

(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
2019年3月7日(07.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/044308 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01)

1 番 6 1 号 パナソニック I P マネジメ
ント株式会社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/028176

(22) 国際出願日: 2018年7月27日(27.07.2018)

(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 2017-164772 2017年8月29日(29.08.2017) JP

(71) 出願人: パナソニック I P マネジメント株式会
社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY
MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207
大阪府大阪市中心区域見 2 丁目 1
番 6 1 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 杉森 仁徳(SUGIMORI Masanori). 馬場
泰憲(BABA Yasunori). 柳田 勝功(YANAGIDA
Katsunori). 平野 暢宏(HIRANO Nobuhiro).

(74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.);
〒5406207 大阪府大阪市中心区域見 2 丁目

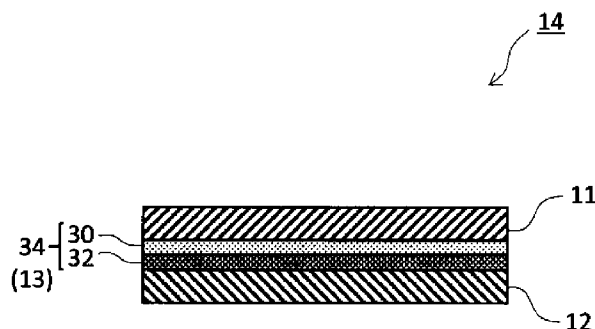
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, 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,

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

[図2]



(57) Abstract: This nonaqueous electrolyte secondary battery is provided with a positive electrode, a negative electrode, and a separator that is arranged between the positive electrode and the negative electrode. The separator comprises an inorganic filler layer which has a first filler layer that contains phosphate particles and a second filler layer that is arranged on the first filler layer and contains inorganic particles that have higher heat resistance than the phosphate particles. The phosphate particles have BET specific surface areas within the range of from 5 m²/g to 100 m²/g (inclusive).

(57) 要約: 非水電解質二次電池は、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、を備え、セパレータは、リン酸塩粒子を含む第 1 フィラー層と、第 1 フィラー層上に配置され、前記リン酸塩粒子より耐熱性の高い無機粒子を含む第 2 フィラー層と、有する無機フィラー層を含み、前記リン酸塩粒子の BET 比表面積は、5 m²/g 以上 100 m²/g 以下の範囲である。

[続葉有]

LT, LU, LV, MC, 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

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池の技術に関する。

背景技術

[0002] 例えば、特許文献1には、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を備え、セパレータは、多孔性シートと、多孔性シート上に設けられた、無機粒子を含む無機フィラー層と、を含む非水電解質二次電池が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2017-63041号公報

発明の概要

[0004] ところで、非水電解質二次電池は、過充電、内部短絡、外部短絡、大電流に起因する過度の抵抗加熱等の異常時に、発熱する場合がある。従来、非水電解質二次電池の発熱を抑制する技術の1つとして、セパレータのシャットダウン機能が知られている。シャットダウン機能は、電池が発熱した際に、セパレータが溶融して、セパレータ自身の空孔を塞ぎ（シャットダウン）、それにより正負極間のイオン伝導等を遮断して、電池の充放電を強制的に停止させ、それ以上の電池の発熱を抑える機能である。

[0005] しかし、従来のセパレータでは、上記のような異常時において、正負極間のイオン伝導等を十分に遮断することができず、電池の発熱量を十分に抑えることができない場合があった。

[0006] そこで、本開示の目的は、電池の異常時における電池の発熱量を抑制することが可能な非水電解質二次電池を提供することにある。

[0007] 本開示の一態様である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、を備え、前記セパレータは、

リン酸塩粒子を含む第1フィラー層と、前記第1フィラー層上に配置され、前記リン酸塩粒子より耐熱性の高い無機粒子を含む第2フィラー層と、有する無機フィラー層を含み、前記無機フィラー層は、前記正極側から前記第1フィラー層、前記第2フィラー層の順で積層され、前記セパレータは、前記無機フィラー層上に配置された多孔性シートを含み、前記無機フィラー層は、前記多孔性シートと前記正極との間に配置され、前記リン酸塩粒子のBET比表面積は、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であることを特徴とする。

[0008] 本開示の一態様によれば、電池の異常時における電池の発熱量を抑制することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。

[図2]図1に示す巻回型の電極体の一例を示す一部拡大断面図である。

[図3]図1に示す巻回型の電極体の他の一例を示す一部拡大断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 従来のセパレータは、例えば、多孔性シートと、多孔性シート上に設けられた、無機粒子を含む無機フィラー層とから構成されている。多孔性シートはポリオレフィン等の樹脂フィルムであり、一般的に、前述したシャットダウン機能を有する。したがって、電池の異常時に電池が発熱し、電池内の温度が上昇した際には、多孔性シートのシャットダウン機能により、正負極間のイオン伝導等が遮断され、電池の発熱が抑制される。しかし、近年では、電池の高容量化、高エネルギー密度化により、電池の異常時には、電池内の温度が非常に高温（例えば、 200°C 以上）になり、例えば、多孔性シートの一部が消失してしまう場合がある。そして、従来の無機粒子を含む無機フィラー層には、多孔性シートのようなシャットダウン機能がないため、多孔性シートが消失した箇所に無機粒子を含む無機フィラー層が存在しても、正負極間のイオン伝導等を十分に遮断することができず、電池の発熱量を十分に抑制できない場合がある。そこで、本発明者らが鋭意検討した結果、電池

の異常時において、電池内の温度が高温になると、正負極間のイオン伝導等を遮断することができる無機フィラー層を見出し、以下に説明する態様の非水電解質二次電池を想到するに至った。

