

(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2008-41581

(P2008-41581A)

(43) 公開日 平成20年2月21日(2008.2.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/04 (2006.01)	HO 1 M 10/04 W	5 H O 2 1
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 B	5 H O 2 8
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	5 H O 2 9
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 4/02 Z	5 H O 5 0
	HO 1 M 10/40 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 28 頁)		

(21) 出願番号 特願2006-217662 (P2006-217662)
 (22) 出願日 平成18年8月10日 (2006.8.10)

(71) 出願人 000005810
 日立マクセル株式会社
 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
 (74) 代理人 100078064
 弁理士 三輪 鐵雄
 (74) 代理人 100115901
 弁理士 三輪 英樹
 (72) 発明者 片山 秀昭
 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立
 マクセル株式会社内
 (72) 発明者 阿部 敏浩
 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立
 マクセル株式会社内

最終頁に続く

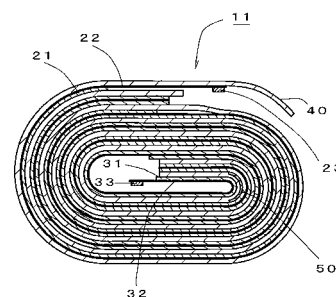
(54) 【発明の名称】 巻回体電極群、角形二次電池およびラミネート形二次電池

(57) 【要約】

【課題】 信頼性と安全性に優れた角形二次電池およびラミネート形二次電池、並びにこれらの二次電池を構成し得る巻回体電極群を提供する。

【解決手段】 電気絶縁性の耐熱性粒子を含有するセパレータを介して、集電体の両面に活物質含有層を有する正極と、集電体の両面に活物質含有層を有する負極とが積層されてなる積層体が、渦巻状に巻回されてなるか、または、集電体の両面に活物質含有層を有する正極、集電体の両面に活物質含有層を有する負極、並びに上記正極および/または上記負極の表面に一体的に形成されたセパレータを有し、該セパレータを介して上記正極と上記負極とが積層されてなる積層体が、渦巻状に巻回されてなる二次電池用の巻回体電極群であって、扁平状であり、湾曲部の少なくとも一方において、正負極の活物質含有層同士が対向する対向部のうち、最も内周側の対向部が充放電反応に関与しない巻回体電極群と、該電極群を有する電池である。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気絶縁性の耐熱性粒子を少なくとも含有するセパレータを介して、集電体の両面に活物質含有層を有する正極と、集電体の両面に活物質含有層を有する負極とが積層されてなる積層体が、渦巻状に巻回されてなる二次電池用の巻回体電極群であって、

上記巻回体電極群は、扁平状であり、

かつその長径方向の両端部にある湾曲部の少なくとも一方において、上記正極の活物質含有層と上記負極の活物質含有層とが互いに対向している対向部のうち、最も内周側にある対向部が充放電反応に関与しないことを特徴とする巻回体電極群。

【請求項 2】

集電体の両面に活物質含有層を有する正極、集電体の両面に活物質含有層を有する負極、並びに上記正極および / または上記負極の表面に一体的に形成されたセパレータを有し、該セパレータを介して上記正極と上記負極とが積層されてなる積層体が、渦巻状に巻回されてなる二次電池用の巻回体電極群であって、

上記巻回体電極群は、扁平状であり、

かつその長径方向の両端部にある湾曲部の少なくとも一方において、上記正極の活物質含有層と上記負極の活物質含有層とが互いに対向している対向部のうち、最も内周側にある対向部が充放電反応に関与しないことを特徴とする巻回体電極群。

【請求項 3】

最も内周側にある対向部のうち、少なくとも、曲率が大きい方の対向部が充放電反応に関与しない請求項 1 または 2 に記載の巻回体電極群。

【請求項 4】

充放電反応に関与しない対向部では、正極および / または負極の表面が、電気絶縁性の材料で被覆されている請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の巻回体電極群。

【請求項 5】

充放電に関与しない対向部では、正極および / または負極が、集電体と活物質含有層との間に電気絶縁性の材料で構成された絶縁層を有している請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の巻回体電極群。

【請求項 6】

電気絶縁性の耐熱性粒子を少なくとも含有するセパレータを介して、集電体の両面に活物質含有層を有する正極と、集電体の両面に活物質含有層を有する負極とが積層されてなる積層体が、渦巻状に巻回されてなる二次電池用の巻回体電極群であって、

上記巻回体電極群は、扁平状であり、

かつその長径方向の両端部にある湾曲部の少なくとも一方において、最も内周側で正極と負極とが対向している部分に、少なくとも正極の活物質含有層の存在しない無地部を有しており、

上記無地部より内終端部側には、上記正極の活物質含有層と上記負極の活物質含有層とが互いに対向し充放電反応が可能な対向部を有することを特徴とする巻回体電極群。

【請求項 7】

最内周内側に位置する正極または負極の内側に、活物質含有層の存在しない無地部が設けられており、最内周外側に位置する負極または正極の終端部における、最内周内側に位置する正極または負極と対向する部分が、電気絶縁性の材料で被覆されている請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の巻回体電極群。

【請求項 8】

最外周外側に位置する正極または負極の外側に、活物質含有層の存在しない無地部が設けられており、最外周内側に位置する負極または正極の終端部における、最外周外側に位置する正極または負極と対向する部分が、電気絶縁性の材料で被覆されている請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の巻回体電極群。

【請求項 9】

負極の幅が正極の幅以上である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の巻回体電極群。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

少なくとも負極表面にセパレータが一体的に形成されている請求項 2 ～ 5、7 ～ 9 のいずれかに記載の巻回体電極群。

【請求項 11】

セパレータが繊維状物で構成されたシート状物を有している請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の巻回体電極群。

【請求項 12】

繊維状物で構成されたシート状物は、繊維の織布または不織布である請求項 11 に記載の巻回体電極群。

【請求項 13】

繊維状物で構成されたシート状物の空隙内に、耐熱性粒子の一部または全部が存在している請求項 11 または 12 に記載の巻回体電極群。

【請求項 14】

セパレータが、80 ～ 130 で溶融する粒子を含有している請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の巻回体電極群。

【請求項 15】

セパレータが、非水電解液中で膨潤でき、かつ温度の上昇により膨潤度が増大する粒子を含有している請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の巻回体電極群。

【請求項 16】

非水電解液で膨潤でき、かつ温度の上昇により膨潤度が増大する粒子は、下記式で定義される膨潤度 B が 1 以上である請求項 15 に記載の巻回体電極群。

$$B = (V_1 / V_0) - 1$$

[上記式中、 V_0 は、25 の非水電解液に投入してから 24 時間後における粒子の体積 (cm^3)、 V_1 は、25 の非水電解液に投入してから 24 時間後に非水電解液を 120 に昇温し、120 で 1 時間経過後における粒子の体積 (cm^3) を意味する。]

【請求項 17】

請求項 1 ～ 16 のいずれかに記載の巻回体電極群が、角形の外装缶内に封入されていることを特徴とする角形二次電池。

【請求項 18】

請求項 1 ～ 16 のいずれかに記載の巻回体電極群が、袋状のラミネートシートに封入されていることを特徴とするラミネート形二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、角形二次電池およびラミネート形二次電池を構成するのに好適な扁平状の巻回体電極群、および該巻回体電極群を有する二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

非水電池の一種であるリチウムイオン電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノート型パーソナルコンピューターなどの携帯機器の電源として広く用いられている。携帯機器の高性能化に伴ってリチウムイオン電池の高容量化が更に進む傾向にあり、安全性の確保が重要となっている。

【0003】

現行のリチウムイオン電池では、正極と負極の間に介在させるセパレータとして、例えば厚みが 20 ～ 30 μm 程度のポリオレフィン系の多孔性フィルムが使用されている。また、セパレータの素材としては、電池の熱暴走温度以下でセパレータの構成樹脂を溶融させて空孔を閉塞させ、これにより電池の内部抵抗を上昇させて短絡の際などに電池の安全性を向上させる所謂シャットダウン効果を確保するため、融点の低いポリエチレンが適用されることがある。

【0004】

10

20

30

40

50

ところで、こうしたセパレータとしては、例えば、多孔化と強度向上のために一軸延伸あるいは二軸延伸したフィルムが用いられている。このようなセパレータは、単独で存在する膜として供給されるため、作業性などの点で一定の強度が要求され、これを上記延伸によって確保している。しかし、このような延伸フィルムでは結晶化度が増大しており、シャットダウン温度も、電池の熱暴走温度に近い温度にまで高まっているため、電池の安全性確保のためのマージンが十分とはいえない。

【0005】

また、上記延伸によってフィルムにはひずみが生じており、これが高温に曝されると、残留応力によって収縮が起こるという問題がある。収縮温度は、融点、すなわちシャットダウン温度と非常に近いところに存在する。このため、ポリオレフィン系の多孔性フィルムセパレータを使用するときには、充電異常時などに電池の温度がシャットダウン温度に達すると、電流を直ちに減少させて電池の温度上昇を防止しなければならない。空孔が十分に閉塞せず電流を直ちに減少できなかった場合には、電池の温度は容易にセパレータの収縮温度にまで上昇するため、内部短絡による発熱の危険性があるからである。

10

【0006】

このように、セパレータの構成フィルムに必要な強度を確保し、かつ高温での熱収縮の問題を回避することを、ポリオレフィン系の単独膜で達成することは困難である。

【0007】

上記のようなセパレータの熱収縮による短絡を防ぐために、種々の技術が提案されている。例えば、特許文献1には、無機微粒子を主体とする多孔質層を基材上に塗布して剥離し、これをセパレータに用いる方法が、特許文献2には、無機酸化物などの耐熱性微粒子同士をバインダで結着した多孔質層を電極上に形成してセパレータとして用いる技術が示されている。

20

【0008】

【特許文献1】特開2005-276503号公報

【特許文献2】国際公開第97/8763号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1や特許文献2に開示の技術によれば、セパレータの熱収縮に伴う短絡の発生防止には一定の効果がある。しかしながら、最近のリチウムイオン電池などの二次電池では、角形の外装缶や、ラミネートフィルム外装材を使用しており、特に民生用携帯機器などに用いられる二次電池では、非常に小型でかつ薄形であることから、上記のセパレータを用いた場合には、下記のような問題が発生し得る。

30

【0010】

すなわち、二次電池では、セパレータを介して正極と負極とを重ね合わせ、更にこれを巻回して巻回体電極群として用いることが一般的であるが、これを小型でかつ薄形の電池に適用する場合、巻回体電極群を扁平状に押しつぶすなどすることから、セパレータは非常に小さな径で屈曲された状態となる。そのため、セパレータには高い柔軟性が要求されるが、特許文献1に記載されているような無機微粒子主体のセパレータでは、柔軟性が不足して、特に巻回体電極群の湾曲部において無機微粒子の脱落などが生じ易く、短絡を完全に防止することは困難である。

40

【0011】

また、巻回体電極群を扁平状に押しつぶすと、その湾曲部（特に最内周の湾曲部）において、正極や負極の活物質含有層に割れが生じ易いが、特許文献2に開示されているようなセパレータでは電極と一体化しているために、活物質含有層の割れに伴ってセパレータも割れ易く、やはり、短絡を完全に防止することは困難であり、また、割れた電極による短絡の発生も防止し難い。

