

(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2005-285385

(P2005-285385A)

(43) 公開日 平成17年10月13日(2005. 10. 13)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 2/16

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

F I

H01M 2/16

H01M 2/16

H01M 4/02

H01M 4/02

H01M 4/58

テーマコード (参考)

5H021

5H029

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-93987 (P2004-93987)

(22) 出願日 平成16年3月29日 (2004. 3. 29)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 100126963

弁理士 来代 哲男

(74) 代理人 100131864

弁理士 田村 正憲

(72) 発明者 井町 直希

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 吉村 精司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H021 CC04 EE02 EE04 EE07 HH02

HH03 HH06 HH10

最終頁に続く

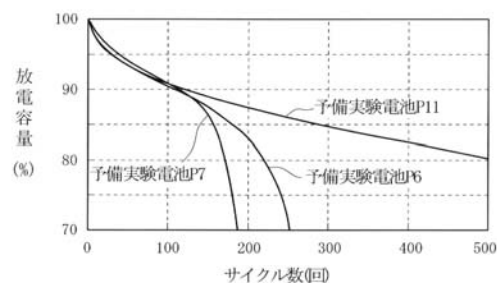
(54) 【発明の名称】 セパレータ及びこのセパレータを用いた非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 絶縁機能、電解質保持機能、及びシャットダウン機能を満たしつつ、薄型化を図ることができるセパレータ及びこのセパレータを用いた非水電解質電池の提供を目的としている。

【解決手段】 正極と負極との間に介装された状態で非水電解質が含浸されたセパレータにおいて、上記セパレータは微多孔膜が複数積層された構造を成し、且つ、少なくとも1つの微多孔膜がポリオレフィン系の材料から成る強化膜を構成すると共に、残余の微多孔膜のうち少なくとも1つの微多孔膜が融点200以上の材料から成る耐熱膜を構成し、しかも、上記セパレータの厚み(μm)とセパレータの気孔率(%)とを乗じた値が792 μm・%以上となるように規制されることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負極との間に介装された状態で非水電解質が含浸されたセパレータにおいて、
上記セパレータは微多孔膜が複数積層された構造を成し、且つ、少なくとも 1 つの微多孔膜がポリオレフィン系の材料から成る強化膜を構成すると共に、残余の微多孔膜のうち少なくとも 1 つの微多孔膜が融点 200 以上の材料から成る耐熱膜を構成し、しかも、上記セパレータの厚み (μm) とセパレータの気孔率 (%) とを乗じた値が $792\mu\text{m} \cdot \%$ 以上となるように規制されることを特徴とするセパレータ。

【請求項 2】

前記耐熱膜の厚みが $3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満に規制される、請求項 1 記載のセパレータ 10。

【請求項 3】

厚みが $12\mu\text{m}$ 以上に規制される、請求項 1 又は 2 記載のセパレータ。

【請求項 4】

厚みが $18\mu\text{m}$ 以下に規制される、請求項 3 記載のセパレータ。

【請求項 5】

前記耐熱膜の材質がポリアミド又はポリイミドである、請求項 1 ~ 4 記載のセパレータ。

【請求項 6】

前記ポリアミドがパラ配向性芳香族ポリアミドである、請求項 5 記載のセパレータ。 20

【請求項 7】

前記強化膜の材質がポリエチレンである、請求項 1 ~ 6 記載のセパレータ。

【請求項 8】

3 層構造を成し、且つ、2 枚の前記強化膜間に 1 枚の前記耐熱膜が配置される、請求項 1 ~ 7 記載のセパレータ。

【請求項 9】

正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、これら両極間に介装されたセパレータとを備えた非水電解質電池において、

上記セパレータは、微多孔膜が複数積層された構造を成し、且つ、少なくとも 1 つの微多孔膜がポリオレフィン系の材料から成る強化膜を構成すると共に、残余の微多孔膜のうち 30
少なくとも 1 つの微多孔膜が融点 200 以上の材料から成る耐熱膜を構成し、しかも、上記セパレータの厚み (μm) とセパレータの気孔率 (%) とを乗じた値が $792\mu\text{m} \cdot \%$ 以上に規制されることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 10】

前記耐熱膜の厚みが $3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満に規制される、請求項 9 記載の非水電解質電池。

【請求項 11】

前記セパレータの厚みが $12\mu\text{m}$ 以上に規制される、請求項 9 又は 10 記載の非水電解質電池。

【請求項 12】

前記セパレータの厚みが $18\mu\text{m}$ 以下に規制される、請求項 11 記載の非水電解質電池 40。

【請求項 13】

前記耐熱膜の材質がポリアミド又はポリイミドである、請求項 9 ~ 12 記載の非水電解質電池。

【請求項 14】

前記ポリアミドがパラ配向性芳香族ポリアミドである、請求項 13 記載の非水電解質電池。

【請求項 15】

前記強化膜の材質がポリエチレンである、請求項 9 ~ 14 記載の非水電解質電池。 50

【請求項 16】

前記セパレータが 3 層構造を成し、且つ、2 枚の前記強化膜間に 1 枚の前記耐熱膜が配置される、請求項 9 ~ 15 記載の非水電解質電池。

【請求項 17】

前記正極活物質がコバルト酸リチウム又はリチウムニッケル複合酸化物を含み、前記負極活物質が炭素材料を含む、請求項 9 ~ 16 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池或いはポリマー電池等の非水電解質電池の改良に関し、特に耐熱性に優れ、高エネルギー密度電池に於いても優れたサイクル性能を引き出すことができるセパレータに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての電池にはさらなる高容量化が要求されている。充放電に伴い、リチウムイオンが正、負極間を移動することにより充放電を行う非水電解質電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

【0003】

ここで、上記移動情報端末の多機能化による消費電力の増加に伴って、さらに高いエネルギー密度の非水電解質電池が要望されるようになってきているが、電池構成要素のうち発電要素の材料（正負両極の活物質材料）自体が本来有するエネルギーはほぼ限界領域にまで達している。したがって、新規な発電要素の開発が望まれるところであるが、例えば、正極活物質としては、現状用いられているコバルト酸リチウムに代わる高エネルギー新材料の開発が遅れているため、このような点から現状を打破するのは困難である。この結果、電池の高容量化を達成するには、電池構成要素を薄型軽量化若しくは高充填化することが必須となり、とりわけ発電に直接関与しない、電池缶、セパレータ、集電体（正極：Al箔，負極：Cu箔）の薄型化の要求は大きい。但し、発電に直接関与しない部材といっても、直接的／間接的に電池特性に与える影響は大きく、電池特性とのバランスを考慮しつつ薄型化を進めなければならない。

【0004】

次に、発電に直接関与しない電池構成要素のうち、薄型軽量化が困難なセパレータの動向について考えてみる。

まず、セパレータに必要とされる機能としては、セパレータを含む発電要素の巻回時にテンションが加わってもセパレータが破断するのを防止すると共に、ある程度電池が加熱されてもセパレータが収縮するのを抑制して正負極を確実に絶縁する絶縁機能、非水電解質を保持する電解質保持機能、及び 120 ~ 140 程度で微多孔を閉塞して電流遮断するシャットダウン機能（ヒューズとしての機能）等が必要とされる。このことから、オレフィン系材料（シャットダウン機能を考慮して、通常、低融点ポリエチレンが用いられる）を主体として開発が進んできた。

【0005】

このオレフィン系材料から成るセパレータを薄型化すること自体は容易であるが、単に薄型化しただけでは、熱収縮を始めとする耐久性の低下や、テンションが加わった場合のセパレータの破断により絶縁機能が不十分となったり、シャットダウン機能を害したりすることとなる一方、強度を重視するあまりセパレータの気孔率を低下させると、電解質保持機能が不十分となってサイクル特性を始めとする電池特性が低下する等の問題があった。

