

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月26日(26.12.2024)



(10) 国際公開番号

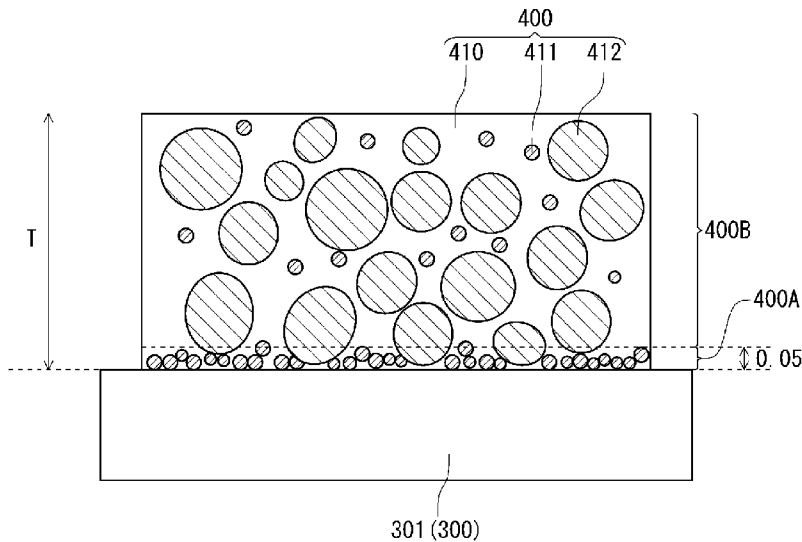
WO 2024/262513 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 50/474 (2021.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 50/477 (2021.01)
H01M 50/443 (2021.01) H01M 50/483 (2021.01)
H01M 50/451 (2021.01) H01M 50/486 (2021.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/022152
- (22) 国際出願日: 2024年6月19日(19.06.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-102795 2023年6月22日(22.06.2023) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 沖本 力也 (OKIMOTO Rikiya), 宮前 亮平 (MIYAMAE Ryohei), 坂田 洋基 (SAKATA Hiroki).
- (74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所 (KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY AND COMPOSITE MEMBER

(54) 発明の名称: リチウム二次電池および複合部材

[図4]



(57) Abstract: This lithium secondary battery comprises: a positive electrode; a negative electrode that faces the positive electrode; a separator that is disposed between the positive electrode and the negative electrode; and a non-aqueous electrolyte. The separator further comprises a spacer layer that has a first main surface and is disposed on a first main surface of the separator. The spacer layer contains a resin and a filler. The spacer layer has a first layer that is disposed closest to the first main surface in a height direction that intersects the

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

first main surface, and a second layer that is in contact with the first layer in the height direction. When the area ratio of the filler that is contained in the first layer, calculated on the basis of the cross section along the height direction of the separator, is represented by R_1 , and the area ratio of the filler that is contained in the second layer is represented by R_2 , the relationship $R_1/R_2 > 1$ is satisfied.

(57) 要約: リチウム二次電池は、正極と、正極に対向する負極と、正極と前記負極との間に配置されるセパレータと、非水電解質と、を具備する。セパレータは、第1の主面を有し、セパレータの第1の主面に配置されたスペーサ層をさらに備える。スペーサ層は、樹脂およびフィラーを含む。スペーサ層は、第1の主面に交差する高さ方向において最も第1の主面側に配置された第1層と、高さ方向において第1層と接する第2層を有し、セパレータの高さ方向に沿った断面に基づき算出される第1層に含まれるフィラーの面積比率を R_1 とし、第2層に含まれるフィラーの面積比率を R_2 としたとき、 $R_1/R_2 > 1$ である。

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池および複合部材

技術分野

[0001] 本開示は、リチウムイオン伝導性の非水電解質を備えたリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池は、パソコンおよびスマートフォン等のICT用、車載用、ならびに蓄電用等の用途に用いられている。このような用途において、非水電解質二次電池には、さらなる高容量化が求められる。高容量の非水電解質二次電池としては、リチウムイオン電池が知られている。リチウムイオン電池の高容量化は、負極活物質として、例えば、黒鉛とケイ素化合物等の合金活物質とを併用することにより達成され得る。しかし、リチウムイオン電池の高容量化は限界に達しつつある。

[0003] リチウムイオン電池を超える高容量の非水電解質二次電池としては、リチウム二次電池（リチウム金属二次電池）が有望である。リチウム二次電池では、充電時に、負極にリチウム金属が析出し、このリチウム金属が放電時に非水電解質中に溶解する。

[0004] リチウム二次電池において、正極または負極とセパレータとの間にスペーサ（凸部）を設けることにより、充電時にリチウム金属が析出する空間を確保し、充放電効率の改善を図るとともに負極の局所的な膨張による負極集電体の亀裂を抑制することも試みられている（例えば、特許文献1）。

[0005] 特許文献2は、非水電解質電池に用いられるセパレータであって、セパレータは、基材と、基材の少なくとも一方の主面に複数の凸形状のパターンと、を有し、基材は、単数または複数の層を含み、凸形状のパターンの頂部で形成される略平面と凸形状のパターンの底部で形成される略平面との距離（ $T1$ ）、およびセパレータの総厚（ T ）を用いて表される $T1/T2$ の値が、 0.3 以上であるセパレータを提案している。これにより、特許文献1によれば

、電極とセパレータを含む積層体または巻回体の巻きずれを抑制し、寿命特性和安全性に優れる非水電解質電池を提供できるとしている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2020/066254号

特許文献2：国際公開第2020/004205号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 凸形状のパターンを印刷法あるいは塗布法でセパレータの基材上に形成する場合、印刷時あるいは塗布時に樹脂および溶媒（分散媒）が基材内に浸透する。その後、基材内に浸透した樹脂および溶媒が乾燥することで基材に皸が発生する場合がある。この結果、積層体または巻回体形成後の凸部位置にずれが生じて、凸部形成による空間を維持できず、サイクル特性が低下する場合がある。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の一側面は、正極と、前記正極に対向する負極と、前記正極と前記負極との間に配置されるセパレータと、非水電解質と、を具備し、前記負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時に前記リチウム金属が溶解し、前記セパレータは、第1の主面を有し、前記セパレータの前記第1の主面に配置されたスペーサ層をさらに備え、前記スペーサ層は、樹脂およびフィラーを含み、前記スペーサ層は、前記第1の主面に交差する高さ方向において最も前記第1の主面側に配置された第1層と、前記高さ方向において前記第1層と接する第2層を有し、前記スペーサ層の前記高さ方向に沿った断面に基づき算出される前記第1層に含まれる前記フィラーの面積比率を R_1 とし、前記第2層に含まれる前記フィラーの面積比率を R_2 としたとき、 $R_1/R_2 > 1$ である、リチウム二次電池に関する。

[0009] 本開示の他の一側面は、第1の主面を有するセパレータと、前記セパレー

タの前記第1の主面に配置されたスペーサ層と、を有し、前記スペーサ層は、樹脂およびフィラーを含み、前記スペーサ層は、前記第1の主面に交差する高さ方向において最も前記第1の主面側に配置された第1層と、前記高さ方向において前記第1層と接する第2層を有し、前記スペーサ層の前記高さ方向に沿った断面に基づき算出される前記第1層に含まれる前記フィラーの面積比率を R_1 とし、前記第2層に含まれる前記フィラーの面積比率を R_2 としたとき、 $R_1/R_2 > 1$ である、複合部材に関する。

発明の効果

- [0010] 本開示によれば、リチウム二次電池のサイクル特性の低下を抑制することができる。
- [0011] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]本開示の一実施形態に係るリチウム二次電池を模式的に示す縦断面図である。
- [図2]図1のリチウム二次電池の要部を模式的に示す拡大図である。
- [図3]本開示の一実施形態に係るリチウム二次電池において、セパレータの表面に設けられたスペーサ層の配置の一例を模式的に示す平面図である。
- [図4]スペーサ層の内部構造を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

- [0013] 以下、本開示の実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値、材料等を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値、材料等を適用してもよい。なお、本開示に特徴的な部分以外の構成要素には、公知の構成要素を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値Bの範囲」という場合、当該範囲には数値Aおよび数値Bが含まれる。以下の説明において、特定の物性や条件等の数値に関して下限と上限とを例示した場合、下限

が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかをと任意に組み合わせることができる。複数の材料が例示される場合、その中から1種を選択して単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0014] また、本開示は、添付の特許請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される2つ以上の請求項に記載の事項の組み合わせを包含する。つまり、技術的な矛盾が生じない限り、添付の特許請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される2つ以上の請求項に記載の事項を組み合わせることができる。

[0015] 本開示の一実施形態に係るリチウム二次電池は、正極と、正極に対向する負極と、正極と負極との間に配置されるセパレータと、非水電解質と、を具備する。正極と負極とが、セパレータを介して巻回されて、複数の周を具備する電極群を構成していてもよい。正極と負極とが、セパレータを介して積層された積層体を形成していてもよい。リチウム二次電池は、充電時に負極にリチウム金属が析出し、放電時に負極からリチウム金属が溶解するタイプの二次電池である。

[0016] リチウム二次電池では、定格容量の例えば70%以上がリチウム金属の析出と溶解により発現する。充電時および放電時の負極における電子の移動は、主に負極におけるリチウム金属の析出および溶解による。具体的には、充電時および放電時の負極における電子の移動（別の観点では電流）の70～100%（例えば80～100%や90～100%）がリチウム金属の析出および溶解による。すなわち、リチウム二次電池の負極は、充電時および放電時の負極における電子の移動が主に負極活物質（黒鉛など）によるリチウムイオンの吸蔵および放出による負極とは異なる。

[0017] セパレータは、第1の主面および第1の主面と反対側の第2の主面を有する。第1の主面および第2の主面は、それぞれ、リチウム二次電池において正極および負極との対向面である。セパレータの第1の主面に、スペーサ層が配置されている。スペーサ層は、セパレータの表面に配置された凸部であ

り、少なくともセパレータの第1の主面に配置される。第1の主面は、正極との対向面であってもよく、負極との対向面であってもよい。スペーサ層（凸部）は、第1および第2の主面の両方に配置されてもよい。

[0018] セパレータは、後述する基材層のみで構成されていてもよいし、基材層と、例えば後述する複合材料層とを含むことにより、複数の層から構成されていてもよい。セパレータが基材層のみで構成される場合は、セパレータの第1の主面および第2の主面は、基材層の第1の主面および第2の主面と同義であり、基材層の第1の主面にスペーサ層が配置される。セパレータが複数の層から構成される場合は、セパレータの正極および負極との対向面のうち一方が第1の主面であり、他方が第2の主面である。複数の層の1つである複合材料層の表面にスペーサ層が形成されていてもよい。以下において、第1の主面にスペーサ層が配置されたセパレータを、「複合部材」と称することがある。

