

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2014-120291
(P2014-120291A)

(43) 公開日 平成26年6月30日 (2014. 6. 30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L	5 H O 2 1
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 2/16 P	5 H O 2 9
	HO 1 M 2/16 M	
	HO 1 M 10/0525	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2012-273817 (P2012-273817) 平成24年12月14日 (2012. 12. 14)	(71) 出願人 000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地 (74) 代理人 100117606 弁理士 安部 誠 (74) 代理人 100136423 弁理士 大井 道子 (74) 代理人 100121186 弁理士 山根 広昭 (72) 発明者 岩瀬 康資 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Fターム(参考) 5H021 AA06 BB12 CC04 EE04 EE22 EE32 HH01 HH02 HH03 HH10
		最終頁に続く

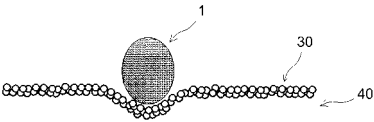
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】電池内に混入した異物に起因する内部短絡が生じ難く、信頼性や耐久性に優れた非水電解質二次電池を提供すること。

【解決手段】本発明により、正極と負極とがセパレータ40を介して対向してなる電極体と、非水電解質と、を備えた非水電解質二次電池が提供される。さらに、正極とセパレータ40との間、および/または、負極とセパレータ40との間には、無機フィラーを含む多孔質耐熱層30を備える。そして、セパレータ40の空孔率Aは70体積%以上80体積%以下であり、セパレータ40の空孔率Aに対する多孔質耐熱層30の空孔率Bの比(B/A)は、0.3以上0.6以下である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負極とがセパレータを介して対向してなる電極体と、非水電解質と、を備えた非水電解質二次電池であって、

前記正極と前記セパレータとの間、および／または、前記負極と前記セパレータとの間には、無機フィラーを含む多孔質耐熱層をさらに備え、

ここで、前記セパレータの空孔率 A は 70 体積%以上 80 体積%以下であり、

前記セパレータの空孔率 A に対する前記多孔質耐熱層の空孔率 B の比 (B/A) は、0.3 以上 0.6 以下であることを特徴とする、非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記無機フィラーの平均粒径は 1 μm 以下である、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記セパレータの平均厚みは 30 μm 以下である、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】

前記多孔質耐熱層は、前記セパレータの表面に形成されている、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記多孔質耐熱層の平均厚みは 3 μm 以上 15 μm 以下である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記セパレータは、ポリエチレン樹脂および／またはポリプロピレン樹脂からなる、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に関する。詳しくは、セパレータと電極との間に多孔質耐熱層を備えた非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池等の非水電解質二次電池は、近年、パソコンや携帯端末等のいわゆるポータブル電源や車両駆動用電源として用いられている。特に、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウムイオン二次電池は、電気自動車、ハイブリッド自動車等の車両の駆動用高出力電源として好ましく用いられている。

【0003】

非水電解質二次電池の典型的な構成では、正極と負極とがセパレータを介して対向してなる電極体が非水電解質とともに電池ケース内に収容されている。上記セパレータは、一般にポリオレフィン等の樹脂製の多孔質シートで構成され、正極と負極を電氣的に絶縁する機能、非水電解質を保持する機能、およびシャットダウン機能（すなわち、電池内が過熱されて一定の温度域（典型的にはセパレータの軟化点）に達すると軟化し、電荷担体の伝導パスを遮断する機能）を兼ね備える。加えて、セパレータには所定レベルの耐熱性（耐久性）をも要求される。すなわち、セパレータの軟化点以上に電池内が過熱されて、該セパレータが熱収縮や破断した場合であっても、内部短絡を防止する必要がある。かかる要求に応える手段として、樹脂製の多孔質セパレータの表面に多孔質耐熱層（Heat Resistance Layer：HRL）を備えた構成が提案されている。多孔質耐熱層は、典型的には無機化合物の粒子（無機フィラー）を主体として構成され、高い耐熱性と絶縁性（非導電性）とを備える。例えば特許文献 1 には、空孔率が 35～50 体積%のポリオレフィン微

10

20

30

40

50

多孔膜をセパレータとして用い、該セパレータの表面に多孔質耐熱層を形成した構成が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2008/149895号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、非水電解質二次電池の製造にあたっては、外部（例えば電極の製造に用いられる装置の構成部材）から異物（典型的には銅や鉄等の金属異物）が混入することがあり得る。該異物が、例えば電極の表面近傍に存在する場合、セパレータを破膜（破断）して電池内に微小な内部短絡を生じ、これによって電池性能が悪化（例えば電池電圧が低下）することがあり得る。本発明者の検討によれば、特許文献1に記載の技術では、特に異物の大きさが比較的小さい場合（例えば異物の直径 ϕ が50 μ m以下の場合や異物の先端が鋭利な場合）に、かかる内部短絡の発生に対処することが困難であった。本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、電池内に混入した異物に起因する内部短絡が生じ難く、信頼性や耐久性に優れた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】

電極の表面近傍に存在する異物に対しては、例えば電極体の作製時や使用時（充放電時）において、周囲よりも高い応力が加わり得る。そして、かかる応力のためにセパレータが破断される場合があり得る。このため、本発明者は異物に加わり得る応力を緩和することで内部短絡の発生を低減することを考え、鋭意検討を重ねた結果、上記課題を解決し得る手段を見出し、本発明を完成させた。

本発明によって、正極と負極とがセパレータを介して対向してなる電極体と、非水電解質と、を備えた非水電解質二次電池が提供される。上記正極と上記セパレータとの間、および/または、上記負極と上記セパレータとの間には、無機フィラーを含む多孔質耐熱層を備えている。そして、上記セパレータの空孔率Aは70体積%以上80体積%以下であり、上記セパレータの空孔率Aに対する上記多孔質耐熱層の空孔率Bの比（B/A）は、0.3以上0.6以下である。

【0007】

従来とは異なり、本発明ではセパレータの空孔率Aが70体積%以上80体積%以下である。かかる空孔率の範囲を満たす場合、優れたイオン透過性や電解質保持機能を発揮し得、高い電池性能（例えば高い入出力特性）を実現し得る。また、セパレータの空孔率Aと多孔質耐熱層の空孔率Bとの比（B/A）が上記範囲を満たす場合、該セパレータとそれに接する多孔質耐熱層とが相俟って、異物に対していわゆる緩衝材のように働き得る。すなわち、図1に模式的に示すように、空孔率の高いセパレータ40と、該セパレータに比べて空孔率の低い多孔質耐熱層30とが相俟って、異物1に加わり得る応力を好適に分散・緩和し得、該異物がセパレータを貫通し内部短絡が生じることを抑制し得る。したがって、かかる構成によれば、優れた電池性能と信頼性（電池内に含まれ得る異物への耐性）とを高いレベルで両立し得る非水電解質二次電池を実現することができる。