[0011] 本開示の一態様である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、を備え、前記セパレータは、リン酸塩粒子を含む第1フィラー層と、前記第1フィラー層上に配置され、前記リン酸塩粒子より耐熱性の高い無機粒子を含む第2フィラー層と、有する無機フィラー層を含み、前記無機フィラー層は、前記正極側から前記第1フィラー層、前記第2フィラー層の順で積層され、前記セパレータは、前記無機フィラー層上に配置された多孔性シートを含み、前記無機フィラー層は、前記多孔性シートと前記正極との間に配置され、前記リン酸塩粒子のBET比表面積は、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である。このように、セパレータを少なくとも上記2層構造の無機フィラー層を含む構成とすることで、電池の異常時において、当該無機フィラー層により、正負極間のイオン伝導等が遮断され、電池の発熱量を抑制することが可能となる。具体的には、電池の異常時において、電池内の温度が上昇した際、第1フィラー層内の上記リン酸塩粒子が溶融して、第2フィラー層内に湿潤する。そして、第2フィラー層内では、溶融したリン酸塩が重縮合して、第2フィラー層内の空孔を塞ぐため（シャットダウン）、これにより正負極間のイオン伝導が遮断され、電池の発熱量が抑制される。さらに言えば、上記2層構造の無機フィラー層とポリオレフィン等の多孔性シートとを組み合わせたセパレータにおいて、電池の異常時における熱により多孔性シートが消失した場合でも、リン酸塩の重縮合により空孔が塞がれた第2フィラー層により、正負極間のイオン伝導が遮断され、電池の発熱量が抑制される。なお、電池内の温度上昇によって、正極又は負極の一方から可燃性や支燃性のあるガスが発生し、そのガスが他方の電極に移動して、他方の電極と反応することによっても、電池の発熱が引き起こされるが、リン酸塩の重縮合により細孔が塞がれた第2フィラー層は、当該ガスの移動も遮断することが可能である。

[0012] 以下、実施形態の一例について詳細に説明する。実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。

[0013] 図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。図1に示す非水電解質二次電池10は、正極11及び負極12がセパレータ13を介して巻回されてなる巻回型の電極体14と、非水電解質と、電極体14の上下にそれぞれ配置された絶縁板17、18と、上記部材を収容する電池ケースと、を備える。電池ケースは、有底円筒形状のケース本体15と封口体16とにより構成される。なお、巻回型の電極体14の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して交互に積層されてなる積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。また、電池ケースとしては、円筒形、角形、コイン形、ボタン形等の金属製ケース、樹脂シートをラミネートして形成された樹脂製ケース（ラミネート型電池）などが例示できる。

[0014] ケース本体15は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体15と封口体16との間にはガスケット27が設けられ、電池ケース内部の密閉性が確保される。ケース本体15は、例えば側面部を外側からプレスして形成された、封口体16を支持する張り出し部21を有することが好適である。張り出し部21は、ケース本体15の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体16を支持する。

[0015] 封口体16は、フィルタ開口部22aが形成されたフィルタ22と、フィルタ22上に配置された弁体とを有する。弁体（下弁体23及び上弁体25等）は、フィルタ22のフィルタ開口部22aを塞いでおり、内部短絡等による発熱で電池の内圧が上昇した場合に破断する。本実施形態では、弁体として下弁体23及び上弁体25が設けられており、下弁体23と上弁体25の間に配置される絶縁部材24、及びキャップ開口部26aを有するキャップ26がさらに設けられている。封口体16を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、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。具体的には、フィルタ22と下弁体23が各々の周縁部で

互いに接合され、上弁体 25 とキャップ 26 も各々の周縁部で互いに接合されている。下弁体 23 と上弁体 25 は、各々の中央部で互いに接続され、各周縁部の間には絶縁部材 24 が介在している。なお、内部短絡等による発熱で内圧が上昇すると、例えば下弁体 23 が薄肉部で破断し、これにより上弁体 25 がキャップ 26 側に膨れて下弁体 23 から離れることにより両者の電氣的接続が遮断される。

[0016] 図 1 に示す非水電解質二次電池 10 では、正極 11 に取り付けられた正極リード 19 が絶縁板 17 の貫通孔を通して封口体 16 側に延び、負極 12 に取り付けられた負極リード 20 が絶縁板 18 の外側を通してケース本体 15 の底部側に延びている。例えば、正極リード 19 は封口体 16 の底板であるフィルタ 22 の下面に溶接等で接続され、フィルタ 22 と電氣的に接続された封口体 16 の天板であるキャップ 26 が正極端子となる。負極リード 20 はケース本体 15 の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体 15 が負極端子となる。

[0017] 以下、セパレータ、正極、負極、非水電解質について詳述する。

[0018] [セパレータ]

図 2 は、図 1 に示す巻回型の電極体の一例を示す一部拡大断面図である。図 2 に示す電極体 14 では、正極 11 と負極 12 との間に配置されたセパレータ 13 が、リン酸塩粒子を含む第 1 フィラー層 30 と、リン酸塩粒子より耐熱性の高い無機粒子を含む第 2 フィラー層 32 と、を有する無機フィラー層 34 から構成されている。すなわち、無機フィラー層 34 により、正極と負極とが絶縁され、電池の充放電時には、リチウムイオン等のイオンが無機フィラー層 34 を介して正負極間を移動する。

[0019] 第 1 フィラー層 30 に含まれるリン酸塩粒子は、BET 比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であるリン酸塩粒子であれば、特に制限されるものではないが、例えば、 Li_3PO_4 、 LiPON 、 Li_2HPO_4 、 LiH_2PO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4

4、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 MgHPO_4 等が挙げられる。これらの中では、副反応防止の点で、リン酸リチウム(Li_3PO_4)、リン酸水素二リチウム(Li_2HPO_4)、リン酸二水素リチウム(LiH_2PO_4)のうちの少なくともいずれか1種から選択されることが好ましい。

[0020] 第1フィラー層30に含まれるリン酸塩粒子のBET比表面積は、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であればよいが、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であることが好ましい。一般的に、電池製造時にかかる温度や、通常使用時における電池内温度及び異常時における電池内温度を考慮すれば、リン酸塩粒子は、 $140^\circ\text{C}\sim 190^\circ\text{C}$ で熔融し、第2フィラー層32内の空孔を塞ぐことが望ましい。そして、上記範囲のBET比表面積を有するリン酸塩粒子によれば、 $140^\circ\text{C}\sim 190^\circ\text{C}$ で熔融し、第2フィラー層32内の空孔を塞ぐため、電池の異常時における発熱量を抑制することが可能となる。一方、BET比表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のリン酸塩粒子の場合、上記範囲を満たす場合と比較して、 $140^\circ\text{C}\sim 190^\circ\text{C}$ で熔融するリン酸塩量が減るため、第2フィラー層32内の空孔を十分に塞ぐことができず、電池の異常時における発熱量を十分に抑制することができない。また、BET比表面積が、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 超のリン酸塩粒子の場合、上記範囲を満たす場合と比較して、第1フィラー層30の充填密度が低下するため、熔融したリン酸塩によって第2フィラー層32内の空孔を十分に塞ぐことができず、電池の異常時における発熱量が増加する場合がある。リン酸塩粒子のBET比表面積は、JIS R1626記載のBET法(窒素吸着法)に従って測定することができる。

