

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月24日(24.10.2024)



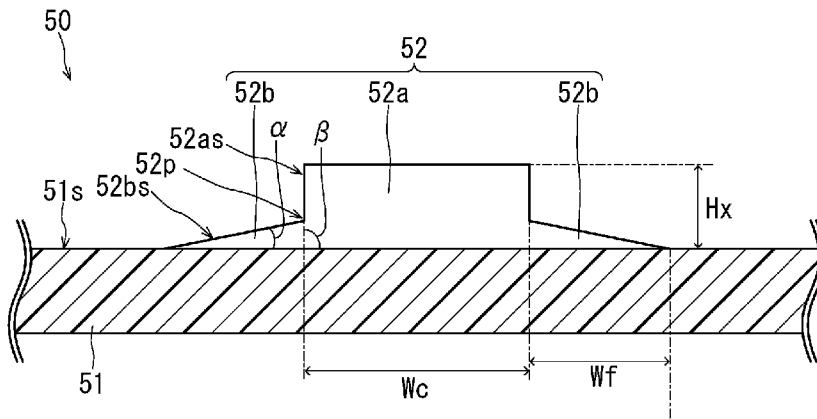
(10) 国際公開番号

WO 2024/219289 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 50/463 (2021.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/014396
- (22) 国際出願日: 2024年4月9日(09.04.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-069435 2023年4月20日(20.04.2023) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 宇津宮 和寿(UTSUMIYA Kazutoshi).
浦田 翔(URATA Sho).
- (74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所(KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号北浜山本ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: NONAQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND SEPARATOR FOR NONAQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池および非水電解質二次電池用のセパレータ



(57) Abstract: The disclosed nonaqueous-electrolyte secondary battery includes a positive electrode, a negative electrode, a separator disposed between the positive electrode and the negative electrode, and a nonaqueous electrolyte. The negative electrode is a negative electrode on which one or more metals including at least one selected from the group consisting of lithium and sodium precipitate during charge and from which the metals dissolve out during discharge. The separator (50) comprises a base (51) and spacers (52) formed on the base (51). The spacers (52) each comprise a protrusion (52a) and a skirt (52b) which is provided at the outer edge of the protrusion (52a) and which is thinner than the protrusion (52a).

(57) 要約: 開示される非水電解質二次電池は、正極と、負極と、正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、非水電解質とを含む。負極は、充電時にリチウムおよびナトリウムからなる群より選択される少なくとも1種を含有する金属が析出し、放電時に前記金属が溶解する負極である。セパレータ(50)は、基材(51)と、基材(51)上に形成されたスペーサ(52)とを含む。スペーサ(52)は、凸部(52a)と、凸部(52a)の外縁部に配置され凸部(52a)よりも薄い裾部(52b)とを含む。

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池および非水電解質二次電池用のセパレータ

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池および非水電解質二次電池用のセパレータに関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池の1つとして、リチウム二次電池（リチウム金属二次電池）が知られている。リチウム二次電池では、充電時に、負極にリチウム金属が析出し、そのリチウム金属が放電時に非水電解質中に溶解する。リチウム二次電池について、従来から様々な提案がなされている。

[0003] 特許文献1（特開2020-077497号公報）の請求項1には、「非水電解質電池に用いられるセパレータであって、前記セパレータは、基材と、前記基材の少なくとも片面に設けられる凸形状のパターンとを備え、前記パターンは、前記凸形状における面方向の両端に配置された端領域と、対向する前記端領域の間に亘って配置された中央領域とを含み、前記端領域は、前記面方向に垂直な厚さ方向に突出し、かつ前記中央領域との境に配置された頂部を有し、前記中央領域は、前記頂部よりも厚さの小さい窪み部を有する、セパレータ」が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2020-077497号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 現在、非水電解質二次電池の特性のさらなる向上が求められている。本開示の目的の1つは、サイクル特性が高い非水電解質二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0006] 本開示の一側面は、非水電解質二次電池に関する。当該非水電解質二次電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、非水電解質とを含み、前記負極は、充電時にリチウムおよびナトリウムからなる群より選択される少なくとも1種を含有する金属が析出し、放電時に前記金属が溶解する負極であり、前記セパレータは、基材と、前記基材上に形成されたスペーサとを含み、前記スペーサは、凸部と、前記凸部の外縁部に配置され前記凸部よりも薄い裾部とを含む。
- [0007] 本開示の他の一側面は、セパレータに関する。当該セパレータは、非水電解質二次電池用のセパレータであって、基材と、前記基材上に形成されたスペーサとを含み、前記スペーサは、凸部と、前記凸部の外縁部に配置され前記凸部よりも薄い裾部とを含む。

発明の効果

- [0008] 本開示によれば、サイクル特性が高い非水電解質二次電池が得られる。
- 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1A]図1 Aは、実施形態1のセパレータの一例を模式的に示す上面図である。
- [図1B]図1 Bは、図1 Aに示したセパレータの一部を模式的に示す断面図である。
- [図2]図2は、実施形態1のセパレータの他の一例を模式的に示す上面図である。
- [図3]図3は、実施形態1のセパレータの他の一例を模式的に示す上面図である。
- [図4A]図4 Aは、実施形態1のセパレータの製造工程の一例を模式的に示す断面図である。

[図4B]図4Bは、図4Aの工程に続く工程の一例を模式的に示す断面図である。

[図5]図5は、実施形態2の非水電解質二次電池の一例を模式的に示す縦断面図である。

[図6]図6は、図5に示すリチウム二次電池の一部を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下では、本開示に係る実施形態について例を挙げて説明するが、本開示に係る実施形態は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示に係る発明を実施できる限り、他の数値や他の材料を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値B」という記載は、数値Aおよび数値Bを含み、「数値A以上で数値B以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件などの数値に関して下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかとを任意に組み合わせることができる。

[0011] (非水電解質二次電池)

以下では、本実施形態に係る非水電解質二次電池を、「非水電解質二次電池(B)」または「二次電池(B)」と称する場合がある。二次電池(B)は、正極と、負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、非水電解質とを含む。負極は、充電時にリチウムおよびナトリウムからなる群より選択される少なくとも1種を含有する金属が析出し、放電時に当該金属が溶解する負極である。セパレータは、基材と、基材上に形成されたスペーサとを含む。スペーサは、凸部と、凸部の外縁部に配置され凸部よりも薄い裾部とを含む。

[0012] 充電時に金属(負極活物質)が析出する負極を用いる場合、金属が析出する空間を確保するために従来からスペーサが用いられてきた。二次電池(B)では、正極と負極との間の空間がスペーサによって確保される。そのため

、充放電を繰り返したときに、電極群が膨張することを抑制できる。その結果、サイクル特性の低下などを抑制することができる。なお、電極群が膨張すると、極板破断などの理由によってサイクル特性の低下をもたらすことがある。

[0013] 検討の結果、本願発明者らは、スペーサを有するセパレータが劣化する場合があることを新たに見出した。充放電時に金属（負極活物質）が析出および溶解する負極を用いる場合、充放電に伴ってセパレータが変形する。セパレータが、基材と基材上に形成されたスペーサを有する場合、セパレータが変形したときにスペーサの下端部の角部において基材に加わる力が大きくなる。その結果、当該角部と接触している基材が薄くなって微小な短絡が生じやすくなる。微小な短絡は、電池の特性（例えばサイクル特性）の低下をもたらす。

[0014] さらに検討の結果、本願発明者らは、裾部を有するスペーサを用いることによって、スペーサによる基材の劣化を抑制できることを新たに見出した。本開示は、この新たな知見に基づく。

[0015] 充電時に析出する金属は、リチウムを含有してもよい。充電時に析出する金属は、リチウム金属であってもよい。リチウム金属は、微量の他の金属元素を含んでもよく、リチウム合金であってもよい。

[0016] 充電時にリチウム金属が負極に析出するリチウム二次電池は、リチウム金属二次電池とも称される。リチウム二次電池の負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時にリチウム金属が溶解する。負極は、少なくとも負極集電体を有し、リチウム金属は負極集電体上に析出する。二次電池（B）であるリチウム二次電池を、以下では、「リチウム二次電池（LB）」と称する場合がある。

[0017] リチウム二次電池（LB）では、定格容量の例えば70%以上がリチウム金属の析出と溶解により発現する。充電時および放電時の負極における電子の移動は、主に負極におけるリチウム金属の析出および溶解による。具体的には、充電時および放電時の負極における電子の移動（別の観点では電流）

の70~100%（例えば80~100%や90~100%）がリチウム金属の析出および溶解による。すなわち、リチウム二次電池（LB）の負極は、充電時および放電時の負極における電子の移動が主に負極活物質（黒鉛など）によるリチウムイオンの吸蔵および放出による負極とは異なる。

[0018] 裾部は、凸部の外縁部につながるように形成されている。裾部は、凸部の外縁部のほぼ全体に形成されていることが好ましい。例えば、凸部が線状の凸部である場合、線状の凸部の幅方向の両側に裾部が形成されていることが好ましい。凸部がドット状の凸部である場合、ドット状の凸部の外周の全体に裾部が形成されていることが好ましい。裾部は、凸部の外縁部の70%以上、80%以上、90%以上、または95%以上の部分に配置されていることが好ましい。