[0019] スペーサ層は、正極とセパレータとの間または負極とセパレータとの間に空間を形成する。スペーサ層により、負極表面にリチウム金属が析出する空間が確保され、リチウム金属の析出に伴う負極の体積変化が低減される。空間により、充放電に伴う負極の膨張が抑制され、サイクル特性の低下が抑制される。

[0020] スペーサ層は、樹脂およびフィラーを含む。樹脂およびフィラーを含むスペーサ層は、例えば、樹脂およびフィラーを溶媒に溶解または分散させた溶液または分散液を、印刷法または塗布法によりセパレータの基材層に形成し、その後、乾燥により溶媒を除去することにより、第1主面上に形成され得る。

[0021] しかしながら、溶液または分散液をセパレータの第1主面に印刷または塗布する際に、溶媒および樹脂がセパレータの細孔内に浸透する。セパレータに浸透した溶媒は、乾燥により除去されるが、このときにセパレータが収縮し、皺が生じる場合がある。この結果、積層体または巻回式電極群を形成した状態での凸部位置にずれが生じ、凸部による空間形成効果、および、これ

によるサイクル特性の低下抑制効果を十分に発揮できなくなる場合が考えられる。

[0022] スペーサ層は、第1の主面に交差する高さ方向において最も第1の主面側に配置された第1層と、高さ方向において第1層と接する第2層を有する。セパレータの高さ方向に沿った断面に基づき算出される第1層に含まれるフィラーの面積比率を R_1 とし、第2層に含まれるフィラーの面積比率を R_2 としたとき、 $R_1/R_2 > 1$ である。これにより、セパレータの表面にスペーサ層を形成する際の溶媒の浸透が抑制され、基材層の収縮および皺の形成が抑制される。結果、スペーサ層の凸部による空間形成効果を高く維持し、サイクル特性の低下を効果的に抑制できる。

第1層および第2層は、フィラーの面積比率が異なる。しかしながら、第1層と第2層との境界を境として面積比率に明確な差があることは必要ではなく、第1層から第2層に向かうにしたがって（すなわち、第1の主面から遠ざかるにしたがって）、面積比率が減少する分布を有していればよい。

[0023] 第1層は、スペーサ層において最も第1の主面側の領域である。溶液または分散液を基材層の第1の主面に印刷または塗布する際に、溶媒は第1層を介してセパレータの細孔内に浸透する。第1層におけるフィラーの含有割合を第2層よりも多くすることで、溶媒および樹脂が第1層からセパレータ側に浸透し難くなり、溶媒を乾燥除去後のセパレータの収縮および皺の形成が抑制される。結果、スペーサ層の凸部による空間形成効果を高く維持し、サイクル特性の低下を効果的に抑制できる。

[0024] 第1層は、スペーサ層において第1の主面近傍の領域を含んでいればよく、その高さ方向の厚みは比較的薄くてもよい。第1層の厚みは、スペーサ層全体の厚みにもよるが、 $2\mu\text{m}$ 程度に薄い厚みであってもよい。第1層の厚みが $2\mu\text{m}$ 以上であれば、溶媒および樹脂の基材層側への浸透抑制効果を得るのに十分である。

[0025] 第1層の厚みは、 $2\mu\text{m}$ 以上であってもよい。しかしながら、第1層の厚みは、スペーサ層の高さ方向の総厚を T としたときに $0.05T$ 以上であれ

ば、 $2\ \mu\text{m}$ より小さくてもよい。

[0026] 第2層は、スペーサ層内において高さ方向において第1層と直接接触する領域である。第2層は、スペーサ層において第1層以外の部分の全部を占めていてもよく、スペーサ層において第1層以外の部分の一部であってもよい。後者の場合、スペーサ層は、高さ方向において第2層と接し、且つ第2層を挟んで第1層と対向する第3層を有する。第3層に含まれるフィラーの面積比率 R_3 は特に限定されず、 R_2 より小さくてもよいし、 R_2 より大きくてもよい。

[0027] R_1 、 R_2 （および、 R_3 ）は、セパレータの高さ方向に沿った断面に基づき、下記に示す方法で算出される。

[0028] まず、測定対象のスペーサ層が配置されたセパレータ（複合部材）を準備する。準備した複合部材を、スペーサ層を横切るように、セパレータの厚さ方向に切断しスペーサ層の断面を形成する。その際、クロスセクションポリッシャ（CP）を用いて断面を得てもよい。製造後のリチウム二次電池に含まれるセパレータおよびスペーサ層を測定対象とする場合、複合部材は、満充電状態の二次電池から取り出してもよく、放電状態の二次電池から取り出してもよい。二次電池から取り出した複合部材は、測定の前にジメチルカーボネート（DMC）などの有機溶媒で洗浄し、乾燥させておく。

[0029] 次に、複合部材におけるスペーサ層の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、断面画像を取得する。SEMによる観察は、例えば、倍率500倍～3000倍で、 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ の測定領域を撮影する。断面画像における個々のフィラーの輪郭を特定し、断面において個々のフィラーが占める面積を求める。画像分析では、断面画像においてフィラーが占める部分が黒色（または白色）、それ以外の部分が白色（または黒色）になるように二値化処理し、面積を求めてもよい。スペーサ層の第1層における所定領域において、個々のフィラーが占める面積の合計の、所定領域の面積に対する比を求め、 R_1 とする。スペーサ層の第2層における所定領域において、個々のフィラーが占める面積合計の、所定領域の面積に対する比を求め、 R_2 と

する。

- [0030] また、断面画像におけるフィラーのそれぞれについて面積 S_f を求め、面積 S_f から、球の平均断面積として有する相当球の直径 D_f ($D_f = 8\sqrt{(S_f / \pi^3)}$)を求め、直径 D_f の粒度分布を求める。フィラーのそれぞれが直径 D_f を有する球状であるとして、フィラーの体積基準の粒度分布を求めることもできる。
- [0031] 第1層と第2層の境界が断面画像から明らかである場合、断面画像において第1層と判別される所定領域におけるフィラーが占める面積から R_1 を求め、第2層と判別される所定領域におけるフィラーが占める面積から R_2 を求める。第1層と第2層の境界が断面画像から明らかでない場合は、 $0.05T$ および $2\mu m$ のうち小さい方の厚みを第1層の厚み T_1 として、第1の主面からの距離が T_1 以下の所定領域におけるフィラーが占める面積から R_1 を求め、第1の主面からの距離が T_1 以上 $5T_1$ 以下の所定領域におけるフィラーが占める面積から R_2 を求める。
- [0032] R_1/R_2 は、例えば、1より大きく、10以下である。溶媒および樹脂のセパレータへの浸透を抑制する点で、 R_1/R_2 は、1.03以上、4.25以下であると好ましく、1.07以上、2.8以下であるとより好ましい。
- [0033] R_1 は、例えば、0.7以上、0.85以下である。 R_1 が0.7以上、0.85以下であれば、セパレータの表面にスペーサ層を形成する際の溶媒の浸透がさらに抑制され、セパレータの収縮および皺の形成がさらに抑制される、加えて、セパレータとスペーサ層との密着性が保たれる。
- [0034] R_2 は、例えば、0.3以上であればよい。 R_2 が0.3以上であれば、セパレータの表面にスペーサ層を形成する際、スペーサ層の剛性が増して、十分な厚みを有するスペーサ層を安定的に形成することができ、負極にリチウム金属が析出するための空間を十分に確保できる。ただし、 R_2 が大きすぎると、スペーサ層の柔軟性が低下し、巻回式電極群を構成し難くなる場合がある。 R_2 は、0.8以下とすることが好ましい。
- [0035] 粒子径の異なる複数種のフィラーを組み合わせ用いてもよい。例えば、

フィラーは、 $1\ \mu\text{m}$ 未満の平均粒子径を有する第1フィラーと、 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ の平均粒子径を有する第2フィラーを含んでもよい。粒子径の小さな第1フィラーは、第2フィラーの間隙間に入り込むことができるため、フィラーの全体に占める第1フィラーの含有割合を多くすることで、スペーサ層に含まれるフィラーの含有比率を高め易く、特に第1層におけるフィラーの面積比率 R_1 を高め易い。

[0036] 例えば、第1層においてフィラーの全体に占める第1フィラーの含有割合を、第2層においてフィラーの全体に占める第1フィラーの含有割合よりも多くすることで、面積比率 R_1 が R_2 よりも大きなスペーサ層を容易に実現できる。この場合、セパレータの断面において、第1層に含まれる第1フィラーと第2フィラーの合計に対する第1フィラーの面積比率は、第2層に含まれる第1フィラーと第2フィラーの合計に対する第1フィラーの面積比率よりも大きくなる。

[0037] 第1層および第2層を含むスペーサ層は、例えば、樹脂および／またはフィラーの組成が異なる複数種の溶液または分散液を準備し、セパレータの第1の主面に複数回に分けて塗布することにより形成され得る。

[0038] 溶液または分散液において、構成材料の異なる複数種のフィラーを組み合わせ用いてもよい。この場合、印刷または塗布工程において、密度の大きなフィラーほど自重によって基材層側に移動し易いため、スペーサ層の高さ方向においてフィラー面積比率に分布を有する状態が実現され易く、第1の主面に近い第1層のフィラー面積比率が第2層の面積比率よりも大きくなるように制御し易い。

[0039] スペーサ層（凸部）は、セパレータの第1の主面に、所定のパターンを有して形成され得る。スペーサ層は、例えば、セパレータの表面において、第1方向および第1方向に交差する第2方向の両方において連続しないように複数の凸部で構成され得る。複数の凸部の間隙間は、電解液が循環可能であり、これにより液回り性が向上し、サイクル特性の低下が一層抑制される。