【0012】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、信頼性と安全性に優れた

50

角形二次電池およびラミネート形二次電池、並びにこれらの二次電池を構成し得る巻回体電極群を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記目的を達成し得た本発明の巻回体電極群は、以下の(1)、(2)または(3)の態様を有することを特徴とするものである。

【0014】

(1) 電気絶縁性の耐熱性粒子を少なくとも含有するセパレータを介して、集電体の両面に活物質含有層を有する正極と、集電体の両面に活物質含有層を有する負極とが積層されてなる積層体が、渦巻状に巻回されてなる二次電池用の巻回体電極群であって、上記巻回体電極群は、扁平状であり、かつその長径方向の両端部にある湾曲部の少なくとも一方において、上記正極の活物質含有層と上記負極の活物質含有層とが互に対向している対向部のうち、最も内周側にある対向部が充放電反応に関与しない。

10

【0015】

(2) 集電体の両面に活物質含有層を有する正極、集電体の両面に活物質含有層を有する負極、並びに上記正極および/または上記負極の表面に一体的に形成されたセパレータを有し、該セパレータを介して上記正極と上記負極とが積層されてなる積層体が、渦巻状に巻回されてなる二次電池用の巻回体電極群であって、上記巻回体電極群は、扁平状であり、かつその長径方向の両端部にある湾曲部の少なくとも一方において、上記正極の活物質含有層と上記負極の活物質含有層とが互に対向している対向部のうち、最も内周側にある対向部が充放電反応に関与しない。

20

【0016】

(3) 電気絶縁性の耐熱性粒子を少なくとも含有するセパレータを介して、集電体の両面に活物質含有層を有する正極と、集電体の両面に活物質含有層を有する負極とが積層されてなる積層体が、渦巻状に巻回されてなる二次電池用の巻回体電極群であって、上記巻回体電極群は、扁平状であり、かつその長径方向の両端部にある湾曲部の少なくとも一方において、最も内周側で正極と負極とが対向している部分に、少なくとも正極の活物質含有層の存在しない無地部を有しており、上記無地部より内終端部側には、上記正極の活物質含有層と上記負極の活物質含有層とが互に対向し充放電反応が可能な対向部を有している。

30

【0017】

本発明の巻回体電極群では、セパレータを、(1)または(2)に係る特定の構成とすることで、セパレータの熱収縮による短絡の発生を防止し、更に(1)および(2)の両態様にのいずれにおいても、短絡が発生し易い湾曲部の少なくとも一方において、正極の活物質含有層と負極の活物質含有層とが互に対向している対向部(以下、単に「対向部」という)のうち、最も内周側にある対向部を、充放電反応に関与しない構成とすることで、上記箇所における短絡の発生を防止して、電池の安全性と信頼性を高めている。

【0018】

また、本発明の巻回体電極群では、セパレータを、(3)に係る特定の構成とすることで、セパレータの熱収縮による短絡の発生を防止し、更に、短絡が発生し易い湾曲部の少なくとも一方において、最も内周側で正極と負極とが対向している部分に、少なくとも正極の活物質含有層の存在しない無地部を設け、充放電に関与しない構成とすることで、上記箇所における短絡の発生を防止して、電池の安全性と信頼性を高めている。加えて、上記無地部より内終端部側には、上記正極の活物質含有層と上記負極の活物質含有層とが互に対向し充放電反応が可能な対向部を設けることにより、充放電反応が可能な対向部の面積を増加させ高容量化を図ることができる。

40

【0019】

すなわち、本発明の巻回体電極群が角形の外装缶内に封入されている角形二次電池、および本発明の巻回体電極群が袋状のラミネートフィルム内に封入されているラミネート形二次電池も、本発明に含まれる。

50

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、安全性と信頼性に優れた角形二次電池およびラミネート形二次電池、並びにこれらの二次電池を構成し得る巻回体電極群を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の巻回体電極群は、(1)の態様、(2)の態様、(3)の態様のいずれにおいても、扁平状であり、かつ(1)の態様および(2)の態様では、湾曲部の少なくとも一方において、最も内周側の対向部が充放電に関与しない構成を有している。また、(3)の態様では、湾曲部の少なくとも一方において、最も内周側で正極と負極とが対向している部分に、少なくとも正極の活物質含有層の存在しない無地部(集電体の露出部)を有しており、これにより、上記部分が充放電に関与しない構成となっている。更に、(3)の態様では、上記無地部より内末端部側に、上記正極の活物質含有層と上記負極の活物質含有層とが互に対向し充放電反応が可能な対向部を有しており、これにより充放電反応が可能な対向部の面積が増加し高容量化を図ることができる。

10

【0022】

巻回体電極群の一部断面図を図1に示している。図1中、10は巻回体電極群、20は正極、21は正極活物質含有層、22は正極集電体、23は正極タブ、30は負極、31は負極活物質含有層、32は負極集電体、33は負極集電タブ、40はセパレータ、100は湾曲部である。巻回体電極群の「湾曲部」は、図1中に示す直線Bと直線Cとの間に存在する領域(格子線の部分)である。直線Bは、巻回体電極群を扁平に押しつぶした方向における最大径に直交し、かつ上記最大径との交点から巻回体電極群における最内周内側までの距離が最大となる点を通る直線Aと直交し、巻回体電極群の最内周内側と直線Aとの交点を通過する直線であり、直線Cは、上記直線Aと直交し、巻回体電極群の最外周外側と直線Aとの交点を通過する直線である。

20

【0023】

なお、通常の巻回体電極群は、その断面が略長円形状であり、上記の「巻回体電極群を扁平に押しつぶした方向における最大径」とは、長円形の短軸に、直線Aは長円形の長軸に相当する(ただし、後記の図2以降では、巻回体電極群の全体を表す断面図を示しているが、これらの図面では、巻回体電極群の構造の理解を容易にするために、巻回体電極群の大きさに対する正極、負極、セパレータなどの厚みを、実際のものよりも大きく示しているため、短軸と長軸が直交していない。)。

30

【0024】

本発明の巻回体電極群の湾曲部において、対向する正極と負極とを充放電反応に関与しない構成とする方法については特に制限はないが、具体的には、下記の(i)または(ii)の方法が好ましい。

【0025】

(i) 対向部における正極および/または負極の表面を、電気絶縁性の材料で被覆する。

【0026】

図2に、(i)の方法を採用した巻回体電極群の断面概略図を示す。図2では、図1の巻回体電極群と機能が共通する要素については、共通の符号を付している(後記の各図においても同じである。)。図2に示す巻回体電極群11は、正極、負極、および2枚のセパレータ40を用い、これらを積層して積層体とし、更に渦巻状に巻回した後、扁平状に押しつぶしたものであり、長径方向の両端部の湾曲部のうち、図中右側の湾曲部における最も内周側の対向部に、電気絶縁性の材料で構成された絶縁層50が配置されている。そして、巻回体電極群11の負極は、その内周端から所定の箇所までは、集電体32の片面のみに活物質含有層33を設けており、電極体11の内側は集電体32が露出している。

40

【0027】

図3に、図2の要部拡大図を示しているが、長径方向の両端部の湾曲部のうち、図2に

50

係る右側の湾曲部における最も内周側の対向部において、正極における負極と対向する側の正極活物質含有層 2 1 の表面が、電気絶縁性の材料で構成された絶縁層（以下、単に「絶縁層」という場合がある）5 0 で被覆されている。なお、上記部分では、負極活物質含有層 3 1 の表面を絶縁層で被覆してもよいし、正極活物質含有層 2 1 表面と負極活物質含有層 3 1 表面の両方を絶縁層で被覆してもよい。

【0028】

（ii）対向部における正極および／または負極の集電体と活物質含有層との間に、電気絶縁性の材料で構成された絶縁層を配置する。

【0029】

図 4 に、（ii）の方法を採用した巻回体電極群の断面概略図を示す。図 4 の巻回体電極群 1 2 では、長径方向の両端部の湾曲部のうち、図中右側の湾曲部における最も内周側の対向部に絶縁層 5 0 が配置されている。

【0030】

図 5 に、図 4 の要部拡大図を示しているが、長径方向の両端部の湾曲部のうち、図 4 に係る右側の湾曲部における最も内周側の対向部において、正極における負極と対向する側の正極活物質含有層 2 1 と正極集電体 2 2 との間に、絶縁層 5 0 が設けられている。なお、上記部分では、負極における負極活物質含有層 3 1 と負極集電体 3 2 との間に絶縁層を設けてもよく、正極活物質含有層 2 1 と正極集電体 2 2 との間、および負極活物質含有層 3 1 と負極集電体 3 2 との間の両者に絶縁層を設けてもよい。

【0031】

（iii）少なくとも正極に活物質含有層の存在しない無地部を設ける。

【0032】

図 6 に、（iii）の方法を採用した巻回体電極群の断面概略図を示す。図 6 の巻回体電極群 1 3 では、長径方向の両端部の湾曲部のうち、図中右側の湾曲部における最も内周側において、無地部 6 0 が設けられている。

【0033】

また、図 7 に、図 6 の要部拡大図を示す。長径方向の両端部の湾曲部のうち、図 6 に係る右側の湾曲部の最も内周側における無地部 6 0 では正極活物質含有層 2 1 が存在しておらず、正極集電体 2 2 が露出している。なお、図 6 および図 7 では、湾曲部の最も内周側における正極と負極との対向する部分において、正極に無地部を設けた例を示しているが、負極のみに負極活物質含有層が存在しない無地部を設けた場合には、リチウムデンドライトが析出する虞があるため、無地部は少なくとも正極に設ける。また、上記部分において、正極、負極の両者に無地部を設けても構わない。

【0034】

なお、図 6 および図 7 に示す巻回体電極群では、無地部 6 0 を設けた箇所よりも内周端部側では、正極の正極活物質含有層 2 1 と負極の負極活物質含有層 3 1 とが対向しており、充放電反応が可能な構成となっている。

【0035】

また、上記（i）、（ii）および（iii）の方法のうち、2 つまたは3 つの方法を併用して巻回体電極群を構成しても構わない。

【0036】

更に、本発明の巻回体電極群では、（i）または（ii）の方法などによって充放電反応に関与しない構成とする箇所は、巻回体電極群の長径方向の両端部にある湾曲部の少なくとも一方における対向部のうち、最も内周側の対向部であればよいが、より短絡の発生箇所になり易いことから、曲率が大きい方の対向部が、充放電反応に関与しない構成を有することが好ましい。通常は、最も内周側の対向部のうち、内周端側の対向部が、より曲率が大きくなる。

【0037】

なお、長径方向の両端部にある湾曲部における対向部のうち、最も内周側の対向部以外の対向部においても、最も内周側の対向部ほどではないが、短絡の発生箇所になる可能性

10

20

30

40

50

もあり得るため、これらの箇所においても、充放電反応に関与しない構成とすることも好ましく、この場合には、最も内周側の対向部以外の対向部についても、例えば、上記(i)または(ii)の方法で、充放電反応に関与しない構成とすればよい。

【0038】

また、本発明の巻回体電極群では、(iii)の方法などによって充放電反応に関与しない構成とする箇所は、巻回体電極群の長径方向の両端部にある湾曲部の少なくとも一方であって、最も内周側で正極と負極とが対向している部分であればよいが、より短絡の発生箇所になり易いことから、曲率が大きい方の湾曲部における上記部分が充放電反応に関与しない構成を有することが好ましい。

