

(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  
2023年4月6日(06.04.2023)



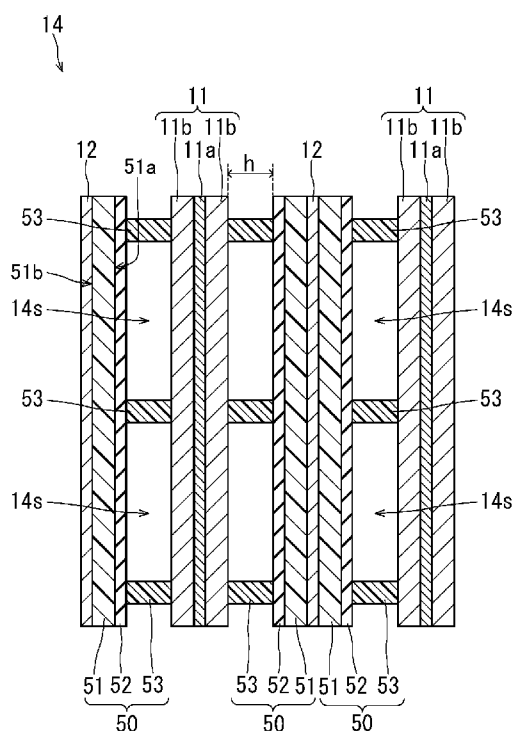
(10) 国際公開番号

WO 2023/054150 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 10/052* (2010.01) *H01M 50/443* (2021.01)  
*H01M 10/0568* (2010.01) *H01M 50/446* (2021.01)  
*H01M 50/414* (2021.01) *H01M 50/451* (2021.01)  
*H01M 50/431* (2021.01) *H01M 50/46* (2021.01)  
*H01M 50/434* (2021.01) *H01M 50/463* (2021.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/035301
- (22) 国際出願日: 2022年9月22日(22.09.2022)
- (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 2021-162246 2021年9月30日(30.09.2021) 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]; 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 宮前 亮平(MIYAMAE Ryohei), 蚊野 聡(KANO Akira), 近藤 真一郎(KONDO Shinichiro).
- (74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所(KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪府中央区北浜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,

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池



(57) Abstract: Disclosed is a lithium secondary battery including: a positive electrode (11); a negative electrode (12); a separator (50) disposed between the positive electrode (11) and the negative electrode (12); and a nonaqueous electrolyte having lithium ion conductivity. At the negative electrode (12), lithium metal is deposited during charging, and lithium metal is dissolved during discharging. The separator (50) includes a base material (51) and a spacer (53). The spacer (53) is disposed on a side closer to the positive electrode than the base material (51). The spacer (53) includes linear



WO 2023/054150 A1

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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

protruding portions disposed in a mesh-like pattern. The mesh-like pattern includes deficient portions connecting regions within adjacent meshes.

- (57) 要約: 開示されるリチウム二次電池は、正極(11)と、負極(12)と、正極(11)と負極(12)との間に配置されたセパレータ(50)と、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含む。負極(12)は、充電時にリチウム金属が析出し、放電時にリチウム金属が溶解する電極である。セパレータ(50)は、基材(51)とスペーサ(53)とを含む。スペーサ(53)は、基材(51)よりも正極側に配置されている。スペーサ(53)は、網目状のパターンに配置された線状の凸部を含む。網目状のパターンは、隣接する網目内の領域を結ぶ欠損部を含む。

## 明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、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。リチウム二次電池について、従来から様々な提案がなされている。

[0004] 特許文献1（国際公開第2020/066254号）は、「正極集電体と、正極活物質を含む正極合材層と、を含む正極と、前記正極に対向する負極集電体を含む負極と、

前記正極と前記負極との間に配置されるセパレータと、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質と、を備え、前記正極活物質は、リチウムと、リチウム以外の金属Mと、を含む複合酸化物を含み、前記金属Mは、少なくとも遷移金属を含み、充電時に前記負極にリチウム金属が析出し、放電時に前記負極から前記リチウム金属が溶解し、前記正極集電体の第1方向D1における第1長さは、第1方向と交わる第2方向D2における第2長さよりも小さく、前記正極と前記負極との間に前記リチウム金属を収容する空間が形成さ

れるように前記正極と前記セパレータとの間にスペーサが設けられており、前記スペーサを3箇所以上通過するように前記第1方向D1に沿って直線SLを描き得る、リチウム二次電池。」を開示している。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2020/066254号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 現在、リチウム二次電池の特性のさらなる向上が求められている。本開示の目的の1つは、特性（例えば放電容量維持率）がより高いリチウム二次電池を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一側面は、リチウム二次電池に関する。当該リチウム二次電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含み、前記負極は、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する電極であり、前記セパレータは、基材とスペーサとを含み、前記スペーサは、前記基材よりも前記正極側に配置されており、前記スペーサは、網目状のパターンに配置された線状の凸部を含み、前記網目状のパターンは、隣接する網目内の領域を結ぶ欠損部を含む。

[0008] 本開示の他の一側面は、リチウム二次電池に関する。当該他のリチウム二次電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含み、前記負極は、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する電極であり、前記セパレータは、基材とスペーサとを含み、前記スペーサは、前記基材よりも前記正極側に配置されており、前記スペーサは、網目状のパターンに配置された線状の凸部を含み、前記セパレータは、前記網目状のパタ

ーンが形成されている第1の領域と、前記網目状のパターンが形成されていない第2の領域とを含む。

### 発明の効果

[0009] 本開示によれば、特性（例えば放電容量維持率）がより高いリチウム二次電池が得られる。

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

[0010] [図1]本開示の実施形態に係るリチウム二次電池の一例を模式的に示す縦断面図である。

[図2]図1に示すリチウム二次電池の一部を模式的に示す断面図である。

[図3]スペーサのパターンの一例を示す上面図である。

[図4]スペーサのパターンの他の一例を示す上面図である。

[図5]スペーサのパターンの他の一例を示す上面図である。

[図6]図5の一部拡大図である。

### 発明を実施するための形態

[0011] 以下では、本開示に係る実施形態について例を挙げて説明するが、本開示に係る実施形態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や材料を例示する場合があるが、本開示に係る発明を実施できる限り、他の数値や他の材料を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値B」という記載は、数値Aおよび数値Bを含み、「数値A以上で数値B以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件など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とを任意に組み合わせることができる。

[0012] (リチウム二次電池)

本開示に係る実施形態のリチウム二次電池について、以下に説明する。当

該リチウム二次電池を以下では、「リチウム二次電池（L）」と称する場合がある。以下では、「リチウム二次電池（L）」として、2つのリチウム二次電池について説明する。それらを以下では、「リチウム二次電池（L1）」および「リチウム二次電池（L2）」と称する場合がある。

[0013] （リチウム二次電池（L1））

リチウム二次電池（L1）は、正極と、負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含む。負極は、充電時にリチウム金属が析出し、放電時にリチウム金属が溶解する電極である。セパレータは、基材とスペーサとを含む。スペーサは、基材よりも正極側に配置されている。スペーサは、網目状のパターンに配置された線状の凸部を含む。網目状のパターンは、隣接する網目内の領域を結ぶ欠損部を含む。

[0014] （リチウム二次電池（L2））

リチウム二次電池（L2）は、正極と、負極と、正極と負極との間に配置されたセパレータと、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含む。負極は、充電時にリチウム金属が析出し、放電時にリチウム金属が溶解する電極である。セパレータは、基材とスペーサとを含む。スペーサは、基材よりも正極側に配置されている。スペーサは、網目状のパターンに配置された線状の凸部を含む。セパレータは、網目状のパターンが形成されている第1の領域と、網目状のパターンが形成されていない第2の領域とを含む。

[0015] リチウム二次電池（L1）とリチウム二次電池（L2）とは、スペーサの配置パターン（スペーサの平面形状）のみが異なる。そのため、以下の説明は、注記または矛盾がない限り、リチウム二次電池（L1）およびリチウム二次電池（L2）の両方に適用できる。また、リチウム二次電池（L）について説明した事項は、リチウム二次電池（L1）およびリチウム二次電池（L2）の両方に適用できる。

[0016] この明細書において、要素Aの上に要素Bが形成されている形態には、要素Aの上に要素Bが直接形成されている形態、および、要素Aの上に他の要

素を介して要素Bが形成されている形態が含まれる。

[0017] リチウム二次電池（L）は、リチウム金属二次電池とも称される。この種の電池の負極では、充電時にリチウム金属が析出し、放電時にリチウム金属が溶解する。具体的には、負極は、少なくとも負極集電体を有し、リチウム金属は負極集電体上に析出する。

[0018] リチウム二次電池（L）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、本開示に係る負極は、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。

[0019] 以下では、正極と負極とセパレータとをまとめて、「電極群」と称する場合がある。正極と負極とセパレータとは、正極と負極との間にセパレータが配置されるように巻回されてもよい。巻回型の電極群を形成する場合、帯状の正極、帯状の負極、および帯状のセパレータが用いられる。あるいは、正極と負極とセパレータとは、積層されてもよい。例えば、平らな正極と平らな負極と平らなセパレータとが、積層されてもよい。すなわち、電極群は、巻回型の電極群であってもよいし、積層型の電極群であってもよい。

