

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5478733号
(P5478733)

(45) 発行日 平成26年4月23日(2014.4.23)

(24) 登録日 平成26年2月21日(2014.2.21)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 2/16 P
CO 8 J 9/35 (2006.01)	HO 1 M 10/0566
	CO 8 J 9/35 C E S

請求項の数 8 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2012-538708 (P2012-538708)	(73) 特許権者 000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(86) (22) 出願日 平成23年10月13日(2011.10.13)	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2011/073495	(74) 代理人 110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(87) 国際公開番号 W02012/050152	
(87) 国際公開日 平成24年4月19日(2012.4.19)	(72) 発明者 中嶋 裕史 京都府乙訓郡大山崎町小泉1番地 日立マクセルエナジー株式会社内
審査請求日 平成24年5月15日(2012.5.15)	
(31) 優先権主張番号 特願2010-230497 (P2010-230497)	(72) 発明者 片山 秀昭 京都府乙訓郡大山崎町小泉1番地 日立マクセルエナジー株式会社内
(32) 優先日 平成22年10月13日(2010.10.13)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 松本 修明 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池用セパレータおよび非水電解液電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂多孔質膜と、前記樹脂多孔質膜の表面に配置された耐熱多孔質層とを含む非水電解液電池用セパレータであって、

前記樹脂多孔質膜は、融解温度が80～180のポリオレフィンを主成分とする樹脂から形成され、

前記耐熱多孔質層は、加熱により非水電解液を吸収して膨潤する膨潤性微粒子と、耐熱性微粒子と、バインダーとを含み、

前記膨潤性微粒子と前記耐熱性微粒子との体積比率が、30：70～70：30であり、

前記バインダーは、N-ビニルアセトアミド系ポリマーを含み、

前記膨潤性微粒子と前記耐熱性微粒子の合計量を100質量部としたとき、前記N-ビニルアセトアミド系ポリマーの含有量が、0.1質量部以上であり、

前記セパレータの構成成分の全体積中における全ての樹脂の比率が、50～99.9体積%であり、

前記耐熱多孔質層の厚みが、2～10μmであることを特徴とする非水電解液電池用セパレータ。

【請求項2】

前記耐熱多孔質層における前記バインダーの含有量が、前記膨潤性微粒子と前記耐熱性微粒子の合計量を100質量部としたときに、15質量部以下である請求項1に記載の非

水電解液電池用セパレータ。

【請求項 3】

前記膨潤性微粒子は、アクリル樹脂架橋体から形成され、

前記アクリル樹脂架橋体のガラス転移点が、50～130 である請求項 1 に記載の非水電解液電池用セパレータ。

【請求項 4】

前記膨潤性微粒子の平均粒子径が、0.05～2 μm である請求項 1 に記載の非水電解液電池用セパレータ。

【請求項 5】

前記耐熱性微粒子の耐熱温度が、300 以上である請求項 1 に記載の非水電解液電池用セパレータ。

【請求項 6】

前記耐熱性微粒子の平均粒子径が、0.05～2 μm である請求項 1 に記載の非水電解液電池用セパレータ。

【請求項 7】

200 の温度雰囲気下に静置したときの熱収縮率が、5%以下である請求項 1 に記載の非水電解液電池用セパレータ。

【請求項 8】

正極、負極、セパレータおよび非水電解液を含み、

前記セパレータが、請求項 1～7 のいずれかに記載の非水電解液電池用セパレータであることを特徴とする非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温時の信頼性に優れた非水電解液電池と、該非水電解液電池を構成し得るセパレータに関するものである。

【背景技術】

【0002】

非水電解液電池の一種であるリチウムイオン二次電池は他の電池に比べてエネルギー密度が高く、また、メモリー効果も見られないことから、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータなどの携帯機器用電源として幅広く利用されている。また、近年では、地球温暖化防止策として、CO₂削減を推進する動きが世界規模で展開されているが、その一環として、例えば自動車業界において、電気自動車やハイブリッド電気自動車のモータ駆動用バッテリーとしてのリチウムイオン二次電池の開発が進められている。

【0003】

現行のリチウムイオン二次電池では、正極と負極の間に介在させるセパレータとして、例えば厚みが15～30 μm 程度のポリオレフィン系の多孔性フィルムが使用されている。また、セパレータの素材としては、電池の熱暴走温度以下でセパレータの構成樹脂を溶融させて空孔を閉塞させ、これにより電池の内部抵抗を上昇させて短絡の際などに電池の安全性を向上させる所謂シャットダウン効果を確保するため、融点の低いポリエチレンが適用されることがある。

【0004】

こうしたセパレータとしては、例えば、多孔化と強度向上のために一軸延伸または二軸延伸したフィルムが用いられている。このようなセパレータは、単独で存在する膜として供給されるため、作業性などの点で一定の強度が要求され、これを前記延伸によって確保している。しかし、このような延伸フィルムでは結晶化度が增大しており、シャットダウン温度も、電池の熱暴走温度に近い温度にまで高まっているため、電池の安全性確保のためのマージンが十分とは言い難い。

【0005】

また、前記延伸によってフィルムにはひずみが生じており、これが高温に曝されると、

10

20

30

40

50

残留応力によって収縮が起こるといった問題がある。収縮温度は、シャットダウン温度と非常に近いところに存在する。このため、ポリオレフィン系の多孔性フィルムセパレータを使用するときには、充電異常時などに電池の温度がシャットダウン温度に達すると、セパレータの空孔を十分に閉塞させ電流を直ちに減少させて電池の温度上昇を防止しなければならない。セパレータの空孔が十分に閉塞せず電流を直ちに減少できなかった場合には、電池の温度は容易にセパレータの収縮温度にまで上昇するため、内部短絡による異常発熱の危険性があるからである。

【0006】

このようなセパレータの熱収縮による短絡を防止し、電池の信頼性を高める技術として、例えば、ベースとなる樹脂製の多孔質膜（微多孔膜）の表面に耐熱性の高い層を形成した多層構造のセパレータが提案されている（例えば、特許文献1～5）。

10

【0007】

また、リチウムイオン二次電池では、例えば製造工程において異物が混入することがあり、このような場合に、異物による圧力によってセパレータに小さな孔が形成されて内部短絡が起こり、電池の発熱が引き起こされる虞がある。特に、ポリオレフィン系の多孔性フィルムセパレータは局所的な発熱に弱く、セパレータの短絡箇所近傍が、短絡電流によって生じる発熱で破膜し、内部短絡が拡大して電池が危険に晒される虞がある。

【0008】

そこで、こうした問題を解決し、電池の信頼性を高める技術として、正極の表面にカルボキシメチルセルロースの薄膜を形成した電池（特許文献6）や、集電体上に絶縁物を有し、且つこの絶縁物の上に活物質を設けた領域と設けない領域とを形成した電極を用いた電池（特許文献7）が提案されている。

20

【0009】

また、電極活物質粒子の表面に架橋高分子コーティング層を形成して、電池の安全性向上と電池性能の低下抑制とを図る技術も提案されている（特許文献8）。

【0010】

更に、シャットダウン特性の確保と強度向上とを図るために、シャットダウン特性を確保するための遮断層の両面を、微細多孔質の強度層で挟んだ構成のセパレータも提案されている（特許文献9）。

【0011】

特許文献1～9の技術によれば、各種の異常事態に遭遇しても、熱暴走などの問題が生じ難い高い信頼性を有する電池を提供することができる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2006-351386号公報

【特許文献2】特開2007-273123号公報

【特許文献3】特開2007-273443号公報

【特許文献4】特開2007-280911号公報

【特許文献5】国際公開第2009/44741号

【特許文献6】特開2000-357505号公報

【特許文献7】特開2008-282799号公報

【特許文献8】特表2008-537293号公報

【特許文献9】特開平11-329390号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

ところで、特に前記のような大容量で高出力型のリチウムイオン二次電池の場合には、従来のリチウムイオン二次電池にも増して信頼性の向上が要求される。

40

【0014】

50

例えば、特許文献5に記載されているように、シャットダウン機能層として作用する樹脂多孔質膜の表面に、耐熱性微粒子を含有する耐熱層を設けることで、150程度の温度でのセパレータの形状安定性を高め、その熱収縮を抑えることが可能である。

