

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5621248号
(P5621248)

(45) 発行日 平成26年11月12日(2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日(2014.10.3)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
	HO 1 M 2/16 P
	HO 1 M 2/16 M

請求項の数 18 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2009-272991 (P2009-272991)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成21年11月30日(2009.11.30)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2010-205719 (P2010-205719A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成22年9月16日(2010.9.16)	(74) 代理人	100082762
審査請求日	平成24年11月7日(2012.11.7)		弁理士 杉浦 正知
(31) 優先権主張番号	特願2009-23110 (P2009-23110)	(74) 代理人	100123973
(32) 優先日	平成21年2月3日(2009.2.3)		弁理士 杉浦 拓真
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	梶田 篤史
前置審査			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	手嶋 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セパレータおよび電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の主面および第2の主面を有する第1の層と、
 上記第1の主面および上記第2の主面の少なくとも一方に形成された第2の層とを備え、
 上記第1の層が、第1の高分子樹脂を含む微多孔膜であり、
 上記第2の層が、電気的な絶縁性を有する粒子と、平均直径1 μm以下のフィブリルとを含む微多孔膜であり、
 上記フィブリルが、平均分子量が50万以上200万以下の第2の高分子樹脂を含み、相互に繋がった3次元的なネットワーク構造を有し、
 上記第2の層における上記粒子の体積分率が、60 vol%以上97 vol%以下であり、
 上記粒子の平均粒径が、0.1 μm以上1.5 μm以下の範囲内にある電池用セパレータ。

【請求項2】

上記第1の高分子樹脂が、ポリオレフィン系樹脂である請求項1記載の電池用セパレータ。

【請求項3】

銅箔とアルミ箔との間に上記セパレータを挟み込み、上記銅箔または上記アルミ箔と上記セパレータとの間に、高さ0.2 mm×幅0.1 mmで各辺1 mmのL次形を有する二

ッケル片を配置し、上記ニッケル片を98Nで加圧したときに、上記第1の層が上記ニッケル片の配置された部分で破断し、上記ニッケル片の表面に対して上記第2の層が転写される請求項1または2に記載の電池用セパレータ。

【請求項4】

上記第2の層の単位面積あたりの質量が、 0.2 mg/cm^2 以上 3.0 mg/cm^2 以下である請求項1乃至3のいずれか一に記載の電池用セパレータ。

【請求項5】

上記粒子の平均粒径が、 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある請求項1乃至4のいずれか一に記載の電池用セパレータ。

【請求項6】

上記粒子が、無機酸化物を主成分とする粒子である請求項1乃至5のいずれか一に記載の電池用セパレータ。

【請求項7】

上記フィブリルが、フッ素樹脂を含んでいる請求項1乃至6のいずれか一に記載の電池用セパレータ。

【請求項8】

上記フィブリルが、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリカーボネートの単体またはそれらを2種以上含む混合体を含んでいる請求項1乃至6のいずれか一に記載の電池用セパレータ。

【請求項9】

銅箔とアルミ箔との間に上記セパレータを挟み込み、上記銅箔または上記アルミ箔と上記セパレータとの間に、高さ 0.2 mm ×幅 0.1 mm で各辺 1 mm のL次形を有するニッケル片を配置し、上記銅箔と上記アルミ箔との間に 25 A の定電流状態で電圧 12 V を印加し、上記ニッケル片を 98 N で加圧したときに、短絡抵抗 $1\text{ }\Omega$ 以上が得られる請求項1乃至8のいずれか一に記載の電池用セパレータ。

【請求項10】

短絡発生時から1秒以内の総発熱量が、 10 J 以下である請求項9記載の電池用セパレータ。

【請求項11】

正極と、負極と、電解質と、セパレータとを備え、

上記セパレータは、

第1の主面および第2の主面を有する第1の層と、

上記第1の主面および上記第2の主面の少なくとも一方に形成された第2の層と

を備え、

上記第1の層が、高分子樹脂を含む微多孔膜であり、

上記第2の層が、電気的な絶縁性を有する粒子と、平均直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のフィブリルとを含む微多孔膜であり、

上記フィブリルが、平均分子量が50万以上200万以下の高分子樹脂を含み、相互に繋がった3次元的なネットワーク構造を有し、

上記第2の層における上記粒子の体積分率が、 $60\text{ vol}\%$ 以上 $97\text{ vol}\%$ 以下であり、

上記粒子の平均粒径が、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある電池。

【請求項12】

上記粒子の平均粒径が、 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内にある請求項11記載の電池。

【請求項13】

10

20

30

40

50

満充電状態における開回路電圧が 4 . 2 V 以上 4 . 6 V 以下の範囲内である請求項 1 1 または 1 2 に記載の電池。

【請求項 1 4】

上記正極または上記負極と上記セパレータとの間に混入物が存在する場合において、上記セパレータが上記混入物の配置された部分で破断したときには、上記混入物の表面に対して上記第 2 の層が転写される請求項 1 1 乃至 1 3 のいずれか一に記載の電池。

【請求項 1 5】

上記セパレータは、銅箔とアルミ箔との間に上記セパレータを挟み込み、上記銅箔または上記アルミ箔と上記セパレータとの間に、高さ 0 . 2 mm × 幅 0 . 1 mm で各辺 1 mm の L 次形を有するニッケル片を配置し、上記銅箔と上記アルミ箔との間に 2 5 A の定電流状態で電圧 1 2 V を印加し、上記ニッケル片を 9 8 N で加圧したときに、短絡抵抗 1 以上が得られるセパレータである請求項 1 1 乃至 1 4 のいずれか一に記載の電池。

10

【請求項 1 6】

上記セパレータの短絡発生時から 1 秒以内の総発熱量が、1 0 J 以下である請求項 1 5 記載の電池。

【請求項 1 7】

上記セパレータの上記第 2 の層の単位面積あたりの質量が、0 . 2 mg / cm² 以上 3 . 0 mg / cm² 以下である請求項 1 1 乃至 1 6 のいずれか一に記載の電池。

【請求項 1 8】

上記フィブリルが、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン - ブタジエンゴム、ニトリル - ブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリカーボネートの単体またはそれらを 2 種以上含む混合物を含んでいる請求項 1 1 乃至 1 7 のいずれか一に記載の電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

この発明は、セパレータおよびそれを備える電池に関する。詳しくは、積層型のセパレータに関する。

30

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年の携帯電子技術のめざましい発達により、携帯電話やノートブックコンピューターなどの電子機器は高度情報化社会を支える基盤技術と認知されている。また、これらの電子機器の高機能化に関する研究開発が精力的に進められており、これらの電子機器の消費電力も比例して増加の一途を辿っている。その反面、これらの電子機器は長時間の駆動が求められており、駆動電源である二次電池の高エネルギー密度化が必然的に望まれている。また、電子機器に内蔵される電池の占有体積や質量などの観点より、電池のエネルギー密度は高いほど望ましい。このため、現在では、優れたエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が、殆どの機器に内蔵されるに至っている。

40

【0 0 0 3】

このリチウムイオン二次電池では、種々の安全回路が搭載されており、電池内部で短絡が発生したとしても電流を停止させ安全性を確保できるように構成されている。このように、通常の使用条件下において十分な安全性を確保する電池設計がなされているが、近年の高容量化に対応するため、より高い安全性が求められるようになっている。

【0 0 0 4】

例えば、導電性を有する物質の混入（以下、適宜コンタミ（コンタミネーション）と称する。）やデンドライドの発生により、内部ショートが発生することがある。このような場合、安全回路が機能しなかったときには、電池内部で大電流が流れジュール熱が発生し

50

て、異常な発熱が発生することがある。従来のポリオレフィン製セパレータでは、コンタミやデンドライドによるショートに対する耐性はセパレータの機械物性に依存しており、セパレータが破断するような現象が起きた場合、異常な発熱を引き起こす虞がある。より高い安全性を実現するためには、このような異常な発熱を抑制することが求められる。

【0005】

このような安全性の向上を実現すべく、例えば、特許文献1では、ポリオレフィンからなるセパレータの表面に対して易接着処理を施した後、セパレータの表面に無機層を形成することで、セパレータの機械的強度を向上させることが提案されている。しかしながら、近年では、従来提案されているセパレータよりも発熱の抑制にさらに優れ、より安全性の高いセパレータが望まれるようになっている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第3797729号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、この発明の目的は、コンタミやデンドライドによりセパレータが破断するような現象が起きた場合にも、熱の発生を抑制することができるセパレータおよびそれを備える電池を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

上述の課題を解決するために、第1の発明は、
 第1の主面および第2の主面を有する第1の層と、
 第1の主面および第2の主面の少なくとも一方に形成された第2の層と
 を備え、
 第1の層が、第1の高分子樹脂を含む微多孔膜であり、
 第2の層が、電気的な絶縁性を有する粒子と、平均直径1 μ m以下のフィブリルとを含む微多孔膜であり、
フィブリルが、平均分子量が50万以上200万以下の第2の高分子樹脂を含み、相互
 に繋がった3次元的なネットワーク構造を有し、
 第2の層における粒子の体積分率が、60vol%以上97vol%以下であり、
 粒子の平均粒径が、0.1 μ m以上1.5 μ m以下の範囲内にある電池用セパレータである。

30

【0009】

第2の発明は、
 銅箔とアルミ箔との間にセパレータを挟み込み、銅箔またはアルミ箔とセパレータとの間に、高さ0.2mm \times 幅0.1mmで各辺1mmのL次形を有するニッケル片を配置し、銅箔とアルミ箔との間に25Aの定電流状態で電圧12Vを印加し、ニッケル片を98Nで加圧したときに、短絡抵抗1以上が得られるセパレータである。

40

【0010】

第3の発明は、
 正極と、負極と、電解質と、セパレータとを備え、
 セパレータは、
 第1の主面および第2の主面を有する第1の層と、
 第1の主面および第2の主面の少なくとも一方に形成された第2の層と
 を備え、
 第1の層が、高分子樹脂を含む微多孔膜であり、
 第2の層が、電気的な絶縁性を有する粒子と、平均直径1 μ m以下のフィブリルとを含む微多孔膜であり、

50

フィブリルが、平均分子量が50万以上200万以下の高分子樹脂を含み、相互に繋がった3次元的なネットワーク構造を有し、

第2の層における粒子の体積分率が、60vol%以上97vol%以下であり、粒子の平均粒径が、0.1μm以上1.5μm以下の範囲内にある電池である。

【0011】

第4の発明は、

正極と、負極と、電解質と、セパレータとを備え、

セパレータは、銅箔とアルミ箔との間にセパレータを挟み込み、銅箔またはアルミ箔とセパレータとの間に、高さ0.2mm×幅0.1mmで各辺1mmのL次形を有するニッケル片を配置し、銅箔とアルミ箔との間に25Aの定電流状態で電圧12Vを印加し、ニッケル片を98Nで加圧したときに、短絡抵抗1以上が得られるセパレータである電池である。

