

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7584105号
(P7584105)

(45)発行日 令和6年11月15日(2024.11.15)

(24)登録日 令和6年11月7日(2024.11.7)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 50/451 (2021.01)	H 0 1 M 50/451
H 0 1 M 50/411 (2021.01)	H 0 1 M 50/411
H 0 1 M 50/414 (2021.01)	H 0 1 M 50/414
H 0 1 M 50/42 (2021.01)	H 0 1 M 50/42
H 0 1 M 50/426 (2021.01)	H 0 1 M 50/426

請求項の数 9 (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-566842(P2021-566842)	(73)特許権者 314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府門真市元町2番6号
(86)(22)出願日 令和2年10月15日(2020.10.15)	(74)代理人 110001210 弁理士法人Y K I国際特許事務所
(86)国際出願番号 PCT/JP2020/038924	(72)発明者 澁谷 聡 大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
(87)国際公開番号 WO2021/131256	(72)発明者 中山 貴仁 大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
(87)国際公開日 令和3年7月1日(2021.7.1)	(72)発明者 内田 修平 大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
審査請求日 令和5年8月2日(2023.8.2)	審査官 井原 純
(31)優先権主張番号 特願2019-233120(P2019-233120)	
(32)優先日 令和1年12月24日(2019.12.24)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池用セパレータ及び非水電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

セパレータ基材と、前記セパレータ基材の表面上にドット状に存在するフィラー粒子の集合体と、を備え、

前記フィラー粒子は、ケイ素、ホウ素、窒素、カリウム、臭素のうち少なくともいずれか1つを含む化合物粒子、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム、トリポリリン酸ナトリウム、メタリン酸リチウム、及び炭酸ナトリウムのうち少なくともいずれか1種を含み、固相から液相へ変態する或いは熱分解する変態点が180 ~ 1000の範囲である、非水電解質二次電池用セパレータ。

【請求項2】

前記セパレータ基材表面に対する前記集合体の被覆率は90%以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

【請求項3】

前記セパレータ基材表面に対する前記集合体の被覆率は30%以上である、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

【請求項4】

前記フィラー粒子は、前記ポリリン酸メラミン、前記ポリリン酸アンモニウム、前記トリポリリン酸ナトリウム、前記メタリン酸リチウム、ケイ酸化合物、ホウ酸化合物、メラミン塩化合物、カリウム塩化合物、前記炭酸ナトリウム、芳香族臭素化合物のうち少なくともいずれか1つを含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用セ

パレータ。

【請求項 5】

前記フィラー粒子は、前記ポリリン酸メラミン、前記ポリリン酸アンモニウム、前記トリポリリン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、クエン酸カリウム水和物、前記メタリン酸リチウム、リン酸カリウム、メラミンシアヌレート、ピロ硫酸カリウム、酸化ホウ素、エチレン-1,2-ビス(ペンタブロモフェニル)、エチレンビステトラブロモフタルイミド、炭酸カリウム、前記炭酸ナトリウムのうち少なくともいずれか1つを含む、請求項4に記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

【請求項 6】

前記集合体は、結着材を含み、結着材は、ポリフッ化ビニリデン、エチレンジメタクリレート、メタクリル酸アリル、t-ドデシルメルカプタン、 α -メチルスチレンダイマー、メタアクリル酸のうち少なくともいずれか1つを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

10

【請求項 7】

前記集合体は、無機粒子を含み、前記無機粒子は、アルミナ、ベーマイト、チタニアのうち少なくともいずれか1つを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

【請求項 8】

前記セパレータ基材は、多孔質基材と、多孔質基材上に設けられた耐熱層とを有し、前記耐熱層は、無機粒子を含み、前記無機粒子は、アルミナ、ベーマイト、チタニアのうちの少なくともいずれか1つを含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

20

【請求項 9】

正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを有し、前記セパレータは、請求項1～8のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用セパレータである、非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、非水電解質二次電池用セパレータ及び非水電解質二次電池に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、高出力、高エネルギー密度の二次電池として、正極と負極との間でリチウムイオンを移動させて充放電を行う非水電解質二次電池が広く利用されている。

【0003】

ところで、電池の内部短絡に対する耐性を確認する安全性評価試験として、釘刺し試験がある。釘刺し試験とは、たとえば、電池に釘を突き刺して内部短絡を模擬的に発生させ、発熱の度合を調べて電池の安全性を確認する試験である。このような釘刺し時における電池の発熱を抑制することは、電池の安全性を確保する点で重要である。

