

(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2016-1623

(P2016-1623A)

(43) 公開日 平成28年1月7日(2016.1.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 2/16 (2006.01)	HO 1M 2/16	L
HO 1M 4/38 (2006.01)	HO 1M 2/16	P
	HO 1M 2/16	M
	HO 1M 4/38	Z

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2015-168262 (P2015-168262)
 (22) 出願日 平成27年8月27日 (2015. 8. 27)
 (62) 分割の表示 特願2010-270927 (P2010-270927)
 の分割
 原出願日 平成22年12月3日 (2010. 12. 3)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-277072 (P2009-277072)
 (32) 優先日 平成21年12月4日 (2009. 12. 4)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100082762
 弁理士 杉浦 正知
 (74) 代理人 100123973
 弁理士 杉浦 拓真
 (72) 発明者 佐藤 裕紀
 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内

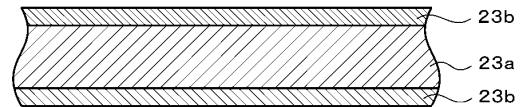
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびセパレータ

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性などの電池特性の低下を抑制できる非水電解質二次電池およびセパレータを提供する。

【解決手段】 セパレータ23は、基材層23aと、基材層23aの両主面のうちの少なくとも一方に形成された表面層23bとを備える。表面層23bは、無機物粒子と、ポリフッ化ビニリデンとを含む。表面層23bは、基材層23aより高いクッション性を有している。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、
負極と、
上記正極および上記負極の間に配置されるセパレータと
を有し、
上記セパレータは、
基材層と、
該基材層の少なくとも一主面上に形成された表面層とを有し、
上記表面層は、ポリフッ化ビニリデンおよび無機物粒子を含み、
圧力に対して、上記表面層の変形量が上記基材層の変形量より大きいものである非水電
解質二次電池。

10

【請求項 2】

上記負極は、構成元素として、ケイ素 (S i) およびスズ (S n) のうちの少なくとも
一方を含む負極活物質を有する請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

上記負極活物質は、
第 1 の構成元素と、
第 2 の構成元素と、
第 3 の構成元素とを含む材料であり、
上記第 1 の構成元素は、スズ (S n) であり、
上記第 2 の構成元素は、コバルト (C o) 、鉄 (F e) 、マグネシウム (M g) 、チタ
ン (T i) 、バナジウム (V) 、クロム (C r) 、マンガン (M n) 、ニッケル (N i)
、銅 (C u) 、亜鉛 (Z n) 、ガリウム (G a) 、ジルコニウム (Z r) 、ニオブ (N b)
、モリブデン (M o) 、銀 (A g) 、インジウム (I n) 、セリウム (C e) 、ハフニ
ウム (H f) 、タンタル (T a) 、タングステン (W) 、ビスマス (B i) およびケイ素
(S i) からなる群のうちの少なくとも 1 種であり、 上記第 3 の構成元素は、ホウ素 (B)
、炭素 (C) 、アルミニウム (A l) およびリン (P) からなる群のうちの少なくと
も 1 種である請求項 2 記載の非水電解質二次電池。

20

【請求項 4】

上記表面層の空隙率は、 20 % 以上 90 % 以下である請求項 1 記載の非水電解質二次電
池。

30

【請求項 5】

上記無機物粒子の平均粒径は、上記表面層の厚さの 50 % 以下である請求項 1 記載の非
水電解質二次電池。

【請求項 6】

上記無機物粒子は、アルミナ (A l ₂ O ₃) 粒子である請求項 1 記載の非水電解質二次電
池。

【請求項 7】

上記基材層は、微多孔性のポリオレフィン樹脂である請求項 1 記載の非水電解質二次電
池。

40

【請求項 8】

基材層と、
該基材層の少なくとも一主面上に形成された表面層とを有し、
上記表面層は、ポリフッ化ビニリデンおよび無機物粒子を含み、
圧力に対して、上記表面層の変形量が上記基材層の変形量より大きいセパレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、非水電解質二次電池およびセパレータに関する。

50

【背景技術】

【0002】

近年、カメラ一体型VTR、デジタルスチルカメラ、携帯電話、携帯情報端末、ノート型コンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そしてこれらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池について、エネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。

【0003】

中でも、充放電反応にリチウムの吸蔵および放出を利用するリチウムイオン二次電池は、従来の非水系電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、広く実用化されている。

10

【0004】

このリチウムイオン二次電池では、電池容量を向上させるため、ケイ素、スズなどを構成元素として用いている負極材料を負極活物質として用いることが提案されている。(例えば、特許文献1参照)

【0005】

また、リチウムイオン二次電池では、電極間の短絡を防止する絶縁材として、シャットダウン機能を有するポリオレフィンセパレータが広く用いられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

20

【特許文献1】特開2007-188777号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、ケイ素、スズを構成元素として含む負極材料を用いたリチウムイオン二次電池では、充電時の負極活物質の膨張による圧力が直接かかってしまう。ポリオレフィンセパレータを用いた場合には、負極活物質の膨張による圧力により、セパレータの孔がつぶれてしまうため、セパレータのイオン透過性が低下し、サイクル特性が低下してしまう。

【0008】

30

また、ポリオレフィンセパレータを用いたリチウムイオン二次電池では、ポリオレフィンセパレータの強度が酸化されることで低下したり、酸化物によってポリオレフィンセパレータの孔の目詰まりが生じたりすることで、電池特性が低下する問題がある。

【0009】

したがって、この発明の目的は、サイクル特性などの電池特性の低下を抑制できる非水電解質二次電池およびセパレータを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上述した課題を解決するために、第1の発明は、正極と、負極と、正極および負極の間に配置されるセパレータとを有し、セパレータは、微多孔性のポリオレフィン樹脂からなる基材層と、基材層の少なくとも一主面上に形成された表面層とを有し、表面層は、ポリフッ化ビニリデンおよび無機酸化物粒子を含み、ポリフッ化ビニリデンを成分とするフィブリル径1.0 μm 以下のフィブリルが相互連続的に繋がった3次元的な網目状構造を有し、無機酸化物粒子の平均粒径は、表面層の厚さの50%以下であり、無機酸化物粒子の混合量は、ポリフッ化ビニリデンおよび無機酸化物粒子の合計量に対して、9.1重量%以上95.2重量%以下であり、厚さ方向から圧力がかかった場合に、変形前の表面層の厚さに対する表面層の厚さの変位の百分率で規定される表面層の変形量が、変形前の基材層の厚さに対する基材層の厚さの変位の百分率で規定される基材層の変形量より大きいものである非水電解質二次電池である。

40

【0011】

50

第2の発明は、微多孔性のポリオレフィン樹脂からなる基材層と、基材層の少なくとも一主面上に形成された表面層とを有し、表面層は、ポリフッ化ビニリデンおよび無機酸化物粒子を含み、ポリフッ化ビニリデンを成分とするフィブリル径1.0 μm以下のフィブリルが相互連続的に繋がった3次元的な網目状構造を有し、無機酸化物粒子の平均粒径は、表面層の厚さの50%以下であり、無機酸化物粒子の混合量は、ポリフッ化ビニリデンおよび無機酸化物粒子の合計量に対して、9.1重量%以上95.2重量%以下であり、厚さ方向から圧力がかかった場合に、変形前の表面層の厚さに対する表面層の厚さの変位の百分率で規定される表面層の変形量が、変形前の基材層の厚さに対する基材層の厚さの変位の百分率で規定される基材層の変形量より大きい非水電解質二次電池用のセパレータである。

10

【0012】

第1の発明および第2の発明では、表面層は、無機物粒子と、ポリフッ化ビニリデンとを含み、圧力に対して、表面層の変形量が基材層の変形量より大きい。これにより、充電時に負極活物質が膨張することによってかかる圧力で、基材層の微多孔がつぶれてしまい、透過性が低下することを防止できる。また、表面層は、無機物粒子を含有することでセパレータの耐酸化性を向上することができる。

【発明の効果】

【0013】

この発明によれば、サイクル特性などの電池特性の低下を抑制できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】この発明の第1の実施の形態による非水電解質二次電池の構成例を示す断面図である。

【図2】図1に示す巻回電極体の一部を拡大した断面図である。

【図3】セパレータの構成例を示す断面図である。

【図4】この発明の第2の実施の形態による非水電解質二次電池の構成例を示す分解斜視図である。

【図5】図4における巻回電極体のI-I線に沿った断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

30

以下、この発明の実施の形態について図面を参照して説明する。なお、説明は、以下の順序で行う。

1. 第1の実施の形態（非水電解質二次電池の第1の例）
2. 第2の実施の形態（非水電解質二次電池の第2の例）
3. 第3の実施の形態（非水電解質二次電池の第3の例）
4. 他の実施の形態（変形例）

【0016】

1. 第1の実施の形態
（非水電解質二次電池の構成）

この発明の第1の実施の形態による非水電解質二次電池について図1および図2を参照しながら説明する。図1は、この発明の第1の実施の形態による非水電解質二次電池の断面構成を示す。図2は、図1に示した巻回電極体20の一部を拡大して示す。ここで説明する二次電池は、例えば、負極22の容量が電極反応物質であるリチウムの吸蔵および放出に基づいて表されるリチウムイオン二次電池である。

40

【0017】

この非水電解質二次電池は、主に、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、セパレータ23を介して正極21と負極22とが積層および巻回された巻回電極体20と、一对の絶縁板12, 13とが収納されたものである。この円柱状の電池缶11を用いた電池構造は、円筒型と呼ばれている。

【0018】

50

(正極)

正極 2 1 は、例えば、一对の面を有する正極集電体 2 1 A の両面に正極活物質層 2 1 B が設けられたものである。ただし、正極活物質層 2 1 B は、正極集電体 2 1 A の片面だけに設けられていてもよい。

【0019】

正極集電体 2 1 A は、例えば、アルミニウム、ニッケルまたはステンレスなどの金属材料によって構成されている。

【0020】

正極活物質層 2 1 B は、正極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んでおり、必要に応じて、結着剤や導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。