10

【0012】

この発明において、ニッケル片は、JIS C8714 5.5.2項に規定されるニッケル片である。

【0013】

この発明では、電極とセパレータとの間に混入物が存在し、この混入物によりセパレータが破断した場合、混入物にセパレータの第2の層が転写されて、電極と混入物との間に第2の層が介在する。ここで、転写とは、混入物の表面のうち、破断直前にセパレータと接していた接触面を第2の層が被覆することをいう。被覆は、上記接触面の一部であってもよいが、発熱の抑制の観点からすると、上記接触面の全部であることが好ましい。したがって、電池内部にコンタミやデンドライドが発生した場合、ショートの発生を抑制することができる、またはショートが発生した場合でもショート面積を低減できる。したがって、大電流の発生を抑制することが可能である。

20

【発明の効果】

【0014】

以上説明したように、この発明によれば、コンタミやデンドライドによりセパレータが破断するような現象が起きた場合にも、発熱の発生を抑制することができる。したがって、電池の安全性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0015】

【図1】図1は、この発明の第1の実施形態による非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】図2は、図1に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図3】図3は、この発明の第1の実施形態によるセパレータの一構成例を示す断面図である。

【図4】図4は、この発明の第1の実施形態によるセパレータの第2の層の一構成例を示す模式図である。

【図5】図5は、この発明の第2の実施形態による非水電解質二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。

40

【図6】図6は、図5に示した巻回電極体のVI-VI線に沿った断面図である。

【図7】図7は、サンプル1のセパレータの第2の層の構成を示すSEM写真である。

【図8】図8は、サンプル4のセパレータの第2の層の構成を示すSEM写真である。

【図9】図9は、サンプル6のセパレータの第2の層の構成を示すSEM写真である。

【図10】図10は、実施例における短絡試験の方法を説明するための斜視図である。

【図11】図11は、実施例における短絡試験の方法を説明するための斜視図である。

【図12】図12は、実施例における短絡試験の方法を説明するための側面図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

この発明の実施形態について図面を参照しながら以下の順序で説明する。

50

(1) 第 1 の実施形態 (円筒型電池の例)

(2) 第 2 の実施形態 (扁平型電池の例)

【 0 0 1 7 】

< 1 . 第 1 の実施形態 >

[電池の構成]

図 1 は、この発明の第 1 の実施形態による非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。この非水電解質二次電池は、負極の容量が、電極反応物質であるリチウム (L i) の吸蔵および放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池である。この非水電解質二次電池はいわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶 1 1 の内部に、一对の帯状の正極 2 1 と帯状の負極 2 2 とがセパレータ 2 3 を介して積層し巻回された巻回電極体 2 0 を有している。電池缶 1 1 は、ニッケル (N i) のめっきがされた鉄 (F e) により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶 1 1 の内部には、電解液が注入され、セパレータ 2 3 に含浸されている。また、巻回電極体 2 0 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 1 2 、 1 3 がそれぞれ配置されている。

10

【 0 0 1 8 】

電池缶 1 1 の開放端部には、電池蓋 1 4 と、この電池蓋 1 4 の内側に設けられた安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient ; P T C 素子) 1 6 とが、封口ガasket 1 7 を介してかしめられることにより取り付けられている。これにより、電池缶 1 1 の内部は密閉されている。電池蓋 1 4 は、例えば、電池缶 1 1 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 1 5 は、電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板 1 5 A が反転して電池蓋 1 4 と巻回電極体 2 0 との電氣的接続を切断するようになっている。封口ガasket 1 7 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。

20

【 0 0 1 9 】

巻回電極体 2 0 の中心には例えばセンターピン 2 4 が挿入されている。巻回電極体 2 0 の正極 2 1 にはアルミニウム (A l) などよりなる正極リード 2 5 が接続されており、負極 2 2 にはニッケルなどよりなる負極リード 2 6 が接続されている。正極リード 2 5 は安全弁機構 1 5 に溶接されることにより電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、負極リード 2 6 は電池缶 1 1 に溶接され電氣的に接続されている。

30

【 0 0 2 0 】

図 2 は、図 1 に示した巻回電極体 2 0 の一部を拡大して表す断面図である。以下、図 2 を参照しながら、二次電池を構成する正極 2 1 、負極 2 2 、セパレータ 2 3 、および電解液について順次説明する。

【 0 0 2 1 】

(正極)

正極 2 1 は、例えば、正極集電体 2 1 A の両面に正極活物質層 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、アルミニウム箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層 2 1 B は、例えば、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 1 種または 2 種以上を含んでおり、必要に応じてグラファイトなどの導電剤およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んで構成されている。

40

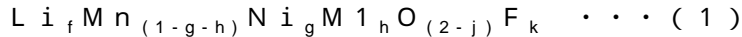
【 0 0 2 2 】

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、リチウム硫化物あるい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く、中でも、遷移金属元素として、コバルト (C o) 、ニッケル (N i) 、マンガ

50

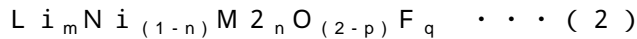
ン (Mn) および鉄 (Fe) からなる群のうちの少なくとも1種を含むものであればより好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、式(1)、式(2)もしくは式(3)に示した層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、式(4)に示したスピネル型の構造を有するリチウム複合酸化物、または式(5)に示したオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられ、具体的には、 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 、 Li_aCoO_2 ($a > 1$)、 Li_bNiO_2 ($b > 1$)、 $\text{Li}_{c1}\text{Ni}_{c2}\text{Co}_{1-c2}\text{O}_2$ ($c1 > 1$, $0 < c2 < 1$)、 $\text{Li}_d\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($d > 1$) あるいは Li_eFePO_4 ($e > 1$) などがある。

【0023】



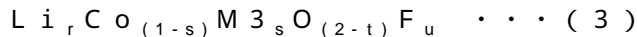
(式中、M1は、コバルト (Co)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、スズ (Sn)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) およびタングステン (W) からなる群のうちの少なくとも1種を表す。f、g、h、j および k は、 $0.8 < f < 1.2$ 、 $0 < g < 0.5$ 、 $0 < h < 0.5$ 、 $g + h < 1$ 、 $-0.1 < j < 0.2$ 、 $0 < k < 0.1$ 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。)

【0024】



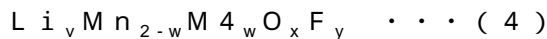
(式中、M2は、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、モリブデン (Mo)、スズ (Sn)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) およびタングステン (W) からなる群のうちの少なくとも1種を表す。m、n、p および q は、 $0.8 < m < 1.2$ 、 $0.005 < n < 0.5$ 、 $-0.1 < p < 0.2$ 、 $0 < q < 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、m の値は完全放電状態における値を表している。)

【0025】



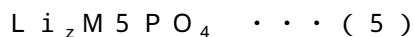
(式中、M3は、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、モリブデン (Mo)、スズ (Sn)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) およびタングステン (W) からなる群のうちの少なくとも1種を表す。r、s、t および u は、 $0.8 < r < 1.2$ 、 $0 < s < 0.5$ 、 $-0.1 < t < 0.2$ 、 $0 < u < 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、r の値は完全放電状態における値を表している。)

【0026】



(式中、M4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) からなる群のうちの少なくとも1種を表す。v、w、x および y は、 $0.9 < v < 1.1$ 、 $0 < w < 0.6$ 、 $3.7 < x < 4.1$ 、 $0 < y < 0.1$ 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。)

【0027】



(式中、M5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

10

20

30

40

50

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) からなる群のうちの少なくとも 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。)

【0028】

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、これらの他にも、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、NiS、MoS などのリチウムを含まない無機化合物も挙げられる。

【0029】

(負極)

負極 22 は、例えば、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、銅箔などの金属箔により構成されている。

10

【0030】

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 と同様の結着剤を含んで構成されている。

【0031】

なお、この二次電池では、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、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

【0032】

また、この二次電池は、完全充電時における開回路電圧 (すなわち電池電圧) が、例えば $4.2V$ 以上 $4.6V$ 以下、好ましくは $4.25V$ 以上 $4.5V$ 以下の範囲内になるように設計されている。開回路電圧が $4.25V$ 以上 $4.5V$ 以下の範囲内に設計されている場合には、開回路電圧が $4.20V$ の電池よりも、同じ正極活物質であっても単位質量当たりのリチウムの放出量が多くなるので、それに応じて正極活物質と負極活物質との量が調整される。これにより高いエネルギー密度が得られるようになっている。

【0033】

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など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などがある。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など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。また、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどがある。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

40

【0034】

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

50

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、この発明において、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。

【0035】

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、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、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もアモルファスのものでもよい。

10

【0036】

中でも、この負極材料としては、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、特に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る。ケイ素（Si）およびスズ（Sn）は、リチウム（Li）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。

【0037】

スズ（Sn）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。ケイ素（Si）の合金としては、例えば、ケイ素（Si）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。

20

【0038】

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。

30

【0039】

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、更に、他の金属化合物あるいは高分子材料が挙げられる。他の金属化合物としては、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの酸化物、NiS、MoSなどの硫化物、あるいは LiN_3 などのリチウム窒化物が挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレン、ポリアニリンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

【0040】

（セパレータ）

図3は、セパレータの一構成例を示す断面図である。セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータ23は、第1の主面および第2の主面を有する第1の層23Aと、この第1の層23Aの両主面のうちの少なくとも一方に形成された第2の層23Bとを備える。安全性を向上する観点からすると、第1の層23Aの両主面に第2の層23Bが形成することが好ましい。なお、図3では、第1の層の両主面に第2の層23Bが形成された例が示されている。

40

【0041】

第1の層23Aの平均膜厚が、5 μ m以上50 μ m以下の範囲内であることが好ましい

50

。平均膜厚が50 μmを超えると、イオン導電性が悪化し、電池特性が低下する。また、電池内に占めるセパレータ23の体積率が大きくなり過ぎ活物質の体積率が減少し電池容量が低下してしまう。平均膜厚が5 μm未満であると、機械強度が小さ過ぎ電池巻回時の不具合や、電池安全性の低下に繋がる。第2の層23Bの平均膜厚が、0.5 μm以上30 μm以下の範囲内であることが好ましい。平均膜厚が30 μmを超えると、電池内に占めるセパレータ23の体積率が大きくなり過ぎ活物質の体積率が減少し電池容量が低下してしまう。平均膜厚が0.5 μm未満であると、本発明に示すコンタミへの転写が不十分で、短絡時の発熱抑制が十分に発揮できない。

【0042】

第1の層23Aは、例えば、高分子樹脂を主成分としている微多孔性膜である。高分子樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましい。ポリオレフィンを主成分とする微多孔性膜は、ショート防止効果に優れ、且つシャットダウン効果による電池安全性向上を図ることができるからである。ポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレンの単体またはそれらの混合体を用いることが好ましい。また、ポリプロピレンおよびポリエチレン以外にも、化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンまたはポリプロピレンと共重合させたり、または混合することで用いることができる。