なお、本明細書において「非水電解質二次電池」とは、非水電解質（典型的には、非水溶媒中に支持塩を含む非水電解液）を備えた電池をいう。

【0008】

上記「空孔率」は、例えば、質量W（g）と、見かけの体積V（ cm^3 ）と、真密度 ρ （ g/cm^3 ）とから、式： $(1 - W/\rho V) \times 100$ により求めることができる。上記「見かけの体積」は、平面視での面積S（ cm^2 ）と厚みT（cm）との積によって算出することができる。「平面視での面積S」は、例えば、セパレータを打ち抜き機やカッターなどで正方形や長方形に切り出すことにより得ることができる。「厚みT」は、例えば

マイクロメータや厚み計（例えばロータリーキャリパー計）等により計測することができる。また、上記「真密度 ρ 」は、一般的な定容積膨張法（気体置換型ピクノメータ法）等の密度測定装置によって測定することができる。

【0009】

ここで開示される好ましい一つの態様では、上記セパレータは、ポリオレフィン系の多孔質樹脂（典型的には、ポリエチレン樹脂および/またはポリプロピレン樹脂）からなる。ポリオレフィン系の多孔質樹脂シートは、シャットダウン温度が凡そ80 ~ 140と、電池の耐熱温度（典型的には凡そ200以上）よりも十分に低いため、適切なタイミングでシャットダウン機能を発揮することができる。したがって、より信頼性の高い電池を実現することができる。

10

【0010】

ここで開示される好ましい一つの態様では、上記セパレータの平均厚みは30 μm 以下（例えば15 μm 以上30 μm 以下）である。セパレータの厚みが上記範囲内にあることで、イオン透過性がより良好となり、電池抵抗をより一層低減し得る。このため、一層電池性能に優れ、内部短絡（セパレータの破膜）の生じ難い電池を実現し得る。

【0011】

ここで開示される好ましい一つの態様では、上記多孔質耐熱層の平均厚みは3 μm 以上15 μm 以下（典型的には5 μm 以上15 μm 以下）である。多孔質耐熱層の平均厚みを3 μm 以上とすることで、電池内の異物混入に起因する内部短絡をより一層抑制し得る。また、多孔質耐熱層の熱的安定性や機械的強度（形状安定性）を、一層高め得る。さらに、多孔質耐熱層の平均厚みを15 μm 以下とすることで、イオン透過性を確保し得、電池抵抗を低減し得る。したがって、本発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。

20

【0012】

ここで開示される好ましい一つの態様では、上記無機フィラーは、アルミナまたはアルミナ水和物を含む。これらのアルミニウム化合物は、モース硬度が比較的高いため、多孔質耐熱層の機械的強度を一層向上させることができる。加えて、アルミニウムは金属のなかでは比重が比較的小さいため、電池の軽量化を実現し得る。また、上記無機フィラーの平均粒径は1 μm 以下であることが好ましい。これにより、異物に加わり得る応力を好適に緩和することができ、本発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。

30

【0013】

ここで開示される好ましい一つの態様では、上記多孔質耐熱層は、上記セパレータの表面に形成されている。電池内（典型的には電極体内）に異物が含まれる場合、該異物によって電極体にズレや座屈等の不都合が生じることがあり得る。セパレータと多孔質耐熱層とを一体化させることで、異物に加わり得る応力を好適に緩和することができ、電極体の作製時或いは電池の使用時に生じ得る内部短絡や、電極体のズレ等の不具合を好適に抑制することができる。

【0014】

上述の通り、ここで開示される非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）は、電池性能を良好に保ちつつ、且つ異物混入時においても高い信頼性を発揮し得る。例えば、入出力密度が高く、耐久性にも優れる。したがって、かかる特徴を活かして、例えば車両の動力源（駆動電源）として好適に利用し得る。

40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】異物混入時の作用効果を示す模式図である。

【図2】一実施形態に係る非水電解質二次電池の外形を模式的に示す斜視図である。

【図3】図2のIII-III線断面図である。

【図4】図3の捲回電極体の構成を示す模式図である。

【図5】図4のV-V線断面図である。

【図6】セパレータの空孔率と異物の直径との関係を示すグラフである。

50

【図 7】空孔率の比 (B / A) と異物の直径との関係を示すグラフである。

【図 8】無機フィラーの平均粒径と短絡強度との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態を説明する。以下の図面においては、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明している。また、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

10

【0017】

特に限定することを意図したものではないが、以下では本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の概略構成として、扁平に捲回された電極体と非水電解質とを扁平な直方体形状（箱形状）の容器に収容した形態の非水電解質二次電池を例とし、本発明を詳細に説明する。

【0018】

本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の概略構成を図 2 ～ 図 5 に示す。図 2 は、非水電解質二次電池 100 の外形を模式的に示す斜視図である。図 3 は、図 2 に示した非水電解質二次電池 100 の III - III 線に沿う断面構造を示す模式図である。図 4 は、図 3 に示す捲回電極体 80 の構成を示す模式図である。図 5 は、図 4 に示した捲回電極体 80 の V - V 線に沿う断面構造を示す模式図である。

20

【0019】

図 2 および図 3 に示すように、本実施形態に係る非水電解質二次電池 100 は、捲回電極体 80 と、電池ケース（外容器）50 とを備えている。この電池ケース 50 は、上端が開放された扁平な直方体形状（角形）の電池ケース本体 52 と、その開口部を塞ぐ蓋体 54 とを備えている。電池ケース 50 の上面（すなわち蓋体 54）には、捲回電極体 80 の正極と電氣的に接続する外部接続用の正極端子 70、および該電極体 80 の負極と電氣的に接続する負極端子 72 が設けられている。また、蓋体 54 には、従来の非水電解質二次電池の電池ケースと同様に、電池ケース 50 内部で発生したガスをケース 50 の外部に排出するための安全弁 55 が備えられている。図 3 に示すように、電池ケース 50 の内部には、長尺シート状の正極（正極シート）10 と長尺シート状の負極（負極シート）20 が 2 枚の長尺シート状のセパレータ（セパレータシート）40 を介して扁平に捲回された形態の電極体（捲回電極体）80 が、図示しない非水電解質とともに収容されている。また、セパレータシート 40 の表面には、多孔質耐熱層 30 が設けられている。

30

【0020】

捲回電極体 80

図 4 および図 5 に示すように、本実施形態に係る捲回電極体 80 は、捲回電極体 80 を組み立てる前段階において扁平形状の長尺状のシート構造を有している。かかる捲回電極体 80 は、正極シート 10、セパレータシート 40、多孔質耐熱層 30、負極シート 20、多孔質耐熱層 30、セパレータシート 40 の順に重ね合わせて長尺方向に捲回し、更に側面方向から押しつぶして拉げさせることによって扁平形状に成形されている。ここで示すような扁平形状の捲回電極体 80 では、特にズレや座屈の発生を防止する必要がある。また、直線部分に比べコーナー部分で面圧が高くなりがちであるため、異物混入に起因する耐性を高め得る本発明の適用が好ましい。

40

【0021】

捲回電極体 80 の捲回軸方向の両端部では、正極シート 10 および負極シート 20 の電極活物質層非形成部の一部がそれぞれ捲回コア部分から外方にはみ出ている。かかる正極側はみ出し部分および負極側はみ出し部分には、正極集電板および負極集電板がそれぞれ付設され、正極端子 70（図 3）および負極端子 72（図 3）とそれぞれ電氣的に接続さ