[0020] リチウム二次電池（L）では、正極と負極との間の空間がスペーサによって確保される。スペーサは、セパレータのうち正極側に配置されており、正極の表面に空間を形成する。充電時には、負極の表面にリチウム金属が析出する。析出したリチウム金属によって、セパレータのうちスペーサがない部分が正極側に移動する。スペーサが存在しない部分は空間となっているため、その部分はセパレータ（基材および耐熱層）が正極側に移動可能である。そのため、充放電を繰り返したときに、電極群が膨張することを抑制できる。また、リチウム二次電池（L）では、負極の表面に基材または耐熱層が存

在する。そのため、リチウム金属が粗な状態で析出することを抑制できる。  
そのため、負極の膨張を抑制できる。

[0021] さらに、リチウム二次電池（L）では、セパレータのスペーサが網目状の  
パターンを含む。これによって、電極群を積層または巻回したときに、スペ  
ーサの位置がずれて極板が望ましくない曲がり方をするのを抑制できる。  
そのため、リチウム二次電池（L）によれば、スペーサによってリチウム金  
属が析出する空間を適切に形成できる。

[0022] リチウム二次電池（L1）のセパレータでは、網目状のパターンが欠損部  
を含む。欠損部を介して、非水電解質が移動可能である。欠損部がない場合  
、非水電解質の流動性が低下し、電池の特性が低下する場合がある。リチウ  
ム二次電池（L1）では、欠損部を介して非水電解質が移動可能であるため  
、そのような特性の低下を抑制できる。その結果、高い放電容量維持率を達  
成できる。

[0023] リチウム二次電池（L2）のセパレータは、網目状のパターンが形成され  
ていない第2の領域を含む。第2の領域では、非水電解質が自由に移動可能  
である。第2の領域がない場合、非水電解質の流動性が低下し、電池の特性  
が低下する場合がある。リチウム二次電池（L2）では、第2の領域を介し  
て非水電解質が移動可能であるため、そのような特性の低下を抑制できる。  
その結果、高い放電容量維持率を達成できる。

[0024] また、正極上にスペーサを配置した場合、スペーサが正極表面を被覆する  
ため、正極活物質によるリチウムイオンの授受が部分的に阻害される。その  
結果、セル容量の低下を招くことがある。これに対し、リチウム二次電池（  
L）ではセパレータ上にスペーサを形成しているため、上記のような問題を  
回避できる。すなわち、リチウム二次電池（L）によれば、負極の膨張の抑  
制と高いセル容量の維持とを両立することが可能であり、さらに、異常時に  
おける電池の温度上昇を抑制できる。

[0025] スペーサによる空間が負極表面に配置されると、充放電時に、リチウム金  
属が負極の表面に自由に析出・溶解する。その結果、デンドライトによる短

絡が生じやすくなったり、負極の表面積の増加による副反応の増加が生じやすくなったりする場合がある。副反応の増加は、容量維持率の低下を招く。一方、リチウム二次電池（L）では、スペーサを正極側に配置しているため、負極の表面には、スペーサによる空間が配置されない。そのため、リチウム二次電池（L）によれば、高い信頼性および高い容量維持率を達成することが可能である。

[0026] リチウム二次電池（L2）は、以下の条件（J1）～（J3）の少なくとも1つを満たすことが好ましく、2つ、またはすべての条件を満たしてもよい。例えば、リチウム二次電池（L2）は、以下の条件（J2）および（J3）を満たしてもよい。

（J1）網目状のパターンが形成されている第1の領域と、網目状のパターンが形成されていない第2の領域とが、セパレータの長手方向LDに沿って交互に配置されている。

（J2）セパレータの長手方向LDにおける第1の領域の長さL1は、長手方向LDにおける第2の領域の長さL2よりも長い。長さL1と長さL2との比 $L1/L2$ は、1より大きく、2以上または3以上であってもよく、10以下または5以下であってもよい。

（J3）セパレータの長手方向LDにおける第2の領域の長さL2は、1mm以上で15mm以下である。なお、長さL2は、1mm以上、3mm以上、または5mm以上であってもよく、15mm以下または10mm以下であってもよい。

[0027] スペーサの平均高さHsは、基材の平均厚さTbよりも大きい。平均高さHsと平均厚さTbとの比 $Hs/Tb$ は、1より大きく、1.5以上、2以上、または3以上であってもよい。比 $Hs/Tb$ は、10以下、8以下、5以下、または4以下であってもよい。この比を1.5以上とすることによって、電極群の膨張率を特に低減できる。また、スペーサを高くすることによってスペーサの強度が高まるため、過熱時における基材の収縮を抑制する効果が高まる。その結果、電極群の過剰な温度上昇を特に抑制できる。

[0028] 平均高さ $H_s$ は、以下の方法で測定できる。まず、セパレータの厚さ方向におけるセパレータの断面を電子顕微鏡で撮影し、断面の画像を得る。次に、当該画像において、スペーサのうちの任意の20箇所を選択し、その箇所のスペーサの高さを測定する。次に、測定された20箇所の高さを算術平均し、得られた平均値を平均高さ $H_s$ とする。平均厚さ $T_b$ 、および後述する耐熱層の平均厚さ $T_t$ も、同様の手順で測定できる。

[0029] 基材の平均厚さ $T_b$ は、 $5\mu\text{m}$ 以上または $10\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $30\mu\text{m}$ 以下、または $20\mu\text{m}$ 以下であってもよい。後述する耐熱層の平均厚さ $T_t$ は、 $1\mu\text{m}$ 以上または $2\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $5\mu\text{m}$ 以下または $3\mu\text{m}$ 以下であってもよい。スペーサの平均高さ $H_s$ は、 $10\mu\text{m}$ 以上または $20\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $100\mu\text{m}$ 以下、 $50\mu\text{m}$ 以下、 $40\mu\text{m}$ 以下、または $30\mu\text{m}$ 以下であってもよい。これらの高さおよび厚さは、正極および負極の構成によっても変わり、ここに例示した範囲以外の数値を取り得る。なお、スペーサによって形成される極板間の間隔ができるだけ一定になるように、スペーサは、通常、高さができるだけ一定になるように形成される。

[0030] 欠損部の一例では、欠損部の部分にはスペーサが全く形成されない。しかし、欠損部は、電極群を構成したときに、スペーサで構成された網目内の空間（領域）にある非水電解質が、隣接する空間に移動可能なように形成されればよい。そのため、欠損部は、スペーサの一部の高さを低くすることによって形成してもよい。例えば、スペーサの一部の高さを、スペーサの平均高さ $H_s$ の50%以下（例えば30%以下や20%以下や10%以下）とすることによって欠損部を形成してもよい。当該欠損部の平均高さ $H_d$ は、平均高さ $H_s$ の0%以上、3%以上、5%以上、10%以上、または20%以上としてもよい。スペーサの一部を残して欠損部とすることによって、網目状につながっているパターンを維持したまま、隣接する網目間で非水電解質の移動が可能になる。網目状につながっているパターンを維持することによって、電極群の温度が上昇したときに基材の収縮を抑制する効果を特に高める

ことができる。スペーサの一部の高さを低くする場合、例えば、スペーサを形成するためのスラリー（または塗液）の塗布量を、場所によって変えればよい。

[0031] スペーサは、リチウムイオンが透過しない非多孔質構造を含むことが好ましい。このようなスペーサは、スペーサを形成する際に、多孔質とならない条件で形成することによって実現できる。なお、この明細書において、「リチウムイオンが透過しない」とは、電池の特性や形状に影響を与える量が透過しないことを意味し、実質的に透過していないとみなせる量のリチウムイオンがスペーサ内を移動する場合を含む。

[0032] スペーサの面積 $S_1$ は、セパレータの面積 $S_0$ の30%以下であってもよい。この範囲によれば、リチウム金属が析出する空間を十分に確保できる。なお、面積 $S_1$ および面積 $S_0$ はそれぞれ、セパレータをスペーサの側からみたときのそれぞれの面積である。面積 $S_1$ と面積 $S_0$ との比 $S_1/S_0$ は、0.20以下（20%以下）または0.10以下であってもよく、0.03以上（3%以上）または0.05以上であってもよい。この比を0.05以上（5%以上）とすることによって、電極群の過剰な温度上昇を抑制する効果を高めることができる。

[0033] セパレータは少なくとも1つの耐熱層を含んでもよい。耐熱層は、基材の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。スペーサは、耐熱層上に形成されていてもよいし、基材上に耐熱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/耐熱層/スペーサ、耐熱層/基材/スペーサ、または耐熱層/基材/耐熱層/スペーサという構成を有してもよい。これらの構成において、スペーサは、正極側に配置される。すなわち、セパレータは、スペーサが正極と対向するように配置される。一例では、耐熱層は、基材の2つの主面のうちの正極側の主面上に形成されており、スペーサは、耐熱層上に形成されている。耐熱層上にスペーサを形成することによって、基材の熱収縮を抑制する効果が特に高

くなる。

[0034] スペーサの平均高さ  $H_s$  は、基材の平均厚さ  $T_b$  と耐熱層の平均厚さ  $T_t$  との合計  $T_w$  よりも大きいことが好ましい。平均高さ  $H_s$  と合計  $T_w$  との比  $H_s/T_w$  は、1 より大きく、1.5 以上、2 以上、または 3 以上であってもよい。比  $H_s/T_w$  は、10 以下、8 以下、5 以下、または 4 以下であってもよい。

