0044】

高温での絶縁性を示す指標として、絶縁層の厚み T_s を用いる。セパレータには空隙があり、電極合剤層にも空隙がある。電極およびセパレータは、過充電等で局部的に400になることもある。したがって、この場合、400での絶縁性が重要である。400以下で熔融する樹脂は、セパレータの空隙を失うことにより、絶縁性能が低下する。また、電極合剤層の空隙に入り込むことにより、電極間の間隔が狭まり絶縁性能が低下する。400での絶縁層の厚み(T_s)は、少なくとも3 μm 以上、好ましくは5 μm 以上必要である。

40

【0045】

[負極]

負極は、負極活物質が、負極結着剤により一体化された負極活物質層として集電体上に積

50

層された構造を有する。負極活物質は、充放電に伴いリチウムイオンを可逆的に受容、放出可能な材料である。

【0046】

本発明の一形態において、負極は、金属および/または金属酸化物ならびに炭素を負極活物質として含む。金属としては、例えば、Li、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La、またはこれらの2種以上の合金等が挙げられる。また、これらの金属又は合金は2種以上混合して用いてもよい。また、これらの金属又は合金は1種以上の非金属元素を含んでもよい。

【0047】

金属酸化物としては、例えば、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、またはこれらの複合物等が挙げられる。本実施形態では、負極活物質として酸化スズもしくは酸化シリコンを含むことが好ましく、酸化シリコンを含むことがより好ましい。これは、酸化シリコンが、比較的安定で他の化合物との反応を引き起こしにくいからである。また、金属酸化物に、窒素、ホウ素および硫黄の中から選ばれる一種または二種以上の元素を、例えば0.1~5質量%添加することもできる。こうすることで、金属酸化物の電気伝導性を向上させることができる。

10

【0048】

炭素としては、例えば、黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ、またはこれらの複合物等が挙げられる。ここで、結晶性の高い黒鉛は、電気伝導性が高く、銅などの金属からなる負極集電体との接着性および電圧平坦性が優れている。一方、結晶性の低い非晶質炭素は、体積膨張が比較的小さいため、負極全体の体積膨張を緩和する効果が高く、かつ結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくい。

20

【0049】

金属および金属酸化物は、リチウムの受容能力が炭素に比べて遥かに大きいことが特徴である。したがって、負極活物質として金属および金属酸化物を多く使用することで電池のエネルギー密度を改善することができる。高エネルギー密度を達成するため、負極活物質中の金属および/または金属酸化物の含有比率が高い方が好ましい。負極に含まれる炭素のリチウム受容可能な量が、正極のリチウム放出可能な量より少なくなるように、金属および/または金属酸化物を負極中に配合する。本明細書において正極のリチウム放出可能な量、負極に含まれる炭素のリチウム受容可能な量は、それぞれの理論容量を意味する。正極のリチウム放出可能な量に対する負極に含まれる炭素のリチウム受容可能な量の比率は、0.95以下が好ましく、0.9以下がより好ましく、0.8以下がさらに好ましい。金属および/または金属酸化物は、多いほど負極全体としての容量が増加するので好ましい。金属および/または金属酸化物は、負極活物質の0.01質量%以上の量で負極に含まれることが好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましい。しかしながら、金属および/または金属酸化物は、炭素にくらべてリチウムを吸蔵・放出した際の体積変化が大きくなり、電気的な接合が失われる場合があることから、99質量%以下、好ましくは90質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である。上述した通り、負極活物質は、負極中の充放電に伴いリチウムイオンを可逆的に受容、放出可能な材料であり、それ以外の結着剤などは含まない。

30

40

【0050】

負極用結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、アクリル、ポリイミド、ポリアミドイミド等を用いることができる。前記のもの以外にも、スチレンブタジエンゴム(SBR)等が挙げられる。SBR系エマルジョンのような水系の結着剤を用いる場合、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の増粘剤を用いることもできる。使用する負極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある十分な結着力と高エネルギー化の観点から、負極活物質100質量部に対して、0.5~20質量部が好ましい。上記の負極用結着剤は、混合して用いることもできる。

50

【 0 0 5 1 】

負極活物質は、導電補助材と共に用いることができる。導電補助材としては、具体的には、上記正極において具体的に例示したものと同様のものを挙げることができ、その使用量も同様とすることができる。

【 0 0 5 2 】

負極集電体としては、電気化学的な安定性から、アルミニウム、ニッケル、銅、銀、およびそれらの合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

負極活物質層の形成方法としては、ドクターブレード法、ダイコーター法、CVD法、スパッタリング法等が挙げられる。予め負極活物質層を形成した後に、蒸着、スパッタ等の方法でアルミニウム、ニッケルまたはそれらの合金の薄膜を形成して、負極集電体としてもよい。