50

れる。

【0022】

正極シート10

図4および図5に示すように、正極シート10は、長尺状の正極集電体12と、該集電体の片面または両面（ここでは両面）に長手方向に沿って形成された正極活物質層14であって少なくとも正極活物質を含む正極活物質層14とを備えている。

このような正極シート10は、正極活物質と必要に応じて用いられる材料とを適当な溶媒に分散させたペースト状またはスラリー状の組成物を、長尺状の正極集電体12に付与し、該組成物を乾燥させることにより好ましく作製することができる。正極集電体12には、導電性の良好な金属（例えばアルミニウム、ニッケル等）からなる導電性部材が好適に使用され得る。また、上記溶媒としては水性溶媒および有機溶媒のいずれも使用可能であり、例えばN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いることができる。

10

【0023】

正極活物質としては、非水電解質二次電池の正極活物質として使用し得ることが知られている各種の材料の1種または2種以上を、特に限定なく使用することができる。好適例として、層状系、スピネル系等のリチウム複合金属酸化物（ LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 等）が挙げられる。なかでも、構成元素としてLi、Ni、CoおよびMnを含む、層状構造（典型的には、六方晶系に属する層状岩塩型構造）のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）は、熱安定性に優れ、且つ他の化合物に比べて理論エネルギー密度が高いため好ましく用いることができる。

20

【0024】

ここで用いられる正極活物質層14には、上記正極活物質に加え、一般的な非水電解質二次電池において正極活物質層の構成成分として使用され得る1種または2種以上の材料を必要に応じて含有し得る。そのような材料の例として、導電材やバインダが挙げられる。導電材としては、例えば、種々のカーボンブラック（典型的にはアセチレンブラック、ケッチェンブラック）、コークス、活性炭、黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ等の炭素材料を好適に用いることができる。また、バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリエチレンオキサイド（PEO）等のポリマー材料を好適に用いることができる。

30

【0025】

正極活物質層14全体に占める正極活物質の割合は、凡そ60質量%以上（典型的には60質量%～99質量%）とすることが適当であり、通常は凡そ70質量%～95質量%であることが好ましい。導電材を使用する場合、正極活物質層14全体に占める導電材の割合は、例えば凡そ2質量%～20質量%とすることができ、通常は凡そ3質量%～10質量%とすることが好ましい。バインダを使用する場合、正極活物質層14全体に占めるバインダの割合は、例えば凡そ0.5質量%～10質量%とすることができ、通常は凡そ1質量%～5質量%とすることが好ましい。

【0026】

正極集電体12の単位面積当たり設けられる正極活物質層14の質量は、正極集電体12の片面当たり $5\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 40\text{mg}/\text{cm}^2$ （典型的には $10\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 20\text{mg}/\text{cm}^2$ ）程度とすることができる。なお、この実施形態のように正極集電体12の両面に正極活物質層14を有する構成では、正極集電体12の各々の面に設けられる正極活物質層14の質量を概ね同程度とすることが好ましい。また、正極活物質層14の密度は、例えば $1.5\text{g}/\text{cm}^3 \sim 4\text{g}/\text{cm}^3$ （典型的には $1.8\text{g}/\text{cm}^3 \sim 3\text{g}/\text{cm}^3$ ）程度とすることができる。また、正極活物質層14の片面当たりの厚みは、例えば $40\mu\text{m}$ 以上（典型的には $50\mu\text{m}$ 以上）であって、 $100\mu\text{m}$ 以下（典型的には $80\mu\text{m}$ 以下）とすることができる。また、正極活物質層14の空隙率（空孔率）は、典型的にはセパレータシート40の空孔率（70体積%～80体積%）よりも低く、例えば後述する多孔質耐熱層30の空孔率と同等であり得、具体的には、例えば5体積%～40体積%（

40

50

好ましくは20体積%～40体積%)とし得る。正極活物質層14の性状を上記範囲とすることで、所望の容量を維持しつつ、抵抗を低く抑えることができる。このため、非水電解質二次電池の出力特性とエネルギー密度とを高いレベルで両立させることができる。なお正極活物質層14の厚みや密度、空隙率は、例えば正極活物質スラリーの乾燥後、適当なプレス処理を施すことによって調整することができる。

【0027】

負極シート20

図4および図5に示すように、負極シート20は、長尺状の負極集電体22と、該集電体の片面または両面(ここでは両面)に長手方向に沿って形成された負極活物質層24であって少なくとも負極活物質を含む負極活物質層24とを備えている。

このような負極シート20は、負極活物質と必要に応じて用いられる材料とを適当な溶媒に分散させたペースト状またはスラリー状の組成物を長尺状の負極集電体22に付与し、該組成物を乾燥させて負極活物質層24を形成することにより好ましく作製することができる。負極集電体22には、導電性の良好な金属(例えば、銅、ニッケル等)からなる導電性材料が好適に使用され得る。上記溶媒としては、水性溶媒および有機溶媒のいずれも使用可能であり、例えば水を用いることができる。

【0028】

負極活物質としては、非水電解質二次電池の負極活物質として使用し得ることが知られている各種の材料の1種または2種以上を、特に限定なく使用することができる。好適例として、黒鉛(グラファイト)、難黒鉛化炭素(ハードカーボン)、易黒鉛化炭素(ソフトカーボン)、カーボンナノチューブ、これらを組み合わせた構造を有するもの等の少なくとも一部にグラファイト構造(層状構造)を含む炭素材料が挙げられる。なかでも、天然黒鉛(石墨)や人造黒鉛を好ましく用いることができる。

【0029】

ここで用いられる負極活物質層24には、上記負極活物質に加え、一般的な非水電解質二次電池において負極活物質層の構成成分として使用され得る1種または2種以上の材料を必要に応じて含有し得る。そのような材料の例として、バインダや各種添加剤が挙げられる。バインダとしては、例えば、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等のポリマー材料を好適に用いることができる。その他、増粘剤、分散剤、導電材等の各種添加剤を適宜使用することもでき、例えば増粘剤としてはカルボキシメチルセルロース(CMC)やメチルセルロース(MC)を好適に用いることができる。

【0030】

負極活物質層24全体に占める負極活物質の割合は、凡そ50質量%以上とすることが適当であり、通常は90質量%～99質量%(例えば95質量%～99質量%)とすることが好ましい。バインダを使用する場合には、負極活物質層24全体に占めるバインダの割合は例えば凡そ1質量%～10質量%とすることができ、通常は凡そ1質量%～5質量%とすることが好ましい。

【0031】

負極集電体22の単位面積あたりに設けられる負極活物質層24の質量は、負極集電体22の片面あたり $5\text{ mg/cm}^2 \sim 20\text{ mg/cm}^2$ (典型的には $7\text{ mg/cm}^2 \sim 15\text{ mg/cm}^2$)程度とすることができる。なお、この実施形態のように負極集電体22の両面に負極活物質層24を有する構成では、負極集電体22の各々の面に設けられる負極活物質層24の質量を概ね同程度とすることが好ましい。また、負極活物質層24の密度は、例えば $0.5\text{ g/cm}^3 \sim 2\text{ g/cm}^3$ (典型的には $1\text{ g/cm}^3 \sim 1.5\text{ g/cm}^3$)程度とすることができる。また、負極活物質層24の片面あたりの厚みは、例えば $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上(典型的には $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上)であって、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下(典型的には $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下)とすることができる。負極活物質層24の空隙率(空孔率)は、典型的にはセパレータの空隙率(70体積%～80体積%)よりも低く、例えば後述する多孔質耐熱層の空隙率と同等であり得、例えば5体積%～50体積%(好ましくは35体積%～50体積%