[0021] 第1フィラー層30に含まれるリン酸塩粒子の平均粒径は、例えば、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。リン酸塩粒子の平均粒径が上記範囲を満たさない場合、上記範囲を満たす場合と比較して、電池の異常時における発熱量が高くなる場合がある。ここで、平均粒径とは、レーザ回折法によって測定される体積平均粒径であって、粒子径分布において体積積

算値が50%となるメジアン径を意味する。平均粒径は、例えば、レーザ回折散乱式粒度分布測定装置（株式会社堀場製作所製）を用いて測定できる。

[0022] 第1フィラー層30は、層の機械的強度や他の層との接着性を高めることができる等の点で、結着材を含むことが好適である。結着材としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）やポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）などの含フッ素樹脂、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体やエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体などの含フッ素ゴム、スチレンーブタジエン共重合体およびその水素化物、アクリロニトリルーブタジエン共重合体およびその水素化物、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体およびその水素化物、メタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリルー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のゴム類、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、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、セルロース、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、イソプレングム、ブタジエンゴム、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリビニルアルコールなどの樹脂、カルボキシメチルセルロース（CMC）、アクリルアミド、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、グアーガム、アルギン酸ナトリウム、カラギーナン、キサンタンガムおよびこれらの塩などの水溶性高分子が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することも可能である。これらのバインダは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0023] 第1フィラー層30は、ヘテロポリ酸を含むことが好ましい。ヘテロポリン酸を含むことで、電池の異常時において溶融したリン酸塩の重縮合が促進されるため、第2フィラー層32内の空孔がより効率的に塞がれて、電池の

発熱量がより抑制される。

- [0024] ヘテロポリ酸は、リンモリブデン酸、リントングステン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、リントングストバナジン酸、ケイトングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイモリブドタングステン酸、ケイモリブドタングステントバナジン酸等が挙げられる。これらの中では、重合の安定性、ヘテロポリ酸自体の安定性等の点で、ケイトングステン酸、リンモリブデン酸、リントングステン酸のいずれか一種以上であることが好ましい。
- [0025] 第1フィラー層30内のリン酸塩粒子の含有量は、第2フィラー層32内の空孔を塞ぐのに十分な量であることが好ましく、例えば、90質量%以上であることが好ましく、92質量%以上98質量%以下の範囲であることが好ましい。
- [0026] 第1フィラー層30の厚さは、特に制限されるものではないが、例えば、1 μm 以上10 μm 以下の範囲であることが好ましく、1 μm 以上5 μm 以下の範囲であることがより好ましく、2 μm 以上4 μm 以下の範囲であることがさらに好ましい。電池の発熱量を抑制する観点からは、第1フィラー層30の厚さは、リン酸塩粒子の平均粒径の2倍以上40倍以下であることが好ましく、3倍以上20倍以下がより好ましい。
- [0027] 第1フィラー層30の空孔率は、電池の充放電時において、良好なイオン導電性を確保する点、物理的な強度を確保する点等から、例えば、30%以上70%以下であることが好ましい。第1フィラー層の空孔率(%) = $100 - \left[\left[W \div (d \times \rho) \right] \times 100 \right]$ W: 第1フィラー層の目付け重量 (g/cm²) d: 第1フィラー層の厚み (cm) ρ : 第1フィラー層の平均密度 (g/cm³)

第2フィラー層32に含まれる無機粒子は、第1フィラー層30に含まれるリン酸塩粒子より耐熱性の高い無機粒子（すなわち、リン酸塩粒子より融点の高い無機粒子）であれば特に制限されるものではないが、例えば、正負極間のショート発生を抑制する点から、電気絶縁性の高い無機粒子であるこ

とが好ましい。無機粒子としては、例えば、金属酸化物、金属酸化物水和物、金属水酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等が挙げられる。金属酸化物または金属酸化物水和物としては、例えば、酸化アルミニウム（アルミナ、 Al_2O_3 ）、ペーナイト（ $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ または AlOOH ）、酸化マグネシウム（マグネシア、 MgO ）、酸化チタン（チタニア、 TiO_2 ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア、 ZrO_2 ）、酸化ケイ素（シリカ、 SiO_2 ）または酸化イットリウム（イットリア、 Y_2O_3 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）等が挙げられる。金属窒化物としては、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）、窒化アルミニウム（ AlN ）、窒化ホウ素（ BN ）または窒化チタン（ TiN ）等が挙げられる。金属炭化物としては、炭化ケイ素（ SiC ）または炭化ホウ素（ B_4C ）等が挙げられる。金属硫化物としては、硫酸バリウム（ BaSO_4 ）等が挙げられる。金属水酸化物としては水酸化アルミニウム（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）等が挙げられる。また、ゼオライト（ $\text{M}_{2/n}\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 、 M は金属元素、 $x\geq 2$ 、 $y\geq 0$ ）等の多孔質アルミノケイ酸塩、タルク（ $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ）等の層状ケイ酸塩、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）またはチタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）等の鉱物を用いてもよい。これらの中では、電気絶縁性、高融点等の観点から、アルミナ、ペーナイト、タルク、チタニア、シリカ、マグネシアのうち少なくともいずれか1種から選択されることが好ましい。なお、本発明においては、例えばペーナイトのようにアルミナに変性後溶融するような物質の融点は、変性後の物質の融点とする。

[0028] 第2フィラー層32に含まれる無機粒子の平均粒径は、例えば、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。無機粒子の平均粒径が上記範囲を満たさない場合、上記範囲を満たす場合と比較して、電池の異常時における発熱量が高くなる場合がある。

[0029] 第2フィラー層32は、層の機械的強度や他の層との接着性を高めることができる等の点で、結着材を含むことが好適である。結着材としては、例えば、第1フィラー層30で用いられる結着材と同様の結着材等が挙げられる。