そこで、繊維等から成る多孔質の基材と、この基材を被服等する多孔質のパラアミドポ

10

20

30

40

50

リマーとを含むようなセパレータが提案されている（下記特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開平 1 0 - 3 2 4 7 5 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、上記従来の発明では、基材に繊維及び／又はパルプを用いているため、このままではシャットダウン機能を付与することはできない。したがって、このような構造のセパレータにシャットダウン機能を付与するためには、特に請求項 2 に示されているように熱可塑性ポリマーを別途添加／混合する必要がある。ところが、このような構造では、熱可塑性ポリマーの量にシャットダウン応答性が依存することになり、しかも、セパレータを薄膜化した場合には、必然的に耐熱物質の量が減少するため所望の耐熱性を確保することが困難になる。実施例でかなり厚みの大きなセパレータが記載されているのも、上記のような理由によるものと考えられる。このことから、従来のセパレータでは、絶縁機能、電解質保持機能、及びシャットダウン機能を満たしつつ薄型化を図ることができないという課題を有していた。

10

【 0 0 0 8 】

したがって、本発明は、絶縁機能、電解質保持機能、及びシャットダウン機能を満たしつつ、薄型化を図ることができるセパレータ及びこのセパレータを用いた非水電解質電池の提供を目的としている。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

上記目的を達成するために、本発明のうち請求項 1 記載の発明は、正極と負極との間に介装された状態で非水電解質が含浸されたセパレータにおいて、上記セパレータは微多孔膜が複数積層された構造を成し、且つ、少なくとも 1 つの微多孔膜がポリオレフィン系の材料から成る強化膜を構成すると共に、残余の微多孔膜のうち少なくとも 1 つの微多孔膜が融点 2 0 0 以上の材料から成る耐熱膜を構成し、しかも、上記セパレータの厚み（ μm ）とセパレータの気孔率（％）とを乗じた値が $792\mu\text{m}\cdot\%$ 以上となるように規制されることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

30

上記構成の如く、セパレータが、ポリオレフィン系の材料から成る強化膜と融点 2 0 0

以上の材料から成る耐熱膜とを有していれば、耐熱性に劣る強化膜と強度的に劣る耐熱膜とにおける各弱点を相互に補うことができる。

【 0 0 1 1 】

即ち、熱安定性に優れる耐熱膜を有しているので、セパレータが熱収縮するのを抑制することができる。これにより、従来のポリオレフィン単独膜から成るセパレータを薄型化するには、耐熱性を考慮して気孔率を低くせざるをえなかったが、上記構成のセパレータでは耐熱性を確保できるので、ポリオレフィン系の材料から成る強化膜の気孔率を大きく低下させる必要がない。加えて、引っ張り強度等の機械的強度が大きなポリオレフィン系の材料から成る強化膜を有しているので、セパレータの巻回時等にセパレータが破断等するのが抑制される。これにより、耐熱膜の気孔率をも高く設定することができることとなる。これらのことから、セパレータの薄型化を達成しつつ、セパレータ全体としての気孔率（保液性）を高く保つことができることから、電池のサイクル寿命を向上させることができる。

40

【 0 0 1 2 】

上記のことから、本発明においては、絶縁機能、及び電解質保持機能を満たしつつ、セパレータの薄型化を図ることができる。

【 0 0 1 3 】

加えて、ポリオレフィン系の材料から成る強化膜自体がシャットダウン機能を発現するので、従来技術の如く熱可塑性ポリマーを別途添加／混合する必要がなく、セパレータ

50

自体によりシャットダウン機能を満たしつつ、セパレータの薄型化を図ることができる。また、ポリオレフィン系の材料を用いる場合には、既に確立済みのポリオレフィン系微多孔膜のノウハウも導入できることになるため、電池性能を十分に確保するという点においても優位性を発揮する。

【0014】

ここで、セパレータの厚み (μm) とセパレータの気孔率 (%) とを乗じた値が $792 \mu\text{m} \cdot \%$ 以上となるように規制するのは、この値が $792 \mu\text{m} \cdot \%$ 未満の場合には、現状要求されている 500 サイクルまでの充放電を満たすことができないからである。

【0015】

また、耐熱膜の融点を 200 以上に規制したのは、以下に示す理由による。即ち、例えば、強化膜としてポリエチレンを用いた場合には 120 ~ 140 でポリエチレンが溶融するが、これはあくまでゆっくりと電池が昇温した状況下での物質固有の値である。ところが、電池の異常状況下では、過充電、サーマル共に急激な温度上昇を伴うものが多く、このような状況下では、ポリエチレンの有するシャットダウンの応答性は非常に鈍くなる。本発明者らが行った試験では、2 / 分の昇温速度では材料固有の 120 ~ 140 でシャットダウンすることが確認できたが、20 / 分の昇温速度になると 160 以上にならないと応答しない (シャットダウンしない) ことが確認できた。これらの結果から、より昇温速度が高い状況下では、160 ~ 170 付近でも十分に耐え得る熱安定性が耐熱膜に要求されるので、耐熱膜の融点を 200 以上に規制している。

【0016】

請求項 2 記載の発明は請求項 1 記載の発明において、前記耐熱膜の厚みが $3 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 未満に規制されることを特徴とする。

このように規制するのは、耐熱膜の厚みが $3 \mu\text{m}$ 未満の場合には、セパレータの熱収縮を完全に抑制することができない場合があり、一方、耐熱膜の厚みが $10 \mu\text{m}$ 以上の場合には、耐熱膜と強化膜との材料の伸縮性の差から、延性の低い耐熱膜にカールする等の問題を生じることがあるからである。

【0017】

請求項 3 記載の発明は請求項 1 又は 2 記載の発明において、セパレータの厚みが $12 \mu\text{m}$ 以上に規制されることを特徴とする。

このように規制するのは、セパレータの厚みが $12 \mu\text{m}$ 未満の場合には、保液性が $792 \mu\text{m} \cdot \%$ 未満となることがあるため、サイクル特性が低下するおそれがあるからである。

【0018】

請求項 4 記載の発明は請求項 3 記載の発明において、セパレータの厚みが $18 \mu\text{m}$ 以下に規制されることを特徴とする。

このように規制するのは、セパレータの厚みが $18 \mu\text{m}$ を超えると、従来から用いられているポリエチレンセパレータでも十分な保液性を確保できるので、本発明の主目的であるセパレータの薄型化が達成できないからである。但し、本発明により達成されるセパレータの保液性は、500 サイクルまで液枯れを生じないということを目標としているので、それ以上の充放電サイクル数まで液枯れを生じないということが要求される場合には、セパレータの厚みは $18 \mu\text{m}$ 以上必要となる。

【0019】

請求項 5 記載の発明は請求項 1 ~ 4 記載の発明において、前記耐熱膜の材質がポリアミド又はポリイミドであることを特徴とする。

このように限定するのは、ポリアミド等は融点が 200 以上であるので、本発明の作用効果を十分に発揮しうるからである。

【0020】

請求項 6 記載の発明は請求項 5 記載の発明において、前記ポリアミドがパラ配向性芳香族ポリアミドであることを特徴とする。

このように限定するのは、パラ配向性芳香族ポリアミドはポリアミドの中でも 200

10

20

30

40

50

まで強度劣化が殆どなく、耐熱性が特に優れる傾向にあるからである。また一般には、パラ配向性芳香族ポリアミドは自己消火作用を有するといわれているため、万が一、電池が燃焼した場合にも難燃性効果を付与することができるという利点もあるからである。