10

【0021】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、リチウム含有化合物が好ましい。高いエネルギー密度が得られるからである。このリチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物や、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物などが挙げられる。中でも、遷移金属元素としてコバルト、ニッケル、マンガンおよび鉄からなる群のうち少なくとも 1 種を含むものが好ましい。より高い電圧が得られるからである。その化学式は、例えば、 $Li_x M_1 O_2$ ($0.05 < x < 1.10$) または $Li_y M_2 P O_4$ ($0.05 < y < 1.10$) で表される。式中、M 1 および M 2 は、1 種類以上の遷移金属元素を表す。

20

【0022】

リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物 ($Li_x Co O_2$) ($0.05 < x < 1.10$)、リチウムニッケル複合酸化物 ($Li_x Ni O_2$) ($0.05 < x < 1.10$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($Li_x Ni_{1-z} Co_z O_2$) ($0.05 < x < 1.10$ 、 $0 < z < 1$)、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($Li_x Ni_{(1-v-w)} Co_v Mn_w O_2$) ($0.05 < x < 1.10$ 、 $0 < v < 1$ 、 $0 < w < 1$ 、 $0 < v + w < 1$)、リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物 ($Li_x Ni_{(1-v-w)} Co_v Al_w O_2$) ($0.05 < x < 1.10$ 、 $0 < v < 1$ 、 $0 < w < 1$ 、 $0 < v + w < 1$) またはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 ($Li M n_2 O_4$) などが挙げられる。中でも、コバルトを含む複合酸化物が好ましい。高い容量が得られると共に、優れたサイクル特性も得られるからである。また、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物 ($Li Fe P O_4$) またはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($Li Fe_{1-u} M n_u P O_4$) ($0 < u < 1$) などが挙げられる。

30

【0023】

この他、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムまたは二酸化マンガンなどの酸化物や、二硫化チタンまたは硫化モリブデンなどの二硫化物や、セレン化ニオブなどのカルコゲン化物や、硫黄、ポリアニンまたはポリチオフェンなどの導電性高分子も挙げられる。

【0024】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料は、上記以外のものであってもよい。また、上記で例示した正極材料は、任意の組み合わせで 2 種以上混合されてもよい。

40

【0025】

結着剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムまたはエチレンプロピレンジエンなどの合成ゴムや、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料が挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【0026】

導電剤としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラックまたはケッチェンブラック等のカーボンブラックなどの炭素材料が挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。なお、正極導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料または導電性

50

高分子などであってもよい。

【0027】

(負極)

負極22は、例えば、一对の面を有する負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bが設けられたものである。ただし、負極活物質層22Bは、負極集電体22Aの片面だけに設けられていてもよい。

【0028】

負極集電体22Aは、例えば、銅、ニッケルまたはステンレスなどの金属材料によって構成されている。

【0029】

負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて、結着剤や導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。なお、結着剤および導電剤は、それぞれ正極で説明したものと同様のものを用いることができる。

【0030】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、炭素材料が挙げられる。この炭素材料とは、例えば、易黒鉛化性炭素や、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化性炭素や、(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭またはカーボンブラック類などがある。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスまたは石油コークスなどが含まれる。有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂やフラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。炭素材料は、リチウムの吸蔵および放出に伴う結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度が得られると共に優れたサイクル特性が得られ、さらに導電剤としても機能するので好ましい。なお、炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状または鱗片状のいずれでもよい。

【0031】

上述の炭素材料の他、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能であると共に金属元素および半金属元素のうち少なくとも1種を構成元素として有する材料が挙げられる。高いエネルギー密度が得られるからである。このような負極材料は、金属元素または半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、それらの1種または2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、この発明における「合金」には、2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含まれる。また、「合金」は、非金属元素を含んでいてもよい。この組織には、固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物、またはそれらの2種以上が共存するものがある。

【0032】

上記した金属元素または半金属元素としては、例えば、リチウムと合金を形成することが可能な金属元素または半金属元素が挙げられる。具体的には、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、亜鉛(Zn)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)、パラジウム(Pd)または白金(Pt)などである。中でも、ケイ素およびスズのうち少なくとも1種が好ましく、ケイ素がより好ましい。リチウムを吸蔵および放出する能力が大きいいため、高いエネルギー密度が得られるからである。

【0033】

ケイ素およびスズのうち少なくとも1種を有する負極材料としては、例えば、ケイ素の単体、合金または化合物や、スズの単体、合金または化合物や、それらの1種または2種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。

【0034】

10

20

30

40

50

ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ(Sn)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)、銀(Ag)、チタン(Ti)、ゲルマニウム(Ge)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)およびクロム(Cr)からなる群のうち少なくとも1種を含むものが挙げられる。スズの合金としては、例えば、スズ(Sn)以外の第2の構成元素として、ケイ素(Si)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)、銀(Ag)、チタン(Ti)、ゲルマニウム(Ge)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)およびクロム(Cr)からなる群のうち少なくとも1種を含むものが挙げられる。

【0035】

スズの化合物またはケイ素の化合物としては、例えば、酸素(O)または炭素(C)を含むものが挙げられ、スズ(Sn)またはケイ素(Si)に加えて、上記した第2の構成元素を含んでいてもよい。

【0036】

特に、ケイ素(Si)およびスズ(Sn)のうち少なくとも1種を含む負極材料としては、例えば、スズ(Sn)を第1の構成元素とし、そのスズ(Sn)に加えて第2の構成元素と第3の構成元素とを含むものが好ましい。勿論、この負極材料を上記した負極材料と共に用いてもよい。第2の構成元素は、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ガリウム(Ga)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、銀(Ag)、インジウム(In)、セリウム(Ce)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、タングステン(W)、ビスマス(Bi)およびケイ素(Si)からなる群のうち少なくとも1種である。第3の構成元素は、ホウ素(B)、炭素(C)、アルミニウム(Al)およびリン(P)からなる群のうち少なくとも1種である。第2の元素および第3の元素を含むことにより、サイクル特性が向上するからである。

【0037】

中でも、スズ(Sn)、コバルト(Co)および炭素(C)を構成元素として含み、炭素(C)の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下の範囲内、スズ(Sn)およびコバルト(Co)の合計に対するコバルト(Co)の割合($Co / (Sn + Co)$)が30質量%以上70質量%以下の範囲内であるCoSnC含有材料が好ましい。このような組成範囲において、高いエネルギー密度が得られると共に優れたサイクル特性が得られるからである。

【0038】

このSnCoC含有材料は、必要に応じて、さらに他の構成元素を含んでいてもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素(Si)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、インジウム(In)、ニオブ(Nb)、ゲルマニウム(Ge)、チタン(Ti)、モリブデン(Mo)、アルミニウム(Al)、リン(P)、ガリウム(Ga)またはビスマス(Bi)などが好ましく、それらの2種以上を含んでいてもよい。容量特性またはサイクル特性がさらに向上するからである。

【0039】

なお、SnCoC含有材料は、スズ(Sn)、コバルト(Co)および炭素(C)を含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、SnCoC含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素あるいは半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下は、スズ(Sn)などが凝集あるいは結晶化することによるものであると考えられるが、炭素が他の元素と結合することにより、そのような凝集または結晶化が抑制されるからである。

【0040】

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えば、X線光電子分光法(X-ray Photoe

10

20

30

40

50

lectron Spectroscopy ; X P S) が挙げられる。この X P S では、金原子の 4 f 軌道 (A u 4 f) のピークが 8 4 . 0 e V に得られるようにエネルギー較正された装置において、グラファイトであれば、炭素の 1 s 軌道 (C 1 s) のピークは 2 8 4 . 5 e V に現れる。また、表面汚染炭素であれば、2 8 4 . 8 e V に現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば、炭素が金属元素または半金属元素と結合している場合には、C 1 s のピークは 2 8 4 . 5 e V よりも低い領域に現れる。すなわち、S n C o C 含有材料について得られる C 1 s の合成波のピークが 2 8 4 . 5 e V よりも低い領域に現れる場合には、S n C o C 含有材料に含まれる炭素 (C) の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合している。

【 0 0 4 1 】

なお、X P S では、例えば、スペクトルのエネルギー軸の補正に、C 1 s のピークを用いる。通常、表面には表面汚染炭素が存在しているので、表面汚染炭素の C 1 s のピークを 2 8 4 . 8 e V とし、これをエネルギー基準とする。X P S において、C 1 s のピークの波形は、表面汚染炭素のピークと S n C o C 含有材料中の炭素のピークとを含んだ形として得られるので、例えば、市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、S n C o C 含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準 (2 8 4 . 8 e V) とする。

【 0 0 4 2 】

また、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能な金属酸化物または高分子化合物なども挙げられる。金属酸化物とは、例えば、酸化鉄、酸化ルテニウムまたは酸化モリブデンなどであり、高分子化合物とは、例えば、ポリアセチレン、ポリアニンまたはポリピロールなどである。

【 0 0 4 3 】

なお、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料は、上記以外のものであってもよい。また、上記の負極材料は、任意の組み合わせで 2 種以上混合されてもよい。

【 0 0 4 4 】

負極活物質層 2 2 B は、例えば、気相法、液相法、溶射法、焼成法、または塗布のいずれにより形成してもよく、それらの 2 以上を組み合わせてもよい。負極活物質層 2 2 B を気相法、液相法、溶射法若しくは焼成法、またはそれらの 2 種以上の方法を用いて形成する場合には、負極活物質層 2 2 B と負極集電体 2 2 A とが界面の少なくとも一部において合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体 2 2 A の構成元素が負極活物質層 2 2 B に拡散し、あるいは負極活物質層 2 2 B の構成元素が負極集電体 2 2 A に拡散し、またはそれらの構成元素が互いに拡散し合っていることが好ましい。充放電に伴う負極活物質層 2 2 B の膨張および収縮による破壊を抑制することができると共に、負極活物質層 2 2 B と負極集電体 2 2 A との間の電子伝導性を向上させることができるからである。

【 0 0 4 5 】

なお、気相法としては、例えば、物理堆積法または化学堆積法、具体的には真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱化学気相成長 (C V D ; Chemical Vapor Deposition) 法またはプラズマ化学気相成長法などが挙げられる。液相法としては、電気鍍金または無電解鍍金などの公知の手法を用いることができる。焼成法とは、例えば、粒子状の負極活物質を結着剤などと混合して溶剤に分散させることにより塗布したのち、結着剤などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。焼成法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法またはホットプレス焼成法が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