- [0040] 複数の凸部は、ライン状凸部であってもよい。複数の凸部は、巻回軸に垂直な第2方向に沿ったライン状の凸部であってもよい。ライン状凸部は、直線状の凸部であってもよく、曲線状の凸部であってもよく、直線状の部分および曲線状の部分を含む凸部であってもよい。
- [0041] 複数の凸部は、千鳥状に配置されていてもよい。複数の直線状の凸部により多角形（例えば、六角形）の網目を構成してもよい。負極とセパレータとの間の空間の不均一化の抑制の観点から、多角形の内角は 120° 以下であってもよい。
- [0042] 負極とセパレータとの間において必要最小限の空間を確保する観点から、凸部の平均高さ h は、電池サイズによっては、 0.015 mm 以上、 0.1 mm 以下であってもよく、 0.02 mm 以上、 0.09 mm 以下であってもよい。凸部の平均高さ h は、任意の10点の測定値を平均化して求められる。
- [0043] 負極表面での非水電解質の液回り性の向上の観点から、凸部の一部の高さが凸部の残部の高さとは異なってもよく、互いに隣り合う凸部の高さが異なってもよい。複数の凸部が、高さ h_1 の凸部と、高さ h_1 よりも小さい高さ h_2 の凸部とを含んでもよい。この場合、高さ h_1 に対する高さ h_2 の比： h_2/h_1 は、例えば、 0.8 以上、 1.0 未満であってもよく、 0.8 以上、 0.95 以下であってもよい。凸部の幅（図1中のライン状凸部401の幅 W ）は、例えば、 1 mm 以下であり、 0.1 mm 以上、 1 mm 以下であってもよい。
- [0044] 凸部表面でのリチウム金属の析出抑制の観点から、複数の凸部は、正極および負極よりも導電性が低い材料で構成されていてもよく、樹脂材料で構成されていてもよい。
- [0045] スペーサ層を構成する材料は、特に制限されない。スペーサ層は、絶縁性材料を含んで構成されることが好ましい。絶縁性材料の表面には、リチウム金属は析出し難いため、負極の膨張を抑制する効果を高めることができる。
- [0046] スペーサ層は、絶縁性材料として樹脂を含み、更にフィラーを含む。樹脂

材料としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂等が挙げられる。樹脂材料として、エポキシ樹脂等の硬化性樹脂の硬化物を用いてもよい。また、これらの樹脂材料に無機フィラー等を混合させてもよい。

[0047] スペーサ層に含まれるフィラーは、絶縁性材料であってもよく、導電性を有していてもよい。

[0048] フィラーとしては、例えば、金属酸化物粒子、金属窒化物粒子、金属フッ化物粒子、金属炭化物粒子等の無機粒子が挙げられる。無機粒子により、セパレータに耐熱性を付与することができる。フィラーとして、樹脂粒子を用いてもよい。

[0049] 金属酸化物粒子としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化ニッケル、酸化珪素、酸化マンガン等が挙げられる。金属窒化物粒子としては、例えば、窒化チタン、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化マグネシウム、窒化ケイ素等が挙げられる。金属フッ化物粒子としては、例えば、フッ化アルミニウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等が挙げられる。金属炭化物粒子としては、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化タングステン等が挙げられる。

[0050] 無機粒子は、ゼオライト ($M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ 、Mは金属元素、nはMの価数、 $x \geq 2$ 、 $y \geq 0$)等の多孔質アルミノケイ酸塩、タルク ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)等の層状ケイ酸塩、チタン酸バリウム ($BaTiO_3$)、チタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$)等の鉱物等でもよい。なお、これらは、1種単独でもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0051] スペーサ層は、0.01GPa以上10GPa以下のヤング率を有することが望ましい。これにより、負極の膨張収縮による応力が緩和され易くなるとともに、リチウム金属を収容する空間が維持され易くなる。加えて、スペーサ層による電極の損傷が抑制され易くなる。絶縁性であって、上記範囲の

ヤング率を有する材料としては、上記の硬化性樹脂の硬化物が挙げられる。

[0052] スペーサ層が第1の主面および第2の主面の両方に配置される場合、第2の主面に配置されたスペーサ層が、第1の主面に配置されたスペーサ層と同様に、セパレータの第2の主面に配置された第1層と、高さ方向において第1層と接する第2層を有し、第1層に含まれるフィラーの面積比率を R_1 とし、第2層に含まれるフィラーの面積比率を R_2 としたとき、 $R_1/R_2 > 1$ の関係を満たしていてもよい。

[0053] リチウム二次電池は、正極と負極とをセパレータを介して積層することで構成される積層型の電極群を備えてもよく、正極と負極とをセパレータを介して渦巻状に巻くことで構成される巻回型の電極群を備えてもよい。

[0054] 本開示の一実施形態に係る複合部材は、上記のスペーサ層が設けられたセパレータに関する。複合部材は、第1の主面を有するセパレータと、セパレータの第1の主面に配置されたスペーサ層と、を有する。スペーサ層は、樹脂およびフィラーを含む。スペーサ層は、第1の主面に交差する高さ方向において最も第1の主面側に配置された第1層と、高さ方向において第1層と接する第2層を有し、セパレータおよびスペーサ層の高さ方向に沿った断面に基づき算出される第1層に含まれるフィラーの面積比率を R_1 とし、第2層に含まれるフィラーの面積比率を R_2 としたとき、 $R_1/R_2 > 1$ である。

[0055] 以下、リチウム二次電池の各構成要素について、更に具体的に説明する。

[負極]

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

- [0056] 負極集電体は、導電性シートであればよい。導電性シートとしては、箔、フィルム等が利用される。
- [0057] 導電性シートの表面は平滑であってもよい。これにより、充電の際、正極由来のリチウム金属が、導電性シート上に均等に析出し易くなる。平滑とは、導電性シートの最大高さ粗さ R_z が $20\mu\text{m}$ 以下であることをいう。導電性シートの最大高さ粗さ R_z は $10\mu\text{m}$ 以下であってもよい。最大高さ粗さ R_z は、JIS B 0601:2013に準じて測定される。
- [0058] 負極集電体（導電性シート）の材質は、リチウム金属およびリチウム合金以外の導電性材料であればよい。導電性材料は、金属、合金等の金属材料であってもよい。導電性材料は、リチウムと反応しない材料が好ましい。より具体的には、リチウムと合金および金属間化合物のいずれも形成しない材料が好ましい。このような導電性材料は、例えば、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、およびこれらの金属元素を含む合金、あるいは、ベーク表面が優先的に露出している黒鉛が挙げられる。合金としては、銅合金、ステンレス鋼（SUS）等が挙げられる。中でも高い導電性を有する銅および／または銅合金が好ましい。
- [0059] 負極集電体の厚みは、特に制限されず、例えば $5\mu\text{m}$ 以上、 $300\mu\text{m}$ 以下である。
- [0060] 負極集電体の表面には、負極合材層（図示せず）が形成されてもよい。負極合材層は、例えば、黒鉛等の負極活物質を含むペーストを、負極集電体の表面の少なくとも一部に塗布することにより形成される。ただし、リチウムイオン電池を超える高容量のリチウム二次電池を達成する観点から、負極合材層の厚みは、負極においてリチウム金属が析出し得るように十分に薄く設定される。この場合、満充電時における負極の開回路電位は、リチウム金属（リチウムの溶解析出電位）に対して 70mV 以下であってもよい。満充電時における負極の開回路電位がリチウム金属に対して 70mV 以下である場合、満充電時におけるリチウムイオン吸蔵層の表面にはリチウム金属が存在する。すなわち負極は、リチウム金属の析出および溶解による容量を発現す

る。

[0061] [正極]

正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体に支持された正極合材層とを備える。正極合材層は、例えば、正極活物質と導電材と結着材とを含む。正極合材層は、正極集電体の片面のみに形成されてもよく、両面に形成されてもよい。正極は、例えば、正極集電体の両面に正極活物質と導電材と結着材とを含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延することにより得られる。

[0062] 正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出する材料である。正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン、フッ素化ポリアニオン、遷移金属硫化物等が挙げられる。中でも、製造コストが安く、平均放電電圧が高い点で、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。

[0063] リチウム含有遷移金属酸化物に含まれる遷移金属元素としては、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、W等が挙げられる。リチウム含有遷移金属酸化物は、遷移金属元素を一種含んでもよく、二種以上含んでもよい。遷移金属元素は、Co、Niおよび／またはMnであってもよい。リチウム含有遷移金属酸化物は、必要に応じて1種以上の典型元素を含み得る。典型元素としては、Mg、Al、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sb、Pb、Bi等が挙げられる。典型元素はAl等であってもよい。

[0064] リチウム含有遷移金属酸化物の中でも、遷移金属元素としてCo、Niおよび／またはMnを含み、任意成分としてAlを含むことがあり、層状構造を有する岩塩型の結晶構造を有する複合酸化物が、高容量を得る点で好ましい。この場合、リチウム二次電池においては、正極および負極が有するリチウムの合計量 mLi と、正極が有するリチウム以外の金属Mの量 mM とのモル比： mLi/mM は、例えば1.1以下に設定される。

[0065] 導電材は、例えば、炭素材料である。炭素材料としては、カーボンブラッ

ク、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、および黒鉛等が挙げられる。

[0066] 結着材としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ゴム状重合体等が挙げられる。フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。

[0067] 正極集電体は、導電性シートであればよい。導電性シートとしては、箔、フィルム等が利用される。正極集電体の表面には、炭素材料が塗布されていてもよい。

[0068] 正極集電体（導電性シート）の材質としては、例えば、Al、Ti、Fe等を含む金属材料が挙げられる。金属材料は、Al、Al合金、Ti、Ti合金、Fe合金等であってもよい。Fe合金は、ステンレス鋼（SUS）であってもよい。

[0069] 正極集電体の厚みは、特に制限されず、例えば5 μm 以上、300 μm 以下である。

[0070] [セパレータ]

セパレータは、基材層のみで構成されていてもよいし、基材層と後述する複合材料層とを含んでもよい。セパレータが、基材層のみで構成されている場合は、基材層の表面にスペーサ層が配置される。セパレータが、基材層と複合材料層とを含んでいる場合は、基材層の表面にスペーサ層が配置されていてもよく、複合材料層の表面にスペーサ層が配置されていてもよく、基材層および複合材料層の両方の表面にスペーサ層が配置されていてもよい。スペーサ層には、上述した構成が用いられる。

[0071] (基材層)

セパレータの基材層には、イオン透過性および絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートとしては、例えば、微多孔を有する薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質は特に限定されないが、高分子材料であってもよい。高分子材料としては、オレフィン樹脂、ポリアミド

樹脂、セルロース等が挙げられる。オレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびエチレンとプロピレンとの共重合体等が挙げられる。セパレータは、必要に応じて、添加剤を含んでもよい。添加剤としては、無機フィラー等が挙げられる。

[0072] (複合材料層)

セパレータの複合材料層は、例えば、セパレータの基材層上に形成される。複合材料層は、多孔質層であることが好ましい。多孔質の複合材料層の形成方法は特に限定されず、公知の方法を用いてもよい。例えば、上記複合材料層の原料をインクとして基材層に印刷することによって、多孔質である複合材料層を形成してもよい。