。

- [0030] 第2フィラー層32内の無機粒子の含有量は、例えば、第2フィラー層32の耐熱性を確保する点等から、例えば、90質量%以上であることが好ましく、92質量%以上98質量%以下の範囲であることが好ましい。
- [0031] 第2フィラー層32の厚さは、特に制限されるものではないが、例えば、1 μ m以上5 μ m以下の範囲であることが好ましく、2 μ m以上4 μ m以下の範囲であることがより好ましい。
- [0032] 第2フィラー層32の空孔率は、電池の充放電時において、良好なイオン導電性を確保する点、物理的な強度を確保する点等から、例えば、30%以上70%以下であることが好ましい。第2フィラー層32の空孔率は、前述の第1フィラー層30の空孔率の計算式と同様である。
- [0033] 図3は、図1に示す巻回型の電極体の他の一例を示す一部拡大断面図である。図3に示す電極体14では、正極11と負極12との間に配置されたセパレータ13が、リン酸塩粒子を含む第1フィラー層30と、リン酸塩粒子より耐熱性の高い無機粒子を含む第2フィラー層32と、を有する無機フィラー層34と、無機フィラー層34上に配置された多孔性シート33と、を備え、無機フィラー層34は、多孔性シート33と正極11との間に配置されている。第1フィラー層30及び第2フィラー層32については、前述の通りであり、その説明を省略する。
- [0034] 多孔性シート33は、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有するものであり、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。多孔性シート33は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂、セルロースなどで構成される。多孔性シート33は、セルロース繊維層及びポリオレフィン等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。
- [0035] 多孔性シート33の厚みは、特に制限されるものではないが、例えば、3 μ m以上20 μ m以下の範囲であることが好ましい。
- [0036] 多孔性シート33の空孔率は、電池の充放電時にけるイオン導電性を確保

する点で、例えば、30%以上70%以下の範囲であることが好ましい。多孔性シート33の空隙率は、多孔性シート33の10箇所を、多孔性シート33の厚さ方向に向けて直径2cmの円形に打ち抜き、打ち抜いた多孔性シート33の中心部の厚さh及び質量wをそれぞれ測定する。さらに、上記厚さh及び質量wを用いて10枚分の多孔性シート33の体積V及び質量Wを求め、以下の式から空隙率 ε を算出する。

[0037] 空隙率 ε (%) = $((\rho V - W) / (\rho V)) \times 100$ ρ : 多孔性シートの材料の密度

リン酸塩粒子の平均粒径は、0.05 μ m～1 μ mであり多孔性シート33の平均孔径より小さいことが好ましい。平均粒径が多孔性シート33の平均孔径よりも小さなリン酸塩粒子を用いることで、リン酸塩粒子の一部が多孔性シート33の空隙内に入り込み、短絡発生時に多孔性シート33の空隙を塞ぐことが容易になる。リン酸塩粒子が多孔性シート33の空隙に入り込む深さは、多孔性シート33の厚み方向に対し、0.1 μ m以上1 μ m以下が好ましい。

[0038] セパレータ13の製造方法の一例を説明する。まず、リン酸塩粒子等を含む第1スラリー及び無機粒子等を含む第2スラリーを準備する。そして、第2スラリーを多孔性シート33上に塗布、乾燥して、第2フィラー層32を形成し、第2フィラー層32上に第1スラリーを塗布、乾燥して、第1フィラー層30を形成することにより作製できる。なお、第1スラリー及び第2スラリーは、正極11や負極12に塗布してもよい。この方法は、多孔性シート33を備えていない場合に好適である。

[0039] [正極]

正極11は、例えば、金属箔等の正極集電体と、正極集電体上に形成された正極合材層とで構成される。正極集電体には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。

[0040] 正極合材層は、正極活物質を含む。また、正極合材層は、正極活物質の他

に、導電材及び結着材を含むことが好適である。正極合材層の厚みは、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以上である。

[0041] 正極11は、例えば、正極活物質、導電材及びバインダーを含む正極合材スラリーを調製し、この正極合材スラリーを正極集電体上に塗布、乾燥して正極合材層を形成し、この正極合材層を加圧成形することにより作製できる。

[0042] 正極活物質は、例えば、Co、Mn、Ni等の遷移金属元素を含有するリチウム遷移金属酸化物等が例示できる。リチウム遷移金属酸化物は、非水電解質二次電池の高容量化を図ることができる点で、例えば、ニッケル(Ni)を含有し、リチウム(Li)を除く金属元素の総モル数に対するNiの割合が30モル%以上のNi含有リチウム遷移金属酸化物が好ましい。Ni含有リチウム遷移金属酸化物としては、例えば、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.3 \leq x < 1.0$ 、MはLi、Ni以外の金属元素)で表される酸化物等が挙げられる。式中のMは、例えば、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、タングステン(W)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、リン(P)、硫黄(S)から選択される少なくとも一種が含まれていてもよい。さらに、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、スカンジウム(Sc)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、イットリウム(Y)、ジルコニウム(Zr)、錫(Sn)、アンチモン(Sb)、鉛(Pb)、及びビスマス(Bi)から選択される少なくとも1種が含まれていてもよい。これらの中では、Co、Mn等が好ましい。

[0043] 導電材としては、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、黒鉛等の炭素材料が例示できる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0044] 結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル(PAN)

、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン等が例示できる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩、ポリエチレンオキシド（PEO）等が併用されてもよい。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0045] [負極]

負極12は、例えば金属箔等からなる負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合材層とで構成される。負極集電体には、銅などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合材層は、負極活物質、及び結着材を含む。負極12は、例えば、負極活物質、結着材等を含む負極合材スラリーを調整し、この負極合材スラリーを負極集電体上に塗布、乾燥して負極合材層を形成し、この負極合材層を加圧成形することにより作製できる。

[0046] 負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、例えば天然黒鉛、人造黒鉛等の炭素材料、ケイ素（Si）、錫（Sn）等のリチウムと合金化する金属、又はSi、Sn等の金属元素を含む合金、複合酸化物などを用いることができる。負極活物質は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0047] 結着材としては、正極の場合と同様にフッ素樹脂、PAN、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン等を用いることができる。水系溶媒を用いて合材スラリーを調製する場合は、CMC又はその塩、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリル酸（PAA）又はその塩、ポリビニルアルコール（PVA）等を用いることが好ましい。

[0048] [非水電解質]

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した溶質（電解質塩）とを含む。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート類及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換

したハロゲン置換体を含有していてもよい。

[0049] 上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、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（DEC）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0050] 上記エーテル類の例としては、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、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、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、*o*-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

[0051] 上記ニトリル類の例としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、*n*-ヘプタニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、ピメロニトリル、1, 2, 3-プロパン