[0019] 裾部の幅 W_f は、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以上、または $10\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $40\mu\text{m}$ 以下、または $20\mu\text{m}$ 以下であってもよい。裾部の幅 W_f は、 $1\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ の範囲（例えば $5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ の範囲）にあってもよい。凸部の幅 W_c は、 $100\mu\text{m}$ 以上、または $500\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $5000\mu\text{m}$ 以下、または $1000\mu\text{m}$ 以下であってもよい。凸部の幅 W_c は、 $100\mu\text{m}$ ~ $5000\mu\text{m}$ の範囲（例えば $500\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ の範囲）にあってもよい。

[0020] 凸部の幅 W_c に対する裾部の幅 W_f の比 W_f/W_c は、0.001以上、0.006以上、0.02以上、または0.08以上であってもよい。比 W_f/W_c は、0.6以下、0.4以下、0.12以下、または0.08以下であってもよい。比 W_f/W_c は、0.001~0.4の範囲（例えば0.006~0.12の範囲や、0.006~0.08の範囲）にあってもよい。比 W_f/W_c を0.001以上とすることによって、セパレータの劣化を特に抑制できる。比 W_f/W_c を0.4以下とすることによって、液体やイオンの透過性が低下することを抑制できる。

[0021] 裾部の平均高さ H_f は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $1\mu\text{m}$ 以上、または $2\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $10\mu\text{m}$ 以下、または $5\mu\text{m}$ 以下であってもよい。裾部の

平均高さ H_f は、 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲（例えば $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲）にあってもよい。

[0022] 凸部の平均高さ H_c は、 $10\mu\text{m}$ 以上、または $20\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $100\mu\text{m}$ 以下、 $50\mu\text{m}$ 以下、 $40\mu\text{m}$ 以下、または $30\mu\text{m}$ 以下であってもよい。なお、スペーサによって形成される極板間の間隔がほぼ一定になるように、凸部の高さは、セパレータ全体にわたってほぼ一定であってもよい。

[0023] 凸部の平均高さ H_c に対する裾部の平均高さ H_f の比 H_f/H_c は、 0.005 以上、 0.01 以上、または 0.05 以上であってもよく、 0.25 以下、または 0.15 以下であってもよい。比 H_f/H_c は、 $0.005\sim 0.25$ の範囲（例えば $0.01\sim 0.15$ の範囲）にあってもよい。

[0024] 1箇所の裾部の平均高さは、裾部の断面の画像から求めることができる。具体的には、画像から、裾部の断面の面積と裾部の底辺の長さとを測定し、断面の面積を底辺の長さで割ることによって、裾部の1箇所の平均高さを求めることができる。裾部の平均高さ H_f は、任意に選択した20箇所以上（例えば20箇所）の裾部の断面画像からそれぞれの平均高さを求め、得られた20箇所以上の平均高さを算術平均することによって求められる。

[0025] 1箇所の凸部の高さは、スペーサの断面の画像において、凸部の最も高い部分の高さを測定することによって求めることができる。凸部の平均高さ H_c は、任意に選択した20箇所以上（例えば20箇所）の凸部の断面画像からそれぞれの凸部の高さを求め、得られた20箇所以上の高さを算術平均することによって求められる。

[0026] 裾部は、凸部から離れるに従って薄くなってもよい。この構成によれば、凸部の角部による基材の損傷を特に抑制できる。裾部は、ほぼ一定の厚さで形成されていてもよい。

[0027] セパレータの基材の2つの主面のうちスペーサが形成されている主面の面積 S_a に対するスペーサの面積 S_s の比 S_a/S_s は、 0.001 以上、または 0.01 以上であってもよく、 0.25 以下、 0.10 以下、または 0

、0.5以下であってもよい。比 S_a/S_s を0.25以下とすることによって、スペーサが占める部分が大きくなりすぎることによるデメリットを小さくできる。

[0028] 凸部の材料と裾部の材料とは異なってもよいし、同じであってもよい。凸部の材料と裾部の材料とを同じとすることによって、裾部と凸部との密着性を高めることができる。凸部と裾部とは同じ樹脂を含んでもよい。凸部と裾部とは、同じ樹脂および同じフィラーを含んでもよい。

[0029] 上述したセパレータを用いることを除いて二次電池（B）の製造方法は特に限定されない。二次電池（B）は、公知の製造方法と同様の製造方法で製造してもよい。二次電池（B）は、正極と負極とセパレータとを含む電極群と非水電解質とを外装体に封入することによって製造できる。

[0030] （セパレータ）

本実施形態に係るセパレータを、以下では、「セパレータ（S）」と称する場合がある。セパレータ（S）は、非水電解質二次電池用のセパレータである。セパレータ（S）は、基材と、基材上に形成されたスペーサとを含み、スペーサは、凸部と、凸部の外縁部に配置され凸部よりも薄い裾部とを含む。

[0031] セパレータ（S）には、二次電池（B）のセパレータとして説明したセパレータを用いることができる。二次電池（B）のセパレータに関して説明した事項はセパレータ（S）に適用できるため、重複する説明を省略する場合がある。セパレータ（S）は、二次電池（B）のセパレータとして用いることができる。セパレータ（S）について説明した事項は、二次電池（B）のセパレータに適用してもよい。

[0032] （スペーサ）

スペーサは、樹脂（例えば絶縁性樹脂）を含んでもよく、樹脂とフィラーとを含んでもよい。スペーサは、樹脂のみによって構成されてもよいし、樹脂とフィラーとによって構成されてもよい。

[0033] 樹脂材料の例には、含フッ素樹脂（ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、

ポリテトラフルオロエチレンなど)、含フッ素ゴム(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など)、ゴム類(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、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、ポリ酢酸ビニルなど)、セルロース誘導体(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など)、アクリル樹脂(アクリル酸-メタリル酸共重合体など)、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、ポリアミド(全芳香族ポリアミド(アラミド)など)、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、ポリアクリル酸、ポリメタリル酸、ポリエステル、ポリオレフィン、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂などが含まれる。

[0034] スペーサにおける樹脂の含有率 C_r は、10体積%以上、30体積%以上、40体積%以上、または50体積%以上であってもよく、100体積%以下、90体積%以下、80体積%以下、または60体積%以下であってもよい。含有率 C_r を30体積%以上とすることによって、圧縮によるスペーサの変形を抑制できる。

[0035] スペーサが含有するフィラーは、特に限定されない。フィラーは、絶縁性のフィラーであってもよい。フィラーは、無機フィラーであってもよいし、有機フィラーであってもよいし、それらの混合物であってもよい。フィラーの材料の例には、酸化物、窒化物、炭化物などが含まれる。酸化物の例には、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素などが含まれる。窒化物の例には、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタンなどが含まれる。炭化物の例には、炭化ケイ素などが含まれる。

- [0036] フィラーの形状は、球形であってもよいし、球形以外の形状であってもよい。フィラーの平均粒径は、特に限定されないが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上または $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、 $5\ \mu\text{m}$ 以下、または $2\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。平均粒径は、以下の方法で測定できる。まず、スペーサの断面を電子顕微鏡で撮影し、断面の画像を得る。次に、当該画像に対して二値化などの画像処理を行って粒子の部分を特定する。次に、各粒子の断面の面積と同じ面積を有する円の直径（円相当径）を求め、求められた円相当径の算術平均を、平均粒径とすることができる。算術平均は、例えば20個の粒子から求めることができる。なお、極板およびセパレータに含まれる他の粒子の平均粒径も、同様の方法で求めることができる。
- [0037] スペーサは、基材の2つの主面のうち、正極側の主面に形成されてもよいし、負極側の主面に形成されてもよい。スペーサが基材の正極側の主面に形成される場合、充電時の金属（負極活物質）の析出によって、基材が大きく変形する。そのため、本開示の技術は、スペーサが基材の正極側の主面に形成される場合に特に好ましく用いられる。
- [0038] スペーサに含まれる凸部の形状は、上記少なくとも1つの領域に空間を形成できる限り、特に限定はない。凸部は、線状の凸部およびドット状の凸部からなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよい。
- [0039] スペーサは、網目状のパターンに配置された線状の凸部を含んでもよい。当該網目状のパターンは、多角形（三角形、四角形、六角形など）を組み合わせたパターンであってもよい。例えば、網目状のパターンは、ハニカム状のパターンであってもよい。スペーサは、ストライプ状に配置された複数の線状の凸部を含んでもよい。スペーサは、一定の間隔で規則的に並べられた複数のドット状の凸部を含んでもよい。
- [0040] 線状の凸部の断面（線状の凸部が延びる方向に垂直な断面）の形状は特に限定されない。当該断面の形状は、矩形であってもよいし、台形状であってもよいし、半円状であってもよい。
- [0041] スペーサは、負極活物質である金属のイオン（例えばリチウムイオン）が

透過しない非多孔質構造を含んでもよい。このようなスペーサは、スペーサを形成する際に、多孔質とならない条件で形成することによって実現できる。非多孔質構造を有するスペーサの形成方法は特に限定されず、公知の方法を用いてもよい。例えば、上記スペーサの構成材料をインクとしてセパレータに印刷することによって、非多孔質構造のスペーサを形成してもよい。なお、この明細書において、「リチウムイオンが透過しない」とは、電池の特性や形状に影響を与える量が透過しないことを意味し、実質的に透過していないとみなせる量のリチウムイオンがスペーサ内を移動する場合を含む。