10

【 0 0 5 4 】

〔 正 極 〕

正極とは、電池内における高電位側の電極のことをいい、一例として、充放電に伴いリチウムイオンを可逆的に受容、放出可能な正極活物質を含み、正極活物質が正極結着剤により一体化された正極活物質層として集電体上に積層された構造を有する。本発明の一形態において、正極は、単位面積当たりの充電容量を 3 mAh/cm^2 以上有し、好ましくは 3.5 mAh/cm^2 以上有する。また、安全性の観点などから単位面積当たりの正極の充電容量が、 15 mAh/cm^2 以下であることが好ましい。ここで、単位面積当たり充電容量とは、活物質の理論容量から計算される。すなわち、単位面積当たりの正極の充電容量は、(正極に用いられる正極活物質の理論容量) / (正極の面積) によって計算される。なお、正極の面積とは、正極両面ではなく片面の面積のことを言う。

20

【 0 0 5 5 】

正極の高エネルギー密度化のため、正極に使用される正極活物質は、リチウムを受容放出するもので、より高容量の化合物であることが好ましい。高容量の化合物としては、リチウム酸ニッケル (LiNiO_2) の Ni の一部を他の金属元素で置換したリチウムニッケル複合酸化物が挙げられ、下式 (A) で表される層状リチウムニッケル複合酸化物が好ましい：



(但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1.2$ 、MはCo、Al、Mn、Fe、Ti及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。)

30

【 0 0 5 6 】

式 (A) で表される化合物としては、Niの含有量が高いこと、すなわち式 (A) において、xが0.5未満が好ましく、さらに0.4以下が好ましい。このような化合物としては、例えば、 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ($1.2, + + = 1, 0.7, 0.2$)、 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ($1.2, + + = 1, 0.7, 0.2$) などが挙げられ、特に、 $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ($0.75, 0.85, 0.05, 0.15, 0.1, 0.20$) が挙げられる。より具体的には、例えば、 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 等を好ましく用いることができる。

40

【 0 0 5 7 】

また、熱安定性の観点では、Niの含有量が0.5を超えないこと、すなわち、式 (A) において、xが0.5以上であることも好ましい。また特定の遷移金属が半数を超えないことも好ましい。このような化合物としては、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ($1.2, + + = 1, 0.2, 0.5, 0.1, 0.4, 0.1, 0.4$) が挙げられる。より具体的には、 $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM433と略記)、 $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523と略記)、 $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (N

50

CM532と略記)など(但し、これらの化合物においてそれぞれの遷移金属の含有量が10%程度変動したのものも含む)を挙げることができる。

【0058】

また、式(A)で表される化合物を2種以上混合して使用してもよく、例えば、NCM532またはNCM523とNCM433とを9:1~1:9の範囲(典型的な例として、2:1)で混合して使用することも好ましい。さらに、式(A)においてNiの含有量が高い材料(xが0.4以下)と、Niの含有量が0.5を超えない材料(xが0.5以上、例えばNCM433)とを混合することで、高容量で熱安定性の高い電池を構成することもできる。

【0059】

上記以外にも正極活物質として、例えば、LiMnO₂、Li_xMn₂Z-2O₃(セリサイト)などが入手可能である。この他、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂については、特開2003-206475号公報に開示の方法により作製することができる。

10

【0060】

無機粒子の平均粒子径は、好ましくは0.005~10μm、より好ましくは0.1~5μm、特に好ましくは0.3~2μmの範囲にある。無機粒子の平均粒子径が上記範囲にあることで、多孔膜スラリーの分散状態の制御がしやすくなるため、均質な所定厚みの多孔膜の製造が容易になる。さらに、バインダとの接着性が向上し、多孔膜を巻回した場合であっても無機粒子の剥落が防止され、多孔膜を薄膜化しても十分な安全性を達成しうる。また、多孔膜中の粒子充填率が高くなることを抑制することができるため、多孔膜中のイオン伝導性が低下することを抑制することができる。さらにまた、多孔膜を薄く形成することができる。

20

【0061】

なお、無機粒子の平均粒子径は、SEM(走査電子顕微鏡)画像から、任意の視野において50個の一次粒子を任意に選択し、画像解析を行い、各粒子の円相当径の平均値として求めることができる。

【0062】

無機粒子の粒子径分布(CV値)は、好ましくは0.5~40%、より好ましくは0.5~30%、特に好ましくは0.5~20%である。無機粒子の粒子径分布を前記範囲とすることにより、非導電性粒子間において所定の空隙を保つことができるため、本発明の二次電池中においてリチウムの移動を阻害し抵抗が増大することを抑制することができる。なお、無機粒子の粒子径分布(CV値)は、無機粒子の電子顕微鏡観察を行い、200個以上の粒子について粒子径を測定し、平均粒子径および粒子径の標準偏差を求め、(粒子径の標準偏差)/(平均粒子径)を算出して求めることができる。CV値が大きいほど、粒子径のバラツキが大きいことを意味する。

30

【0063】

また、本発明の一形態に用いる無機粒子のBET比表面積は、無機粒子の凝集を抑制し、後述する多孔膜スラリーの流動性を好適化する観点から、具体的には0.9~200m²/gであることが好ましく、1.5~150m²/gであることがより好ましい。