[0035] 基材の表面に形成された耐熱層をセパレータが含む場合、耐熱層によって、電極群の温度が過剰に上昇したときに、基材の収縮を抑制できる。基材が収縮すると、それによって正極と負極とが短絡しやすくなるため、電極群の温度がさらに上昇しやすくなる。セパレータが耐熱層を含むことによって、基材の収縮を抑制できるため、電極群のさらなる温度上昇を抑制できる。

[0036] さらに、スペーサは、極板間にスペースを確保するだけでなく、耐熱層と組み合わせることによって、電極群の過剰な温度上昇を抑制する効果が飛躍的に高めることが可能である。

[0037] 耐熱層とスペーサとを組み合わせることによって上記の効果が得られる理由は現在のところ明確ではない。しかし、基材の熱収縮を抑制する耐熱層の効果が、スペーサによって顕著に増大されている可能性がある。

[0038] 耐熱層を正極側に配置することによって、基材が酸化反応によって劣化することを抑制できる。一方、耐熱層を負極側に配置することによって、基材が還元反応によって劣化することを抑制できる。

[0039] (基材)

基材には、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。多孔性シートの例には、多孔質膜、織布、不織布などが含まれる。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。高分子材料の例には、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロースなどが含まれる。ポリオレフィン樹脂の例には、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などが含まれる。基材は、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。基

材には、リチウム二次電池のセパレータとして用いられているシートを用いてもよい。

[0040] (スペーサ)

スペーサは、樹脂（例えば絶縁性樹脂）を含んでもよく、樹脂と粒子とを含んでもよい。スペーサは、樹脂のみによって構成されてもよいし、樹脂と粒子とによって構成されてもよい。スペーサにおける樹脂の割合は、10体積%以上、30体積%以上、または50体積%以上であってもよく、100体積%以下、または80体積%以下であってもよい。スペーサにおける粒子の含有率は、耐熱層における粒子の含有率よりも低くてもよい。

[0041] 樹脂材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素樹脂、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等の含フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体またはその水素化物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体またはその水素化物、メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のゴム類、エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、アクリル酸-メタリル酸共重合体等のアクリル樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、全芳香族ポリアミド（アラミド）等のポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタリル酸、ポリエステル、ポリオレフィン、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。

[0042] 上記の樹脂材料の中でも、リチウムイオンが透過しない材料としては、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体などが好ましく、ポリイミドを用いてもよい。これらの樹脂材料で

形成された一定の高さ以上の非多孔質のスペーサは、リチウムイオンが透過しない層である。セパレータが耐熱層を含む場合、スペーサの平均高さは、耐熱層の平均厚さの3倍以上、5倍以上、または10倍以上であってもよく、100倍以下、30倍以下、または20倍以下であってもよい。

[0043] 粒子は、無機粒子でもよく、有機粒子でもよい。中でも、絶縁性の金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等の無機粒子を挙げることができる。金属酸化物としては、酸化アルミニウム（アルミナやベーマイト）、酸化マグネシウム、酸化チタン（チタニア）、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素（シリカ）等を好ましい材料として挙げることができる。金属水酸化物としては水酸化アルミニウム等を挙げることができる。金属窒化物としては、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化硼素、窒化チタン等を挙げることができる。金属炭化物としては、炭化ケイ素、炭化ホウ素等を挙げることができる。金属硫化物としては、硫酸バリウム等を挙げることができる。また、アルミノケイ酸塩、層状ケイ酸塩、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等の鉱物を用いてもよい。中でも、アルミナ、シリカ、チタニアなどを用いることが好ましい。

[0044] 粒子の平均粒径は、特に限定されないが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上または $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、 $5\ \mu\text{m}$ 以下、または $2\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。平均粒径は、以下の方法で測定できる。まず、セパレータの厚さ方向におけるスペーサの断面を電子顕微鏡で撮影し、断面の画像を得る。次に、当該画像に対して二値化などの画像処理を行って粒子の部分を特定する。次に、各粒子の断面の面積と同じ面積を有する円の直径（円相当径）を求め、求められた円相当径の算術平均を、平均粒径とすることができる。算術平均は、例えば100個以上の粒子から求めることができる。なお、極板およびセパレータに含まれる他の粒子の平均粒径も、同様の方法で求めることができる。

[0045] スペーサが樹脂材料と粒子とを含む場合、スペーサにおける粒子の含有率は50体積%以下であることが好ましい。これにより、スペーサの十分な強

度を確保しやすくなる。

[0046] スペーサの面積 $S_1$ は、セパレータの面積 $S_0$ の30%以下であってもよい。この範囲によれば、リチウム金属が析出する空間を十分に確保できる。なお、面積 $S_1$ および面積 $S_0$ はそれぞれ、セパレータをスペーサの側からみたときのそれぞれの面積である。面積 $S_1$ と面積 $S_0$ との比 $S_1/S_0$ は、0.20以下(20%以下)または0.10以下であってもよく、0.03以上(3%以上)または0.05以上であってもよい。この比を0.05以上(5%以上)とすることによって、電極群の過剰な温度上昇を抑制する効果を高めることができる。

[0047] スペーサは、線状の凸部に加えて、ドット状の凸部を含んでもよい。線状の凸部は、1つの観点では、リッジ状の凸部である。電極群の過剰な温度上昇を抑制する効果を高める点で、スペーサは、線状の凸部を含むことが好ましく、線状の凸部のみで構成されてもよい。

[0048] 線状の凸部の幅は、100 $\mu\text{m}$ 以上または200 $\mu\text{m}$ 以上であってもよく、2000 $\mu\text{m}$ 以下、または1000 $\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0049] 網目状のパターンは、多角形の集合体であってもよい。網目状のパターンの一例には、辺を共有するように多角形を組み合わせた形状が含まれる。多角形には、三角形、四角形、六角形などが含まれる。異なる種類の多角形を組み合わせてもよい。網目状のパターンは、ハニカム状であってもよい。

[0050] リチウム二次電池(L1)において、欠損部の位置に特に限定はない。欠損部は、網目状のパターンを構成する多角形の辺の位置に形成されてもよい。あるいは、欠損部は、網目状のパターンを構成する多角形の頂点の位置に形成されてもよい。あるいは、多角形の辺および頂点の位置に形成されてもよい。線状の凸部に沿った欠損部の長さの合計は、線状の凸部の長さの合計の1%以上、5%以上、または10%以上であってもよく、80%以下、65%以下、または50%以下であってもよい。この割合を高くすることによって、非水電解質の液回り性を向上できる。一方、この割合を低くすることによって、電池の異常時における電極群の温度上昇の抑制効果を高めること

ができる。それらの点を考慮して、この割合を、10～50%の範囲としてもよい。なお、欠損部が、スペーサが全く形成されないタイプの欠損部である場合、線状の凸部に沿った当該欠損部の長さの合計は、線状の凸部の長さの合計の1%以上、5%以上、または10%以上であってもよく、50%以下、30%以下、または20%以下であってもよい。

[0051] なお、リチウム二次電池(L2)において、網目状のパターンの一部にリチウム二次電池(L1)のスペーサと同様に欠損部を形成してもよい。別の観点では、リチウム二次電池(L1)は、網目状のパターンが形成されている第1の領域と、網目状のパターンが形成されていない第2の領域とを含んでもよい。

[0052] スペーサの好ましい一例は、以下の条件(J4)および/または(J5)を満たす。以下の条件を満たす場合、リチウム金属が析出する空間の確保と、電極群の過剰な温度上昇の抑制とをバランスよく達成できる。

(J4) 面積S1と面積S0との比 $S1/S0$ は、0.30以下である。比 $S1/S0$ は、上述した範囲にあってもよい。

(J5) スペーサを構成する線状の凸部の幅は、2000 $\mu$ m以下である。当該凸部の幅は、上述した範囲にあってもよい。

[0053] スペーサを構成する第1の樹脂は、基材を構成する第2の樹脂よりも耐熱性が高いことが好ましい。ここで、耐熱性が高いとは、第1の樹脂の分解温度または融点が、第2の樹脂の分解温度または融点よりも高いことを意味する。なお、第1の樹脂および第2の樹脂はそれぞれ、複数種の樹脂を含んでもよい。

[0054] (耐熱層)

耐熱層は、ポリマー(以下では「ポリマー(PL)」と称する場合がある。)および無機粒子を含んでもよい。無機粒子は、リチウムを含有するリン酸塩の第1の粒子を含んでもよく、リン酸塩以外の第2の粒子をさらに含んでもよい。耐熱層は、リチウムイオンを透過させる層である。

[0055] 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

酸水素ニリチウム ( $\text{Li}_2\text{HPO}_4$ )、およびリン酸二水素リチウム ( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ) 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。

[0056] 第1の粒子の平均粒径は、 $0.1\ \mu\text{m}\sim 1.0\ \mu\text{m}$ の範囲（例えば $0.1\ \mu\text{m}\sim 0.5\ \mu\text{m}$ の範囲や $0.1\ \mu\text{m}\sim 0.2\ \mu\text{m}$ の範囲や $0.1\ \mu\text{m}\sim 0.19\ \mu\text{m}$ 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。

[0057] ポリマー (PL) には、セパレータの基材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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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( $\text{BaTiO}_3$ )、チタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )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。