10

20

30

40

50

）程度とし得る。負極活物質層の性状を上記範囲とすることで、非水電解質との界面を好適に保ち、耐久性（サイクル特性）と出力特性とを高いレベルで両立させることができる。なお負極活物質層 2 4 の厚みや密度、空隙率は、上述した正極活物質層 1 4 と同様に、適当なプレス処理を施すこと等によって調整することができる。

【 0 0 3 2 】

セパレータシート 4 0

セパレータシート 4 0 を構成する材質としては、正極活物質層 1 4 と負極活物質層 2 4 とを絶縁するとともに非水電解質の保持機能やシャットダウン機能を有するものであればよい。好適例として、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエステル、セルロース、ポリアミド等の樹脂から成る多孔質樹脂シート（フィルム）が挙げられる。なかでも、ポリオレフィン系の多孔質樹脂シート（例えば PE や PP）は、シャットダウン温度が 8 0 ~ 1 4 0 （典型的には 1 1 0 ~ 1 4 0 、例えば 1 2 0 ~ 1 3 5）と、電池の耐熱温度（典型的には凡そ 2 0 0 以上）よりも十分に低いため、適切なタイミングでシャットダウン機能を発揮することができる。

【 0 0 3 3 】

多孔質樹脂シートとしては、例えば一軸延伸または二軸延伸されたものを好適に用いることができる。なかでも、長手方向に一軸延伸された多孔質樹脂シートは、適度な強度を備えつつ、幅方向の熱収縮が少ないためカール等の形状変化を生じ難い。このため、セパレータシート 4 0 としてかかるシートを用いることで、図 4 に示すような形態の捲回電極体 8 0 において、長手方向の熱収縮を好適に抑制することができる。なお、上記多孔質樹脂シートは、必要に応じて、各種可塑剤、酸化防止剤等の添加剤を含み得る。

【 0 0 3 4 】

ここで開示されるセパレータシート 4 0 の空孔率（多孔度）は、7 0 体積 % 以上 8 0 体積 % 以下である。セパレータの空孔率があまりに小さすぎると、例えば電極表面に異物（典型的には金属異物）が存在する場合に、該異物によってセパレータが破膜されて内部短絡を生じることがあり得る。セパレータシート 4 0 の空孔率を 7 0 体積 % 以上とすることで、例えば電池内（典型的には電極体内）に直径 ϕ 3 0 μ m ~ 5 0 μ m 程度の極めて小さな異物が存在する場合であっても、該セパレータが撓むことで異物に加わり得る応力を好適に緩和し得、セパレータの破膜を好適に抑制し得る。また、セパレータに保持可能な非水電解質の量が増加することで、電池性能（例えば、イオン透過性や入出力特性）が向上し得る。一方、セパレータの空孔率があまりに大きすぎると、機械的強度が不足したり、熱収縮が著しくなったりすることがあり得る。セパレータシート 4 0 の空孔率を 8 0 体積 % 以下とすることで、優れた機械的強度を保つことができ、また、正極と負極の絶縁性を好適に維持し得る。なお、セパレータシート 4 0 の空孔率は、例えば構成材料の種類や延伸時の強度等によって調整することができる。

【 0 0 3 5 】

セパレータシート 4 0 の厚みは特に限定されないが、通常、1 0 μ m 以上（典型的には 1 5 μ m 以上、例えば 1 7 μ m 以上）であって、4 0 μ m 以下（典型的には 3 0 μ m 以下、例えば 2 5 μ m 以下）であることが好ましい。セパレータシート 4 0 の厚みが上記範囲内にあることで、セパレータのイオン透過性がより良好となり、且つ、電池内に異物が混入した場合であっても内部短絡（セパレータの破膜）がより生じにくくなる。なお、セパレータの厚みは、上述したマイクロメータや厚み計等を用いた計測のほか、例えば一般的な走査型電子顕微鏡で観察した断面画像を解析することによっても求めることができる。

【 0 0 3 6 】

セパレータシート 4 0 の透気度（ガーレー値）は特に限定されないが、通常、5 0 秒 / 1 0 0 m L 以上（典型的には 1 0 0 秒 / 1 0 0 m L 以上、例えば 2 0 0 秒 / 1 0 0 m L 以上）であって、1 0 0 0 秒 / 1 0 0 m L 以下（典型的には 6 0 0 秒 / 1 0 0 m L 以下）であることが好ましい。かかる透気度は、平均空孔径を擬似的に規定するものであり、透気度が小さすぎると、イオン透過性が低下して入出力特性が低下傾向となることがあり得る。また、透気度が大きすぎると、例えば後述する多孔質耐熱層をセパレータ上に形成する

場合に、該多孔質耐熱層に含まれる無機フィラーがセパレータの空孔に入り込みすぎて、イオン透過性や入出力特性が低下傾向となることがあり得る。なお、ここで「透気度」とは、透気抵抗度（ガーレー）のことをいい、JIS P 8117（2009）に規定された方法で測定することができる。

【0037】

セパレータシート40は、例えば図5に示すような単層構造であってもよく、或いは材質や性状（厚みや空孔率等）の異なる2種以上の多孔質樹脂シートが積層された構造であってもよい。多層構造のものとしては、例えば、ポリエチレン（PE）層の両面にポリプロピレン（PP）層が積層された三層構造のセパレータシートを好適に採用し得る。また、空孔率の異なる2種以上の多孔質樹脂シートが積層された構造とする場合は、上記空孔率の好適な範囲内において、例えば多孔質耐熱層30に近い側の空孔率がより小さくなるよう積層し得る。かかる態様によれば、本発明の効果をより一層高いレベルで発揮することができる。また、捲回電極体80に備えられた2枚のセパレータシート40には、それぞれ材質や性状の異なるものを採用することもできる。

10

【0038】

多孔質耐熱層30

ここで開示される非水電解質二次電池は、正極とセパレータとの間、および／または、負極とセパレータとの間に、無機フィラーを含む多孔質耐熱層を備える。多孔質耐熱層30は、例えば内部短絡等によって電池内が高温（例えば150以上、典型的には200以上）になった場合でも軟化や溶融をせず、形状を保持し得る性質（若干の変形は許容され得る）を有するものであり得る。ここで示す実施形態では、負極シート20とセパレータシート40との間（換言すれば、負極シート20の負極活物質層24と対向する位置）に多孔質耐熱層30が備えられている。例えば、電池の製造にあたっては、外部（例えば製造装置の構成部材）から銅や鉄等の金属異物が混入することがあり得る。混入した金属異物は、電池の充電によって溶解電位を上回るとイオン化され（例えば Cu^{2+} 、 Fe^{2+} となって）、非水電解質中に溶出する。この金属イオンが負極で還元され負極上に局所的に析出すると、図1に示すように、セパレータを貫通して内部短絡を生じる虞がある。図5に示す実施形態によれば、このように負極20の表面（負極活物質層14の表面）に金属異物1が析出した場合であっても、該金属異物に加わり得る応力を好適に分散・緩和し得るため、内部短絡の発生を好適に抑制することができる。