【0004】

例えば、特許文献1には、正極及び負極の間に配置されるセパレータに、無機粒子及び塩基性リン酸塩を含む多孔質層を設けることにより、安全性に優れたセパレータを提供することができるが開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特許第6347580号公報

【文献】特許第6016757号公報

【発明の概要】

【0006】

50

本開示の一態様に係る非水電解質二次電池用セパレータは、セパレータ基材と、前記セパレータ基材の表面上にドット状に存在するフィラー粒子の集合体と、を備え、前記フィラー粒子は、リン、ケイ素、ホウ素、窒素、カリウム、ナトリウム、臭素のうちの少なくともいずれか1つを含む化合物粒子であって、固相から液相へ変態する或いは熱分解する変態点が180 ~ 1000 の範囲である。

【0007】

本開示の一態様に係る非水電解質二次電池は、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを有し、前記セパレータは、前記非水電解質二次電池用セパレータである。

【0008】

本開示によれば、電池抵抗の上昇を抑えながら、釘刺し試験における電池の発熱を抑制することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、本実施形態に係るセパレータの構成の一例を示す模式断面図である。

【図2】図2は、実施形態の一例である非水電解質二次電池の模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、図面に基づき本開示における実施形態について説明する。

【0011】

図1は、本実施形態に係るセパレータの構成の一例を示す模式断面図である。図1に示すセパレータ60は、非水電解質二次電池用セパレータである。図1に示すセパレータ60は、多孔質基材62と、多孔質基材62上に形成された耐熱層64と、を有するセパレータ基材63を備える。また、図1に示すセパレータ60は、耐熱層64の表面上にドット状に存在するフィラー粒子の集合体66を備える。但し、耐熱層64は必須ではなく、セパレータ基材63が多孔質基材62であってもよい。この場合、集合体66は、セパレータ基材63である多孔質基材62の表面上にドット状に存在する。また、集合体66は、セパレータ基材63の一方の面に配置されていてもよいし、両面に配置されていてもよい。いずれにしても、本実施形態に係るセパレータ60の表面構造は、セパレータ基材表面の海領域と、集合体66の島領域とを有する海島構造となっている。集合体66は、複数のフィラー粒子が寄せ集まったものである。

【0012】

集合体66を構成するフィラー粒子は、リン、ケイ素、ホウ素、窒素、カリウム、ナトリウム、臭素のうちの少なくともいずれか1つを含む化合物粒子であり、固相から液相へ変態する或いは熱分解する変態点が180 ~ 1000 の範囲である。

【0013】

本実施形態に係る非水電解質二次電池用セパレータを使用することにより、釘刺し試験における電池温度の上昇が抑制される。このメカニズムは、十分に明らかでないが、以下のことが推察される。釘刺し試験時の電池の発熱、すなわち、電池に釘を突き刺して内部短絡を模擬的に発生させた時の電池の発熱により、集合体66を構成するフィラー粒子は固相から液相に変態してセパレータ基材63の表面上を流動し、あるいは熱分解によりセパレータ基材63の表面上を伸展し、セパレータ基材63の表面を覆う被膜となる。当該被膜は抵抗成分として機能するため、釘を介した正負極間に流れる短絡電流の電流量が抑えられ、その結果、釘刺し試験における電池温度の上昇も抑えられる。なお、フィラー粒子の液相への変態後の被膜形成は、フィラー粒子の種類にもよるが、例えば、フィラー材料の融点以上への温度上昇、熱融着反応、脱水縮合反応、熱重合反応等によるものである。

【0014】

また、本実施形態に係る非水電解質二次電池用セパレータによれば、電池抵抗の上昇が抑制される。電池の異常発熱が生じていない通常使用時では、フィラー粒子の集合体66は、リチウムイオン伝導性が低い材料であるため層状に存在していた場合、リチウムイオ

10

20

30

40

50

ンの移動を阻害し、電池抵抗の上昇を引き起こす。しかし、本実施形態ではドット状であるため、集合体66間には隙間が存在し、その隙間はリチウムイオン等のイオンが容易に通り返ることが可能となる。したがって、電池の充放電の際には、セパレータ基材63の表面全体をフィラー粒子の被覆層で隙間なく覆う場合に比べて、正負極間をリチウムイオンがスムーズに移動するため、電池抵抗の上昇が抑えられると考えられる。