[0073] 複合材料層は、基材層の2つの主面のうちの正極側の主面上に形成されていてもよいし、負極側の主面上に形成されていてもよいし、2つの主面のそれぞれの上に形成されていてもよい。スペーサ層は、複合材料層上に形成されていてもよいし、基材層上に複合材料層を介さずに形成されていてもよい。例えば、セパレータは、基材層／複合材料層／スペーサ層、複合材料層／基材層／スペーサ層、または複合材料層／基材層／複合材料層／スペーサ層という構成を有してもよい。これらの構成において、複合材料層上にスペーサを形成することによって、基材層の熱収縮を抑制する効果が特に高くなる。

[0074] 複合材料層は、ポリマー（以下では「ポリマー（PL）」と称する場合がある。）と無機粒子とを含む。無機粒子は、第1の粒子および／または第2の粒子を含んでもよい。第1の粒子は、リチウムを含有するリン酸塩の粒子である。第2の粒子は、第1の粒子以外の粒子である。複合材料層は、リチウムイオンを透過させる層である。

[0075] セパレータは、複合材料層が正極と対向するように配置されてもよいし、複合材料層が負極と対向するように配置されてもよい。複合材料層を正極側に配置することによって、基材層が酸化反応によって劣化することを抑制できる。一方、複合材料層を負極側に配置することによって、基材層が還元反

応によって劣化することを抑制できる。

[0076] 第1の粒子を構成するリン酸塩は、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、リン酸水素二リチウム (Li_2HPO_4)、およびリン酸二水素リチウム (LiH_2PO_4) からなる群より選ばれる少なくとも1つであってもよい。これらの中でも、異常時における電池の発熱を抑制する効果が高い点から、リン酸リチウムが好ましい。

[0077] 第1の粒子の平均粒径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $1.0\ \mu\text{m}$ の範囲（例えば $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $0.5\ \mu\text{m}$ の範囲や $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $0.2\ \mu\text{m}$ の範囲や $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $0.19\ \mu\text{m}$ の範囲）にあってもよい。第1の粒子の平均粒径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上または $0.15\ \mu\text{m}$ 以上であってもよい。第1の粒子の平均粒径は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下、または $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。当該平均粒径を $0.1\ \mu\text{m}$ 以上とすることによって、電解液が浸透するために必要な充分な空孔を確保できる。当該平均粒径を $1.0\ \mu\text{m}$ 以下にすることは、第1の粒子の高密度な層を形成できる観点で好ましい。

[0078] ポリマー (PL) には、セパレータの基材層の主成分よりも高い耐熱性を有するポリマーを用いることができる。ポリマー (PL) は、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、および芳香族ポリアミドイミドからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。これらは、耐熱性が高いポリマー（別の観点では高分子または樹脂）として知られている。耐熱性の観点から、アラミド、すなわちメタ系アラミド（メタ系全芳香族ポリアミド）およびパラ系アラミド（パラ系全芳香族ポリアミド）が好ましい。好ましい一例のポリマー (PL) は、メタ系アラミドである。ポリマー (PL) には、公知の、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、および芳香族ポリアミドイミドを用いてもよい。

[0079] 芳香族ポリアミド（ポリマー (PL)）の例には、芳香族骨格を有するモノマを縮合重合することによって形成されたポリマーであって且つ繰り返し単位中にアミド結合を含むポリマーが含まれる。芳香族ポリアミド（例えば

全芳香族ポリアミド)の例には、メタ系芳香族ポリアミド(例えばメタ系全芳香族ポリアミド)と、パラ系芳香族ポリアミド(例えばパラ系全芳香族ポリアミド)とが含まれる。全芳香族ポリアミドは、アラミドとも呼ばれる。

[0080] 第2の粒子(無機粒子)の好ましい一例は、電池の異常発熱時に溶融および分解しない、絶縁性の無機化合物で構成された粒子である。第2の粒子は、一般的に無機フィラーとして用いられている無機粒子であってもよい。第2の粒子の材料の例には、酸化物、酸化物水和物、水酸化物、窒化物、炭化物、硫化物などが含まれ、これらは金属元素を含有するものであってもよい。第2の粒子の平均粒径は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0081] 酸化物および酸化物水和物の例には、酸化アルミニウム、ベーマイト、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化イットリウム、酸化亜鉛などが含まれる。窒化物の例には、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化チタンなどが含まれる。炭化物の例には、炭化ケイ素、炭化ホウ素などが含まれる。硫化物の例には、硫酸バリウムなどが含まれる。水酸化物の例としては、水酸化アルミニウムなどが含まれる。

[0082] また、第2の粒子の材料は、ゼオライトなどの多孔質アルミノケイ酸塩、タルクなどの層状ケイ酸塩、チタン酸バリウム(BaTiO_3)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)などであってもよい。絶縁性および耐熱性などの観点から、第2の粒子の材料として、酸化アルミニウム、ベーマイト、タルク、酸化チタン、および酸化マグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いてもよい。

[0083] 第2の粒子の平均粒径は、第1の粒子の平均粒径について例示した範囲にあってもよい。

[0084] 無機粒子は、上記第1の粒子と、リン酸塩以外の第2の粒子とを含んでもよい。この場合、複合材料層は、第1の粒子を含む第1の層と、第2の粒子を含む第2の層とを含んでもよい。この構成によれば、電極群の過剰な温度上昇を抑制する効果を特に高めることができる。なお、複合材料層は、単層、または、複数の層によって構成されてもよい。

[0085] [非水電解質]

リチウムイオン伝導性を有する非水電解質は、例えば、非水溶媒と、非水溶媒に溶解したリチウムイオンとアニオンとを含んでいる。非水電解質は、液状でもよいし、ゲル状でもよい。

[0086] 液状の非水電解質は、リチウム塩を非水溶媒に溶解させることにより調製される。リチウム塩が非水溶媒中に溶解することにより、リチウムイオンおよびアニオンが生成する。

[0087] ゲル状の非水電解質は、リチウム塩とマトリックスポリマー、あるいは、リチウム塩と非水溶媒とマトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂等が挙げられる。

[0088] リチウム塩またはアニオンとしては、リチウム二次電池の非水電解質に利用される公知のものが使用できる。具体的には、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、イミド類のアニオン、オキサレート錯体のアニオン等が挙げられる。イミド類のアニオンとしては、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_x(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_y^-$ (m および n は、それぞれ独立して0または1以上の整数であり、 x および y は、それぞれ独立して0、1または2であり、 $x+y=2$ を満たす。)等が挙げられる。オキサレート錯体のアニオンは、ホウ素および/またはリンを含有してもよい。オキサレート錯体のアニオンとしては、ビスオキサレートボレートアニオン、 $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ 、 $\text{PF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ 、 $\text{PF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 等が挙げられる。非水電解質は、これらのアニオンを単独で含んでもよく、2種以上含んでもよい。

[0089] リチウム金属がデンドライト状に析出するのを抑制する観点から、非水電解質は、少なくともオキサレート錯体のアニオンを含むことが好ましい。オキサレート錯体のアニオンとリチウムとの相互作用により、リチウム金属が細かい粒子状で均一に析出し易くなる。そのため、リチウム金属の局所的な

析出を抑制しやすくなる。オキサレート錯体のアニオンと他のアニオンとを組み合わせてもよい。他のアニオンは、 PF_6^- および／またはイミド類のアニオンであってもよい。

[0090] 非水溶媒としては、例えば、エステル、エーテル、ニトリル、アミド、またはこれらのハロゲン置換体が挙げられる。非水電解質は、これらの非水溶媒を単独で含んでもよく、2種以上含んでもよい。ハロゲン置換体としては、フッ化物等が挙げられる。

[0091] エステルとしては、例えば、炭酸エステル、カルボン酸エステル等が挙げられる。環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等が挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート等が挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、フルオロプロピオン酸メチル等が挙げられる。

[0092] エーテルとしては、環状エーテルおよび鎖状エーテルが挙げられる。環状エーテルとしては、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。鎖状エーテルとしては、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、1,2-ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

[0093] 非水電解質中のリチウム塩の濃度は、例えば、 0.5 mol/L 以上、 3.5 mol/L 以下である。非水電解質中のアニオンの濃度を、 0.5 mol/L 以上、 3.5 mol/L 以下としてもよい。また、非水電解質中のオキサレート錯体のアニオンの濃度を、 0.05 mol/L 以上、 1 mol/L 以下としてもよい。

[0094] 非水電解質は、添加剤を含んでもよい。添加剤は、負極上に被膜を形成す

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

[0095] 以下、本開示に係るリチウム二次電池の構成を、巻回型の電極群を備える円筒形電池を例にして、図面を参照しながら説明する。ただし、本開示は以下の構成に限定されるものではない。

[0096] 図1は、リチウム二次電池10の縦断面図である。リチウム二次電池10は、円筒形の電池ケースと、電池ケース内に收容された巻回式の電極群14および図示しない非水電解質とを備える円筒形電池である。電池ケースは、有底円筒形の金属製容器であるケース本体15と、ケース本体15の開口部を封口する封口体16とで構成される。ケース本体15は、開口付近に側壁を部分的に外側からプレスして形成された環状の段部21を有する。封口体16は、段部21の開口部側の面により支持される。ケース本体15と封口体16との間には、ガスケット27が配置されており、これにより電池ケースの密閉性が確保されている。ケース本体15内において、電極群14の巻回軸方向の両端部には、絶縁板17、18がそれぞれ配置されている。

[0097] 封口体16は、フィルタ22、下弁体23、絶縁部材24、上弁体25およびキャップ26を備えている。キャップ26はケース本体15の外側に配置され、フィルタ22はケース本体15の内側に配置される。下弁体23と上弁体25とは、各々の中央部で互いに接続されるとともに、各々の周縁部の間には絶縁部材24が介在している。フィルタ22と下弁体23とは、各々の周縁部で互いに接続している。上弁体25とキャップ26とは、各々の周縁部で互いに接続している。下弁体23には、通気孔が形成されている。異常発熱等により電池ケースの内圧が上昇すると、上弁体25がキャップ26側に膨れて、下弁体23から離間する。これにより、下弁体23と上弁体25との電氣的接続が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体25が破断し、キャップ26に形成された開口部からガスが排出される。