【0039】

(i)の方法および(ii)の方法で使用する電気絶縁性の材料としては、電池内の非水電解液(以下、「電解液」と省略する)に対して安定であり、電池内の充放電反応に対して電気化学的に安定であれば特に制限はないが、下記の無機材料および有機材料で構成されるフィルムや微粒子など挙げられる。なお、本明細書でいう「電気化学的に安定な」とは、電池の充放電の際に化学変化が生じないことを意味している。

【0040】

無機材料(無機微粒子)としては、例えば、酸化鉄、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 BaTiO_2 、 ZrO などの酸化物微粒子；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物微粒子；フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶物質；シリコン、ダイヤモンドなどの共有結合性結晶性物質；タルク、モンモリロナイトなどの粘土；ペーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、セリサイト、ベントナイト等の鉱物資源由来物質あるいはそれらの人造物などが挙げられる。また、金属微粒子； SnO_2 、スズ-インジウム酸化物(ITO)などの酸化物微粒子；カーボンブラック、グラファイトなどの炭素質微粒子；などの導電性微粒子の表面を、電気絶縁性を有する材料(例えば、上記の非電気伝導性の無機微粒子を構成する材料や、後記の架橋高分子微粒子を構成する材料など)で表面処理することで、電気絶縁性を持たせた微粒子であってもよい。

【0041】

また、有機材料としては、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレン、ポリジビニルベンゼン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体架橋物、ポリイミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物など高分子化合物、セルロースおよびその誘導体、PVDF、PVDF-HFPおよびその誘導体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリシクロオレフィン、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリエステル[ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)など]、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアラミドなどの有機樹脂が例示できる。また、上記の有機樹脂(高分子)は、混合物、変性体、誘導体、共重合体(ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体)であってもよい。

【0042】

電気絶縁性の材料をフィルムとして用いる場合には、活物質含有層上または集電体上にスパッタ、蒸着、キャスト、コーティングなどの方法で直接形成してもよいし、フィルムに粘着層を形成した粘着テープ(絶縁テープ)の形にして貼り付けてもよい。

【0043】

また、電気絶縁性の材料が粒子状の場合には、バインダを用いて粒子同士、または粒子と活物質含有層若しくは集電体とを結着して層状にして用いることができる。更に、結着性を有する粒子の場合には、粒子自身がバインダを兼ねることができる。

【0044】

また、本発明の巻回体電極群は、電池の信頼性を向上させるために、下記の(4)または(5)の態様を有していることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

(4) の態様に係る巻回体電極群は、最内周内側に位置する正極または負極の内側に、活物質含有層の存在しない無地部（集電体の露出部）が設けられており、最内周外側に位置する負極または正極の終端部における、最内周内側に位置する正極または負極と対向する部分が、電気絶縁性の材料で被覆されている構造を有する巻回体電極群である。

【 0 0 4 6 】

また、(5) の態様に係る巻回体電極群は、最外周外側に位置する正極または負極の外側に、活物質含有層の存在しない無地部が設けられており、最外周内側に位置する負極または正極の終端部における、最外周外側に位置する正極または負極と対向する部分が、電気絶縁性の材料で被覆されている構造を有する巻回体電極群である。

10

【 0 0 4 7 】

(4) および (5) の態様を有する巻回体電極群の断面模式図を図 8 に示す。なお、図 8 では、この図面により説明する巻回体電極群の特徴の理解を容易にするために、特徴部分の要素を除き、断面であることを示す斜線を省略している。

【 0 0 4 8 】

図 8 の巻回体電極群 1 4 は、最内周内側に位置する負極の内側（正極と対向しない側）において、負極集電体 3 2 が露出しており、活物質含有層の存在しない無地部が設けられている。そして、最内周外側に位置する正極の終端部における、最内周内側に位置する負極と対向する部分が、電気絶縁性の材料で構成された絶縁層 5 0 で被覆されている。最内周内側に位置する電極の集電体が、最内周外側に位置する対極と直接接触すると、大電流が流れるなどして電池の劣化や発火などが生じることがあるが、絶縁層 5 0 によって上記対極の上記部分を被覆することで、上記電極の集電体と上記対極との接触を防止することができるため、電池の信頼性を高めることができる。

20

【 0 0 4 9 】

また、図 8 の巻回体電極群 1 4 では、最外周外側に位置する正極の外側において、正極集電体 2 2 が露出しており、活物質含有層の存在しない無地部が設けられている。そして、最外周内側に位置する負極の終端部における、最外周外側に位置する正極と対向する部分が、電気絶縁性の材料で構成された絶縁層 5 0 で被覆されている。最外周外側に位置する電極の集電体が、最外周内側に位置する対極と直接接触することによっても、電池の劣化や発火などが生じることがあるが、絶縁層 5 0 によって上記対極の上記部分を被覆することで、上記電極の集電体と対極との接触を防止することができるため、電池の信頼性を高めることができる。

30

【 0 0 5 0 】

また、図 8 の巻回体電極群 1 4 では、長径方向の両端部にある両湾曲部における最も内周側の 2 つの対向部において、正極における内側の活物質含有層 2 1 の表面が絶縁層 5 0 、5 0 で被覆されている。

【 0 0 5 1 】

(4) の態様において、最内周外側に位置する電極の終端部における、最内周内側に位置する対極と対向する部分を被覆する電気絶縁性の材料、および (5) の態様において、最外周内側に位置する電極の終端部における、最外周外側に位置する対極と対向する部分を被覆する電気絶縁性の材料としては、(i) の方法および (ii) の方法で使用し得る電気絶縁性の材料として先に例示した各種材料を用いることができる。

40

【 0 0 5 2 】

なお、本発明の巻回体電極群では、リチウム金属の析出を防止する観点から、負極の幅が正極の幅以上であることが好ましく、特に、電極と一体化したセパレータを用いる (2) の態様においては、正負極の幅をこのような関係にすることが望ましい。また、(2) の態様において、負極の幅が正極の幅よりも大きい場合には、セパレータは、負極と一体化していることが好ましく、このようにすることで、より確実に正負極を隔離することができる。

【 0 0 5 3 】

50

本発明の巻回体電極群のうち、(1)および(3)の態様に係るセパレータは、電気絶縁性の耐熱性粒子(A)を含有するものである。他方、本発明の巻回体電極群の(2)の態様に係るセパレータは、正極および/または負極と一体化していればよく、耐熱性粒子(A)は含有していてもよく[すなわち、(1)および(3)の態様に係るセパレータと同じ構成であってもよく]、含有していなくてもよい。

【0054】

耐熱性粒子(A)は、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に後述する電解液や、セパレータ製造の際に使用する液状組成物に用いる溶媒に安定であり、高温状態で電解液に溶解しないものであれば、特に制限はない。高温状態とは具体的には150以上の温度であり、耐熱性粒子(A)は、このような温度において、電解液中で変形、化学的組成変化の起こらない安定な粒子であればよい。

10

【0055】

このような耐熱性粒子(A)の具体例としては、以下の無機微粒子や有機微粒子が挙げられ、これらを1種単独で、または2種以上を同時に使用できる。無機微粒子(無機粉末)としては、例えば、酸化鉄、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 BaTiO_2 、 ZrO などの酸化物微粒子；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物微粒子；フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶微粒子；シリコン、ダイヤモンドなどの共有結合性結晶微粒子；タルク、モンモリロナイトなどの粘土微粒子；ペーナイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、セリサイト、ベントナイト等の鉱物資源由来物質あるいはそれらの人造物などが挙げられる。また、金属微粒子； SnO_2 、スズ-インジウム酸化物(ITO)などの酸化物微粒子；カーボンブラック、グラファイトなどの炭素質微粒子；などの導電性微粒子の表面を、電気絶縁性を有する材料[例えば、上記の非電気伝導性の無機微粒子を構成する材料や、後記の架橋高分子微粒子のうち、膨潤性粒子(D)に該当しない粒子を構成する材料など]で表面処理することで、電気絶縁性を持たせた微粒子であってもよい。

20

【0056】

また、有機微粒子(有機粉末)としては、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレン、ポリジビニルベンゼン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体架橋物、ポリイミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物などの各種架橋高分子微粒子、セルロースおよびその誘導体、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(PVDF-HFP)およびその誘導体、ポリテトラフルオロエチレンなどの有機樹脂粒子が例示できる。また、これらの有機微粒子を構成する有機樹脂(高分子)は、上記例示の材料の混合物、変性体、誘導体、共重合体(ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体)、であってもよい。

30

【0057】

耐熱性粒子(A)は、上記例示の粒子を構成する材料を2種以上含有していてもよい。

【0058】

耐熱性粒子(A)の粒径は、 $0.001\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上であって、 $15\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下のものが推奨される。

40

【0059】

耐熱性粒子(A)の形状としては、例えば、所謂球状に近い形状であってもよく、板状や針状であってもよい。より好ましくは、板状の粒子である。耐熱性粒子(A)が板状である場合は、リチウム dendrait に起因する短絡の防止効果の一層の向上を期待できる。

【0060】

板状の耐熱性粒子(A)の形態としては、アスペクト比が、5以上、より好ましくは10以上であって、100以下、より好ましくは50以下であることが望ましい。また、板状の耐熱性粒子(A)の平板面の長軸方向長さとの短軸方向長さの比の平均値は、0.3以上、より好ましくは0.5以上であって、3以下、より好ましくは2以下であることが望

50

ましい。

【 0 0 6 1 】

上記の耐熱性粒子 (A) の平均粒径は、レーザー散乱粒度分布計 (H O R I B A 社製「 L A - 9 2 0 」) を用い、耐熱性粒子 (A) が膨潤しない媒体 (例えば水) に分散させて測定した数平均粒子径である。また、耐熱性粒子 (A) が板状である場合における上記の平板面の長軸方向長さ、短軸方向長さの比の平均値は、例えば、走査型電子顕微鏡 (S E M) により撮影した画像を画像解析することにより求めることができる。更に耐熱性粒子 (A) が板状である場合における上記のアスペクト比も、 S E M により撮影した画像を、画像解析することにより求めることができる。

【 0 0 6 2 】

また、耐熱性粒子 (A) が板状である場合には、耐熱性粒子 (A) がセパレータ内で配向していることが好ましい。具体的な存在形態としては、板状の耐熱性粒子 (A) の平板面がセパレータの面に対して略平行であることが好ましく、セパレータの表面近傍での平均角度が 3 0 ° 以下であることが好ましい。ここでいう「表面近傍」とは、セパレータの表面から、全体厚みに対して 1 0 % 以内の領域を意味している。板状の耐熱性粒子 (A) のセパレータ中における存在形態が上記のような場合には、電池としたときに耐熱性粒子 (A) が略平行に並んで配置されることになり、正極と負極間の所謂貫通孔の形成を防ぐことができるため、リチウムデンドライトに起因する短絡を、より効果的に防止することが可能となる。