トリカルボニトリル、1, 3, 5-ペンタントリカルボニトリル等が挙げられる。

[0052] 上記ハロゲン置換体の例としては、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル (FMP) 等のフッ素化鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0053] 電解質塩の例としては、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は 1 又は 2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_l\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (l, m は 1 以上の整数) 等のイミド塩類などが挙げられる。電解質塩は、これらを 1 種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。電解質塩の濃度は、例えば非水溶媒 1 L 当り 0.8 ~ 1.8 モルである。

実施例

[0054] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0055] <実施例 1>

[セパレータの作製]

リン酸リチウム粒子 (Li_3PO_4 、BET 比表面積: $54.07 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $D_{50}: 0.93 \mu\text{m}$) と、結着材としてのポリ N-ビニルアセトアミドとを、100:6.5 の質量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を加えて、固形分濃度 15.0 質量% の第 1 スラリーを調製した。また、無機粒子としてのベーマイト粒子 (平均粒径 $D_{50}: 0.7 \mu\text{m}$) と結着材としてのポリ N-ビニルアセトアミドとを、100:6.5 の質量比で混合し、NMP を加えて、固形分濃度 15.0 質量% の第 2 スラリー

を調製した。厚さ $12\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔性シートの片面に、第2スラリーを、ワイヤーバーで、乾燥後の塗布量が $6\ \text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布した後、乾燥して、無機粒子を含む第2フィラー層を形成した。第2フィラー層の厚みは、 $4\ \mu\text{m}$ であった。そして、第2フィラー層上に、第1スラリーを、ワイヤーバーで、乾燥後の塗布量が $6.4\ \text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布した後、乾燥して、リン酸塩を含む第1フィラー層を形成した。得られた第1フィラー層の厚みは、 $4\ \mu\text{m}$ であった。

[0056] [正極の作製]

正極活物質として、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム複合酸化物粒子と、導電材としてのカーボンブラックと、結着材としてのポリフッ化ビニリデンとを、 $100:1:1$ の質量比でNMP溶液中において混合し、正極合材スラリーを調製した。次いで、上記正極合材スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、これを乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延し、さらにアルミニウム製の集電タブを取り付けることにより、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を作製した。尚、この正極における正極活物質の充填密度は $3.60\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

[0057] [負極の作製]

負極活物質としての人造黒鉛と、分散材としてのCMC（カルボキシメチルセルロースナトリウム）と、結着材としてのSBR（スチレンーブタジエンゴム）とを、 $92:8:1:1$ の質量比で水溶液中において混合し、負極合材スラリーを調製した。次に、この負極合材スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延し、さらにニッケル製の集電タブを取り付けた。これにより、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極極板を作製した。なお、この負極における負極活物質の充填密度は $1.50\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

[0058] [非水電解質の作製]

エチレンカーボネート（EC）と、エチルメチルカーボネート（EMC）

と、ジメチルカーボネート（DMC）とを、3：3：4の体積比で混合した混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を1.0モル／リットルの濃度になるように溶解した。さらに、ビニレンカーボネート（VC）を上記混合溶媒に対して1.0質量％溶解させた。これを非水電解質として用いた。

[0059] [非水電解質二次電池の作製]

上記正極、上記負極、上記非水電解質、及びセパレータを用いて、以下の手順で非水電解質二次電池を作製した。（1）セパレータの第1フィラー層と正極とが対向するように、正極、セパレータ、負極の順で重ねて、これらを巻回し、巻回構造の電極体を作製した。（2）電極体の上下にそれぞれ絶縁板を配置し、円筒形状の電池外装缶に巻回電極体を収容した。（3）負極の集電タブを電池外装缶の底部内面に溶接すると共に、正極の集電タブを封口体の底板に溶接した。（4）電池外装缶の開口部から非水電解質を注入し、その後、封口体によって電池外装缶を密閉した。

[0060] <実施例2>

セパレータの作製において、実施例1で用いたリン酸リチウム粒子をリン酸水素二リチウム粒子（ Li_2HPO_4 、BET比表面積：7.10 m^2/g 、体積平均粒径D50：0.33 μm ）に変更したこと以外は実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。第1フィラー層の厚みは、3 μm であった。

[0061] <実施例3>

セパレータの作製において、実施例1で用いたリン酸リチウム粒子をリン酸リチウム粒子（ Li_3PO_4 、BET比表面積：61.35 m^2/g 、体積平均粒径D50：3.34 μm ）に変更したこと以外は実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。第1フィラー層の厚みは、10 μm であった。

[0062] <実施例4>

セパレータの作製において、実施例1で用いたリン酸リチウム粒子をリン酸リチウム粒子（ Li_3PO_4 、BET比表面積：21.54 m^2/g 、体積平

均粒径D50：1.42 μm ）に変更したこと以外は実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。第1フィラー層の厚みは、5 μm であった。

[0063] <実施例5>

セパレータの作製において、実施例1で用いたリン酸リチウム粒子をリン酸リチウム粒子 (Li_3PO_4 、BET比表面積：30.70 m^2/g 、体積平均粒径D50：1.18 μm ）に変更したこと以外は実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0064] <比較例1>

セパレータの作製において、実施例1で用いたリン酸リチウム粒子をリン酸リチウム粒子 (Li_3PO_4 、BET比表面積：3.65 m^2/g 、体積平均粒径D50：1.60 μm ）に変更したこと以外は実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。第1フィラー層の厚みは、5 μm であった。

[0065] <比較例2>

セパレータの作製において、ポリエチレン製多孔性シートの片面に、無機粒子を含む第2フィラー層を形成せずに、実施例1で用いた第1スラリーを塗布して、リン酸塩を含む第1フィラー層を形成したこと以外は実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0066] <比較例3>

セパレータの作製において、実施例1で用いたリン酸リチウム粒子をリン酸リチウム粒子 (Li_3PO_4 、BET比表面積：0.90 m^2/g 、体積平均粒径D50：2.43 μm ）に変更したこと以外は実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。第1フィラー層の厚みは、7 μm であった。

[0067] <比較例4>

セパレータの作製において、実施例1で用いたリン酸リチウム粒子をリン酸水素二リチウム粒子 (Li_2HPO_4 、BET比表面積：1.56 m^2/g 、体積平均粒径D50：0.87 μm ）に変更したこと以外は実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。第1フィラー層の厚みは、4 μm であった。