- [0098] 電極群14は、正極110、負極（負極集電体）120およびセパレータ300とで構成されている。正極110、負極120およびこれらに介在するセパレータ300は、いずれも帯状であり、それぞれの幅方向が捲回軸と平行となるように渦巻状に捲回されている。
- [0099] 正極110は、正極リード19を介して、正極端子を兼ねるキャップ26と電氣的に接続されている。正極リード19の一端は、例えば、正極110の長手方向の中央付近に接続されている。正極110から延出した正極リード19の他端は、絶縁板17に形成された貫通孔を通してフィルタ22の内側に溶接されている。
- [0100] 負極120は、負極リード20を介して負極端子を兼ねるケース本体15と電氣的に接続されている。負極リード20の一端は、例えば、負極120の長手方向の端部に接続されており、他端は、ケース本体15の内底面に溶接されている。
- [0101] 図2は、図1中の破線で囲まれた領域Xの放電状態を模式的に示す拡大図である。なお、図示例では、スペーサ層の断面形状が台形であるが、本開示の実施形態はこれに限定されない。図示例では、スペーサ層は、正極とセパレータとの間に設けられている。ただし、本開示の実施形態はこれに限定されず、スペーサ層は負極とセパレータとの間、あるいは、正極および負極とセパレータとの間に設けられてもよい。
- [0102] 正極110は、正極集電体111および正極合材層112を備える。正極合材層112とセパレータ300との間に、スペーサ層400が設けられている。スペーサ層400は、セパレータ300の長手方向（巻回の周方向）に沿うように設けられたライン状の凸部401からなる。放電状態では、負極集電体121の表面にリチウム金属が析出しておらず、正極110とセパレータ300との間には空間が保持されている。一方、充電状態では、負極集電体121の表面にリチウム金属が析出し、セパレータ300の押圧力を受けながら正極110とセパレータ300との間の空間に収容される。すなわち、負極120は、放電状態では負極集電体121を備え、充電状態では

負極集電体121とその表面に析出したリチウム金属とを備える。

[0103] リチウム金属は、正極110とセパレータ300との間には空間に收容されるため、充放電サイクルにおいてリチウム金属の析出に伴う電極群の見かけの体積変化が低減される。よって、負極集電体121に付与される応力も抑制される。また、正極110とセパレータ300との間に收容されたリチウム金属にはセパレータ300から圧力が加わるため、リチウム金属の析出状態が制御され、リチウム金属が孤立しにくく、充放電効率の低下が抑制される。

[0104] 図3は、セパレータ300の表面に配されたスペーサ層の配置を模式的に示す平面図である。図3の例では、スペーサ層400は、巻回の周方向D2に沿って実質的に平行に延びる複数のライン状の凸部からなる。なお、実質的に平行とは、概ね平行であることを意味し、ライン状の凸部同士が、例えば $0^{\circ} \sim 20^{\circ}$ もしくは $0^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の角度で交差してもよい。

[0105] より具体的に、スペーサ層400は、周方向D2に沿う複数のライン状凸部401および402を備える。ライン状凸部402は、ライン状凸部401と巻回の軸方向D1および周方向D2における位置が異なる。複数のライン状凸部401および402は、全体として、セパレータ300の表面に千鳥状に配置されている。セパレータ300の任意の位置に巻回軸方向D1に平行な直線を引くとき、直線は、ライン状凸部401を3箇所通過するか（図1の破線SL1）、ライン状凸部402を2箇所通過する（図1の破線SL2）。通過する直線が2つ以上であることで、リチウム金属が析出するための空間を維持し易い。

[0106] 複数のライン状凸部401は、第2方向D2において巻回の外周側に向かうほど長さ（第2方向における幅）が長く、第2方向に隣接する凸部間の間隔（中心間距離）が長くなるように、配置されている。図3の例では、複数のライン状凸部401は、複数のライン状凸部401a、401b、401cを含み、ライン状凸部401bはライン状凸部401aよりも巻回の内周側に位置し、ライン状凸部401cはライン状凸部401aよりも巻回の外

周側に位置する。複数のライン状凸部402は、複数のライン状凸部402a、402b、402cを含み、ライン状凸部402bはライン状凸部402aよりも巻回の内周側に位置し、ライン状凸部402cはライン状凸部402aよりも巻回の外周側に位置する。

[0107] このように、ライン状凸部401および402の周方向D2における幅および配置間隔を、巻回の外周側に向かうに従って徐々に長くなるように形成することで、電極群を構成した際に、ライン状凸部401（401a、401b、401c）が径方向に整列し、放射状の列が形成され、ライン状凸部402（402a、402b、402c）が径方向に整列し、放射状の列が形成される。

[0108] しかしながら、スペーサ層400を樹脂およびフィラーを含む溶液または分散液の塗布または印刷により形成する場合、乾燥により溶媒を除去する際にセパレータが収縮し、皺が生じる場合がある。皺により、ライン状凸部401、402の配置にずれが生じる。例えば、ライン状凸部401a、401b、401c（402a、402b、402c）の巻回軸方向D1の位置がずれると、電極群を構成したときにライン状凸部401a、401b、401cが径方向に整列せず、放射状の列が形成されなくなる。また、ライン状凸部401a、401b、401c（402a、402b、402c）の周方向D2の位置がずれると、周の一部において放射状の列が形成されない箇所が生じる。

[0109] 本開示の一実施形態に係るリチウム二次電池によれば、スペーサ層のフィラー含有割合をセパレータの第1の主面側の第1層において多くすることにより、収縮および皺の形成を抑制できる。結果、スペーサ層の凸部の位置ずれが抑制される。よって、スペーサ層の凸部による空間形成効果を高く維持し、サイクル特性の低下を効果的に抑制できる。

[0110] 図4は、スペーサ層400の内部構造の一例を模式的に示す断面図である。スペーサ層400は、樹脂410と、第1フィラー411と、第1フィラーよりも平均粒径の大きな第2フィラー412を含む。第1フィラー411

および第2フィラー412は、樹脂410内に分散している。しかしながら、第1フィラー411および第2フィラー412（特に、第1フィラー411）は、セパレータ300の基材層301の側に偏って分布しており、基材層の近傍の第1層400Aにおけるフィラーの面積比率 R_1 は、基材層と反対側で第1層と接する第2層400Bにおけるフィラーの面積比率 R_2 よりも大きい。

[0111] 図示例では、巻回型の電極群を備える円筒形のリチウム二次電池について説明したが、リチウム二次電池の形状等はこれに限らず、その用途等に応じて、円筒形の他に、コイン型、角型、シート型、扁平型等の各種形状から適宜選択することができる。電極群の形態も特に限定されず、積層型であってもよい。また、リチウム二次電池の電極群および非水電解質以外の構成については、公知のものを特に制限なく利用できる。

[0112] 《付記》

以上の実施形態の記載により、下記の技術が開示される。

（技術1）

正極と、前記正極に対向する負極と、前記正極と前記負極との間に配置されるセパレータと、非水電解質と、を具備し、

前記負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時に前記リチウム金属が溶解し、

前記セパレータは、第1の主面を有し、

前記セパレータの前記第1の主面に配置されたスペーサ層をさらに備え

前記スペーサ層は、樹脂およびフィラーを含み、

前記スペーサ層は、前記第1の主面に交差する高さ方向において最も前記第1の主面側に配置された第1層と、前記高さ方向において前記第1層と接する第2層を有し、

前記スペーサ層の前記高さ方向に沿った断面に基づき算出される前記第1層に含まれる前記フィラーの面積比率を R_1 とし、前記第2層に含まれる前記フィラーの面積比率を R_2 としたとき、 $R_1/R_2 > 1$ である、リチウム二次電

池。

(技術2)

前記 R_1/R_2 は、1より大きく、10以下である、技術1に記載のリチウム二次電池。

(技術3)

前記 R_1/R_2 は、1.03以上、4.25以下である、技術2に記載のリチウム二次電池。

(技術4)

前記 R_1/R_2 は、1.07以上、2.8以下である、技術3に記載のリチウム二次電池。

(技術5)

前記 R_1 は、0.7以上、0.85以下である、技術1～4のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

(技術6)

前記 R_2 は、0.3以上、0.8以下である、技術1～5のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

(技術7)

前記フィラーは、1 μm 未満の平均粒子径を有する第1フィラーと、1～10 μm の平均粒子径を有する第2フィラーを含む、技術1～6のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

(技術8)

前記断面において、前記第1層に含まれる前記第1フィラーと前記第2フィラーの合計に対する前記第1フィラーの面積比率が、前記第2層に含まれる前記第1フィラーと前記第2フィラーの合計に対する前記第1フィラーの面積比率よりも大きい、技術7に記載のリチウム二次電池。

(技術9)

前記スペーサ層の前記高さ方向の厚みを T としたとき、前記第1層の厚みは、2 μm または0.05 T のうち小さい方の厚み以上である、技術1～8

のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

[0113] (技術10)

第1の主面を有するセパレータと、前記セパレータの前記第1の主面に配置されたスペーサ層と、を有し、

前記スペーサ層は、樹脂およびフィラーを含み、

前記スペーサ層は、前記第1の主面に交差する高さ方向において最も前記第1の主面側に配置された第1層と、前記高さ方向において前記第1層と接する第2層を有し、

前記スペーサ層の前記高さ方向に沿った断面に基づき算出される前記第1層に含まれる前記フィラーの面積比率を R_1 とし、前記第2層に含まれる前記フィラーの面積比率を R_2 としたとき、 $R_1/R_2 > 1$ である、複合部材。

(技術11)

前記 R_1/R_2 は、1より大きく、10以下である、技術10に記載の複合部材。

(技術12)

前記 R_1/R_2 は、1.03以上、4.25以下である、技術11に記載の複合部材。

(技術13)

前記 R_1/R_2 は、1.07以上、2.8以下である、技術12に記載の複合部材。

(技術14)

前記フィラーは、 $1\ \mu\text{m}$ 未満の平均粒子径を有する第1フィラーと、 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ の平均粒子径を有する第2フィラーを含む、技術10～13のいずれか1つに記載の複合部材。

(技術15)

前記断面において、前記第1層に含まれる前記第1フィラーと前記第2フィラーの合計に対する前記第1フィラーの面積比率が、前記第2層に含まれる前記第1フィラーと前記第2フィラーの合計に対する前記第1フィラーの

面積比率よりも大きい、技術14に記載の複合部材。

[0114] [実施例]

以下、本開示に係るリチウム二次電池を実施例および比較例に基づいて具体的に説明する。本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0115] 《実施例1》

(1) 正極の作製

Li、Ni、CoおよびAl (Ni、CoおよびAlの合計に対するLiのモル比は1.0)を含有し、層状構造を有する岩塩型のリチウム含有遷移金属酸化物(NCA; 正極活物質)と、アセチレンブラック(AB; 導電材)と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF; 結着材)とを、NCA:AB:PVdF=95:2.5:2.5の質量比で混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を適量加えて攪拌して、正極合材スラリーを調製した。次に、得られた正極合材スラリーをAl箔(正極集電体)の両面に塗布した後、乾燥して、ローラーを用いて正極合材の塗膜を圧延した。最後に、得られた正極集電体と正極合材との積層体を所定の電極サイズに切断し、正極集電体の両面に正極合材層を備える正極を作製した。