[0062] 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。

[0063] 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、耐熱層は、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、耐熱層は、第1の層のみ、または、第2の層のみによって構成されてもよい。

[0064] 第1の層および第2の層は、基材の2つの主面のうちの正極側の主面に積層されてもよいし、負極側の主面に積層されてもよいし、異なる主面に積層

されてもよい。例えば、セパレータは、基材／第1の層／第2の層／スペーサ、基材／第2の層／第1の層／スペーサ、第1の層／第2の層／基材／スペーサ、または、第2の層／第1の層／基材／スペーサという積層構造を有してもよい。あるいは、第1の層と第2の層とは、基材の異なる主面に配置されてもよい。例えば、セパレータは、第1の層／基材／第2の層／スペーサ、または、第2の層／基材／第1の層／スペーサという積層構造を有してもよい。セパレータは、スペーサが正極と対向するように配置される。すなわち、スペーサは、基材および耐熱層よりも正極側に配置される。

[0065] 第1の層は、第1の粒子を主成分として含んでもよい。第1の層における第1の粒子の含有率は、50質量%～99質量%の範囲にあってもよいし、85質量%～99質量%の範囲にあってもよいし、90質量%～98質量%の範囲にあってもよい。当該含有率は、50質量%以上、70質量%以上、85質量%以上、または90質量%以上であってもよい。当該含有率は、99質量%以下、98質量%以下、または95質量%以下であってもよい。これらの範囲であれば、第1の粒子が十分な表面積を有し、高温時にリチウムを不活性化させることが容易である

[0066] 第1の層は、第1の粒子以外の固形成分を含んでもよい。例えば、第1の層は、結着材、第1の粒子以外の無機物（例えば無機粒子）、ポリマー（PL）などを含んでもよい。

[0067] 第1の層が結着材を含む場合、第1の層における結着材の含有率は、1質量%～15質量%の範囲にあってもよく、2質量%～10質量%の範囲にあってもよい。第1の層における結着材の含有率は、1質量%以上または2質量%以上であってもよい。第1の層における結着材の含有率は、15質量%以下または10質量%以下であってもよい。

[0068] 第1の層に含まれる結着材は特に限定されず、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体など）、含フッ素樹脂（ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニルなど）、含フッ素ゴム（フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロ

ピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体など)、スチレンーブタジエン共重合体およびその水素化物、アクリロニトリルーブタジエン共重合体およびその水素化物、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体およびその水素化物、Nービニルアセトアミドが含まれる。

[0069] (第2の層)

上述したように、第2の層は、第1の粒子(リン酸塩の粒子)以外の第2の粒子を含む。なお、第2の層は、第1の粒子を含んでもよいし、含まなくてもよい。

[0070] 第2の層は、ポリマー(PL)を含むことが好ましい。第2の層におけるポリマー(PL)の含有率は、50質量%~100質量%の範囲(例えば80質量%~100質量%や90質量%~100質量%の範囲)にあってもよい。第2の層は、ポリマー(PL)のみからなるものであってもよい。

[0071] 第2の層は、第2の粒子を主成分として含んでもよい。第2の層における第2の粒子の含有率は、50質量%~99質量%の範囲(例えば85質量%~99質量%の範囲)にあってもよい。また、この場合、第2の層は、結着材を含んでもよい。結着材の例には、第1の層の説明において例示した結着材を用いることができる。第2の層における第2の粒子の含有率は、50質量%以上、70質量%以上、85質量%以上、または90質量%以上であってもよい。当該含有率は、99質量%以下、98質量%以下、または95質量%以下であってもよい。

[0072] 第1および第2の層の厚さはそれぞれ独立に、0.2 $\mu$ m~10 $\mu$ mの範囲(例えば1 $\mu$ m~8 $\mu$ mの範囲や2 $\mu$ m~4 $\mu$ mの範囲や4 $\mu$ m~10 $\mu$ mの範囲)にあってもよい。例えば、第1の層の厚さは0.2 $\mu$ m~10 $\mu$ mの範囲にあり、第2の層の厚さは0.2 $\mu$ m~10 $\mu$ mの範囲にあってもよい。第1の層の厚さは、0.2 $\mu$ m以上であってもよく、0.3 $\mu$ m以上であってもよく、0.5 $\mu$ m以上であってもよく、1 $\mu$ m以上が好ましく、2 $\mu$ m以上がさらに好ましく、3 $\mu$ m以上がさらに好ましく、4 $\mu$ m以上が

さらに好ましい。第1の層の厚さは、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、 $8\ \mu\text{m}$ 以下、または $7\ \mu\text{m}$ 以下、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。第2の層の厚さは、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、 $4\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。第2の層の厚さは、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、 $8\ \mu\text{m}$ 以下、または $7\ \mu\text{m}$ 以下、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。第1の層または第2の層のうち少なくとも一方の厚さが $0.2\ \mu\text{m}$ 以上である場合、異常時の電池温度の上昇を抑制する点で有利である。第1の層または第2の層のうち少なくとも一方の厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以下である場合、電池の電気特性の観点で有利である。

[0073] 耐熱層が第1の粒子を含む場合、異常時の電池の温度上昇を特に抑制できる。そのメカニズムは現在のところ明確ではない。1つの可能性としては、電池温度が異常に上昇したときに第1の粒子と負極のリチウム金属とが反応して、リチウム金属の表面の反応性が低下することが考えられる。

[0074] 好ましい一例のセパレータは、以下の条件(K1)を満たしてもよく、さらに、以下の条件(K2)および／または(K3)を満たしてもよい。以下の条件を満たすことによって、電極群の過剰な温度上昇を特に抑制できる。

(K1) スペーサは、ポリフッ化ビニリデン、アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、およびポリイミドからなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含む。

(K2) 耐熱層は、全芳香族ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、およびN-ビニルアセトアミドからなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含む。その場合、耐熱層は、リン酸塩の粒子を含むことが好ましい。

(K3) 基材は、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）を主成分（含有率：50質量%以上）として含む。

[0075] (セパレータの形成方法)

セパレータの作製方法に特に限定はなく、以下の方法で作製してもよい。まず、基材を準備する。基材には、市販されているものを用いてもよい。次

に、基材上に耐熱層を形成する。

[0076] 耐熱層の形成方法に特に限定はなく、以下の方法で形成してもよい。まず、耐熱層の成分と液体成分（分散媒）とを混合することによってスラリー（または塗布液）を形成する。次に、そのスラリー（または塗布液）を基材に塗布して塗膜を形成した後に、塗膜を乾燥する。このようにして耐熱層を形成できる。スラリー（または塗布液）の形成に用いられる液体成分に特に限定はない。当該液体成分の例には、N-メチル-2-ピロリドンなどが含まれる。なお、耐熱層が第1の層と第2の層とを含む場合、それぞれの層について、上述した方法で形成すればよい。

[0077] 耐熱層の形成における各工程に特に限定はなく、公知の方法を適用できる。例えば、スラリー（または塗布液）の塗布は、バーコーターを用いる方法などの公知の方法で行ってもよい。また、乾燥は、加熱による乾燥や自然乾燥などの公知の方法で行ってもよい。

[0078] スペーサは、耐熱層上または基材上に形成される。スペーサの形成方法に特に限定はなく、以下の方法で形成してもよい。まず、スペーサの成分と液体成分とを混合することによってスラリーまたは塗布液を調製する。次に、スラリーまたは塗布液を、スペーサを形成する部分に塗布した後、乾燥させる。このようにして、スペーサを形成できる。液体成分の例には、N-メチル-2-ピロリドンなどが含まれる。スラリーまたは塗布液の塗布は、ディスペンサなどを用いて行ってもよいし、グラビア印刷、インクジェット印刷、およびスクリーン印刷などの公知の印刷法を用いて行ってもよい。また、乾燥は、加熱による乾燥や自然乾燥などの公知の方法で行ってもよい。以上のようにして、セパレータが得られる。欠損部は、例えば、スラリー（または塗布液）を部分的に塗布しないか、あるいは塗布量を他の部分よりも少なくすることによって形成できる。

[0079] 以下、リチウム二次電池の各構成要素の例について、具体的に説明する。なお、以下で説明する構成要素は例示であり、本実施形態のリチウム二次電池の構成要素は以下の構成要素に限定されない。本実施形態に特徴的な部分

以外の構成要素には、公知の構成要素を用いてもよい。セパレータについては、上述したため、重複する説明を省略する。

[0080] [負極]

負極は、負極集電体を含む。リチウム二次電池（L）では、負極集電体上に、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、負極集電体上に析出する。負極集電体上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、充電によって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。

[0081] 負極集電体には、導電性シートを用いることができる。電極群が巻回型である場合には、帯状の導電性シートが用いられる。導電性シートの例には、導電性フィルム、金属箔などが含まれる。

[0082] 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 (Japanese Industrial Standard) B 0601:2013に準じて測定される。

[0083] 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、ベール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。高い導電性を有する点で、銅および

／または銅合金が好ましい。負極集電体の厚さは、特に限定されず、5～300  $\mu\text{m}$ の範囲にあってもよい。

[0084] 負極集電体の表面には、負極合材層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、負極合材層の厚さは、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。