[0042] (基材)

基材には、非水電解質二次電池のセパレータとして用いることができるシートが用いられる。基材は、基材層のみで構成されてもよい。あるいは、基材は、基材層と基材層上に形成された複合材料層とを含んでもよい。複合材料層は、ポリマーと無機粒子とを含有する。基材が基材層と複合材料層とを含む場合、セパレータは、複合材料層が正極と対向するように配置されてもよいし、複合材料層が負極と対向するように配置されてもよい。基材が基材層と複合材料層とを含む場合、スペーサは、基材層上に形成されていてもよいし、複合材料層上に形成されていてもよい。複合材料層上にスペーサを形成することによって、基材層の熱収縮を抑制する効果が特に高くなる。

[0043] 正極と負極とセパレータとによって構成される電極群の温度が過剰に上昇したときに基材層が収縮すると、それによって正極と負極とが短絡しやすくなるため、電極群の温度がさらに上昇しやすくなる。複合材料層を基材層上に積層することによって、電極群の温度が上昇したときの基材層の収縮を抑制できる。その結果、電極群のさらなる温度上昇を抑制できる。

[0044] 基材層には、イオン透過性および絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの例には、多孔質膜、織布、不織布などが含まれる。セパレータの材質は特に限定されないが、高分子材料であってもよい。高分子材料の例には、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロースなどが含まれる。ポリオレフィン樹脂の例には、ポリエチレン、ポリプロピレンおよび

エチレンとプロピレンとの共重合体などが含まれる。基材層は、必要に応じて、添加剤を含んでもよい。添加剤としては、無機フィラー等が挙げられる。基材層には、非水電解質二次電池（例えばリチウム二次電池）のセパレータとして用いられているシートを用いてもよい。

[0045] 複合材料層は、ポリマー（以下では「ポリマー（PL）」と称する場合がある。）と無機粒子とを含む。無機粒子は、第1の粒子および／または第2の粒子を含んでもよい。第1の粒子は、リチウムを含有するリン酸塩の粒子である。第2の粒子は、第1の粒子以外の粒子である。複合材料層は、リチウムイオンを透過させる層である。

[0046] 第1の粒子を構成するリン酸塩は、リン酸リチウム（ Li_3PO_4 ）、リン酸水素二リチウム（ Li_2HPO_4 ）、およびリン酸二水素リチウム（ LiH_2PO_4 ）からなる群より選ばれる少なくとも1つであってもよい。これらの中でも、異常時における電池の発熱を抑制する効果が高い点から、リン酸リチウムが好ましい。

[0047] 第2の粒子（無機粒子）の好ましい一例は、電池の異常発熱時に溶融および分解しない、絶縁性の無機化合物で構成された粒子である。第2の粒子は、一般的に無機フィラーとして用いられている無機粒子であってもよい。第2の粒子の材料の例には、酸化アルミニウム、ベーマイト、タルク、酸化チタン、酸化マグネシウム、および酸化ケイ素などが含まれる。

[0048] ポリマー（PL）には、セパレータの基材層の主成分よりも高い耐熱性を有するポリマーを用いることが好ましい。ポリマー（PL）は、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、および芳香族ポリアミドイミドからなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよい。これらは、耐熱性が高いポリマーとして知られている。アラミド（全芳香族ポリアミド）は、耐熱性の観点で好ましい。

[0049] 無機粒子は、上記第1の粒子と、リン酸塩以外の第2の粒子とを含んでもよい。この場合、複合材料層は、第1の粒子を含む第1の層と、第2の粒子を含む第2の層とを含んでもよい。この構成によれば、電極群の過剰な温度

上昇を抑制する効果を特に高めることができる。なお、複合材料層は、第1の層のみ、または、第2の層のみによって構成されてもよい。

[0050] 第1の層および第2の層は、基材層の2つの主面のうちの正極側の主面に積層されてもよいし、負極側の主面に積層されてもよいし、異なる主面に積層されてもよい。例えば、セパレータとスペーサとは、基材層／第1の層／第2の層／スペーサ、基材層／第2の層／第1の層／スペーサ、第1の層／第2の層／基材層／スペーサ、または、第2の層／第1の層／基材層／スペーサという積層構造を有してもよい。あるいは、第1の層と第2の層とは、基材層の異なる主面に配置されてもよい。例えば、セパレータとスペーサとは、第1の層／基材層／第2の層／スペーサ、または、第2の層／基材層／第1の層／スペーサという積層構造を有してもよい。

[0051] 基材の厚さは特に限定されず、5 μm 以上、または10 μm 以上であってもよく、50 μm 以下、または40 μm 以下であってもよい。基材が基材層と複合材料層とを含む場合、基材層は、5 μm 以上、または10 μm 以上であってもよく、50 μm 以下、または40 μm 以下であってもよい。

[0052] (セパレータ (S) の製造方法)

セパレータ (S) は、基材上にスペーサを形成することによって製造できる。スペーサの形成方法は特に限定されない。裾部と凸部とは同時に形成してもよいし、別々に形成してもよい。以下で説明するように、裾部と凸部とは、一体となるように形成されうる。

[0053] 裾部および凸部はそれぞれ、塗液を塗布した後に乾燥させることによって形成してもよい。塗液は、各部分の成分と液媒体（分散媒）とを混合することによって調製できる。塗液の形成に用いられる液媒体は特に限定されない。液媒体の例には、有機溶媒（N-メチル-2-ピロリドンなど）が含まれる。塗液の塗布は、ディスペンサなどを用いて行ってもよいし、グラビア印刷、インクジェット印刷、およびスクリーン印刷などの公知の印刷法を用いて行ってもよい。また、乾燥は、加熱による乾燥や自然乾燥などの公知の方法で行ってもよい。

- [0054] スペーサの形成方法の一例について以下に説明する。この形成方法は、工程 (i) と工程 (ii) とを含む。工程 (i) では、裾部と、凸部の底部となる第 1 の層を基材上に形成する。工程 (ii) では、第 1 の層上に、凸部の底部以外の凸部の部分となる第 2 の層を形成する。第 1 および第 2 の層は、例えば、基材上に塗液を塗布した後に乾燥することによって形成できる。
- [0055] スペーサの形成方法の他の一例について以下に説明する。この形成方法では、最初に、裾部および凸部のいずれか一方を形成した後に、裾部および凸部の他方を形成する。このようにしてスペーサを形成できる。
- [0056] 基材が基材層と複合材料層とを含む場合、基材は以下の方法で作製してもよい。まず、基材層を準備する。基材層には、市販されているものを用いてもよい。次に、基材層上に複合材料層を形成する。
- [0057] 複合材料層の形成方法に特に限定はなく、以下の方法で形成してもよい。まず、複合材料層の成分と液媒体（分散媒）とを混合することによって塗液を形成する。次に、その塗液を基材層に塗布して塗膜を形成した後に、塗膜を乾燥する。このようにして複合材料層を形成できる。塗液の形成に用いられる液媒体に特に限定はない。当該液媒体の例には、有機溶媒（N-メチル-2-ピロリドンなど）が含まれる。
- [0058] 複合材料層の形成における各工程に特に限定はなく、公知の方法を適用できる。例えば、塗液の塗布は、バーコーターを用いる方法などの公知の方法で行ってもよい。また、乾燥は、加熱による乾燥や自然乾燥などの公知の方法で行ってもよい。
- [0059] 以下では、二次電池 (B) の各構成要素の例について、具体的に説明する。なお、以下で説明する構成要素は例示であり、本実施形態の二次電池 (B) の構成要素は以下の構成要素に限定されない。本実施形態の二次電池 (B) に特徴的な部分以外の構成要素には、公知の構成要素を用いてもよい。以下では、二次電池 (B) がリチウム二次電池（リチウム二次電池 (LB)）である場合について主に説明する。二次電池 (B) がリチウム二次電池以外の電池である場合には、その電池に応じた構成要素（正極、負極、非水電解

質など)を用いればよい。セパレータおよびスペーサについては上述したため、重複する説明を省略する。

[0060] 二次電池(B)の形状は特に限定されない。二次電池(B)の形状の例には、円筒形、コイン形、角形、シート形、扁平形などが含まれる。

[0061] 負極は、正極と対向するように配置される。セパレータは、正極と負極との間に配置される。正極と負極とセパレータとは、正極と負極との間にセパレータが配置されるように巻回されてもよい。巻回型の電極群を形成する場合、帯状の正極、帯状の負極、および帯状のセパレータが用いられる。あるいは、正極と負極とセパレータとは、積層されてもよい。例えば、平らな正極と平らな負極と平らなセパレータとが、積層されてもよい。すなわち、電極群は、巻回型の電極群であってもよいし、積層型の電極群であってもよい。

[0062] (負極)