[0116] (2) セパレータ(複合部材)の作製

ポリエチレン製のセパレータ基材(微多孔膜)を準備した。ディスペンサーを用いてセパレータ基材の表面の所定領域にインクを塗布し、その後、熱風乾燥させて、スペーサ層を設けた。

[0117] セパレータ基材の表面に塗布したインクとして、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、アルミナ粒子(第1のフィラー)、およびポリエチレン(PE)樹脂粒子(第2のフィラー)を分散媒に溶解または分散させた2種類の樹脂組成物を調製した。2種類の樹脂組成物は、アルミナ粒子とポリエチレン樹脂粒子の配合比率が異なる。アルミナ粒子は、平均粒子径0.4 μ mのものを用いた。ポリエチレン樹脂粒子は、平均粒子径5 μ mのものを用いた。

[0118] ポリフッ化ビニリデン40体積部と、アルミナ粒子20体積部と、およびポリエチレン樹脂粒子40体積部とを混合し、第1層の形成用の第1のイン

クを得た。ポリフッ化ビニリデン40体積部と、ポリエチレン樹脂粒子60体積部とを混合し、第2層の形成用の第2のインクを得た。第1のインクをセパレータ基材の表面の所定領域に塗布し第1層を形成後、第2のインクを第1層の表面に塗布し、乾燥させて分散媒を除去し、第2層を形成した。

[0119] このようにして、第1層および第2層を有するスペーサ層がセパレータ基材の表面に配置された複合部材を得た。第1層および第2層の厚みは同じとした。スペーサ層の総厚（凸部の高さ）は40 μm であった。

[0120] スペーサ層に沿ってセパレータの断面を形成し、SEM断面画像の解析によりフィラーの面積比率を評価した。第1層におけるフィラーの面積比率 R_1 は0.7であり、第2層におけるフィラーの面積比率 R_2 は0.55であり、 R_1/R_2 は1.27であった。

[0121] (3) 負極の作製

矩形の電解銅箔（厚み12 μm ）を負極集電体として準備した。

[0122] (4) 非水電解質の調製

エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とを、EC：DMC＝30：70の容積比で混合し、得られた混合溶媒にLiPF₆を1モル/L、LiBF₂（C₂O₄）を0.1モル/Lの濃度でそれぞれ溶解し、液体の非水電解質を調製した。

[0123] (5) 電池の組み立て

不活性ガス雰囲気中で、正極と負極集電体とを、上記複合部材を介して渦巻状に捲回し、電極群を作製した。電極群において、スペーサ層は正極と対向するように、複合部材を配置した。電極群に含まれるリチウムは全て正極に由来するため、正極および負極が有するリチウムの合計量 m_{Li} と、正極が有する金属M（ここではNi、CoおよびAl）の量 m_{M} とのモル比： $m_{\text{Li}}/m_{\text{M}}$ は1.0である。

[0124] 電極群を、Al層を備えるラミネートシートで形成された袋状の外装体に収容し、上記非水電解質を注入した後、外装体を封止してリチウム二次電池A1を完成させた。

[0125] 《実施例 2》

セパレータの作製において、エチルセルロース樹脂（EC）、アルミナ粒子（第1のフィラー）、およびポリエチレン（PE）樹脂粒子（第2のフィラー）を分散媒に溶解または分散させたインクを用いてスペーサ層を形成した。

[0126] エチルセルロース樹脂30体積部と、アルミナ粒子20体積部と、ポリエチレン樹脂粒子50体積部とを混合し、第1層の形成用の第1のインクを得た。エチルセルロース樹脂40体積部と、ポリエチレン樹脂粒子60体積部とを混合し、第2層の形成用の第2のインクを得た。第1のインクをセパレータ基材の表面の所定領域に塗布し第1層を形成後、第2のインクを第1層の表面に塗布し、乾燥させて分散媒を除去し、第2層を形成した。

[0127] このようにして、第1層および第2層を有するスペーサ層がセパレータ基材の表面に配置された複合部材を得た。第1層および第2層の厚みは同じとした。スペーサ層の総厚（凸部の高さ）は40 μ mであった。

[0128] スペーサ層に沿ってセパレータの断面を形成し、SEM断面画像の解析によりフィラーの面積比率を評価した。第1層におけるフィラーの面積比率 R_1 は0.75であり、第2層におけるフィラーの面積比率 R_2 は0.7であり、 R_1/R_2 は1.07であった。

[0129] このようにして得られたセパレータを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2に係るリチウム二次電池A2を完成させた。

[0130] 《実施例 3～5、比較例 1～3》

セパレータの作製において、第1および第2のインクに含まれるエチルセルロース樹脂、アルミナ粒子、およびポリエチレン樹脂粒子の含有比率を実施例2から変更した。これ以外については、実施例2と同様にして、実施例3～5および比較例1～3に係るリチウム二次電池A3～A5およびB1～B3をそれぞれ完成させた。

[0131] 実施例3では、エチルセルロース樹脂30体積部と、アルミナ粒子30体積部と、ポリエチレン樹脂粒子40体積部を混合し、第1層の形成用の第1

のインクを得た。エチルセルローズ60体積部と、ポリエチレン樹脂粒子40体積部を混合し、第2層の形成用の第2のインクを得た。第1層および第2層の厚みは同じとした。スペーサ層の総厚（凸部の高さ）は35 μ mであった。

[0132] スペーサ層に沿ってセパレータの断面を形成し、SEM断面画像の解析によりフィラーの面積比率を評価したところ、第1層におけるフィラーの面積比率 R_1 は0.85であり、第2層におけるフィラーの面積比率 R_2 は0.3であり、 R_1/R_2 は2.8であった。

[0133] 実施例4では、エチルセルローズ樹脂40体積部と、アルミナ粒子30体積部と、ポリエチレン樹脂粒子30体積部とを混合し、第1層の形成用の第1のインクを得た。エチルセルローズ30体積部と、ポリエチレン樹脂粒子70体積部とを混合し、第2層の形成用の第2のインクを得た。第1層および第2層の厚みは同じとした。スペーサ層の総厚（凸部の高さ）は40 μ mであった。

[0134] スペーサ層に沿ってセパレータの断面を形成し、SEM断面画像の解析によりフィラーの面積比率を評価したところ、第1層におけるフィラーの面積比率 R_1 は0.72であり、第2層におけるフィラーの面積比率 R_2 は0.7であり、 R_1/R_2 は1.03であった。

[0135] 実施例5では、エチルセルローズ樹脂30体積部と、アルミナ粒子40体積部と、ポリエチレン樹脂粒子30体積部とを混合し、第1層の形成用の第1のインクを得た。エチルセルローズ60体積部と、ポリエチレン樹脂粒子40体積部とを混合し、第2層の形成用の第2のインクを得た。第1層および第2層の厚みは同じとした。スペーサ層の総厚（凸部の高さ）は30 μ mであった。

[0136] スペーサ層に沿ってセパレータの断面を形成し、SEM断面画像の解析によりフィラーの面積比率を評価したところ、第1層におけるフィラーの面積比率 R_1 は0.85であり、第2層におけるフィラーの面積比率 R_2 は0.2であり、 R_1/R_2 は4.25であった。

[0137] 比較例1では、エチルセルロース樹脂40体積部と、アルミナ粒子5体積部と、ポリエチレン樹脂粒子55体積部とを混合し、第1層の形成用の第1のインクを得た。エチルセルロース40体積部と、ポリエチレン樹脂粒子60体積部とを混合し、第2層の形成用の第2のインクを得た。第1層および第2層の厚みは同じとした。スペーサ層の総厚（凸部の高さ）は40 μ mであった。

[0138] スペーサ層に沿ってセパレータの断面を形成し、SEM断面画像の解析によりフィラーの面積比率を評価したところ、第1層におけるフィラーの面積比率 R_1 はよび第2層におけるフィラーの面積比率 R_2 は、ともに0.7であり、 R_1/R_2 は1.0であった。

[0139] 比較例2では、エチルセルロース樹脂35体積部と、アルミナ粒子5体積部と、ポリエチレン樹脂粒子60体積部とを混合し、第1層の形成用の第1のインクを得た。エチルセルロース20体積部と、ポリエチレン樹脂粒子80体積部とを混合し、第2層の形成用の第2のインクを得た。第1層および第2層の厚みは同じとした。スペーサ層の総厚（凸部の高さ）は40 μ mであった。

[0140] 比較例3では、エチルセルロース樹脂90体積部と、アルミナ粒子10体積部とを混合し、第1層の形成用の第1のインクを得た。エチルセルロース90体積部と、ポリエチレン樹脂粒子10体積部とを混合し、第2層の形成用の第2のインク（第1のインクと同じ）を得た。第1層および第2層の厚みは同じとした。スペーサ層の総厚（凸部の高さ）は20 μ mであった。

[0141] スペーサ層に沿ってセパレータの断面を形成し、SEM断面画像の解析によりフィラーの面積比率を評価したところ、第1層におけるフィラーの面積比率 R_1 はよび第2層におけるフィラーの面積比率 R_2 は、ともに0.1であり、 R_1/R_2 は1.0であった。

[0142] [評価1]

得られた各電池について、充放電試験を行った。充放電試験では、25 $^{\circ}$ Cの恒温槽内において、以下の条件で電池の充電を行った後、20分間休止し

て、以下の条件で放電を行った。

[0143] (充電)

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

[0144] (放電)

電極の単位面積（平方センチメートル）あたり2.15 mAの電流で、電池電圧が3.75 Vになるまで定電流放電を行った。

[0145] 上記充電および放電を1サイクルとし、充放電サイクルを繰り返した。1サイクル目の放電容量に対する200サイクル目の放電容量の割合（%）を、容量維持率として求めた。

[0146] [評価2]

各二次電池で用いたセパレータについて、スペーサ層に沿ったセパレータのSEM断面画像に基づき、スペーサ層からセパレータ基材への樹脂の浸透深さを測定した。また、セパレータ基材の表面に配置されたスペーサ層の近傍において、セパレータに皸が生じているかを目視で確認した。

評価結果を表1および表2に示す。

[0147] [表1]

電池	第1層（下層） フィラー 面積比率 R_1	第2層（上層） フィラー 面積比率 R_2	R_1/R_2	スペーサ層 総厚 (μm)
A 1	0.7	0.55	1.27	40
A 2	0.75	0.7	1.07	40
A 3	0.85	0.3	2.8	35
A 4	0.72	0.7	1.03	40
A 5	0.85	0.2	4.25	30
B 1	0.7	0.7	1	40
B 2	0.65	0.8	0.81	40
B 3	0.1	0.1	1	20