【0043】

図4は、セパレータの第2の層の一構成例を示す模式図である。第2の層23Bは、電気的な絶縁性を有する粒子27と、平均直径1 μm以下のフィブリル28とを含む多孔性機能層である。フィブリル28は、相互連続的に繋がった3次元的なネットワーク構造(網目状構造)を有している。粒子は、このネットワーク構造内に担持されていることが好ましい。第2の層23Bが粒子を含むことで、コンタミに転写した時に十分な絶縁性を発現し、安全性を向上できる。フィブリル28が相互連続的に繋がった3次元的なネットワーク構造を有することで、空隙を維持できイオン導電性を阻害せず電池特性(サイクル特性)の劣化を抑制でき、且つ柔軟性も付与出来るためあらゆる形状のコンタミに追随でき、安全性を向上できる。フィブリル28の平均直径が1 μm以下であると、フィブリルを構成する成分の組成比が少なくても、絶縁性を確保できるだけの粒子を確実に担持でき、安全性を向上できる。

【0044】

粒子は、例えば、電気的に絶縁性を有する無機粒子である。無機粒子としては、電気的に絶縁性を有するものではよく、種類は特に限定されるものではないが、アルミナ、シリカなどの無機酸化物を主成分とするものを用いることが好ましい。

【0045】

フィブリルは、例えば、高分子樹脂を主成分として含んでいる。この高分子樹脂は、相互連続的に繋がった3次元的なネットワーク構造を形成可能なものであればよく特に限定されるものではない。高分子樹脂の平均分子量は、50万以上200万以下の範囲であることが好ましい。平均分子量を50万以上にすることで、上述のネットワーク構造を得ることができる。平均分子量を50万以下では、粒子の保持力が弱く、粒子を含む層の剥離などが発生する。高分子樹脂としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリカーボネートの単体またはそれらを2種以上含む混合体を用いることができる。高分子樹脂としては、電気化学的な安定性の点からすると、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、またはポリエチレンオキシドが好ましい。また、高分子樹脂としては、熱安定性、電気化学的な安定性の点からすると、フッ素樹脂を用いることが好ましい。また、高分子樹脂としては、第2の層23Bの柔軟性を向上させる点からすると、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。第2の層23Bの柔軟性が向上すると、電極とセパレータ23と

10

20

30

40

50

の間に存在する混入物により、セパレータ 2 3 が破断し、第 2 の層 2 3 B が混入物に転写されるときに、第 2 の層 2 3 B の混入物に対する形状追随性が向上し、安全性が向上する。

【 0 0 4 6 】

また、高分子樹脂として、耐熱性樹脂を用いるようにしてもよい。耐熱性樹脂を用いることで、絶縁性と耐熱性とを両立することができる。耐熱性樹脂としては、高温雰囲気化での寸法安定性の点から、ガラス転移温度の高い樹脂が好ましい。また、高分子樹脂として、流動による寸法変化や収縮を少なくする点からすると、融解エントロピーを持つ、融点を有しない樹脂を用いることが好ましい。このような樹脂としては、例えば、芳香族骨格を有するポリアミド、芳香族骨格を有しイミド結合を持つもの、またはそれらの共重合体が挙げられる。

10

【 0 0 4 7 】

セパレータ 2 3 が破断したときに、多孔性機能層である第 2 の層 2 3 B が短絡発生源（混入物など）に転写されることが、セパレータ 2 3 の絶縁機能の発現メカニズムである。短絡発生源の混入位置を予め特定することは困難である点を考慮すると、第 2 の層 2 3 B を第 1 の層 2 3 A の両主面に形成することが好ましい。

【 0 0 4 8 】

第 2 の層 2 3 B の単位面積あたりの質量は、 0.2 mg/cm^2 以上 3.0 mg/cm^2 以下であることが好ましい。単位面積あたりの質量が 0.2 mg/cm^2 未満であると、ショート時抵抗が小さくなり、ショート時発熱量が大きくなるため、安全性が低下する。 3.0 mg/cm^2 を超えると、安全性は確保できるが、セパレータ 2 3 が厚くなり電池内に占めるセパレータ 2 3 の体積率が大きくなり過ぎ活物質の体積率が減少し電池容量が低下してしまうため好ましくない。

20

【 0 0 4 9 】

第 2 の層 2 3 B における粒子の体積分率が、 60 vol\% 以上 97 vol\% 以下であることが好ましい。体積分率が 60 vol\% 未満であると、ショート時抵抗が小さくなり、ショート時発熱量が大きくなるため、安全性が低下する。また、体積分率が 0 vol\% であるときには、サイクル特性も低下する。 97 vol\% を超えると、樹脂の粒子保持力が低下し、粉落ちが発生する。

【 0 0 5 0 】

30

第 2 の層 2 3 B に含まれる粒子の平均粒径が、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1.5 \mu\text{m}$ 以下の範囲内にあることが好ましい。平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると、第 2 の層 2 3 B が電池の充放電による圧縮でつぶされたときに、イオン導電性を阻害し、例えばサイクル特性が悪化する。平均粒径が $1.5 \mu\text{m}$ を超えると、第 1 の層 2 3 A が破断したときに、第 2 の層 2 3 B が、混入物の表面のうち破断直前にセパレータ 2 3 と接していた接触面を十分に被覆することが困難となり、十分な絶縁性が得られなくなる傾向がある。また、塗布工程での不具合も増加する傾向がある。

【 0 0 5 1 】

（電解液）

セパレータ 2 3 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。

40

【 0 0 5 2 】

溶媒としては、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの環状の炭酸エステルを用いることができ、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンのうち的一方、特に両方を混合して用いることが好ましい。サイクル特性を向上させることができるからである。

【 0 0 5 3 】

溶媒としては、また、これらの環状の炭酸エステルに加えて、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸メチルプロピルなどの鎖状の炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。高いイオン伝導性を得ることができるからである。

【 0 0 5 4 】

50

溶媒としては、更にまた、2, 4 - ジフルオロアニソールあるいは炭酸ビニレンを含むこと好ましい。2, 4 - ジフルオロアニソールは放電容量を向上させることができ、また、炭酸ビニレンはサイクル特性を向上させることができるからである。よって、これらを混合して用いれば、放電容量およびサイクル特性を向上させることができるので好ましい。

【0055】

これらの他にも、溶媒としては、炭酸ブチレン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1, 2 - ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3 - メトキシプロピロニトリル、N, N - ジメチルフォルムアミド、N - メチルピロリジノン、N - メチルオキサゾリジノン、N, N - ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドあるいはリン酸トリメチルなどが挙げられる。

10

【0056】

なお、これらの非水溶媒の少なくとも一部の水素をフッ素で置換した化合物は、組み合わせる電極の種類によっては、電極反応の可逆性を向上させることができる場合があるので、好ましい場合もある。

【0057】

電解質塩としては、例えばリチウム塩が挙げられ、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。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 、ジフルオロ[オキソラト - O, O']ホウ酸リチウム、リチウムビスオキサレートボレート、あるいは LiBr などが挙げられる。中でも、 LiPF_6 は高いイオン伝導性を得ることができると共に、サイクル特性を向上させることができるので好ましい。

20

【0058】

[短絡時のセパレータの機能]

上述の構成を有するセパレータ23は、電極とセパレータ23との間に混入物が存在し、セパレータ23の第1層23Aが破断した場合、第2の層23Bが、混入物と電極との間に介在する。これにより、混入物と電極との間が絶縁される。

30

【0059】

具体的には例えば、セパレータ23の第1の層23Aが破断した場合、混入物の表面のうち、破断直前にセパレータ23と接していた接触面に、第2の層23Bが転写される。セパレータ23の破断時における発熱を抑制する点からすると、上記接触面を第2の層23Bが覆うようにして、第1の層23Aが破断することが好ましい。

【0060】

第1の層23Aの片面にのみ第2の層23Bを形成した場合には、混入物の混入位置によりショート耐性に差が生じる傾向がある。すなわち、第2の層23Bが設けられた側に混入物が位置しているときには、第1の層23Aが破断した場合、混入物の表面のうち、破断直前にセパレータ23と接触していた接触面のほぼ全体が第2の層23Bにより覆われる傾向がある。これに対して、第2の層23Bが設けられていない側に混入物が位置しているときには、第1の層23Aが破断した場合、混入物の表面のうち、破断直前にセパレータ23と接触していた接触面の一部しか第2の層23Bにより覆われない傾向がある。したがって、より高い安全性を得るためには、第1の層23Aの両主面に第2の層23Bを形成することが好ましい。

40

【0061】

[短絡試験]

上述の構成を有するセパレータ23は、以下に示す短絡試験を行ったときに、短絡抵抗1以上が得られるセパレータである。

50

まず、上述の構成を有するセパレータ23を銅箔とアルミ箔との間に挟み込み、銅箔またはアルミ箔とセパレータ23との間に、JIS C8714 5.5.2項に規定されるニッケル片を配置する。次に、銅箔とアルミ箔との間に、25Aの定電流状態で電圧12Vを印加し、ニッケル片を98N(10kgf)で加圧する。このときの短絡抵抗が1以上である。短絡抵抗が1以上であると、大電流の発生を抑制し、異常な発熱の発生を抑制できる。したがって、安全性を向上することができる。また、上記短絡試験の短絡発生時から1秒以内の総発熱量が、10ジュール以下であることが好ましい。総発熱量が10ジュール以下であると、安全性を向上することができる。

【0062】

[電池の製造方法]

次に、この発明の第1の実施形態による非水電解質二次電池の製造方法の一例について説明する。

まず、例えば、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-ピロリドンなど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21Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより正極活物質層21Bを形成し、正極21を形成する。

【0063】

また、例えば、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-ピロリドンなど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22Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより負極活物質層22Bを形成し、負極22を作製する。

【0064】

次に、正極集電体21Aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接などにより取り付け。次に、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回する。次に、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12、13で挟み電池缶11の内部に収納する。次に、正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解液を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。次に、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16を封口ガasket17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した二次電池が得られる。

【0065】

この第1の実施形態による二次電池では、完全充電状態における開回路電圧が、例えば4.2V以上4.6V以下、好ましくは4.25V以上4.5V以下の範囲内である。4.25V以上にすると正極活物質の利用率を増加することができ、より多くのエネルギーを取り出すことが可能となり、4.5V以下にするとセパレータ23の酸化や電解液の化学変化などを抑えることができるからである。

【0066】

この第1の実施形態による二次電池では、充電を行うと、正極活物質層21Bからリチウムイオンが放出され、電解液を介して、負極活物質層22Bに含まれるリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料に吸蔵される。次に、放電を行うと、負極活物質層22B中のリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料に吸蔵されたりチウムイオンが放出され、電解液を介して正極活物質層21Bに吸蔵される。

【0067】

第1の実施形態によるセパレータでは、コンタミやデンドライドが発生した場合、ショートが発生を抑制することができる、またはショートが発生した場合でもショート面積を低減できるので、大電流の発生を抑制することが可能である。これに対して、従来の単層のポリオレフィンセパレータでは、コンタミやデンドライドの発生した場合、大電流ショ