負極は、負極集電体を含む。リチウム二次電池(LB)では、負極集電体上に、充電によってリチウム金属が析出する。より具体的には、非水電解質に含まれるリチウムイオンが、充電によって、負極集電体上で電子を受け取ってリチウム金属になり、負極集電体上に析出する。負極集電体上に析出したリチウム金属は、放電によって非水電解質中にリチウムイオンとして溶解する。なお、非水電解質に含まれるリチウムイオンは、非水電解質に添加したリチウム塩に由来するものであってもよく、充電によって正極活物質から供給されるものであってもよく、これらの双方であってもよい。

[0063] 負極集電体には、導電性シートを用いることができる。電極群が巻回型である場合には、帯状の導電性シートが用いられる。導電性シートの例には、導電性フィルム、金属箔などが含まれる。

[0064] 負極集電体(導電性シート)の材質は、リチウム金属およびリチウム合金以外の導電性材料であればよい。導電性材料は、金属であってもよい。導電性材料は、リチウムと反応しない材料が好ましい。導電性材料は、リチウムと、合金および金属間化合物のいずれをも形成しないことが好ましい。この

ような導電性材料の例には、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、およびこれらの金属元素を含む合金、あるいは、ベーサル面が優先的に露出している黒鉛が挙げられる。合金の例には、銅合金、ステンレス鋼（SUS）などが含まれる。高い導電性を有する点で、導電性材料は、銅および／または銅合金であること好ましい。負極集電体の厚さは特に限定されず、5～300 μm の範囲にあってもよい。

[0065] 負極集電体の表面には、負極合材層が形成されてもよい。負極合材層は、例えば、黒鉛等の負極活物質を含むペーストを、負極集電体の表面の少なくとも一部に塗布することにより形成される。ただし、リチウムイオン電池を超える高容量のリチウム二次電池を達成する観点から、負極合材層の厚さは、負極においてリチウム金属が析出し得るように十分に薄く設定される。

[0066] 負極は、負極集電体と、負極集電体上に配置されたシート状のリチウム金属またはリチウム合金を含んでもよい。すなわち、負極集電体には、リチウム金属を含む下地層（リチウム金属またはリチウム合金の層）を予め設けてもよい。リチウム合金は、リチウム以外に、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、亜鉛などの元素を含み得る。当該下地層を予め設け、充電時にその上にリチウム金属を析出させることによって、デンドライト状の析出を更に効果的に抑制することができる。下地層の厚さは、特に限定されないが、例えば5 μm ～25 μm の範囲であってもよい。

[0067] （正極）

正極は、正極集電体と、正極集電体に支持された正極合材層とを含んでもよい。正極合材層は、正極活物質を含む。正極合材層は、正極活物質と導電材と結着材とを含んでもよい。正極合材層は、正極集電体の片面のみに形成されてもよく、両面に形成されてもよい。正極は、例えば、正極活物質と導電材と結着材とを含む正極合材スラリーを正極集電体に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延することによって形成できる。

[0068] 正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出する材料である。正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、

ポリアニオン、フッ素化ポリアニオン、遷移金属硫化物等が挙げられる。中でも、製造コストが安く、平均放電電圧が高い点で、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。

[0069] リチウム含有遷移金属酸化物に含まれる遷移金属元素としては、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、W等が挙げられる。リチウム含有遷移金属酸化物は、遷移金属元素を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。遷移金属元素は、Co、Niおよび／またはMnであってもよい。リチウム含有遷移金属酸化物は、必要に応じて1種以上の典型元素を含み得る。典型元素としては、Mg、Al、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sb、Pb、Bi等が挙げられる。典型元素はAl等であってもよい。

[0070] 導電材は、例えば、炭素材料である。炭素材料としては、カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど）、カーボンナノチューブ、および黒鉛等が挙げられる。

[0071] 結着材としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ゴム状重合体等が挙げられる。フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。

[0072] 正極集電体は、導電性シートであればよい。導電性シートとしては、箔、フィルム等が利用される。正極集電体の表面には、炭素材料が塗布されていてもよい。

[0073] 正極集電体（導電性シート）の材質としては、例えば、Al、Ti、Fe等を含む金属材料が挙げられる。金属材料は、Al、Al合金、Ti、Ti合金、Fe合金等であってもよい。Fe合金は、ステンレス鋼（SUS）であってもよい。正極集電体の厚さは、特に限定されず、5～300 μ mの範囲にあってもよい。

[0074] （非水電解質）

リチウムイオン伝導性を有する非水電解質は、例えば、非水溶媒と、非水

溶媒に溶解したリチウムイオンとアニオンとを含んでいる。非水電解質は、液状でもよいし、ゲル状でもよい。

[0075] 液状の非水電解質は、リチウム塩を非水溶媒に溶解させることによって調製される。リチウム塩が非水溶媒中に溶解することによって、リチウムイオンおよびアニオンが生成する。

[0076] ゲル状の非水電解質は、リチウム塩とマトリックスポリマー、または、リチウム塩と非水溶媒とマトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂等が挙げられる。

[0077] リチウム塩またはアニオンとしては、リチウム二次電池の非水電解質に利用される公知のものが使用できる。具体的には、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、イミド類のアニオン、オキサレート錯体のアニオン等が挙げられる。イミド類のアニオンとしては、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_x(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_y^-$ (m および n は、それぞれ独立して0または1以上の整数であり、 x および y は、それぞれ独立して0、1または2であり、 $x+y=2$ を満たす。)等が挙げられる。オキサレート錯体のアニオンは、ホウ素および／またはリンを含有してもよい。オキサレート錯体のアニオンとしては、ビスオキサレートボレートアニオン、 $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ 、 $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ 、 $\text{PF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 等が挙げられる。非水電解質は、これらのアニオンを単独で含んでもよく、2種以上含んでもよい。

[0078] リチウム金属がデンドライト状に析出することを抑制する観点から、非水電解質は、オキサレート錯体のアニオンを含むことが好ましい。オキサレート錯体のアニオンとリチウムとの相互作用により、リチウム金属が細かい粒子状で均一に析出し易くなる。そのため、リチウム金属の局所的な析出を抑制しやすくなる。オキサレート錯体のアニオンと他のアニオンとを組み合わせてもよい。他のアニオンは、 PF_6^- および／またはイミド類のアニオンで

あってもよい。

- [0079] 非水電解質は、溶質（リチウム塩）として、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ （リチウムジフルオロオキサレート）を含んでもよい。
- [0080] 非水溶媒としては、例えば、エステル、エーテル、ニトリル、アミド、またはこれらのハロゲン置換体が挙げられる。非水電解質は、これらの非水溶媒を単独で含んでもよく、2種以上含んでもよい。ハロゲン置換体としては、フッ化物等が挙げられる。
- [0081] エステルとしては、例えば、炭酸エステル、カルボン酸エステル等が挙げられる。環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等が挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート等が挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、フルオロプロピオン酸メチル等が挙げられる。
- [0082] エーテルとしては、環状エーテルおよび鎖状エーテルが挙げられる。環状エーテルとしては、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。鎖状エーテルとしては、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、1,2-ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。
- [0083] 非水電解質中のリチウム塩の濃度は、例えば、 0.5 mol/L 以上、 3.5 mol/L 以下である。非水電解質中のアニオンの濃度を、 0.5 mol/L 以上、 3.5 mol/L 以下としてもよい。また、非水電解質中のオキサレート錯体のアニオンの濃度を、 0.05 mol/L 以上、 1 mol/L 以下としてもよい。
- [0084] 非水電解質は、添加剤を含んでもよい。添加剤は、負極上に被膜を形成す

るものであってもよい。添加剤に由来する被膜が負極上に形成されることにより、デンドライトの生成が抑制され易くなる。このような添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネート、FEC、ビニルエチルカーボネート（VEC）等が挙げられる。

[0085] （その他）

二次電池（B）は、通常、電極群および非水電解質を収容する外装体を含む。外装体は特に限定されず、公知の外装体を用いることができる。

[0086] 以下では、本実施形態のセパレータ（S）および非水電解質二次電池（B）の例について、図面を参照して具体的に説明する。以下で説明する例の構成要素には、上述した構成要素を適用できる。また、以下で説明する例の構成要素は、上述した記載に基づいて変更できる。また、以下で説明する事項を、上記の実施形態に適用してもよい。また、以下で説明するセパレータおよび二次電池において、本開示に係るセパレータおよび二次電池に必須ではない構成要素は省略してもよい。なお、以下の図では、理解を容易にするために構成要素の縮尺を変更している。

[0087] （実施形態1）

実施形態1では、セパレータ（S）の一例について説明する。実施形態1のセパレータ50の上面図を図1Aに示す。セパレータ50は、基材51と、基材51上に形成されたスペーサ52とを含む。スペーサ52が存在する部分のセパレータ50の断面図を図1Bに示す。なお、図面を見やすくするために、図1Bでは、スペーサ52のハッチングを省略する。図1Bの断面は、線状の凸部52aが延びる方向に垂直な方向の断面図である。図1Bに示すように、スペーサ52は、線状の凸部52aと、凸部52aの両側に配置された2つの裾部52bとを含む。スペーサ52（線状の凸部52a）は、図1Aに示すように、ハニカム状のパターンに形成されている。図1Bには、凸部52aの高さHx、凸部52aの幅Wc、および1つの裾部52bの幅Wfを示す。