【0021】

請求項7記載の発明は請求項1～6記載の発明において、前記強化膜の材質がポリエチレンであることを特徴とする。

このように限定するのは、ポリエチレンの融点は120～140と低く、低温でセパレータの孔を閉塞することができるため、より安全にシャットダウン機能を発揮しうるからである。

【0022】

請求項8記載の発明は請求項1～7記載の発明において、セパレータは3層構造を成し、且つ、2枚の強化膜間に1枚の耐熱膜が配置されることを特徴とする。

このような構造とするのは、以下の理由による。即ち、耐熱膜はその材料性質上、摩擦が大きくなるので、電極を巻取る際、センターピンから発電要素が抜け難いという問題がある。そこで、2枚の強化膜間に1枚の耐熱膜が配置して耐熱膜を強化膜で挟み込めば、このような問題は解消できるので電池の生産性を向上させることができると共に、耐熱膜を強化膜で挟み込めばカール等が生じる危険性を低下させることができるからである。

【0023】

また、上記目的を達成するために、本発明のうち請求項9記載の発明は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、これら両極間に介装されたセパレータとを備えた非水電解質電池において、上記セパレータは、微多孔膜が複数積層された構造を成し、且つ、少なくとも1つの微多孔膜がポリオレフィン系の材料から成る強化膜を構成すると共に、残余の微多孔膜のうち少なくとも1つの微多孔膜が融点200以上の材料から成る耐熱膜を構成し、しかも、上記セパレータの厚み(μm)とセパレータの気孔率(%)とを乗じた値が792μm・%以上に規制されることを特徴とする。

上記構成であれば、請求項1記載の発明と同様の作用効果が発揮される。

【0024】

請求項10記載の発明は請求項9記載の発明において、前記耐熱膜の厚みが3μm以上10μm未満に規制されることを特徴とする。

上記構成であれば、請求項2記載の発明と同様の作用効果が発揮される。

請求項11記載の発明は請求項9又は10記載の発明において、前記セパレータの厚みが12μm以上に規制されることを特徴とする。

上記構成であれば、請求項3記載の発明と同様の作用効果が発揮される。

【0025】

請求項12記載の発明は請求項11記載の発明において、前記セパレータの厚みが18μm以下に規制されることを特徴とする。

上記構成であれば、請求項4記載の発明と同様の作用効果が発揮される。

請求項13記載の発明は請求項9～12記載の発明において、前記耐熱膜の材質がポリアミド又はポリイミドであることを特徴とする。

上記構成であれば、請求項5記載の発明と同様の作用効果が発揮される。

【0026】

請求項14記載の発明は請求項13記載の発明において、前記ポリアミドがパラ配向性芳香族ポリアミドであることを特徴とする。

上記構成であれば、請求項6記載の発明と同様の作用効果が発揮される。

請求項15記載の発明は請求項9～14記載の発明において、前記強化膜の材質がポリエチレンであることを特徴とする。

上記構成であれば、請求項7記載の発明と同様の作用効果が発揮される。

【0027】

請求項16記載の発明は請求項9～15記載の発明において、前記セパレータが3層構造を成し、且つ、2枚の前記強化膜間に1枚の前記耐熱膜が配置されることを特徴とする

10

20

30

40

50

。

上記構成であれば、請求項 8 記載の発明と同様の作用効果が発揮される。

【0028】

請求項 17 記載の発明は請求項 9 ~ 16 記載の発明において、前記正極活物質がコバルト酸リチウム又はリチウムニッケル複合酸化物を含み、前記負極活物質が炭素材料を含むことを特徴とする。

【0029】

このように限定するのは、正極活物質としてコバルト酸リチウム或いはリチウムニッケル複合酸化物が含まれ、負極活物質として炭素材料が含まれている場合には、特に充放電サイクルを繰り返した場合にドライアウトが生じ易いという傾向が顕著となるため、本発明の作用効果がより効果的に発揮されうるからである。 10

【発明の効果】

【0030】

本発明によれば、セパレータに必要とされる絶縁機能、電解質保持機能、及びシャットダウン機能を満たしつつ、セパレータの薄型化を図ることができるという優れた効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の最良の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。 20

【0032】

〔正極の作製〕

先ず、正極活物質であるコバルト酸リチウムと、炭素導電剤としての S P 3 0 0 及びアセチレンブラックとを、9 2 : 3 : 2 の質量比で混合して正極合剤粉末を作製した。次に、当該粉末を混合装置〔例えば、ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置 (A M - 1 5 F) 〕内に 2 0 0 g 充填した後、混合装置を回転数 1 5 0 0 r p m で 1 0 分間作動させて、圧縮・衝撃・せん断作用を起こさせつつ混合して混合正極活物質を作製した。次いで、この混合正極活物質とフッ素系樹脂結着剤 (P V D F) との質量比が 9 7 : 3 になるように N M P 溶剤中で両者を混合して正極スラリーを作製した後、正極集電体であるアルミ箔の両面に正極スラリーを塗着し、更に、乾燥、圧延することにより正極を作製した。 30

尚、後述の実施例における試験で、電池を高容量化したときの影響について明確にすべく、正極スラリーの塗布量は両面で $546 \text{ mg} / 10 \text{ cm}^2$ (正極集電体の重さは含まず) とし、充填密度は $3.57 \text{ g} / \text{cc}$ となるように規定した。

【0033】

〔負極の作製〕

炭素材料 (黒鉛) と、C M C (カルボキシメチルセルロースナトリウム) と、S B R (スチレンブタジエンゴム) とを、9 8 : 1 : 1 の質量比で水溶液中にて混合して負極スラリーを作製した後、負極集電体である銅箔の両面に負極スラリーを塗着し、更に、乾燥、圧延することにより負極を作製した。 40

尚、後述の実施例における試験で、電池を高容量化したときの影響について明確にすべく、負極スラリーの塗布量は両面で $240 \text{ mg} / 10 \text{ cm}^2$ (負極集電体の重さは含まず) とし、充填密度は $1.70 \text{ g} / \text{cc}$ となるように規定した。

ここで、上記正極スラリーと負極スラリーとの塗布量は、正負極の折り曲げ性や正負極を含む発電要素の巻潰しの際の電極割れ等を防止しつつ塗布し得る限界値と考えられる。

【0034】

〔非水電解液の調製〕

エチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D E C) とが容積比で 3 : 7 の割合で混合された溶媒に、主として LiPF_6 を $1.0 \text{ モル} / \text{リットル}$ の割合で溶解させて調製した。

【 0 0 3 5 】

〔 セパレータの作製 〕

先ず、非水溶性の耐熱材料であるポリアミドの割合が1モル/リットルとなるようにポリアミドを水溶性溶媒であるN - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 溶液に溶解させた後、基材となるポリエチレン (P E) 膜の一方の面に、所定の厚みとなるように上記溶媒をコーティングした。次に、コーティング後のポリエチレン膜を水に浸漬して、水溶性のN M P 溶媒を除去すると共に非水溶性のポリアミドの析出/凝固を行った。これにより、ポリエチレン膜の一方の面に、微多孔化されたポリアミド膜が形成される。しかる後、ポリエチレンの融点以下の温度 (具体的には80) で乾燥することにより水分を除去し、目的とする積層微多孔膜から成るセパレータを得た。

10

【 0 0 3 6 】

〔 電池の組立 〕

正、負極それぞれにリード端子を取り付け、セパレータを介して渦巻状に巻き取ったものをプレスして、扁平状に押し潰した発電要素を作製した後、電池外装体としてのアルミニウムラミネートフィルムの収納空間内に発電要素を装填し、更に、当該空間内に非水電解液を注液した後に、アルミニウムラミネートフィルム同士を溶着して封止することにより電池を作製した。