[0085] 負極は、負極集電体と、負極集電体上に配置されたシート状のリチウム金属またはリチウム合金を含んでもよい。すなわち、負極集電体には、リチウム金属を含む下地層（リチウム金属またはリチウム合金の層）を予め設けてもよい。リチウム合金は、リチウム以外に、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、亜鉛などの元素を含み得る。当該下地層を予め設け、充電時にその上にリチウム金属を析出させることによって、デンドライト状の析出を更に効果的に抑制することができる。下地層の厚さは、特に限定されないが、例えば5  $\mu\text{m}$ ～25  $\mu\text{m}$ の範囲であってもよい。

[0086] [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、圧延することによって得られる。

[0087] 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。

[0088] 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、T

i、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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 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。正極集電体の厚さは、特に限定されず、5～300 $\mu\text{m}$ の範囲にあってもよい。

## [0094] [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。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] 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、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、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。

[0098] 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、 $\text{PF}_6^-$ および／またはイミド類のアニオンであってもよい。

[0099] 非水電解質は、溶質（リチウム塩）として、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ （リチウムジフルオロオキサラトボレート）を含んでもよい。

[0100] 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。

[0101] 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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -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。

[0102] 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。

[0103] 非水電解質中のリチウム塩の濃度は、例えば、 $0.5\text{ mol/L}$ 以上、 $3.5\text{ mol/L}$ 以下である。非水電解質中のアニオンの濃度を、 $0.5\text{ mol/L}$ 以上、 $3.5\text{ mol/L}$ 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、 $0.05\text{ mol/L}$ 以上、 $1\text{ mol/L}$ 以下としてもよい。

L以下としてもよい。

[0104] 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。

[0105] 以下では、本実施形態のリチウム二次電池の一例について、図面を参照して具体的に説明する。以下で説明する一例のリチウム二次電池の構成要素には、上述した構成要素を適用できる。また、以下で説明する一例の構成要素は、上述した記載に基づいて変更できる。また、以下で説明する事項を、上記の実施形態に適用してもよい。また、以下で説明するリチウム二次電池において、本開示に係るリチウム二次電池に必須ではない構成要素は省略してもよい。なお、以下の図では、理解を容易にするために構成要素の縮尺を変更している。

[0106] （実施形態1）

図1は、実施形態1に係るリチウム二次電池の一例を模式的に示す縦断面図である。図1に示す円筒形のリチウム二次電池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および非水電解質（図示せず）とを含む。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とを含む。ケース本体15と封口体16との間には、ガスケット27が配置されている。ガスケット27によって、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。

[0107] ケース本体15は、例えば、ケース本体15の側壁を部分的に外側からプレスして形成された段部21を有する。段部21は、ケース本体15の側壁に、ケース本体15の周方向に沿って環状に形成されていてもよい。この場合、段部21の開口部側の面で封口体16が支持される。

- [0108] 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を含む。封口体16では、これらの部材がこの順序で積層されている。封口体16は、キャップ26がケース本体15の外側に位置し、フィルタ22がケース本体15の内側に位置するように、ケース本体15の開口部に装着される。封口体16を構成する上記の各部材は、例えば、円板形状またはリング形状である。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、各々の中央部で互いに接続されている。上弁体25とキャップ26とは、各々の中央部で互いに接続されている。つまり、絶縁部材24を除く各部材は、互いに電氣的に接続されている。
- [0109] 下弁体23には、図示しない通気孔が形成されている。そのため、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に形成された図示しない開口部からガスが排出される。
- [0110] 図2は、電極群14の一部の拡大図である。図2は、図1の領域IIで囲まれる正極近傍の部分と、図1の領域IIIで囲まれる負極近傍の部分とを含む。
- [0111] 電極群14は、正極11と負極12とセパレータ50とを有する。正極11、負極12、およびセパレータ50は、いずれも帯状である。帯状の正極11および負極12の幅方向が巻回軸と平行となるように、正極11と負極12とが、これらの上にセパレータ50を介在させた状態で渦巻状に巻回されている。電極群14の巻回軸に垂直な断面においては、正極11と負極12とは、これらの上にセパレータ50を介在させた状態で、電極群14の半径方向に交互に積層された状態である。つまり、各電極の長手方向が巻回方向であり、各電極の幅方向が軸方向である。
- [0112] 正極11は、正極集電体11aと正極合材層11bとを含む。正極集電体11aは、正極リード19を介して、正極端子として機能するキャップ26

に電氣的に接続されている。図2では、負極12として、リチウム金属が析出していない状態の負極（負極集電体）を示す。負極12は、負極リード20を介して、負極端子として機能するケース本体15と電氣的に接続されている。

[0113] 図2に示すように、セパレータ50は、基材51、耐熱層52、およびスペーサ53を含む。実施形態1では、耐熱層52は、基材51の2つの主面51aおよび51bのうち、正極11側の主面51a上に形成されている。耐熱層52は、基材51の少なくとも1つの主面のうち、少なくとも正極11と負極12とに挟まれている領域を覆うように形成されていることが好ましい。耐熱層52は、基材51の片面の全体を覆うように形成されてもよく、基材51の両面の全体を覆うように形成されていてもよい。

[0114] スペーサ53は、耐熱層52上に形成されている。電極群14において、スペーサ53は負極12と接している。スペーサ53によって、正極11の表面（耐熱層52と正極11との間）には、空間14sが形成される。一方、負極12の表面には、基材51が存在している。図2には、スペーサ53の高さhを示す。なお、耐熱層52は、任意の構成要素である。

[0115] リチウム二次電池10では、充電時に、負極12上にリチウム金属が析出する。負極12上に析出したリチウム金属は、スペーサ53が存在しない部分のセパレータ50（基材51および耐熱層52）を正極11側に押し上げる。その結果、リチウム金属は、空間14sに析出することになる。析出したリチウム金属は、放電時に非水電解質中に溶解する。負極12の表面に析出したリチウム金属が空間14s内に收容されることによって、リチウム金属の析出に伴う電極群14の体積変化が低減され、サイクル特性が向上する。

[0116] スペーサ53がリチウムイオンを透過させる場合、充電時にリチウムイオンがスペーサ53を通過する。スペーサ53を通過したリチウムイオンは、スペーサ53が形成されている部分の基材51と負極12との間に析出する。その結果、電極群14の積層方向の厚さが厚くなる。そのため、スペーサ

53は、リチウムイオンを透過させないことが好ましい。なお、巻回式の電極群の場合、積層方向とは、巻回式の電極群の径方向を意味する。

[0117] リチウム二次電池(L1)に用いられるスペーサ53の平面形状の一例を図3に示す。図3には、セパレータ50の長手方向LDを示す。なお、他の図においても、セパレータ50の長手方向LDを示す場合がある。

[0118] スペーサ53は、線状の凸部53aで構成されている。線状の凸部53aは、網目状に配置されており、より詳細には、ハニカム状のパターンで一様に形成されている。ハニカム状のパターンは、複数の六角形を互いに辺を共有するように並べたパターンである。線状の凸部53aが形成されていない領域は、空間14sを構成する。

[0119] 図3に示すハニカム状のパターン(網目状のパターン)は、欠損部53bを有する。図3は、多角形(図3では六角形)を構成する辺に欠損部53bが形成されている例を示している。なお、実施形態1では、欠損部53bの部分にはスペーサ53が全く形成されていない例を示している。しかし、上述したように、欠損部53bの少なくとも一部は、スペーサ53の一部の高さを低くした部分であってもよい。欠損部53bは、辺以外の部分に形成されてもよい。欠損部53bが、多角形の頂点の部分に形成されているスペーサ53の平面形状の一例を図4に示す。

[0120] 図4のスペーサ53は、ハニカム状のパターンを有し、ハニカム状のパターンは、欠損部53bを有する。図4に示す例では、欠損部53bが、六角形の頂点の部分に形成されている。

[0121] 欠損部53bによって、隣接する網目内の領域(空間14s)が結ばれる。その結果、隣接する空間14sの間で非水電解質が行き来することが可能になる。なお、図3ではすべての辺に欠損部53bが形成され、図4ではすべての頂点に欠損部53bが形成されている例を示した。しかし、欠損部53bが形成されない辺や頂点があってもよい。例えば、網目内の領域(空間14s)の一部は、隣接する網目内の領域(空間14s)と欠損部53bを介して結ばれていなくてもよい。すべての網目内の領域(空間14s)のう

ち、隣接する網目内の領域（空間14s）と欠損部53bを介して結ばれて領域の割合（数の割合）は、50%以上であることが好ましく、70%以上、80%以上、または90%以上であり、100%以下である。好ましい一例では、すべての網目内の領域（空間14s）が、隣接する網目内の領域（空間14s）と欠損部53bを介して結ばれる。

[0122] （実施形態2）

実施形態2では、リチウム二次電池（L2）の一例について説明する。実施形態2は、スペーサの配置パターンのみが実施形態1のリチウム二次電池とは異なるため、重複する説明を省略する。

[0123] 実施形態2のリチウム二次電池のセパレータ50におけるスペーサ53の配置パターンの一部を図5に示す。図5のパターンの一部の拡大図を図6に示す。図6には、線状の凸部53aの幅Wを示す。