20

30

【0039】

多孔質耐熱層30は、典型的には、セパレータシート40、正極シート10、または負極シート20の表面に形成されている。ここで示す実施形態では、セパレータシート40の片側の表面に多孔質耐熱層30が形成されている。セパレータシートと多孔質耐熱層とを一体化させることで、例えば電池内（典型的には電極体内）に異物が含まれる場合であっても、該異物に加わり得る応力を好適に緩和することができ、電極体の作製時或いは電池の使用時に生じ得る内部短絡や、電極体のズレや座屈等の不具合を好適に抑制することができる。

40

このような多孔質耐熱層30は、耐熱性や耐久性に優れた無機フィラーを含んでおり、例えば無機フィラーと必要に応じて用いられる材料とを適当な溶媒に分散させたペースト状またはスラリー状の組成物を、セパレータシート40の表面にそれぞれ付与し、該組成物を乾燥させることにより作製することができる。上記溶媒としては、水性溶媒および有機溶媒のいずれも使用可能であり、例えば水を用いることができる。

【0040】

多孔質耐熱層30の空孔率は特に限定されないが、例えば20体積%以上50体積%以下であり得る。多孔質耐熱層の空孔率が大きすぎると、機械的強度が不足することがあり得る。また、空孔率が小さすぎると、イオン透過性が低下して抵抗が増大したり、入出力特性が低下したりすることがあり得る。上記範囲とすることで、後述する空孔率の比（B/A）を好適に実現することができる。なお、多孔質耐熱層30の空孔率は、例えば構成材料やその配合比率、塗付方法、乾燥方法等によって調整することができる。

50

【0041】

ここで開示される技術では、上記セパレータの空孔率Aに対する上記多孔質耐熱層の空孔率Bの比(B/A)が、0.3以上0.6以下(好ましくは0.3以上0.4以下)である。上記範囲を満たす場合、セパレータとそれに接する多孔質耐熱層とが相俟って、電池内の異物に対して緩衝材のように働き得る。すなわち、空孔率の高いセパレータシート40と、該セパレータシートに比べて空孔率の低い多孔質耐熱層30とが相俟って、電池内の異物に加わり得る応力を段階的に分散・緩和し得、該異物がセパレータシート40を貫通することを好適に抑制し得る。

【0042】

多孔質耐熱層30の厚みは特に限定されないが、通常、 $1\mu\text{m}$ 以上であって、例えば $2\mu\text{m}$ 以上(典型的には $3\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上)であることが好ましい。多孔質耐熱層30の厚みを $1\mu\text{m}$ 以上とすることで、好適に内部短絡を防止し得、高い短絡防止効果を発揮し得る。また、多孔質耐熱層30の厚みを $2\mu\text{m}$ 以上とすることで、セパレータがシャットダウン(溶融)したときに、その溶融物が電極内の空隙に浸入することを好適に抑制することができる。上限値は特に限定されないが、通常、 $20\mu\text{m}$ 以下であって、例えば $15\mu\text{m}$ 以下(典型的には $10\mu\text{m}$ 以下)であることがより好ましい。上記範囲を満たす場合、優れた電池性能と信頼性(電池内に含まれ得る異物への耐性)とを、より高いレベルで両立し得、本発明の効果をより一層高いレベルで発揮することができる。

【0043】

ここで開示される多孔質耐熱層30は、少なくとも無機化合物の粒子(無機フィラー)を含んでいる。無機フィラーとしては、特に限定されないが、例えばアルミナ(酸化アルミニウム: Al_2O_3)、アルミナ水和物(例えばベーマイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$))等のアルミニウム化合物; マグネシア(酸化マグネシウム: MgO)、シリカ(酸化ケイ素: SiO_2)、チタニア(酸化チタン: TiO_2)、ジルコニア(二酸化ジルコニウム: ZrO_2)、チタン酸バリウム(BaTiO_3)等の無機酸化物; シリコンナイトライド(窒化ケイ素: Si_3N_4)、アルミナイトライド(窒化アルミニウム: AlN)等の無機窒化物; シリコンカーバイド(炭化ケイ素: SiC)等の無機炭化物; 炭素(C)、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)等の元素系材料等のうち、1種または2種以上を用いることができる。なかでも、アルミニウム化合物、マグネシア、シリカ、チタニア、ジルコニアを好ましく用いることができ、アルミナ、ベーマイト、マグネシアを特に好ましく採用し得る。上記化合物は融点が高く、耐熱性に優れる。またモース硬度が比較的高く、耐久性(機械的強度)にも優れる。さらに比較的安価なため、原料コストを抑えることができる。

【0044】

無機フィラーの形態は特に限定されず、例えば粒子状、繊維状、板状(フレーク状)等であり得る。また、無機フィラーの平均粒径は特に限定されないが、分散性等を考慮して典型的には $5\mu\text{m}$ 以下であり、例えば $2\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。無機フィラーの平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以下とすることで、本願発明の効果をより高いレベルで発揮し得る。平均粒径の下限値も特に限定されないが、取扱性等を考慮して、通常 $0.01\mu\text{m}$ 以上であり、典型的には $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、例えば $0.2\mu\text{m}$ 以上であり得る。あるいは、平均粒径が $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 程度のフレーク状の無機フィラーを用いてもよい。なお、ここで「平均粒径」とは、一般的なレーザー回折・光散乱法に基づく粒度分布測定により測定した体積基準の粒度分布において、微粒子側からの累積50体積%に相当する粒径(D_{50} 粒径、メジアン径ともいう。)をいう。無機フィラーの粒径は、例えば粉碎や篩分け等の手法により調整することができる。

【0045】

無機フィラーの比表面積は特に限定されないが、凡そ $1\text{m}^2/\text{g} \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ (例えば $1.5\text{m}^2/\text{g} \sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 、典型的には $5\text{m}^2/\text{g} \sim 20\text{m}^2/\text{g}$)が好ましい。なお、ここで「比表面積」とは、BET比表面積を採用するものとする。

【0046】

多孔質耐熱層 30 は、上述した無機フィラーに加え、一般的な非水電解質二次電池において多孔質耐熱層の構成成分として使用され得る 1 種または 2 種以上の材料を必要に応じて含有し得る。そのような材料の例として、バインダや各種添加剤が挙げられる。バインダとしては、上述した正極活物質層或いは負極活物質層の形成用組成物に含まれ得るもののほか、例えば、アクリロニトリル - ブタジエン共重合体ゴム (NBR)、アクリロニトリル - イソプレン共重合体ゴム (NIR)、アクリロニトリル - ブタジエン - イソプレン共重合体ゴム (NBIR) 等の共重合成分としてアクリロニトリルを含むゴム類；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを主な共重合成分とするアクリル系ポリマー；ポリエチレン (PE) 等のポリオレフィン系ポリマー；ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のフッ素系ポリマー；カルボキシメチルセルロース (CMC)、メチルセルロース (MC) 等のセルロース系ポリマー；等から 1 種または 2 種以上を適宜選択し使用することができる。なかでも、アクリル樹脂をベースとするアクリル系ポリマーは、強い結着力を有するとともに電気化学的にも安定であり、好ましい。その他、増粘剤、分散剤等の各種添加剤を適宜使用することもできる。