【0064】

多孔質絶縁層形成用塗料が非水系の溶媒の場合には、非水系の溶媒に分散または溶解するポリマーを用いることができる。非水系溶媒に分散または溶解するポリマーとしてはポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリヘキサフルオロプロピレン(PHFP)、ポリ3フッ化塩化エチレン(PCTFE)、ポリパーフルオロアルコキシフルオロエチレンなどが、バインダとして使用することができるが挙げられるがこれらに限定されない。

40

【0065】

本発明の一形態における絶縁層は正極と隣接する関係にあることから、高電位で安定なものが好ましい。この意味で、有機粒子にくらべ、無機粒子の方が安定であり好ましい。また、絶縁層の絶縁粒子を結着するバインダについては、耐電圧性に優れるものが好ましく

50

、分子軌道計算で得られるHOMOの値が小さいものの方が好ましい。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)、ポリヘキサフルオロプロピレン(PHFP)、ポリ3フッ化塩化エチレン(PCTFE)、ポリパーフルオロアルコキシフルオロエチレンなどが、バインダとして使用することができるが挙げられるがこれらに限定されない。

【0066】

この他にも合剤層の結着に用いるバインダを使用することができる。

【0067】

バインダとしては、後述する多孔質絶縁層形成用塗料が水系の溶媒(バインダの分散媒として水または水を主成分とする混合溶媒を用いた溶液)の場合には、水系の溶媒に分散または溶解するポリマーを用いることができる。水系溶媒に分散または溶解するポリマーとしては、例えば、アクリル系樹脂が挙げられる。アクリル系樹脂としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、メチルメタアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート等のモノマーを1種類で重合した単独重合体が好ましく用いられる。また、アクリル系樹脂は、2種以上の上記モノマーを重合した共重合体であってもよい。さらに、上記単独重合体及び共重合体の2種類以上を混合したものであってもよい。上述したアクリル系樹脂のほかに、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリエチレン(PE)等のポリオレフィン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等を用いることができる。これらポリマーは、一種のみを単独で、あるいは二種以上を組み合わせることができる。中でも、アクリル系樹脂を用いることが好ましい。バインダの形態は特に制限されず、粒子状(粉末状)のものをそのまま用いてもよく、溶液状あるいはエマルジョン状に調製したものをを用いてもよい。二種以上のバインダを、それぞれ異なる形態で用いてもよい。

【0068】

多孔質絶縁層は、上述した無機フィラーおよびバインダ以外の材料を必要に応じて含有することができる。そのような材料の例として、後述する多孔質絶縁層形成用塗料の増粘剤として機能し得る各種のポリマー材料が挙げられる。特に水系溶媒を使用する場合、上記増粘剤として機能するポリマーを含有することが好ましい。該増粘剤として機能するポリマーとしてはカルボキシメチルセルロース(CMC)やメチルセルロース(MC)が好ましく用いられる。

【0069】

特に限定するものではないが、多孔質絶縁層全体に占める無機フィラー(すなわちセパレータ側部分及び電極側表面部分の無機フィラーの合計量)の割合はおよそ70質量%以上(例えば70質量%~99質量%)が適当であり、好ましくは80質量%以上(例えば80質量%~99質量%)であり、特に好ましくはおよそ90質量%~99質量%である。

【0070】

また、多孔質絶縁層中のバインダの割合はおよそ30質量%以下が適当であり、好ましくは20質量%以下であり、特に好ましくは10質量%以下(例えばおよそ0.5質量%~3質量%)である。また、無機フィラー及びバインダ以外の多孔質絶縁層形成成分、例えば増粘剤を含有する場合は、該増粘剤の含有割合をおよそ3質量%以下とすることが好ましく、およそ2質量%以下(例えばおよそ0.5質量%~1質量%)とすることが好ましい。上記バインダの割合が少なすぎると、多孔質絶縁層自体の強度(保形性)が低下して、ヒビや剥落等の不具合が生じることがある。上記バインダの割合が多すぎると、多孔質絶縁層の粒子間の隙間が不足し、多孔質絶縁層のイオン透過性が低下する場合がある。

【0071】

多孔質絶縁層の空孔率(空隙率)(見かけ体積に対する空孔体積の割合)は、イオンの電導性を維持するために、好ましくは20%以上、更に好ましくは30%以上確保することが必要である。しかしながら、空孔率が高すぎると多孔質絶縁層の摩擦や衝撃などによる脱落や亀裂が生じることから、80%以下が好ましく、70%以下であれば更に好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 2 】

なお、空孔率は、多孔質絶縁層を構成する材料の比率と真比重および塗工厚みから計算することができる。

【 0 0 7 3 】

< 多孔質絶縁層の形成 >

次に、多孔質絶縁層の形成方法について説明する。多孔質絶縁層を形成するための材料としては、無機フィラー、バインダおよび溶媒を混合分散したペースト状（スラリー状またはインク状を含む。以下同じ。）のものが用いられる。