【0015】

以下、セパレータ60の構成材料について、さらに詳述する。

【0016】

フィラー粒子は、リン、ケイ素、ホウ素、窒素、カリウム、ナトリウム、臭素のうちの少なくともいずれか1つを含む化合物粒子であって、固相から液相へ変態する或いは熱分解する変態点が180 ~ 1000 の範囲であれば、特に限定されない。フィラー粒子は、例えば、リン酸化合物、ケイ酸化合物、ホウ酸化合物、メラミン塩化合物、カリウム塩化合物、ナトリウム塩化合物等のうち、固相から液相へ変態する或いは熱分解する変態点が180 ~ 1000 の範囲の化合物が挙げられる。リン酸化合物は、例えば、リン酸 - リチウム塩、リン酸 - ナトリウム塩、リン酸 - カリウム塩、リン酸 - カルシウム塩、リン酸 - マグネシウム塩、リン酸アルミニウム等のリン酸金属塩、ポリリン酸アンモニウム、トリポリリン酸ナトリウム、ポリリン酸メラミン等の縮合リン酸塩、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル等が挙げられる。ホウ酸化合物は、例えば、ホウ酸 - ナトリウム塩、ホウ酸 - カリウム塩、ホウ酸 - カルシウム塩、ホウ酸 - マグネシウム塩、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸メラミン等のホウ酸金属塩、ホウ酸トリメチル等のホウ酸エステル、ホウ素酸化物、縮合ホウ酸塩等が挙げられる。ケイ酸化合物は、例えば、ケイ酸 - ナトリウム塩、ケイ酸 - カリウム塩、ケイ酸 - カルシウム塩、ケイ酸 - マグネシウム塩、ケイ酸 - バリウム塩、ケイ酸 - マンガン塩等のケイ酸金属塩等が挙げられる。メラミン塩化合物は、例えば、メラミンシアヌレート、ピロリン酸メラミン、エチレンジメラミン、トリメチレンジメラミン、テトラメチレンジメラミン、ヘキサメチレンジメラミン、1,3-ヘキシレンジメラミン等が挙げられる。カリウム塩化合物は、例えば、ピロ硫酸カリウム ($K_2S_2O_7$)、クエン酸カリウム一水和物 ($C_6H_5K_3O_7 \cdot H_2O$)、炭酸カリウム等が挙げられる。ナトリウム塩化合物は、例えば、炭酸ナトリウム等が挙げられる。これらの中では、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム、トリポリリン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、クエン酸カリウム一水和物、メタリン酸リチウム、リン酸二水素カリウム、メラミンシアヌレート、ピロ硫酸カリウム、酸化ホウ素、エチレン - 1,2 - ビス(ペンタプロモフェニル)、エチレンビステトラプロモフタルイミド、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムが好ましい。

【0017】

フィラー粒子の変態点は、釘刺し試験による電池の発熱により、適切に固相から液相に変態あるいは熱分解するように、180 ~ 1000 の範囲であればよいが、好ましくは180 ~ 900 の範囲であり、より好ましくは180 ~ 600 の範囲である。

【0018】

セパレータ基材63の表面に対する集合体66の被覆率は、電池抵抗の上昇を抑える点で、90%以下が好ましく、65%以下がより好ましい。また、釘刺し試験における電池温度の上昇を抑える点で、20%以上が好ましく、30%以上がより好ましい。集合体66の被覆率は、以下のようにして算出される。

【0019】

被覆率は、SEM-EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) 等により、セパレータ表面の元素マッピングを行うことで求められる。例えば、元素マッピングにより、集合体66の島領域と、セパレータ基材表面の海領域とに区別して、島領域と海領域の合計の面積に対する島領域の面積の比率を算出することにより求められる。

【0020】

フィラー粒子の平均粒径は、0.1 μm ~ 5 μm であることが好ましく、0.2 μm ~

10

20

30

40

50

1 μmの範囲であることがより好ましい。フィラー粒子の平均粒径が上記範囲を満たすことで、上記範囲を満たさない場合と比較して、釘刺し試験時の電池の発熱により、フィラー粒子が固相から液相へ速やかに変態するため、釘刺し試験における電池温度の上昇を効果的に抑えられる。