[0124] 図5のセパレータ50は、網目状のパターンに配置された線状の凸部53aを含む。セパレータ50は、網目状のパターンが形成されている第1の領域50aと、網目状のパターンが形成されていない第2の領域50bとを含む。第1の領域50aと第2の領域50bとは、セパレータ50の長手方向LDに沿って交互に配置されている。長手方向LDにおける第1の領域50aの長さL1は、長手方向LDにおける第2の領域50bの長さL2よりも長い。

[0125] 実施形態1および2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。しかし、本実施形態のリチウム二次電池は、実施形態1の形態に限定されず、他の形態にも適用できる。リチウム二次電池の形状は、その用途等に応じて、円筒形、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。

[0126] [実施例]

以下、本実施形態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ない。

## [0127] (電池 A 1)

以下の手順で、リチウム二次電池 A 1 を作製した。

## (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) を準備した。このリチウム含有遷移金属酸化物 (NCA) 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帯状の Al 箔 (正極集電体) の両面に塗布した後、乾燥することによって、正極合剤の塗膜を形成した。次に、当該塗膜をローラーを用いて圧延した。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。

## [0128] (2) 負極の準備

負極として、帯状の銅箔 (厚さ  $12 \mu\text{m}$ ) の両面に圧延リチウム金属の層 (厚さ  $25 \mu\text{m}$ ) を設けたものを用いた。

## [0129] (3) セパレータの作製

まず、基材として、ポリエチレン製の帯状の多孔質膜 (平均厚さ  $10 \mu\text{m}$ ) を準備した。次に、基材の片面に、耐熱層 (平均厚さ  $2 \mu\text{m}$ ) を形成した。耐熱層は、基材上に、第 2 の層と第 1 の層とをこの順に形成することによって形成した。

[0130] 第 2 の層は、以下のようにして形成した。まず、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) と塩化カルシウムとを 94.2 : 5.8 の質量比で混合した。この混合物を約  $80^\circ\text{C}$  に昇温し、塩化カルシウムを完全に溶解させた。そして、この溶液を室温に戻し、 $2200 \text{g}$  採取した後、パラフェニレンジアミン (PPD) を  $0.6 \text{mol}$  添加して完全に溶解させた。この溶液を約 2

0°Cに保った状態で、テレフタル酸ジクロライド（TPC）0.6molを少量ずつ添加した。得られた溶液を約20°Cで1時間熟成することによって、重合液とした。次に、この重合液100gと、5.8質量%の塩化カルシウムが溶解しているN-メチル-2-ピロリドン溶液とを混合し、芳香族ポリアミド（アラミド）であるパラフェニレンテレフタルアミド（PPTA）の濃度が2質量%である溶液（塗布液）を得た。

[0131] 次に、その塗布液を、スロットダイ方式で基材上に塗布して塗膜を形成した。次に、塗膜が形成された基材を、温度25°Cで相対湿度70%の雰囲気下に1時間放置して、芳香族ポリアミドを析出させた。次に、水洗によって、塗膜中のNMPや塩化カルシウムを除去した。次に、塗膜を60°Cで5分間乾燥させることによって、第2の層を形成した。

[0132] 第1の層は、以下のようにして形成した。まず、リン酸リチウム（ $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ）の粒子とポリN-ビニルアセトアミド（PNVA）とを、100：8の質量比で混合して混合物を得た。リン酸リチウムの粒子には、体積基準のメジアン径が0.19 $\mu\text{m}$ であるものを用いた。得られた混合物に水（イオン交換水）を加えて攪拌することによって、固形分濃度が12質量%のスラリー（塗布液）を調製した。次に、そのスラリーを、マイクログラビア塗工によって第2の層上に塗工し、塗膜を形成した。次に、塗工機に併設された乾燥炉によって、塗膜を乾燥させた。このようにして、第1の層を形成した。このようにして、耐熱層を形成した。

[0133] 次に、ディスペンサを用いて、耐熱層上に、ポリフッ化ビニリデンとアルミナ粒子（無機フィラー）とを含む塗液を図3に示すパターンとなるように吐出した。その後、塗液を真空乾燥した。このようにして、図3に示すハニカム状の非多孔質のスペーサを形成した。

[0134] スペーサの網目の形状は、欠損部を含む正六角形とした。線状の凸部の高さは30 $\mu\text{m}$ に設定した（平均高さ：30 $\mu\text{m}$ ）。正六角形の網目を構成する辺のうち、対向する2辺の間隔は約2.25mmとした。線状の凸部の幅は、0.25mmとした。欠損部の平面形状は0.25mm×0.25mm

とした。スペーサの面積 $S_1$ は、セパレータの面積 $S_0$ の16.7%であった。

[0135] (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、 $EC : DMC = 30 : 70$ の容積比で混合した。得られた混合溶媒に、 $LiPF_6$ を1モル/Lと、 $LiBF_4 (C_2O_4)$ を0.1モル/Lと、なるようにそれぞれ溶解させて、液体の非水電解質を調製した。

[0136] (5) 電池の作製

上記で得られた正極に、Al製のタブを取り付けた。上記の負極に、Ni製のタブを取り付けた。不活性ガス雰囲気中で、正極と負極とをセパレータを介して渦巻状に巻回し、巻回型の電極群を作製した。このとき、スペーサが正極と対向するようにセパレータを配置した。

[0137] 得られた電極群を、Al層を備えるラミネートシートで形成される袋状の外装体に收容し、電極群を收容した外装体に上記非水電解質を注入した後、外装体を封止した。このようにして、リチウム二次電池A1を作製した。

[0138] (電池A2)

スペーサのパターンを変えたことを除いて、電池A1の作製方法と同様の方法および条件で電池A2を作製した。電池A2では、図4に示す配置パターンを有するスペーサを形成した。スペーサの網目の形状は、欠損部を含む正六角形とした。正六角形のサイズ、線状の凸部の高さおよび幅は、電池A1のセパレータのそれらと同じとした。欠損部のサイズは、電池A1のスペーサの欠損部のサイズと概ね同じとした。そのため、スペーサの面積 $S_1$ とセパレータの面積 $S_0$ との比も、電池A1のセパレータと概ね同じである。

[0139] (電池A3)

スペーサのパターンを変えたことを除いて、電池A1の作製方法と同様の方法および条件で電池A3を作製した。電池A3では、図5に示す配置パターンを有するスペーサを形成した。スペーサの網目の形状は、正六角形とした。正六角形のサイズ、線状の凸部の高さおよび幅は、電池A1のセパレー

タのそれらと同じとした。長手方向LDにおける第1の領域の長さL1は90mmとし、長手方向LDにおける第2の領域の長さL2は10mmとした。スペーサの面積S1は、セパレータの面積S0の18%であった。

[0140] (電池C1)

スペーサのパターンを変えたことを除いて、電池A1の作製方法と同様の方法および条件で電池C1を作製した。電池C1では、ストライプ状に配置された複数の線状の凸部で構成されたスペーサを用いた。それぞれの線状の凸部は、セパレータの幅方向（長手方向LDと直交する方向）に沿って配置した。隣接する線状の凸部の間隔は、2.25mmとした。線状の凸部の高さおよび幅は、電池A1のセパレータのそれらと同じとした。スペーサの面積S1は、セパレータの面積S0の20%であった。

[0141] (電池C2)

スペーサのパターンを変えたことを除いて、電池A1の作製方法と同様の方法および条件で電池C2を作製した。電池C2では、欠損部が形成されていないことを除いて、電池A1と同じスペーサを用いた。すなわち、電池C2では、スペーサは、ハニカム状に配置した。スペーサの面積S1は、セパレータの面積S0の21%であった。

[0142] (電池C3)

電池C3では、スペーサをセパレータではなく正極上に形成した。スペーサは、電池A1におけるスペーサの形成方法と同じ方法で形成した。スペーサは、電池C1のスペーサと同じ配置パターンおよび同じサイズとした。

[0143] (電池C4)

電池C4では、スペーサをセパレータではなく正極上に形成した。スペーサは、電池A1におけるスペーサの形成方法と同じ方法で形成した。スペーサは、電池C2のスペーサと同じ配置パターンおよび同じサイズとした。

[0144] 以上のようにして作製された複数の電池を、以下の方法で評価した。

(充放電試験)

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℃

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。

[0145] (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。

[0146] (放電)

電極の単位面積あたり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。

[0147] (電極群の膨張率)

上記充電および放電を1サイクルとし、作製した電池について2サイクル目の充電までを行った。そして、充放電前の電池と、2サイクル目の充電までを行った電池とをそれぞれ解体して、正極と負極と負極の両側に存在する2枚のセパレータとの積層体を取り出した。解体は、不活性ガス雰囲気中で行った。取り出した正極、負極およびセパレータの積層体を、ジメチルカーボネートで洗浄した後、乾燥し、当該積層体の厚さを測定した。積層体の厚さは、ピーコックデジタルシックネスゲージG2-205Mを用いて測定した。そして、積層体内の任意の5点について厚さを測定し、5つの測定値の算術平均を積層体の平均厚さとした。次に、この平均厚さから2つの基材の厚さと2つの耐熱層の厚さとを引くことによって得られる平均厚さXを求めた。そして、充放電前の平均厚さXに対する2サイクル目の平均厚さXの比率(%)を、電極群の膨張率とした。すなわち、電極群の膨張率(%)は、充放電前の平均厚さXを100%としたときの、2サイクル目の平均厚さXの比率である。