尚、上記正負極における活物質の塗布量から計算される電池の設計容量は880mAhである。

【 0 0 3 7 】

20

〔 その他の事項 〕

(1) 上記実施例では、セパレータは強化膜 (ポリエチレン膜) と耐熱膜 (ポリアミド膜) との二層構造を成すが、耐熱膜はその材料性質上、摩擦が大きくなるので、電極を巻取る際、センターピンから発電要素が抜け難いという問題がある。ただ、上記実施例の如く二層膜にした場合でも外周面を耐熱膜にすれば問題はないのではあるが、安定した生産性を確保し、且つ、カール等が生じる危険性を低下するためには、セパレータは強化膜/耐熱膜/強化膜の三層構造にすることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

(2) 上記実施例では、耐熱膜の材料としてパラ配向性芳香族ポリアミドを用いたが、これに限定するものではなく、その他のポリアミド、ポリイミド、或いは、これらの骨格を有する材料であっても良い。なぜなら、これらの物質も融点が200を越えており、且つ気孔率も約80%程度まで高く設定できるからである。

30

【 0 0 3 9 】

(3) 水溶性溶媒としてはN - メチル - 2 - ピロリドンに限定するものではなく、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド等を用いることもできる。尚、微多孔膜の数及び大きさは、水溶性溶媒中の耐熱材料の濃度により調整することが可能である。

【 0 0 4 0 】

(4) 正極合剤の混合方法としては、上記メカノフュージョン法に限定するものではなく、らいかい式で磨り潰しながら乾式混合する方法、または湿式にて直接スラリー中で混合/分散する方法等を用いても良い。

40

【 0 0 4 1 】

(5) 正極活物質としては、上記コバルト酸リチウムに限定されるものではなく、ニッケル酸リチウムに代表されるリチウムニッケル複合酸化物、スピネル型マンガン酸リチウムに代表されるリチウムマンガン複合酸化物やオリビン型リン酸化合物等でも良い。

【 0 0 4 2 】

(6) 負極活物質としては、上記黒鉛に限定されるものではなく、グラファイト、コークス、酸化スズ、金属リチウム、珪素、及びそれらの混合物等、リチウムイオンを挿入脱離できうるものであればその種類は問わない。

【 0 0 4 3 】

50

(7) 電解液のリチウム塩としては、上記 LiPF_6 に限定されるものではなく、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_6 \cdot x(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ [但し、 $1 < x < 6$, $n = 1 \text{ or } 2$]等でも良く、又は、これら2種以上を混合して使用することもできる。リチウム塩の濃度は特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.8~1.5モルに規制するのが望ましい。また、電解液の溶媒としては上記エチレンカーボネート(EC)やジエチルカーボネート(DEC)に限定するものではないが、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)等のカーボネート系溶媒が好ましく、更に好ましくは環状カーボネートと鎖状カーボネートの組合せが望ましい。

【0044】

10

(8) 本発明は液系の電池に限定するものではなく、ゲル系のポリマー電池にも適用することができる。この場合のポリマー材料としては、ポリエーテル系固体高分子、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、オキセタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー及びこれらの2種以上からなる共重合体もしくは架橋した高分子若しくはPVDFが例示され、このポリマー材料とリチウム塩と電解質を組合せてゲル状にした固体電解質を用いることができる。

【実施例】

【0045】

〔予備実験〕

(予備実験電池1~16)

20

セパレータとしてポリエチレン単独膜を用いると共に、表1~表3に示すように、セパレータの厚みと気孔率とを変化させる他は、上記最良の形態と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下それぞれ、予備実験電池P1~P16と称する。

尚、セパレータの気孔率は、以下のようにして測定した。この測定方法は、これ以降の実験についても同様である。

【0046】

〔セパレータの気孔率の測定〕

セパレータに使用するフィルムを、一辺の長さが10cmの正形状に切り取り、質量(Wg)と厚み(Dcm)を測定した。サンプル中の材質の質量を計算で割り出し、それぞれの材質の質量[W_i ($i = 1 \sim n$)]を真比重で除し、それぞれの材質の体積を仮定して、下記数1により気孔率(体積%)を求めた。

30

【0047】

【数1】

$$\text{気孔率(\%)} = 100 - \{(W1/\text{真比重}1) + (W2/\text{真比重}2) + \cdots + (Wn/\text{真比重}n)\} \times 100 / (100 \times D)$$

40

【0048】

(実験1)

実験1では、セパレータ物性(保液性)とサイクル寿命との関係について調べた。具体的には、上記予備実験電池P1~P16を、下記の充放電条件(温度:25℃)で500サイクル充放電して、各電池のサイクル寿命(電解液枯れの有無及び電解液枯れによりサイクル劣化が生じたおおよそのサイクル数)について調べたので、その結果を表1~表3に併せて示す。尚、予備実験電池P6、P7、P11については、サイクル数と放電容量との関係についても調べたので、その結果を図1に示す。

【0049】

〔充放電条件〕

50

・充電条件

1 C (8 5 0 m A) の電流で 4 . 2 V まで定電流充電を行い、4 . 2 V 定電圧で電流 C / 2 0 (4 2 . 5 m A) になるまで充電するという条件。

・放電試験

1 C (8 5 0 m A) の電流で 2 . 7 5 V まで定電流放電するという条件。

・休止

充電と放電との間隔は 1 0 分とした。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

10

	予備実験 電池 P 1	予備実験 電池 P 2	予備実験 電池 P 3	予備実験 電池 P 4	予備実験 電池 P 5	予備実験 電池 P 6
セパレータの 厚み (μ m)	5	5	8	8	12	12
気孔率 (%)	30	42	33	45	36	50
保液性 (μ m $\cdot$ %)	150	210	264	360	432	600
液枯れの有無	有	有	有	有	有	有
備考	30	40	50	80	90	180

20

備考欄の数値は、電解液枯れによるサイクル劣化が生じたおよそのサイクル経過数である

【 0 0 5 1 】

【表 2】

30

	予備実験 電池 P 7	予備実験 電池 P 8	予備実験 電池 P 9	予備実験 電池 P 10	予備実験 電池 P 11	予備実験 電池 P 12
セパレータの 厚み (μ m)	18	18	18	18	18	18
気孔率 (%)	30	35	40	43	44	50
保液性 (μ m $\cdot$ %)	540	630	720	774	792	900
液枯れの有無	有	有	有	有	無	無
備考	140	160	340	420	—	—

40

備考欄の数値は、電解液枯れによるサイクル劣化が生じたおよそのサイクル経過数である

【 0 0 5 2 】

【表 3】

	予備実験 電池 P 13	予備実験 電池 P 14	予備実験 電池 P 15	予備実験 電池 P 16
セパレータの 厚み (μm)	20	20	25	25
気孔率 (%)	40	48	36	55
保液性 ($\mu\text{m} \cdot \%$)	800	960	900	1375
液枯れの有無	無	無	無	無
備考	—	—	—	—

備考欄の数値は、電解液枯れによるサイクル劣化が生じたおおよそのサイクル経過数である

10

【0053】

図 1 及び表 1 ~ 表 3 から明らかなように、サイクル寿命が 500 サイクル以上のものと、そうでないものとが存在することが認められた。本発明者らが原因調査を行ったところ、このような差が生じる原因は、セパレータ中の電解液の量に起因することが解った。尚、セパレータ中の電解液量は、セパレータの厚み (μm) $\times$ 気孔率 (%) = 保液性でほぼ代用できるものである。