[0148]

[表2]

電池	樹脂浸透 深さ (μm)	皸の有無	容量維持率 (%)
A 1	0.3	無	95
A 2	0.3	無	94
A 3	1	無	91
A 4	2	無	87
A 5	1	無	87
B 1	3	有	85
B 2	3.5	有	82
B 3	5	有	70

[0149] 表1および表2より、スペーサ層において、第1層におけるフィラーの面積比率 R_1 を第2層におけるフィラーの面積比率 R_2 よりも多くしたセパレータを用いた電池A1～A5では、セパレータに皸が形成されず、容量維持率の低下が抑制された。

産業上の利用可能性

[0150] 本開示のリチウム二次電池は、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末のような電子機器、ハイブリッド、プラグインハイブリッドを含む電気自動車、太陽電池と組み合わせた家庭用蓄電池等に用いることができる。

[0151] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

符号の説明

- [0152] 10 リチウム二次電池
- 14 電極群
 - 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 段部
- 22 フィルタ
- 23 下弁体
- 24 絶縁部材
- 25 上弁体
- 26 キャップ
- 27 ガスケット
- 100 電極
 - 110 正極
 - 111 正極集電体
 - 112 正極合材層
 - 120 負極
 - 121 負極集電体
- 300 セパレータ
 - 301 基材層
- 400 スペーサ層
 - 400A 第1層
 - 400B 第2層
 - 401、401a、401b、401c、402、402a、402b、402c ライン状凸部
- 410 樹脂
 - 411 第1フィラー
 - 412 第2フィラー

請求の範囲

- [請求項1] 正極と、前記正極に対向する負極と、前記正極と前記負極との間に配置されるセパレータと、非水電解質と、を具備し、
前記負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時に前記リチウム金属が溶解し、
前記セパレータは、第1の主面を有し、
前記セパレータの前記第1の主面に配置されたスペーサ層をさらに備え、
前記スペーサ層は、樹脂およびフィラーを含み、
前記スペーサ層は、前記第1の主面に交差する高さ方向において最も前記第1の主面側に配置された第1層と、前記高さ方向において前記第1層と接する第2層を有し、
前記スペーサ層の前記高さ方向に沿った断面に基づき算出される前記第1層に含まれる前記フィラーの面積比率を R_1 とし、前記第2層に含まれる前記フィラーの面積比率を R_2 としたとき、 $R_1/R_2 > 1$ である、リチウム二次電池。
- [請求項2] 前記 R_1/R_2 は、1より大きく、10以下である、請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項3] 前記 R_1/R_2 は、1.03以上、4.25以下である、請求項2に記載のリチウム二次電池。
- [請求項4] 前記 R_1/R_2 は、1.07以上、2.8以下である、請求項3に記載のリチウム二次電池。
- [請求項5] 前記 R_1 は、0.7以上、0.85以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。
- [請求項6] 前記 R_2 は、0.3以上、0.8以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。
- [請求項7] 前記フィラーは、1 μ m未満の平均粒子径を有する第1フィラーと、1～10 μ mの平均粒子径を有する第2フィラーを含む、請求項1

～4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[請求項8] 前記断面において、前記第1層に含まれる前記第1フィラーと前記第2フィラーの合計に対する前記第1フィラーの面積比率が、前記第2層に含まれる前記第1フィラーと前記第2フィラーの合計に対する前記第1フィラーの面積比率よりも大きい、請求項7に記載のリチウム二次電池。

[請求項9] 前記スペーサ層の前記高さ方向の厚みを T としたとき、前記第1層の厚みは、 $2\mu\text{m}$ または $0.05T$ のうち小さい方の厚み以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[請求項10] 第1の主面を有するセパレータと、前記セパレータの前記第1の主面に配置されたスペーサ層と、を有し、

前記スペーサ層は、樹脂およびフィラーを含み、

前記スペーサ層は、前記第1の主面に交差する高さ方向において最も前記第1の主面側に配置された第1層と、前記高さ方向において前記第1層と接する第2層を有し、

前記スペーサ層の前記高さ方向に沿った断面に基づき算出される前記第1層に含まれる前記フィラーの面積比率を R_1 とし、前記第2層に含まれる前記フィラーの面積比率を R_2 としたとき、 $R_1/R_2 > 1$ である、複合部材。

[請求項11] 前記 R_1/R_2 は、1より大きく、10以下である、請求項10に記載の複合部材。

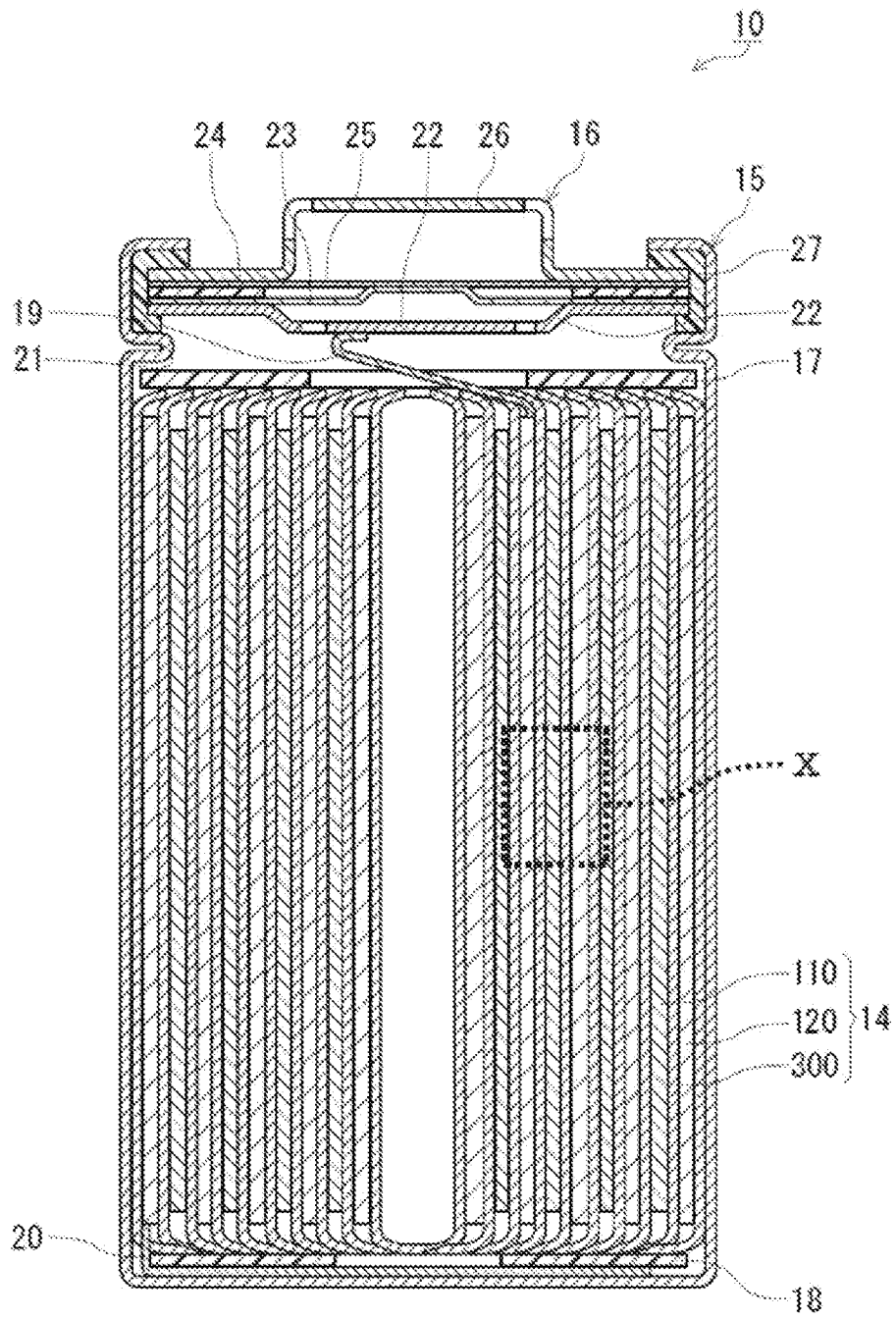
[請求項12] 前記 R_1/R_2 は、1.03以上、4.25以下である、請求項11に記載の複合部材。

[請求項13] 前記 R_1/R_2 は、1.07以上、2.8以下である、請求項12に記載の複合部材。

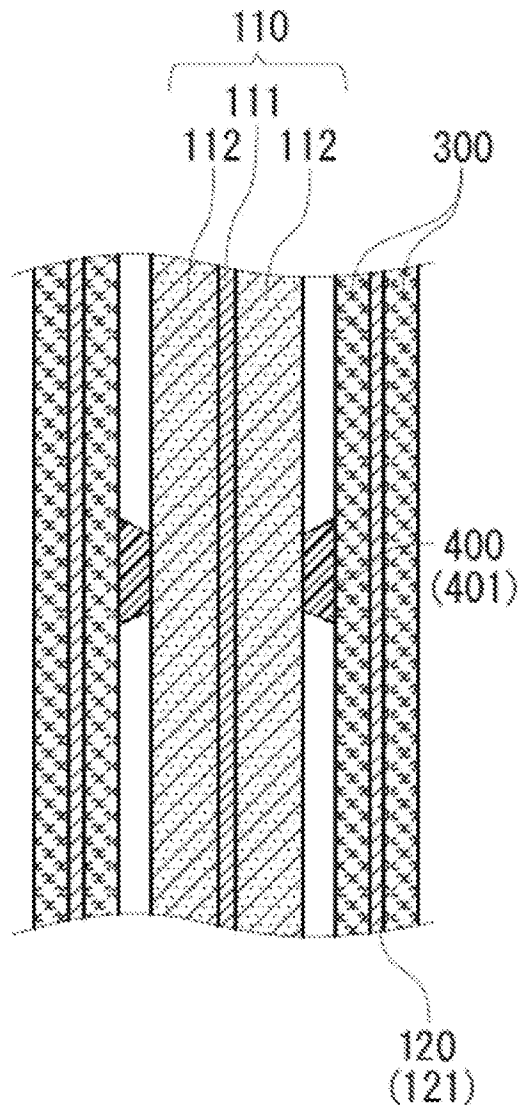
[請求項14] 前記フィラーは、 $1\mu\text{m}$ 未満の平均粒子径を有する第1フィラーと、 $1\sim 10\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する第2フィラーを含む、請求項10～13のいずれか1項に記載の複合部材。