(セパレータ)

図 3 は、セパレータ 2 3 の一構成例を示す断面図である。セパレータ 2 3 は、正極 2 1

10

20

30

40

50

と負極 2 2 とを隔離し、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながらリチウムイオンを通過させるものである。図 3 に示すように、セパレータ 2 3 は、基材層 2 3 a と、基材層 2 3 a の両主面のうちの少なくとも一方に形成された表面層 2 3 b とを備える。なお、図 3 では、基材層 2 3 a の両主面に表面層 2 3 b が形成された例を示す。

【 0 0 4 7 】

(基材層 2 3 a)

基材層 2 3 a は、例えば、高分子樹脂を主成分としている微多孔性膜である。高分子樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましい。ポリオレフィンを主成分とする微多孔膜は、ショート防止効果に優れ、且つシャットダウン効果による電池安全性を図ることができるからである。ポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレンの単体またはこれらの混合体を用いることが好ましい。また、ポリプロピレンおよびポリエチレン以外にも、化学安定性を備えた樹脂であればポリエチレンまたはポリプロピレンと共重合させたり、または混合することで用いることができる。

10

【 0 0 4 8 】

(表面層 2 3 b)

表面層 2 3 b は、無機物粒子と、ポリフッ化ビニリデンとを含む。表面層 2 3 b は、基材層 2 3 a より高いクッション性を有している。すなわち、厚さ方向から同じ圧力が加わった場合に、基材層 2 3 a の変形量より、表面層 2 3 b の変形量の方が大きい。充電時に負極活物質層 2 2 B が膨張することによってかかる圧力は、クッション性の高い表面層 2 3 b により吸収される。これにより、充電時に負極活物質層 2 2 B が膨張することによって、かかる圧力で、基材層 2 3 a の微多孔がつぶれてしまい、透過性が低下することを防止できる。この表面層 2 3 b の高いクッション性は、ポリフッ化ビニリデンの弾力性、ポリフッ化ビニリデンの構造による空隙、並びに無機物粒子を混ぜることによって、無機物粒子とポリフッ化ビニリデンとの間に形成される空隙によって得られると考えられる。

20

【 0 0 4 9 】

ポリフッ化ビニリデンは、例えばフィブリル化している。表面層 2 3 b では、ポリフッ化ビニリデンを成分とするフィブリルが相互連続的に繋がった 3 次元的なネットワーク構造（網目状構造）を有している。このフィブリルの平均直径は、例えば、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下である。

【 0 0 5 0 】

(無機物粒子)

無機物粒子は、例えば、電氣的に絶縁性を有する無機酸化物粒子が好ましい。無機酸化物粒子としては、例えば、アルミナ (Al_2O_3)、シリカなどの無機酸化物を主成分とするものを用いることが好ましい。無機物粒子によりセパレータ 2 3 の耐酸化性を向上することができる。

30

【 0 0 5 1 】

(粒径)

無機物粒子の平均粒径は、表面層 2 3 b の厚さに対して、50% 以下が好ましい。無機物粒子の平均粒径が大きすぎる場合は、圧力に対する表面層 2 3 b の変形量の低下、すなわちクッション性の低下が生じるからである。なお、平均粒径はレーザ回折散乱法により測定される平均粒径 (D_{50}) である。

40

【 0 0 5 2 】

(表面層の空隙率)

表面層 2 3 b の空隙率は 20% 以上 90% 以下が好ましい。空隙率が 20% 未満になると、クッション性が低下してしまうからである。空隙率が 90% より大きくなると粒子の結着性が低下し、無機層が剥離するおそれがあるからである。なお、表面層 2 3 b の空隙は、無機物粒子の含有量を調整したり、無機物粒子の粒径を調整したり、無機物粒子スラリーの固形分を調整する等で適宜調整することが可能である。なお、空隙率は、ポリフッ化ビニリデンの密度と無機物粒子の密度から理論体積密度を算出し、その密度に対する対象の実測体積密度を求めることで算出できる。

50

【0053】

(表面層の形成方法)

この表面層23bの形成方法としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、溶媒および無機物粒子からなるスラリーを基材層23a上に塗布し、ポリフッ化ビニリデンの貧溶媒且つ上記溶媒の親溶媒中を通過させて相分離させ、その後、乾燥させることで形成できる。また、例えば、ポリフッ化ビニリデン、溶媒および無機物粒子からなるスラリーを基材層23a上に塗布し、相分離させずに乾燥させることによって形成してもよい。

【0054】

(電解液)

セパレータ23には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。

10

【0055】

溶媒としては、炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンなどの環状の炭酸エステルを用いることができ、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンのうち的一方、特に両方を混合して用いることが好ましい。サイクル特性を向上させることができるからである。

【0056】

溶媒としては、また、これらの環状の炭酸エステルに加えて、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルまたは炭酸メチルプロピルなどの鎖状の炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。サイクル特性を向上させることができるからである。

20

【0057】

溶媒としては、更にまた、2,4-ジフルオロアニソールあるいは炭酸ビニレンを含むことが好ましい。2,4-ジフルオロアニソールは放電容量を向上させることができ、炭酸ビニレンはサイクル特性をより向上させることができるからである。よって、これらを混合して用いれば、放電容量およびサイクル特性を共に向上させることができるので好ましい。

【0058】

これらの他にも溶媒としては、炭酸ブチレン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドあるいはリン酸トリメチルなどが挙げられる。

30

【0059】

なお、これらの非水溶媒の少なくとも一部の水素をフッ素で置換した化合物は、組み合わせる電極の種類によっては、電極反応の可逆性を向上させることができる場合があるので、好ましい場合もある。このような化合物としては、例えば、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン(FEC)、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン(DFEC)などが挙げられる。

40

【0060】

電解質塩としては、例えばリチウム塩が挙げられ、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 、ジフルオロ[オキサト-O,O']ホウ酸リチウム、 LiBOB 〔リチウムビスオキサレートボレート〕、あるいは LiBr などが挙げられる。中でも、 LiPF_6 は高いイオン伝導性を得ることができると共に、サイクル特性を向上させることができるので好ましい。

【0061】

50

(非水電解質二次電池の製造方法)

上述した非水電解質二次電池の製造方法について説明する。

【0062】

(正極の製造)

まず、正極21を作製する。最初に、正極活物質と、正極結着剤と、正極導電剤とを混合して正極合剤としたのち、有機溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、ドクタブレードまたはパーコータなどによって正極集電体21Aの両面に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させる。最後に、必要に応じて加熱しながらロールプレス機などによって塗膜を圧縮成型して正極活物質層21Bを形成する。この場合には、圧縮成型を複数回に渡って繰り返してもよい。

10

【0063】

(負極の製造)

次に、負極22を作製する。最初に、電解銅箔などからなる負極集電体22Aを準備したのち、蒸着法などの気相法によって負極集電体22Aの両面に負極材料を堆積させて、複数の負極活物質粒子を形成する。こののち、必要に応じて、液相析出法などの液相法によって酸化物含有膜を形成し、または電解鍍金法などの液相法によって金属材料を形成し、または双方を形成することにより、負極活物質層22Bを形成する。

【0064】

また、負極22は、正極と同様の手順によって、作製してもよい。すなわち、最初に、負極材料と、負極結着剤と、必要に応じて負極導電剤とを混合して負極合剤としたのち、これを有機溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーとする。続いて、ドクタブレードまたはパーコータなどによって負極集電体22Aの両面に負極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させる。最後に、必要に応じて加熱しながらロールプレス機などによって塗膜を圧縮成型して負極活物質層22Bを形成する。

20

【0065】

(電池の組み立て)

非水電解質二次電池の組み立ては、以下のようにして行う。最初に、正極集電体21Aに正極リード25を溶接などして取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接などして取り付ける。続いて、セパレータ23を介して正極21と負極22とを積層および巻回させて巻回電極体20を作製したのち、その巻回中心にセンターピン24を挿入する。続いて、一对の絶縁板12, 13で挟みながら巻回電極体20を電池缶11の内部に収納すると共に、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接し、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接する。

30

【0066】

続いて、電解液を電池缶11の内部に注入してセパレータ23に含浸させる。最後に、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスケット17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1および図2に示した非水電解質二次電池が完成する。

【0067】

この非水電解質二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが放出され、セパレータ23に含浸された電解液を介して負極22に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが放出され、セパレータ23に含浸された電解液を介して正極21に吸蔵される。

40

【0068】

この非水電解質二次電池では、高容量化の点から、負極22がケイ素またはスズなどのリチウムを吸蔵および放出することが可能であるとと共に金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を有する材料を含むことが好ましい。

【0069】

このとき、充電時の負極22の膨張によりセパレータ23にかかる圧力は大きくなるが、高いクッション性を有する表面層23bにより、圧力を吸収することができるので、サ

50

イクル特性などの電池特性の低下を抑制できる。

【0070】

<効果>

この発明の第1の実施の形態による非水電解質二次電池では、セパレータ23の表面層23bは、無機物粒子と、ポリフッ化ビニリデンとを含み、圧力に対して、表面層23bの変形量が、基材層23aの変形量より大きい。充電時に負極22が膨張することによってセパレータ23にかかる圧力は、表面層23bにより吸収される。これにより、充電時に負極22が膨張することによってかかる圧力で、基材層23aの微多孔がつぶれてしまい、イオン透過性が低下することを防止できる。また、表面層は、無機物粒子を含有することで、セパレータ23の耐酸化性を向上することができる。これにより、セパレータ23が酸化されることで強度が低下したりすることを抑制できるので、電池特性の低下を抑制することができる。

10

【0071】

2. 第2の実施の形態

(非水電解質二次電池の構成)

この発明の第2の実施の形態による非水電解質二次電池について説明する。図4はこの発明の第2の実施の形態による非水電解質二次電池の分解斜視構成を表しており、図5は図4に示した巻回電極体30のI-I線に沿った断面を拡大して示している。

【0072】

この非水電解質二次電池は、例えば、第1の実施の形態による非水電解質二次電池と同様にリチウムイオン二次電池であり、主に、フィルム状の外装部材40の内部に、正極リード31および負極リード32が取り付けられた巻回電極体30が収納されたものである。このフィルム状の外装部材40を用いた電池構造は、ラミネートフィルム型と呼ばれている。