20

【0054】

ここで、セパレータ中の電解液の量により、なぜサイクル寿命が異なるかについて考えてみる。リチウムイオン電池用材料は、リチウムイオンの挿入脱離によって膨張、伸縮を繰り返すものが多く、併せて電解液の吸収、放出も繰り返すことになる。この際、副反応として電解液を消費（分解）する反応も並行して起こるため、サイクル試験後期では電解液不足が起こる。このため、図 1 の予備実験電池 P 6、P 7 のように電解液の枯渇（以下ドライアウトと表記する）が生じて、急激に電池容量が低下する現象がしばしば見受けられる。セパレータの気孔率を高くすればこのような現象は見受けられないが、セパレータに要求される特性としては、電解液を所定量だけ保持するという機能のみならず、電池が高温になった場合の熱収縮を抑え、発電要素の巻回時の破断を防止するという機能等が必要となる。このような機能を満たすためには、むしろ気孔率を低下させる必要がある。このようなことから、ポリエチレンから成るセパレータの気孔率を高くするには限界があり、特に、薄型セパレータでは極めて困難である。

30

【0055】

本発明者らが種々検討を行った結果、上記表 1 ~ 表 3 から明らかなように、電解液のドライアウトを引き起こすことなくサイクル特性を満足するためにはセパレータの保液性は約 792 $\mu\text{m} \cdot \%$ 以上必要であることが解った。これは、厚み 18 μm 、気孔率 44 % のポリエチレン製セパレータを用いることに相当する。これ以下の領域では保液量の増加に伴い、ドライアウトまでのサイクル数は伸びる傾向にあるものの明確な比例関係にはない。少なくとも、保液性が 792 $\mu\text{m} \cdot \%$ 以上のセパレータを使用したものに関してはドライアウトの現象が起きないことを確認している。

40

【0056】

尚、サイクル経過時のドライアウト現象は電極の塗布量にも依存するが、上述したように、折り曲げ性や巻潰しの際の電極割れ等の問題を考慮するならば、今回試作時の電極塗布量がほぼ限界と想定される。したがって、今回試作した電池でドライアウト現象が起きなければ、他の仕様の電池でも要求される 500 サイクル以内の範囲ではドライアウト現

50

象が起きないものと考えられる。

また、セパレータの保液性が $792 \mu\text{m} \cdot \%$ 以上必要となるということは、ポリエチレン製セパレータ特有の値ではなく、その他のセパレータ（後述の複合セパレータ）にも該当するものである。

【0057】

（実験2）

UL規格に設定される電池のサーマル試験をクリアするための条件について調べた。具体的には、下記に示すセパレータの熱収縮性の測定にて、120 で10分間保持した後のセパレータの熱収縮性が、20%以下となることが望ましい。

【0058】

10

〔セパレータの熱収縮性の測定〕

セパレータ片（ $5\text{cm} \times 2\text{cm}$ ）をスライドガラスで挟み、両端をクリップで固定して各設定温度で10分間保持後の面積収縮率を算出した。

この結果、セパレータの厚みが $18 \mu\text{m}$ を越えた場合は、厚みの影響で耐熱収縮性が必要強度分（下記サーマル試験に相当）確保できることから、ポリエチレン単独でセパレータを構成した場合にも気孔率を比較的自由に設定できるが、厚みを低下させた場合には耐熱性能を維持するために気孔率を大きくできなかった。このために薄型セパレータで気孔率を大きくしつつ、耐熱性を保持することは、ポリエチレン単独で構成されたセパレータでは達成できない。尚、熱収縮抑制に関しては、ポリマー材料で電極とセパレータとの密着性を確保する方法も考えられるが、このような方法であっても、ポリエチレン製のセパレータで気孔率を70~90%にすることは極めて困難である。巻取り等に耐え得る強度も確保することから、現実的には、ポリエチレン単独で構成されたセパレータでは60%程度の気孔率とするのが限界と考えられる。

20

【0059】

（実験1及び実験2のまとめ）

実験1及び実験2の結果をまとめたものを図2に示す。各厚みで気孔率を変動させたサンプルを評価した結果で、上記耐熱性を確保でき得る上限値に合わせて、厚みと気孔率の相関をとった（実線A）。また、電解液のドライアウトの目安となるセパレータの保液性 $792 \mu\text{m} \cdot \%$ を確保し得る各厚みでの必要気孔率についても算出した（実線B）。尚、図2において、セパレータの耐熱性を確保するには、実線Aより下方の気孔率に規定しなければならず、セパレータの保液性を確保するには、実線Bより上方の気孔率に規定しなければならない。

30

【0060】

図2から明らかなように、 $18 \mu\text{m}$ 以下（点aより左側）の領域では、耐熱性を確保する目的で気孔率を下げざるを得ない。一方、保液性を満足するためには、 $16 \mu\text{m}$ 厚で約50%、 $12 \mu\text{m}$ 厚で約66%、 $10 \mu\text{m}$ 厚で約79%の気孔率が必要になる。この結果、 $18 \mu\text{m}$ 以下（点aより左側）の領域では、両者を満足するポリエチレン製のセパレータは作製できないことが解る。

【0061】

尚、ポリプロピレン（PP：融点 $160 \sim 180$ 程度）等の熱安定性の高い材料を使用することで耐熱性を向上させることも可能であるが、セパレータとして必要なシャットダウン機能を確保するためにはポリエチレン材料はある一定量は必要であり、また、他のオレフィン系材料を使用してもさほど大きな耐熱性を付与できないばかりでなく、気孔率を向上させることは難しい。このため、ポリエチレンを主体とした耐熱性の高い混合型の材料を用いなければ、 $18 \mu\text{m}$ 厚以下での気孔率の高いセパレータは作製できない。

40

【0062】

〔第1実施例〕

（実施例1~5）

強化膜であるポリエチレン（PE）膜の厚みを $4 \mu\text{m}$ とし、耐熱膜であるパラ配向性芳香族ポリアミド（PA）膜の厚みを変化させる他は、上記最良の形態と同様にして電池を

50

作製した。尚、強化膜であるポリエチレン膜の厚みを $4\ \mu\text{m}$ としたのは、熱収縮が大きい強化膜を用いた場合でも、耐熱膜で補完しうるか否かを調べるためであり、また、保液性を最大限に確保する目的で、耐熱膜の気孔率については、当方で最適化を行った中での最大値である 80% となるように調整したものをを用いた。

このようにして作製した電池を、以下それぞれ、本発明電池 A 1 ~ A 5 と称する。

【 0 0 6 3 】

(比較例 1 ~ 3)

セパレータとしてポリエチレン単独膜を用いると共に、表 5 に示すように、このセパレータの厚みと気孔率とを変化させる他は、上記実施例 1 ~ 5 と同様にして電池を作製した。

10

このようにして作製した電池を、以下それぞれ、比較電池 X 1 ~ X 3 と称する。

【 0 0 6 4 】

(実験)

本発明電池 A 1 ~ A 5 及び比較電池 X 1 ~ X 3 の熱収縮率について調べたので、その結果を表 4 及び表 5 に示す。尚、実験条件は、温度を変化させた他は、前記予備実験の実験 2 と同様の条件である。