【0021】

集合体66は、前述のフィラー粒子の他に、結着材を含んでいてもよい。結着材を含むことにより、フィラー粒子同士の結着性やフィラー粒子とセパレータ基材63との結着性を向上させることができる。結着材は、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレンジメタクリレート、メタクリル酸アリル、t-ドデシルメルカプタン、-メチルスチレンダイマー、メタアクリル酸等が挙げられる。なお、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレンジメタクリレート、メタクリル酸アリル、t-ドデシルメルカプタン、-メチルスチレンダイマー、メタアクリル酸は、集合体66に圧力および/または熱が加えられることで、電極とセパレータとを接着させ得る。また、集合体66は、前述のフィラー粒子以外の化合物粒子を含んでいてもよい。前述のフィラー粒子以外の化合物粒子は、例えば、アルミナ、ベーマイト、チタニア等の無機粒子が挙げられる。

10

【0022】

多孔質基材62は、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する、微多孔薄膜、織布、不織布等の多孔質シートである。多孔質基材62を構成する材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンとオレフィンとの共重合体等のポリオレフィン、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、セルロースなどが挙げられる。多孔質基材62は、単層構造であってもよく、積層構造を有していてもよい。多孔質基材62の厚みは、特に限定されないが、例えば、3 μm~20 μmの範囲である。

20

【0023】

多孔質基材62の空孔率は、イオン透過性を確保する等の点で、例えば、30%以上70%以下であることが好ましい。多孔質基材62の空孔率は、下記の方法で測定される。

(1) 基材の10箇所を直径2 cmの円形に打ち抜き、打ち抜いた基材の小片の中心部の厚みh、質量wをそれぞれ測定する。

(2) 厚みh、質量wから、10枚分の小片の体積V、質量Wを求め、以下の式から空孔率を算出する。

【0024】

$$\text{空孔率 (\%)} = \left(\frac{V - W}{V} \right) \times 100$$

：基材を構成する材料の密度

多孔質基材62の平均孔径は、例えば0.02 μm以上0.5 μm以下であり、好ましくは0.03 μm以上0.3 μm以下である。多孔質基材62の平均孔径は、バブルポイント法(JIS K3832、ASTM F316-86)による細孔径測定ができるパームポロメーター(西華産業製)を用いて測定される。基材24の最大孔径は、例えば0.05 μm以上1 μm以下であり、好ましくは0.05 μm以上0.5 μm以下である。

30

【0025】

耐熱層64は、アルミナ、ベーマイト、チタニア等の無機粒子を含んで構成される。耐熱層64を設けることで、セパレータ60の耐熱性を向上させることが可能となる。耐熱層64は、例えば、結着材を含んでいてもよい。結着材を含むことにより、多孔質基材62と耐熱層64との接着性を確保することができる。結着材は特に限定されないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、メタアクリル酸等が挙げられる。

40

【0026】

耐熱層64の厚みは、特に限定されないが、例えば、1 μm~10 μmの範囲である。耐熱層64は、多孔質基材62の一方の面に設けられていてもよいし、両面に設けられていてもよい。

【0027】

セパレータ60の作製方法の一例を説明する。フィラー粒子、結着材、溶媒等を含むフィラー用スラリーを調製する。そして、調製したフィラー用スラリーをセパレータ基材6

50

3の表面に、噴霧、滴下又は塗布した後、乾燥して、セパレータ基材63の表面上にドット状に存在するフィラー粒子の集合体66を形成する。スラリーに含まれる溶媒は、例えば、水、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等が挙げられる。

【0028】

ドット状の集合体は、例えばドット形状版を用いたグラビアコーター法、ドット形状貫通パターンを形成したマスクを用いたスプレー塗布法を用いることで作製できる。

【0029】

以下に、本実施形態に係る非水電解質二次電池の一例を説明する。

【0030】

図2は、実施形態の一例である非水電解質二次電池の模式断面図である。図2に示す非水電解質二次電池10は、正極11及び負極12がセパレータ13を介して巻回されてなる巻回型の電極体14と、非水電解質と、電極体14の上下にそれぞれ配置された絶縁板18, 19と、上記部材を収容する電池ケース15と、を備える。電池ケース15は、有底円筒形状のケース本体16と、ケース本体16の開口部を塞ぐ封口体17とにより構成される。なお、巻回型の電極体14の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して交互に積層されてなる積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。また、電池ケース15としては、円筒形、角形、コイン形、ボタン形等の金属製ケース、樹脂シートをラミネートして形成された樹脂製ケース(所謂ラミネート型)などが例示できる。