【0015】

しかしながら、その一方で、これを上回る温度（例えば200程度）でのセパレータの熱収縮を抑え、その形状安定性を高めることは必ずしも容易ではなく、電池内がこのような温度となった際の安全性や信頼性を確保する点に関しては、特許文献5に記載の技術も未だ改善の余地を残している。

【0016】

その一方で、例えば、特許文献9のように、多数の機能層を形成する手法で、高温下でのセパレータの形状安定性を高めることも考えられるが、その場合、セパレータの製造工程が増大して、製造が煩雑となったり、セパレータ全体が厚くなるために電池容量の低下を引き起こす問題がある。

【0017】

こうしたことから、耐熱性を高めるための機能層を単一層にしてセパレータの厚みの増大を抑えつつ、電池の信頼性をより高め得る技術の開発が求められる。

【0018】

本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、厚みの増大を抑制しつつ優れた耐熱性を確保し得る非水電解液電池用のセパレータと、該セパレータを用いており、高い信頼性を有する非水電解液電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明の非水電解液電池用セパレータは、樹脂多孔質膜と、前記樹脂多孔質膜の表面に配置された耐熱多孔質層とを含む非水電解液電池用セパレータであって、前記樹脂多孔質膜は、融解温度が80～180のポリオレフィンを主成分とする樹脂から形成され、前記耐熱多孔質層は、加熱により非水電解液を吸収して膨潤する膨潤性微粒子と、耐熱性微粒子と、バインダーとを含み、前記膨潤性微粒子と前記耐熱性微粒子との体積比率が、30：70～70：30であり、前記バインダーは、N-ビニルアセトアミド系ポリマーを含み、前記膨潤性微粒子と前記耐熱性微粒子の合計量を100質量部としたとき、前記N-ビニルアセトアミド系ポリマーの含有量が、0.1質量部以上であり、前記セパレータの構成成分の全体積中における全ての樹脂の比率が、50～99.9体積%であり、前記耐熱多孔質層の厚みが、2～10μmであることを特徴とする。

【0020】

また、本発明の非水電解液電池は、正極、負極、セパレータおよび非水電解液を含み、前記セパレータが、上記本発明の非水電解液電池用セパレータであることを特徴とする。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、厚みの増大を抑制しつつ優れた耐熱性を確保し得る非水電解液電池用セパレータと、該セパレータを用いており、高い信頼性を有する非水電解液電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】図1は、本発明のリチウムイオン二次電池の一例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

(実施形態1)

まず、本発明の非水電解液電池用セパレータ（以下、単に「セパレータ」という。）について説明する。本発明のセパレータは、樹脂多孔質膜と、前記樹脂多孔質膜の表面に配置された耐熱多孔質層とを備えている。即ち、本発明のセパレータは、樹脂多孔質膜の少なくとも片面に耐熱多孔質層を有している。

10

20

30

40

50

【0024】

本発明のセパレータにおいて、樹脂多孔質膜は、正極と負極との短絡を防止しつつ、イオンを透過するセパレータ本来の機能を有する層である。

【0025】

詳しくは後述するように、樹脂多孔質膜には、例えば、通常のリチウムイオン二次電池などの非水電解液電池用のセパレータと同様に、ポリオレフィンを主成分とする微多孔膜が使用されるが、このような樹脂多孔質膜は、前述の通り、高温環境下で収縮しやすく、高温下での形状安定性が劣っている。

【0026】

本発明のセパレータは、前記のような高温下での形状安定性に劣る樹脂（樹脂多孔質膜に含まれる樹脂、耐熱多孔質層に含まれる膨潤性微粒子およびバインダーを含めた、セパレータに含まれる全ての樹脂）の比率を、セパレータの構成成分の全体積中（空孔部分を除く全体積中。以下同じ。）50～99.9体積%として、その比率が非常に大きい構成とし、樹脂多孔質膜の少なくとも片面に、特定の膨潤性微粒子と耐熱性微粒子とバインダーとを特定の組成比で含有する薄い耐熱多孔質層を形成することで、全体の厚みの増大を抑えつつ、例えば200といった高温での形状安定性を高めており、これにより、従来にも増して高温下での信頼性および安全性の高い非水電解液電池（本発明の非水電解液電池）の提供を可能としている。

【0027】

本発明のセパレータに係る耐熱多孔質層の含有する膨潤性微粒子は、通常、電池が使用される温度領域（およそ70以下）では、電池の有する非水電解液を吸収しないかまたは吸収量が限られており、従って膨潤の度合いが一定以下であるが、電池内が異常に発熱した際に非水電解液を吸収して大きく膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大するような性質を有する樹脂から形成される。本発明のセパレータを用いた電池は、通常に使用される温度領域においては、膨潤性微粒子に吸収されない流動可能な非水電解液がセパレータの空孔内に存在するため、セパレータ内部のLi（リチウム）イオンの伝導性が高くなり、良好な特性を有する電池となる。しかし、温度上昇に伴って膨潤度が増大する性質が現れる温度以上に加熱された場合には、耐熱多孔質層に含まれる膨潤性微粒子が、電池内の非水電解液を吸収して膨潤し、セパレータの空孔内部に存在する流動可能な非水電解液、およびセパレータと正極との界面の非水電解液が減少するため、正極と非水電解液の熱暴走反応を良好に抑制できる。

【0028】

膨潤性微粒子において、温度上昇に伴って膨潤度が増大する性質（以下、「熱膨潤性」という。）を示し始める温度は、70以上であることが好ましく、75以上であることがより好ましい。膨潤性微粒子が熱膨潤性を示し始める温度が低すぎると、通常の使用温度域における電池内でのLiイオンの伝導性が低くなりすぎて、機器の使用に支障をきたす場合が生じることがある。また、膨潤性微粒子が熱膨潤性を示し始める温度が高すぎると、電池内での正極と非水電解液との熱暴走反応の抑制作用が発現する温度が高くなりすぎて、電池の安全性および信頼性の向上効果が小さくなる虞がある。よって、膨潤性微粒子において、熱膨潤性を示し始める温度は、150以下であることが好ましく、145以下であることがより好ましい。

【0029】

耐熱多孔質層が含有する膨潤性微粒子としては、25において測定される非水電解液（電池の有する非水電解液）の吸液量が、膨潤性微粒子1gあたり、1.5mL以下であることが好ましく、1mL以下であることがより好ましい。

【0030】

膨潤性微粒子が温度上昇により膨潤するメカニズムについては、詳細は明らかではないが、例えば、膨潤性微粒子の一例として挙げられる架橋ポリメチルメタクリレート（架橋PMA）では、粒子の主体をなす架橋PMAのガラス転移点（Tg）が100付近にあるため、100付近になった際に架橋PMA粒子が柔軟になって、より多くの非

10

20

30

40

50

水電解液を吸収して膨潤するといったメカニズムが考えられる。よって、膨潤性微粒子の Tg は、例えば 50 以上（より好ましくは 80 以上）130 以下であることが好ましいと考えられる。そして、膨潤性微粒子は、130 において測定される非水電解液（電池の有する非水電解液）の吸液量が、膨潤性微粒子 1g あたり、2mL 以上であることが好ましい。

【0031】

本明細書でいう「膨潤性微粒子の 25 における非水電解液の吸収量」は、以下のようにして求められる値である。膨潤性微粒子（水分散体の場合は、それを 1 日常温で乾燥させたもの）を乳鉢および乳棒を用いて十分に粉碎して粉末とする。この粉末 0.3g をガラス製容器に入れ、ここに、非水電解液（電池に使用する非水電解液）5mL を加え、前記粉末を非水電解液中に 25 で 24 時間浸漬させる。その後、25 μm 金属メッシュで濾過して粉末と非水電解液とを分離し、得られた非水電解液（前記粉末に吸収されなかった非水電解液）の量を測定し、前記ガラス製容器に入れた非水電解液の量との差から、膨潤性微粒子の 25 における非水電解液の吸収量を求める。

10

【0032】

また、本明細書でいう「膨潤性微粒子の 130 における非水電解液の吸収量」は、以下のようにして求められる値である。25 での吸収量測定の場合と同様にして得られた膨潤性微粒子の粉末 0.3g をガラス製容器に入れ、ここに、非水電解液（電池に使用する非水電解液）5mL を加え、前記粉末を非水電解液中に 25 で 24 時間浸漬させる。その後、ガラス製容器内の非水電解液を 130 に加熱し、130 に保った状態で 25 μm 金属メッシュで濾過して粉末と非水電解液とを分離し、得られた非水電解液（前記粉末に吸収されなかった非水電解液）の量を測定し、前記ガラス製容器に入れた非水電解液の量との差から、膨潤性微粒子の 130 における非水電解液の吸収量を求める。