【 0 0 6 5 】

【 表 4 】

		本発明電池 A1	本発明電池 A2	本発明電池 A3	本発明電池 A4	本発明電池 A5
セパレータの材質		PE/PA	PE/PA	PE/PA	PE/PA	PE/PA
セパレータの厚み (μm)		4/1	4/3	4/5	4/10	4/15
気孔率 (%)		40	52	58	66	70
面積収縮率 (%)	120°C	20.5	0.1	0.0	0.0	0.0
	130°C	25.1	0.1	0.0	0.0	0.0
	140°C	27.3	0.2	0.0	0.0	0.0
	150°C	29.4	0.2	0.0	0.0	0.0
カール、割れの有無		無	無	無	カール小	割れ

20

30

【 0 0 6 6 】

【表 5】

		比較電池 X1	比較電池 X2	比較電池 X3
セパレータの材質		PE	PE	PE
セパレータの厚み (μm)		4	10	20
気孔率 (%)		31	37	48
面積収縮率 (%)	120℃	25.6	20.0	17.0
	130℃	34.2	32.4	31.2
	140℃	34.8	32.9	32.5
	150℃	35.4	33.3	33.4
カール、割れの有無		無	無	無

10

【0067】

表 4 及び表 5 から明らかなように、耐熱膜（パラ配向性芳香族ポリアミド膜）が存在する本発明電池 A 1 ~ A 5 は、耐熱膜が存在しない比較電池 X 1 ~ X 3 に比べて、セパレータの熱収縮は抑制され、特に、耐熱膜の厚みが 3 μm 以上の本発明電池 A 2 ~ A 5 では、セパレータの熱収縮はほぼ完全に抑制されることが認められる。但し、耐熱膜の厚みが 10 μm 以上の本発明電池 A 4、A 5 では、耐熱膜と強化膜との材料の伸縮性の差から、延性の低い耐熱膜にカールしたり、割れたりする傾向がある。また、耐熱膜の厚みが 3 μm 未満の本発明電池 A 1 では、セパレータの熱収縮をある程度しか抑制できない。

20

これらのことから、熱収縮をほぼ完全に抑制し、且つ、巻取り生産性や割れなどの強度的問題を加味すると、耐熱膜の厚みは、3 μm 以上 10 μm 未満に規制するのが望ましいことが解る。

【0068】

〔第 2 実施例〕

30

ポリアミド、及びポリイミドは耐熱性に優れるばかりではなく、ポリエチレンを基材にして延性等の強度面を補完することで、気孔率を最大 80 % 程度まで高く設定できる点で本発明の耐熱膜の材料として優れている。そこで、以下に示すような電池を作製して、サイクル特性とセパレータのカールの有無とについて調べた。

【0069】

(実施例 1 ~ 10)

セパレータの厚みと気孔率とを変化させることにより保液性を変えと共に、ポリエチレン（PE）膜の厚みとポリアミド（PA）膜の厚みを変化させる他は、前記最良の形態と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下それぞれ、本発明電池 B 1 ~ B 10 と称する。

40

【0070】

尚、ポリアミド膜の気孔率は限界値である 80 % に近い状態とする一方、ポリエチレン膜の気孔率は、機械的強度（引張性等）を考慮してほぼ限界値である 60 % に近い状態となるように調整した。このように、ポリエチレン膜の気孔率を 60 % に規制した具体的な理由は、以下の通りである。

【0071】

即ち、発電要素を巻取る際にはセパレータに張力がかかるため、ある一定量の引っ張り強度が必要である。この場合、気孔率が高いものについては、破断し易く生産面で問題が生じる。また、厚み 4 μm 以下の場合には微多孔化した際の強度が維持できない。そこで、今回試験では厚み 4 μm のポリエチレン膜を基材として用いる一方、ポリエチレン膜の

50

気孔率を60%以下に規制した。尚、このように規制されたポリエチレン膜は、電池の生産時に破断することないということを確認している。

【0072】

(比較例1～6)

セパレータの厚みと気孔率とを変化させることにより保液性を変えと共に、ポリエチレン膜の厚みとポリアミド膜の厚みを変化させる他は、前記実施例1～10と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下それぞれ、比較電池Y1～Y6と称する。

【0073】

(実験)

上記本発明電池B1～B10及び比較電池Y1～Y6の充放電サイクル試験を行い、各電池のサイクル寿命(電解液枯れの有無及び電解液枯れによりサイクル劣化が生じたおおよそのサイクル数)と、セパレータのカールの有無とについて調べたので、それらの結果を表6～表8に示す。尚、充放電条件は、前記予備実験の実験1と同様の条件である。

【0074】

【表6】

	本発明電池 B1	本発明電池 B2	本発明電池 B3	本発明電池 B4	本発明電池 B5	本発明電池 B6
セパレータの 厚み(μm)	12	12	12	12	12	14
気孔率(%)	73	70	70	68	66	65
保液性 (μm・%)	876	840	840	816	792	910
PE膜の厚み (μm)	4	5	6	7	8	10
PA膜の厚み (μm)	8	7	6	5	4	4
液枯れの有無	無	無	無	無	無	無
カールの有無	有	有	有	無	無	無
備考	—	—	—	—	—	—

備考欄の数値は、電解液枯れによるサイクル劣化が生じたおおよそのサイクル経過数である

【0075】

10

20

30

【表 7】

	本発明電池 B 7	本発明電池 B 8	本発明電池 B 9	本発明電池 B10
セパレータの 厚み (μ m)	16	18	18	20
気孔率 (%)	66	66	70	58
保液性 (μ m・%)	1056	1188	1260	1160
PE 膜の厚み (μ m)	11	12	9	14
PA 膜の厚み (μ m)	5	6	9	6
液枯れの有無	無	無	無	無
カールの有無	無	無	無	無
備考	—	—	—	—

備考欄の数値は、電解液枯れによるサイクル劣化が生じたおおよそのサイクル経過数である

【 0 0 7 6 】

【表 8】

	比較電池 Y 1	比較電池 Y 2	比較電池 Y 3	比較電池 Y 4	比較電池 Y 5	比較電池 Y 6
セパレータの 厚み (μ m)	7	8	9	10	10	11
気孔率 (%)	40	47	53	60	58	65
保液性 (μ m・%)	280	376	477	600	580	715
PE 膜の厚み (μ m)	4	4	4	4	5	5
PA 膜の厚み (μ m)	3	4	5	6	5	6
液枯れの有無	有	有	有	有	有	有
カールの有無	有	有	有	有	有	有
備考	60	110	130	280	270	410

備考欄の数値は、電解液枯れによるサイクル劣化が生じたおおよそのサイクル経過数である

【 0 0 7 7 】

表 6 ~ 表 8 から明らかなように、比較電池 Y 1 ~ Y 6 では 5 0 0 サイクル以下で電解液枯れが生じてサイクル寿命となっているのに対して、本発明電池 B 1 ~ B 1 0 では 5 0 0

10

20

30

40

50

サイクル経過しても電解液枯れが生じていないので、サイクル寿命となっていないことが認められる。これは、セパレータの厚みが $12\mu\text{m}$ 以上の本発明電池B1～B10では、保液性が全て $792\mu\text{m}\cdot\%$ 以上であるのに対して、セパレータの厚みが $12\mu\text{m}$ 未満の比較電池Y1～Y6では保液性が全て $792\mu\text{m}\cdot\%$ 未満であることに起因するものと考えられる。したがって、サイクル特性を考慮すれば、セパレータの厚みは $12\mu\text{m}$ 以上が必要になることが解る。