[0148] (放電容量維持率)

上記充電および放電を1サイクルとし、50サイクルまで充放電を行った。1サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合(%)

を、放電容量維持率として求めた。また、1サイクル目の放電容量を初期放電容量とした。

[0149] 電池の作製条件の一部および評価結果を表1に示す。なお、表1において、初期放電容量は、電池C3の初期放電容量を100としたときの相対値として表す。初期放電容量および放電容量維持率は高いことが好ましい。電極群の膨張率は低いことが好ましい。

[0150] [表1]

電池	スペーサ		初期放電容量 (相対値)	電極群の 膨張率 (%)	放電容量 維持率 (%)
	形成位置	パターン			
A1	セパレータ上	図3	118	107	93
A2	セパレータ上	図4	118	108	94
A3	セパレータ上	図5	119	110	91
C1	セパレータ上	ストライプ	116	122	86
C2	セパレータ上	ハニカム	117	107	75
C3	正極上	ストライプ	100	109	86
C4	正極上	ハニカム	103	108	84

[0151] 電池A1～A3は本開示に係る電池であり、電池C1～C4は比較例の電池である。電池A1～A3は、初期放電容量および放電容量維持率が高く、電極群の膨張率が低かった。これに対して、スペーサをストライプ状に形成した電池C1では、電極群の膨張率が高かった。これは、極板とセパレータとを巻回したときに、スペーサの位置がずれて極板間に十分な空間を形成できなかったためであると考えられる。欠損部がないスペーサを用いた電池C2では、放電容量維持率が低かった。これは、非水電解質の移動がスペーサによって妨げられた影響であると考えられる。スペーサを正極上に形成した電池C3およびC4は、初期放電容量が低かった。これは、スペーサによって、正極活物質の一部が有効に利用されなかったためであると考えられる。

### 産業上の利用可能性

[0152] 本開示は、リチウム二次電池に適用できる。例えば、本開示に係る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。

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

- [0153] 1 0 : リチウム二次電池
- 1 1 : 正極
- 1 2 : 負極
- 1 4 : 電極群
- 1 4 s : 空間
- 5 0 : セパレータ
- 5 0 a : 第1の領域
- 5 0 b : 第2の領域
- 5 1 : 基材
- 5 1 a : 主面
- 5 2 : 耐熱層
- 5 3 : スペーサ
- 5 3 a : 凸部
- 5 3 b : 欠損部
- L D : 長手方向

## 請求の範囲

### [請求項1]

リチウム二次電池であって、  
正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含み、  
前記負極は、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する電極であり、  
前記セパレータは、基材とスペーサとを含み、  
前記スペーサは、前記基材よりも前記正極側に配置されており、  
前記スペーサは、網目状のパターンに配置された線状の凸部を含み、  
前記網目状のパターンは、隣接する網目内の領域を結ぶ欠損部を含む、リチウム二次電池。

### [請求項2]

リチウム二次電池であって、  
正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質とを含み、  
前記負極は、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する電極であり、  
前記セパレータは、基材とスペーサとを含み、  
前記スペーサは、前記基材よりも前記正極側に配置されており、  
前記スペーサは、網目状のパターンに配置された線状の凸部を含み、  
前記セパレータは、前記網目状のパターンが形成されている第1の領域と、前記網目状のパターンが形成されていない第2の領域とを含む、リチウム二次電池。

### [請求項3]

前記第1の領域と前記第2の領域とは前記セパレータの長手方向に沿って交互に配置されており、  
前記長手方向における前記第1の領域の長さ $L_1$ は、前記長手方向における前記第2の領域の長さ $L_2$ よりも長く、

前記長さL2は、1mm以上で15mm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] 前記スペーサの平均高さは、前記基材の平均厚さよりも大きい、請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[請求項5] 前記スペーサは、リチウムイオンが透過しない非多孔質構造を含む、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6] 前記スペーサの面積は、前記セパレータの面積の30%以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[請求項7] 前記スペーサを構成する第1の樹脂は、前記基材を構成する第2の樹脂よりも耐熱性が高い、請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[請求項8] 前記網目状のパターンは、多角形の集合体である、請求項1～7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[請求項9] 前記網目状のパターンは、ハニカム状である、請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[請求項10] 前記セパレータは、前記基材上に配置された耐熱層をさらに含み、前記スペーサは、前記基材および前記耐熱層よりも前記正極側に配置されている、請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[請求項11] 前記耐熱層は、前記基材の前記2つの主面のうちの前記正極側の主面上に形成されており、

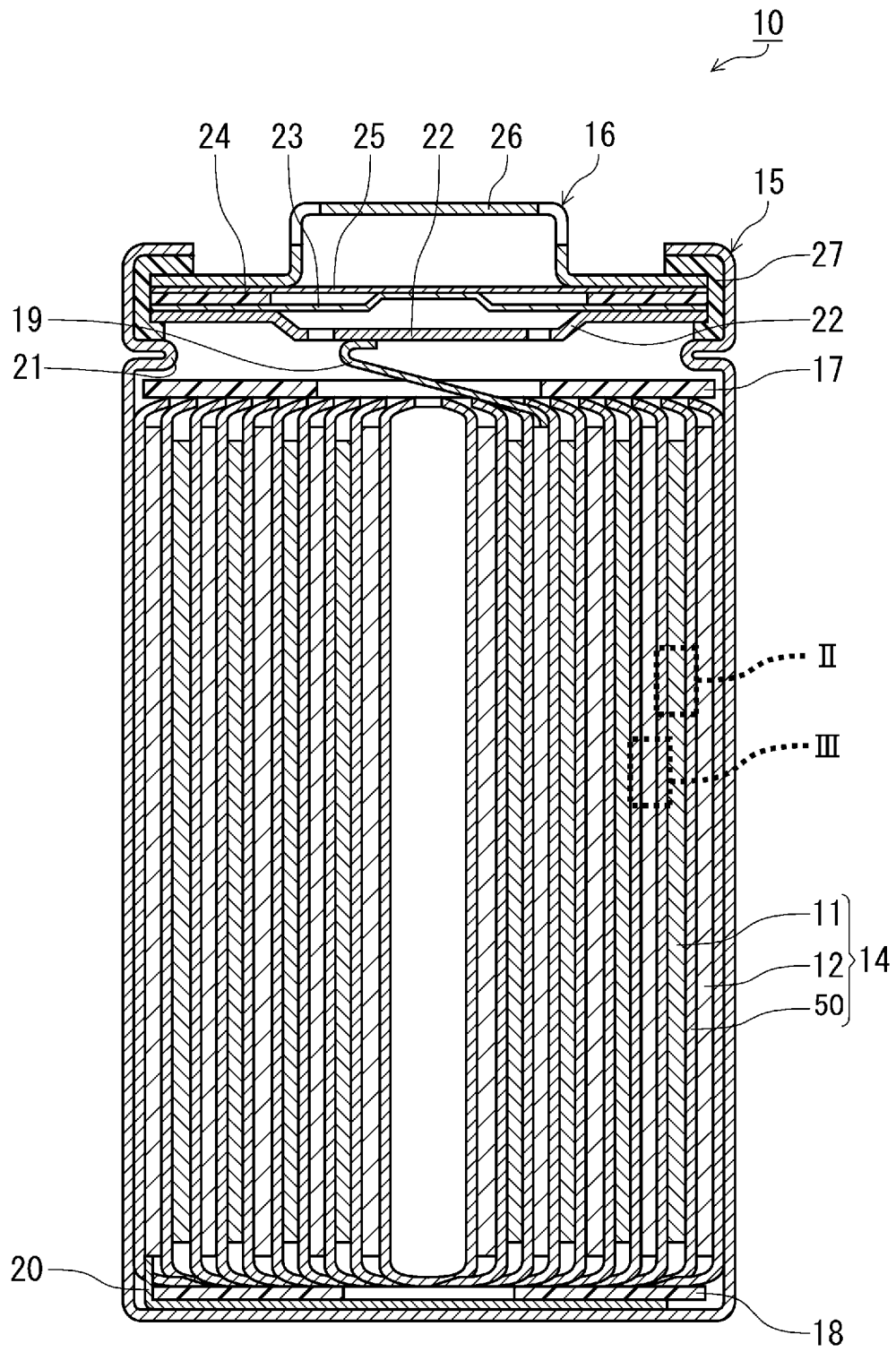
前記スペーサは、前記耐熱層上に形成されている、請求項10に記載のリチウム二次電池。

[請求項12] 前記スペーサの平均高さは、前記基材の平均厚さと前記耐熱層の平均厚さとの合計よりも大きい、請求項10または11に記載のリチウム二次電池。

[請求項13] 前記耐熱層は、ポリマーおよび無機粒子を含む、請求項10～12のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