20

【0033】

前記の方法による 25 の吸収量測定および 130 の吸収量測定では、濾過に伴う非水電解液のロスや、加熱時の非水電解液溶媒の揮発によるロス（130 の吸収量測定の場合）が生じ得る。よって、前記の各吸収量は、いずれも、予め非水電解液のみについて前記の各操作を行って測定したロス量を用いて補正する。

【0034】

また、本明細書でいう膨潤性微粒子のガラス転移点（Tg）は、日本工業規格（JIS）K 7121 の規定に準じて、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される値である。

30

【0035】

膨潤性微粒子を構成する材料は、耐熱性および電気絶縁性を有しており、非水電解液に対して安定であり、更に、電池の作動電圧範囲において酸化還元されにくい電気化学的に安定な材料が好ましく、そのような材料としては、例えば、樹脂架橋体が挙げられる。より具体的には、スチレン樹脂 [ポリスチレン（PS）など]、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、アクリル樹脂（PMMA など）、ポリアルキレンオキシド [ポリエチレンオキシド（PEO）など]、フッ素樹脂（PVDF など）、およびこれらの誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂の架橋体；尿素樹脂；ポリウレタン；などが例示できる。膨潤性微粒子には、前記例示の樹脂を 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。また、膨潤性微粒子は、必要に応じて、樹脂に添加される公知の各種添加剤、例えば、酸化防止剤などを含有していても構わない。

40

【0036】

前記膨潤性微粒子の構成材料の中でも、スチレン樹脂架橋体、アクリル樹脂架橋体およびフッ素樹脂架橋体が好ましく、架橋 PMMA が特に好ましい。

【0037】

膨潤性微粒子の平均粒子径は、0.05 μm 以上であることが好ましく、0.1 μm 以上であることがより好ましく、0.2 μm 以上であることが更に好ましく、また、3 μm 以下であることが好ましく、2 μm 以下であることがより好ましい。詳しくは後述するが

50

、耐熱多孔質層は、その構成成分を媒体に分散または溶解させた耐熱多孔質層形成用組成物を用いて形成することが好ましい。その場合、膨潤性微粒子の平均粒子径が小さすぎると、その表面積が大きくなって膨潤性微粒子同士が凝集しやすくなり、耐熱多孔質層形成用組成物の媒体に良好に分散させにくくなる虞がある。また、膨潤性微粒子の平均粒子径が大きすぎると、耐熱多孔質層中のリチウムイオンの運動をセパレータの全面で均一にし難くなり、電池の充放電時のリチウムイオンの移動障壁となる虞がある。

【0038】

本明細書でいう微粒子（膨潤性微粒子および後記の耐熱性微粒子）の平均粒子径は、例えば、レーザー散乱粒度分布計（例えば、HORIBA社製「LA-920」）を用い、微粒子を溶解したり、微粒子が膨潤したりしない媒体に、微粒子を分散させて測定した体積基準の積算分率における50%での粒径（D50）として規定することができる。

10

【0039】

耐熱多孔質層は、前記の膨潤性微粒子とともに耐熱性微粒子を含有するが、本明細書でいう耐熱性微粒子における「耐熱性」とは、少なくとも200において変形などの形状変化が目視で確認されないことを意味している。また、耐熱性微粒子の有する耐熱温度は、300以上であることが好ましい。本明細書でいう耐熱性微粒子の有する「耐熱温度」とは、その温度において変形などの形状変化が目視で確認されない温度を意味している。

【0040】

耐熱性微粒子としては、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に後述する非水電解液や、耐熱多孔質層形成用組成物に用いる媒体に安定であり、高温状態で非水電解液に溶解しないものであれば、特に制限はない。

20

【0041】

このような耐熱性微粒子の具体例としては、例えば、酸化鉄、 SiO_2 （シリカ）、 Al_2O_3 （アルミナ）、 TiO_2 、 BaTiO_3 、 ZrO_2 などの酸化物微粒子；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物微粒子；フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶微粒子；シリコン、ダイヤモンドなどの共有結合性結晶微粒子；タルク、モンモリロナイトなどの粘土微粒子；ペーサイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、セリサイト、ベントナイトなどの鉱物資源由来物質またはそれらの人造物；などの無機微粒子が挙げられる。また、金属微粒子； SnO_2 、スズ-インジウム酸化物（ITO）などの酸化物微粒子；カーボンブラック、グラファイトなどの炭素質微粒子；などの導電性微粒子の表面を、電気絶縁性を有する材料（例えば、前記の電気絶縁性の耐熱性微粒子を構成する材料など）で表面処理することで、電気絶縁性を持たせた微粒子であってもよい。耐熱性微粒子には、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。耐熱性微粒子としては、シリカ、アルミナ、ペーサイトがより好ましく、ペーサイトが特に好ましい。

30

【0042】

耐熱性微粒子の形状については特に制限はなく、球状、粒子状、板状など、いずれの形状であってもよい。

【0043】

耐熱性微粒子の平均粒子径（一次粒子の平均粒子径）は、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、また、 $3\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。耐熱性微粒子の平均粒子径が小さすぎると、その表面積が大きくなって耐熱性微粒子同士が凝集しやすくなり、耐熱多孔質層形成用組成物の媒体に良好に分散させにくくなる虞がある。また、耐熱性微粒子の平均粒子径が大きすぎると、耐熱多孔質層中のリチウムイオンの運動をセパレータの全面で均一にし難くなり、電池の充放電時のリチウムイオンの移動障壁となる虞がある。

40

【0044】

本発明のセパレータに係る耐熱多孔質層は、膨潤性微粒子や耐熱性微粒子といった微粒

50

子同士の密着性を高めたり、耐熱多孔質層と樹脂多孔質膜との密着性を高めたりするために、バインダーを含有している。

【0045】

バインダーには、N - ビニルアセトアミド系ポリマーを使用する。N - ビニルアセトアミド系ポリマーを用いた場合には、耐熱多孔質層を構成する耐熱性微粒子や膨潤性微粒子が密に充填されるために耐熱多孔質層の強度が増すことから、耐熱多孔質層を薄くしたり、また、耐熱多孔質層中のバインダー量を特に少なくしたりしても、セパレータの耐熱性（高温下での形状安定性）を高く維持することができる。また、耐熱多孔質層を、耐熱多孔質層形成用組成物を用いて形成する場合、N - ビニルアセトアミド系ポリマーは前記組成物中において増粘剤として機能し、前記組成物中での耐熱性微粒子や膨潤性微粒子の沈降抑制に寄与し得る。このため、N - ビニルアセトアミド系ポリマーの使用によって、より均質で表面平滑性に優れ、電池内において内部抵抗の斑の原因となり難い耐熱多孔質層を形成できるようになる。

10

【0046】

前記のN - ビニルアセトアミド系ポリマーには、N - ビニルアセトアミドの単独重合体（ポリN - ビニルアセトアミド）と、N - ビニルアセトアミドの共重合体とが含まれる。

N - ビニルアセトアミドの共重合体としては、例えば、N - ビニルアセトアミドとN - ビニルアセトアミド以外のエチレン性不飽和モノマーとの共重合体が挙げられる。

【0047】

N - ビニルアセトアミドの共重合体の形成に用い得るエチレン性不飽和モノマー（N - ビニルアセトアミド以外のエチレン性不飽和モノマー）としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、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、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - イソプロピルアクリルアミド、N - ビニルホルムアミド、N - メチル, N - ビニルホルムアミド、N - ビニルピロリドン、N - ビニル - 2 - カプロラクタム、マレイン酸、イタコン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチル - プロパンスルホン酸、2 - アクリルアミドエタンスルホン酸、2 - メタクリルアミドエタンスルホン酸、3 - メタクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリル酸メチルスルホン酸、メタクリル酸メチルスルホン酸、アクリル酸 - 2 - エチルスルホン酸、メタクリル酸 - 2 - エチルスルホン酸、アクリル酸 - 3 - プロピルスルホン酸、メタクリル酸 - 3 - プロピルスルホン酸、アクリル酸 - 2 - メチル - 3 - プロピルスルホン酸、メタクリル酸 - 2 - メチル - 3 - プロピルスルホン酸、アクリル酸 - 1, 1' - ジメチル - 2 - エチルスルホン酸、メタクリル酸 - 1, 1' - ジメチル - 2 - エチルスルホン酸またはそれらの塩、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、含フッ素エチレン、スチレンまたはその誘導体、ビニルアリルベンゼンなどが挙げられ、これらのうちの1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