10

【0047】

多孔質耐熱層 30 全体に含まれる無機フィラー割合は、凡そ 50 質量%以上とすることが適当であり、通常は 85 質量% ~ 99.8 質量% (例えば 90 質量% ~ 99 質量%) とすることが好ましい。バインダを使用する場合には、多孔質耐熱層 30 全体に占めるバインダの割合は例えば凡そ 1 質量% ~ 10 質量% とすることができ、通常は凡そ 1 質量% ~ 5 質量% とすることが好ましい。

20

【0048】

なお、図 5 に示すセパレータシート 40 では、負極シート 20 に対向する側の面に多孔質耐熱層 30 が形成されているが、かかる態様に限定されず、正極シート 10 に対向する側の面に多孔質耐熱層 30 を形成することもできる。かかる態様によれば、例えば電池の製造にあたって外部から混入した金属異物が電池の充電によってイオン化され、正極 10 (具体的には正極活物質層 14) の表面に局所的に析出した場合であっても、該金属異物に起因する内部短絡の発生を好適に抑制することができる。

また、多孔質耐熱層 30 はセパレータシート 40 の一方の面のみならず、両面に形成することもできる。かかる場合、正極シート 10 に対向する側の面と、負極シート 20 に対向する側の面とで、多孔質耐熱層 30 の性状は同じであってもよく、例えば含まれる無機フィラーの種類や割合、空孔率等が異なってもよい。

30

【0049】

電池ケース 50

電池ケース 50 の材質としては、例えば、アルミニウム、スチール等の金属材料；ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂材料；が挙げられる。なかでも、放熱性向上やエネルギー密度を高める目的から、比較的軽量の金属 (例えばアルミニウムやアルミニウム合金) を好ましく採用し得る。また、該ケースの形状 (容器の外形) は、例えば円形 (円筒形、コイン形、ボタン形)、六面体形 (直方体形、立方体形)、袋体形、およびそれらを加工し変形させた形状等であり得る。

【0050】

非水電解質

非水電解質としては、非水溶媒中に支持塩 (例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩等。リチウムイオン二次電池ではリチウム塩。) を溶解または分散させたものを好ましく採用し得る。或いは、液状の非水電解質にポリマーが添加され固体状 (典型的には、いわゆるゲル状) となったものでもよい。支持塩としては、一般的な非水電解質二次電池と同様のものを適宜選択して採用し得、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 等のリチウム塩を用いることができる。このような支持塩は、1 種を単独で、または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。特に好ましい支持塩として LiPF_6 が挙げられる。また、非水電解質は上記支持塩の濃度が $0.7 \text{ mol/L} \sim 1.3 \text{ mol/L}$ の範囲内となるように

40

50

調製することが好ましい。

【0051】

上記非水溶媒としては、一般的な非水電解質二次電池において非水電解液として用いられる各種のカーボネート類、エーテル類、エステル類、ニトリル類、スルホン類、ラク톤類等の有機溶媒を、特に限定なく用いることができる。具体例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等が例示される。このような非水溶媒は、1種を単独で、あるいは2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。さらに、非水電解質中には本発明の目的を大きく損なわない限度で、各種添加剤を適宜添加することもできる。上記添加剤は、例えば、電池の出力性能の向上、保存性の向上（保存中における容量低下の抑制等）、サイクル特性の向上、初期充放電効率の向上等の1または2以上の目的で使用され得る。好ましい添加剤の例として、フルオロリン酸塩（典型的にはジフルオロリン酸塩、例えばジフルオロリン酸リチウム）、リチウムビスオキサレートボレート（LiBOB）、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0052】

ここで開示される非水電解質二次電池は各種用途に利用可能であるが、高い電池性能と信頼性（電池内異物に対する耐性）とを両立していることを特徴とする。従って、高いエネルギー密度や入出力密度が要求される用途や、高い信頼性を要求される用途で好ましく用いることができる。かかる用途としては、例えば車両に搭載されるモーター用の動力源（駆動用電源）が挙げられる。車両の種類は特に限定されないが、例えばプラグインハイブリッド自動車（PHV）、ハイブリッド自動車（HV）、電気自動車（EV）、電気トラック、原動機付自転車、電動アシスト自転車、電動車いす、電気鉄道等が挙げられる。なお、かかる非水電解質二次電池は、それらの複数個を直列および／または並列に接続してなる組電池の形態で使用されてもよい。

【0053】

以下、具体的な実施例として、ここで開示される構成によって電池の信頼性（異物混入に対する耐性）に相違があるか否かを検討した。なお、本発明をかかる具体例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0054】

Ⅰ．セパレータの空孔率に係る検討（例1～例9）

<正極の作製>

正極活物質としての $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2$ 粉末（LNCM）と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）と、導電材としてのアセチレンブラック（AB）とを、これらの材料の質量比が $\text{LNCM}:\text{PVdF}:\text{AB}=94:3:3$ となり、且つ固形分濃度が約60質量%となるようにN-メチルピロリドン（NMP）と混合して、正極活物質層形成用のスラリー状組成物（正極活物質スラリー）を調製した。このスラリーを、厚み凡そ $15\mu\text{m}$ の長尺状アルミニウム箔（正極集電体）の片面に、目付量が $10\text{mg}/\text{cm}^2$ （固形分基準）となるようにローコート法で帯状に塗布して乾燥（乾燥温度 120°C 、1分間）することにより、厚み凡そ $65\mu\text{m}$ の正極活物質層を形成した。これをロールプレス機で圧延することにより、正極シート（総厚み $80\mu\text{m}$ ）を得た。

【0055】

<負極の作製>

負極活物質としての天然黒鉛粉末（C）と、バインダとしてのスチレンブタジエンゴム（SBR）と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（CMC）とを、これらの材料の質量比が $\text{C}:\text{SBR}:\text{CMC}=98:1:1$ となり、且つ固形分濃度が約45質量%となるようにイオン交換水と混合して、負極活物質層形成用のスラリー状組成物（負極活物質スラリー）を調製した。このスラリーを、厚み凡そ $10\mu\text{m}$ の長尺状銅箔（負極集電体）の片面に、目付量が $7\text{mg}/\text{cm}^2$ （固形分基準）となるようにローコート法で帯

状に塗布して乾燥（乾燥温度 120、1 分間）することにより、厚み凡そ 80 μm の負極活物質層を形成した。これをロールプレス機で圧延することにより負極シート（総厚み 90 μm ）を得た。