20

【0073】

正極リード31および負極リード32は、例えば、外装部材40の内部から外部に向かって同一方向に導出されている。正極リード31は、例えば、アルミニウムなどの金属材料によって構成されており、負極リード32は、例えば、銅、ニッケルまたはステンレスなどの金属材料によって構成されている。これらの金属材料は、例えば、薄板状または網目状になっている。

30

【0074】

外装部材40は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムがこの順に貼り合わされたアルミラミネートフィルムによって構成されている。この外装部材40は、例えば、ポリエチレンフィルムが巻回電極体30と対向するように、2枚の矩形型のアルミラミネートフィルムの外縁部同士が融着または接着剤によって互いに接着された構造を有している。

【0075】

外装部材40と正極リード31および負極リード32との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム41が挿入されている。この密着フィルム41は、正極リード31および負極リード32に対して密着性を有する材料によって構成されている。このような材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンまたは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂が挙げられる。

40

【0076】

なお、外装部材40は、上記したアルミラミネートフィルムに代えて、他の積層構造を有するラミネートフィルムによって構成されていてもよいし、ポリプロピレンなどの高分子フィルムまたは金属フィルムによって構成されていてもよい。

【0077】

図5は、図4に示した巻回電極体30のI-I線に沿った断面構成を表している。この巻回電極体30は、セパレータ35および電解質36を介して正極33と負極34とが積層および巻回されたものであり、その最外周部は、保護テープ37によって保護されてい

50

る。

【0078】

正極33は、例えば、正極集電体33Aの両面に正極活物質層33Bが設けられたものである、負極34は、例えば、負極集電体34Aの両面に負極活物質層34Bが設けられたものであり、その負極活物質層34Bが正極活物質層33Bと対向するように配置されている。正極集電体33A、正極活物質層33B、負極集電体34A、負極活物質層34Bおよびセパレータ35の構成は、それぞれ第1の実施の形態の正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22A、負極活物質層22Bおよびセパレータ23の構成と同様である。

【0079】

電解質36は、電解液と、それを保持する高分子化合物とを含んでおり、いわゆるゲル状の電解質である。ゲル状の電解質は、高いイオン伝導率（例えば、室温で1mS/cm以上）が得られると共に漏液が防止されるので好ましい。

【0080】

高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレン、またはポリカーボネートなどが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。中でも、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンまたはポリエチレンオキサイドが好ましい。電気化学的に安定だからである。

【0081】

（非水電解質二次電池の製造方法）

この非水電解質二次電池は、例えば、以下のように製造される。

【0082】

まず、例えば、上記した第1の実施の形態の正極21および負極22の作製手順と同様の手順により、正極集電体33Aの両面に正極活物質層33Bを形成して正極33を作製する。また、負極集電体34Aの両面に負極活物質層34Bを形成して負極34を作製する。

【0083】

続いて、電解液と、高分子化合物と、溶剤とを含む前駆溶液を調製して正極33および負極34に塗布したのち、溶剤を揮発させてゲル状の電解質36を形成する。続いて、正極集電体33Aに正極リード31を取り付けると共に、負極集電体34Aに負極リード32を取り付ける。

【0084】

続いて、電解質36が形成された正極33と負極34とをセパレータ35を介して積層させてから長手方向に巻回し、その最外周部に保護テープ37を接着させて巻回電極体30を作製する。最後に、例えば、2枚のフィルム状の外装部材40の間に巻回電極体30を挟み込んだのち、その外装部材40の外縁部同士を熱融着などで接着させて巻回電極体30を封入する。この際、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間に、密着フィルム41を挿入する。これにより、図4および図5に示した非水電解質二次電池が完成する。

【0085】

また、この非水電解質二次電池は、以下のように製造してもよい。まず、例えば、正極33に正極リード31を取り付けると共に、負極34に負極リード32を取り付ける。続いて、セパレータ35を介して正極33と負極34とを積層して巻回させたのち、その最外周部に保護テープ37を接着させて、巻回電極体30の前駆体である巻回体を作製する。

。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

続いて、2枚のフィルム状の外装部材40の間に巻回体を挟み込んだのち、一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を熱融着などで接着させて、袋状の外装部材40の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を調製して袋状の外装部材40の内部に注入したのち、その外装部材40の開口部を熱融着などで密封する。最後に、モノマーを熱重合させて高分子化合物とすることにより、ゲル状の電解質36を形成する。これにより、図4および図5に示した非水電解質二次電池が完成する。

【 0 0 8 7 】

< 効果 >

この発明の第2の実施の形態は、第1の実施の形態と同様の効果を有する。

【 0 0 8 8 】

3. 第3の実施の形態

この発明の第3の実施の形態による非水電解質二次電池について説明する。この発明の第3の実施の形態による非水電解質二次電池は、電解液を高分子化合物に保持させたもの（電解質36）に代えて、電解液をそのまま用いた点以外は、第2の実施の形態による非水電解質二次電池と同様である。したがって、以下では、第2の実施の形態と異なる点を中心にその構成を詳細に説明する。

【 0 0 8 9 】

（非水電解質二次電池の構成）

この発明の第3の実施の形態による非水電解質二次電池では、ゲル状の電解質36の代わりに、電解液を用いている。したがって、巻回電極体30は、電解質36が省略された構成を有し、電解液がセパレータ35に含浸されている。

【 0 0 9 0 】

（電池の製造方法）

この非水電解質二次電池は、例えば、以下のように製造する。

【 0 0 9 1 】

まず、例えば正極活物質と結着剤と導電剤とを混合して正極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させることにより正極合剤スラリーを作製する。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体33Aの両面に塗布し、乾燥させ圧縮成型して正極活物質層33Bを形成し正極33を作製する。次に、例えば正極集電体33Aに正極リード31を、例えば超音波溶接、スポット溶接などにより接合する。

【 0 0 9 2 】

また、例えば負極材料と結着剤とを混合して負極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させることにより負極合剤スラリーを作製する。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体34Aの両面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極活物質層34Bを形成し、負極34を作製する。次に、例えば負極集電体34Aに負極リード32を例えば超音波溶接、スポット溶接などにより接合する。

【 0 0 9 3 】

続いて、正極33と負極34とをセパレータ35を介して巻回して外装部材40の内部に挟み込んだのち、外装部材40の内部に電解液を注入し、外装部材40を密閉する。これにより、図4および図5に示す非水電解質二次電池が得られる。

【 0 0 9 4 】

< 効果 >

この発明の第3の実施の形態は、第1の実施の形態と同様の効果を有する。

【 実施例 】

【 0 0 9 5 】

以下、実施例によりこの発明を具体的に説明するが、この発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、基材や表面層などの高分子樹脂膜の空隙率は以下のように測定したものである。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 6 】

(空 隙 率 の 測 定)

空隙率は、下記の式により求めた。すなわち、空隙率は、材料の密度から理論体積密度を求め、対象の体積密度と比較することにより測定した。

$$\text{空隙率} [\%] = \{ (\text{実測体積密度}) / (\text{理論体積密度}) \} \times 100$$

【 0 0 9 7 】

< 実施例 1 >

実施例 1 では、この発明のセパレータの基材として用いられるポリエチレン微多孔膜と、この発明のセパレータの表面層として用いられるアルミナ無機粒子を含有するポリフッ化ビニリデン (P V d F) からなる膜を用いて、所定の圧力を垂直にかけた場合の膜厚の変化を測定する。

10

【 0 0 9 8 】

< サンプル 1 - 1 >

溶融したポリエチレンを溶出し二軸延伸を行うことにより、微小な空孔が多数形成されたポリエチレン微多孔膜を形成した。このとき、厚みが 23 μ m、空隙率が 60 % となるようにポリエチレン微多孔膜を形成した。

【 0 0 9 9 】

< サンプル 1 - 2 >

N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) にポリフッ化ビニリデン (P V d F) を溶解させてアルミナ粒子を 10 : 1 の重量比 (P V d F : アルミナ粒子)、すなわちアルミナ粒子の混合量が 9 . 1 重量 % となるように分散させたスラリーを基材に塗布し、80 で乾燥させることによりアルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜を形成した。このとき、厚みが 23 μ m、空隙率が 10 % となるようにポリフッ化ビニリデン膜を形成した。

20

【 0 1 0 0 】

< サンプル 1 - 3 >

N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) にポリフッ化ビニリデン (P V d F) を溶解させてアルミナ粒子を 10 : 1 の重量比 (P V d F : アルミナ粒子)、すなわちアルミナ粒子の混合量が 9 . 1 重量 % となるように分散させたスラリーを基材に塗布した後、水で洗浄し、その後 70 で乾燥させることによりアルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜を形成した。このとき、厚みが 23 μ m、空隙率が 20 % となるようにポリフッ化ビニリデン膜

30

【 0 1 0 1 】

< サンプル 1 - 4 >

N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) にポリフッ化ビニリデン (P V d F) を溶解させてアルミナ粒子を 1 : 20 の重量比 (P V d F : アルミナ粒子)、すなわちアルミナ粒子の混合量が 95 . 21 重量 % となるように分散させたスラリーを基材に塗布した後、水で洗浄し、その後 70 で乾燥させることによりアルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜を形成した。このとき、厚みが 23 μ m、空隙率が 60 % となるようにポリフッ化ビニリデン膜を形成した。

40

【 0 1 0 2 】

[変 形 量 の 測 定]

上述のサンプル 1 - 1 ないし 1 - 4 のポリエチレン微多孔膜およびアルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜に対して、1 [k g f / c m ²]、5 [k g f / c m ²]、10 [k g f / c m ²]、20 [k g f / c m ²] の圧力をそれぞれ垂直にかけ、圧力をかけた際の膜厚の変形量を測定した。なお、圧力は金属棒を押し付けることによりかけた。

【 0 1 0 3 】

下記の表 1 に、サンプル 1 - 1 ないしサンプル 1 - 4 の評価結果を示す。

【 0 1 0 4 】

【表 1】

	膜構成	空隙率 [%]	厚さ [μm]	アルミナ混含量 [重量%]	乾燥温度 [$^{\circ}\text{C}$]	変形量 [μm]			
						圧力 [kgf/cm^2]			
						1	5	10	20
サンプル1-1	ポリエチレン微多孔膜	60	23	—	—	0.5	2.0	3.0	4.5
サンプル1-2		10		9.1	80	0.4	1.2	2.0	3.8
サンプル1-3	20	9.1		70	1.0	2.5	4.0	5.0	
サンプル1-4	60	95.2		70	2.0	3.0	5.5	10	