[0088] 裾部52bは、凸部52aの外縁部につながっており凸部52aよりも薄

い。裾部52bは、凸部52aから離れるほど薄くなるテーパ形状を有する。裾部52bの表面52bsと基材51の表面51sとがなす角度 α は、凸部52aの側面52asと基材51の表面51sとがなす角度 β よりも小さい。スペーサ52の表面と基材51の表面51sとがなす角度が大きく変化する変曲点52pを、凸部52aと裾部52bとの境界とすることができる。明確な変曲点52pが存在しない場合、角度 α が 45° 以下である領域を裾部52bの領域とし、それ以外の領域を凸部52aの領域とすることができる。

[0089] スペーサ52（凸部52a）の配置の他の一例を図2および図3に示す。図2に示す配置では、互いに離間している複数の線状のスペーサ52が基材51上に形成されている。線状のスペーサ52の間には、間隔Pが存在する。図3に示す配置では、ストライプ状に配置された複数の線状のスペーサ52が基材51上に形成されている。

[0090] スペーサ52の形成方法の一例について説明する。まず、主に裾部52bとなる材料（樹脂、フィラーなど）を液媒体（分散媒）に分散させることによって、第1の塗液を調製する。液媒体は特に限定されず、有機溶媒（N-メチルー2-ピロリドンなど）を用いてもよい。次に、第1の塗液を凸部52aおよび裾部52bが形成される領域に薄く塗布して乾燥させることによって、図4Aに示すように、基材51上に第1の層52xを形成する。なお、第1の塗液の濃度などによって、裾部52bの形状を変えることが可能である。例えば、第1の塗液を薄くすることによって、裾部52bがテーパ形状になりやすくすることが可能である。

[0091] 次に、主に凸部52aとなる材料（樹脂、フィラーなど）を液媒体（分散媒）に分散させることによって、第2の塗液を調製する。液媒体は特に限定されず、有機溶媒（N-メチルー2-ピロリドンなど）を用いてもよい。次に、第2の塗液を凸部52aが形成される領域に厚く塗布して乾燥させることによって、図4Bに示すように、第1の層52x上に、第2の層52yを形成する。以上のようにして、スペーサ52が形成される。第1の層52x

のうち第2の層52yの直下に存在する部分と、第2の層52yとが凸部52aを構成する。第1の層52xのうち、第2の層52yの直下に存在しない部分が裾部52bとなる。

[0092] 塗液の塗布は、ディスペンサなどを用いてもよいし、グラビア印刷、インクジェット印刷、およびスクリーン印刷などの公知の印刷法を用いてもよい。また、塗液の乾燥は、加熱による乾燥や自然乾燥などの公知の方法で行ってもよい。

[0093] (実施形態2)

実施形態2では、非水電解質二次電池(B)の一例として、リチウム二次電池の一例について説明する。図5は、実施形態2に係る非水電解質二次電池を模式的に示す縦断面図である。なお、図5では、スペーサ、およびスペーサで形成される空間の図示を省略している。

[0094] 図5に示す円筒形の二次電池(非水電解質二次電池)10は、円筒形の電池ケースと、電池ケース内に收容された、巻回式の電極群14および非水電解質(図示せず)とを含む。電池ケースは、有底円筒形の金属製容器であるケース本体15と、ケース本体15の開口部を封口する封口体16とを含む。ケース本体15と封口体16との間には、ガスケット27が配置されている。ガスケット27によって、電池ケースの密閉性が確保されている。ケース本体15内において、電極群14の巻回軸方向の両端部には、絶縁板17、18がそれぞれ配置されている。

[0095] ケース本体15は、例えば、ケース本体15の側壁を部分的に外側からプレスして形成された段部21を有する。段部21は、ケース本体15の側壁に、ケース本体15の周方向に沿って環状に形成されていてもよい。この場合、段部21の開口部側の面で封口体16が支持される。

[0096] 封口体16は、フィルタ22、下弁体23、絶縁部材24、上弁体25、およびキャップ26を含む。封口体16では、これらの部材がこの順序で積層されている。封口体16を構成する上記の各部材は、例えば、円板形状またはリング形状である。下弁体23と上弁体25とは、各々の中央部で互い

に接続されるとともに、各々の周縁部の間には絶縁部材 24 が介在している。フィルタ 22 と下弁体 23 とは、各々の周縁部で互いに接続されている。上弁体 25 とキャップ 26 とは、各々の周縁部で互いに接続されている。つまり、絶縁部材 24 を除く各部材は、互いに電氣的に接続されている。

[0097] 下弁体 23 には、図示しない通気孔が形成されている。そのため、異常発熱等により電池ケースの内圧が上昇すると、上弁体 25 がキャップ 26 側に膨れて、下弁体 23 から離間する。これにより、下弁体 23 と上弁体 25 との電氣的接続が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体 25 が破断し、キャップ 26 に形成された開口部からガスが排出される。

[0098] 図 6 は、電極群 14 の一部の拡大図である。図 6 は、図 5 の領域 II で囲まれる正極近傍の部分と、図 5 の領域 III で囲まれる負極近傍の部分とを含む。

[0099] 電極群 14 は、正極 11、負極 12、セパレータ 50 を含む。正極 11、負極 12、およびセパレータ 50 は、いずれも帯状である。セパレータ 50 は、実施形態 1 で説明したセパレータである。正極 11 と負極 12 との間にセパレータ 50 が配置されるように、正極 11 と負極 12 とセパレータ 50 とを巻回することによって、電極群 14 が形成されている。

[0100] 正極 11 は、正極集電体 11a と正極合材層 11b とを含む。正極集電体 11a は、正極リード 19 を介して、正極端子として機能するキャップ 26 に電氣的に接続されている。図 6 では、負極 12 として、リチウム金属が析出していない状態の負極（負極集電体）を示す。負極 12 は、負極リード 20 を介して、負極端子として機能するケース本体 15 と電氣的に接続されている。

[0101] 図 6 に示す一例では、スペーサ 52 は、基材 51 の 2 つの主面のうち正極 11 側の主面に形成されているが、負極 12 側の主面に形成されていてもよい。スペーサ 52 によって、正極 11 と負極 12 との間には、空間 14s が形成される。

[0102] 二次電池 10 では、充電時に、負極 12 上にリチウム金属が析出する。図 6 に示す構成の場合、負極 12 上にリチウム金属が析出することによって、

凸部5 2 aがない部分の基材5 1が空間1 4 s側に移動する。正極1 1と負極1 2との間には空間1 4 sが存在するため、リチウム金属の析出に伴う電極群1 4の体積変化が低減され、サイクル特性が向上する。充放電によって基材5 1が大きく変形するが、スペーサ5 2は裾部5 2 bを有するため、スペーサ5 2による基材5 1の損傷を抑制できる。

[0103] (付記)

以上の実施形態の記載により、以下の技術が開示される。

(技術1)

非水電解質二次電池であって、

正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、

非水電解質とを含み、

前記負極は、充電時にリチウムおよびナトリウムからなる群より選択される少なくとも1種を含有する金属が析出し、放電時に前記金属が溶解する負極であり、

前記セパレータは、基材と、前記基材上に形成されたスペーサとを含み、

前記スペーサは、凸部と、前記凸部の外縁部に配置され前記凸部よりも薄い裾部とを含む、非水電解質二次電池。

(技術2)

前記裾部の幅 W_f は、 $1\ \mu\text{m}\sim 40\ \mu\text{m}$ の範囲にある、技術1に記載の非水電解質二次電池。

(技術3)

前記凸部の幅 W_c に対する前記裾部の幅 W_f の比 W_f/W_c は、 $0.001\sim 0.4$ の範囲にある、技術1または2に記載の非水電解質二次電池。

(技術4)

前記裾部の平均高さ H_f は、 $0.5\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲にある、技術1～3のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池。

(技術5)

前記凸部の平均高さ H_c に対する前記裾部の平均高さ H_f の比 H_f/H_c は、0.005～0.25の範囲にある、技術1～4のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池。

(技術6)

前記裾部は、前記凸部から離れるに従って薄くなっている、技術1～5のいずれか1つに記載の非水電解質二次電池。

(技術7)

非水電解質二次電池用のセパレータであって、
基材と、前記基材上に形成されたスペーサとを含み、
前記スペーサは、凸部と、前記凸部の外縁部に配置され前記凸部よりも薄い裾部とを含む、非水電解質二次電池用のセパレータ。

(技術8)

前記裾部の幅は、 $1\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ の範囲にある、技術7に記載のセパレータ。

(技術9)

前記凸部の幅 W_c に対する前記裾部の幅 W_f の比 W_f/W_c は、0.001～0.4の範囲にある、技術7または8に記載のセパレータ。

(技術10)

前記裾部の平均高さは、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にある、技術7～9のいずれか1つに記載のセパレータ。

(技術11)

前記凸部の平均高さ H_c に対する前記裾部の平均高さ H_f の比 H_f/H_c は、0.005～0.25の範囲にある、技術7～10のいずれか1つに記載のセパレータ。

(技術12)

前記裾部は、前記凸部から離れるに従って薄くなっている、技術7～11のいずれか1つに記載のセパレータ。

[0104] [実施例]