10

20

30

40

50

ートの危険性が高い。

【 0 0 6 8 】

また、第 1 の実施形態によるセパレータでは、ショート面積を低減することで、長時間にわたる継続的なショートの発生を抑制し、ジュール熱の発生量を低減できる。また、セパレータ 2 3 としてオレフィン系樹脂を延伸して作製した第 1 の層 2 3 A を有するものを用いた場合には、第 1 の層 2 3 A のシャットダウン機能を損ねずに、良好に機能させることができる。

【 0 0 6 9 】

< 2 . 第 2 の実施形態 >

[電池の構成]

図 5 は、この発明の第 2 の実施形態による非水電解質二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。この二次電池は、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 が取り付けられた巻回電極体 3 0 をフィルム状の外装部材 4 0 の内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

【 0 0 7 0 】

正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、それぞれ、外装部材 4 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 3 1 および負極リード 3 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など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。

【 0 0 7 1 】

外装部材 4 0 は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材 4 0 は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体 3 0 とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材 4 0 と正極リード 3 1 および負極リード 3 2 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 4 1 が挿入されている。密着フィルム 4 1 は、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンまたは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

【 0 0 7 2 】

なお、外装部材 4 0 は、上述した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、ポリプロピレンなどの高分子フィルムまたは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【 0 0 7 3 】

図 6 は、図 5 に示した巻回電極体 3 0 の V I - V I 線に沿った断面図である。巻回電極体 3 0 は、正極 3 3 と負極 3 4 とをセパレータ 3 5 および電解質層 3 6 を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ 3 7 により保護されている。

【 0 0 7 4 】

正極 3 3 は、正極集電体 3 3 A の片面あるいは両面に正極活物質層 3 3 B が設けられた構造を有している。負極 3 4 は、負極集電体 3 4 A の片面あるいは両面に負極活物質層 3 4 B が設けられた構造を有しており、負極活物質層 3 4 B と正極活物質層 3 3 B とが対向するように配置されている。正極集電体 3 3 A、正極活物質層 3 3 B、負極集電体 3 4 A、負極活物質層 3 4 B およびセパレータ 3 5 の構成は、それぞれ第 1 の実施形態における正極集電体 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A、負極活物質層 2 2 B およびセパレータ 2 3 と同様である。

【 0 0 7 5 】

電解質層 3 6 は、電解液と、この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。ゲル状の電解質層 3 6 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。電解液（すなわち溶媒および電解質塩など）の構成は、第 1 の実施形態に係る二次電池と同様である。高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデ

10

20

30

40

50

ンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンまたはポリカーボネートが挙げられる。特に電気化学的な安定性の点からはポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドが好ましい。

【0076】

[電池の製造方法]

次に、この発明の第2の実施形態による非水電解質二次電池の製造方法の一例について説明する。

10

【0077】

まず、正極33および負極34のそれぞれに、溶媒と、電解質塩と、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電解質層36を形成する。そのうち、正極集電体33Aの端部に正極リード31を溶接により取り付けると共に、負極集電体34Aの端部に負極リード32を溶接により取り付け。次に、電解質層36が形成された正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層し積層体としたのち、この積層体とその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ37を接着して巻回電極体30を形成する。最後に、例えば、外装部材40の間に巻回電極体30を挟み込み、外装部材40の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間には密着フィルム41を挿入する。これにより、図5および図6に示した二次電池が得られる。

20

【0078】

また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述のようにして正極33および負極34を作製し、正極33および負極34に正極リード31および負極リード32を取り付ける。次に、正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ37を接着して、巻回電極体30の前駆体である巻回体を形成する。次に、この巻回体を外装部材40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40の内部に収納する。次に、溶媒と、電解質塩と、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などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材40の内部に注入する。

30

【0079】

電解質用組成物を注入したのち、外装部材40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電解質層36を形成する。以上により、図5に示した二次電池が得られる。

【0080】

この第2の実施形態による非水電解質二次電池の作用および効果は、第1の実施の形態による非水電解質二次電池と同様である。

【実施例】

【0081】

以下、実施例によりこの発明を具体的に説明するが、この発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

40

【0082】

この実施例における各物理量は以下のようにして求めた。

(P V d Fの分子量)

温度40 下、流量10ml/分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定し、ポリスチレン換算分子量として測定した。溶媒はNMP(N-メチル-2-ピロリドン)を用いた。

【0083】

(粒子の平均粒径)

50

粒子の平均粒径 d_{50} は、X線透過式の粒子分布測定装置（株式会社タイタン・テクノロジー社製、商品名：セディグラフ SediGraph III 5120）を用いて求めた。

【0084】

（第2層の面密度）

長さ30cmに切り出した第1の層、第2の層を含むセパレータの重量を測定し、単位面積当たりの重量を算出した。ここから、予め測定した第1の層の単位面積当たりの重量を差し引き、第2層の面密度を求めた。

【0085】

（第2の層における粒子の体積分率）

体積分率は、無機粒子の体積比および樹脂の体積比を用いて、以下の式から求めた。 10

体積分率 [vol %] = ((無機粒子の体積比) / (無機粒子の体積比 + 樹脂の体積比)) × 100

【0086】

（フィブリルの平均直径の算出方法）

まず、第2の層のフィブリル構造を走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）を用いて1万倍で撮影した。次に、撮影したSEM写真から無作為に10本のフィブリルを選び出し、それぞれの直径を測定した。次に、測定値を単純に平均（算術平均）してフィブリルの平均直径を求めた。

【0087】

（サンプル1） 20

<塗料の調製>

まず、平均分子量が約100万のポリフッ化ビニリデン（PVdF）樹脂を、2wt%になるようにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解させた。次に、得られたPVdF/NMP溶液中に、平均粒子径が0.47 μ mのアルミナ粒子をPVdF：アルミナ粒子 = 10：90（体積分率）となるよう投入し、均一なスラリーとなるまで攪拌した後、メッシュパスを行い塗料とした。

【0088】

<塗布工程>

次に、厚さ16 μ mのポリエチレン微多孔膜（第1の層）の両面に、上記塗料を卓上コーターにて塗布した。次に、水浴にて相分離させた後、乾燥させることにより、第1の層であるポリエチレン微多孔膜の両面に第2の層を形成した。以上により、目的とするセパレータを得た。 30

【0089】

（サンプル2）

第2の層におけるアルミナ粒子の体積分率を82.0vol%とする以外はサンプル1と同様にして、セパレータを得た。

【0090】

（サンプル3）

第2の層におけるアルミナ粒子の体積分率を69.0vol%とする以外はサンプル1と同様にして、セパレータを得た。 40

【0091】

（サンプル4）

塗料に添加する粒子として平均粒径0.80 μ mのシリカ粒子を用いるとともに、第2の層におけるシリカ粒子の体積分率を73.0vol%とし、面密度を0.5mg/cm²とする以外はサンプル1と同様にして、セパレータを得た。

【0092】

（サンプル5）

第2層における面密度を1.2mg/cm²とする以外はサンプル1と同様にして、セパレータを得た。

【0093】

(サンプル 6)

塗料に添加する粒子として平均粒径 $0.80 \mu\text{m}$ のシリカ粒子を用いるとともに、第 2 層におけるシリカ粒子の体積分率を $95.0 \text{ vol} \%$ とし、面密度を $0.5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【 0 0 9 4 】

(サンプル 7)

第 2 層における面密度を $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【 0 0 9 5 】

(サンプル 8)

塗料に添加するアルミナ粒子の平均粒径を $1.00 \mu\text{m}$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【 0 0 9 6 】

(サンプル 9)

塗料に添加するシリカ粒子の粒径を $1.20 \mu\text{m}$ とし、面密度を $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とする以外はサンプル 6 と同様にして、セパレータを得た。

【 0 0 9 7 】

(サンプル 1 0)

第 1 の層であるポリエチレン微多孔膜の片面のみに塗料を塗布し、ポリエチレン微多孔膜 (第 1 の層) の片面に第 2 の層を形成する以外はサンプル 7 と同様にして、セパレータを得た。

【 0 0 9 8 】

(サンプル 1 1)

第 1 の層であるポリエチレン微多孔膜の片面のみに塗料を塗布し、ポリエチレン微多孔膜 (第 1 の層) の片面に第 2 の層を形成する以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【 0 0 9 9 】

(サンプル 1 2)

第 1 の層であるポリエチレン微多孔膜の片面のみに塗料を塗布し、ポリエチレン微多孔膜 (第 1 の層) の片面に第 2 の層を形成する以外はサンプル 5 と同様にして、セパレータを得た。

【 0 1 0 0 】

(サンプル 1 3)

第 2 の層における粒子の体積分率を $57.0 \text{ vol} \%$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【 0 1 0 1 】

(サンプル 1 4)

塗料に粒子を添加せず、第 2 の層における粒子の体積分率を $0 \text{ vol} \%$ とし、面密度 $0.4 \text{ mg} / \text{cm}^2$ をする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【 0 1 0 2 】

(サンプル 1 5)

第 2 の層における面密度を $0.1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【 0 1 0 3 】

(サンプル 1 6)

塗料に添加する粒子として平均粒径 $0.80 \mu\text{m}$ のシリカ粒子を用いるとともに、第 2 層におけるシリカ粒子の体積分率を $95.0 \text{ vol} \%$ とし、面密度を $0.1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【 0 1 0 4 】

(サンプル 1 7)

10

20

30

40

50

塗料に添加するアルミナ粒子の粒径を $2.00 \mu\text{m}$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【0105】

(サンプル 18)

塗料に添加する粒子として平均粒径 $0.013 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子を用いるとともに、第 2 層における体積分率を $64.0 \text{ vol} \%$ とし、面密度を $0.3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【0106】

(サンプル 19)

塗料に添加するアルミナ粒子の平均粒径を $0.10 \mu\text{m}$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

10

【0107】

(サンプル 20)

塗料に添加するアルミナ粒子の平均粒径を $1.50 \mu\text{m}$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【0108】

(サンプル 21)

塗料に添加する粒子として平均粒径 $0.05 \mu\text{m}$ のシリカ粒子を用いるとともに、第 2 層におけるシリカ粒子の体積分率を $64.0 \text{ vol} \%$ とし、面密度を $0.4 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

20

【0109】

(サンプル 22)

塗料に添加する粒子として平均粒径 $1.70 \mu\text{m}$ のシリカ粒子を用いるとともに、第 2 層におけるシリカ粒子の体積分率を $90.0 \text{ vol} \%$ とし、面密度を $0.6 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【0110】

(サンプル 23)

厚さ $16 \mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜 (第 1 の層) の両面に、上記塗料を卓上コーターにて塗布した。次に、水浴にて相分離させず、 40°C の恒温槽中で乾燥することで、第 2 の層がネットワーク構造をとらないようにする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

30

【0111】

(サンプル 24)