10

【0031】

ケース本体16は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体16と封口体17との間にはガスケット28が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。ケース本体16は、例えば側面部の一部が内側に張出した、封口体17を支持する張り出し部22を有する。張り出し部22は、ケース本体16の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体17を支持する。

20

【0032】

封口体17は、電極体14側から順に、フィルタ23、下弁体24、絶縁部材25、上弁体26、及びキャップ27が積層された構造を有する。封口体17を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材25を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体24と上弁体26は各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材25が介在している。内部短絡等による発熱で二次電池10の内圧が上昇すると、例えば下弁体24が上弁体26をキャップ27側に押し上げるように変形して破断し、下弁体24と上弁体26の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体26が破断し、キャップ27の開口部からガスが排出される。

30

【0033】

図2に示す非水電解質二次電池10では、正極11に取り付けられた正極リード20が絶縁板18の貫通孔を通して封口体17側に延び、負極12に取り付けられた負極リード21が絶縁板19の外側を通してケース本体16の底部側に延びている。正極リード20は封口体17の底板であるフィルタ23の下面に溶接等で接続され、フィルタ23と電氣的に接続された封口体17の天板であるキャップ27が正極端子となる。負極リード21はケース本体16の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体16が負極端子となる。

40

【0034】

正極11は、例えば、正極集電体と、正極集電体上に設けられる正極活物質層とを有する。正極集電体は、例えば、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。また、正極活物質層は、正極活物質を含み、また、導電材や結着材を含むことが好適である。

【0035】

正極活物質としては、リチウム遷移金属複合酸化物等が挙げられ、具体的にはコバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リチウムニッケルマンガン複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物等を用いることができ、これらのリチウム遷移金属複合酸化物にAl、Ti、Zr、Nb、B、W、Mg、Mo等を添加してもよい。

50

【 0 0 3 6 】

導電材としては、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、黒鉛等の炭素粉末を単独で、あるいは2種類以上組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 3 7 】

結着材としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリフッ化ビニリデン (P V d F) 等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル (P A N)、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 3 8 】

負極 1 2 は、例えば、負極集電体と、負極集電体上に設けられる負極活物質層とを有する。負極集電体は、例えば、銅などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。また、負極活物質層は、負極活物質を含み、また、結着材等を含むことが好適である。

10

【 0 0 3 9 】

負極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な炭素材料を用いることができ、黒鉛の他に、難黒鉛性炭素、易黒鉛性炭素、繊維状炭素、コークス及びカーボンブラック等を用いることができる。さらに、非炭素系材料として、シリコン、スズ及びこれらを主とする合金や酸化物を用いることができる。

【 0 0 4 0 】

結着材としては、例えば、フッ素系樹脂、P A N、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン - ブタジエンゴム (S B R)、ニトリル - ブタジエンゴム (N B R)、カルボキシメチルセルロース (C M C) 又はその塩、ポリアクリル酸 (P A A) 又はその塩 (P A A - N a、P A A - K 等、また部分中和型の塩であってもよい)、ポリビニルアルコール (P V A) 等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【 0 0 4 1 】

セパレータ 1 3 には、前述のセパレータ 6 0 が適用される。

【 0 0 4 2 】

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、及びこれらの2種類以上の混合溶媒等が用いられる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。電解質塩には、例えば L i P F 6 等のリチウム塩が使用される。

30

【 0 0 4 3 】

次に、実施例について説明する。

【 0 0 4 4 】

< 実施例 >

< 実施例 1 >

[正極の作製]

L i N i 0 . 8 2 C o 0 . 1 5 A l 0 . 0 3 O 2 で表される正極活物質を 1 0 0 重量部と、アセチレンブラック (A B) を 1 重量部と、ポリフッ化ビニリデン (P V d F) を 1 重量部とを混合し、さらに N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) を適量加えて、正極合材スラリーを調製した。次に、当該正極合材スラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、乾燥させた。これを所定の電極サイズに切り取り、ローラーを用いて圧延し、正極集電体の両面に正極活物質層を形成した。

40

【 0 0 4 5 】

[負極の作製]

黒鉛粉末 1 0 0 重量部と、カルボキシメチルセルロース (C M C) 1 重量部と、スチレン - ブタジエンゴム (S B R) 1 重量部とを混合し、さらに水を適量加えて、負極合材スラリーを調製した。次に、当該負極合材スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に塗布