10

20

30

40

50

表 1 から分かるように、サンプル 1 - 1 とサンプル 1 - 4 のように厚み、空隙率が同じ場合、膜にかかる圧力にかかわらずサンプル 1 - 4 のアルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜の方が変形しやすいことが分かった。

【 0 1 0 6 】

また、サンプル 1 - 1 の空隙率 6 0 % のポリエチレン微多孔膜は、単独でセパレータとして用いることができる一般的な構成である。これに対して、サンプル 1 - 2 の空隙率 1 0 % のアルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜では、サンプル 1 - 1 のポリエチレン微多孔膜と略同等の変形量であり、サンプル 1 - 3 のように空隙率 2 0 % のアルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜の場合にはサンプル 1 - 1 のポリエチレン微多孔膜に対して変形量が大きくなった。

10

【 0 1 0 7 】

同様に、サンプル 1 - 1 ~ 1 - 4 では、膜にかかる圧力を 5 [k g f / c m ²]、1 0 [k g f / c m ²]、2 0 [k g f / c m ²] と変化させた場合でも、空隙率 1 0 % のアルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜では、空隙率 6 0 % のポリエチレン微多孔膜よりも変形量が小さくなった。しかしながら、空隙率 2 0 % 以上のアルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜では、空隙率 6 0 % のポリエチレン微多孔膜よりも変形量が大きくなり、圧力が 2 0 k g f / c m ² と大きくなっても変わらなかった。

【 0 1 0 8 】

< 実施例 2 >

実施例 2 では、アルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜に混合されるアルミナの混合量を一定とし、アルミナの平均粒径を変化させて、アルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜に圧力を垂直にかけた際の変位を評価した。

20

【 0 1 0 9 】

< サンプル 2 - 1 >

アルミナの平均粒径を 2 . 3 μ m (厚さ 2 3 μ m に対して 1 0 % の大きさ) のアルミナと、ポリフッ化ビニリデン (P V d F) とを 2 0 : 1 の重量比 (アルミナ粒子 : P V d F)、すなわちアルミナ粒子の混合量が 9 5 . 2 1 重量 % となるように N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) に混合してスラリーを調製し、このスラリーを基材に塗布した後、水で洗浄し、その後、7 0 ° で乾燥させることでアルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜を形成した。このとき、厚みが 2 3 μ m、空隙率が 6 0 % となるようにアルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜を形成した。

30

【 0 1 1 0 】

< サンプル 2 - 2 >

アルミナの平均粒径を 7 . 0 μ m (厚さ 2 3 μ m に対して 3 0 % の大きさ) としたこと意外は、サンプル 2 - 1 と同様にして、アルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜を形成した。

【 0 1 1 1 】

< サンプル 2 - 3 >

アルミナの平均粒径を 1 1 . 5 μ m (厚さ 2 3 μ m に対して 5 0 % の大きさ) としたこと意外は、サンプル 2 - 1 と同様にして、アルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜を形成した。

40

【 0 1 1 2 】

< サンプル 2 - 4 >

アルミナの平均粒径を 1 7 . 2 5 μ m (厚さ 2 3 μ m に対して 7 5 % の大きさ) としたこと意外は、サンプル 2 - 1 と同様にして、アルミナ含有ポリフッ化ビニリデン膜を形成した。

【 0 1 1 3 】

[変形量の測定]

膜厚の変位を測定する際の圧力を 2 0 [k g f / c m ²] として圧力を垂直にかけた際の膜厚の変形量を測定した。

50

【 0 1 1 4 】

下記の表 2 に、サンプル 2 - 1 ないしサンプル 2 - 4 の評価結果を示す。

【 0 1 1 5 】

【表 2】

	膜の構成	空隙率 [%]	厚さ [μm]	アルミナ		圧力 [kgf/cm^2]	変形量 [μm]	変形割合 [%]
				厚みに対する平均粒径 [%]	混合量 [重量 %]			
サンプル2-1	アルミナ含有PVdF膜	60	23	10	95.2	20	10	43
サンプル2-2				30			8.9	39
サンプル2-3				50			9.3	40
サンプル2-4				75			5.2	23

表 2 から分かるように、アルミナの平均粒径が膜厚に対して 50% 以下のサンプル 2 - 1 ないしサンプル 2 - 3 では、膜厚の変形量が膜厚の 40% 前後とほぼ同等であった。これに対して、アルミナの平均粒径が膜厚に対して 75% のサンプル 2 - 4 は、膜厚の変形量が膜厚の 23% と、サンプル 2 - 1 ないしサンプル 2 - 3 に対して顕著に低下した。

【0117】

実施例 2 より、アルミナの混合量が一定であっても、アルミナの平均粒径が大きすぎる場合は、膜厚の変形量の低下、すなわちクッション性の低下が生じることが分かった。これは、アルミナの粒径以下に膜厚が変位することがないためであると考えられる。

【0118】

したがって、セパレータの表面層に混合される無機粒子の平均粒径は、表面層の厚みの 50% 以下とされることが好ましいことがわかった。

10

【0119】

<実施例 3 >

実施例 3 では、この発明の基材層および表面層からなるセパレータを用いて円筒型電池を作製し、電池特性を評価した。

【0120】

<サンプル 3 - 1 >

[セパレータの作製]

基材として厚み 17 μm 、空隙率 60% のポリエチレン微多孔膜を用い、基材の両面にそれぞれ厚さ 3 μm 、合計 6 μm のアルミナ含有ポリフッ化ビニリデンよりなる表面層を形成した。

20

【0121】

表面層は、以下のように形成した。すなわち、まず、ポリフッ化ビニリデンに N - メチル - 2 - ピロリドンを加え、溶解させ、ポリフッ化ビニリデンの N - メチル - 2 - ピロリドン溶液を作製した。次に、この溶液に、平均粒径 1 μm のアルミナを溶液の重量に対して 70 重量% 混合して、良く攪拌し塗布スラリーを作製した。次に、ポリエチレン微多孔膜上に塗布し、ついで水浴で相分離させた後、熱風にて乾燥し、これにより、ポリフッ化ビニリデンが、フィブリル径 1.0 μm 以下となり、空隙率が 80% とされた表面層を形成した。なお、フィブリル径は、表面層の断面を SEM (Scanning Electron microscope) で観察した場合において、フィブリルの断面の直径の平均値を求めたものである。

30

【0122】

完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、350 sec / 100 cc であった。また、表面層と基材とが積層されたセパレータに対して 20 kgf / cm^2 の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、表面層の膜厚の変形量が表面層膜厚の 60% であり、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の 13% であった。

【0123】

[正極の作製]

正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 94 重量% と、導電剤としてケッチェンブラック 3 重量% と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3 重量% とを混合して正極合剤を調製した。この正極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) に分散させて正極合剤スラリーを作製した後、この正極合剤スラリーを帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に塗布した。続いて、塗布された正極合剤スラリーを加熱プレス成型することにより、正極活物質層を形成した。最後に、正極の正極集電体露出部分にアルミニウム (Al) 製の正極端子を取り付けた。

40

【0124】

[負極の作製]

まず、負極活物質として、スズを構成元素として含む負極材料である CoSnC 含有材料粉末を作製した。具体的には、スズ・コバルト・インジウム・チタン合金粉末と、炭素粉末とを混合したのち、メカノケミカル反応を利用して CoSnC 含有材料を合成した。この CoSnC 含有材料の組成を分析したところ、スズの含有量は 48 質量%、コバルト

50

の含有量は 23 質量%、炭素の含有量は 20 質量%であり、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 $C o / (S n + C o)$ は 32 質量%であった。

【0125】

次に、負極活物質として、上述の $C o S n C$ 含有材料粉末 80 質量%と、導電剤として黒鉛 12 質量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 8 質量%とを混合し、溶剤である N-メチル-2-ピロリドンに分散させた。最後に、銅箔からなる負極集電体に塗布して乾燥させたのちに圧縮成形することにより、負極活物質層を形成した。

【0126】

[電解液の作製]

エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とを体積比で 1 : 1 となるように混合した混合溶媒に、濃度が $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ となるように六フッ化リン酸リチウム ($LiPF_6$) を溶解して非水電解液を調製した。

【0127】

[電池の組み立て]

以上のように作製された帯状の正極および負極を、上述の基材および表面層からなるセパレータを介して多数回巻回し、渦巻き型の巻回電極体を作製した。この巻回電極体を、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶に収納し、巻回電極体の上下両巻回面に絶縁板を配置した。次に、負極集電体と接続されたニッケル製の負極端子を電池缶の底部に溶接した。また、正極集電体と接続されたアルミニウム製の正極端子を、電池蓋と電気的な導通が確保された安全弁の突起部に溶接した。

【0128】

最後に、上述の巻回電極体が組み込まれた電池缶内に非水電解液を注入した後、絶縁封口ガasketを介して電池缶をかしめることにより、安全弁、PTC素子ならびに電池蓋を固定した。これにより、外径が 18 mm、高さが 65 mm の円筒型電池を作製した。

【0129】

<サンプル 3 - 2 >

[セパレータの作製]

アルミナの混合量を 85 重量%とし、空隙率が 60%となるように表面層を形成した。このときのフィブリル径は $1.0 \mu\text{m}$ 以下であった。これ以外は、サンプル 3 - 1 と同様にしてセパレータを作製した。

【0130】

完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、 $300 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ であった。また、表面層と基材とが積層されたセパレータに対して $20 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、表面層の膜厚の変形量が表面層膜厚の 40% であり、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の 15% であった。

【0131】

<サンプル 3 - 3 >

[セパレータの作製]

アルミナの混合量を 90 重量%とし、ポリフッ化ビニリデンをフィブリル化し、空隙率が 70%となるように表面層を形成した。このときのフィブリル径は $1.0 \mu\text{m}$ 以下であった。これ以外は、サンプル 3 - 1 と同様にしてセパレータを作製した。