【 0 0 7 4 】

多孔質絶縁層形成用塗料に用いられる溶媒としては、水または水を主体とする混合溶媒が挙げられる。かかる混合溶媒を構成する水以外の溶媒としては、水と均一に混合し得る有機溶媒（低級アルコール、低級ケトン等）の一種または二種以上を適宜選択して用いることができる。あるいは、N-メチルピロリドン（NMP）、ピロリドン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、等の有機系溶媒またはこれらの2種以上の組み合わせであってもよい。多孔質絶縁層形成用塗料における溶媒の含有率は特に限定されないが、塗料全体の40～90質量%、特に50質量%程度が好ましい。

10

【 0 0 7 5 】

上記無機フィラー及びバインダを溶媒に混合させる操作は、ボールミル、ホモディスパー、ディスパーミル（登録商標）、クレアミックス（登録商標）、フィルミックス（登録商標）、超音波分散機などの適当な混練機を用いて行うことができる。

20

【 0 0 7 6 】

多孔質絶縁層形成用塗料を塗布する操作は、従来一般的な塗布手段を特に限定することなく使用することができる。例えば、適当な塗布装置（グラビアコーター、スリットコーター、ダイコーター、コンマコーター、ディップコート等）を使用して、所定量の多孔質絶縁層形成用塗料を均一な厚さにコーティングすることにより塗布され得る。

【 0 0 7 7 】

その後、適当な乾燥手段で塗布物を乾燥（典型的にはセパレータの融点よりも低い温度、例えば110以下、例えば30～80）することによって、多孔質絶縁層形成用塗料中の溶媒を除去するとよい。

30

【 0 0 7 8 】

[電 解 液]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の電解液としては特に限定されないが、電池の動作電位において安定な非水溶媒と支持塩を含む非水電解液が好ましい。

【 0 0 7 9 】

非水溶媒の例としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類；プロピレンカーボネート誘導体、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル等のエーテル類、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル類等の非プロトン性有機溶媒、及び、これらの化合物の水素原子の少なくとも一部をフッ素原子で置換したフッ素化非プロトン性有機溶媒等が挙げられる。

40

【 0 0 8 0 】

金属または金属酸化物を負極に含む二次電池において、それらが劣化して崩壊することで、表面積が増大し電解液の分解を促進する場合がある。電解液の分解により生じるガスは負極のリチウムイオンの受容を阻害する要因の1つである。このため、本発明のように金属および/または金属酸化物の負極中の含有比率が多いリチウムイオン二次電池においては、耐酸化性が高く、分解しにくい溶媒が好ましい。耐酸化性の強い溶媒として、例えば

50

、フッ素化エーテルやフッ素化リン酸エステルなどのフッ素化非プロトン性有機溶媒が挙げられる。

【0081】

その他にもエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(MEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の環状または鎖状カーボネート類も特に好ましい溶媒として挙げられる。

【0082】

非水溶媒は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0083】

支持塩としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩が挙げられる。支持塩は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。低コスト化の観点からは LiPF_6 が好ましい。

【0084】

電解液は、さらに添加剤を含むことができる。添加剤としては特に限定されるものではないが、ハロゲン化環状カーボネート、不飽和環状カーボネート、及び、環状または鎖状ジスルホン酸エステル等が挙げられる。これらの化合物を添加することにより、サイクル特性等の電池特性を改善することができる。これは、これらの添加剤がリチウムイオン二次電池の充放電時に分解して電極活物質の表面に皮膜を形成し、電解液や支持塩の分解を抑制するためと推定される。

【0085】

[リチウムイオン二次電池の製造方法]

本実施形態によるリチウムイオン二次電池は、次のような方法に従って作製することができる。ここでは、積層ラミネート型のリチウムイオン二次電池を例に、リチウムイオン二次電池の製造方法の一例を説明する。

【0086】

正極および負極の作製について簡単に説明すると、まず、図6に示すように長尺な金属箔201上に活物質層211を塗工していく。

【0087】

そして、次いで図7に示すように、活物質層211を覆うように絶縁層215を塗工していく。なお、図6の塗工工程と図7の塗工工程とを同時に行うものであってもよい。

【0088】

その後、スリット工程として、金属箔211をラインL1、L2に沿って長手方向に切断し、金属箔201A、201B、201Cに切り分ける。

【0089】

次いで、図8に示すように、金属箔201A~201Cに対して打ち抜きを行うことで電極30が得られる。電極30は、全体として略四角形であり、その外周部の一部に突出部31aを有している。突出部31aは、電気的接続を行うための部分であり、基本的には、活物質層や絶縁層は形成されていない部分である。負極についても上記同様に作製可能であるが、負極の場合、絶縁層の形成は不要である。

【0090】

続いて、電池要素の作製およびフィルム外装体への封入等について説明する。まず、乾燥空気または不活性雰囲気において、上記のようにして作製した正極および負極をセパレータを介して対向配置して積層体を作製する。次に、この積層体を外装体(容器)に収容し、電解液を注入して電極に電解液を含浸させる。