【 0 0 6 3 】

板状の耐熱性粒子 (A) は、各種市販品を、そのまま、または適宜粉碎して用いることができる。

【 0 0 6 4 】

上記の中でも、 $AlOOH$ または $Al_2O_3 \cdot H_2O$ で示される化合物を主成分 (例えば 8 0 質量 % 以上) とする板状粒子を用いるのが好的であり、ペーマイトを用いるのが特に好ましい。

【 0 0 6 5 】

耐熱性粒子 (A) として無機粒子を用いる場合には、後述するバインダとの密着性を向上するために、表面処理を行うこともできる。表面処理の方法としては、従来公知の方法、すなわち、カップリング剤を用いる方法、界面活性剤を用いる方法、極性樹脂を用いる方法を適用することができる。中でも、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミナカップリング剤、ジルコニアカップリング剤などの各種カップリング剤を用いる処理が望ましい。

【 0 0 6 6 】

(1) および (3) の態様の巻回体電極群に係るセパレータは、耐熱性粒子 (A) と共に繊維状物 (B) を含有していてもよい。また、(2) の態様の巻回体電極群に係るセパレータは、耐熱性粒子 (A) を含有する場合、耐熱性粒子 (A) を含有しない場合のいずれにおいても、繊維状物 (B) を含有していてもよい。

【 0 0 6 7 】

繊維状物 (B) としては、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に下記に詳述する電解液や、セパレータ製造の際に使用する耐熱性粒子 (A) などを含む液状組成物に用いる溶媒に安定であれば、特に制限はないが、150 で実質的に変形しない特性を有することが好ましい。なお、本明細書でいう「繊維状物」とは、アスペクト比 [長尺方向の長さ / 長尺方向に直交する方向の幅 (直径)] が 4 以上のものを意味している。繊維状物 (B) のアスペクト比は、10 以上であることが好ましい。

【 0 0 6 8 】

繊維状物 (B) の具体的な構成材料としては、例えば、セルロース、セルロース変成体 (カルボキシメチルセルロースなど)、ポリプロピレン (P P)、ポリエステル [ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリエチレンナフタレート (P E N)、ポリブチレンテレフタレート (P B T) など]、ポリアクリロニトリル (P A N)、ポリビニルアルコ

10

20

30

40

50

ール（PVA）、ポリアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどの樹脂；ガラス、アルミナ、シリカなどの無機材料（無機酸化物）；などが挙げられる。繊維状物（B）は、これらの構成材料の1種を含有していてもよく、2種以上を含有していても構わない。また、繊維状物（B）は、構成成分として、上記の構成材料の他に、必要に応じて、公知の各種添加剤（例えば、樹脂である場合には酸化防止剤など）を含有していても構わない。

【0069】

繊維状物（B）の直径は、セパレータの厚み以下であれば良いが、例えば、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。径が大きすぎると、繊維状物同士の絡み合いが不足して、これらで構成されるシート状物の強度、延いてはセパレータの強度が小さくなって取り扱いが困難となることがある。また、径が小さすぎると、セパレータの空隙が小さくなりすぎて、イオン透過性が低下する傾向にあり、電池の負荷特性を低下させてしまうことがある。

【0070】

セパレータ（シート状物）中での繊維状物（B）の存在状態は、例えば、長軸（長尺方向の軸）の、セパレータ面に対する角度が平均で 30° 以下であることが好ましく、 20° 以下であることがより好ましい。

【0071】

また、巻回体電極群には、高温時に電池の抵抗を上昇して安全性を確保するために、シャットダウン機能を付与することができる。

【0072】

例えば、融点が $80 \sim 130$ の熱溶融性粒子（C）、すなわち、JIS K 7121の規定に準じて、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される融解温度が $80 \sim 130$ である粒子を含有させたセパレータを用いて巻回体電極群を構成することにより、シャットダウン機能を付与することができる。熱溶融性粒子（C）を含有するセパレータを有する巻回体電極群が $80 \sim 130$ （またはそれ以上の温度）に曝されると、熱溶融性粒子（C）が溶融してセパレータの空隙が閉塞されるため、セパレータ中のイオン透過が抑制されるシャットダウン現象が発現する。

【0073】

セパレータのシャットダウン機能は、電池の内部抵抗上昇により評価できるが、熱溶融性粒子（C）を含有するセパレータを有する巻回体電極群の空隙閉塞現象が発現する温度（内部抵抗値が加熱前の5倍以上となる温度）は、熱溶融性粒子（C）の融点以上 130 以下となる。

【0074】

熱溶融性粒子（C）の具体例としては、ポリエチレン（PE）、エチレン由来の構造単位が85モル%以上の共重合ポリオレフィン、ポリプロピレン（PP）、またはポリオレフィン誘導体（塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなど）、ポリオレフィンワックス、石油ワックス、カルナバワックスなどが挙げられる。上記共重合ポリオレフィンとしては、エチレン-ビニルモノマー共重合体、より具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-メチルアクリレート共重合体、またはエチレン-エチルアクリレート共重合体が例示できる。また、ポリシクロオレフィンなどを用いることもできる。熱溶融性粒子（C）は、これらの構成材料の1種のみを有していてもよく、2種以上を有していても構わない。これらの中でも、PE、ポリオレフィンワックス、またはエチレン由来の構造単位が85モル%以上のEVAが好適である。熱溶融性粒子（C）は、構成成分として、上記の構成材料の他に、必要に応じて、樹脂に添加される公知の各種添加剤（例えば、酸化防止剤など）を含有していても構わない。

【0075】

熱溶融性粒子（C）の粒径としては、無機粒子（A）と同じ測定法で測定される平均粒径で、例えば、 $0.001 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上であって、 $15 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下であることが推奨される。

【0076】

また、非水電解液中で膨潤でき、かつ温度の上昇により膨潤度が増大する膨潤性粒子（D）を用いることによっても、巻回体電極群にシャットダウン機能を付与することができる。

【0077】

膨潤性粒子（D）を含有させる部分としては、セパレータ、または正負極の活物質含有層などが好ましい。また、膨潤性粒子（D）を電池の電解液中に含有させてもよく、この場合には巻回体電極群がシャットダウン機能を有するようになる訳ではないが、電池としては、シャットダウン機能を有するようになる。

【0078】

膨潤性粒子（D）を含有させた巻回体電極群を用いたり、電解液中に膨潤性粒子（D）を含有させた電池では、膨潤性粒子（D）が高温に曝されることで、膨潤性粒子（D）における温度上昇に伴って膨潤度が増大する性質（以下、「熱膨潤性」という）により電解液を吸収して大きく膨張する。この際、セパレータの空隙内部に存在する電解液量が不足するいわゆる「液枯れ」状態となり、電池内でのリチウムイオンの伝導性を著しく低下させるため、電池の内部抵抗が上昇し、シャットダウン現象が発現するようになる。

【0079】

膨潤性粒子（D）としては、上記の熱膨潤性を示す温度が、75～125 であることが好ましい。熱膨潤性を示す温度が高すぎると、電池内の活物質の熱暴走反応を十分に抑制できず、電池の安全性向上効果が十分に確保できないことがある。また、熱膨潤性を示す温度が低すぎると、通常の使用温度域における電池内でのリチウムイオンの伝導性が低くなりすぎて、機器の使用に支障をきたす場合が生じることがある。すなわち、本発明の巻回体電極群では、電池内のリチウムイオンの伝導性が著しく減少する温度（所謂シャットダウン温度）をおよそ80～130 の範囲とすることが望ましいため、膨潤性粒子（D）が温度上昇により熱膨潤性を示し始める温度は、75～125 の範囲にあることが好ましい。

【0080】

膨潤性粒子（D）は、120 において測定される、下記式で定義される膨潤度Bが、1以上であるものが好ましい。

$$B = (V_1 / V_0) - 1 \quad (1)$$

[上記式（1）中、 V_0 は、25 の非水電解液に投入してから24時間後における微粒子の体積（ cm^3 ）、 V_1 は、25 の非水電解液に投入してから24時間後に非水電解液を120 まで昇温させ、さらに120 で1時間経過後における微粒子の体積（ cm^3 ）を意味する]

【0081】

上記式（1）で定義される膨潤性粒子（D）の具体的な測定は、以下の方法により行うことができる。予め電解液中に常温で24時間浸漬したときの膨潤度、および120 における上記式（1）で定義される膨潤度が分かっているバインダ樹脂の溶液またはエマルジョンに、膨潤性粒子（D）のエマルジョンを混合してスラリーを調製し、これをPETシートやガラス板などの基材上にキャストしてフィルムを作製し、その質量を測定する。次にこのフィルムを常温（25）の電解液中に24時間浸漬して質量を測定し、更に電解液を120 に加熱昇温させ、該温度で1時間後における質量を測定し、下記式（2）～（8）によって膨潤度Bを算出する[なお、下記式（2）～（8）は、常温から120 までの昇温による電解液以外の成分の体積増加は無視できるものとしている]。

【0082】

$$V_i = M_i \times W / P_A \quad (2)$$

$$V_B = (M_0 - M_i) / P_B \quad (3)$$

$$V_C = M_1 / P_C - M_0 / P_B \quad (4)$$

$$V_V = M_i \times (1 - W) / P_V \quad (5)$$

$$V_0 = V_i + V_B - V_V \times (B_B + 1) \quad (6)$$

$$V_D = V_V \times (B_B + 1) \quad (7)$$

10

20

30

40

50

$$B = \{ \{ V_0 + V_c - V_D \times (B_c + 1) \} / V_0 \} - 1 \quad (8)$$

【0083】

ここで、上記式(2)～(8)中、

V_i : 電解液に浸漬する前の膨潤性粒子(D)の体積(cm^3)、

V_0 : 電解液中に常温で24時間浸漬後の膨潤性粒子(D)の体積(cm^3)、

V_B : 電解液中に常温で24時間浸漬後に、フィルムに吸収された電解液の体積(cm^3)、

V_c : 電解液中に常温に24時間浸漬した時点から、電解液を120℃まで昇温させ、更に120℃で1時間経過するまでの間に、フィルムに吸収された電解液の体積(cm^3)

、

V_v : 電解液に浸漬する前のバインダ樹脂の体積(cm^3)、

V_D : 電解液中に常温で24時間浸漬後のバインダ樹脂の体積(cm^3)、

M_i : 電解液に浸漬する前のフィルムの質量(g)、

M_0 : 電解液中に常温で24時間浸漬後のフィルムの質量(g)、

M_1 : 電解液中に常温で24時間浸漬した後、電解液を120℃まで昇温させ、更に120℃で1時間経過した後におけるフィルムの質量(g)、

W : 電解液に浸漬する前のフィルム中の膨潤性粒子(D)の質量比率、

P_A : 電解液に浸漬する前の膨潤性粒子(D)の比重(g/cm^3)、

P_B : 常温における電解液の比重(g/cm^3)、

P_C : 所定温度での電解液の比重(g/cm^3)、

P_v : 電解液に浸漬する前のバインダ樹脂の比重(g/cm^3)、

B_B : 電解液中に常温で24時間浸漬後のバインダ樹脂の膨潤度、

B_C : 上記(1)式で定義される昇温時のバインダ樹脂の膨潤度

である。

【0084】

また、膨潤性粒子(D)は、下記式(9)で定義される常温(25℃)における膨潤度 B_R が、0以上1以下であることが好ましい。

$$B_R = (V_0 / V_i) - 1 \quad (9)$$

上記式(9)中、 V_0 および V_i は、上記式(2)～(8)について説明したものと同一である。

【0085】

すなわち、膨潤性粒子(D)は、常温においては、電解液を吸収しない($B_R = 0$)ものであっても、若干の電解液を吸収するものであってもよく、電池の通常使用温度範囲(例えば、70℃以下)では、温度によらず電解液の吸収量があまり変化せず、従って膨潤度もあまり変化しないが、温度の上昇によって電解液の吸収量が大きくなり、膨潤度が増大するものであればよい。