[0068] <比較例 5>

[セパレータの作製]

リン酸リチウム粒子 (Li_3PO_4 、BET比表面積： $54.07\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 D_{50} ： $0.93\text{ }\mu\text{m}$) と、無機粒子としてのベーマイト粒子と、結着材としてのポリN-ビニルアセトアミドとを、 $50:50:6.5$ の質量比で混合し、NMPを加えて、固形分濃度 $15.0\text{ 質量\%}$ のスラリーを調製した。厚さ $12\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔性シートの片面に、上記スラリーを、ワイヤーバーで、乾燥後の塗布量が $12.2\text{ g}/\text{m}^2$ となるように塗布し、乾燥して、第1フィラー層を形成した。第1フィラー層の厚みは、 $8\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0069] このセパレータを用いて、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0070] <比較例 6>

セパレータの作製において、無機粒子を含む第2フィラー層上に、リン酸塩を含む第1フィラー層を形成しなかったこと以外は実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0071] <比較例 7>

リン酸塩を含む第1フィラー層及び無機粒子を含む第2フィラー層を形成していない、厚さ $12\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔性シートをセパレータとして用いたこと以外は実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0072] [発熱量の測定]

以下の条件で、示差熱走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry: DSC) を行い、発熱量を測定した。

[0073] 実施例1～5及び比較例1～7の非水電解質二次電池を、 25°C の雰囲気下、 0.3 It の充電電流で電池電圧が 4.2 V まで定電流充電を行い、さらに電池電圧が 4.2 V の定電圧で電流が 0.05 It になるまで定電圧充電を行った後、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で解体した。次に、正

極、負極及びセパレータを、DMCで洗浄し、乾燥させた。そして、正極及び負極を2.5 mmφにくり抜き、セパレータを3.0 mmφにくり抜いた。そして、セパレータの第1フィラー層と正極とが対向するように、正極、セパレータ、負極の順に重ね、ステンレス製のパンに挿入し、3.5 μLの非水電解質を注入して密封した。これを、昇温速度2℃/minで、25℃～350℃まで示差走査熱量測定(DSC)を行い、100℃～300℃までの発熱量を測定した。

[0074] 表1に、各実施例及び各比較例の発熱量をまとめた。

[0075]

[表1]

	セパレーター					電池特性
	第1フイラー層			第2フイラー層		
	リン酸塩	リン酸塩 BET (m ² /g)	リン酸塩 平均粒径 (μm)	無機粒子	無機粒子	
実施例 1	Li ₃ PO ₄	54.07	0.93	-	ペーマイト	11.26
実施例 2	Li ₂ HPO ₄	7.10	0.33	-	ペーマイト	11.40
実施例 3	Li ₃ PO ₄	61.35	3.34	-	ペーマイト	10.72
実施例 4	Li ₃ PO ₄	21.54	1.42	-	ペーマイト	10.86
実施例 5	Li ₃ PO ₄	30.07	1.18	-	ペーマイト	10.75
比較例 1	Li ₃ PO ₄	3.65	1.60	-	ペーマイト	12.15
比較例 2	Li ₃ PO ₄	54.07	0.93	-	-	12.37
比較例 3	Li ₃ PO ₄	0.90	2.43	-	ペーマイト	11.79
比較例 4	Li ₂ HPO ₄	1.56	0.87	-	ペーマイト	11.83
比較例 5	Li ₃ PO ₄	54.07	0.93	ペーマイト	-	12.33
比較例 6	-	-	-	-	ペーマイト	12.02
比較例 7	-	-	-	-	-	13.38

[0076] 実施例1～5はいずれも、比較例1～7より、低い発熱量を示した。これにより、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、を備え、前記セパレータは、リン酸塩粒子を含む第1フィラー層と、前記第1フィラー層上に配置され、前記リン酸塩粒子より耐熱性の高い無機粒子を含む第2フィラー層と、を有する無機フィラー層を含み、前記リン酸塩粒子のBET比表面積は、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である、非水電解質二次電池を用いることで、電池の異常時における電池の発熱量が抑制されたと言える。

[0077] <実施例6>

[セパレータの作製]

リン酸リチウム粒子 (Li_3PO_4 、BET比表面積： $54.07\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 D_{50} ： $0.93\text{ }\mu\text{m}$) と、ヘテロポリ酸としてのリンタングステン酸と、結着材としてのポリN-ビニルアセトアミドとを、 $100:5:6.5$ の質量比で混合し、NMPを加えて、固形分濃度 15.0 質量%の第1スラリーを調製した。また、無機粒子としてのベーマイト粒子 (平均粒径 D_{50} ： $0.7\text{ }\mu\text{m}$) と、結着材としてのポリN-ビニルアセトアミドとを、 $100:6.5$ の質量比で混合し、NMPを加えて、固形分濃度 15.0 質量%の第2スラリーを調製した。厚さ $12\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔性シーートの片面に、第2スラリーを、ワイヤーバーで、乾燥後の塗布量が $6\text{ g}/\text{m}^2$ となるように塗布した後、乾燥して、無機粒子を含む第2フィラー層を形成した。第2フィラー層の厚みは、 $4\text{ }\mu\text{m}$ であった。そして、第2フィラー層上に、第1スラリーを、ワイヤーバーで、乾燥後の塗布量が $6.4\text{ g}/\text{m}^2$ となるように塗布した後、乾燥して、リン酸塩及びヘテロポリ酸を含む第1フィラー層を形成した。得られた第1フィラー層の厚みは、 $4\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0078] このセパレータを用いて、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0079] <実施例7>

セパレータの作製において、実施例6のリンタングステン酸をケイタング

ステン酸に変更したこと以外は実施例6と同様に非水電解質二次電池を作製した。第1フィラー層の厚みは、4 μm であった。

[0080] <実施例8>

セパレータの作製において、実施例6のリンタングステン酸をリンモリブデン酸に変更したこと以外は実施例6と同様に非水電解質二次電池を作製した。第1フィラー層の厚みは、4 μm であった。

[0081] <実施例9>

セパレータの作製において、実施例6のリン酸リチウム粒子をリン酸水素ニリチウム粒子 (Li_2HPO_4 、BET比表面積：7.10 m^2/g 、体積平均粒径D50：0.33 μm)に変更したこと以外は実施例6と同様に非水電解質二次電池を作製した。第1フィラー層の厚みは、3 μm であった。