【0132】

完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、 $290 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ であった。また、表面層と基材とが積層されたセパレータに対して $20 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、表面層の膜厚の変形量が表面層膜厚の 30% であり、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の 17% であった。

【0133】

<サンプル 3 - 4 >

[セパレータの作製]

アルミナの混合量を 60 重量%とし、空隙率が 55%となるように表面層を形成した。

10

20

30

40

50

このときのフィブリル径は $1.0\ \mu\text{m}$ 超 $1.5\ \mu\text{m}$ 未満であった。これ以外は、サンプル3-1と同様にしてセパレータを作製した。

【0134】

完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、 $370\ \text{sec}/100\ \text{cc}$ であった。また、表面層と基材とが積層されたセパレータに対して $20\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、表面層の膜厚の変形量が表面層膜厚の23%であり、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の19%であった。

【0135】

<サンプル3-5>

[セパレータの作製]

アルミナの混合量を85重量%とし、空隙率が55%となるように表面層を形成した。このときのフィブリル径は $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であった。これ以外は、サンプル3-1と同様にしてセパレータを作製した。

【0136】

完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、 $320\ \text{sec}/100\ \text{cc}$ であった。また、表面層と基材とが積層されたセパレータに対して $20\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、表面層の膜厚の変形量が表面層膜厚の30%であり、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の17%であった。

【0137】

<サンプル3-6>

[セパレータの作製]

アルミナの混合量を10重量%とし、空隙率が20%となるように表面層を形成した。このときのフィブリル径は $1.5\ \mu\text{m}$ 以上であった。これ以外は、サンプル3-1と同様にしてセパレータを作製した。

【0138】

完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、 $400\ \text{sec}/100\ \text{cc}$ であった。また、表面層と基材とが積層されたセパレータに対して $20\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、表面層の膜厚の変形量が表面層膜厚の10%であり、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の23%であった。

【0139】

<サンプル3-7>

[セパレータの作製]

厚み $23\ \mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを作製した。完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、 $250\ \text{sec}/100\ \text{cc}$ であった。セパレータに対して $20\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の20%であった。

【0140】

<サンプル3-8>

[セパレータの作製]

アルミナの混合量を85重量%とし、空隙率が60%となるように表面層を形成した。このときのフィブリル径は $1.0\ \mu\text{m}$ 超 $1.5\ \mu\text{m}$ 未満であった。これ以外は、サンプル3-1と同様にしてセパレータを作製した。

【0141】

完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、 $280\ \text{sec}/100\ \text{cc}$ であった。また、表面層と基材とが積層されたセパレータに対して $20\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、表面層の膜厚の変形量が表面層膜厚の34%であり、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の16%であった。

【0142】

<サンプル3-9>

[セパレータの作製]

10

20

30

40

50

アルミナの混合量を 85 重量%とし、空隙率が 60%となるように表面層を形成した。このときのフィブリル径は 1.5 μm 以上であった。これ以外は、サンプル 3 - 1と同様にしてセパレータを作製した。

【0143】

完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、260 sec / 100 ccであった。また、表面層と基材とが積層されたセパレータに対して 20 kgf / cm^2 の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、表面層の膜厚の変形量が表面層膜厚の 25%であり、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の 18%であった。

【0144】

<サンプル 3 - 10 >

[セパレータの作製]

基材として厚み 12 μm 、空隙率 60%のポリエチレン微多孔膜を用い、基材の両面にそれぞれ厚さ 2.5 μm 、合計 5 μm のアルミナ含有ポリフッ化ビニリデンよりなる表面層を形成した。表面層は、アルミナの混合量を 85 重量%とし、空隙率が 60%となるように表面層を形成した。このときのフィブリル径は 1.0 μm 以下であった。これ以外は、サンプル 3 - 1と同様にしてセパレータを作製した。

【0145】

完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、400 sec / 100 ccであった。また、表面層と基材とが積層されたセパレータに対して 20 kgf / cm^2 の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、表面層の膜厚の変形量が表面層膜厚の 50%であり、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の 15%であった。

【0146】

<サンプル 3 - 11 >

[セパレータの作製]

厚み 17 μm 、空隙率 60%のポリエチレン微多孔膜からなり、表面層を形成しないセパレータを作製した。完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、360 sec / 100 ccであった。また、セパレータに対して 20 kgf / cm^2 の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の 22%であった。

【0147】

<サンプル 3 - 12 >

[セパレータの作製]

アルミナの混合量を 60 重量%とし、空隙率が 55%となるように表面層を形成した。このときのフィブリル径は 1.0 μm 超 1.5 μm 未満であった。これ以外は、サンプル 3 - 10と同様にしてセパレータを作製した。

【0148】

完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、410 sec / 100 ccであった。また、表面層と基材とが積層されたセパレータに対して 20 kgf / cm^2 の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、表面層の膜厚の変形量が表面層膜厚の 20%であり、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の 24%であった。

【0149】

<サンプル 3 - 13 >

[セパレータの作製]

アルミナの混合量を 10 重量%とし、空隙率が 20%となるように表面層を形成した。このときのフィブリル径は 1.5 μm 以上であった。これ以外は、サンプル 3 - 10と同様にしてセパレータを作製した。

【0150】

完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、450 sec / 100 ccであった。また、表面層と基材とが積層されたセパレータに対して 20 kgf / cm^2 の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、表面層の膜厚の変形量が表面層膜厚の 14%であり、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の 29%であった。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 1 】

[円筒型電池の評価]

(a) 充電時電池セルひずみ量

作製した各サンプルの円筒型電池について、充電前の電池直径を測定した。その後、1 Cの充電電流で定電流充電を行い、電池電圧が4.2 Vに達した時点で定電圧充電に切り替え、総充電時間が2.5時間となるまで充電を行った。

【 0 1 5 2 】

続いて、満充電状態の円筒型電池の外周長さを測定し、満充電状態の円筒形電池の直径と、充電前の円筒形電池の直径との差を充電時電池セルひずみ量とした。

【 0 1 5 3 】

(b) 連続充電試験

連続充電試験では、満充電状態の電池を60 °Cの環境温度に載置して、充電電圧を維持したまま定電圧充電を実施した。そして、試験開始後、満充電電圧を維持することにより減少していく充電電流が再度上昇して5 mA以上に達する(漏れ電流が生じる)までの時間を計測した。なお、連続充電試験は1000時間までとする。

【 0 1 5 4 】

なお、この試験では、観測開始直後、電池が定電圧を維持するために、電池電圧が充電電圧に達した直後から充電電流が減少していく。その後定電圧での充電を継続すると、一旦減少した充電電流が再度上昇する傾向が観測される。これは、電池内部において何らかの化学反応が発現していることを示唆していると考えられ、電池の酸化や高温での安定性を評価する指標となる。この試験においては、充電電流の再上昇までの時間が長いほど、耐酸化性や高温下における安定性が高い電池と評価される。

【 0 1 5 5 】

(c) 容量維持率の測定

23 °Cの環境下において、1 Cの充電電流で定電流充電を行い、電池電圧が4.2 Vに達した時点で定電圧充電に切り替え、総充電時間が2.5時間となるまで充電を行った。この後、0.5 Cの放電電流で放電を行い、電池電圧が2.5 Vになった時点で放電を終了した。このときの放電容量を初期容量として求めた。

【 0 1 5 6 】

上述の充放電条件で充放電を行い、300サイクル目の放電容量を測定した。{ (300サイクル目の放電容量 / 初期容量) × 100 } より、300サイクル目の容量維持率を求めた。

【 0 1 5 7 】

下記の表3および表4に、サンプル3 - 1ないしサンプル3 - 13の評価結果を示す。

【 0 1 5 8 】

10

20

30

【表 3】

	総厚 [μm]	基材層		表面層				圧力負荷時変形量		透気度 [sec/100cc]
		厚み [μm]	厚み [μm]	空隙率 [%]	アルミナ混合量 [重量%]	フィブリル径 [μm]	表面層変形量 [%]	基材層変形量 [%]		
サンプル3-1	23	17	6	80	70	1.0以下	60	13	350	
サンプル3-2		17	6	60	85	1.0以下	40	15	300	
サンプル3-3		17	6	70	90	1.0以下	30	17	290	
サンプル3-4		17	6	55	60	1.0超1.5未満	23	19	370	
サンプル3-5		17	6	55	85	1.0以下	30	17	320	
サンプル3-6		17	6	20	10	1.5以上	10	23	400	
サンプル3-7		23	-	-	-	-	-	-	20	250
サンプル3-8	17	17	6	60	85	1.0超1.5未満	34	16	280	
サンプル3-9		17	6	60	85	1.5以上	25	18	260	
サンプル3-10		12	5	60	85	1.0以下	50	15	400	
サンプル3-11	17	17	-	-	-	-	-	22	360	
サンプル3-12		12	5	55	60	1.0超1.5未満	20	24	410	
サンプル3-13		12	5	20	10	1.5以上	14	29	450	

【表 4】

	充電時電池セル ひずみ量 [mm]	連続充電試験 [時間]	容量維持率 [%]
サンプル3-1	0	1000以上	70
サンプル3-2	0	1000以上	70
サンプル3-3	0	1000以上	69
サンプル3-4	0.15	1000以上	65
サンプル3-5	0	1000以上	66
サンプル3-6	0.2	1000以上	60
サンプル3-7	0.2	200	59
サンプル3-8	0.1	1000以上	65
サンプル3-9	0.15	1000以上	63
サンプル3-10	0.2	1000以上	53
サンプル3-11	0.25	300	47
サンプル3-12	0.2	1000以上	51
サンプル3-13	0.2	1000以上	48

10

20

【0160】

表3および表4から分かるように、表面層の変形量が、基材層の変形量が大きいと、電極の膨張を表面層で吸収することにより、基材の潰れ（基材の空孔の潰れ）が抑制されることが分かった。

【0161】

また、基材層の変形量と、表面層の変形量が同程度であっても、電池セルのひずみが生じるが、無機物粒子による表面の耐酸化性により、表面層を形成しないサンプル1-7より、特性を向上できた。

30

【0162】

一方、基材層の変形量が表面層の変形より大きい場合には、ひずみも生じ、さらに、耐酸化性では補えず、特性が劣化してしまう。

【0163】

以上より、クッション性が高く、耐酸化性を有する表面層を設けることで、セパレータの安定性が向上することが分かった。

【0164】

<実施例4>

実施例4では、負極膨張率の異なる材料を用いて円筒型電池を作製し、容量維持率を評価した。

40

【0165】

<サンプル4-1>

[セパレータの作製]