20

30

40

【0048】

N - ビニルアセトアミドと、N - ビニルアセトアミド以外のエチレン性不飽和モノマーとの共重合体における共重合比（質量割合）は、後者のエチレン性不飽和モノマーが2 - 50質量%であることが好ましい。

【0049】

N - ビニルアセトアミド系ポリマーの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定される数平均分子量（ポリスチレン換算値）で、1000以上であることが好ましく、4000以上であることがより好ましく、また、100000以下であることが好ましく、70000以下であることがより好ましく、50000以下であることが更に好ましい。

50

【0050】

また、バインダーには、N-ビニルアセトアミド系ポリマーとともに、他のバインダーを使用することもできる。このような他のバインダーとしては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリレート共重合体、ビニルアルコール系ポリマー、ビニルエーテル系ポリマー、ビニルピロリドン系ポリマーなどが挙げられる。

【0051】

耐熱多孔質層においては、高温下におけるセパレータの形状安定性を高める観点から、膨潤性微粒子、耐熱性微粒子およびバインダーの組成比を以下のようにする。先ず、膨潤性微粒子と耐熱性微粒子との体積比率を、10:90~95:5、好ましくは45:55~70:30とする。また、膨潤性微粒子と耐熱性微粒子との合計量を100質量部としたとき、N-ビニルアセトアミド系ポリマーの含有量を、0.1質量部以上、好ましくは0.15質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上とし、また、15質量部以下とすることが好ましく、5質量部以下とすることがより好ましく、3質量部以下とすることが更に好ましく、1質量部以下とすることが特に好ましい。

10

【0052】

また、膨潤性微粒子と耐熱性微粒子との合計量100質量部に対して、N-ビニルアセトアミド系ポリマーの含有量が前記の値となるように耐熱多孔質層形成用組成物を調製することで、これらの微粒子をN-ビニルアセトアミド系ポリマーによって良好に被覆して、組成物中での微粒子の沈降をより良好に抑制し、より均質で表面平滑性に優れた耐熱多孔質層を形成できる。

20

【0053】

また、耐熱多孔質層における空孔量を適度に維持し、例えば、電池の負荷特性を高める観点からは、膨潤性微粒子と耐熱性微粒子との合計量を100質量部としたとき、バインダーの含有量(N-ビニルアセトアミド系ポリマーを含むバインダーの総量)を、15質量部以下とすることが好ましく、5質量部以下とすることがより好ましく、3質量部以下とすることが更に好ましく、1質量部以下とすることが特に好ましい。また、上記バインダーの含有量は、0.1質量部以上、好ましくは0.15質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上とする。

【0054】

耐熱多孔質層における膨潤性微粒子の含有量は、耐熱多孔質層の構成成分の全体積(空孔部分の体積を除く全体積。以下同じ。)中、10体積%以上であることが好ましく、45体積%以上であることがより好ましい。耐熱多孔質層中の膨潤性微粒子の含有量を前記のようにすることで、電池発熱時の熱暴走反応を良好に抑制することができる。

30

【0055】

ただし、耐熱多孔質層中に膨潤性微粒子を過度に含有させると、電池の信頼性および安全性の向上が期待できるものの、電池が使用される温度領域での非水電解液の吸収量が増えたり、膨潤性微粒子の凝集によって耐熱多孔質層の表面の平滑性が低下し、内部抵抗がセパレータの位置ごとに変動したりして、電池の負荷特性が低下する虞がある。このような観点から、耐熱多孔質層における膨潤性微粒子の含有量は、例えば、耐熱多孔質層の構成成分の全体積中、95体積%以下であることが好ましく、70体積%以下であることがより好ましい。

40

【0056】

また、耐熱多孔質層における耐熱性微粒子の含有量は、高温時におけるセパレータの形状安定性をより良好に高め、電池内が高温になった際の熱収縮を良好に抑制するとともに、耐熱多孔質層内での膨潤性微粒子の凝集を抑えて、耐熱多孔質層の表面平滑性を高める観点から、耐熱多孔質層の構成成分の全体積中、5体積%以上であることが好ましく、30体積%以上であることがより好ましい。

【0057】

本発明のセパレータは、耐熱多孔質層を樹脂多孔質膜の片面にのみ有していてもよく、両面に有していてもよいが、例えば、セパレータの生産性を高める観点からは、樹脂多孔

50

質膜の片面にのみ耐熱多孔質層を有していることが好ましい。

【0058】

耐熱多孔質層の厚み（樹脂多孔質膜の両面に耐熱多孔質層が形成されている場合は、両耐熱多孔質層の合計厚み。耐熱多孔質層の厚みについて、以下同じ。）は、セパレータの熱収縮を抑制する耐熱多孔質層の作用を十分に確保する観点から、 $2\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $3\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、耐熱多孔質層をこのような厚みとすることで、電池内に導電性の異物が混入した場合における内部短絡による発熱などを良好に防止することもできる。ただし、耐熱多孔質層の厚みが厚すぎると、セパレータの全厚みが大きくなってしまい、電池の負荷特性の低下が引き起こされたり、電池容量の向上が困難となったりする虞がある。よって、耐熱多孔質層の厚みは、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。本発明のセパレータでは、このような薄い耐熱多孔質層を1層形成するだけで、例えば200 といった高温での形状安定性を高めることができる。

10

【0059】

本発明のセパレータに係る樹脂多孔質膜は、融解温度、すなわち、JIS K 7121の規定に準じて、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定される融解温度が、 80 以上 180 以下のポリオレフィンを主成分とする樹脂多孔質膜である。樹脂多孔質膜を構成するポリオレフィンとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンなどのポリエチレン(PE)；ポリプロピレン(PP)；などが挙げられ、これらのうちの1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。2種以上のポリオレフィンを用いた樹脂多孔質膜としては、例えば、PE層の両面にPP層を形成した3層構造のポリオレフィン製樹脂多孔質膜が挙げられる。セパレータが、このようなポリオレフィンで構成された樹脂多孔質膜を有していることで、 $80\sim 180$ でポリオレフィンが軟化してセパレータの空孔が閉塞される、いわゆるシャットダウン特性を確保することができる。樹脂多孔質膜を構成するポリオレフィンの融解温度は、 150 以下であることがより好ましい。

20

【0060】

樹脂多孔質膜としては、例えば、従来から知られている溶剤抽出法や、乾式または湿式延伸法などにより形成された孔を多数有するイオン透過性の多孔質膜（電池のセパレータとして汎用されている微多孔膜）を用いることができる。

【0061】

樹脂多孔質膜における「ポリオレフィンが主成分」とは、樹脂多孔質膜を構成する成分の全体積のうち、ポリオレフィンが50体積%以上であることを意味するが、樹脂多孔質膜においては、シャットダウン特性をより良好に確保する観点から、主成分となるポリオレフィンが、樹脂多孔質膜を構成する成分の全体積のうち、70体積%以上であることが好ましく、80体積%以上であることが更に好ましい（ポリオレフィンが100体積%であってもよい。）。

30

【0062】

また、耐熱多孔質層の空孔率は40～70%であることが好ましく、且つ樹脂多孔質膜に含まれるポリオレフィンの体積は、耐熱多孔質層の空孔体積の50%以上であることが好ましい。これにより、シャットダウンが生じた際に、軟化または溶融したポリオレフィンが耐熱多孔質層の空孔を十分に閉塞して、イオン伝導を遮断することができる。

40

【0063】

樹脂多孔質膜の厚み（セパレータが樹脂多孔質膜を複数有する場合には、その合計厚み。樹脂多孔質膜の厚みについて、以下同じ。）は、電池のシャットダウン特性を良好に確保する観点から、 $9\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $12\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、セパレータの全厚みを小さくして、電池の容量や出力密度をより向上させる観点から、樹脂多孔質膜の厚みは、 $35\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $21\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0064】