重量平均分子量 200 万の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 70 万の高密度ポリエチレンを混合してなる混合物と、溶媒である流動パラフィンとを質量比 30 : 70 で混合しスラリー状とし、これにポリエチレン : アルミナ粒子 = 10 : 90 (体積分率) となるようにアルミナ粒子を混合した。これを 180°C の温度で二軸混練り機を用いて溶解混練りした。次に、この混練物を 0°C に冷却した金属板に挟み込み急冷、プレスし、厚さ 2 mm のシート状にした。このシートを 110°C の温度で 4 倍 \times 4 倍で縦横同時に二軸延伸したが、延伸中に破膜し、膜にすることができなかった。

40

【0112】

(サンプル 25)

フィブリル径が $1.1 \mu\text{m}$ となるように、塗料の固形分濃度を増加させる以外はサンプル 19 と同様にして、セパレータを得た。

【0113】

(サンプル 26)

第 2 の層におけるアルミナ粒子の体積分率を $60.0 \text{ vol} \%$ とし、面密度を $0.5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【0114】

(サンプル 27)

50

塗料に添加する粒子として平均粒径 $0.80 \mu\text{m}$ のシリカ粒子を用いるとともに、第 2 層におけるシリカ粒子の体積分率を $97.0 \text{ vol} \%$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【0115】

(サンプル 28)

第 2 層における面密度を $3.0 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【0116】

(サンプル 29)

第 2 層における面密度を $3.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

10

【0117】

(サンプル 30)

第 2 の層におけるアルミナ粒子の体積分率を $98.0 \text{ vol} \%$ とする以外はサンプル 1 と同様にして、セパレータを得た。

【0118】

(第 2 の層の構造評価)

上述のようにして得られたサンプル 1 ~ 30 のセパレータにおける第 2 の層の構造を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。その観察結果を表 2 および表 4 に示す。また、サンプル 1 ~ 30 のうち、サンプル 1、4、6 のセパレータの第 2 の層の SEM 写真をそれぞれ図 7、図 8、図 9 に示す。

20

【0119】

(短絡試験)

上述のようにして得られたサンプル 1 ~ 30 のセパレータに対して短絡試験を行った。

実際に電池内に混入物が存在した場合、充電による電極の膨張によってセパレータを介して活物質や集電箔に混入物が突き刺さったり、セパレータの機械的な破断によって短絡が発生すると考えられる。この現象を再現するためには、本実施例の短絡試験でも圧縮時の力は、試験片であるニッケル片が金属箔やポリプロピレン板に十分突き刺さり、セパレータに十分なダメージを与える程度のものである必要がある。本発明者らの知見によれば、セパレータにこのようなダメージを与えるためには、約 $6 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力があれば必要十分である。本実施例の短絡試験では、圧縮時の力は、ニッケル片の圧子面積を考慮して $98 \text{ N} (10 \text{ kgf})$ とした。

30

【0120】

以下、図 10 ~ 図 12 を参照して短絡試験の詳細を説明する。

まず、図 10 に示すように、アルミ箔 51、銅箔 52 を各々 3 cm 角程度に切り出し、その間に 5 cm 角に切り出したセパレータ 23 を挟み込むように配置した。次に、図 11 に示すように、JIS C8712 5.5.2 項に規定されている L 字状のニッケル片 53 を、セパレータ 23 とアルミ箔 51 との間、またはセパレータ 23 と銅箔 52 との間に配置し、試験用サンプルを得た。この際、L 字状の面が、セパレータ 23 とアルミ箔 51 または銅箔 52 と接触するように、ニッケル片 51 を配置した。

40

【0121】

次に、図 12 に示すように、アルミ箔 51 および銅箔 52 を電源 (12 V 、 25 A) に接続し、試験用サンプルのアルミ箔 51 側がポリプロピレン板 54 側となるようにして、試験用サンプルをポリプロピレン板 54 上に配置した。次に、試験用サンプルの上方から $0.1 \text{ mm} / \text{sec}$ の速度で試験用サンプルを圧縮した。このとき、データロガー 56 にて回路電圧と、回路に直列に配置した 0.1Ω のシャント抵抗 57 の両端電圧、および圧縮子に取り付けたロードセル 55 を、サンプリングレート 1 msec で記録する。

【0122】

次に、圧縮子に取り付けたロードセル 55 が 98 N を示すまで圧縮し、セパレータ 23 を破断させるとともに、電圧と電流 (シャント抵抗電圧から算出) からショート時の抵抗

50

を算出した。抵抗値は、ショートが発生してから、1秒間の平均電圧と平均電流から算出した。次に、算出した電流値 I と抵抗値 R を用いて、ジュール熱 $Q = I^2 R$ を算出した。

【0123】

この試験におけるショート時抵抗値が1以上であると、大電流の発生を抑制し、異常な発熱の発生を抑制できるので、安全性を向上することができる。また、ショート発生後から1秒以内の総発熱量(ショート時発熱量)が10J以下であると、大電流の発生を抑制し、異常な発熱の発生を抑制できるので、安全性を向上することができる。

【0124】

(転写の評価)

上記短絡試験後のニッケル片の第2の層に接していた面を光学顕微鏡を用いて観察し、第2の層が転写しているものを「転写あり」転写していないものを「転写なし」と目視にて判断した。

10

【0125】

さらに、第2の層の転写度合いを以下の基準により評価した。なお、第2の層の転写は、できる限り大面積であり、かつ、転写部分で抜けがないことが好ましい。

A：ニッケル片に対して接触面だけでなく、側面まで転写が十分に見られる。

B：ニッケル片に対して接触面のみ転写、または転写が疎らである。

C：ニッケル片に対して転写していない、または転写が極わずかである。

【0126】

(サイクル特性評価)

上述のようにして得られたサンプル1～30のセパレータを用いて、以下に示すように18650サイズの円筒型電池を作製し、サイクル特性を評価した。

20

まず、コバルト酸リチウム98質量部と、ポリフッ化ビニリデン1.2質量部と、カーボンブラック0.8質量部とを、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させ、正極合剤スラリーを得た。これを、正極集電体である厚さ15 μ mのアルミニウム箔の両面に塗布、乾燥後、プレスすることにより正極合剤層を形成し、正極を得た。

【0127】

また、人造黒鉛90質量部と、ポリフッ化ビニリデン10質量部とを、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて、負極合剤スラリーを得た。これを、負極集電体である厚さ15 μ mの銅箔の両面に塗布、乾燥後、プレスすることにより負極合剤層を形成し、負極を得た。

30

【0128】

次に、正極集電体に正極リードを溶接などにより取り付けるとともに、負極集電体に負極リードを溶接により取り付け付けた。次に、正極と負極とをセパレータを介して巻回し、正極リードの先端部を安全弁機構に溶接するとともに、負極リードの先端部を電池缶に溶接して、巻回した正極および負極を一对の絶縁板で挟み電池缶の内部に収納した。正極および負極を電池缶の内部に収納した後、電解液を電池缶の内部に注入し、セパレータに含浸させた。その後、表面にアスファルトを塗布したガスケットを介して電池蓋を電池缶にかしめることにより、18650サイズの円筒型電池が得られた。

なお、サンプル29のセパレータは膜厚が厚く18650サイズの円筒型電池に挿入できなかった。そのため、電極を薄型化し、円筒型電池に対する電極密度を下げて、セパレータを円筒型電池内に挿入できるように調整し、サイクル特性評価を行った。

40

【0129】

次に、上述のようにして得られた円筒型電池のサイクル特性を以下のようにして評価した。

まず、1Cでの定電流充電を上限電圧が4.2Vまで行った後、1Cで電圧3.00Vまで放電し、1サイクル目の放電容量を求めた。次に、この1サイクル目の放電容量を測定した場合と同様の条件で充放電を繰り返し、200サイクル目の放電容量を求めた。なお、「1C」とは、電池の定格容量を1時間で定電流放電させる電流値のことである。次に、1サイクル目の放電容量および200サイクル目の放電容量を用いて、以下の式から

50

200サイクル後の容量維持率を求めた。その結果を表2、表4に示す。

200サイクル後の容量維持率 [%] = (200サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

【0130】

次に、サイクル特性を以下のようにして評価した。その評価結果を表2、表4に示す。

：200サイクル後の容量維持率80%以上

×：200サイクル後の容量維持率80%未満

【0131】

表1～表8に、サンプル1～30のセパレータの構成およびその評価結果を示す。

【表 1】

	第1の層	第2の層						備考欄
		粒子	平均粒径 d50(μm)	樹脂	粒子の 体積分率 (vol%)	面密度 (mg/cm^2)	塗布面	
サンプル1	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	90.0	0.6	第1の層の両面	体積分率違い
サンプル2	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	82.0	0.6	第1の層の両面	
サンプル3	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	69.0	0.6	第1の層の両面	
サンプル4	ポリエチレン	シリカ	0.80	PVdF	73.0	0.5	第1の層の両面	
サンプル5	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	90.0	1.2	第1の層の両面	面密度違い(大)
サンプル6	ポリエチレン	シリカ	0.80	PVdF	95.0	0.5	第1の層の両面	粒子種違い
サンプル7	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	90.0	0.2	第1の層の両面	面密度違い(小)
サンプル8	ポリエチレン	アルミナ	1.00	PVdF	90.0	0.6	第1の層の両面	粒径違い(アルミナ)
サンプル9	ポリエチレン	シリカ	1.20	PVdF	95.0	0.2	第1の層の両面	粒径違い(シリカ)
サンプル10	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	90.0	0.2	第1の層の片面	塗布面違い (Ni片が塗布面側)
サンプル11	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	90.0	0.6	第1の層の片面	
サンプル12	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	90.0	1.2	第1の層の片面	
サンプル10	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	90.0	0.2	第1の層の片面	塗布面違い (Ni片が塗布面と逆側)
サンプル11	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	90.0	0.6	第1の層の片面	
サンプル12	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	90.0	1.2	第1の層の片面	

PVdF : ポリアッパビニリデン

【 0 1 3 2 】

10

20

30

40

【 測 2 】

	第2の層の構造	Ni片の位置	ショート時抵抗 (Ω)	ショート時発熱量 (J)	サイクル維持率 (%)	サイクル特性 の評価	第2の層 の転写	転写の量
サンプル1	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	56 47	0.01 0.01	90	○	転写あり	A
サンプル2	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	67 45	0.01 0.01	90	○	転写あり	A
サンプル3	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	58 9	0.01 0.02	89	○	転写あり	A
サンプル4	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	10 6	0.01 0.02	85	○	転写あり	A
サンプル5	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	ショートせず ショートせず	0 0	85	○	転写あり	A
サンプル6	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	70 65	0.01 0.01	90	○	転写あり	A
サンプル7	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	3 5	0.06 0.03	91	○	転写あり	A
サンプル8	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	129 69	0.001 0.01	92	○	転写あり	A
サンプル9	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	34 65	0.01 0.01	91	○	転写あり	A
サンプル10	ネットワーク構造	塗布面側	3	0.06	88	○	転写あり	A
サンプル11	ネットワーク構造	塗布面側	45	0.01	86	○	転写あり	A
サンプル12	ネットワーク構造	塗布面側	ショートせず	0	83	○	転写あり	A
サンプル10	ネットワーク構造	塗布面逆	0.09	69	91	○	転写なし	A
サンプル11	ネットワーク構造	塗布面逆	0.09	69	90	○	転写なし	A
サンプル12	ネットワーク構造	塗布面逆	0.09	69	92	○	転写なし	A