基材として厚み17 μ m、空隙率60%のポリエチレン微多孔膜を用い、基材の両面にそれぞれ厚さ3 μ m、合計6 μ mのアルミナ含有ポリフッ化ビニリデンよりなる表面層を形成した。表面層は、平均粒径1 μ mのアルミナを85重量%混合して混練し、空隙率が60%となるようにした。

【0166】

[負極の作製]

負極活物質として黒鉛粉末95重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）5重量%とを混合して負極合剤を調製した。この負極合剤をN-メチル-2-ピロリ

50

ドン (N M P) に分散させて負極合剤スラリーを作製した後、負極合剤スラリーを帯状銅箔よりなる負極集電体の両面に均一に塗布した。続いて、塗布された負極合剤スラリーを加熱プレス成型することにより、負極活物質層を形成した。最後に、負極の負極集電体露出部分にニッケル (N i) 製の負極端子を取り付けた。

【 0 1 6 7 】

なお、上述のようにして作製した負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比 (充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み) が 1 となった。

【 0 1 6 8 】

上述のような負極およびセパレータを用いた以外は、サンプル 3 - 1 と同様にして円筒型電池を作製した。

10

【 0 1 6 9 】

< サンプル 4 - 2 >

負極として、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 $C o / (S n + C o)$ が 3 2 質量%の合金を用いた以外は、サンプル 4 - 1 と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル 4 - 2 の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比 (充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み) が 1 . 2 となった。

【 0 1 7 0 】

< サンプル 4 - 3 >

負極として、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 $C o / (S n + C o)$ が 3 5 質量%の合金を用いた以外は、サンプル 4 - 1 と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル 4 - 3 の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比 (充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み) が 1 . 5 となった。

20

【 0 1 7 1 】

< サンプル 4 - 4 >

負極として、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 $C o / (S n + C o)$ が 3 7 質量%の合金を用いた以外は、サンプル 4 - 1 と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル 4 - 4 の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比 (充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み) が 2 . 0 となった。

【 0 1 7 2 】

< サンプル 4 - 5 >

負極として、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 $C o / (S n + C o)$ が 4 1 質量%の合金を用いた以外は、サンプル 4 - 1 と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル 4 - 5 の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比 (充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み) が 3 . 0 となった。

30

【 0 1 7 3 】

< サンプル 4 - 6 >

負極として、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 $C o / (S n + C o)$ が 4 5 質量%の合金を用いた以外は、サンプル 4 - 1 と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル 4 - 6 の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比 (充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み) が 3 . 5 となった。

40

【 0 1 7 4 】

< サンプル 4 - 7 >

セパレータとして、厚み 2 3 μm 、空隙率 6 0 % のポリエチレン微多孔膜を用いた以外は、サンプル 4 - 1 と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル 4 - 7 の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比 (充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み) が 1 . 0 となった。

【 0 1 7 5 】

< サンプル 4 - 8 >

セパレータとして厚み 2 3 μm 、空隙率 6 0 % のポリエチレン微多孔膜を用い、負極として、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 $C o / (S n + C o)$ が 3 2 質量

50

%の合金を用いた以外は、サンプル4 - 1と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル4 - 8の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比（充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み）が1.2となった。

【0176】

<サンプル4 - 9>

セパレータとして厚み23 μm、空隙率60%のポリエチレン微多孔膜を用い、負極として、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 $Co / (Sn + Co)$ が35質量%の合金を用いた以外は、サンプル4 - 1と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル4 - 9の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比（充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み）が1.5となった。

10

【0177】

<サンプル4 - 10>

セパレータとして厚み23 μm、空隙率60%のポリエチレン微多孔膜を用い、負極として、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 $Co / (Sn + Co)$ が37質量%の合金を用いた以外は、サンプル4 - 1と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル4 - 10の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比（充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み）が2.0となった。

【0178】

<サンプル4 - 11>

セパレータとして厚み23 μm、空隙率60%のポリエチレン微多孔膜を用い、負極として、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 $Co / (Sn + Co)$ が41質量%の合金を用いた以外は、サンプル4 - 1と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル4 - 11の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比（充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み）が3.0となった。

20

【0179】

<サンプル4 - 12>

セパレータとして厚み23 μm、空隙率60%のポリエチレン微多孔膜を用い、負極として、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合 $Co / (Sn + Co)$ が45質量%の合金を用いた以外は、サンプル4 - 1と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル4 - 12の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比（充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み）が3.5となった。

30

【0180】

[円筒型電池の評価]

実施例3の容量維持率の測定と同様の条件により300サイクルまで充放電を繰り返し、300サイクル目の容量維持率を求めた。

【0181】

下記の表5に、サンプル4 - 1ないしサンプル4 - 12の評価結果を示す。

【0182】

【表 5】

	負極膨張度	セパレータ			容量維持率 [%]
		基材層	表面層	表面層含有無機材料	
サンプル4-1	1.0	ポリエチレン	あり	アルミナ	82
サンプル4-2	1.2	ポリエチレン	あり	アルミナ	68
サンプル4-3	1.5	ポリエチレン	あり	アルミナ	60
サンプル4-4	2.0	ポリエチレン	あり	アルミナ	33
サンプル4-5	3.0	ポリエチレン	あり	アルミナ	15
サンプル4-6	3.5	ポリエチレン	あり	アルミナ	0
サンプル4-7	1.0	ポリエチレン	なし	—	81
サンプル4-8	1.2	ポリエチレン	なし	—	59
サンプル4-9	1.5	ポリエチレン	なし	—	47
サンプル4-10	2.0	ポリエチレン	なし	—	23
サンプル4-11	3.0	ポリエチレン	なし	—	10
サンプル4-12	3.5	ポリエチレン	なし	—	0

【0183】

表5から分かるように、負極膨張度が1.0のサンプル4-1とサンプル4-7とを比較すると、容量維持率は略同等であり、電池特性の低下はほとんど見られない。これは、負極の膨張がないために、アルミナ含有ポリフッ化ビニリデンよりなる表面層で負極の膨張を吸収する必要がなく、基材のみのセパレータでも電池特性を維持することが出来たためであると考えられる。

【0184】

また、負極膨張度が3.5となるサンプル4-6およびサンプル4-12では、容量維持率が0%と顕著に低下し、アルミナ含有ポリフッ化ビニリデンよりなる表面層を有することによる容量維持率の向上は見られなかった。

【0185】

これは、負極の膨張が大きすぎるために、アルミナ含有ポリフッ化ビニリデンよりなる表面層を設けたセパレータで負極の膨張を吸収することができないばかりか、基材、表面

10

20

30

40

50

層ともに空隙が潰れてしまったためであり、さらに活物質の劣化も要因の一つと考えられる。

【0186】

これに対して、負極膨張度が1.2のサンプル4-2とサンプル4-8とを比較すると、アルミナ含有ポリフッ化ビニリデンよりなる表面層を有するサンプル4-2は容量維持率を向上させることができた。また、負極膨張度が1.5以上3.0以下の各サンプルでも同様の結果が得られた。

【0187】

負極膨張度が1.2～3.0の範囲では、負極の膨張を表面層で吸収することにより基材の空隙が潰れにくくなり、容量維持率を向上させることができたと考えられる。

10

【0188】

<実施例5>

実施例5では、実施例4と異なる材料の負極活物質を用いて、負極膨張率の異なる円筒型電池を作製し、容量維持率を評価した。

【0189】

<サンプル5-1>

[セパレータの作製]

基材として厚み17 μm 、空隙率60%のポリエチレン微多孔膜を用い、基材の両面にそれぞれ厚さ3 μm 、合計6 μm のアルミナ含有ポリフッ化ビニリデンよりなる表面層を形成した。表面層は、平均粒径1 μm のアルミナを85重量%混合して混練し、空隙率が60%となるようにした。

20

【0190】

完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、300sec/100ccであった。また、表面層と基材とが積層されたセパレータに対して20kgf/cm²の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、表面層の膜厚の変形量が表面層膜厚の40%であり、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の15%であった。

【0191】

[負極の作製]

まず、負極活物質を作製した。最初に、原料としてケイ素粉末とチタン粉末と炭素粉末とホウ素粉末とを用意し、ケイ素粉末およびチタン粉末を合金化してケイ素・チタン合金粉末とし、乾式混合した。この際の、原料の割合(原料比:質量%)を表7に示した。なお、以下のサンプルにおいて、ケイ素とチタンとの双方を用いる場合には、ケイ素とチタンとの原料比の合計に対するケイ素の原料比の割合(以下、「 $S_i / (S_i + T_i)$ 」という。)を一定とした。

30

【0192】

続いて、伊藤製作所製の遊星ボールミルの反応容器中に、上記した混合物20gを直径9mmの鋼玉約400gと共にセットした。続いて、反応容器中をアルゴン(Ar)雰囲気置換したのち、毎分250回転の回転速度による10分間の運転と10分間の休止とを運転時間の合計が50時間になるまで繰り返した。最後に、反応容器を室温まで冷却したのち、合成された負極活物質粉末を取り出し、280メッシュのふるいを通して粗粉を取り除いた。

40

【0193】

そして、負極活物質95重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)5重量%とを混合して負極合剤を調製した。この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させて負極合剤スラリーを作製した後、負極合剤スラリーを帯状銅箔よりなる負極集電体の両面に均一に塗布した。続いて、塗布された負極合剤スラリーを加熱プレス成型することにより、負極活物質層を形成した。最後に、負極の負極集電体露出部分にニッケル(Ni)製の負極端子を取り付けた。

【0194】

なお、上述のようにして作製した負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比

50

(充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み) が 2.5 となった。

【0195】

上述のような負極およびセパレータを用いた以外は、サンプル 3 - 1 と同様にして円筒型電池を作製した。

【0196】

< サンプル 5 - 2 >

セパレータとして、サンプル 3 - 6 と同様のセパレータを用いた以外は、サンプル 5 - 1 と同様にして円筒型電池を作製した。

【0197】

完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、 $400 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ であった。また、表面層と基材とが積層されたセパレータに対して $20 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、表面層の膜厚の変形量が表面層膜厚の 10% であり、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の 23% であった。