【0091】

その後、外装体の開口部を封止してリチウムイオン二次電池を完成する。ここで、積層構造の電池は、基材の熱収縮によるセパレータの変形が顕著であり、本発明により大きな作

10

20

30

40

50

用効果が得られる、好ましい形態の1つである。

【0092】

3. その他の構成

[組電池]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池を複数組み合わせることで組電池とすることができる。組電池は、例えば、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池を2つ以上用い、直列、並列又はその両方で接続した構成とすることができる。直列および/または並列接続することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。組電池が備えるリチウムイオン二次電池の個数については、電池容量や出力に応じて適宜設定することができる。

【0093】

[車両]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池またはその組電池は、車両に用いることができる。本実施形態に係る車両としては、ハイブリッド車、燃料電池車、電気自動車（いずれも四輪車（乗用車、トラック、バス等の商用車、軽自動車等）のほか、二輪車（バイク）や三輪車を含む）が挙げられる。なお、本実施形態に係る車両は自動車に限定されるわけではなく、他の車両、例えば電車等の移動体の各種電源として用いることもできる。

【0094】

[蓄電装置]

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池またはその組電池は、蓄電装置に用いることができる。本実施形態に係る蓄電装置としては、例えば、一般家庭に供給される商用電源と家電製品等の負荷との間に接続され、停電時等のバックアップ電源や補助電力として使用されるものや、太陽光発電等の、再生可能エネルギーによる時間変動の大きい電力出力を安定化するための、大規模電力貯蔵用としても使用されるものが挙げられる。

【0095】

[その他]

さらに、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池またはその組電池は、携帯電話、ノートパソコンなどのモバイル機器の電源などとしてもとして利用できる。

【実施例】

【0096】

<実施例1>

本実施例の電池の作製について説明する。

(正極)

正極活物質としてのリチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.80}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$)、導電補助材としてのカーボンブラック、結着剤としてのポリフッ化ピリリデンを、90:5:5の質量比で計量し、それらをN-メチルピロリドンを用いて混練し、正極スラリーとした。調製した正極スラリーを、集電体としての厚み20 μm のアルミニウム箔に塗布し乾燥し、さらにプレスすることで正極を得た。

【0097】

次にアルミナ（平均粒径1.0 μm ）と結着剤としてポリフッ化ピリリデンを、90:10の重量比で計量し、それらをN-メチルピロリドンを用いて混練し、絶縁層用スラリーとした。これを正極にグラビアコーターで塗布し乾燥し、さらにプレスすることで絶縁層を得た。断面を電子顕微鏡で観察したところ、絶縁層の厚みは3 μm （空孔率55%）であった。

【0098】

(負極)

炭素材としての人造黒鉛粒子（平均粒径8 μm ）と、導電補助材としてのカーボンブラック、結着剤としてのスチレン-ブタジエン共重合ゴム：カルボキシメチルセルロースの質量比1対1混合物を、97:1:2の質量比で計量し、それらを蒸留水を用いて混練し、負極スラリーとした。調製した負極スラリーを、集電体としての厚み15 μm の銅箔に塗布し乾燥し、さらにプレスすることで負極を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 9 】

(二次電池の組み立て)

作製した正極および負極のそれぞれに、アルミニウム端子、ニッケル端子を溶接した。これらを、セパレータを介して重ね合わせて電極素子を作製した。電極素子をラミネートフィルムで外装し、ラミネートフィルム内部に電解液を注入した。セパレータには単層の全芳香族ポリアミド (アラミド) 微多孔膜を用いた。このアラミド微多孔膜の、厚みは 2 5 μm 、孔径 0 . 5 μm 、空孔率は 6 0 % であった。

【 0 1 0 0 】

その後、ラミネートフィルム内部を減圧しながらラミネートフィルムを熱融着して封止した。これにより平板型の初回充電前の二次電池を複数個、作製した。ラミネートフィルムにはアルミニウムを蒸着したポリプロピレンフィルムを用いた。電解液には、電解質として 1 . 0 mol/l の LiPF_6 と、非水電解溶媒としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒 (7 : 3 (体積比)) を含む溶液を用いた。

10

【 0 1 0 1 】

(セパレータの外観)

電池に組み込む前のセパレータについて、目視評価を行った。静電気の影響をなくすため金属プレート上に、1 0 cm 角に切り取ったセパレータを載せたところ、ソリやカールは認められなかった。この場合は判定は \times と判定する。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 2 】

[二次電池の評価]

(高温試験)

作製した二次電池を、4 . 2 V まで充電後、1 6 0 の恒温槽で 3 0 分放置したが、電池の破裂や、発煙は無かった。この場合の判定は \times と判定する。結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 0 3 】

(過充電によるセパレータの劣化)

作成した二次電池を、1 C で 5 V まで充電し 4 週間放置したのち放電し解体したが、セパレータの正極側には、酸化劣化の兆候を示す変色などの異常は認められなかった。この場合の判定は \times と判定する。結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 0 4 】

(抵抗上昇)

作成した二次電池を 4 . 2 V まで充電後、インピーダンスを測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 5 】