【0086】

膨潤性粒子(D)としては、好ましくは上記膨潤度 B や B_R を満足しており、また、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に後述する電解液や、セパレータ製造の際に使用する耐熱性粒子(A)などを含有する液状組成物に用いる溶媒に安定であり、高温状態で電解液に溶解しないものであれば、特に制限はない。

【0087】

膨潤性粒子(D)の具体的な例としては、ポリスチレン(PS)、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリアルキレンオキシド、フッ素樹脂、スチレンブタジエンゴム(SBR)などやこれらの誘導体およびその架橋体；尿素樹脂；ポリウレタン；などが例示できる。膨潤性粒子(D)は、上記の構成材料を1種単独で含有していてもよく、2種以上を含有していても構わない。更に、膨潤性粒子(D)は、構成成分として、上記の構成材料の他に、必要に応じて、樹脂に添加される公知の各種添加剤(例えば、酸化防止剤など)を含有していても構わない。

【0088】

10

20

30

40

50

上記の樹脂架橋体では、一旦温度上昇により膨張しても温度を下げることににより再び収縮するというように、温度変化に伴う体積変化に可逆性があり、また、これらの樹脂架橋体は、電解液を含まない所謂乾燥状態においては、熱膨張する温度よりも更に高い温度まで安定である。そのため、上記の樹脂架橋体で構成される膨潤性粒子(D)を用いたセパレータでは、セパレータの乾燥や電池作製時の電極群の乾燥といった加熱プロセスを通して、膨潤性粒子(D)の熱膨潤性が損なわれることはないため、こうした加熱プロセスでの取り扱いが容易となる。さらに、上記可逆性を有することにより、一旦、温度上昇によりシャットダウン機能が働いた場合であっても、電池内の温度低下により安全性が確保された場合は、再度セパレータとして機能させることも可能である。

【0089】

上記の構成材料の中でも、架橋PS、架橋アクリル樹脂[例えば、架橋ポリメチルメタクリレート(PMMA)]、架橋スチレン-アクリル樹脂、架橋フッ素樹脂[例えば、架橋PVDF]が好ましく、架橋PMMAが特に好ましい。

【0090】

これら樹脂架橋体の微粒子が温度上昇により膨潤するメカニズムについては、詳細は明らかでないが、例えば架橋PMMAでは、粒子の主体をなすPMMAのガラス転移点(T_g)が100℃付近にあるため、PMMAのT_g付近で架橋PMMA粒子が柔軟になって、より多くの電解液を吸収して膨潤するといったメカニズムが考えられる。従って、膨潤性樹脂(D)のガラス転移点は、およそ75～125℃の範囲にあるものが望ましいと考えられる。

【0091】

膨潤性粒子(D)の粒径は、耐熱性粒子(A)と同じ方法で得られる平均粒径で、0.1～20μmであることが好ましい。

【0092】

また、巻回体電極群では、熱溶融性粒子(C)と膨潤性粒子(D)と併用することでも、熱溶融性粒子(C)と膨潤性粒子(D)を複合化した粒子を用いることも可能である。

【0093】

更に、耐熱性粒子(A)と、熱溶融性粒子(C)の構成樹脂や、膨潤性粒子(D)の構成樹脂とを複合化させた複合粒子(E)を巻回体電極群に用いることもできる。耐熱性粒子(A)と熱溶融性粒子(C)の構成樹脂との複合粒子(E)は、熱溶融性粒子(C)と同様の使用形態によって、熱溶融性粒子(C)を用いた場合と同様の作用を発揮することができる。また、耐熱性粒子(A)と膨潤性粒子(D)の構成樹脂との複合粒子(E)は、膨潤性粒子(D)と同様の使用形態によって、膨潤性粒子(D)を用いた場合と同様の作用を発揮することができる。すなわち、耐熱性粒子(A)と膨潤性粒子(D)の構成樹脂との複合粒子(E)については、巻回体電極群に用いるのみならず、電池の電解液に含有させることによって、電池にシャットダウン機能を付与することができる。

【0094】

複合粒子(E)の形態としては、特に制限はなく、コアシェル構造、海島構造、部分被覆構造などいずれの構造をとることが可能であるが、耐熱性粒子(A)の形態をできる限り保持した形態とするのが望ましく、特に耐熱性粒子(A)が板状粒子である場合には、板状粒子を用いたことによる特性を保持するために、板状構造を保持していることが望ましい。

【0095】

複合粒子(E)を用いることにより、セパレータを形成する際の粒子の充填性を向上することができ、シャットダウン機能を付与しつつ、より均一なセパレータを形成することが可能となる。中でも、耐熱性粒子(A)として板状粒子を用いた場合には、板状粒子が配向することによる効果を保持したままシャットダウン機能を付与することが可能となるので、複合粒子(E)を用いる効果が顕著である。板状の耐熱性粒子(A)を用いて構成した複合粒子(E)[板状の複合粒子(E)]のセパレータでの存在状態としては、板状

10

20

30

40

50

の耐熱性粒子（Ａ）について説明した存在状態と同様であることが好ましく、この場合に、板状の複合粒子（Ｅ）を用いることによる効果がより顕著となる。

【００９６】

また、複合粒子（Ｅ）における耐熱性粒子（Ａ）の比率は、体積比率で５０％以上が好ましく、６０％以上がより好ましく、また、９０％以下が好ましい。

【００９７】

複合粒子（Ｅ）の作製方法は、従来公知の物理的に耐熱性粒子（Ａ）と樹脂〔熱溶融性粒子（Ｃ）の構成樹脂または膨潤性粒子（Ｄ）の構成樹脂、複合粒子（Ｅ）の作製方法の説明において、以下同じ。〕を複合化する手法や、化学結合により耐熱性粒子（Ａ）と樹脂を複合化する化学的手法を用いることができる。

10

【００９８】

物理的手法としては、耐熱性粒子（Ａ）と樹脂の粉体とをメカニカルアロイングにより複合化する方法；耐熱性粒子（Ａ）を分散媒に分散させたスラリーと、樹脂を分散媒に分散させたスラリーや溶媒に溶解させた溶液とを用いたスプレードライにより、耐熱性粒子（Ａ）の表面を樹脂で被覆などする方法；耐熱性粒子（Ａ）を樹脂溶液中に浸漬、分散させ、乾燥させて耐熱性粒子（Ａ）を樹脂でコーティングする方法；などが挙げられる。また、化学的手法としては、耐熱性粒子（Ａ）の表面に樹脂分子をグラフト重合させ、これにより耐熱性粒子（Ａ）の表面を樹脂でコーティングする方法などが挙げられる。

【００９９】

上記の各種手法の中でも、メカニカルアロイング法やスプレードライ法が好適である。メカニカルアロイングに用いる装置としては、例えば、遊星ボールミル、メカノフュージョン（ホソカワミクロン社製）、ハイブリタイザー（奈良機械製作所製）などの市販の装置が使用可能である。

20

【０１００】

なお、複合粒子（Ｅ）の作製方法のうち、上記の化学的手法によれば、樹脂単体では、電解液などの有機溶剤に溶解するような性質のものでも、複合化の結果、有機溶剤に対して安定になる樹脂であれば、熱膨潤性を有する複合粒子（Ｅ）の構成樹脂として用いることが可能である。

【０１０１】

熱膨潤性を有する複合粒子（Ｅ）の膨潤度は、上述の膨潤性粒子（Ｄ）の膨潤度測定法と同じ方法により、複合化した粒子を用いて測定することが可能である。

30

【０１０２】

複合粒子（Ｅ）の粒径は、耐熱性粒子（Ａ）と同様の方法で測定される平均粒径で、例えば、０．００２μm以上、より好ましくは０．２μm以上であって、１５μm以下、より好ましくは３μm以下であることが望ましい。

【０１０３】

上記の通り、（１）および（３）の態様の巻回体電極群に係るセパレータは、耐熱性粒子（Ａ）を必須構成成分とし、必要に応じて、他の成分〔繊維状物（Ｂ）、熱溶融性粒子（Ｃ）、膨潤性粒子（Ｄ）、複合粒子（Ｅ）など〕を含有していてもよいが、（１）および（３）の態様の巻回体電極群に係るセパレータは、電極と一体化していない独立膜であるものを用いるため、独立膜として必要な強度を確保するために、繊維状物（Ｂ）を補強材として有していることが好ましい。

40

【０１０４】

他方、（２）の態様の巻回体電極群に係るセパレータは、正極および／または負極と一体化していればよく、その構成については特に制限はない。例えば、（１）および（３）の態様に係るセパレータと同様に、耐熱性粒子（Ａ）を含有し、更に必要に応じて、他の成分〔繊維状物（Ｂ）、熱溶融性粒子（Ｃ）、膨潤性粒子（Ｄ）、複合粒子（Ｅ）など〕を含有する構成のセパレータであってもよく、耐熱性粒子（Ａ）を含有せずに、上記の繊維状物（Ｂ）、熱溶融性粒子（Ｃ）、膨潤性粒子（Ｄ）、複合粒子（Ｅ）などを含有する構成のセパレータでもよい。より具体的には、例えば、繊維状物（Ｂ）で構成される織布

50

、不織布などのシート状物で構成されるセパレータであってもよく、このようなシート状物に、熱溶融性粒子（Ｃ）、膨潤性粒子（Ｄ）および複合粒子（Ｅ）のうちの１種以上の材料を含有させた構成のセパレータでも構わない。

【０１０５】

また、（１）の態様の巻回体電極群、（２）の態様の巻回体電極群、（３）の態様の巻回体電極群のいずれにおいても、セパレータの構成成分同士を結着する目的で、セパレータはバインダ（Ｆ）を含有していてもよい。バインダ（Ｆ）としては、電気化学的に安定且つ電解液に対して安定で、セパレータの各構成成分を良好に接着できるものであればよいが、例えば、ＥＶＡ（酢酸ビニル由来の構造単位が２０～３５モル％のもの）、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのエチレン-アクリレート共重合体、各種ゴムおよびその誘導体〔スチレン-ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、フッ素ゴム、ウレタンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（ＥＰＤＭ）など〕、セルロース誘導体〔カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなど〕、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ＰＶＤＦ、ＰＶＤＦ-ＨＦＰ共重合体などが挙げられ、これらを単独で、または２種以上を同時に使用することができる。なお、これらバインダ（Ｆ）を使用する場合には、後記するセパレータ形成用の液状組成物の溶媒に溶解するか、または分散させたエマルジョンの形態で用いることができる。

【０１０６】

なお、熱溶融性粒子（Ｃ）や膨潤性粒子（Ｄ）が単独で接着性を有する場合には、これらの粒子がバインダ（Ｆ）を兼ねることができる。よって、バインダ（Ｆ）の具体例には、熱溶融性粒子（Ｃ）や膨潤性粒子（Ｄ）の構成樹脂のうち、接着性を有するものも含まれる。