ネットワーク構造：ファイブリルが相互連続的に繋がった3次元的な網目状構造

【 0 1 3 3 】

10

20

30

40

【表 3】

	第1の層	第2の層						備考欄
		粒子	平均粒径 d50(μm)	樹脂	粒子の 体積分率 (vol%)	面密度 (mg/cm^2)	塗布面	
サンプル13	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	57.0	0.6	第1の層の両面	体積分率違い (少ない)
サンプル14	ポリエチレン	—	—	PVdF	0.0	0.4	第1の層の両面	
サンプル15	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	90.0	0.1	第1の層の両面	面密度違い (小:アルミナ)
サンプル16	ポリエチレン	シリカ	0.80	PVdF	95.0	0.1	第1の層の両面	
サンプル17	ポリエチレン	アルミナ	2.00	PVdF	90.0	0.6	塗膜形成が困難 (均一な塗膜にならず、測定不可能)	粒径違い (大:アルミナ)
サンプル18	ポリエチレン	アルミナ	0.013	PVdF	64.0	0.3	第1の層の両面	粒径違い (小:アルミナ)

PVdF : ポリフッ化ビニリデン

【 0 1 3 4 】

10

20

30

40

【 表 4 】

サンプル	第2の層の構造	Ni片の位置	ショート時抵抗 (Ω)	ショート時発熱量 (J)	サイクル維持率 (%)	サイクル特性 の評価	第2の層 の転写	転写の量
サンプル13	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	0.09 0.09	69 69	88	○ ○	転写なし 転写なし	C C
サンプル14	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	0.09 0.09	69 69	50	x x	転写なし 転写なし	C C
サンプル15	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	0.09 0.09	69 69	89	○ ○	転写なし 転写なし	C C
サンプル16	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	0.09 0.09	69 69	90	○ ○	転写なし 転写なし	C C
サンプル17	塗膜形成が困難 (均一な塗膜にならず、測定不可能)							
サンプル18	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	5 10	0.06 0.03	63	x x	転写あり 転写あり	C C

ネットワーク構造：ファイブリルが相互連続的に繋がった3次元的な網目状構造

【 0 1 3 5 】

10

20

30

40

【 表 5 】

	第1の層	第2の層						備考欄
		粒子	平均粒径 d50(μm)	樹脂	粒子の 体積分率 (vol%)	面密度 (mg/cm^2)	塗布面	
サンプル19	ポリエチレン	アルミナ	0.10	PVdF	90.0	0.6	第1の層の両面	粒子径下限値
サンプル20	ポリエチレン	アルミナ	1.50	PVdF	90.0	0.6	第1の層の両面	粒子径上限値
サンプル21	ポリエチレン	アルミナ	0.05	PVdF	64.0	0.4	第1の層の両面	粒子径下限値の近傍
サンプル22	ポリエチレン	アルミナ	1.70	PVdF	90.0	0.6	塗膜形成が困難 (均一な塗膜にならず、測定不可能)	粒子径上限値の近傍
サンプル23	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	90.0	0.6	第1の層の両面	ネットワーク構造 をとらないセパレータ
サンプル24	ポリエチレン /アルミナ	—	0.47	—	60.0	—	延伸できず、膜に出来ない	無機物を内包 するセパレータ
サンプル25	ポリエチレン (ファイブリン径 1.1 μm)	アルミナ	0.10	PVdF	90.0	0.6	第1の層の両面	ファイブリン径が 1 μm を超える セパレータ

PVdF : ポリフッ化ビニリデン

【 0 1 3 6 】

10

20

30

40

【 表 6 】

	第2の層の構造	Ni片の位置	ショート時抵抗 (Ω)	ショート時発熱量 (J)	サイクル維持率 (%)	サイクル特性 の評価	第2の層 の転写	転写の量
サンプル19	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	58 99	0.01 0.01	88	○ ○	転写あり 転写あり	A A
サンプル20	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	54 103	0.001 0.01	93	○ ○	転写あり 転写あり	A A
サンプル21	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	3 24	0.05 0.01	69	× ×	転写あり 転写あり	B B
サンプル22	塗膜形成が困難(均一な塗膜にならず、測定不可能)							
サンプル23	ネットワーク構造 をとらない	アルミ箔側 銅箔側	4 15	0.01 0.01	70	× ×	転写あり 転写あり	B B
サンプル24	延伸できず、膜に出来ない(測定不可能)							
サンプル25	ネットワーク構造	アルミ箔側 銅箔側	2 7	0.03 0.01	58	×	転写あり 転写あり	B B

ネットワーク構造 : フィブリルが相互連続的に繋がった3次元的な網目状構造

【 0 1 3 7 】

10

20

30

40

【表 7】

	第1の層	第2の層						備考欄
		粒子	平均粒径 d50(μm)	樹脂	粒子の 体積分率 (vol%)	面密度 (mg/cm^2)	塗布面	
サンプル26	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	60.0	0.5	第1の層の両面	体積分率下限値
サンプル27	ポリエチレン	シリカ	0.80	PVdF	97.0	0.6	第1の層の両面	体積分率上限値
サンプル28	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	90.0	3.0	第1の層の両面	面密度上限値
サンプル29	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	90.0	3.2	第1の層の両面	面密度上限値 の近傍
サンプル30	ポリエチレン	アルミナ	0.47	PVdF	98.0	0.6	塗膜形成が困難 (均一な塗膜にならず、測定不可能)	体積分率上限値 の近傍

PVdF : ポリフッ化ビニリデン

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

【 表 8 】

	第2の層の構造	Ni片の位置	ショート時抵抗 (Ω)	ショート時発熱量 (J)	サイクル維持率 (%)	サイクル特性 の評価	第2の層 の転写	転写の量
サンプル26	ネットワーク構造	アルミ箔側	15	0.07	88	○	転写あり	A
		銅箔側	5	0.02			転写あり	A
サンプル27	ネットワーク構造	アルミ箔側	60	0.01	91	○	転写あり	A
		銅箔側	55	0.01			転写あり	A
サンプル28	ネットワーク構造	アルミ箔側	ショートせず	0	80	○	転写あり	A
		銅箔側	ショートせず	0			転写あり	A
サンプル29	ネットワーク構造	アルミ箔側	ショートせず	0	75	○	転写あり	A
		銅箔側	ショートせず	0			転写あり	A
サンプル30		—	—	—	75	×	—	—

塗膜形成が困難(均一な塗膜にならず、測定不可能)

ネットワーク構造 : フィブリルが相互連続的に繋がった3次元的な網目状構造

10

20

30

40

【 0 1 3 9 】

(試験・評価結果)

表1～表8、図7～図9から以下のことがわかる。

サンプル1～16、18～21、25～29の作製方法でセパレータを作製すると、フ

50

イブリルが相互連続的に繋がった3次元的なネットワーク構造(網目状構造)を有する第2の層を形成することができる。

【0140】

・サンプル1～4：体積分率が異なるサンプル

体積分率が60.0～97.0vol%であると、何れもショート時抵抗が高く1以上であり、且つサイクル特性も良好である。また、ニッケル片の配置場所がアルミ箔側、および銅箔側のいずれであるかにかかわらず、ショート耐性が高い。

・サンプル5：面密度が大きいサンプル

面密度が1.2mg/cm²であると、ショート耐性がさらに向上し、ショートが発生しなくなる。また、サイクル特性も良好である。また、ニッケル片の配置場所がアルミ箔側、および銅箔側のいずれであるかにかかわらず、ショート耐性が高い。

・サンプル6：粒子種類が異なるサンプル(シリカ粒子)

無機粒子の種類をアルミナ粒子からシリカ粒子に変更した場合にも、ショート時抵抗が高く1以上であり、且つサイクル特性も良好である。また、ニッケル片の配置場所がアルミ箔側、および銅箔側のいずれであるかにかかわらず、ショート耐性が高い。

・サンプル7：面密度が小さいサンプル

面密度が0.20mg/cm²であると、ショート時抵抗が高く1以上であり、且つサイクル特性も良好である。また、ニッケル片の配置場所がアルミ箔側、および銅箔側のいずれであるかにかかわらず、ショート耐性が高い。

・サンプル8：平均粒径が異なるサンプル(アルミナ粒子)

アルミナ粒子の平均粒径を1.0μmに変更した場合にも、ショート時抵抗が高く1以上であり、且つサイクル特性も良好である。また、ニッケル片の配置場所がアルミ箔側、および銅箔側のいずれであるかにかかわらず、ショート耐性が高い。

・サンプル9：平均粒径が異なるサンプル(シリカ粒子)

シリカ粒子の平均粒径を1.2μmに変更した場合にも、ショート時抵抗が高く1以上であり、且つサイクル特性も良好である。また、ニッケル片の配置場所がアルミ箔側、および銅箔側のいずれであるかにかかわらず、ショート耐性が高い。

・サンプル10～12：片面のみに第2の層を形成したサンプル

第2の層を第1の層の片面にのみ形成し、第2の層をアルミ箔側に対向配置して試験した場合、ニッケル片をアルミ箔側に配置させるとショート時抵抗が高く1以上である。面密度を増加させる従ってショート時抵抗が増加し、面密度が1.2mg/cm²のときに、ショートが発生しなくなる。これは、セパレータが破断したときに、ニッケル片の接触面に第2の層が転写しているためである。

これに対して、ニッケル片を銅箔側に配置させると、ショート時抵抗低く1未満となる。ニッケル片をこのように配置した場合、面密度を増加させても、ショート時抵抗の値は変化せず、1未満の同一値のままに留まる。これは、セパレータが破断した場合、ニッケル片の接触面に第2の層が転写していないためである。

【0141】

・サンプル13、14：体積分率が少ないサンプル

体積分率が少ないと、ショート時の抵抗が低く1未満となる。体積分率がゼロの場合、ショート時抵抗も低く1未満となり、且つサイクル特性も悪い。

・サンプル15：面密度が小さいサンプル(アルミナ粒子)

面密度が少ないと十分な絶縁性が維持できず、ショート時抵抗が低く1未満となるが、サイクル特性は良好である。

・サンプル16：面密度が小さいサンプル(シリカ粒子)

面密度が少ないと十分な絶縁性が維持できず、ショート時抵抗が低く1未満となるが、サイクル特性は良好である。

・サンプル17：平均粒径が大きいサンプル(アルミナ粒子)

粒径が大きい場合、塗布時に塗膜の糸引きが発生し均一な塗膜が得られなかった。このため、短絡試験およびサイクル特性評価を行えなかった。なお、材料変更などにより成膜

10

20

30

40

50

しても、粒径が2.00 μm程度になると、バインダの保持力が低下し、転写性が低下すると考えられる。

・サンプル18：平均粒径が小さいサンプル（アルミナ粒子）

アルミナ粒子の平均粒径が小さく0.013 μmであると、ショート時抵抗は高く1以上であるが、サイクル特性が悪化し、200サイクル後の容量維持率が80%未満となる。