40

50

【表 1】

	セパレータ	絶縁層			高温試験 160°C	過充電試験 5V	内部抵抗 (mΩ)
		正極に塗工	セパレータ に塗工	厚み(μm)			
実施例 1	アラミド	アルミナ		3	○	○	3
実施例 2	アラミド	シリカ		3	○	○	3
実施例 3	ポリフェニレン スルフィド	アルミナ		3	○	○	3
実施例 4	ポリイミド	アルミナ		3	○	○	3
実施例 5	アラミド		アルミナ	3	×	○	△絶縁層が僅かに黄変
実施例 6	アラミド		アルミナ	3+3	○	○	△絶縁層が僅かに黄変
実施例 7	ポリイミド		アルミナ	3	×	○	△絶縁層が僅かに黄変
比較例 1	ポリオレフィン	アルミナ		3	○	×	△やや黄変
比較例 2	アラミド	—			○	○	×黄変
比較例 3	ポリオレフィン	—	アルミナ	3	×	×	△やや黄変
比較例 4	アラミド	アルミナ		30	○	○	○
比較例 5	ポリオレフィン	—	アラミド	3	×	×	△やや黄変
比較例 6	ポリフェニレン スルフィド	—			○	○	×黄変
比較例 7	ポリイミド	—			○	○	×黄変

10

20

【0106】

<実施例 2>

絶縁層に用いる絶縁粒子をシリカ（平均粒径 1.0 μm）とした以外は、実施例 1 と同じ条件で電池を作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

30

【0107】

<実施例 3>

セパレータを微多孔ポリフェニレンスルフィド（厚み 20 μm、孔径 0.5 μm、空隙率 40%）とした以外は、実施例 1 と同じ条件で電池を作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0108】

<実施例 4>

セパレータをポリイミドセパレータ（厚み 20 μm、孔径 0.3 μm、空孔率 80%）とした以外は、実施例 1 と同じ条件で電池を作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

【0109】

<実施例 5>

絶縁層スラリーを水系に代え、アルミナ（1 μm）とスチレン - ブタジエン共重合ゴム：カルボキシメチルセルロースの質量比 1 対 1 混合物を、96 : 4 の質量比で計量し、それらを蒸留水を用いて混練し、絶縁層スラリーとし、これを正極ではなく、アラミドセパレータに塗布した以外は、実施例 1 と同じ電池を作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。（厚み 3 μm、空孔率 55%）

【0110】

セパレータにソリが生じていたため、組み立てに時間がかかった。

【0111】

50

< 実施例 6 >

絶縁層スラリーをアラミドセパレータの両面に塗工した以外は、実施例 5 と同じ電池を作成した。両面に塗工したセパレータにはソリはなく組み立てが容易であった。

【 0 1 1 2 】

< 実施例 7 >

セパレータをポリイミドセパレータ（厚み 2 0 μm 、孔径 0.3 μm 、空孔率 8 0 %）にした以外は、実施例 5 と同じ電池を作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 3 】

< 比較例 1 >

セパレータを微多孔ポリプロピレンのセパレータ（厚み 2 5 μm 、孔径 0.06 μm 、空孔率 5 5 %）とした以外は、実施例 1 と同じ条件で電池を作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 1 4 】

< 比較例 2 >

絶縁層を正極に塗布しなかったこと以外は、実施例 1 と同じ条件で電池を作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 5 】

< 比較例 3 >

セパレータを 3 μm のセラミック層を塗布した微多孔ポリプロピレンのセパレータ（厚み 2 5 μm 、孔径 0.06 μm 、空隙率 5 5 %）とした以外は、実施例 1 と同じ条件で電池を作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 1 6 】

< 比較例 4 >

絶縁層の厚みを 3 0 μm とした以外は、実施例 1 と同じ条件で電池を作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 7 】

< 比較例 5 >

セパレータを微多孔ポリプロピレンのセパレータ（厚み 2 5 μm 、孔径 0.06 μm 、空隙率 5 5 %）としアラミドを絶縁層とした以外は、実施例 1 と同じ条件で電池を作成し、評価を行った。なお、アラミドの絶縁層は、アラミド樹脂をジメチルアセトアミド（DMAc）に貧溶媒としてトリプロピレングリコール（TPG）を混合した溶液に溶解したスラリー（アラミド樹脂/DMAc/TPG = 5 質量%/85.5 質量%/14.5 質量%）をポリプロピレンセパレータに塗布し、凝固液（水/DMAc/TPD = 50 質量%/45 質量%/5 質量%）をスプレーしたのち、水洗・乾燥することにより多孔質のアラミド絶縁層（厚み：3 μm ）を得た。負極に対向するように電池を組み立てた。結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 1 8 】

< 比較例 6 >

絶縁層を正極に塗布しなかったこと以外は、実施例 3 と同じ条件で電池を作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 9 】

< 比較例 7 >

絶縁層を正極に塗布しなかったこと以外は、実施例 4 と同じ条件で電池を作成し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

【 0 1 2 0 】

比較例 1、3、5 の結果から、基材に耐熱性の低いポリオレフィンを用いた場合、高温試験中にセパレータが収縮するため、内部で短絡が生じ発火に至った。

【 0 1 2 1 】

比較例 2、6、7 は、耐熱性の高い樹脂をセパレータとして用いているため、高温試験での発火は生じなかったが、過充電試験後のセパレータの正極との対向面には、劣化の兆候である黄変が観察された。