50

し、乾燥させた。これを所定の電極サイズに切り取り、ローラーを用いて圧延し、負極集電体の両面に負極活物質層を形成した。

【0046】

[セパレータの作製]

ポリリン酸メラミン粒子80重量部と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を20重量部と、さらにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を固形分比率が40重量%となるよう加えて混合することで、フィラー用スラリーを調製した。厚みが12 μ mの単層のポリエチレン製多孔質基材の一方の面にグラビアコーター装置を用いてスラリーをドット状パターンに塗工し、60 $^{\circ}$ Cで乾燥させた。これを実施例1のセパレータとした。

【0047】

実施例1のセパレータ表面をSEM-EDXにより観察したところ、ポリリン酸メラミン粒子の集合体は300 μ mサイズの丸形状のドット状であることが確認され、また、ポリリン酸メラミン粒子の集合体の被覆率は30%であった。

【0048】

[非水電解質の調製]

エチレンカーボネート(EC)と、エチルメチルカーボネート(EMC)と、ジメチルカーボネート(DMC)とを、3:3:4の体積比で混合した混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1モル/リットルの濃度になるように溶解することにより、非水電解質を調製した。

【0049】

[非水電解質二次電池の作製]

(1)正極集電体に正極リードを取り付け、負極集電体に負極リードを取り付けた後、正極と負極との間に、フィラー粒子の集合体が正極と対向するように上記セパレータを配置し、これらを巻回して、巻回型の電極体を作製した。

(2)電極体の上下に絶縁板をそれぞれ配置し、負極リードをケース本体に溶接し、正極リードを封口体に溶接して、電極体をケース本体内に収容した。

(3)ケース本体内に非水電解液を減圧方式により注入した後、ケース本体の開口端部を、ガスケットを介して封口体で封止した。これを非水電解液二次電池とした。

【0050】

<実施例2>

セパレータの作製において、グラビアコーター装置のグラビアメッシュロールパターンを変更したこと以外は、実施例1と同様にして、これを実施例2のセパレータとした。実施例2のセパレータ表面をSEM-EDXにより観察したところ、ポリリン酸メラミン粒子の集合体はドット状であることが確認され、また、ポリリン酸メラミン粒子の集合体の被覆率は90%であった。

【0051】

<実施例3>

フィラー用スラリーの調製において、ポリフッ化ビニリデンをアクリル酸ブチルに代えたこと以外は、実施例1と同様にして、これを実施例3のセパレータとした。実施例3のセパレータ表面をSEM-EDXにより観察したところ、ポリリン酸メラミン粒子の集合体はドット状であることが確認され、また、ポリリン酸メラミン粒子の集合体の被覆率は30%であった。

【0052】

<実施例4~8>

フィラー用スラリーの調製において、ポリリン酸メラミン粒子を、実施例4ではポリリン酸アンモニウム粒子に代え、実施例5ではトリポリリン酸ナトリウム粒子に代え、実施例6ではケイ酸ナトリウム(Na₂SiO₃)粒子に代え、実施例7ではホウ酸ナトリウム(Na₂B₄O₇)粒子に代え、実施例8ではクエン酸カリウム一水和物(C₆H₅K₃O₇·H₂O)粒子に代えたこと以外は、実施例1と同様にしてセパレータを作製した。実施例4~8のセパレータ表面をSEM-EDXにより観察したところ、いずれも、フィ

10

20

30

40

50

ラー粒子の集合体はドット状であることが確認され、また、フィラー粒子の集合体の被覆率は30%であった。

【0053】

<比較例1>

フィラー用スラリーを用いなかったこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池を作製した。

【0054】

<比較例2>

セパレータの作製において、グラビアコーター装置のグラビアメッシュロールのパターンを変更した以外は、実施例1と同様にして、これを比較例2のセパレータとした。比較例2のセパレータ表面をSEM-EDXにより観察したところ、フィラー粒子の集合体は全面を覆い被覆率は100%であった。

10

【0055】

[釘刺し試験]

実施例1～8及び比較例1～2の非水電解質二次電池について、下記手順で釘刺し試験を行った。

(1) 25℃の環境下で、600mAの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電を行い、その後定電圧で電流値が90mAになるまで充電を引き続き行った。