[0082] <実施例10>

セパレータの作製において、実施例6のリンタングステン酸をケイタングステン酸に変更しこと、実施例6のリン酸リチウム粒子をリン酸水素ニリチウム粒子 (Li_2HPO_4 、BET比表面積：7.10 m^2/g 、体積平均粒径D50：0.33 μm)に変更したこと以外は実施例6と同様に非水電解質二次電池を作製した。第1フィラー層の厚みは、3 μm であった。

[0083] <実施例11>

セパレータの作製において、実施例6のリンタングステン酸をリンモリブデン酸に変更しこと、実施例6のリン酸リチウム粒子をリン酸水素ニリチウム粒子 (Li_2HPO_4 、BET比表面積：7.10 m^2/g 、体積平均粒径D50：0.33 μm)に変更したこと以外は実施例6と同様に非水電解質二次電池を作製した。第1フィラー層の厚みは、3 μm であった。

[0084] <比較例8>

セパレータの作製において、ポリエチレン製多孔性シートの片面に、無機粒子を含む第2フィラー層を形成せずに、実施例6で用いた第1スラリーを塗布して、リン酸塩及びヘテロポリ酸を含む第1フィラー層を形成したこと以外は実施例6と同様に非水電解質二次電池を作製した。

[0085] 実施例 6 ～ 1 1 及び比較例 8 において、上記の示差熱走査熱量測定（D S C）を行い、発熱量を測定した。その結果を表 2 に示す。

[0086]

[表2]

	セパレーター					電池特性
	第1フイラー層			第2フイラー層		
	リン酸塩	リン酸塩 BET (m^2/g)	リン酸塩 平均粒径 (μm)			
	リン酸塩			ヘテロポリ酸	無機粒子	DSC発熱量 (J)
実施例 6	Li_3PO_4	54.07	0.93	リンタングステン酸	ペーマイト	
実施例 7	Li_3PO_4	54.07	0.93	ケイタングステン酸	ペーマイト	
実施例 8	Li_3PO_4	54.07	0.93	リンモリブデン酸	ペーマイト	
実施例 9	Li_2HPO_4	7.10	0.33	リンタングステン酸	ペーマイト	
実施例 10	Li_2HPO_4	7.10	0.33	ケイタングステン酸	ペーマイト	
実施例 11	Li_2HPO_4	7.10	0.33	リンモリブデン酸	ペーマイト	
比較例 8	Li_3PO_4	54.07	0.93	リンタングステン酸	—	

[0087] 実施例 1 と実施例 6 ～ 8 を比較すると、実施例 6 ～ 8 の方が、低い発熱量を示した。また、実施例 2 と実施例 9 ～ 11 を比較すると、実施例 9 ～ 11 の方が、低い発熱量を示した。これにより、BET 比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であるリン酸塩粒子を含む第 1 フィラー層に、ヘテロポリ酸を追加することで、電池の異常時における電池の発熱量がより抑制されたと言える。なお、比較例 8 の結果から分かるように、第 1 フィラー層上に、リン酸塩粒子より耐熱性の高い無機粒子を含む第 2 フィラー層が配置されてないと、電池の異常時における電池の発熱量は十分に抑制されない。

符号の説明

- [0088] 10 非水電解質二次電池
- 11 正極
- 12 負極
- 13 セパレータ
- 14 電極体
- 15 ケース本体
- 16 封口体
- 17, 18 絶縁板
- 19 正極リード
- 20 負極リード
- 21 張り出し部
- 22 フィルタ
- 22a フィルタ開口部
- 23 下弁体
- 24 絶縁部材
- 25 上弁体
- 26 キャップ
- 26a キャップ開口部
- 27 ガスケット