また、本発明のセパレータにおいては、シャットダウン特性および弾性を良好に確保す

50

る観点から、セパレータの構成成分の全体積中、樹脂（樹脂多孔質膜に含まれる樹脂、耐熱多孔質層に含まれる膨潤性微粒子およびバインダーを含めた、セパレータに含まれる全ての樹脂。セパレータ中の樹脂の比率に関して、以下同じ。）が、50体積%以上であり、80体積%以上であることが好ましい。ただし、セパレータ中における樹脂の比率が大きすぎると、耐熱多孔質層に含まれる耐熱性微粒子の割合が小さくなって、高温下におけるセパレータの形状安定性が低下するため、セパレータの構成成分の全体積中における全ての樹脂の比率は、99.9体積%以下であり、98体積%以下であることが好ましい。

【0065】

セパレータの全厚みは、十分な強度を確保する観点から、12 μm 以上であることが好ましく、21 μm 以上であることがより好ましい。ただし、セパレータが厚すぎると、電池の高出力化の効果が小さくなる虞があることから、セパレータの全厚みは、45 μm 以下であることが好ましく、35 μm 以下であることがより好ましい。

10

【0066】

セパレータの空孔率としては、非水電解液の保液量を確保してイオン透過性を良好にするために、乾燥した状態で、30%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。一方、セパレータ強度の確保と内部短絡の防止の観点から、セパレータの空孔率は、乾燥した状態で、70%以下であることが好ましく、60%以下であることがより好ましい。セパレータの空孔率：P(%)は、セパレータの厚み、面積あたりの質量、構成成分の密度から、下記式(1)を用いて各成分*i*についての総和を求めることにより計算できる。

20

【0067】

$$P = \{ 1 - (m / t) / (\sum a_i \cdot \rho_i) \} \times 100 \quad (1)$$

ここで、前記式(1)中、 a_i ：全体の質量を1としたときの成分*i*の比率、 ρ_i ：成分*i*の密度(g / cm^3)、 m ：セパレータの単位面積あたりの質量(g / cm^2)、 t ：セパレータの厚み(cm)である。

【0068】

更に、前記式(1)において、 m を樹脂多孔質膜の単位面積あたりの質量(g / cm^2)とし、 t を樹脂多孔質膜の厚み(cm)とすることで、前記式(1)を用いて樹脂多孔質膜の空孔率：P(%)を求めることもできる。この方法により求められる樹脂多孔質膜の空孔率は、30~70%であることが好ましい。

30

【0069】

また、前記式(1)において、 m を耐熱多孔質層の単位面積あたりの質量(g / cm^2)とし、 t を耐熱多孔質層の厚み(cm)とすることで、前記式(1)を用いて耐熱多孔質層の空孔率：P(%)を求めることもできる。この方法により求められる耐熱多孔質層の空孔率は、30~75%であることが好ましい。

【0070】

本発明のセパレータの熱収縮率は、200の温度雰囲気下に静置したときの熱収縮率が5%以下であることが好ましく、0%であることが特に好ましい。セパレータの熱収縮率が大きすぎると、導電性異物が混入することによる内部短絡の発生時に、セパレータの熱収縮による内部短絡の拡大を抑制する効果が小さくなる虞がある。セパレータの前記熱収縮率は、セパレータを、これまで説明してきた構成とすることで確保することができる。

40

【0071】

本明細書でいう「200の温度雰囲気下に静置したときのセパレータの熱収縮率」は、具体的には、後述する実施例で用いた方法により測定する。

【0072】

本発明のセパレータは、例えば、耐熱多孔質層を構成する膨潤性微粒子、耐熱性微粒子およびバインダーなどを、水や有機溶媒といった媒体に分散させてスラリー状やペースト状の耐熱多孔質層形成用組成物(バインダーは、媒体に溶解していてもよい。)を調製し、これを樹脂多孔質膜の表面に塗布し、乾燥する方法により製造することができる。

50

【0073】

耐熱多孔質層形成用組成物を塗布するにあたっては、例えば、これらの組成物を公知の塗工装置により塗布する方法が採用できる。耐熱多孔質層形成用組成物を塗布する際に使用できる塗工装置としては、例えば、グラビアコーター、ナイフコーター、リバースロールコーター、ダイコーターなどが挙げられる。

【0074】

耐熱多孔質層形成用組成物に用いられる媒体は、耐熱性微粒子や膨潤性微粒子などを均一に分散でき、また、バインダーを均一に溶解または分散できるものであればよいが、例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素、テトラヒドロフランなどのフラン類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類など、一般的な有機溶媒が好適に用いられる。これらの媒体に、界面張力を制御する目的で、アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコールなど）、または、モノメチルアセテートなどの各種プロピレンオキサイド系グリコールエーテルなどを適宜添加してもよい。また、バインダーが水溶性である場合、エマルジョンとして使用する場合などでは、前記の通り水を媒体としてもよく、この際にもアルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど）を適宜加えて界面張力を制御することもできる。

10

【0075】

耐熱多孔質層形成用組成物は、その固形分含量を、例えば10～80質量%とすることが好ましい。

【0076】

樹脂多孔質膜には、耐熱多孔質層との接着性を高めるために、表面改質を行うことができる。ポリオレフィンが主成分の樹脂多孔質膜は表面の接着性が一般に高くないため、表面改質が有効であることが多い。

20

【0077】

樹脂多孔質膜の表面改質方法としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、紫外線照射処理などが挙げられる。環境問題への対応の観点から、例えば耐熱多孔質層形成用組成物の媒体には水を用いることがより望ましく、このことから、表面改質によって、樹脂多孔質膜の表面の親水性を高めておくことは非常に好ましい。

【0078】

（実施形態2）

次に、本発明の非水電解液電池について説明する。本発明の非水電解液電池は、正極、負極、セパレータおよび非水電解液を備えており、前記セパレータが実施形態1で説明した本発明のセパレータであればよく、その他の構成および構造については特に制限はなく、従来から知られている非水電解液電池で採用されている各種構成および構造を適用することができる。

30

【0079】

本発明の非水電解液電池には、一次電池と二次電池とが含まれるが、以下には、特に主要な態様である二次電池（リチウムイオン二次電池）の構成について詳細に説明する。

【0080】

非水電解質電池の形態としては、スチール缶やアルミニウム缶などを外装缶として使用した筒形（角筒形や円筒形など）などが挙げられる。また、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池とすることもできる。

40

【0081】

本発明の非水電解液電池の正極としては、従来から知られている非水電解液二次電池に用いられている正極であれば特に制限はない。例えば、活物質として、 $Li_{1+x}MO_2$ （ $0.1 < x < 0.1$ 、 $M: Co, Ni, Mn$ など）で表されるリチウム含有遷移金属酸化物； $LiMn_2O_4$ などのリチウムマンガン酸化物； $LiMn_2O_4$ のMnの一部を他元素で置換した $LiMn_xM_{(1-x)}O_2$ ；オリビン型 $LiMPO_4$ （ $M: Co, Ni, Mn, Fe$ ）； $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ ； $Li_{(1+a)}Mn_xNi_yCo_{(1-x-y)}O_2$ （ $0.1 < a < 0.1$ 、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ ）；などを適用することが可能であり、これらの正極

50

活物質に公知の導電助剤（カーボンブラックなどの炭素材料など）やポリフッ化ビニリデン（P V D F）などのバインダーなどを適宜添加した正極合剤を、集電体を芯材として成形体に仕上げたものなどを用いることができる。

【 0 0 8 2 】

正極の集電体としては、アルミニウムなどの金属の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、厚みが10～30 μmのアルミニウム箔が好適に用いられる。

【 0 0 8 3 】

正極側のリード部は、通常、正極作製時に、集電体の一部に正極合剤層を形成せずに集電体の露出部を残し、そこをリード部とすることによって設けられる。ただし、リード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたものであることは要求されず、集電体にアルミニウム製の箔などを後から接続することによって設けてもよい。

【 0 0 8 4 】

本発明の非水電解液電池の負極としては、従来から知られている非水電解液二次電池に用いられている負極であれば特に制限はない。例えば、活物質として、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ（M C M B）、炭素繊維などの、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料の1種または2種以上の混合物が用いられる。また、Si、Sn、Ge、Bi、Sb、Inなどの元素およびその合金、リチウム含有窒化物またはリチウム含有酸化物などのリチウム金属に近い低電圧で充放電できる化合物、もしくはリチウム金属やリチウム/アルミニウム合金も負極活物質として用いることができる。これらの負極活物質に導電助剤（カーボンブラックなどの炭素材料など）やP V D Fなどのバインダーなどを適宜添加した負極合剤を、集電体を芯材として成形体に仕上げたものが用いられる他、上記の各種合金やリチウム金属の箔を単独で用いてもよく、また、上記の各種合金やリチウム金属を集電体上に積層して用いてもよい。