以下、本実施形態に係る二次電池（B）を、実施例に基づいて具体的に説明する。以下の実施例では、セパレータが異なる複数のリチウム二次電池を作製して評価した。

[0105] （セパレータSA1の作製）

まず、基材層として、ポリエチレン製の帯状の多孔質膜（平均厚さ10 μ m）を準備した。次に、基材層の片面に、多孔質の複合材料層（平均厚さ2 μ m）を形成した。複合材料層は、基材層上に、第2の層と第1の層とをこの順に形成することによって形成した。

[0106] 第2の層は、以下のようにして形成した。まず、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）と塩化カルシウムとを94.2:5.8の質量比で混合した。この混合物を約80 $^{\circ}$ Cに昇温し、塩化カルシウムを完全に溶解させた。そして、この溶液を室温に戻し、2200g採取した後、パラフェニレンジアミン（PPD）を0.6mol添加して完全に溶解させた。この溶液を約20 $^{\circ}$ Cに保った状態で、テレフタル酸ジクロライド（TPC）0.6molを少量ずつ添加した。得られた溶液を約20 $^{\circ}$ Cで1時間熟成することによって、重合液とした。次に、この重合液100gと、5.8質量%の塩化カルシウムが溶解しているN-メチル-2-ピロリドン溶液とを混合し、芳香族ポリアミド（アラミド）であるパラフェニレンテレフタルアミド（PPTA）の濃度が2質量%である溶液（塗液）を得た。

[0107] 次に、その塗液を、スロットダイ方式で基材層上に塗布して塗膜を形成した。次に、塗膜が形成された基材層を、温度25 $^{\circ}$ Cで相対湿度70%の雰囲気下に1時間放置して、芳香族ポリアミドを析出させた。次に、水洗によって、塗膜中のNMPや塩化カルシウムを除去した。次に、塗膜を60 $^{\circ}$ Cで5分間乾燥させることによって、第2の層を形成した。

[0108] 第1の層は、以下のようにして形成した。まず、リン酸リチウム（Li₃PO₄）の粒子とポリN-ビニルアセトアミド（PNVA）とを、100:8の質量比で混合して混合物を得た。リン酸リチウムの粒子には、体積基準のメ

ジアン径が $0.19\mu\text{m}$ であるものを用いた。得られた混合物に水（イオン交換水）を加えて攪拌することによって、固形分濃度が12質量%のスラリー（塗液）を調製した。次に、そのスラリーを、マイクログラビア塗工によって第2の層上に塗工し、塗膜を形成した。次に、塗工機に併設された乾燥炉によって、塗膜を乾燥させた。このようにして、第1の層を形成した。このようにして、複合材料層を形成した。

[0109] 次に、図3に示すハニカム状のパターンで複合材料層上にスペーサを形成した。具体的には、まず、複合材料層上に、図4Aに示すように、第1の層52xを形成した。次に、図4Bに示すように、第1の層52x上に第2の層52yを形成した。このとき、凸部の平均高さ H_c 、裾部の平均高さ H_f 、凸部の幅 W_c に対する裾部の幅 W_f の比 W_f/W_c が表1に示す値となるように各層を形成した。なお、凸部の幅 W_c は $500\mu\text{m}$ とした。第1の層52xおよび第2の層52yは、樹脂とアルミナ粒子（無機フィラー）とを含む塗液を用いて形成した。このようにして、スペーサを有するセパレータSA1を形成した。

[0110] （その他のセパレータの作製）

比 W_f/W_c が表1に示す値となるようにスペーサを形成したことを除いて、セパレータSA1の作製と同様の方法および条件で、セパレータSA2～SA4を作製した。このとき、凸部の幅 W_c は、セパレータSA1と同様に、 $500\mu\text{m}$ とした。また、裾部を含まず凸部のみからなるスペーサを形成したことを除いて、セパレータSA1の作製と同様の方法および条件でセパレータSC1を作製した。

[0111] （電池A1）

以下の手順で、リチウム二次電池A1を作製した。

（1）正極の作製

Li、Ni、CoおよびAl（Ni、CoおよびAlの合計に対するLiのモル比は1.0）を含有し、層状構造を有する岩塩型のリチウム含有遷移金属酸化物（NCA：正極活物質）を準備した。このリチウム含有遷移金属

酸化物（NCA）と、アセチレンブラック（AB：導電材）と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF：結着材）とを、NCA：AB：PVdF＝95：2.5：2.5の質量比で混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量加えて攪拌して、正極合材スラリーを調製した。次に、得られた正極合材スラリーを帯状のAl箔（正極集電体）の両面に塗布した後、乾燥することによって、正極合材の塗膜を形成した。次に、当該塗膜をローラーを用いて圧延した。最後に、得られた正極集電体と正極合材との積層体を所定の電極サイズに切断した。このようにして、正極集電体と、正極集電体の両面に配置された正極合材層とを含む正極を作製した。

[0112] (2) 負極の準備

負極として、帯状の銅箔（厚さ12 μm ）の両面に圧延リチウム金属の層（厚さ25 μm ）を設けたものを用いた。

[0113] (3) 非水電解質の調製

エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とを、EC：DMC＝30：70の体積比で混合した。得られた混合溶媒に、LiPF₆の濃度が1モル/Lとなり、LiBF₂（C₂O₄）の濃度が0.1モル/Lとなるようにそれらを溶解させて、液体の非水電解質を調製した。

[0114] (4) 電池の作製

上記で得られた正極に、アルミニウム製のタブを取り付けた。上記の負極に、ニッケル製のタブを取り付けた。不活性ガス雰囲気中で、正極と負極とを、上述したセパレータSA1を介して渦巻状に巻回し、巻回型の電極群を作製した。このとき、スペーサが正極と接触するようにセパレータSA1を配置した。このようにして、電池A1を作製した。

[0115] (電池A2～A4およびC1)

セパレータSA1の代わりにセパレータSA2～SA4、またはセパレータSC1を用いたことを除いて、電池A1の作製と同様の条件および方法で、電池A2～A4およびC1を作製した。

[0116] 以上のようにして作製された各電池について、充放電試験を行った。充放

電試験では、25℃の恒温槽内において、以下の条件で電池の充電を行った後、20分間休止して、以下の条件で放電を行った。

[0117] (充電)

電極の単位面積（平方センチメートル）あたり2.15mAの電流で、電池電圧が4.1Vになるまで定電流充電を行い、その後、4.1Vの電圧で、電極の単位面積あたりの電流値が0.54mAになるまで定電圧充電を行った。

[0118] (放電)

電極の単位面積あたり2.15mAの電流で、電池電圧が3.75Vになるまで定電流放電を行った。

[0119] (容量維持率)

上記の充放電試験において、1サイクル目の放電容量C(1)と200サイクル目の放電容量C(200)とを測定した。そして、以下の式によって、容量維持率を求めた。

$$\text{容量維持率 (\%)} = 100 \times C(200) / C(1)$$

[0120] (セパレータの透気抵抗度)

作製された各セパレータについて、ガーレー試験機法によって透気抵抗度（ガーレー秒数）を測定した。

[0121] スペーサの形成条件、セパレータおよび電池の評価結果について、表1に示す。なお、表1の透気抵抗度（ガーレー秒数）は、セパレータSC1の値を100%としたときの相対値である。透気抵抗度は、値が大きいほど、セパレータの通気性が低いことを示す。容量維持率が高いほど、サイクル特性が高いことを示す。

[0122]

[表1]

電池	セパレータ	スペーサ				容量維持率 (%)
		凸部の平均高さHc (μm)	裾部の平均高さHf (μm)	比Wf/Wc	透気抵抗度 (%)	
A1	SA1	40	5	0.006	101	92
A2	SA2	40	5	0.02	101	92
A3	SA3	40	5	0.08	102	92
A4	SA4	40	5	0.12	104	90
C1	SC1	40	0	0	100	89

[0123] 電池A1～A4は、本開示に係る二次電池（B）であり、電池C1は比較例の電池である。電池A1～A4の容量維持率は、電池C1の容量維持率よりも高かった。これは、裾部を形成したことによる効果であると考えられる。Wf/Wcの値が大きくなると、容量維持率は低下する傾向が見られた。これは、Wf/Wcの値が大きくなるとセパレータの通気性が低下するためであると考えられる。

産業上の利用可能性

[0124] 本開示は、非水電解質二次電池、および、非水電解質二次電池用のセパレータに利用できる。

本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

符号の説明

[0125] 10 : 二次電池（非水電解質二次電池）
 11 : 正極
 11a : 正極集電体
 11b : 正極合材層
 12 : 負極

- 1 4 : 電極群
- 1 4 s : 空間
- 5 0 : セパレータ
- 5 1 : 基材
- 5 2 : スペーサ
- 5 2 a : 凸部
- 5 2 b : 裾部