(2) 25℃の環境下で、(1)で充電した電池の側面中央部に2.7mmの太さの丸釘の先端を接触させ、1mm/秒の速度で電池における電極体の積層方向に丸釘を突き刺し、内部短絡による電池電圧降下を検出した直後、丸釘の突き刺しを停止した。

20

(3) 丸釘によって電池が短絡を開始して1分後の電池表面温度を測定した。この測定した温度を釘刺し試験後温度として表1にまとめた。

【0056】

[電池抵抗]

実施例1～8及び比較例1～2の非水電解質二次電池の電池抵抗を以下のようにして測定した。25℃の温度環境下において、非水電解質二次電池を0.3Cの定電流で電池電圧が4.2Vとなるまで充電し、その後定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電し、その後、0.3Cの定電流で放電してSOCを50%とした。次に、0A、0.1A、0.5A、1.0Aの放電電流を10秒間印加したときの電圧値を取得した。各放電電流値に対する10秒後の電圧値を最小二乗法で直線近似したときの傾きの絶対値からDC-IRを算出し、この値を電池抵抗として表1にまとめた。

30

【0057】

40

50

【表 1】

	フィラー粒子	集合体の被覆率 (%)	結着材	電池抵抗 (mΩ)	釘刺し試験後温度 (°C)
実施例 1	ポリリン酸メラミン	30	PVdF	52	490
実施例 2		90	PVdF	52	490
実施例 3		30	アクリル酸ブチル	50	500
実施例 4	ポリリン酸アンモニウム	30	PVdF	49	510
実施例 5	トリポリリン酸ナトリウム	30	PVdF	50	490
実施例 6	ケイ酸ナトリウム Na_2SiO_3	30	PVdF	51	490
実施例 7	ホウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	30	PVdF	50	490
実施例 8	クエン酸カリウム一水和物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30	PVdF	50	490
比較例 1	なし	0	なし	47	630
比較例 2	ポリリン酸メラミン	100	PVdF	250	490

10

【0058】

表 1 に示すように、ポリエチレン製多孔質基材の表面上にドット状にフィラー粒子の集合体が存在する実施例 1 ~ 8 はいずれも、ポリエチレン製多孔質基材の表面上にフィラー粒子がない比較例 1 より、釘刺し試験後の電池温度が低かった。ここで、比較例 2 のように、フィラー粒子の集合体の被覆率を 100% とすると、電池抵抗は、比較例 1 より著しく増加した。しかし、実施例 1 ~ 8 では、比較例 2 より、電池抵抗の上昇が抑えられた。すなわち、実施例 1 ~ 8 は、電池抵抗の上昇を抑えながら、釘刺し試験における電池の発熱を抑制することができた。

20

【0059】

< 実施例 9 ~ 18 >

フィラー用スラリーの調製において、ポリリン酸メラミン粒子を、実施例 9 ではメタリン酸リチウム ($(\text{LiPO}_3)_n$) 粒子に代え、実施例 10 ではリン酸二水素カリウム (KH_2PO_4) 粒子に代え、実施例 11 ではメラミンシアヌレートに代え、実施例 12 ではピロ硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) 粒子に代え、実施例 13 では酸化ホウ素 (B_2O_3) 粒子に代え、実施例 14 ではエチレン - 1, 2 - ビス (ペンタプロモフェニル) 粒子に代え、実施例 15 ではエチレンビステトラプロモフタルイミド粒子に代え、実施例 16 では炭酸カリウム (K_2CO_3) 粒子に代え、実施例 17 では炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 粒子に代え、実施例 18 ではポリリン酸メラミン粒子 80 重量部 / アルミナ粒子 20 重量部を混合した粒子に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にセパレータを作製した。実施例 9 ~ 18 のセパレータ表面を SEM - EDX により観察したところ、いずれも、フィラー粒子の集合体はドット状であることが確認され、また、フィラー粒子の集合体の被覆率は 30% であった。

30

40

【0060】

実施例 9 ~ 18 におけるフィラー粒子の集合体の被覆率を表 2 にまとめた。また、実施例 9 ~ 18 の非水電解質二次電池において、前述の釘刺し試験及び電池抵抗測定を行い、その結果を表 2 にまとめた。