【 0 0 8 5 】

負極に集電体を用いる場合には、集電体としては、銅製やニッケル製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、銅箔が用いられる。この負極集電体は、高エネルギー密度の電池を得るために負極全体の厚みを薄くする場合、厚みの上限は40 μmであることが好ましく、また、下限は5 μmであることが望ましい。

【 0 0 8 6 】

負極側のリード部も、正極側のリード部と同様に、通常、負極作製時に、集電体の一部に負極合剤層（負極活物質を有する層）を形成せずに集電体の露出部を残し、そこをリード部とすることによって設けられる。ただし、この負極側のリード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたものであることは要求されず、集電体に銅製の箔などを後から接続することによって設けてもよい。

【 0 0 8 7 】

電極は、前記の正極と前記の負極とを、本発明のセパレータを介して積層した積層電極体や、更にこれを巻回した巻回電極体の形態で用いることができる。正極と負極とを本発明のセパレータを介して積層する場合、本発明のセパレータの耐熱多孔質層側を正極と接触させることが好ましい。これにより、電池が発熱した際に、耐熱多孔質層に含まれる膨潤性微粒子が非水電解液を吸収して、正極の界面の非水電解液が減少するため、正極と非水電解液との熱暴走反応を良好に抑制できる。

【 0 0 8 8 】

耐熱多孔質層の非水電解液には、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸メチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイト、1,2-ジメトキシエタン、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、ジエチルエーテルなどの1種のみからなる有機溶媒、または2種以上の混合溶媒に、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6

10

20

30

40

50

、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3(2 \leq n \leq 7)$ 、 $\text{LiN}(\text{R}_f\text{OSO}_2)_2$ 〔ここで、 R_f はフルオロアルキル基を示す。〕などのリチウム塩から選ばれる少なくとも1種を溶解させることによって調製したものが使用される。このリチウム塩の非水電解液中の濃度としては、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ とすることが好ましく、 $0.9 \sim 1.25 \text{ mol/L}$ とすることがより好ましい。

【0089】

続いて、本発明のリチウムイオン二次電池の一例を図面に基づき説明する。図1は、本発明のリチウムイオン二次電池の一例を示す断面図である。図1において、本発明のリチウム二次電池は、上記で説明した正極活物質を含む正極合剤層を有する正極1と、負極活物質を含む負極合剤層を有する負極2と、本発明のセパレータ3と、非水電解液4とを備えている。正極1と負極2とはセパレータ3を介して渦巻状に巻回され、巻回構造の電極体として非水電解液4と共に円筒形の電池缶5内に収容されている。

10

【0090】

ただし、図1においては、煩雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたり使用した集電体である金属箔などは図示していない。また、セパレータ3は、その切断面を示すが、断面を示すハッチングは付していない。

【0091】

電池缶5は、例えば鉄製で表面にニッケルメッキが施されていて、その底部には上記巻回構造の電極体の挿入に先立って、例えばポリプロピレンからなる絶縁体6が配置されている。封口板7は、例えばアルミニウム製で円板状をしていて、その中央部に薄肉部7aが設けられ、且つ薄肉部7aの周囲に電池内圧を防爆弁9に作用させるための圧力導入口7bとしての孔が設けられている。そして、薄肉部7aの上面に防爆弁9の突出部9aが溶接され、溶接部分11を構成している。封口板7に設けた薄肉部7aや防爆弁9の突出部9aなどは、図面上での理解がしやすいように、切断面のみを図示しており、切断面後方の輪郭線は図示を省略している。また、封口板7の薄肉部7aと防爆弁9の突出部9aとの溶接部分11も、図面上での理解が容易なように、実際よりは誇張した状態に図示している。

20

【0092】

端子板8は、例えば圧延鋼製で表面にニッケルメッキが施され、周縁部が鍔状になった帽子状をしており、端子板8にはガス排出口8aが設けられている。防爆弁9は、例えばアルミニウム製で円板状をしており、その中央部には発電要素側(図1では、下側)に先端部を有する突出部9aが設けられ、且つ薄肉部9bが設けられ、突出部9aの下面が、上記のように、封口板7の薄肉部7aの上面に溶接され、溶接部分11を形成している。絶縁パッキング10は、例えばポリプロピレン製で環状をしており、封口板7の周縁部の上部に配置され、その上部に防爆弁9が配置してあり、封口板7と防爆弁9とを絶縁するとともに、両者の間から電解液が漏れないように両者の間隙を封止している。環状ガスケット12は、例えばポリプロピレンで形成されている。リード体13は、例えばアルミニウムで形成され、封口板7と正極1とを接続している。巻回構造の電極体の上部には絶縁体14が配置され、負極2と電池缶5の底部とは、例えばニッケル製のリード体15で接続されている。

30

40

【0093】

図1の電池においては、封口板7の薄肉部7aと防爆弁9の突出部9aとが溶接部分11で接触し、防爆弁9の周縁部と端子板8の周縁部とが接触し、正極1と封口板7とは正極側のリード体13で接続されているので、通常の状態では、正極1と端子板8とは、リード体13、封口板7、防爆弁9およびそれらの溶接部分11によって電氣的接続が得られ、電路として正常に機能する。

【0094】

そして、電池が高温に曝されたり、過充電によって発熱するなど、電池に異常事態が起こり、電池内部にガスが発生して電池の内圧が上昇した場合には、その内圧上昇により、

50

防爆弁 9 の中央部が内圧方向（図 1 では、上側の方向）に変形する。それに伴って溶接部分 11 で一体化されてなる封口板 7 の薄肉部 7 a に剪断力が働いて該薄肉部 7 a が破断するか、または防爆弁 9 の突出部 9 a と封口板 7 の薄肉部 7 a との溶接部分 11 が剥離した後、この防爆弁 9 に設けられている薄肉部 9 b が開裂してガスを端子板 8 のガス排出口 8 a から電池外部に排出させて電池の破裂を防止することができるように設計されている。

【0095】

本発明の非水電解液電池は、自動車用途や電動工具、各種電子機器の電源用途などを始めとして、従来から知られている非水電解液電池（非水電解液一次電池、非水電解液二次電池）が用いられている各種用途と同じ用途にも適用することができる。

【実施例】

10

【0096】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではない。

【0097】

（実施例 1）

<セパレータの作製>

水 600 g 中に、耐熱性微粒子である多面体形状のベーマイト合成品（アスペクト比 1.4、 $D_{50} = 0.63 \mu\text{m}$ ）500 g と、バインダーであるポリ N - ビニルアセトアミド（耐熱性微粒子と、後述する膨潤性微粒子との合計 100 質量部に対して 5 質量部となる量）とを、スリーワンモーターを用いて 1 時間攪拌して分散させ、更に膨潤性微粒子である架橋 PMMA 微粒子の水分散体（ $D_{50} = 0.5 \mu\text{m}$ 、 $T_g = 105$ 、固形分比率 40 質量%）を、架橋 PMMA 微粒子とベーマイト合成品との比率が体積比で 50 : 50 になるように加え、均一に分散させて耐熱多孔質層形成用組成物を調製した。

20

【0098】

前記の架橋 PMMA 微粒子は、前述の方法により測定される 25 および 130 における非水電解液（後述する電池に使用する非水電解液）の吸収量が、それぞれ、架橋 PMMA 微粒子 1 g あたり、0.7 mL および 2.0 mL であった。

【0099】

セパレータ用の樹脂多孔質膜として、厚みが $16 \mu\text{m}$ 、空孔率が 40% で、PE 層の両面に PP 層を有する三層構造の PP / PE / PP 製微多孔膜を用意し（PP の融解温度 155、PE の融解温度 135）、その両面にコロナ放電処理を施した。そして、PP / PE / PP 製微多孔膜の片面に耐熱多孔質層形成用組成物を、ダイコーターを用いて、乾燥後の厚みが $4.0 \mu\text{m}$ になるように均一に塗布し、乾燥して耐熱多孔質層を形成し、セパレータを得た。