【0142】

・サンプル19：平均粒径が小さいサンプル（アルミナ粒子）

アルミナ粒子の平均粒径を0.10 μmに変更した場合にも、ショート時抵抗が高く1以上であり、且つサイクル特性も良好である。また、ニッケル片の配置場所がアルミ箔側、および銅箔側のいずれであるかにかかわらず、ショート耐性が高い。

10

・サンプル20：平均粒径が大きいサンプル（アルミナ粒子）

アルミナ粒子の平均粒径を1.50 μmに変更した場合にも、ショート時抵抗が高く1以上であり、且つサイクル特性も良好である。また、ニッケル片の配置場所がアルミ箔側、および銅箔側のいずれであるかにかかわらず、ショート耐性が高い。

・サンプル21：平均粒径が下限値より僅かに小さいサンプル（アルミナ粒子）

アルミナ粒子の平均粒径が小さく0.05 μmであると、ショート時抵抗は高く1以上であるが、平均粒子径が小さいために、セパレータが目詰まりする傾向にある。このため、サイクル特性が悪化し、200サイクル後の容量維持率が80%未満となる。

・サンプル22：平均粒径が上限値より僅かに大きいサンプル（アルミナ粒子）

20

アルミナ粒子の平均粒径が大きく1.70 μmであると、塗布時に塗膜の糸引きが発生し均一な塗膜が得られなかった。このため、本質的に信頼性が確保できない塗膜であったため、短絡試験およびサイクル特性評価を行えなかった。なお、材料変更などにより成膜しても、粒径が1.70 μm程度になると、バインダの保持力が低下し、転写性が低下すると考えられる。

【0143】

・サンプル1：ネットワーク構造（網目状構造）を有するサンプル

第2の層がニッケル片に対して転写しており、その転写量も十分である。したがって、安定した絶縁機能を発現している。

・サンプル23：ネットワーク構造（網目状構造）を有していないサンプル

30

平均粒径、体積分率、および綿密度はサンプル1と同様であるが、第2の層がネットワーク構造を有していないため、第2の層の柔軟性が不足し、ニッケル片形状に第2の層が追従しにくい傾向にある。第2の層はニッケル片に対して転写するが、転写が疎らとなる傾向にある。ショート時抵抗は高いものの、転写が不十分であるため、安全性が低下する傾向にある。

また、ショート抵抗は高いものの、ネットワーク構造をとらないため、イオン導電性が悪化し、抵抗増加によりサイクル特性が悪化する。このため、200サイクル後の容量維持率が80%未満となる。

【0144】

・サンプル24：無機粒子が基材に練り込まれたサンプル（レイヤー構造でないサンプル）

40

無機粒子と樹脂材料とを混練することはできるが、無機粒子によって延伸性が著しく悪化し、膜にならず、評価できなかった。

・サンプル25：フィブリル径が1 μmを超えるサンプル

固形分濃度が高いと空隙性が低下し、セパレータのイオン透過性が阻害され、サイクル特性劣化が大きくなる。

また、サンプル23と同様に、第2の層の柔軟性が不足し、第2の層はニッケル片に対して転写するが、転写が疎らとなる傾向にある。ショート時抵抗は高いものの、転写が不十分であるため、安全性が低下する傾向にある。

【0145】

50

・ サンプル 26 : 体積分率の下限値のサンプル

体積分率が 60.0 vol% であると、ショート時抵抗が高く 1 以上であり、且つサイクル特性も良好である。また、ニッケル片の配置場所がアルミ箔側、および銅箔側のいずれであるかにかかわらず、ショート耐性が高い。

・ サンプル 27 : 体積分率の上限値のサンプル

無機粒子が増えることで塗膜強度は弱くなるものの、均一な塗膜が得られた。また、ショート時抵抗が高く 1 以上であり、且つサイクル特性も良好である。また、ニッケル片の配置場所がアルミ箔側、および銅箔側のいずれであるかにかかわらず、ショート耐性が高い。

・ サンプル 28 : 面密度の上限値のサンプル

若干のサイクル特性の低下は見られるが、問題ないレベルであり、ショートが発生しない。また、ニッケル片の配置場所がアルミ箔側、および銅箔側のいずれであるかにかかわらず、ショート耐性が高い。

・ サンプル 29 : 面密度の上限値を越えたサンプル

塗膜は均一であるが、膜厚が厚くなり 18650 サイズの円筒セルに挿入できなかった。ショート耐性は高く、ショートは発生しなかった。

サンプル 29 のセパレータを電極面密を下げて缶に挿入できるようにし、電池特性を評価したところ、活物質質量低下による容量低下ばかりではなく、サイクル特性も低下した。

・ サンプル 30 : 体積分率の上限値を超えるサンプル

体積分率が 98.0 vol% であると、相分離時の塗膜剥離が顕著で、均一な塗膜を得られなかった。

【 0146 】

(評価結果の総合)

以上の評価結果を総合すると、ショート時抵抗を 1 以上とし、ショート時発熱量を 10 J 以下とし、電池の安全性を向上するためには、粒子の体積分率を 60 vol% 以上 97 vol% 以下とすることが好ましい。また、面密度は 0.2 mg/cm² 以上 3.0 mg/cm² 以下とすることが好ましい。また、粒子の平均粒径を 0.1 μm 以上 1.5 μm 以下の範囲内にすることが好ましい。また、フィブリルが相互に繋がった 3 次元的なネットワーク構造を有し、そのフィブリルの平均直径が 1 μm 以下であることが好ましい。

【 0147 】

以上、この発明の実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【 0148 】

例えば、上述の実施形態において挙げた構成、形状、材料および数値などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、形状、材料および数値などを用いてもよい。

【 0149 】

また、上述の実施形態では、リチウムイオン電池に対してこの発明を適用した例を示したが、この発明は電池の種類に限定されるものではなく、セパレータを有する電池であれば適用可能である。例えば、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、リチウム - 二酸化マンガン電池、リチウム - 硫化鉄電池などの各種電池に対してこの発明を適用可能である。

【 0150 】

また、上述の実施形態では、巻回構造を有する電池に対してこの発明を適用した例について説明したが、電池の構造はこれに限定されるものではなく、正極および負極を折り畳んだ構造、または積み重ねた構造を有する電池などに対してもこの発明は適用可能である。

【 0151 】

また、上述の実施形態では、円筒型または扁平型を有する電池に対してこの発明を適用

10

20

30

40

50

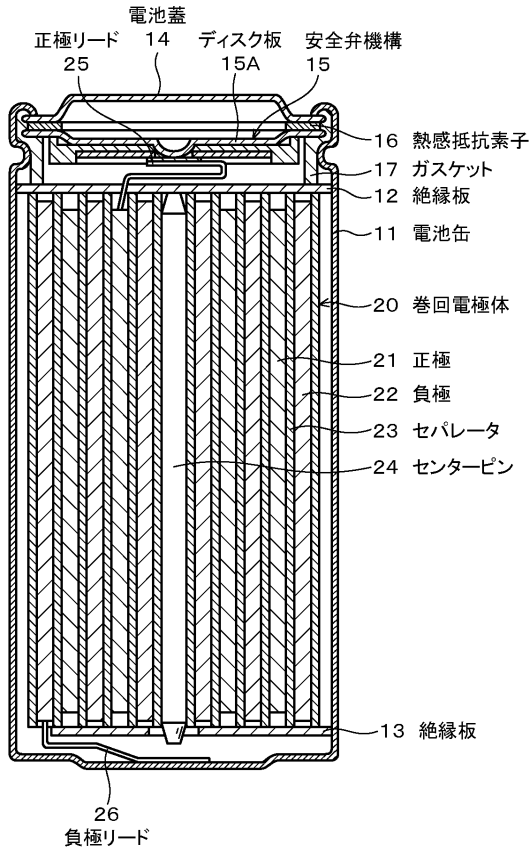
した例について説明したが、電池の形状はこれに限定されるものではなく、コイン型、ボタン型、または角型などの電池に対しても本発明は適用可能である。

【符号の説明】

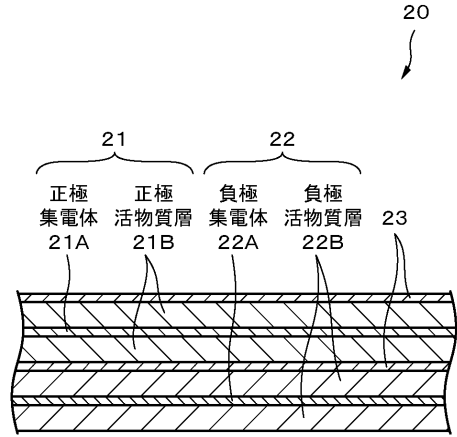
【0152】

- 11 電池缶
- 12、13 絶縁板
- 14 電池蓋
- 15 安全弁機構
- 15A ディスク板
- 16 熱感抵抗素子 10
- 17 ガスケット
- 20、30 巻回電極体
- 21、33 正極
- 21A、33A 正極集電体
- 21B、33B 正極活物質層
- 22、34 負極
- 22A、34A 負極集電体
- 22B、34B 負極活物質層
- 23、35 セパレータ
- 23A 第1の層 20
- 23B 第2の層
- 24 センターピン
- 25、31 正極リード
- 26、32 負極リード
- 36 電解質層
- 37 保護テープ
- 40 外装部材
- 41 密着フィルム