[請求項15] 前記断面において、前記第1層に含まれる前記第1フィラーと前記第2フィラーの合計に対する前記第1フィラーの面積比率が、前記第2層に含まれる前記第1フィラーと前記第2フィラーの合計に対する前記第1フィラーの面積比率よりも大きい、請求項14に記載の複合部材。

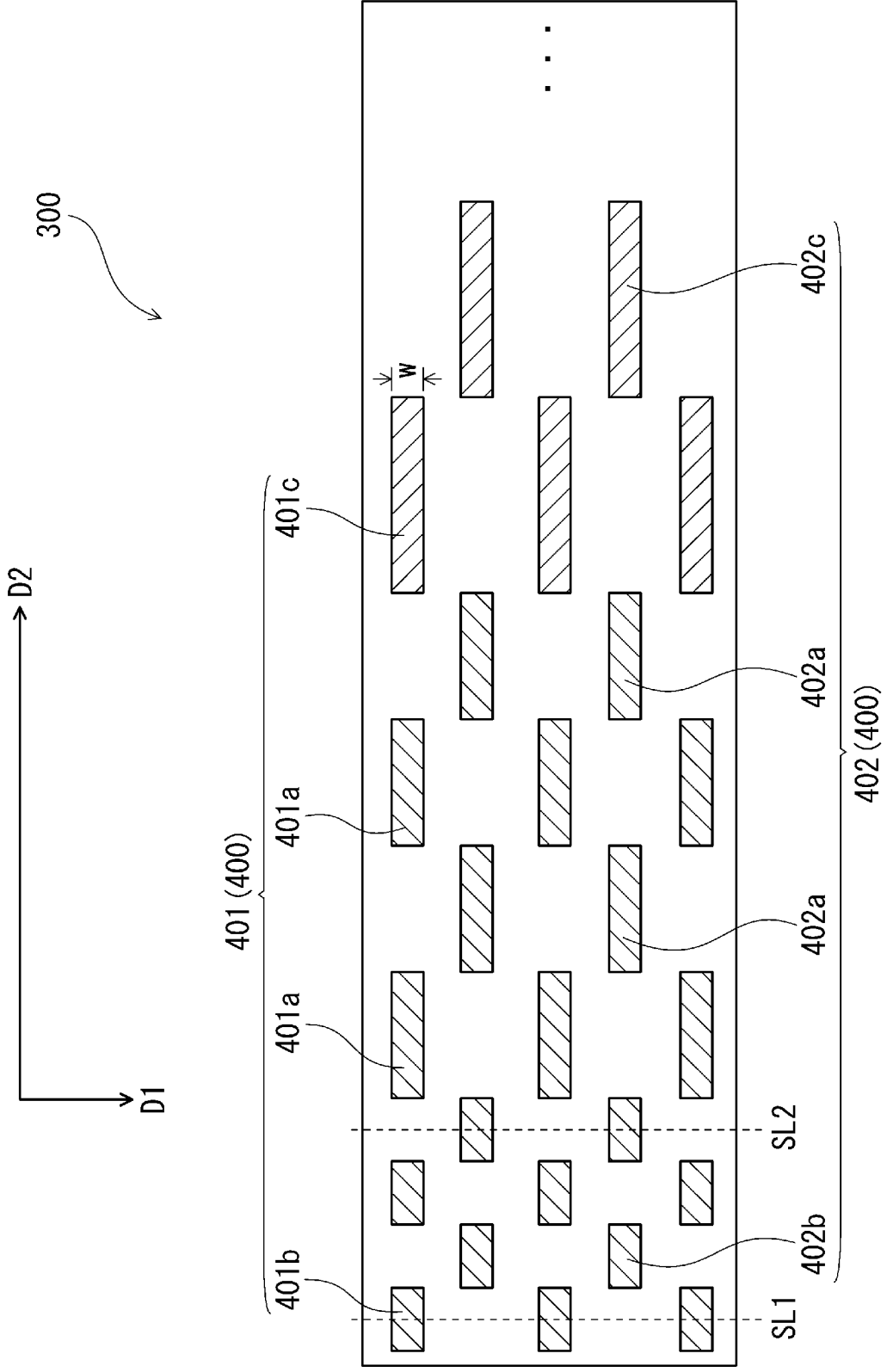
[図1]



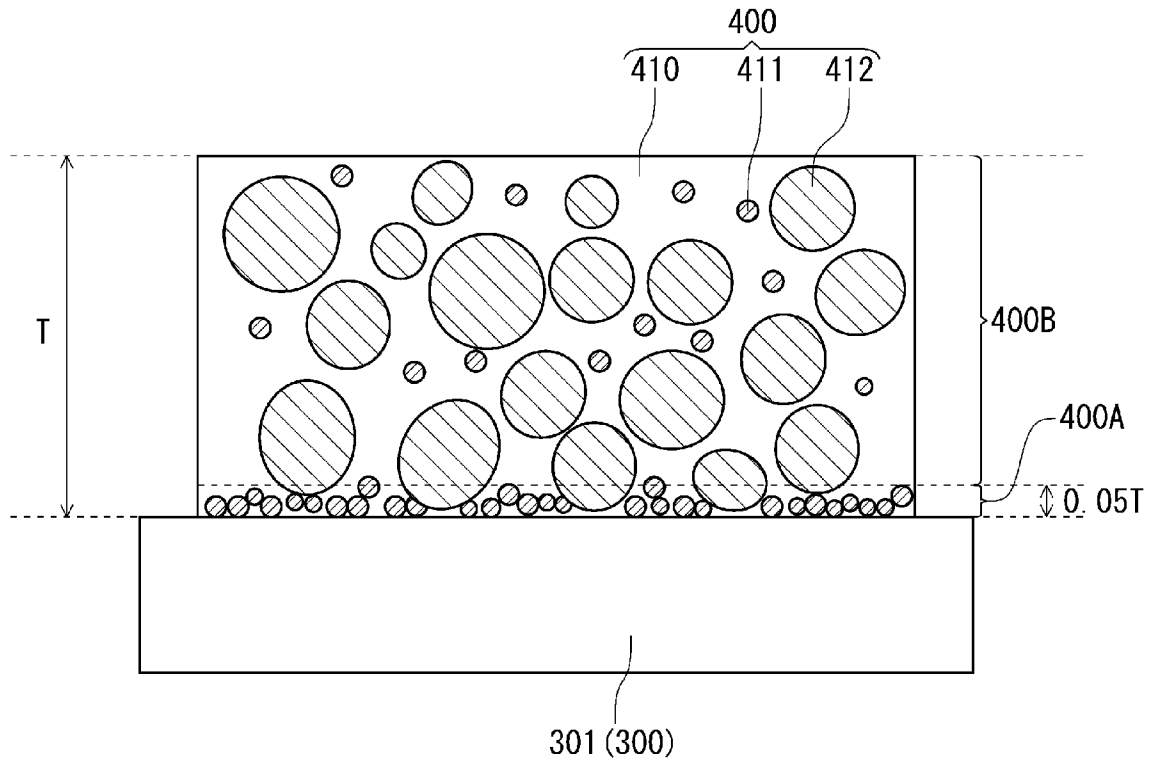
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/022152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/058</i> (2010.01)i; <i>H01M 50/443</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/451</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/474</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/477</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/483</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/486</i> (2021.01)i FI: H01M10/052; H01M10/058; H01M50/443 E; H01M50/443 M; H01M50/451; H01M50/474; H01M50/477; H01M50/483; H01M50/486		
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) H01M10/052; H01M10/058; H01M50/443; H01M50/451; H01M50/474; H01M50/477; H01M50/483; H01M50/486		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-125272 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD.) 09 August 2018 (2018-08-09) example 14	10-11, 14-15
A		1-9, 12-13
A	WO 2022/045127 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 03 March 2022 (2022-03-03)	1-15
A	JP 2013-137984 A (SONY CORPORATION) 11 July 2013 (2013-07-11)	1-15
A	WO 2023/054149 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 06 April 2023 (2023-04-06)	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 August 2024		Date of mailing of the international search report 27 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/022152

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2018-125272	A	09 August 2018	CN	107230765	A	
				CN	207009527	U	

WO	2022/045127	A1	03 March 2022	US	2023/0361431	A1	
				EP	4207413	A1	
				CN	115885404	A	

JP	2013-137984	A	11 July 2013	US	2013/0059192	A1	
				CN	102983300	A	

WO	2023/054149	A1	06 April 2023	CN	117999685	A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/451(2021.01)i; H01M 50/474(2021.01)i; H01M 50/477(2021.01)i; H01M 50/483(2021.01)i; H01M 50/486(2021.01)i FI: H01M10/052; H01M10/058; H01M50/443 E; H01M50/443 M; H01M50/451; H01M50/474; H01M50/477; H01M50/483; H01M50/486</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M10/052; H01M10/058; H01M50/443; H01M50/451; H01M50/474; H01M50/477; H01M50/483; H01M50/486</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-125272 A (三菱製紙株式会社) 09.08.2018 (2018 - 08 - 09)</td> <td>10-11, 14-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>実施例14</td> <td>1-9, 12-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022/045127 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.03.2022 (2022 - 03 - 03)</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-137984 A (ソニー株式会社) 11.07.2013 (2013 - 07 - 11)</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2023/054149 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 06.04.2023 (2023 - 04 - 06)</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2018-125272 A (三菱製紙株式会社) 09.08.2018 (2018 - 08 - 09)	10-11, 14-15	A	実施例14	1-9, 12-13	A	WO 2022/045127 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.03.2022 (2022 - 03 - 03)	1-15	A	JP 2013-137984 A (ソニー株式会社) 11.07.2013 (2013 - 07 - 11)	1-15	A	WO 2023/054149 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 06.04.2023 (2023 - 04 - 06)	1-15
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
X	JP 2018-125272 A (三菱製紙株式会社) 09.08.2018 (2018 - 08 - 09)	10-11, 14-15																		
A	実施例14	1-9, 12-13																		
A	WO 2022/045127 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 03.03.2022 (2022 - 03 - 03)	1-15																		
A	JP 2013-137984 A (ソニー株式会社) 11.07.2013 (2013 - 07 - 11)	1-15																		
A	WO 2023/054149 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 06.04.2023 (2023 - 04 - 06)	1-15																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>09.08.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>27.08.2024</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>松村 駿一 4M 7878</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																			

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/022152

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-125272	A	09.08.2018	CN	107230765	A	
				CN	207009527	U	

WO	2022/045127	A1	03.03.2022	US	2023/0361431	A1	
				EP	4207413	A1	
				CN	115885404	A	

JP	2013-137984	A	11.07.2013	US	2013/0059192	A1	
				CN	102983300	A	

WO	2023/054149	A1	06.04.2023	CN	117999685	A	