3 0 第 1 フィラー層

3 2 第 2 フィラー層

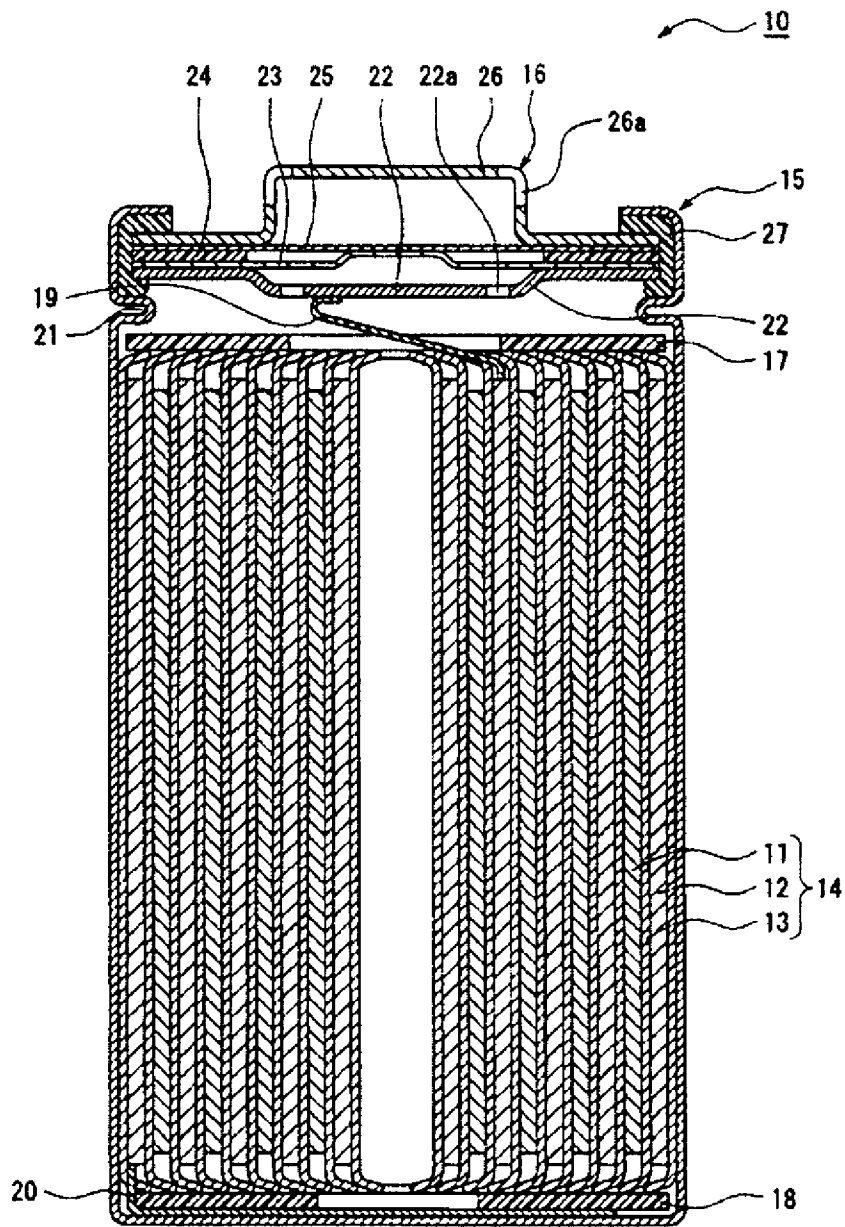
3 3 多孔性シート

3 4 無機フィラー層

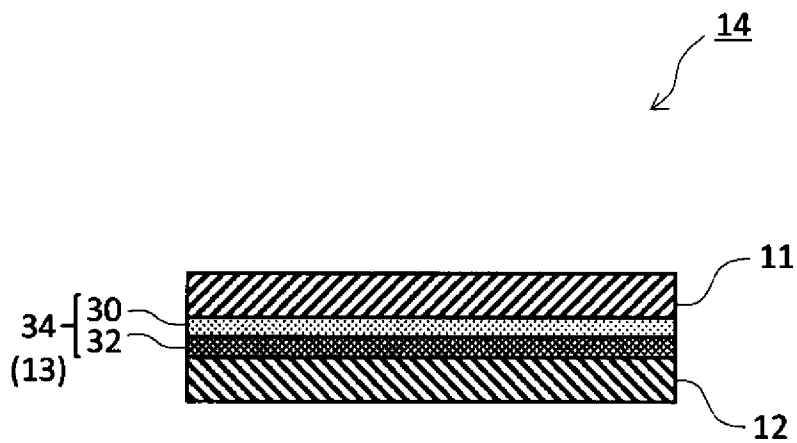
請求の範囲

- [請求項1] 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、を備え、
- 前記セパレータは、リン酸塩粒子を含む第1フィラー層と、前記第1フィラー層上に配置され、前記リン酸塩粒子より耐熱性の高い無機粒子を含む第2フィラー層と、を有する無機フィラー層を含み、
- 前記無機フィラー層は、前記正極側から前記第1フィラー層、前記第2フィラー層の順で積層され、
- 前記セパレータは、前記無機フィラー層上に配置された多孔性シートを含み、前記無機フィラー層は、前記多孔性シートと前記正極との間に配置され、
- 前記リン酸塩粒子のBET比表面積は、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記リン酸塩粒子のBET比表面積は、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記リン酸塩粒子は、リン酸水素ニリチウム、リン酸二水素リチウム及びリン酸リチウムのうちの少なくともいずれか1種から選択される、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記リン酸塩粒子の平均粒径は、 $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、前記多孔性シートの平均孔径より小さい、請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記第1フィラー層は、ヘテロポリ酸を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

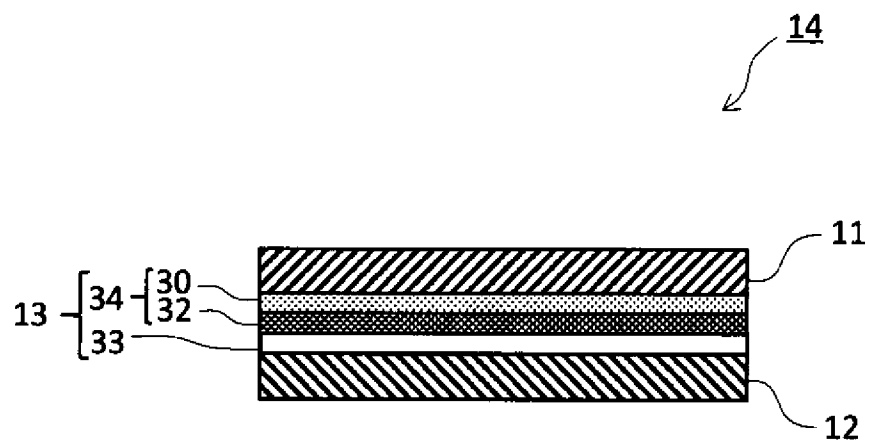
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/028176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M2/16 (2006.01) i

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)

Int.Cl. H01M2/16

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
A	JP 2016-72120 A (ASAHI KASEI E MATERIALS CORPORATION) 09 May 2016 (Family: none)	1-5
A	JP 2015-524991 A (LG CHEMICAL LTD.) 27 August 2015 & US 2014/0322586 A1 & WO 2014/084681 A1 & EP 2806483 A1 & CN 104205415 A & KR 10-1541473 B1	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

“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
12.10.2018

Date of mailing of the international search report
23.10.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/028176

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-146610 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 02 July 2009 & US 2009/0155677 A1 & EP 2101368 A2 & CN 101459232 A & KR 10-2009-0061571 A	1-5
A	JP 2015-15096 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 22 January 2015 (Family: none)	1-5
A	JP 2014-67693 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 17 April 2014 (Family: none)	1-5
A	JP 2017-76484 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 20 April 2017 & US 2017/0104246 A1 & CN 106571484 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i

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））

Int.Cl. H01M2/16

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で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
A	JP 2016-72120 A（旭化成イーマテリアルズ株式会社）2016.05.09, （ファミリーなし）	1-5
A	JP 2015-524991 A（エルジー・ケム・リミテッド）2015.08.27, & US 2014/0322586 A1 & WO 2014/084681 A1 & EP 2806483 A1 & CN 104205415 A & KR 10-1541473 B1	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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
「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矛盾するものではなく、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

12.10.2018

国際調査報告の発送日

23.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

菊地 リチャード平八郎

4 X

6218

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 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
A	JP 2009-146610 A (三星エスディアイ株式会社) 2009. 07. 02, & US 2009/0155677 A1 & EP 2101368 A2 & CN 101459232 A & KR 10-2009-0061571 A	1-5
A	JP 2015-15096 A (旭化成株式会社) 2015. 01. 22, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2014-67693 A (旭化成株式会社) 2014. 04. 17, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2017-76484 A (トヨタ自動車株式会社) 2017. 04. 20, & US 2017/0104246 A1 & CN 106571484 A	1-5