30

【0100】

前記のセパレータに係る耐熱多孔質層では、ベーマイトの比重を $3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、架橋 PMMA の比重を $1 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、バインダーの比重を $1 \text{ g} / \text{cm}^3$ として算出した膨潤性微粒子の体積比率が 45 体積%、耐熱性微粒子の体積比率が 45 体積% であった。また、前記の各比重に加えて、PE の比重を $1 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、PP の比重を $1 \text{ g} / \text{cm}^3$ として算出したセパレータ全体中の樹脂（樹脂多孔質膜に係るポリオレフィン、並びに耐熱多孔質層に係る膨潤性微粒子およびバインダー）の体積比率は 87 体積% であった。

40

【0101】

<正極の作製>

正極活物質である $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$: 86.2 質量部と、導電助剤である黒鉛 : 9.0 質量部およびアセチレンブラック : 1.8 質量部とを混合し、ここに、3 質量部の P V D F（バインダー）を含む N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）溶液を加え、よく混練して正極合剤含有スラリーを調製した。次に、正極集電体となる厚みが $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に、乾燥後の正極合剤層の質量が、正極集電体の片面あたり $11.6 \text{ mg} / \text{cm}^2$ となる量で前記のスラリーを均一に塗布し、その後 80 で乾燥し、更にロールプレス機で圧縮成形して正極を得た。正極合剤含有スラリーをアルミニウム箔

50

に塗布する際には、アルミニウム箔の一部が露出するようにした。前記正極の正極合剤層の厚みは、集電体（アルミニウム箔）の片面あたり、 $26\ \mu\text{m}$ であった。

【0102】

前記の正極を、正極合剤層の大きさが $800\ \text{mm} \times 48\ \text{mm}$ で、且つアルミニウム箔の露出部を含むように裁断し、更に、電流を取り出すためのアルミニウム製リード片を、アルミニウム箔の露出部に溶接した。

【0103】

<負極の作製>

負極活物質である天然黒鉛：90質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック：4.7質量部とを混合し、ここに、5.3質量部のPVDf（バインダー）を含むNMP溶液を加え、よく混練して負極合剤含有スラリーを調製した。次に、負極集電体となる厚みが $20\ \mu\text{m}$ の圧延銅箔の両面に、乾燥後の負極合剤層の質量が、負極集電体の片面あたり $5.0\ \text{mg}/\text{cm}^2$ となる量で前記のスラリーを均一に塗布し、その後80で乾燥し、更にロールプレス機で圧縮成形して負極を得た。なお、負極合剤含有スラリーを圧延銅箔に塗布する際には、圧延銅箔の一部が露出するようにした。前記負極の負極合剤層の厚みは、集電体（圧延銅箔）の片面あたり、 $21\ \mu\text{m}$ であった。

【0104】

前記の負極を、負極合剤層の大きさが $850\ \text{mm} \times 52\ \text{mm}$ で、且つ圧延銅箔の露出部を含むように裁断し、更に、電流を取り出すためのニッケル製リード片を、圧延銅箔の露出部に溶接した。

【0105】

<電池の組み立て>

前記の正極と前記の負極とを、前記のセパレータを、その耐熱多孔質層が正極と対向するように介在させつつ重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体とした。この巻回電極体を、アルミニウム合金製の円筒形の外装体（外装缶）に挿入し、非水電解液（エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとを2：4：4の体積比で混合した溶媒に、 LiPF_6 を $1\ \text{mol}/\text{L}$ の濃度で溶解させた溶液）を外装体内に注入した後に、外装体の開口部を熱融着して、長さ $65\ \text{mm}$ 、直径 $18\ \text{mm}$ の円筒形の巻回電極体を内部に有する非水電解液二次電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。得られた電池の定格容量は $1150\ \text{mAh}$ であった。以降の各実施例および比較例の電池も、定格容量は全て $1150\ \text{mAh}$ とした。

【0106】

（実施例2）

架橋PMMMA微粒子とベーマイト合成品との比率が、体積比で30：70となるようにした以外は実施例1と同様にして耐熱多孔質層形成用組成物を調製し、この耐熱多孔質層形成用組成物を用いた以外は、実施例1と同様にしてセパレータを作製した。このセパレータに係る耐熱多孔質層では、実施例1のセパレータと同様にして算出した膨潤性微粒子の体積比率が27体積%、耐熱性微粒子の体積比率が63体積%であり、実施例1と同様にして算出したセパレータ全体中の樹脂の体積比率は82体積%であった。

【0107】

そして、このセパレータを用いた以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0108】

（実施例3）

架橋PMMMA微粒子とベーマイト合成品との比率が、体積比で70：30となるようにした以外は実施例1と同様にして耐熱多孔質層形成用組成物を調製し、この耐熱多孔質層形成用組成物を用いた以外は、実施例1と同様にしてセパレータを作製した。このセパレータに係る耐熱多孔質層では、実施例1のセパレータと同様にして算出した膨潤性微粒子の体積比率が65体積%、耐熱性微粒子の体積比率が28体積%であり、実施例1と同様にして算出したセパレータ全体中の樹脂の体積比率は92体積%であった。

10

20

30

40

50

【0109】

そして、このセパレータを用いた以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0110】

(実施例4)

N-ビニルアセトアミド系ポリマーの量を、膨潤性微粒子と耐熱性微粒子との合計100質量部に対して1質量部となる量に変更した以外は、実施例1と同様にして耐熱多孔質層形成用組成物を調製し、この耐熱多孔質層形成用組成物を用いた以外は、実施例1と同様にしてセパレータを作製した。このセパレータに係る耐熱多孔質層では、実施例1のセパレータと同様にして算出した膨潤性微粒子の体積比率が49体積%、耐熱性微粒子の体積比率が49体積%であり、実施例1と同様にして算出したセパレータ全体中の樹脂の体積比率は86体積%であった。

10

【0111】

そして、このセパレータを用いた以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0112】

(実施例5)

N-ビニルアセトアミド系ポリマーの量を、膨潤性微粒子と耐熱性微粒子との合計100質量部に対して15質量部となる量に変更した以外は、実施例1と同様にして耐熱多孔質層形成用組成物を調製し、この耐熱多孔質層形成用組成物を用いた以外は、実施例1と同様にしてセパレータを作製した。このセパレータに係る耐熱多孔質層では、実施例1のセパレータと同様にして算出した膨潤性微粒子の体積比率が38体積%、耐熱性微粒子の体積比率が38体積%であり、実施例1と同様にして算出したセパレータ全体中の樹脂の体積比率は89体積%であった。

20

【0113】

そして、このセパレータを用いた以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0114】

(比較例1)

PE製の微多孔膜(厚み20 μ m、空孔率40%)を、耐熱多孔質層を形成することなくセパレータに用いた以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

30

【0115】

(比較例2)

膨潤性微粒子である架橋PMM A微粒子を使用せず、バインダーをN-ビニルアセトアミド系ポリマーに代えてアクリレート共重合体(モノマー成分としてブチルアクリレートを主成分とするアクリル酸-ブチルアクリレート共重合体)とし、そのバインダーの量を耐熱性微粒子100質量部に対して5質量部とした以外は、実施例1と同様にして耐熱多孔質層形成用組成物を調製し、この耐熱多孔質層形成用組成物を用いた以外は、実施例1と同様にしてセパレータを作製した。このセパレータに係る耐熱多孔質層では、実施例1のセパレータと同様にして算出した耐熱性微粒子の体積比率が87体積%であり、実施例1と同様にして算出したセパレータ全体中の樹脂の体積比率は74体積%であった。

40

【0116】

そして、このセパレータを用いた以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0117】

(比較例3)

耐熱性微粒子を用いず、実施例1で用いたものと同じ架橋PMM A微粒子の水分散体1000gに、実施例1で用いたものと同じバインダーを、膨潤性微粒子100質量部に対して5質量部の量で加え、スリーワンモーターを用いて1時間攪拌して分散させ、耐熱多孔質層形成用組成物を調製した。

50

【 0 1 1 8 】

前記の耐熱多孔質層形成用組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてセパレータを作製した。このセパレータに係る耐熱多孔質層では、実施例 1 のセパレータと同様にして算出した膨潤性微粒子の体積比率が 9 5 体積 % であり、実施例 1 と同様にして算出したセパレータ全体中の樹脂の体積比率は 1 0 0 体積 % であった。

【 0 1 1 9 】

そして、このセパレータを用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【 0 1 2 0 】

(比較例 4)

