

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7641585号
(P7641585)

(45)発行日 令和7年3月7日(2025.3.7)

(24)登録日 令和7年2月27日(2025.2.27)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 50/431 (2021.01)	H 0 1 M 50/431
H 0 1 M 10/0565(2010.01)	H 0 1 M 10/0565
H 0 1 M 10/058 (2010.01)	H 0 1 M 10/058
H 0 1 M 50/457 (2021.01)	H 0 1 M 50/457
H 0 1 M 50/489 (2021.01)	H 0 1 M 50/489

請求項の数 6 (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-554304(P2021-554304)	(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13日(2020.10.13)	(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/JP2020/038574	(72)発明者 松井 徹 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニック株式会社内
(87)国際公開番号 WO2021/079784	(72)発明者 森田 弘洋 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニック株式会社内
(87)国際公開日 令和3年4月29日(2021.4.29)	(72)発明者 岩井 良樹 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニック株式会社内
審査請求日 令和5年8月2日(2023.8.2)	(72)発明者 原 恒平
(31)優先権主張番号 特願2019-194133(P2019-194133)	
(32)優先日 令和1年10月25日(2019.10.25)	
(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】 リチウム二次電池用セパレータ、及びリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔質領域を有するアルミニウム箔基材を有し、
前記多孔質領域は、前記アルミニウム箔基材の厚み方向全域に形成されている、リチウム二次電池用セパレータ。

【請求項2】

前記多孔質領域内には、Al-Li合金が存在する、請求項1に記載のリチウム二次電池用セパレータ。

【請求項3】

前記アルミニウム箔基材の片面又は両面に、前記多孔質領域を覆うように配置されたAl-Li合金層を有する、請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用セパレータ。

【請求項4】

前記多孔質領域に存在する細孔の平均孔径は、0.00001μm~10μmの範囲である、請求項1~3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用セパレータ。

【請求項5】

正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に設けられる請求項1~4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用セパレータとを備え、前記正極及び前記負極は、前記リチウム二次電池用セパレータと離間している、リチウム二次電池。

【請求項6】

前記正極と前記リチウム二次電池用セパレータとの間及び前記負極と前記リチウム二次

電池用セパレータとの間にゲル電解質層を有する、請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【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】

高出力、高エネルギー密度の二次電池として、正極、負極、及び電解液を備え、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リチウム二次電池が広く利用されている。

10

【0003】

リチウム二次電池用の負極材料としては、例えば、リチウムと合金化することによりリチウムを吸蔵することができるアルミニウムが知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0004】

したがって、アルミニウム箔をリチウム二次電池の負極として使用することは可能であるが、充放電により、アルミニウム箔が大きく膨張収縮するため、アルミニウム箔にシワや破断等の損傷が生じる。その結果、例えば、リチウム二次電池の充放電サイクル特性が低下するという問題がある。

【0005】

また、従来、リチウム二次電池は、正極と負極との間に、リチウムイオン透過性のセパレータを介在させている。

20

【0006】

ところで、リチウムイオンを吸蔵可能な材料を使用するセパレータが提案されている（例えば、特許文献 2 および 3 参照）。特許文献 2 では、アルミニウム箔をセパレータに使用しているが、当該アルミニウム箔は無孔性であるため、リチウムイオン透過性が低い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】米国特許 4 0 0 2 4 9 2 号公報

【文献】特開平 8 - 1 8 0 8 5 3 号公報

30

【文献】特開 2 0 1 0 - 2 1 9 0 1 2 号公報

【発明の概要】

【0008】

本開示の一態様であるアルミニウム箔は、多孔質領域を有するアルミニウム箔基材を有し、前記多孔質領域は、前記アルミニウム箔基材の厚み方向全域に形成されている。

【0009】

本開示のアルミニウム箔によれば、リチウム二次電池の負極として使用した場合に、充放電サイクル特性の低下を抑制することが可能である。また、本開示のアルミニウム箔は、リチウムイオン透過性を有し、リチウム二次電池のセパレータとして使用することが可能である。

40

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】図 1 は、本実施形態に係るアルミニウム箔の一例を示す模式断面図である。

【図 2】図 2 は、本実施形態に係るアルミニウム箔の他の一例を示す模式断面図である。

【図 3】図 3 は、本実施形態に係るアルミニウム箔の他の一例を示す断面 SEM 写真である。

【図 4】図 4 は、本実施形態に係るアルミニウム箔の製造装置の一例を示す図である。

【図 5】図 5 は、本実施形態のリチウム二次電池の一例を示す模式断面図である。

【図 6】図 6 は、本実施形態のリチウム二次電池の一例を示す模式断面図である。

【図 7】図 7 は、本実施形態のアルミニウム箔をセパレータとして用いた場合の電池構造

50

の他の一例を示す模式断面図である。

【図 8】図 8 は、本実施形態のアルミニウム箔をセパレータとして用いた場合の電池構造の他の一例を示す模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に、本開示の一態様であるアルミニウム箔、本開示の一態様であるアルミニウム箔を負極として使用したリチウム二次電池、本開示の一態様であるアルミニウム箔をセパレータとして使用したリチウム二次電池の一例について説明する。以下の実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。また、本明細書において、「数値(1)~数値(2)」との記載は、数値(1)以上、数値(2)以下を意味する。