【0078】

また、セパレータの厚みが同じであっても、ポリアミド膜（耐熱膜）の厚みが大きいほど全体の膜の気孔率は向上する傾向にあるため（例えば、本発明電池B1と本発明電池B5とを比較すると、ポリアミド膜の比率が高い本発明電池B1の方が気孔率が上昇し、保液性が高くなっているため）、ポリアミド膜の厚みが大きい方が良いとも考えられる。しかしながら、ポリアミド膜の厚みを大きくすると、その分だけポリエチレン膜の厚みが小さくなるため、セパレータ全体としての強度が低下する。特にセパレータの厚みが小さな領域では、ポリエチレン膜に比べてポリアミド膜が厚い場合は殆どがカールする傾向を示した（本発明電池B1～B3参照）。この結果、セパレータの厚みが小さな領域では、これらの経験上、ポリエチレン膜（強化膜）とポリアミド膜（耐熱膜）との厚みの比率は、2：1程度に抑制することが好ましく、この比率の範囲であれば、カールなしで生産性の高いセパレータを合成することができる。

尚、120における面積収縮率は、上記セパレータは全てほぼ0%程度であり、耐熱収縮性については全く問題がないことを確認している。

【0079】

（セパレータの厚みと気孔率との関係）

上記本発明電池B1～B10及び比較電池Y1～Y6と、これら電池とはセパレータの厚み及び気孔率が異なる各種の電池を用いて、セパレータの厚みと気孔率との関係について調べたので、その結果を図3に示す。各厚みで気孔率を変動させたサンプルを評価した結果で、耐熱性を確保でき得る上限値に合わせて、厚みと気孔率との相関をとった（実線C）。また、電解液のドライアウトの目安となるセパレータの保液性 $792\mu\text{m}\cdot\%$ を確保し得る各厚みでの必要気孔率についても算出した（前述の図2における実線Bと同じ）。尚、ポリエチレンのみを用いたセパレータにおける厚みと気孔率との相関についても併せて示す（前述の図2における実線Aと同じ）。

【0080】

図3から明らかなように、ポリアミド/ポリエチレン複合膜から成るセパレータを用いた電池（実線C）では、セパレータの厚みに関わらず、従来のポリエチレン単独膜から成るセパレータを用いた電池（実線A）に比べて、耐熱性を保持したまま気孔率を格段に向上させることが可能で、結果としてセパレータ中の電解液の保液性が高まることが認められる。但し、セパレータの厚みが $12\mu\text{m}$ 未満（点bより左側）の領域では、ポリアミド/ポリエチレン複合膜から成るセパレータを用いた電池であっても、保液率が $792\mu\text{m}\cdot\%$ 以上にならないためにサイクル経過時のドライアウト現象が発生している。したがって、ポリアミド/ポリエチレン複合膜から成るセパレータを用いた電池では、セパレータの厚みは $12\mu\text{m}$ 以上であることが望ましいことが解る。

【0081】

一方、セパレータの厚みが $18\mu\text{m}$ を超えると（点aより右側）、従来のポリエチレン単独膜から成るセパレータであっても保液率が $792\mu\text{m}\cdot\%$ 以上に設定することができると、セパレータの薄型化という観点からはメリットは見出し難い結果となる。したがって、ポリアミド/ポリエチレン複合膜から成るセパレータの特性を活かすためには、セパレータの厚みは $18\mu\text{m}$ 以下であることが望ましいことが解る。

【0082】

尚、現状では、電池の充放電サイクル数の基準となるのは500サイクルであるため、セパレータの保液率を $792\mu\text{m}\cdot\%$ 以上に規定しているが、それ以上のサイクル数が要求されるようになった場合には、セパレータの保液率を高くしなければならない（仮想線

10

20

30

40

50

D)。したがって、点aが点a'となり、点bが点b'となるため、セパレータの厚みの範囲も移動することになる。

【0083】

〔第3実施例〕

(比較例1)

セパレータの厚みと気孔率とを変化させることにより保液性を変えると共に、ポリエチレン(PE)膜の厚みとポリアミド(PA)膜の厚みを変化させる他は、前記最良の形態と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、比較電池Z1と称する。

【0084】

10

(比較例2)

正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を用いる他は、上記比較例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、比較電池Z2と称する。

【0085】

(比較例3)

正極活物質として $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用いる他は、上記比較例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、比較電池Z3と称する。

【0086】

20

(実験)

上記比較電池Z1～Z3の充放電サイクル試験を行い、各電池のサイクル寿命(電解液枯れの有無及び電解液枯れによりサイクル劣化が生じたおおよそのサイクル数)と、セパレータのカールの有無とについて調べたので、それらの結果を表9に示す。尚、充放電条件は、前記予備実験の実験1と同様の条件である。

【0087】

【表9】

	比較電池 Z1	比較電池 Z2	比較電池 Z3
正極活物質の種類	LiCoO_2	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$
負極活物質の種類	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛
セパレータの厚み (μm)	11	11	11
気孔率 (%)	65	65	65
保液性 ($\mu\text{m} \cdot \%$)	715	715	715
PE膜の厚み (μm)	5	5	5
PA膜の厚み (μm)	6	6	6
液枯れの有無	有	有	有
カールの有無	有	有	有
サイクル数 (回)	410	390	480

30

40

【0088】

上記表9から明らかなように、正極活物質としてコバルト酸リチウム或いはリチウムニッケル複合酸化物を用いた比較電池Z1、Z2は、マンガン酸リチウムを用いた比較電池Z3に比べて、ドライアウトが生じるまでのサイクル数が短くなっていることが認められる。これは、以下に示す理由によるものと考えられる。

【0089】

50

即ち、正極活物質としてコバルト酸リチウム或いはリチウムニッケル複合酸化物を用いた比較電池 Z 1、Z 2 では、非水電解質電池の充電時には、正極はリチウムイオンを放出して結晶が膨張するため、放電状態よりも極板中に電解液を多量に吸い込む傾向にあり、また、負極はリチウムイオンを吸蔵することで結晶が膨張するため、やはり極板中に電解液を多量に吸い込む傾向にある。このように、正負両活物質共に充電の際に膨れて電解液を多量に吸い込むことになるが、この電解液はセパレータ中に保持されているものが充てられる。

【0090】

ここで、セパレータは電解液を吸った状態では膨潤しているため、ある程度の厚みを有しているが、電解液を電極に与えることによって収縮する。したがって、充電の際の電極の膨張分はセパレータの収縮によりある程度吸収される。即ち、セパレータが電解液保持の緩衝作用として機能することになる。尚、放電時には、両電極は収縮して電解液を放出するが、この放出された電解液をセパレータが再び吸収して膨潤することにより、充電の場合と同様、電極間の緊迫性は確保される。

10

【0091】

これに対して、正極活物質マンガン酸リチウムを用いた比較電池 Z 3 では、上記コバルト酸リチウムとは異なり、電池の充電時には収縮する傾向にある。したがって、負極の膨張を正極の収縮によりある程度緩和できるために、電池全体の厚みの増減は少なくなる。この結果、電解液保持の緩衝作用として機能するセパレータへの負担が小さくなる。

【0092】

上記のことから、正極活物質としてコバルト酸リチウム或いはリチウムニッケル複合酸化物を用い、負極活物質として炭素材料を用いた場合には、特に充放電サイクルを繰り返した場合にドライアウトし易いという傾向が顕著である。したがって、このようなドライアウトし易い電池に本発明のセパレータを用いれば、本発明の作用効果がより効果的に発揮されることになる。

20

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明は、例えば携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の駆動電源のみならず、電気自動車やハイブリッド自動車の車載用電源等の大型電池に適用することもできる。