【0056】

< 電極体の作製 >

上記得られた正極シートと負極シートの未塗工部には、それぞれ集電体と同種の金属からなるシール付きリード（端子）を取り付けた。そして、正極シートと負極シートとをセパレータシートを介して対面に配置し、電極体を作製した。セパレータとしては、ポリエチレン（PE）製の単層構造であって、表 1 の例 1～例 9 に示す性状（厚み、空孔率）を有する多孔質シートを用いた。これらの多孔質シートは、それぞれ厚みが凡そ 25 μm であり、シャットダウン温度（PE の軟化点）が 128 である。この電極体を、それぞれラミネートフィルム（電池ケース）内に収容し、開口部から非水電解質（ここでは非水電解液）を注入した。非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とを EC : DMC : EMC = 3 : 3 : 4 の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としての LiPF₆ を 1 mol/L の濃度で溶解させた非水電解液を用いた。その後、真空引きをしながらラミネートフィルムとリードのシール部位とを熱溶着し、開口部を気密に封口することで、例 1～例 9 に係る非水電解質二次電池を構築した。例 1～例 9 に係る非水電解質二次電池は、セパレータの空孔率のみが相互に異なっている。

【0057】

【表 1】

表 1

	セパレータ		異物の 直径 Φ (μm)
	厚み (μm)	空孔率 A (体積%)	
例 1	25	50	125
例 2		55	115
例 3		60	100
例 4		65	95
例 5		70	65
例 6		75	60
例 7		80	60
例 8		85	75
例 9		90	85

【0058】

< 異物短絡試験 >

上記作製した例 1～例 9 に係る電池について、異物短絡試験を実施した。具体的には、まず、構築した非水電解質二次電池を SUS（Steel Use Stainless）製の拘束板とクリップを用いて挟み込み、該電池に凡そ 0.1 MPa の圧力（荷重）を負荷した。次に、1/5C の充電レートで 4.2 V まで充電を行い、さらに定電圧で初期の電流値の 1/10 の充電レートまで充電を行った。次に、充電後の電池をドライ雰囲気中で解体し、電池ケースから電極体を取り出した。該電極体内であって負極の表面に、金属異物として鉄の小片を挿入した、かかる電極体を用いて上記と同様に非水電解質二次電池を構築した。そして、再び拘束板とクリップを用いて挟み込んで圧力を負荷した後、電池電圧を測定し、電池電圧が 1 V 以上低下していた場合（すなわち、3.2 V 以下となっていた場合）に内部短絡が生じたものとして試験を終了した。なお、電極体内に挿入した金属異物（鉄）は、はじめに直径 Φ が 140 μm 、厚みが 10 μm の大きさとした。そして、内部短絡が認められなかった場合には順次異物の直径 Φ を小さくしていき、内部短絡が生じるまで試験を繰

り返した。内部短絡を生じた際の異物の直径 ϕ を、表 1 の「異物の直径 ϕ 」の欄、および図 6 に示す。

【 0 0 5 9 】

表 1 および図 6 に示すように、セパレータの空孔率を 7 0 体積 % ~ 8 0 体積 % とすることで、例えば直径 ϕ が 7 0 μm 以下の微小な（あるいは鋭利な先端の）異物が電池内（典型的には電極活物質層の表面）に含まれる場合であっても、該異物に対して働く応力を好適に分散・緩和し得ることが分かった。このことから、セパレータの空孔率を 7 0 体積 % ~ 8 0 体積 % とすることで、信頼性（異物の混入に対する耐性）の高い電池を実現し得ることが示された。

【 0 0 6 0 】

II . 空孔率 B の比 (B / A) に係る検討 (例 1 0 ~ 例 1 9)

< 多孔質耐熱層付きセパレータの作製 >

先ず、多孔質耐熱層を形成するための耐熱層形成用スラリーを調製した。具体的には、無機フィラーとしてのアルミナ（平均粒径：1 μm 、BET 比表面積：18 m^2 / g ）と、バインダとしてのスチレンブタジエンゴム（SBR）と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（CMC）とを、これら材料の質量比が、アルミナ：SBR：CMC = 97：2：1 となるようにイオン交換水と混合して、耐熱層形成用のスラリー状組成物（耐熱層形成用スラリー）を調製した。かかるスラリーの調製には、超音波分散機（M テクニク社製、クレアミックス）を用い、予備分散として 15000 rpm で 5 分間、本分散として 20000 rpm で 15 分間の条件で混合、混練を行った。

【 0 0 6 1 】

次に、例 5 に係るセパレータシート（すなわち平均厚みが 25 μm で、空孔率が 7 0 体積 % のセパレータシート）の片面に、一般的なグラビア塗工法によって上記調製した耐熱層形成用スラリーを塗布した。塗布には、線数：100 本 / inch、インキ保有量：19.5 ml / cm^2 のグラビアロールを用い、塗布条件は、塗工速度を 3 $\text{m} / \text{分}$ 、グラビアロール速度を 3.8 $\text{m} / \text{分}$ 、グラビア速度 / 塗工速度比を 1.27 とした。塗布後のセパレータを乾燥（乾燥温度 120、1 分間）し、セパレータシートの片面に平均厚みが凡そ 5 μm であって、空孔率が 7 体積 % の多孔質耐熱層を形成し、セパレータシート（例 1 0）を作製した。同様に、スラリーの粘度と塗布量を調整して、表 2 の例 1 1 ~ 例 1 9 に示す空孔率の多孔質耐熱層を備えたセパレータシート（例 1 1 ~ 例 1 9）を作製した。

【 0 0 6 2 】

< 電極体の作製 >

セパレータを、多孔質耐熱層と負極活物質層とが対向するように（すなわち負極、多孔質耐熱層、セパレータ、正極の順になるように）配置したこと以外は、上記例 1 ~ 例 9 と同様に非水電解質二次電池（例 1 0 ~ 例 1 9）を作製し、異物短絡試験を実施した。内部短絡を生じた際の異物の直径 ϕ を、表 2 の「異物の直径 ϕ 」の欄、および図 7 に示す。

【 0 0 6 3 】

10

20

30

【表 2】

表 2

	セパレータ		多孔質耐熱層			B/A	異物の 直径Φ (μm)
	厚み (μm)	空孔率 A (体積%)	厚み (μm)	空孔率 B (体積%)	フィラーの 粒径 (μm)		
例 10	25	70	5	7	1.0	0.1	78
例 11				14		0.2	65
例 12				21		0.3	31
例 13				28		0.4	30
例 14				31.5		0.45	32
例 15				35		0.5	32
例 16				38.5		0.55	33
例 17				42		0.6	33
例 18				45.5		0.65	50
例 19				49		0.7	60

10

【0064】

表 2 および図 7 に示すように、B/A を 0.3 ~ 0.6 (特に好ましくは 0.3 ~ 0.4) とすることで、例えば直径 Φ が 50 μm 以下 (例えば 30 μm ~ 50 μm 程度) の微小な金属異物が電池内 (典型的には電極活物質層の表面) に含まれる場合であっても、該異物に対して働く応力を好適に分散・緩和し得ることが分かった。このことから、セパレータの空孔率 A と多孔質耐熱層の空孔率 B との比 (B/A) を 0.3 ~ 0.6 とすることで、信頼性 (異物の混入に対する耐性) の高い電池を実現し得ることが示された。