50

【 0 1 2 2 】

比較例 5 では、耐酸化性に劣るアラミドを負極側としポリオレフィン層を絶縁層として用いたため、セパレータの劣化は観察されなかった。比較例 4 は絶縁層を 30 μm と厚くしているため、安全性や過充電耐性は高くなると考えられるが、電池の内部抵抗が上昇しており実用性に劣る結果となった。内部抵抗は電池の容量（電極面積）など構成にもよるが、今回の例で言えば、他の実施例、比較例の電池の内部抵抗が 3 mΩ 程度あることから、これを基準として、内部抵抗はその 2 倍（6 mΩ）以下が好ましく、1.5 倍（4.5 mΩ）以下がより好ましい。

【 0 1 2 3 】

実施例 1、2 の結果から絶縁層は、アルミナもシリカもアラミドの酸化劣化を抑制する効果を示した。 10

【 0 1 2 4 】

実施例 5、7 および比較例 3、5 では、セパレータに絶縁層を設けているため、塗工後の乾燥工程で、セパレータと絶縁層の収縮率に差が生じることから、セパレータが反ってしまい電池の組み立てがむづかしくなる。実施例 6 は両面に絶縁層を塗工しているため、殆ど反ることは無かった。

【 0 1 2 5 】

（付記）

本出願は、以下の発明を開示する：

1. セパレータを介して正極と負極とが交互に積層された二次電池であって、前記セパレータは、単層であって、かつ、少なくとも 200℃ で熔融または軟化せずかつ熱収縮率が 3% 以下であり、前記正極の前記セパレータに対向する面に絶縁層が形成されている、リチウムイオン二次電池。 20

【 0 1 2 6 】

2. 前記セパレータが、アラミド、ポリイミド、またはポリフェニレンスルフィドを含む材料からなる、上記記載のリチウムイオン二次電池。

【 0 1 2 7 】

3. 前記絶縁層の厚みが、1 μm 以上 10 μm 未満である、上記記載のリチウムイオン二次電池。 30

【 0 1 2 8 】

4. 前記絶縁層を形成する材料が、無機粒子とバインダを含有する、上記記載のリチウムイオン二次電池。

【 0 1 2 9 】

5. 前記無機粒子が、酸化アルミニウムおよび酸化珪素からなる群より選ばれる 1 種以上を含む、上記記載のリチウムイオン二次電池。

【 0 1 3 0 】

6. 前記バインダが、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）、およびポリヘキサフルオロプロピレン（PHFP）からなる群より選ばれる 1 種以上を含む、上記記載のリチウムイオン二次電池。 40

【 0 1 3 1 】

7. 前記バインダは、HOMO 値が -1.2 以下のものである、上記記載のリチウムイオン二次電池。

【 0 1 3 2 】

8. セパレータを介して正極と負極とが交互に積層された二次電池であって、前記セパレータは、単層であって、かつ、少なくとも 200℃ で熔融または軟化せずかつ熱収縮率が 3% 以下であり、前記セパレータの前記正極に対向する面に絶縁層が形成されている、リチウムイオン二次電池。

【 0 1 3 3 】

このように本願発明の一つの形態では、正極とセパレータとの間において、絶縁層を正極側ではなくセパレータ側に形成してもよい。この場合、セパレータの片面に第1の絶縁層が形成され他方の面に第2の絶縁層が形成される構成としてもよい。

【0134】

9. 前記セパレータが、アラミド、ポリイミド、またはポリフェニレンスルフィドを含む材料からなる、上記記載のリチウムイオン二次電池。

【0135】

10. 前記絶縁層の厚みが、1 μm以上10 μm未満である、上記記載のリチウムイオン二次電池。

【0136】

11. 前記絶縁層を形成する材料が、無機粒子とバインダを含有する、上記記載のリチウムイオン二次電池。

【0137】

12. 前記無機粒子が、酸化アルミニウムおよび酸化珪素からなる群より選ばれる1種以上を含む、上記記載のリチウムイオン二次電池。

【0138】

13. 前記バインダが、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)、およびポリヘキサフルオロプロピレン(PHFP)からなる群より選ばれる1種以上を含む、上記記載のリチウムイオン二次電池。

【0139】

14. 前記バインダは、HOMO値が-1.2以下のものである、上記記載のリチウムイオン二次電池。

【符号の説明】

【0140】

- 1 フィルム外装電池
- 10 フィルム外装体
- 15 熱融着部
- 20 電池要素
- 25 セパレータ
- 30 正極
- 40 負極
- 70 絶縁層