N - ビニルアセトアミド系ポリマーの量を、膨潤性微粒子と耐熱性微粒子との合計 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 5 質量部となる量に変更した以外は、実施例 1 と同様にして耐熱多孔質層形成用組成物を調製し、この耐熱多孔質層形成用組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてセパレータを作製した。このセパレータに係る耐熱多孔質層では、実施例 1 のセパレータと同様にして算出した膨潤性微粒子の体積比率が 4 9 . 9 5 体積 %、耐熱性微粒子の体積比率が 4 9 . 9 5 体積 % であり、実施例 1 と同様にして算出したセパレータ全体中の樹脂の体積比率は 8 5 体積 % であった。

【 0 1 2 1 】

そして、このセパレータを用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【 0 1 2 2 】

次に、実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 4 の電池、並びに、これらの電池に用いたセパレータについて、以下の各評価を行った。

【 0 1 2 3 】

< セパレータの熱収縮率の測定 >

セパレータを縦 5 c m、横 1 0 c m の長方形に切り取り、黒インクで縦方向に平行に 3 c m、横方向に平行に 3 c m の十字線を描いた。セパレータを長方形に切り取るにあたっては、その縦方向が、セパレータを構成する樹脂多孔質膜の機械方向 (M D) となるようにし、前記十字線は、その交点が、セパレータ片の中心となるようにした。その後、セパレータ片を、内部を 2 0 0 に設定した恒温槽内に吊るした。そして、1 時間後にセパレータ片を恒温槽から取り出して室温まで冷却した後、十字線のうちのより短い方の長さ d (m m) を計測し、下記式によって熱収縮率 (%) を算出した。

【 0 1 2 4 】

$$\text{熱収縮率} = 1 0 0 \times (3 0 - d) / 3 0$$

【 0 1 2 5 】

< 負荷特性の測定 >

各電池について、定格容量 (1 1 5 0 m A h) に対して電流値 1 / 2 C (5 7 5 m A) で 4 . 2 V まで充電した後、所定電流値で 3 . 0 V まで放電して、各電流値での放電容量を測定した。放電電流値は 1 / 2 C と 1 0 C とした。そして、1 / 2 C での放電容量に対する 1 0 C での放電容量の比を百分率で表して、容量維持率を求めた。この容量維持率が大きいほど、電池の負荷特性が良好であるといえる。

【 0 1 2 6 】

< 内部短絡試験 >

定格容量まで定電流 - 定電圧充電 [定電流 : 1 / 3 C (3 8 3 . 3 m A)、定電圧 : 4 . 2 V、充電終止時間 : 4 . 5 時間] した各電池の、中央側面の近傍に熱電対をテープでとめ、更に厚み 6 m m のガラスウールを巻きつけ、直径 3 0 m m の円筒形のアルミニウムラミネートフィルムで外装し、電池を断熱状態にした。また、試験時の電池の電圧および表面温度をモニタリングした。そして、2 0 で、充電状態の電池の中央から、直径 3 m m のステンレス製の釘を 1 m m / s e c の速度で突き刺した。そして、短絡による電圧降下が観測された時点で釘の降下を停止して保持し、その後の電池表面の温度上昇を確認し

10

20

30

40

50

た。そして、釘の停止から10秒以内に電池表面が200℃まで上昇した場合を「温度上昇している（温度上昇）」と評価し、これに該当しない場合を「温度上昇を抑制できている（温度上昇抑制）」と評価した。

【0127】

実施例1～5および比較例1～4の電池に用いたセパレータの構成を表1に示し、前記の各評価結果を表2に示す。

【0128】

【表1】

	耐熱多孔質層				樹脂多孔質膜の厚み(μm)	セパレータ全体中の樹脂の比率(体積%)
	膨潤性微粒子と耐熱性微粒子との体積比率		バインダーの量(質量部)	厚み(μm)		
	膨潤性微粒子	耐熱性微粒子				
実施例1	50	50	5	4.0	16	87
実施例2	30	70	5	4.0	16	82
実施例3	70	30	5	4.0	16	92
実施例4	50	50	1	4.0	16	86
実施例5	50	50	15	4.0	16	89
比較例1	—				20	100
比較例2	0	100	5	4.0	16	74
比較例3	100	0	5	4	16	100
比較例4	50	50	0.05	4.0	16	85

10

20

【0129】

表1における耐熱多孔質層の「バインダーの量」は、膨潤性微粒子と耐熱性微粒子との合計100質量部に対する量(質量部)を意味しており、「セパレータ全体中の樹脂の比率」は、セパレータの構成成分の全体積中における全ての樹脂の体積比率を示している。

【0130】

【表2】

	セパレータの熱収縮率(%)	非水電解液二次電池	
		負荷特性容量維持率(%)	内部短絡試験
実施例1	0	79	温度上昇抑制
実施例2	0	80	温度上昇抑制
実施例3	0	78	温度上昇抑制
実施例4	3	82	温度上昇抑制
実施例5	0	65	温度上昇抑制
比較例1	37	85	温度上昇
比較例2	33	85	温度上昇
比較例3	33	15	温度上昇
比較例4	15	82	温度上昇

30

40

【0131】

表2に示す通り、適正な体積比率で膨潤性微粒子と耐熱性微粒子とを含有し、且つ適正な量でN-ビニルアセトアミド系ポリマーを含有している耐熱多孔質層を備えた実施例1～5のセパレータは、耐熱多孔質層を薄くしてセパレータ全体の厚みの増大を抑制しつつ、200℃におけるセパレータ全体の熱収縮を良好に抑制できている。そして、これらのセパレータを用いた実施例1～5の非水電解液二次電池は、内部短絡試験時の温度上昇が抑えられており、異常過熱した際にも熱暴走が生じ難い信頼性および安全性に優れたものであることが確認できる。

50

【 0 1 3 2 】

これに対し、耐熱多孔質層を形成していない比較例 1 のセパレータ、膨潤性微粒子を含有していない耐熱多孔質層を形成した比較例 2 のセパレータ、耐熱性微粒子を含有していない耐熱多孔質層を形成した比較例 3 のセパレータ、および N - ビニルアセトアミド系ポリマーの量が少ない耐熱多孔質層を形成した比較例 4 のセパレータは、いずれも 200 での熱収縮率が大きく、これらを用いた比較例 1 ~ 4 の電池は、内部短絡試験時における信頼性が劣っている。

【 0 1 3 3 】

また、耐熱多孔質層におけるバインダー量を好適値としたセパレータを用いた実施例 1 ~ 4 の電池は、耐熱多孔質層におけるバインダー量が多いセパレータを用いた実施例 5 の電池に比べて、負荷特性が良好である。

10

【 0 1 3 4 】

本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、上記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、これらに限定はされない。本発明の範囲は、上述の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれるものである。

【 符号の説明 】

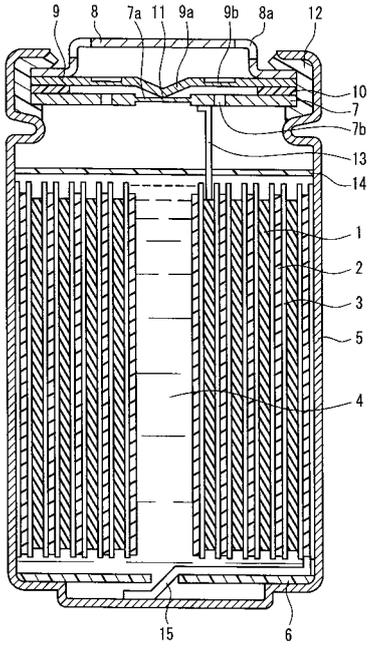
【 0 1 3 5 】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 非水電解液
- 5 電池缶
- 6 絶縁体
- 7 封口板
- 7 a 薄肉部
- 7 b 圧力導入口
- 8 端子板
- 8 a ガス排出口
- 9 防爆弁
- 9 a 突出部
- 9 b 薄肉部
- 10 絶縁パッキング
- 11 溶接部分
- 12 環状ガスケット
- 13 リード体
- 14 絶縁体
- 15 リード体

20

30

【図1】



フロントページの続き

審査官 宮澤 尚之

- (56)参考文献 特開2008-210782(JP,A)
特開2009-238752(JP,A)
特開2010-015917(JP,A)
国際公開第2010/104127(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/16
C08J 9/35
H01M 10/0566