10

【0198】

< サンプル 5 - 3 >

セパレータとして、サンプル 3 - 7 と同様のセパレータを用いた以外は、サンプル 5 - 1 と同様にして円筒型電池を作製した。

【0199】

完成したセパレータのガーレー式透気度計にて測定した透気度は、 $260 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ であった。また、表面層と基材とが積層されたセパレータに対して $20 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ の圧力をかけた場合の膜厚の変位は、基材層の膜厚の変形量が基材層膜厚の 20% であった。

20

【0200】

< サンプル 5 - 4 >

負極活物質としてケイ素、チタンおよびホウ素が表 7 に示す割合の合金を用いた以外は、サンプル 5 - 1 と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル 5 - 4 の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比 (充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み) が 2.2 となった。

【0201】

< サンプル 5 - 5 >

セパレータとして、サンプル 3 - 6 と同様のセパレータを用いた以外は、サンプル 5 - 4 と同様にして円筒型電池を作製した。

30

【0202】

< サンプル 5 - 6 >

セパレータとして、サンプル 3 - 7 と同様のセパレータを用いた以外は、サンプル 5 - 4 と同様にして円筒型電池を作製した。

【0203】

< サンプル 5 - 7 >

負極活物質としてケイ素、チタンおよび炭素が表 7 に示す割合の合金を用いた以外は、サンプル 5 - 1 と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル 5 - 7 の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比 (充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み) が 2.2 となった。

40

【0204】

< サンプル 5 - 8 >

セパレータとして、サンプル 3 - 6 と同様のセパレータを用いた以外は、サンプル 5 - 7 と同様にして円筒型電池を作製した。

【0205】

< サンプル 5 - 9 >

セパレータとして、サンプル 3 - 7 と同様のセパレータを用いた以外は、サンプル 5 - 7 と同様にして円筒型電池を作製した。

50

【0206】

< サンプル 5 - 10 >

負極活物質としてケイ素、チタン、炭素およびホウ素が表7に示す割合の合金を用いた以外は、サンプル5-1と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル5-10の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比（充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み）が2.0となった。

【0207】

< サンプル 5 - 11 >

セパレータとして、サンプル3-6と同様のセパレータを用いた以外は、サンプル5-10と同様にして円筒型電池を作製した。

10

【0208】

< サンプル 5 - 12 >

セパレータとして、サンプル3-7と同様のセパレータを用いた以外は、サンプル5-10と同様にして円筒型電池を作製した。

【0209】

< サンプル 5 - 13 >

負極活物質としてケイ素、コバルト、炭素およびホウ素が表7に示す割合の合金を用いた以外は、サンプル5-1と同様にして円筒型電池を作製した。なお、サンプル5-13の負極は、放電時の電極厚みと充電時の電極厚みとの比（充電時の電極厚み / 放電時の電極厚み）が1.9となった。

20

【0210】

< サンプル 5 - 14 >

セパレータとして、サンプル3-6と同様のセパレータを用いた以外は、サンプル5-13と同様にして円筒型電池を作製した。

【0211】

< サンプル 5 - 15 >

セパレータとして、サンプル3-7と同様のセパレータを用いた以外は、サンプル5-13と同様にして円筒型電池を作製した。

【0212】

[円筒型電池の評価]

30

実施例3の容量維持率の測定と同様の条件により300サイクルまで充放電を繰り返し、300サイクル目の容量維持率を求めた。また、実施例3の連続充電試験と同様の条件により、充電電流が再度上昇して5mA以上に達する（漏れ電流が生じる）までの時間を計測した。

【0213】

下記の表6および表7に、各サンプルの構成を示す。また、表8に、サンプル5-1ないしサンプル5-15の評価結果を示す。

【0214】

【表 6】

	総厚 [μm]	基材層		表面層					圧力負荷時変形量		透気度 [sec/100cc]	負極膨張度
		厚み [μm]	厚み [μm]	空隙率 [%]	アルミナ混含量 [重量%]	フィブリル径 [μm]	表面層変形量 [%]	基材層変形量 [%]				
サンプル5-1	23	17	6	60	85	1.0以下	40	15	300	2.5		
サンプル5-2		17	6	20	10	1.5以上	10	23	400	2.5		
サンプル5-3		23	-	-	-	-	-	-	20	260	2.5	
サンプル5-4		17	6	60	85	1.0以下	40	15	300	2.2		
サンプル5-5		17	6	20	10	1.5以上	10	23	400	2.2		
サンプル5-6		23	-	-	-	-	-	-	20	260	2.2	
サンプル5-7		17	6	60	85	1.0以下	40	15	300	2.2		
サンプル5-8		17	6	20	10	1.5以上	10	23	400	2.2		
サンプル5-9		23	-	-	-	-	-	-	20	260	2.2	
サンプル5-10		17	6	60	85	1.0以下	40	15	300	2.0		
サンプル5-11		17	6	20	10	1.5以上	10	23	400	2.0		
サンプル5-12		23	-	-	-	-	-	-	20	260	2.0	
サンプル5-13		17	6	60	85	1.0以下	40	15	300	1.9		
サンプル5-14		17	6	20	10	1.5以上	10	23	400	1.9		
サンプル5-15		23	-	-	-	-	-	-	20	260	1.9	

【表 7】

	負極構成元素質量比					
	ケイ素Si	チタンTi	Si/(Si+Ti)	コバルトCo	炭素C	ホウ素B
サンプル5-1	85	15	0.85	0	0	0
サンプル5-2	85	15	0.85	0	0	0
サンプル5-3	85	15	0.85	0	0	0
サンプル5-4	76.5	13.5	0.85	0	0	10
サンプル5-5	76.5	13.5	0.85	0	0	10
サンプル5-6	76.5	13.5	0.85	0	0	10
サンプル5-7	76.5	13.5	0.85	0	10	0
サンプル5-8	76.5	13.5	0.85	0	10	0
サンプル5-9	76.5	13.5	0.85	0	10	0
サンプル5-10	68	12	0.85	0	10	10
サンプル5-11	68	12	0.85	0	10	10
サンプル5-12	68	12	0.85	0	10	10
サンプル5-13	68	0	1.0	12	10	10
サンプル5-14	68	0	1.0	12	10	10
サンプル5-15	68	0	1.0	12	10	10

【0216】

【表 8】

	充電時電池セル ひずみ量 [mm]	連続充電試験 [時間]	容量維持率 [%]
サンプル5-1	0.3	1000以上	6
サンプル5-2	0.3	1000以上	4
サンプル5-3	0.3	130	3
サンプル5-4	0.2	1000以上	32
サンプル5-5	0.25	1000以上	28
サンプル5-6	0.25	100	27
サンプル5-7	0.2	1000以上	31
サンプル5-8	0.25	1000以上	26
サンプル5-9	0.25	120	24
サンプル5-10	0.15	1000以上	74
サンプル5-11	0.2	1000以上	66
サンプル5-12	0.2	200	63
サンプル5-13	0.15	1000以上	73
サンプル5-14	0.2	1000以上	68
サンプル5-15	0.2	200	65

【0217】

表6および表8から分かるように、負極活物質材料が、ケイ素を構成元素として含む材料であっても、基材層に表面層を積層したセパレータを用いていれば、負極膨張度に係ら

ず、良好な連続充電特性が得られた。

【0218】

特に、負極膨張度が1.9～2.5のいずれの負極の電池においても良好な連続充電特性が得られた。しかし、300サイクル時容量維持率は、表面層の変形割合が基材層の変形割合よりも大きいセパレータを用いた電池のみ良好な結果が得られた。

【0219】

4. 他の実施の形態この発明は、上述したこの発明の実施形態に限定されるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲内で様々な変形や応用が可能である。例えば、その形状においては、特に限定せず、角型、コイン型、ボタン型であってもよい。

【符号の説明】

10

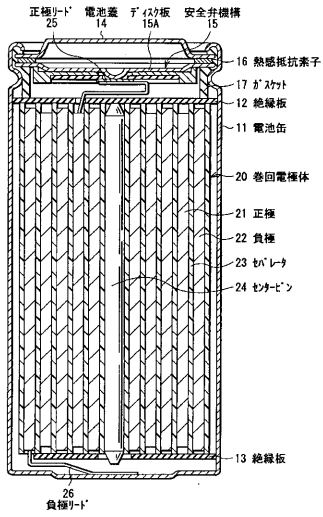
【0220】

- 11・・・電池缶
- 12, 13・・・絶縁板
- 14・・・電池蓋
- 15A・・・ディスク板
- 15・・・安全弁機構
- 16・・・熱感抵抗素子
- 17・・・ガスケット
- 20・・・巻回電極体
- 21、33・・・正極
- 21A、33A・・・正極集電体
- 21B、33B・・・正極活物質層
- 22、34・・・負極
- 22A、34A・・・負極集電体
- 22B、34B・・・負極活物質層
- 23、35・・・セパレータ
- 24・・・センターピン
- 25、31・・・正極リード
- 26、32・・・負極リード
- 30・・・巻回電極体
- 36・・・電解質
- 37・・・保護テープ
- 40・・・外装部材
- 41・・・密着フィルム

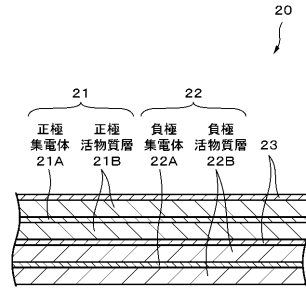
20

30

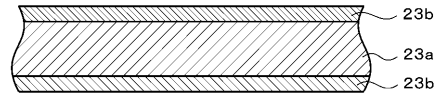
【 図 1 】



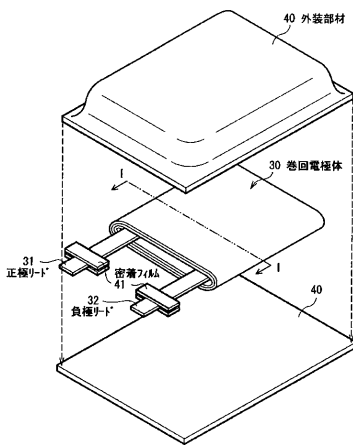
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