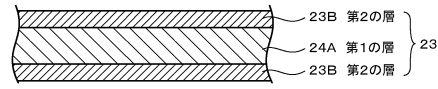
【図1】



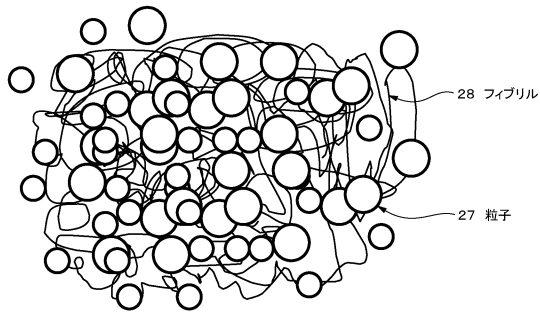
【図2】



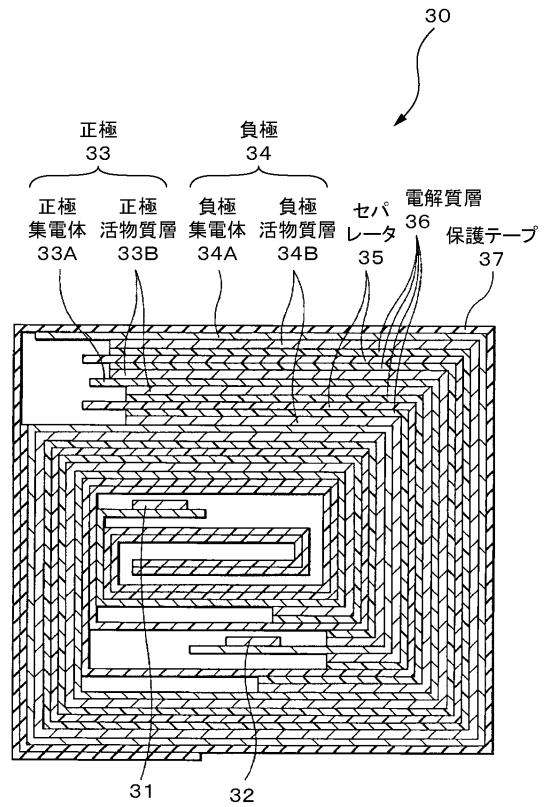
【図3】



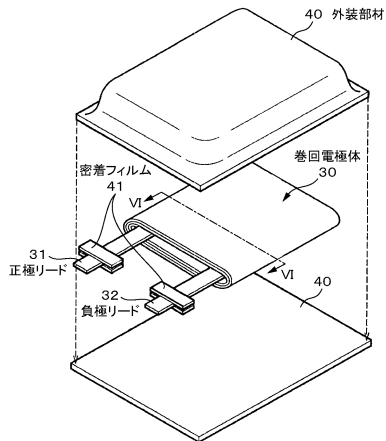
【図4】



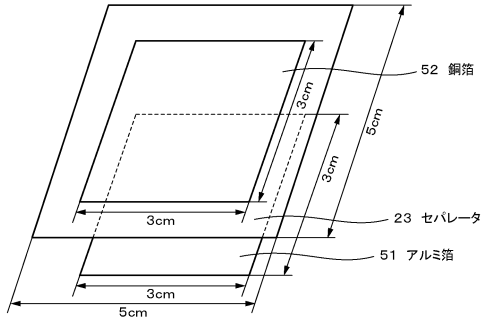
【図6】



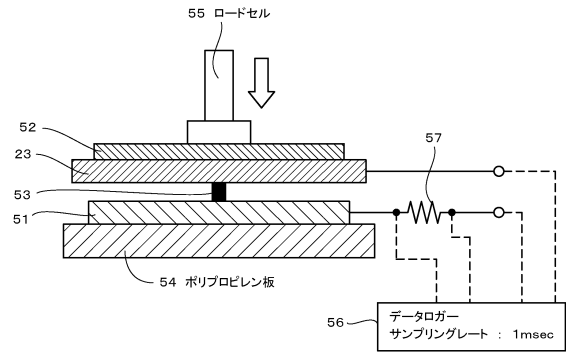
【図5】



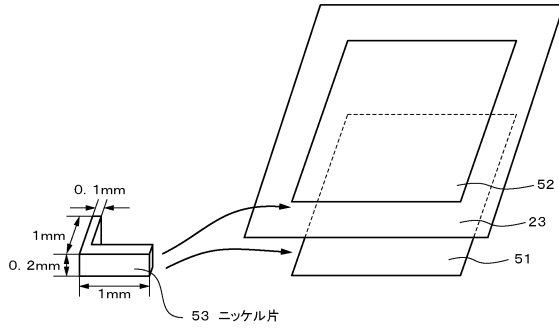
【図10】



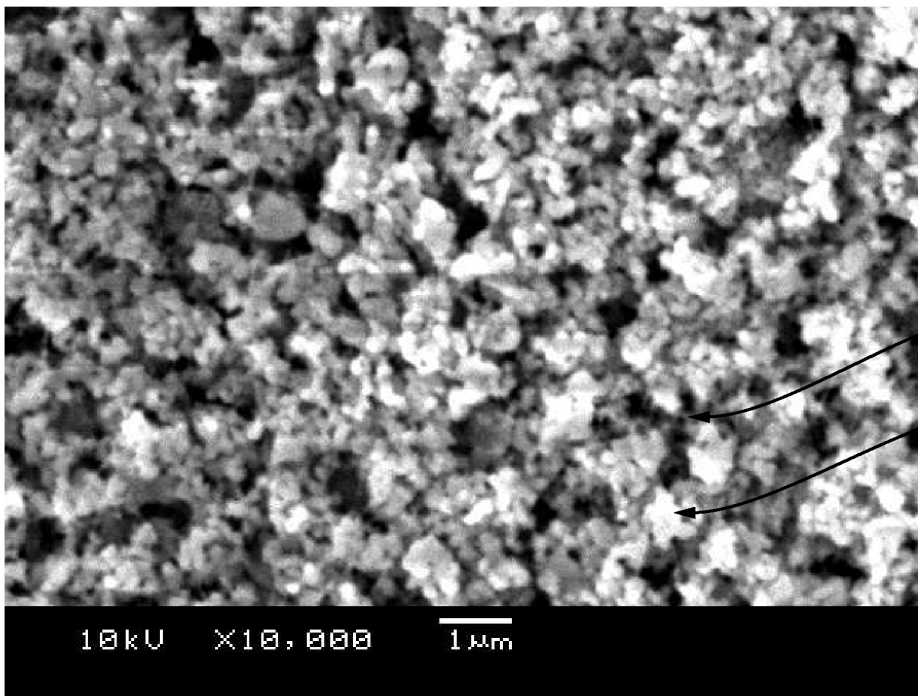
【図12】



【図11】

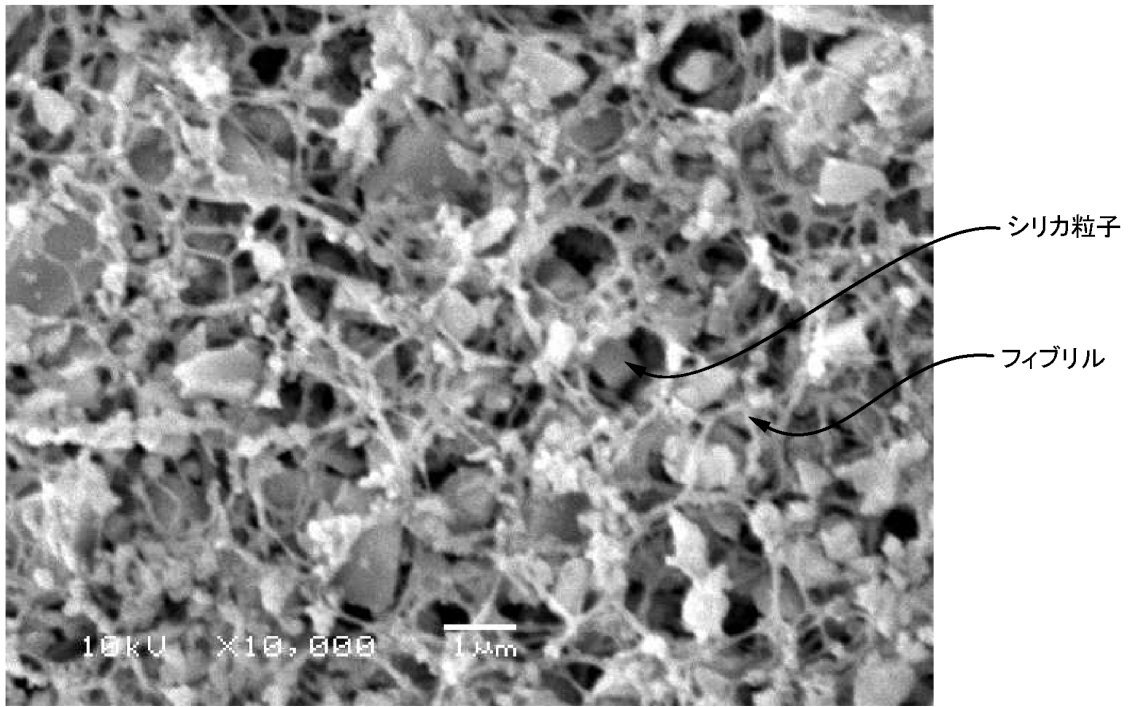


【図7】



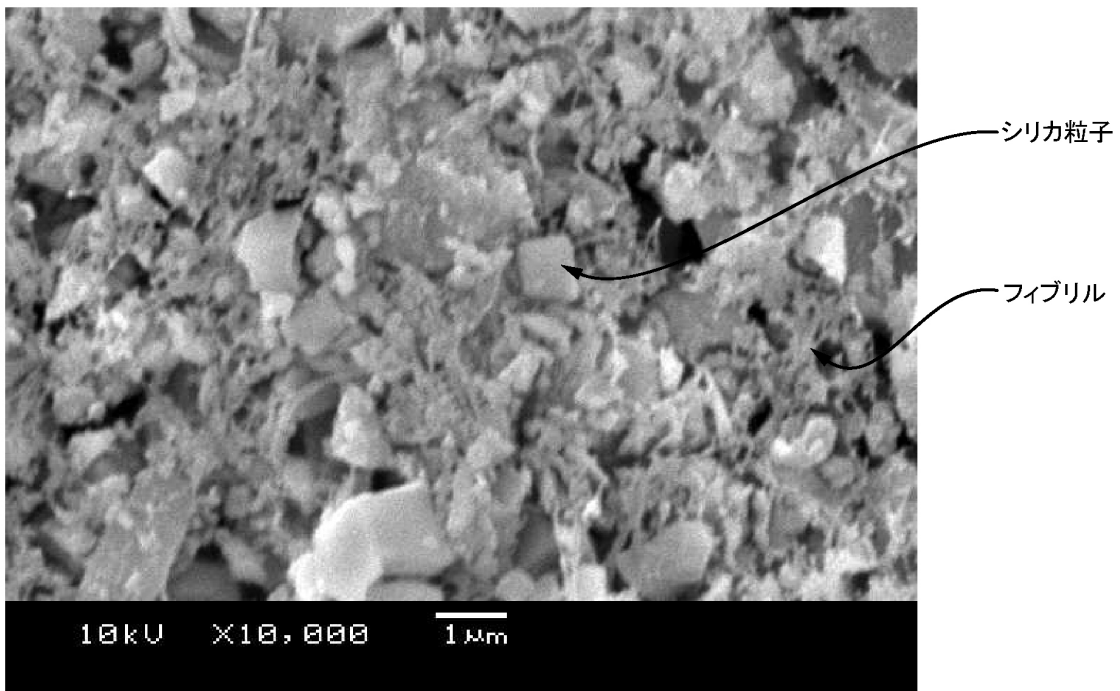
サンプル1 : アルミナ粒子、体積分率90vol%

【図8】



サンプル4 : シリカ粒子、体積分率73vol%

【図9】



サンプル6 : シリカ粒子、体積分率95vol%

フロントページの続き

- (72)発明者 千葉 一毅
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 遠藤 琢哉
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 森井 隆信

- (56)参考文献 特開2000-030686(JP,A)
特表2008-503049(JP,A)
国際公開第2010/021248(WO,A1)
特開2006-289657(JP,A)
国際公開第2006/038532(WO,A1)
特開2007-125821(JP,A)
特開2002-151044(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/16