請求の範囲

- [請求項1] 非水電解質二次電池であって、
正極と、
負極と、
前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、
非水電解質とを含み、
前記負極は、充電時にリチウムおよびナトリウムからなる群より選択される少なくとも1種を含有する金属が析出し、放電時に前記金属が溶解する負極であり、
前記セパレータは、基材と、前記基材上に形成されたスペーサとを含み、
前記スペーサは、凸部と、前記凸部の外縁部に配置され前記凸部よりも薄い裾部とを含む、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記裾部の幅 W_f は、 $1\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ の範囲にある、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記凸部の幅 W_c に対する前記裾部の幅 W_f の比 W_f/W_c は、 $0.001 \sim 0.4$ の範囲にある、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記裾部の平均高さ H_f は、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲にある、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記凸部の平均高さ H_c に対する前記裾部の平均高さ H_f の比 H_f/H_c は、 $0.005 \sim 0.25$ の範囲にある、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項6] 前記裾部は、前記凸部から離れるに従って薄くなっている、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項7] 非水電解質二次電池用のセパレータであって、
基材と、前記基材上に形成されたスペーサとを含み、
前記スペーサは、凸部と、前記凸部の外縁部に配置され前記凸部よ

りも薄い裾部とを含む、非水電解質二次電池用のセパレータ。

[請求項8] 前記裾部の幅 W_f は、 $1\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ の範囲にある、請求項7に記載のセパレータ。

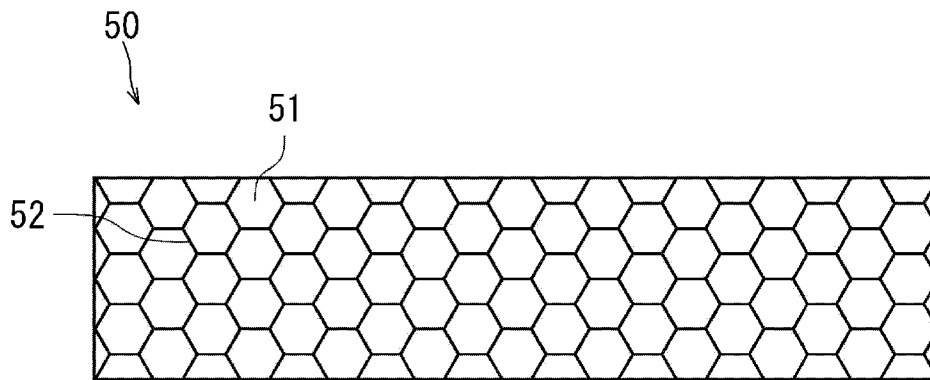
[請求項9] 前記凸部の幅 W_c に対する前記裾部の幅 W_f の比 W_f/W_c は、 $0.001 \sim 0.4$ の範囲にある、請求項7または8に記載のセパレータ。

[請求項10] 前記裾部の平均高さ H_f は、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲にある、請求項7または8に記載のセパレータ。

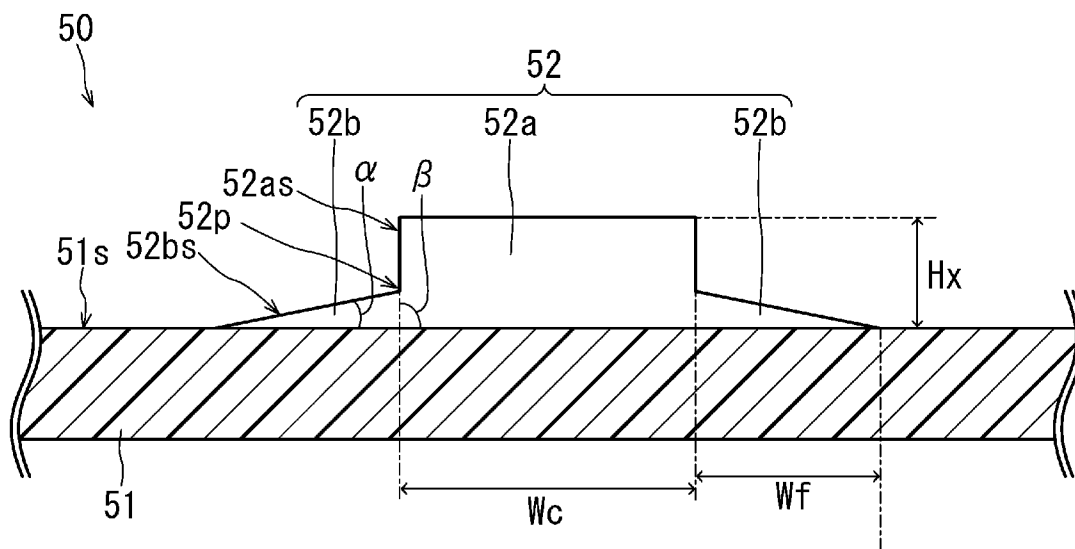
[請求項11] 前記凸部の平均高さ H_c に対する前記裾部の平均高さ H_f の比 H_f/H_c は、 $0.005 \sim 0.25$ の範囲にある、請求項7または8に記載のセパレータ。

[請求項12] 前記裾部は、前記凸部から離れるに従って薄くなっている、請求項7または8に記載のセパレータ。

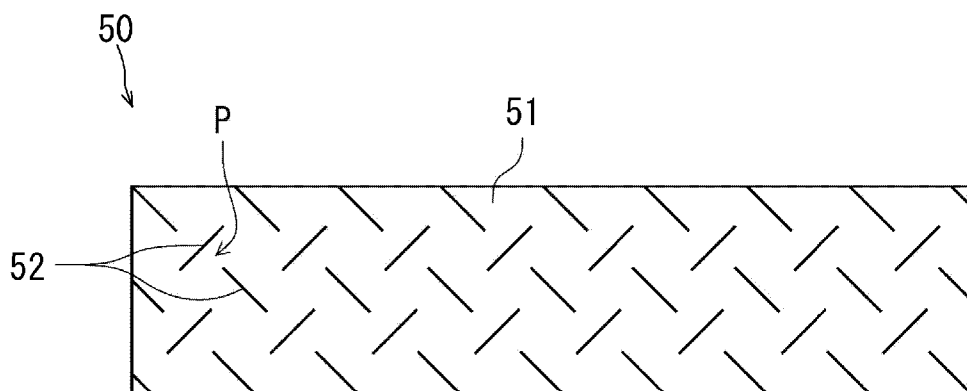
[図1A]



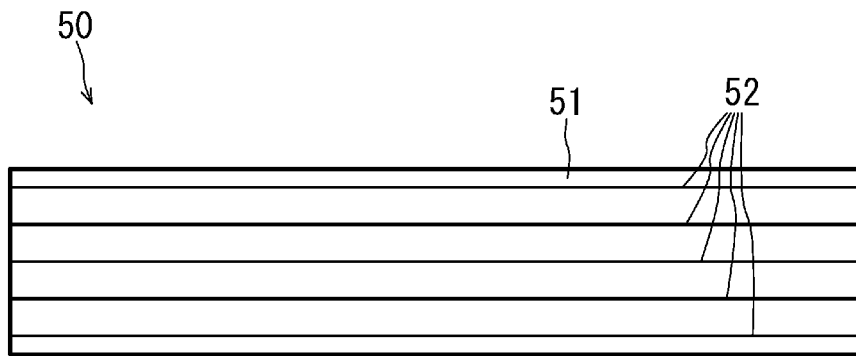
[図1B]



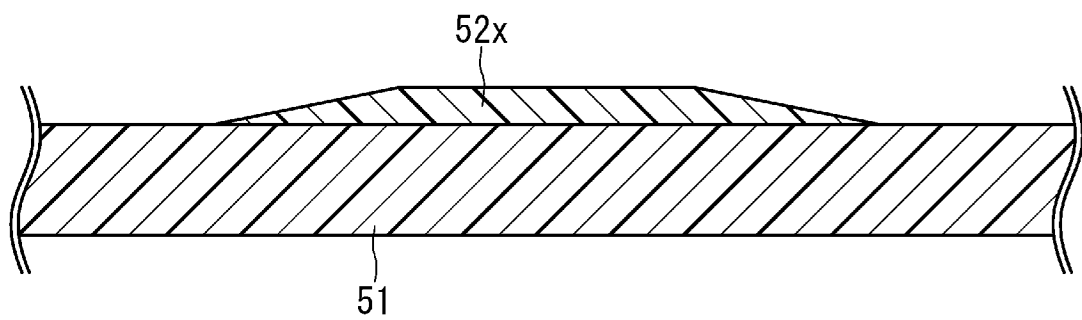
[図2]



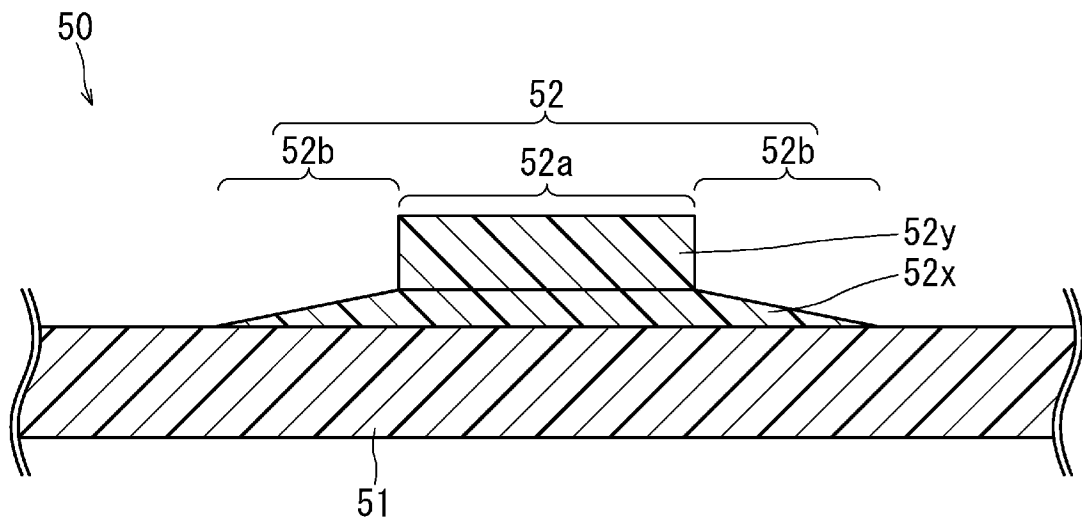
[図3]