【0061】

50

【表 2】

	フィラー粒子	集合体の被覆率 (%)	結着材	電池抵抗 (mΩ)	釘刺し試験後温度 (°C)
実施例 9	メタリン酸リチウム (LiPO_3) _n	30	PVdF	50	500
実施例 10	リン酸二水素カリウム KH_2PO_4	30	PVdF	51	500
実施例 11	メラミンシアヌレート	30	PVdF	49	490
実施例 12	ピロ硫酸カリウム $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	30	PVdF	50	490
実施例 13	酸化ホウ素 B_2O_3	30	PVdF	50	500
実施例 14	エチレン-1, 2-ビス (ペンタプロモフェニル)	30	PVdF	49	500
実施例 15	エチレンビステトラプロモフタルイミド	30	PVdF	49	500
実施例 16	炭酸カリウム K_2CO_3	30	PVdF	50	490
実施例 17	炭酸ナトリウム Na_2CO_3	30	PVdF	50	500
実施例 18	ポリリン酸メラミン/アルミナ=80重量部/20重量部	30	PVdF	50	500

【0062】

実施例 9 ~ 18 はいずれも、ポリエチレン製多孔質基材の表面上にフィラー粒子がない比較例 1 より、釘刺し試験後の電池温度が低かった。また、電池抵抗は、比較例 1 より上昇するものの、実施例 2 と同程度であった。すなわち、実施例 9 ~ 18 も、電池抵抗の上昇を抑えながら、釘刺し試験における電池の発熱を抑制することができたと言える。

【符号の説明】

【0063】

- 10 非水電解液二次電池
- 11 正極
- 12 負極
- 13 セパレータ
- 14 電極体
- 15 電池ケース
- 16 ケース本体
- 17 封口体
- 18, 19 絶縁板
- 20 正極リード
- 21 負極リード
- 22 張り出し部
- 23 フィルタ
- 24 下弁体
- 25 絶縁部材
- 26 上弁体
- 27 キャップ
- 28 ガスケット
- 60 セパレータ
- 62 多孔質基材

10

20

30

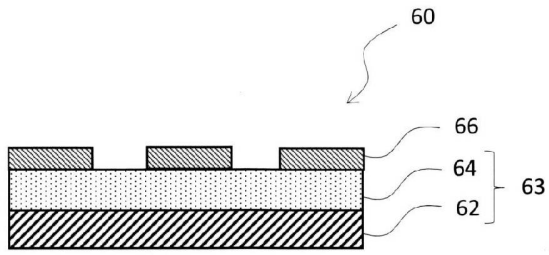
40

50

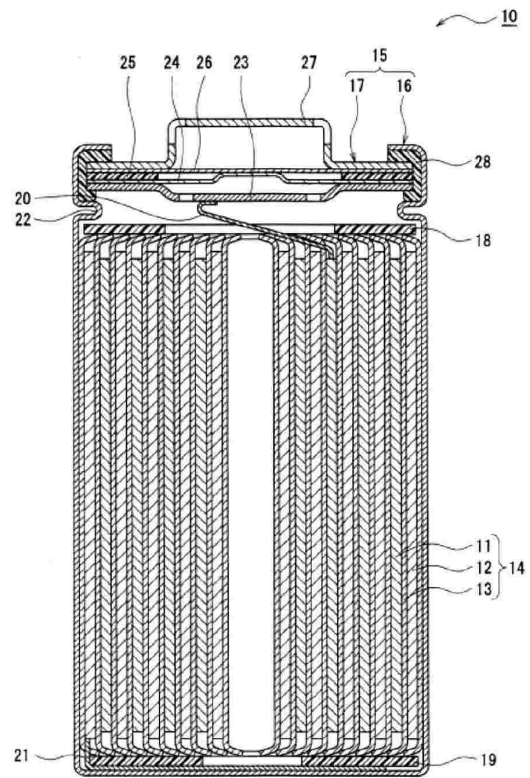
6 4 耐熱層
6 6 集合体

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

<i>H 0 1 M</i>	<i>50/434 (2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/434</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/443 (2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/443</i>	<i>C</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/457 (2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/443</i>	<i>E</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/463 (2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/443</i>	<i>M</i>
		<i>H 0 1 M</i>	<i>50/457</i>	
		<i>H 0 1 M</i>	<i>50/463</i>	<i>B</i>

(56)参考文献

特開 2 0 1 6 - 7 2 1 2 0 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 0 4 9 7 9 5 1 6 (C N , A)
中国特許出願公開第 1 0 7 0 3 9 6 2 4 (C N , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 1 0 7 0 6 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M *5 0 / 4 0 - 5 0 / 4 9 7*