【０１０７】

独立膜である（１）および（３）の態様の巻回体電極群に係るセパレータの厚みは、３μm以上、より好ましくは５μm以上であって、５０μm以下、より好ましくは３０μm以下であることが望ましい。セパレータが薄すぎると、短絡を完全に防止することが困難になったり、セパレータの強度が不十分で取り扱いが困難になることがあり、他方、厚すぎると、電池としたときのエネルギー密度が小さくなる傾向にある。

【０１０８】

また、電極と一体化される（２）の態様の巻回体電極群に係るセパレータの場合も、短絡を完全に防止するためには、ある一定以上の厚みが必要であり、例えば、１μm以上、より好ましくは３μm以上の厚みを有していることが望ましい。なお、エネルギー密度を高めるためにはセパレータを厚くしすぎないことが望ましく、例えば、２０μm以下が好ましく、１０μm以下がより好ましい。

【０１０９】

セパレータの空隙率としては、乾燥した状態で１５％以上、より好ましくは２０％以上であって、７０％以下、より好ましくは６０％以下であることが望ましい。セパレータの空隙率が小さすぎると、イオン透過性が小さくなることがあり、また、空隙率が大きすぎると、セパレータの強度が不足することがある。なお、セパレータの空隙率：Ｐ（％）は、セパレータの厚み、面積あたりの質量、構成成分の密度から、次式を用いて各成分ｉについての総和を求めることにより計算できる。

$$P = \frac{a_i \cdot \rho_i}{m/t}$$

ここで、上記式中、 a_i ：質量％で表した成分ｉの比率、 ρ_i ：成分ｉの密度（ g/cm^3 ）、 m ：セパレータの単位面積あたりの質量（ g/cm^2 ）、 t ：セパレータの厚み（ cm ）、である。

【０１１０】

また、ＪＩＳ Ｐ ８１１７に準拠した方法で行われ、０．８７９ g/mm^2 の圧力下で１００ ml の空気が膜を透過する秒数で示されるガーレー値で示されるセパレータの透気度は、１０～３００ sec であることが望ましい。透気度が大きすぎると、イオン透過

性が小さくなり、他方、小さすぎると、セパレータの強度が小さくなることがある。更に、セパレータの強度としては、直径が1 mmのニードルを用いた突き刺し強度で50 g以上であることが望ましい。かかる突き刺し強度が小さすぎると、リチウムのデンドライト結晶が発生した場合に、セパレータの突き破れによる短絡が発生する虞がある。

【0111】

なお、電極とセパレータを一体化させる構成の場合、セパレータの上記ガーレー値や突き刺し強度の測定は、例えば、後記するセパレータ製造用の液状組成物（スラリーなど）をPETフィルムなどの剥離性のよいフィルム上に塗布してセパレータ膜を形成し、フィルムから剥離して測定に供することができる。

【0112】

(1)の態様の巻回体電極群、(2)の態様の巻回体電極群、(3)の態様の巻回体電極群のいずれにおいても、耐熱性粒子(A)を含有させたセパレータにおいては、セパレータの構成成分の全体積中における耐熱性粒子(A)の含有率が、20体積%以上、より好ましくは30体積%以上であることが望ましい。耐熱性粒子(A)の体積比率を上記の値とすることによって、耐熱性粒子(A)の機能をより有効に発揮させ、短絡の発生をより良好に防止し得るセパレータとすることができる。なお、セパレータ中の耐熱性粒子(A)の体積比率が大きすぎても、セパレータの短絡防止機能が低下することがあるため、セパレータ中の耐熱性粒子(A)の、体積比率の上限は、例えば80体積%であることが好ましい。

【0113】

また、繊維状物(B)を用いるセパレータにおいては、セパレータの構成成分の全体積における繊維状物(B)の含有率を、30~80体積%とすることが好ましい。更に、熱溶融性粒子(C)、膨潤性粒子(D)および複合粒子(E)の1種以上を用いるセパレータでは、セパレータの構成成分の全体積におけるこれらの粒子の合計含有率を、10~50体積%とすることが好ましい。そして、セパレータの構成成分の全体積におけるバインダ(F)の含有率は、1~10体積%であることが好ましい。

【0114】

本発明の巻回体電極群に用いるセパレータの製造方法としては、例えば、下記(I)、(II)および(III)の方法が挙げられる。(I)の方法は、イオン透過性のシート状物に、耐熱性粒子(A)を含む液状組成物（スラリーなど）を塗布または含浸させた後、所定の温度で乾燥する製造方法である。この方法により、(1)および(3)の態様の巻回体電極群に用い得るセパレータを製造することができる。

【0115】

(I)の方法でいう「シート状物」には、繊維状物(B)で構成されたシート状物（織布、不織布など）が該当する。具体的には、上記例示の各材料を構成成分に含む繊維状物の少なくとも1種で構成され、これら繊維状物同士が絡み合った構造を有する不織布などの多孔質シートなどが挙げられる。より具体的には、紙、PP不織布、ポリエステル不織布（PET不織布、PEN不織布、PBT不織布など）、PAN不織布、PVA不織布などの不織布などが例示できる。

【0116】

セパレータに用いる織布や不織布の厚みとしては、20 μm 以下が好ましく、16 μm 以下がより好ましい。目付けとしては、15 g/m^2 以下が好ましく、10 g/m^2 以下が更に好ましい。厚みの下限としては5 μm が好ましく、目付けの下限としては2 g/m^2 が好ましい。不織布の製法としては、従来公知の方法を用いることができ、具体的には湿式、乾式、メルトブロー、スパンボンド、電荷溶融紡糸といった手法を用いることができる。

【0117】

セパレータを形成するための上記液状組成物は、耐熱性粒子(A)や、必要に応じて、熱溶融性粒子(C)、膨潤性粒子(D)、複合粒子(E)、バインダ(F)などを含有し、これらを溶媒（分散媒を含む、以下同じ）に分散あるいは溶解させたものである。液状

10

20

30

40

50

組成物に用いられる溶媒は、耐熱性粒子（Ａ）、熱溶融性粒子（Ｃ）、膨潤性粒子（Ｄ）、複合粒子（Ｅ）などを均一に分散でき、また、バインダ（Ｆ）を均一に溶解または分散できるものであればよいが、例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素；テトラヒドロフランなどのフラン類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；などの有機溶媒が好適である。なお、これらの溶媒に、界面張力を制御する目的で、アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコールなど）、または、モノメチルアセテートなどの各種プロピレンオキサイド系グリコールエーテルなどを適宜添加しても良い。また、バインダ（Ｆ）が水溶性である場合、エマルジョンとして使用する場合などでは、水を溶媒としてもよく、この際にもアルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど）を適宜加えて界面張力を制御することもできる。

10

【０１１８】

上記液状組成物では、耐熱性粒子（Ａ）、熱溶融性粒子（Ｃ）、膨潤性粒子（Ｄ）、複合粒子（Ｅ）、バインダ（Ｆ）を含む固形分含量を、例えば１０～４０質量％とすることが好ましい。

【０１１９】

繊維状物（Ｂ）で構成されたシート状物が、紙、ＰＰ不織布、ポリエステル不織布などの不織布のように、繊維状物で構成されるものであって、特にその空隙の開口径が比較的大きい場合（例えば、空隙の開口径が５μｍ以上の場合）には、これが電池の短絡の要因となりやすい。よって、この場合には、耐熱性粒子（Ａ）の一部または全部がシート状物の空隙内に存在する構造とすることが好ましく、これにより短絡の発生をより高度に抑制できる。また、熱溶融性粒子（Ｃ）や膨潤性粒子（Ｄ）、複合粒子（Ｅ）を用いる場合にも、これらの粒子の一部または全部がシート状物の空隙内に存在する構造とすることが好ましく、これにより、各粒子の機能をより有効に発揮させることができる。

20

【０１２０】

シート状物の空隙内に耐熱性粒子（Ａ）などを存在させるには、例えば、上記した液状組成物をシートに含浸させた後、一定のギャップを通し、余分の液状組成物を除去した後、乾燥するなどの工程を用いればよい。なお、セパレータ中に板状粒子〔耐熱性粒子（Ａ）や複合粒子（Ｅ）など〕を含有させる場合に、配向性を高めてその機能を有効に作用させるためには、上記液状組成物を含浸させた基体において、該液状組成物にシェアや磁場をかけるといった方法を用いればよい。例えば、上記のように、液状組成物をシート状物に含浸させた後、一定のギャップを通すことで、液状組成物にシェアをかけることができる。

30

【０１２１】

セパレータの（Ⅱ）の製造方法は、（Ⅰ）の方法で記載したセパレータ製造用の液状組成物に、更に繊維状物（Ｂ）を含有させ、これをフィルムや金属箔などの基材上に塗布し、所定の温度で乾燥した後に、該基材から剥離する方法である。すなわち、繊維状物（Ｂ）のシート化と耐熱性粒子（Ａ）などを含有させる操作を同時に行う方法である。この方法によっても、（Ⅰ）の方法と同様に、（１）および（３）の態様の巻回体電極群に用い得るセパレータを製造することができる。

40

【０１２２】

（Ⅱ）の方法で使用する液状組成物は、繊維状物（Ｂ）を含有させることが必須である点を除き、（Ⅰ）の方法で用いる液状組成物と同じである。また、（Ⅱ）の方法で得られるセパレータにおいても、繊維状物（Ｂ）で形成されるシート状物の空隙内に、耐熱性粒子（Ａ）や、その他の粒子〔熱溶融性粒子（Ｃ）、膨潤性粒子（Ｄ）、複合粒子（Ｅ）など〕の一部または全部が存在する構造とすることが望ましい。

【０１２３】

セパレータの（Ⅲ）の製造方法は、例えば、（Ⅰ）の方法で記載したセパレータ製造用の液状組成物や、（Ⅱ）の方法で記載したセパレータ製造用の液状組成物を、電極（正極および／または負極）上に塗布し、乾燥して電極と一体化させつつセパレータを形成する

50

方法である。この方法により、(2)の態様の巻回体電極群に用い得るセパレータを製造することができる。

【0124】

電極上への液状組成物の塗布は、例えば、ブレードコーター、ロールコーター、ダイコーター、スプレーコーターなどの従来公知の塗布装置を用いた塗布方法によって行うことができる。

【0125】

なお、本発明の巻回体電極群に用いるセパレータは、上記の構造に限定されるものではない。例えば、耐熱性粒子(A)を含有する構成のセパレータでは、耐熱性粒子(A)が個々に独立して存在していなくてもよく、互いに、または、繊維状物(B)に、一部が融着されていても構わない。

10

【0126】

上記(i)、(ii)または(iii)の方法によって作製されたセパレータは、乾燥後に熱処理を施し、内部に含有されている水分や、溶媒(分散媒)といった揮発成分を除去することが望ましい。これらの揮発成分を除去することで、二次電池において、充放電を繰り返した際の電池特性の劣化を抑制できるため、長期信頼性に優れた二次電池を提供できるようになる。水分や溶媒の残留量としては、セパレータに対して100ppm以下であることが望ましい。