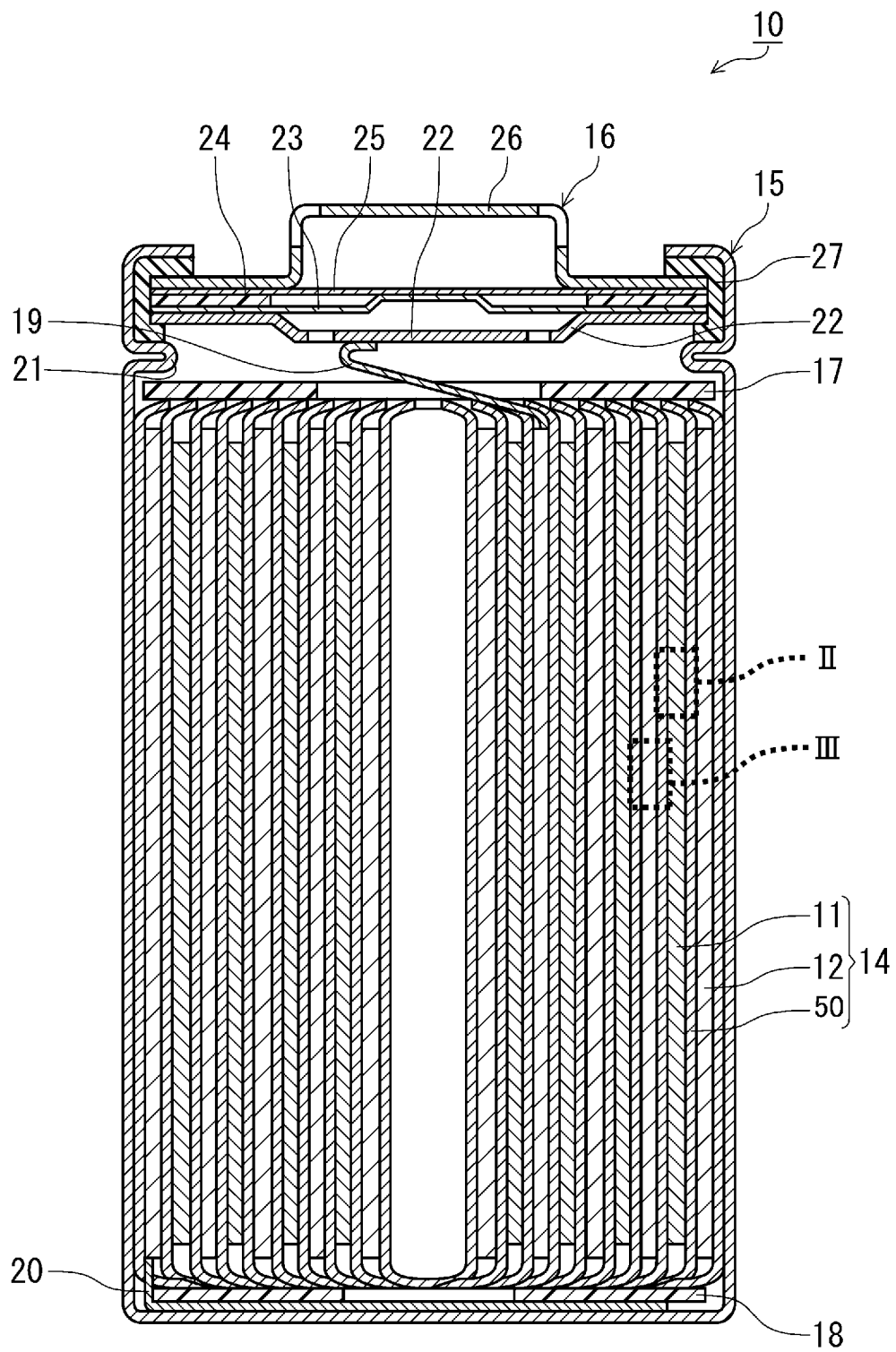
[図4A]



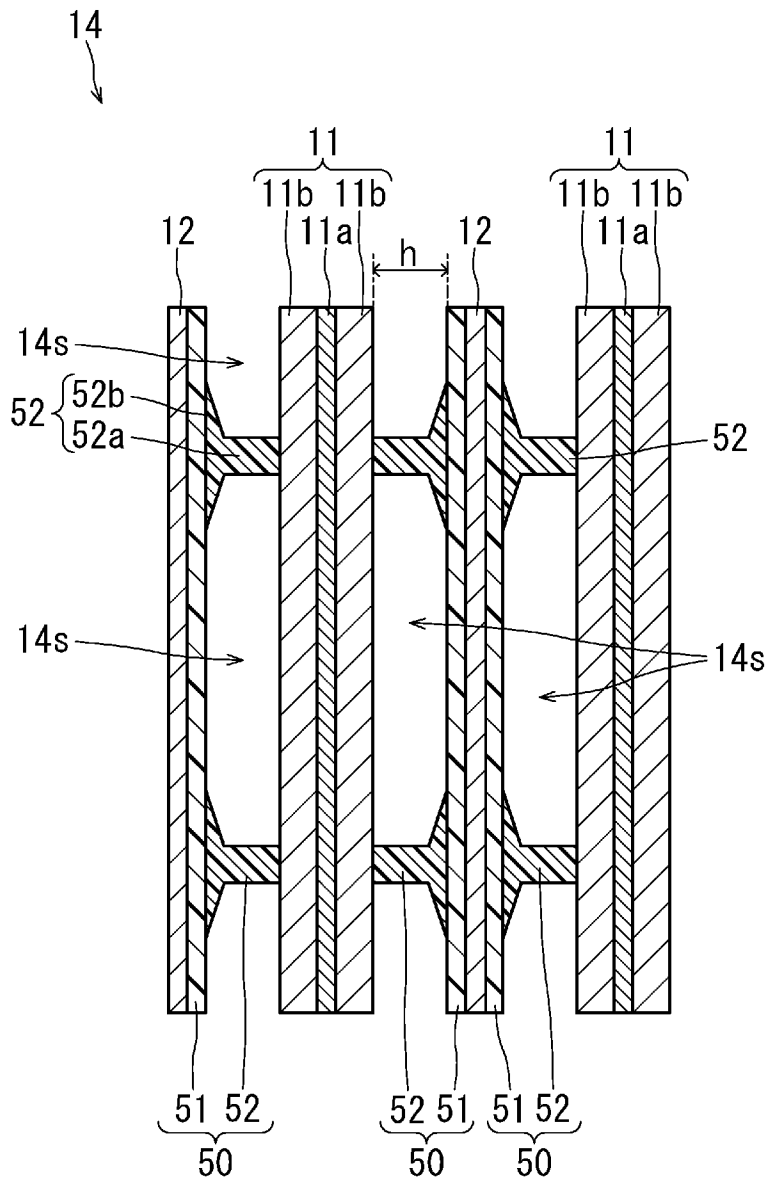
[図4B]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/014396

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 50/463</i> (2021.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i FI: H01M50/463 B; H01M10/052		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M50/463; H01M10/052		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/224872 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 27 October 2022 (2022-10-27) paragraphs [0043]-[0059], fig. 4	1-12
A	JP 2013-137984 A (SONY CORPORATION) 11 July 2013 (2013-07-11) all pages, all drawings	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 June 2024		Date of mailing of the international search report 02 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/014396

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/224872	A1	27 October 2022	EP	4329044	A1	
				paragraphs [0043]-[0059], fig. 4			

JP	2013-137984	A	11 July 2013	US	2013/0059192	A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 50/463(2021.01)i; H01M 10/052(2010.01)i FI: H01M50/463 B; H01M10/052		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M50/463; H01M10/052		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査でを使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2022/224872 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 27.10.2022 (2022 - 10 - 27) 段落 [0043] 乃至段落 [0059]、図4	1-12
A	JP 2013-137984 A (ソニー株式会社) 11.07.2013 (2013 - 07 - 11) 全頁全図	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 18.06.2024	国際調査報告の発送日 02.07.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 田代 吉成 4X 9448 電話番号 03-3581-1101 内線 3877	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/014396

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/224872 A1	27.10.2022	EP 4329044 A1 段落 [0043] 乃至段落 [0059]、図4	
JP 2013-137984 A	11.07.2013	US 2013/0059192 A1	