10

20

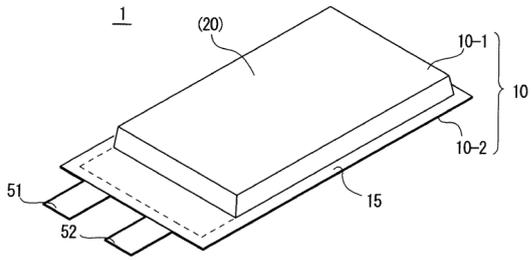
30

40

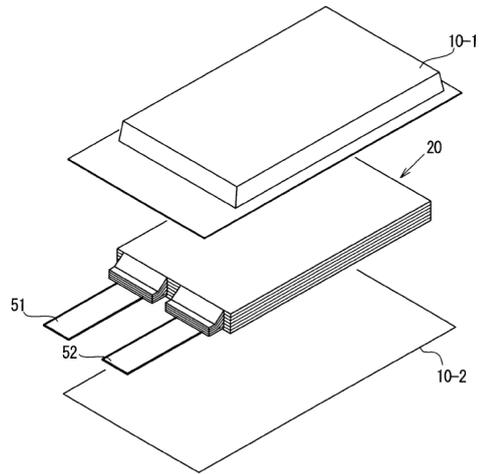
50

【図面】

【図 1】



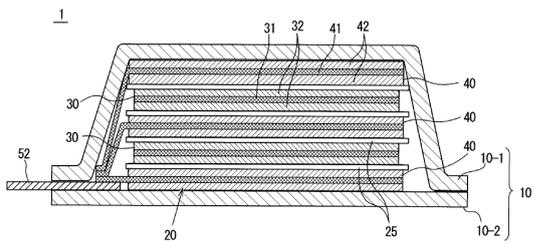
【図 2】



10

20

【図 3】



【図 4】

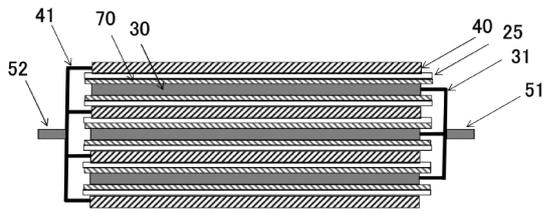


30

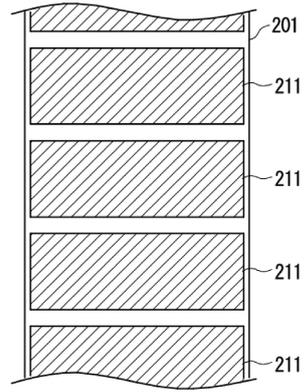
40

50

【 図 5 】

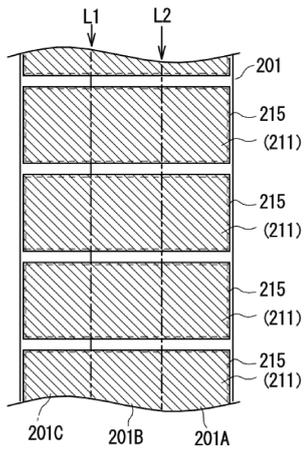


【 図 6 】

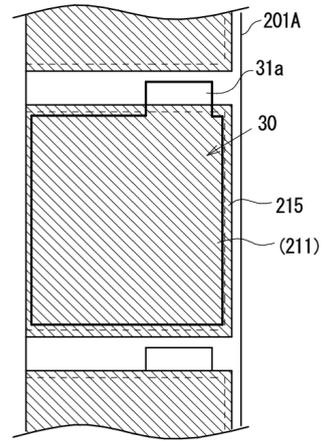


10

【 図 7 】



【 図 8 】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
	H 0 1 M	50/489 (2021.01)	H 0 1 M	50/489
	H 0 1 M	50/446 (2021.01)	H 0 1 M	50/446
	H 0 1 M	50/451 (2021.01)	H 0 1 M	50/451
	H 0 1 M	50/434 (2021.01)	H 0 1 M	50/434
	H 0 1 M	50/443 (2021.01)	H 0 1 M	50/443
	H 0 1 M	50/426 (2021.01)	H 0 1 M	50/426
				M
(56)参考文献	国際公開第 2 0 1 5 / 0 0 4 8 4 1 (W O , A 1)			
	国際公開第 2 0 1 2 / 0 7 3 7 4 7 (W O , A 1)			
	特開 2 0 0 7 - 3 3 5 1 6 6 (J P , A)			
	特開 2 0 1 1 - 2 0 4 5 6 9 (J P , A)			
	特開 2 0 0 1 - 0 4 3 8 4 2 (J P , A)			
	特開 2 0 1 4 - 0 1 3 6 9 3 (J P , A)			
	特開 2 0 0 7 - 3 0 5 5 7 4 (J P , A)			
	特開 2 0 0 3 - 2 5 7 7 9 0 (J P , A)			
	特開 2 0 0 7 - 0 4 8 7 3 8 (J P , A)			
	国際公開第 2 0 0 5 / 0 5 7 6 9 1 (W O , A 1)			
(58)調査した分野	(Int.Cl., D B 名)			
	H 0 1 M 5 0 / 4 0 - 5 0 / 4 9 7			
	H 0 1 M 4 / 1 3			
	H 0 1 M 1 0 / 0 5 2			
	H 0 1 M 1 0 / 5 8 5			