30

【図面の簡単な説明】

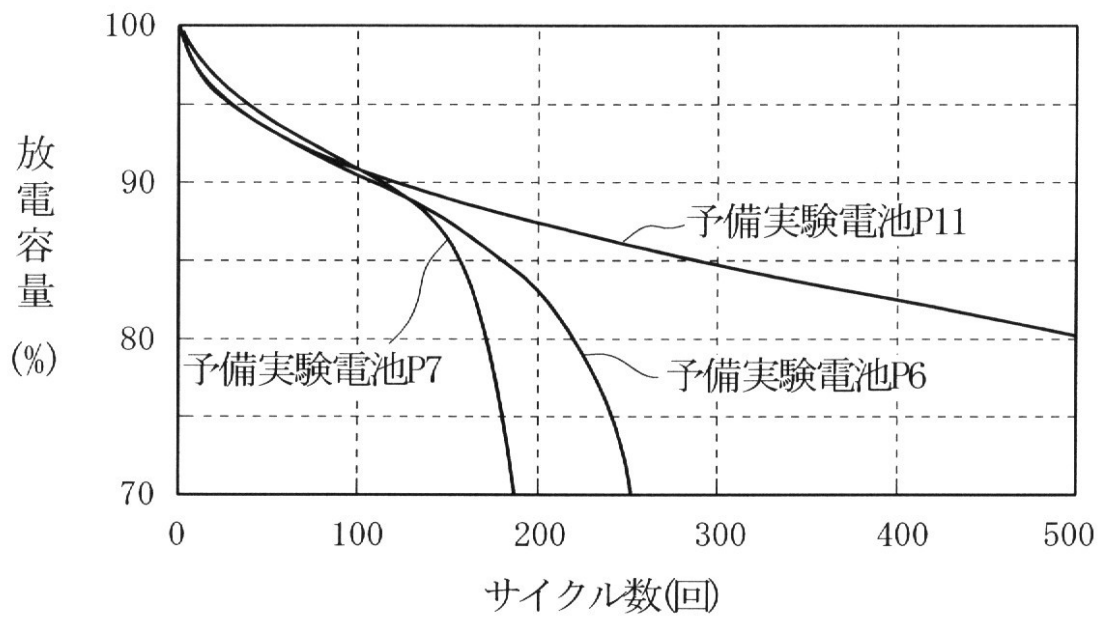
【0094】

【図1】予備実験電池 P 6、P 7、P 11におけるサイクル特性のグラフである。

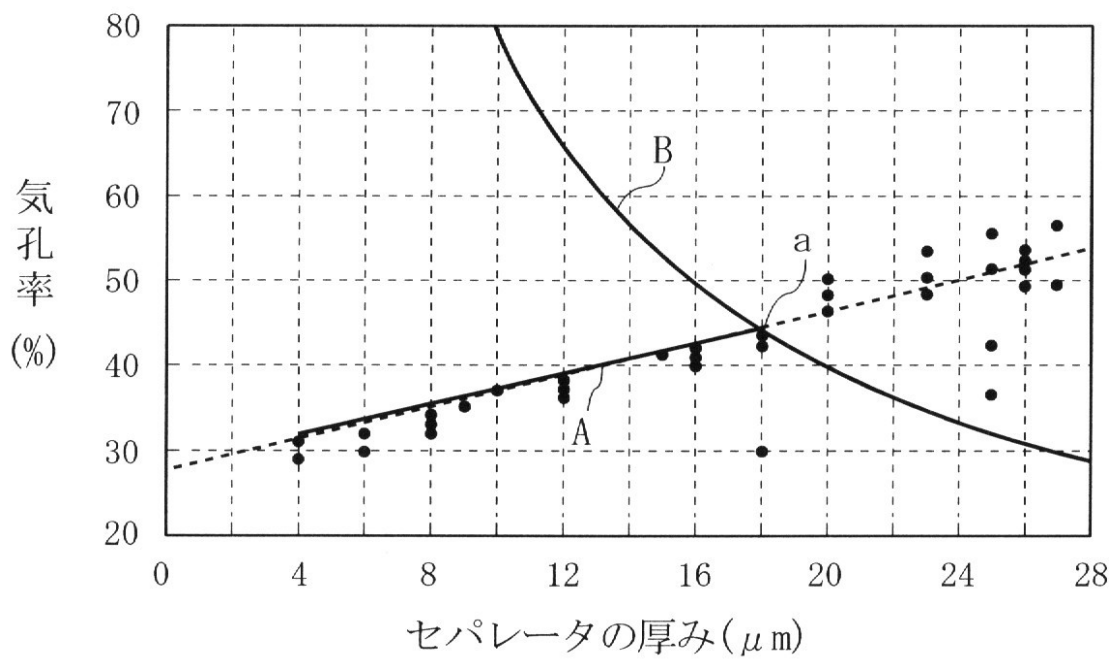
【図2】セパレータとしてポリエチレン単独膜を用いた場合の、気孔率とセパレータの厚みとの関係を示すグラフである。

【図3】セパレータとしてポリエチレン膜とポリアミド膜との2層構造のものを用いた場合の、気孔率とセパレータの厚みとの関係を示すグラフである。

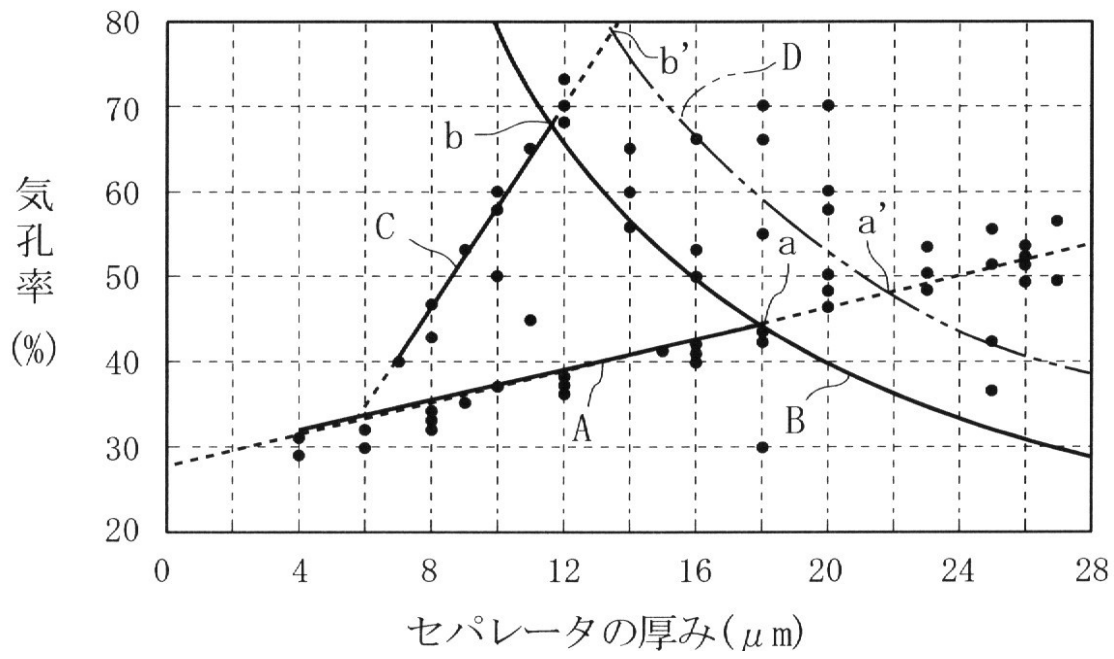
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/40

Z

F ターム(参考) 5H029 AJ01 AJ03 AJ12 AK03 AL06 AL07 AM03 AM05 AM07 DJ04
EJ04 EJ12 HJ04 HJ09 HJ12 HJ14
5H050 AA01 AA08 AA15 BA17 CA08 CB07 CB08 DA19 EA10 EA24
EA28 HA04 HA09 HA12 HA14