【0127】

上記熱処理の温度は、セパレータ中に熱溶融性粒子(C)を含有する場合には、セパレータのシャットダウン温度未満の温度とする。シャットダウン温度以上の温度で熱処理を施すと、セパレータの空孔が閉塞してしまうため、このようなセパレータを備えた巻回体電極群を使用した二次電池は、その特性が劣るものとなる。セパレータ中に熱溶融性粒子(C)を含まず、例えばシャットダウン機能の確保を膨潤性粒子(D)で行った場合は、前述したように、乾燥状態で熱処理を行ってもシャットダウン特性に影響を与えないので、樹脂の熱分解温度以下の温度であれば熱処理温度に特に制限は無い。

20

【0128】

具体的な熱処理温度としては、例えば、70~140℃、また、熱処理の時間としては、例えば、1時間以上、より好ましくは3時間以上であって、72時間以下、より好ましくは24時間以下とすることが望ましい。このような熱処理は、例えば、温風循環型の恒温槽中で行うことができる。また、必要に応じて真空乾燥機を用いて減圧乾燥を行っても良い。

30

【0129】

(1)の態様、(2)の態様、(3)の態様のいずれにおいても、本発明の巻回体電極群における正極、および負極については、上記(i)、(ii)または(iii)などの方法により、特定箇所について充放電反応に関与しない構成とする以外は、特に制限はなく、従来公知の二次電池(リチウム二次電池)に採用されている正極および負極を用いることができる。

【0130】

正極としては、例えば、活物質として、 $Li_{1-x}MO_2$ で($-0.1 < x < 0.1$ 、 $M: Co, Ni, Mn$ など)で表されるリチウム含有遷移金属酸化物; $LiMn_2O_4$ などのリチウムマンガン酸化物; $LiMn_2O_4$ のMnの一部を他元素で置換した $LiMn_xM_{(1-x)}O_2$; オリビン型 $LiMPO_4$ ($M: Co, Ni, Mn, Fe$); $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$; $Li_{(1+a)}Mn_xNi_yCo_{(1-x-y)}O_2$ ($-0.1 < a < 0.1$ 、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$); などを適用することが可能であり、これらの正極活物質に公知の導電助剤(カーボンブラックなどの炭素材料など)やPVDFなどの結着剤などを適宜添加した正極合剤を、芯材となる集電体の両面に、成形体(正極活物質層)に仕上げたものなどを用いることができる。

40

【0131】

正極の集電体としては、アルミニウムなどの金属の箔、パンチングメタル、網、エキス

50

バンドメタルなどを用い得るが、通常、厚みが $10 \sim 30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔が好適に用いられる。

【0132】

正極側のリード部は、通常、正極作製時に、集電体の一部に正極活物質層を形成せずに集電体の露出部を残し、そこをリード部とすることによって設けられる。ただし、リード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたものであることは要求されず、集電体にアルミニウム製の箔などを後から接続することによって設けてもよい。

【0133】

負極としては、例えば、活物質として、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、炭素繊維などの、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料の1種または2種以上の混合物が用いられる。また、Si、Sn、Ge、Bi、Sb、Inなどの元素およびその合金、リチウム含有窒化物、または酸化物などのリチウム金属に近い低電圧で充放電できる化合物、もしくはリチウム金属やリチウム/アルミニウム合金も負極活物質として用いることができる。これらの負極活物質に導電助剤(カーボンブラックなどの炭素材料など)やPVDFなどの結着剤などを適宜添加した負極合剤を、芯材となる集電体の両面に成形体(負極活物質含有層)に仕上げたものが用いられる他、上記の各種合金やリチウム金属の箔(これらが負極活物質含有層となる)を集電体の両面に形成したものをを用いてもよい。

【0134】

負極の集電体としては、銅製やニッケル製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、銅箔が用いられる。この負極集電体は、高エネルギー密度の電池を得るために負極全体の厚みを薄くする場合、厚みの上限は $30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、また、下限は $5 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0135】

負極側のリード部も、正極側のリード部と同様に、通常、負極作製時に、集電体の一部に負極活物質含有層を形成せずに集電体の露出部を残し、そこをリード部とすることによって設けられる。ただし、この負極側のリード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたものであることは要求されず、集電体に銅製の箔などを後から接続することによって設けてもよい。

【0136】

(1)の態様、(2)の態様、(3)の態様のいずれにおいても、常法に従い、セパレータを介して正極と負極とを積層して積層体とし、これを渦巻状に巻回した後、扁平状に押しつぶして、図2などに示す構造の巻回体電極群とする。なお、本発明の巻回体電極群では、その最内周部での湾曲径を $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ と高い湾曲率としても、湾曲部における最も内周側の対向部で生じ得る短絡を防止でき、信頼性に優れた二次電池を構成することができる。

【0137】

本発明の電池は、角形のスチール缶やアルミニウム缶などの外装缶内に、電解液などと共に本発明の巻回体電極群が封入された構造の角形二次電池(角形リチウム二次電池)、または金属を蒸着したラミネートシートを袋状にして構成した外装材内に、電解液などと共に本発明の巻回体電極群が封入された構造のラミネート形二次電池(ラミネート形リチウム二次電池)である。

【0138】

なお、角形二次電池の場合の外装缶としては、幅と厚みの比が、厚み1に対して、幅 $5 \sim 10$ 程度であり、本発明の巻回体電極群であれば、このように厚みに対する幅の比の大きな薄形の角形電池に適用しても、最内周の湾曲部におけるリチウムデンドライトに起因する短絡の発生を防止でき、信頼性に優れた電池を構成することができる。

【0139】

非水電解液としては、上述したように、リチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液が用いられる。リチウム塩としては、溶媒中で解離して Li^+ イオンを形成し、電池として使用さ

10

20

30

40

50

れる電圧範囲で分解などの副反応を起こさないものであれば特に制限は無い。例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 などの無機リチウム塩； LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3(n \geq 2)$ 、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ 〔ここで Rf はフルオロアルキル基〕などの有機リチウム塩；などを用いることができる。

【0140】

電解液に用いる有機溶媒としては、上記のリチウム塩を溶解し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こさないものであれば特に限定されない。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート；プロピオン酸メチルなどの鎖状エステル；
 - ブチロラクトンといった環状エステル；ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1, 3-ジオキソラン、ジグリム、トリグリム、テトラグリムなどの鎖状エーテル；ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル；アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリルといったニトリル類；エチレングリコールサルファイトなどの亜硫酸エステル類；などが挙げられ、これらを1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても構わない。なお、より良好な特性の電池とするためには、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒など、高い導電率を得ることができる組み合わせで用いることが望ましい。また、これらの電解液に安全性や充放電サイクル性、高温貯蔵性といった特性を向上させる目的で、ビニレンカーボネート類、1, 3-プロパンサルトン、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキサン、ピフェニル、フルオロベンゼン、t-ブチルベンゼンなどの添加剤を適宜加えることもできる。

【0141】

このリチウム塩の電解液中の濃度としては、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることが好ましく、 $0.9 \sim 1.25 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

【0142】

また、上記の有機溶媒の代わりに、エチル-メチルイミダゾリウムトリフルオロメチルスルホニウムイミド、ヘプチル-トリメチルアンモニウムトリフルオロメチルスルホニウムイミド、ピリジニウムトリフルオロメチルスルホニウムイミド、グアジニウムトリフルオロメチルスルホニウムイミドといった常温溶融塩を用いることもできる。

【0143】

更に、上記の非水電解液を含有してゲル化するような高分子材料を添加して、非水電解液をゲル状にして電池に用いてもよい。非水電解液をゲル状とするための高分子材料としては、PVDF、PVDF-HFP、PAN、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、主鎖または側鎖にエチレンオキシド鎖を有する架橋ポリマー、架橋したポリ(メタ)アクリル酸エステルなど、公知のゲル状電解質形成可能なホストポリマーが挙げられる。

【0144】

本発明の角形二次電池およびラミネート形二次電池は、従来公知のリチウム二次電池が用いられている各種用途と同じ用途に適用することができる。

【実施例】

【0145】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施をすることは、全て本発明の技術的範囲に包含される。

【0146】

製造例 1

< 負極の作製 >

負極活物質である黒鉛：95質量部とCMCを溶解した水溶液とを混合したスラリーに

、SBRを主成分とするラテックスを分散させ、CMCとSBRの固形分がそれぞれ5質量部となるように調整して負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストを、銅箔からなる厚さ10 μ mの集電体の両面に、活物質塗布長が表面320mm、裏面260mmになるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って全厚が142 μ mになるように負極活物質含有層の厚みを調整し、幅45mmになるように切断して、長さ330mm、幅45mmの負極を作製した。さらにこの負極の銅箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

【0147】

製造例2

<正極の作製>

正極活物質である LiCoO_2 ：85質量部、導電助剤であるアセチレンブラック：10質量部、およびバインダであるPVDF：5質量部を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を溶剤として均一になるように混合して、正極合剤含有ペーストを調製した。このペーストを、集電体となる厚さ15 μ mのアルミニウム箔の両面に、活物質塗布長が表面319~320mm、裏面258~260mmになるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、全厚が150 μ mになるように正極合剤層の厚みを調整し、幅43mmになるように切断して、長さ330mm、幅43mmの正極を作製した。さらにこの正極のアルミニウム箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

【0148】

製造例3

<セパレータの作製>

耐熱性粒子(A)であるアルミナ(Al_2O_3)微粒子(平均粒径1.5 μ m)：1000g、水：800g、イソプロピルアルコール(IPA)：200g、およびバインダ(F)であるPVB[積水化学社製「エスレックKX-5(商品名)」]：375gを容器に入れ、スリーワンモーターで1時間攪拌して分散させ、均一なスラリーとした。このスラリー中に、厚みが15 μ mのPP製メルトブロー不織布を通し、引き上げ塗布によりスラリーを塗布した後、乾燥して、厚みが20 μ mのセパレータを得た。

【0149】

製造例4

<セパレータの作製>

耐熱性粒子(A)である板状ベーマイト(平均粒径1 μ m、アスペクト比10)：1000g、水：800g、イソプロピルアルコール(IPA)200g、およびバインダ(F)であるPVB[積水化学社製「エスレックKX-5(商品名)」]：375gを容器に入れ、スリーワンモーターで1時間攪拌して分散させ、均一なスラリーとした。このスラリー中に、更に熱溶融性粒子(C)としてPEを含むエマルジョン(平均粒径1 μ m、融点125)を800g加えた後、このスラリーに厚みが15 μ mのPP製メルトブロー不織布を通し、引き上げ塗布によりスラリーを塗布した後、所定の間隔を有するギャップの間を通し、その後乾燥して、厚みが20 μ mのセパレータを得た。

【0150】

製造例5

<セパレータの作製>

バインダ(F)であるSBRラテックス[JSR社製「TRD-2001(商品名)」]：100gおよびCMC(ダイセル化学社製「2200」)：30g、並びに水：4000gを容器に入れ、均一に溶解するまで室温にて攪拌した。さらに膨潤性粒子(D)として、架橋PMMAの水分散体(平均粒径0.3 μ m、 $B_R = 0.5$ 、 $B = 4$)：2500gを加え、ディスパーで、2800rpmの条件で1時間攪拌して分散させた。これに、耐熱性粒子(A)として板状ベーマイト(平均粒径1 μ m、アスペクト比10)：3000gを加え、ディスパーで、2800rpmの条件で3時間攪拌して、均一なスラリーとした。このスラリーを、アプリケータを用いて、ギャップを50 μ mにして厚みが23 μ mのPP製湿式不織布上に摺り切り塗布し、乾燥して、厚みが30 μ mのセパレータを