20

【0065】

III. 無機フィラーの平均粒径に係る検討 (例 20 ~ 例 27)

上記 II. において、多孔質耐熱層付きセパレータの作製時に表 3 に示す平均粒径の無機フィラーを用いたこと、および電極体内であって負極の表面に予め金属異物 (ここでは直径 Φ 100 μm、厚みが 10 μm の鉄の小片) を配置したこと以外は、例 10 ~ 例 19 と同様に非水電解質二次電池 (例 21, 例 23, 例 25, 例 27) を作製した。また、例 21, 例 23, 例 25, 例 27 に対応する非水電解質二次電池であって、多孔質耐熱層を備えていない非水電解質二次電池 (例 20, 例 22, 例 24, 例 26) を、上記 I. に準じて作製した。そして、例 20 ~ 例 27 に係る非水電解質二次電池について異物短絡試験を実施し、その結果を比較した。具体的には、構築した電池の正負極端子に電圧計を接続した後、該電池を 2 枚の拘束板で挟みこみ、プレス機を用いて徐々に高い圧力 (荷重) を負荷していった。そして、負荷した荷重と正負極間の電圧の変化を記録し、正負極が導通した時の荷重を「短絡強度」として求めた。結果を図 8 に示す。なお、図 8 中の「HRL 無」は、電池内に多孔質耐熱層を備えていないことを、「HRL 有」は、電池内 (ここではセパレータ上) に多孔質耐熱層を備えていることを、それぞれ示している。また、多孔質耐熱層中の無機フィラーの平均粒子径を「粒子径」として示している。

30

40

【0066】

【表 3】

表 3

	セパレータ		多孔質耐熱層			B/A
	厚み (μm)	空孔率 A (体積%)	厚み (μm)	空孔率 B (体積%)	フィラーの 粒径 (μm)	
例 21	25	75	5	35	0.5	0.47
例 23	25	75	5	35	1.0	0.47
例 25	25	75	5	35	1.5	0.47
例 27	25	75	5	35	2.0	0.47

10

【0067】

図 8 に示すように、無機フィラーの平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以下（特に好ましくは $0.2\mu\text{m}$ ~ $0.7\mu\text{m}$ ）とすることで、電池内に混入した異物に働く応力をより分散・緩和し得、内部短絡の発生をより一層好適に抑制し得ることが分かった。このことから、多孔質耐熱層に含まれる無機フィラーの平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以下とすることで、本発明の効果を高いレベルで発揮し得、より短絡強度が高く信頼性（異物の混入に対する耐性）に優れた電池を実現し得ることが示された。

20

【0068】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【符号の説明】

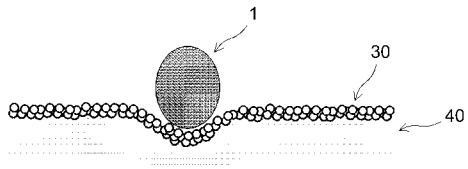
【0069】

- 1 異物
- 10 正極シート
- 12 正極集電体
- 14 正極活物質層
- 20 負極シート
- 22 負極集電体
- 24 負極活物質層
- 30 多孔質耐熱層（HRL）
- 40 セパレータシート
- 50 電池ケース
- 52 ケース本体
- 54 蓋体
- 55 安全弁
- 70 正極端子
- 72 負極端子
- 80 捲回電極体
- 100 非水電解質二次電池

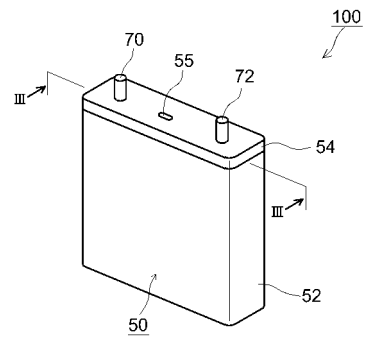
30

40

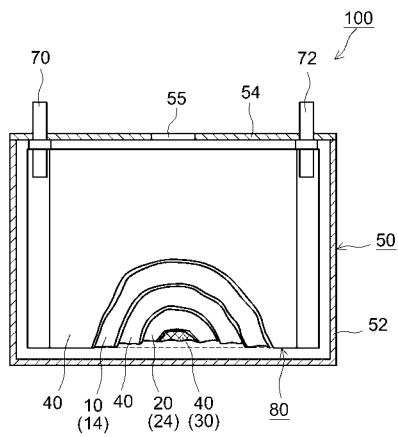
【図 1】



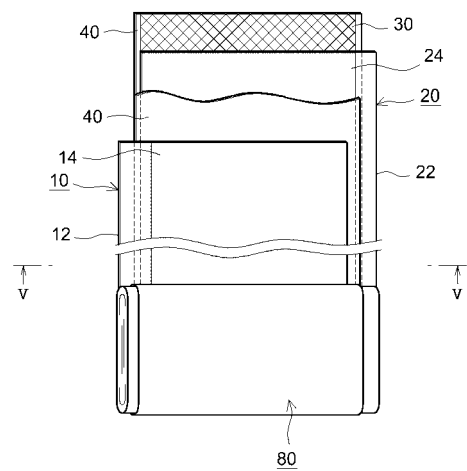
【図 2】



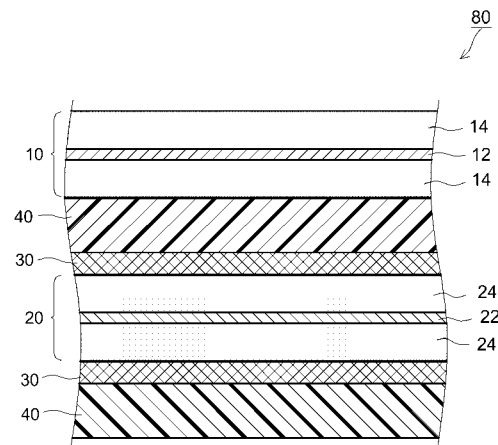
【図 3】



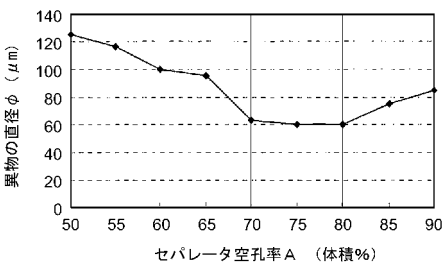
【図 4】



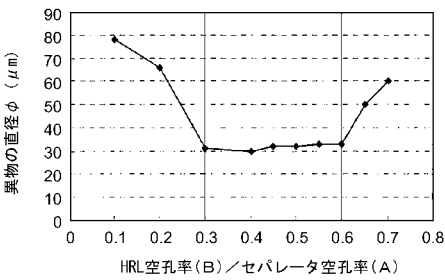
【図 5】



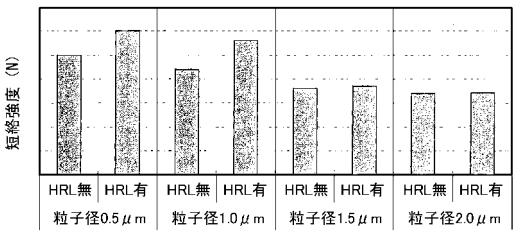
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL07 AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ07 CJ08
CJ22 DJ04 EJ05 EJ12 HJ02 HJ04 HJ05 HJ09 HJ12