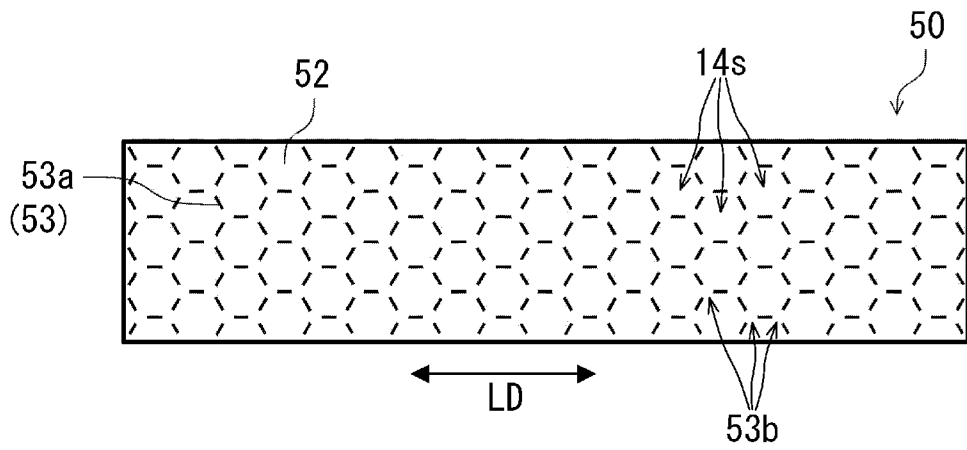
- [請求項14] 前記無機粒子は、リチウムを含有するリン酸塩の第1の粒子を含む請求項13に記載のリチウム二次電池。
- [請求項15] 前記無機粒子は、前記第1の粒子と、リン酸塩以外の第2の粒子とを含み、  
前記耐熱層は、前記第1の粒子を含む第1の層と、前記第2の粒子を含む第2の層とを含む、請求項14に記載のリチウム二次電池。
- [請求項16] 前記非水電解質は、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ を含む、請求項1～15のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[図1]

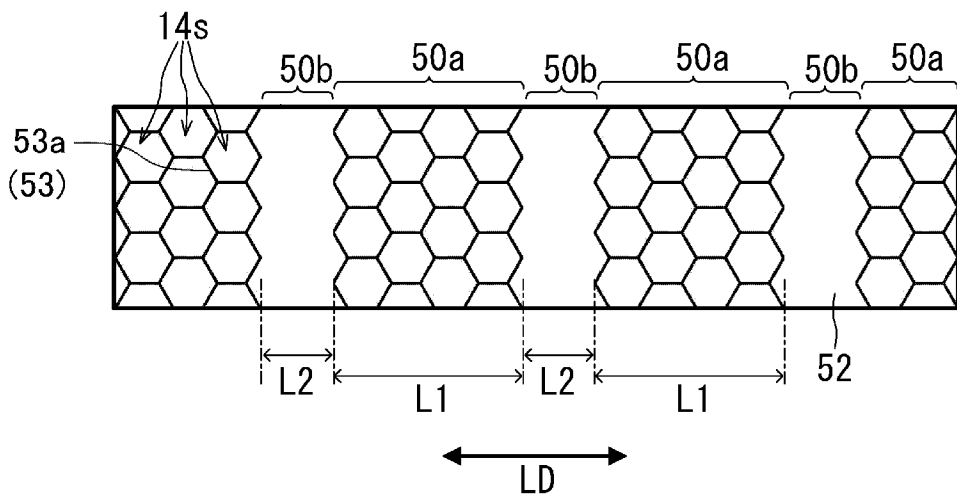




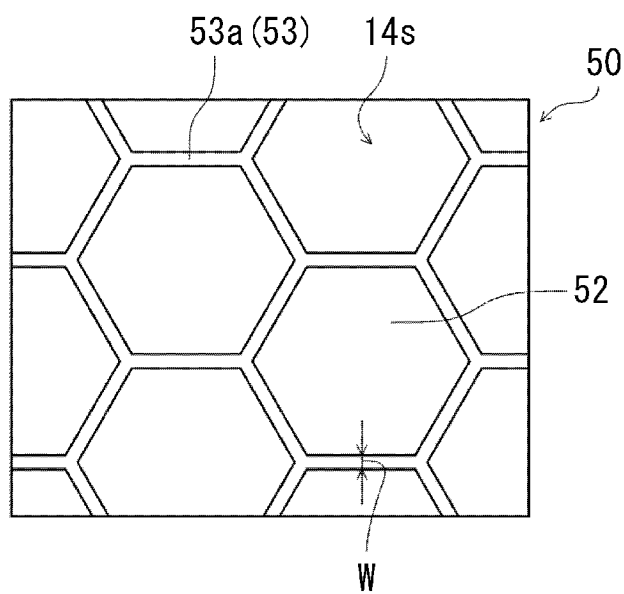
[図4]



[図5]



[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/035301

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><b>H01M 10/052</b>(2010.01)i; <b>H01M 10/0568</b>(2010.01)i; <b>H01M 50/414</b>(2021.01)i; <b>H01M 50/431</b>(2021.01)i;  <b>H01M 50/434</b>(2021.01)i; <b>H01M 50/443</b>(2021.01)i; <b>H01M 50/446</b>(2021.01)i; <b>H01M 50/451</b>(2021.01)i;  <b>H01M 50/46</b>(2021.01)i; <b>H01M 50/463</b>(2021.01)i  FI: H01M10/052; H01M10/0568; H01M50/414; H01M50/431; H01M50/434; H01M50/443 M; H01M50/446; H01M50/451;  H01M50/46; H01M50/463 Z</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M10/05-10/0587, H01M50/40-50/497		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020/066254 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 02 April 2020 (2020-04-02) claims, paragraphs [0014], [0016], [0031], [0034], [0052], [0054], [0057], [0075], fig. 7	1-16
Y	JP 2019-212604 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 12 December 2019 (2019-12-12) claims, paragraphs [0016], [0065]-[0068], [0148], fig. 6	1-16
Y	WO 2021/131534 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 01 July 2021 (2021-07-01) claims, paragraphs [0012], [0092], [0094], [0095]	10-15
Y	WO 2021/131533 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 01 July 2021 (2021-07-01) claims, paragraphs [0012], [0094], [0096], [0097]	10-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>31 October 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>08 November 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/035301**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/066254	A1	02 April 2020	US 2021/0265617 A1 claims, paragraphs [0022], [0025], [0040], [0044], [0065], [0069], [0072], [0093], fig. 7 EP 3859856 A1 CN 112673504 A	
JP	2019-212604	A	12 December 2019	US 2019/0372125 A1 claims, paragraphs [0028], [0079]-[0082], [0172], fig. 6 EP 3576197 A1 CN 110556539 A	
WO	2021/131534	A1	01 July 2021	(Family: none)	
WO	2021/131533	A1	01 July 2021	(Family: none)	

<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 10/0568(2010.01)i; H01M 50/414(2021.01)i; H01M 50/431(2021.01)i;                  H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/451(2021.01)i;                  H01M 50/46(2021.01)i; H01M 50/463(2021.01)i                  FI: H01M10/052; H01M10/0568; H01M50/414; H01M50/431; H01M50/434; H01M50/443 M; H01M50/446;                  H01M50/451; H01M50/46; H01M50/463 Z</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））                  H01M10/05-10/0587, H01M50/40-50/497</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>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022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	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																
日本国登録実用新案公報	1994-2022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>Y</td> <td>WO 2020/066254 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02) 請求の範囲、段落0014、0016、0031、0034、0052、0054、0057、0075、図7</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2019-212604 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 12.12.2019 (2019-12-12) 特許請求の範囲、段落0016、0065~0068、0148、図6</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2021/131534 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 01.07.2021 (2021-07-01) 請求の範囲、段落0012、0092、0094、0095</td> <td>10-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2021/131533 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 01.07.2021 (2021-07-01) 請求の範囲、段落0012、0094、0096、0097</td> <td>10-15</td> </tr> </tbody> </table>			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	Y	WO 2020/066254 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02) 請求の範囲、段落0014、0016、0031、0034、0052、0054、0057、0075、図7	1-16	Y	JP 2019-212604 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 12.12.2019 (2019-12-12) 特許請求の範囲、段落0016、0065~0068、0148、図6	1-16	Y	WO 2021/131534 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 01.07.2021 (2021-07-01) 請求の範囲、段落0012、0092、0094、0095	10-15	Y	WO 2021/131533 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 01.07.2021 (2021-07-01) 請求の範囲、段落0012、0094、0096、0097	10-15
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															
Y	WO 2020/066254 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02) 請求の範囲、段落0014、0016、0031、0034、0052、0054、0057、0075、図7	1-16															
Y	JP 2019-212604 A (パナソニックIPマネジメント株式会社) 12.12.2019 (2019-12-12) 特許請求の範囲、段落0016、0065~0068、0148、図6	1-16															
Y	WO 2021/131534 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 01.07.2021 (2021-07-01) 請求の範囲、段落0012、0092、0094、0095	10-15															
Y	WO 2021/131533 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 01.07.2021 (2021-07-01) 請求の範囲、段落0012、0094、0096、0097	10-15															
<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</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>31.10.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08.11.2022</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>▲辻▼ 弘輔 4X 3239</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</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/JP2022/035301

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/066254	A1	02.04.2020	US 2021/0265617 A1 請求の範囲、段落002 2、0025、0040、 0044、0065、0 069、0072、009 3、図7 EP 3859856 A1 CN 112673504 A	
JP	2019-212604	A	12.12.2019	US 2019/0372125 A1 請求の範囲、段落002 8、0079~0082、 0172、図6 EP 3576197 A1 CN 110556539 A	
WO	2021/131534	A1	01.07.2021	(ファミリーなし)	
WO	2021/131533	A1	01.07.2021	(ファミリーなし)	