10

20

30

40

50

得た。

【0151】

製造例 6

＜負極と一体化したセパレータの作製＞

バインダ (F) である EVA (酢酸ビニル由来の構造単位が 15 モル%) : 100 g およびトルエン 600 g を容器に入れ、均一に溶解するまで室温にて攪拌した。さらに熱溶解性粒子 (C) として、PE 粉末 (平均粒径 5 μm 、融点 105) : 3000 g を 4 回に分けて加え、ディスパーで、2800 rpm の条件で 1 時間分散させた。その後、耐熱性粒子 (A) であるアルミナ (Al_2O_3) 微粒子 (平均粒径 0.4 μm) 300 g を加え、ディスパーで、2800 rpm の条件で 3 時間攪拌して均一なスラリーを調製した。このスラリーを製造例 1 で作製した負極上にダイコーターを用いて塗布した後、トルエンを除去し、厚みが 15 μm のセパレータが一体的に形成された負極を得た。

10

【0152】

製造例 7

＜集電体と正極活物質含有層との間の一部に絶縁層を有する正極の作製＞

巻回体電極群とした場合に、湾曲部における最も内周の対向部 (内周端側の対向部) の内側に位置することが予定される箇所において、集電体上に予め幅 5 mm の絶縁層を形成した以外は、製造例 2 と同様にして正極を作製した。集電体上における絶縁層は、製造例 3 でセパレータ製造用に調製したスラリーを、アプリケーターを用いて集電体の上記箇所に塗布し、乾燥することで、幅 5 mm、厚み 5 μm のサイズで形成させた。

20

【0153】

実施例 1

製造例 1 で作製した負極と、製造例 2 で作製した正極とを、製造例 4 で作製したセパレータを介して積層し、渦巻状に巻回した後、扁平状に押しつぶし、扁平状の巻回体電極群を作製した。その際、正極の湾曲部における最も内周側の対向部のうち、曲率が大きい方の対向部 (内周端側の対向部) の内側に、幅 5 mm のポリイミド製テープを絶縁層として貼り付け、図 2 および図 3 に示すように、最も内周側の対向部のうち、曲率が大きい方の対向部において、正極活物質含有層が負極と直接 (セパレータを介するのみで) 対向しないような構造とした。得られた巻回体電極群をラミネートフィルム外装材内に装填し、電解液 (エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを 1 : 2 の体積比で混合した溶媒に、 LiPF_6 を 1.2 mol/l の濃度で溶解させた溶液) を注入し、真空封止を行ってラミネート形二次電池を作製した。

30

【0154】

実施例 2

製造例 1 で作製した負極と製造例 7 で作製した正極とを、製造例 5 で作製したセパレータを介して積層し、渦巻状に巻回した後、扁平状に押しつぶして、図 4 および図 5 に示す構造の巻回体電極群を作製した。得られた巻回体電極群を用いて、実施例 1 と同様にしてラミネート形二次電池を作製した。

【0155】

実施例 3

製造例 6 で作製したセパレータを有する負極のセパレータ側と、製造例 2 で作製した正極とを積層し、渦巻状に巻回した後、扁平状に押しつぶして、扁平状の巻回体電極群を作製した。その際、図 6 に示すように、両湾曲部の最も内周側の 2 箇所の対向部における正極の内側の活物質含有層表面、正極の内周端部、および負極の外周端部に、ポリイミド製テープを貼り付けた。得られた巻回体電極群を用いて、実施例 1 と同様にしてラミネート形二次電池を作製した。

40

【0156】

実施例 4

製造例 1 で作製した負極と、製造例 2 で作製した正極とを、製造例 3 で作製したセパレータを介して積層し、渦巻状に巻回した後、扁平状に押しつぶし、扁平状の巻回体電極群

50

を作製した。その際、湾曲部における最も内周側の正極と負極とが対向する部分において、正極の活物質含有層を除去することで幅 5 mm の無地部を設けておいて、図 7 および図 8 に示す構造の巻回体電極群とした。得られた巻回体電極群を用いて、実施例 1 と同様にしてラミネート形二次電池を作製した。

【0157】

比較例 1

正極の湾曲部における最も内周側の対向部のうち、曲率が大きい方の対向部（内周端側の対向部）の内側に、絶縁層となるポリイミド製テープを貼り付けなかった以外は、実施例 1 と同様にしてラミネート形二次電池を作製した。

【0158】

比較例 2

両湾曲部の最も内周側の 2 箇所の対向部における正極の内側の活物質含有層表面、正極の内周端部、および負極の外周端部において、ポリイミド製テープの貼り付けを行わなかった以外は、実施例 3 と同様にしてラミネート形二次電池を作製した。

【0159】

比較例 3

セパレータとして、厚みが 20 μm のポリエチレン製の微多孔膜を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてラミネート形二次電池を作製した。

【0160】

実施例 1～4 および比較例 1～3 のラミネート形二次電池について、下記の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0161】

< 充放電効率 >

実施例 1～4 および比較例 1～3 の各電池について、0.2 C での定電流充電（4.2 V まで）と 4.2 V での定電圧充電による充電（定電流充電と定電圧充電の合計時間 15 時間）の後、3.0 V まで、0.2 C で放電を行い、充放電効率（充電容量に対する放電容量の比）を求めた。なお充放電効率は、それぞれ電池 10 個の平均値として求めた。

【0162】

< 信頼性試験 >

実施例 1～4 および比較例 1～3 の各電池を 150 の高温層中に放置して、電池の機能が失われるまでの時間を測定し、高温時における信頼性試験を実施した。

【0163】

【表 1】

	充放電効率 (%)	信頼性試験 (電池機能が失われるまでの時間 分)
実施例1	99.5	>60
実施例2	99.4	>60
実施例3	98.7	>60
実施例4	99.3	>60
比較例1	90.3	>60
比較例2	72.2	>60
比較例3	99.7	12

【0164】

表 1 から分かるように、実施例 1～4 のラミネート形二次電池では、充放電効率が良好

で実用レベルにあった。これに対し、比較例 1 および 2 の電池は充放電効率が低く、実用レベルに達しておらず、信頼性が不十分であった。また、実施例 1 ～ 4 の電池は、150 に放置した場合に、発熱などにより電池の機能が失われるまでの時間が、従来公知の電池に相当する比較例 3 の電池よりも長く、高温環境下における信頼性・安全性が向上していた。

【図面の簡単な説明】

【0165】

【図 1】巻回体電極群の要部断面拡大図である。

【図 2】本発明の巻回体電極群の一例を示す断面概略図である。

【図 3】図 2 の要部拡大図である。

10

【図 4】本発明の巻回体電極群の他の例を示す断面概略図である。

【図 5】図 4 の要部拡大図である。

【図 6】本発明の巻回体電極群の他の例を示す断面概略図である。

【図 7】図 6 の要部拡大図である。

【図 8】本発明の巻回体電極群の他の例を示す断面概略図である。

【符号の説明】

【0166】

10、11、12、13、14 巻回体電極群

20 正極

21 正極活物質含有層

20

22 正極集電体

30 負極

31 負極活物質含有層

32 負極集電体

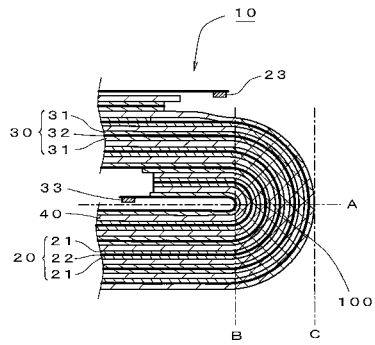
40 セパレータ

50 絶縁層（絶縁テープ）

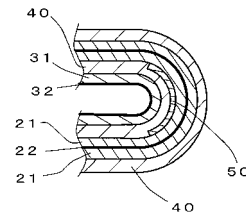
60 無地部

100 湾曲部

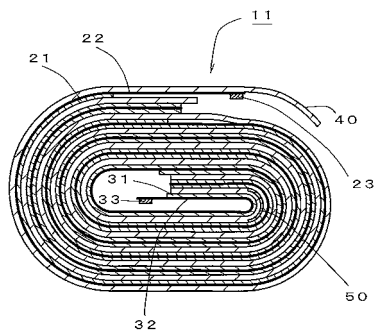
【図 1】



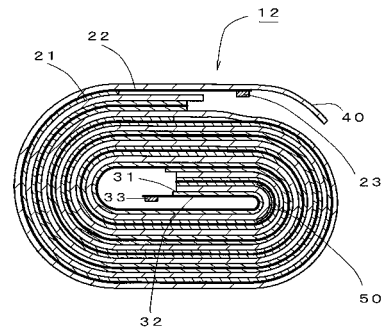
【図 3】



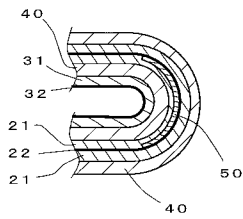
【図 2】



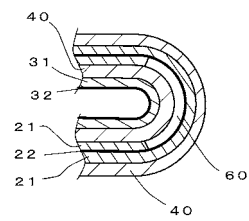
【図 4】



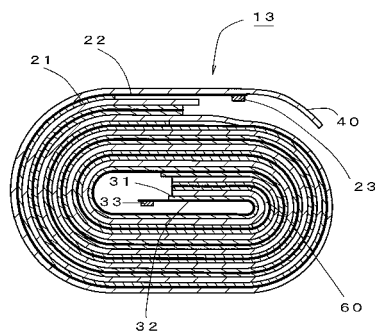
【図 5】



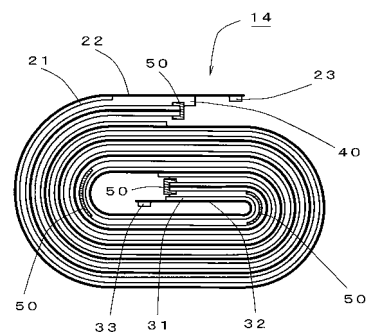
【図 7】



【図 6】



【図 8】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H021 AA06 BB12 BB15 CC02 CC03 CC04 EE03 EE04 EE05 EE06
EE07 EE08 EE09 EE10 EE11 EE21 EE22 EE23 EE27 EE30
HH03 HH06 HH10
5H028 AA05 AA08 BB07 CC02 CC12 EE10 HH06 HH08
5H029 AJ12 AJ14 AK03 AL01 AL02 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12
AM03 AM04 AM05 AM07 AM09 AM16 BJ02 BJ04 BJ14 CJ07
CJ22 DJ04 DJ15 DJ16 EJ03 EJ04 EJ05 EJ08 EJ12 HJ04
HJ12 HJ14
5H050 AA08 AA15 AA19 BA16 BA17 BA18 CA07 CA08 CA09 CB01
CB02 CB07 CB08 CB09 CB11 CB12 CB20 DA03 DA09 DA19
EA08 EA12 EA14 EA23 EA24 FA05 FA16 FA17 FA18 GA09
GA12 GA22 HA04 HA12 HA14 HA20