10

【0012】

<アルミニウム箔>

図 1 は、本実施形態に係るアルミニウム箔の一例を示す模式断面図である。本実施形態に係るアルミニウム箔 100 は、多孔質領域 100 b を有するアルミニウム箔基材 100 a を有する。多孔質領域 100 b は、アルミニウム箔基材 100 a の厚み方向全域に形成されている。多孔質領域 100 b は、厚み方向において、複数の細孔が複雑に連通した連続細孔を有する。なお、多孔質領域 100 b に存在する細孔のすべてが完全に連通している必要はなく、非連通状態の独立した細孔を含んでいてもよい。いずれにしても、多孔質領域 100 b 内に電解液が浸み込み、電解液内のリチウムイオンが多孔質領域 100 b 内を通過する。すなわち、本実施形態に係るアルミニウム箔 100 は、イオン透過性を有し、リチウム二次電池のセパレータとして使用することが可能である。また、アルミニウム箔 100 を、リチウム二次電池の負極として使用すれば、充電時に、アルミニウム箔 100 表面や多孔質領域 100 b 内部でリチウムイオンの吸蔵が起こり、放電時に吸蔵したリチウムイオンが放出される。そして、リチウムイオンの吸蔵放出に伴うアルミニウム箔 100 の膨張収縮は、多孔質領域 100 b により緩和されるため、アルミニウム箔 100 の損傷が抑えられる。その結果、多孔質領域 100 b を有していないアルミニウム箔 100 と比べて、リチウム二次電池の充放電サイクル特性の低下が抑制される。

20

【0013】

アルミニウム箔基材 100 a に形成された多孔質領域 100 b は、例えば、アルミニウム箔基材 100 a の面方向に間隔を空けて複数形成されている。

30

【0014】

多孔質領域 100 b 内には Al-Li 合金が存在していることが好ましい。具体的には、多孔質領域 100 b 内のアルミニウム箔基材 100 a の少なくとも一部が Al-Li 合金となっている。このように、多孔質領域 100 b 内に Al-Li 合金が存在することにより、多孔質領域 100 b のリチウムイオン伝導性が高くなる。したがって、多孔質領域 100 b 内に Al-Li 合金が存在しているアルミニウム箔 100 を負極やセパレータとして用いた場合に、リチウム二次電池の電池特性を向上させることが可能となる。

【0015】

図 2 は、本実施形態に係るアルミニウム箔の他の一例を示す模式断面図であり、図 3 は、本実施形態に係るアルミニウム箔の他の一例を示す断面 SEM 写真である。図 2 及び図 3 に示すように、本実施形態に係るアルミニウム箔 100 は、アルミニウム箔基材 100 a の片面に、多孔質領域 100 b を覆うように配置されている Al-Li 合金層 100 c を有する。このような構造を有するアルミニウム箔 100 では、アルミニウム箔基材 100 a の一方の面から多孔質領域 100 b 内に電解液が侵入し他方の面に到達するが、電解液中の溶媒は Al-Li 合金層 100 c に阻まれるため、結果として、アルミニウム箔 100 を透過することはほとんどない。但し、電解液中のリチウムイオンは、Al-Li 合金層 100 c を透過することができるため、アルミニウム箔 100 はリチウムイオン透過性を有する。図での説明は省略するが、本実施形態に係るアルミニウム箔 100 は、アルミニウム箔基材 100 a の両面に、多孔質領域 100 b を覆うように配置されている Al

40

50

- Li合金層100cを有していてもよい。両面にAl-Li合金層100cを有している場合でも、一方のAl-Li合金層100cを通して多孔質領域100b内にリチウムイオンが入り、他方のAl-Li合金層100cを通して多孔質領域100b内のリチウムイオンが多孔質領域100b外へ移動する。したがって、アルミニウム箔基材100aの片面又は両面に、多孔質領域100bを覆うように配置されているAl-Li合金層100cを有するアルミニウム箔100は、イオン透過性を有し、リチウム二次電池のセパレータとして使用することが可能である。また、アルミニウム箔基材100aの片面又は両面に、多孔質領域100bを覆うように配置されているAl-Li合金層100cを有するアルミニウム箔100を負極として使用することで、多孔質領域100b内をリチウムとの反応領域として効率的に使用できるため、電池特性が向上する場合がある。

10

【0016】

ところで、正極と接触する電解液に正極用電解液を使用し、負極と接触する電解液に負極用電解液を使用した2液系のリチウム電池は、正極用及び負極用にそれぞれ最適な電解液を使用することができるため、リチウム二次電池の高エネルギー密度化、高耐久化、高出力化を図ることが可能となる。このような2液系のリチウム電池において、電解液中の溶媒が通過し易いセパレータを使用すると、正極用電解液中の溶媒がセパレータを通過して負極側に移動して還元分解され、負極用電解液中の溶媒がセパレータを通過して正極側に移動して、酸化分解されてしまうため、電解液を2液とするメリットが得られない。しかし、本実施形態に係るアルミニウム箔の場合、多孔質領域100bが、厚み方向において、複数の細孔が複雑に連通した連続細孔であるため、電解液中の溶媒が通過し難い構造となっている。特に、アルミニウム箔基材100aの片面又は両面に、多孔質領域100bを覆うように配置されているAl-Li合金層100cを有するアルミニウム箔100の場合には、前述したように、電解液中の溶媒はアルミニウム箔100をほとんど透過できない。したがって、本実施形態のアルミニウム箔100は、正極用電解液と負極用電解液とを隔離すること可能であるため、2液系のリチウム二次電池のセパレータとして使用することも可能である。なお、従来の樹脂製のセパレータでは、電解液中の溶媒がセパレータの細孔を通過し易いため、正極用電解液と負極用電解液とを隔離することは困難である。

20

【0017】

アルミニウム箔基材100aの厚みは、セパレータに使用する場合、負極に使用する場合等で、それぞれ適宜設定されるものであるが、例えば、アルミニウム箔100の強度及び柔軟性を確保する等の点で、例えば、 $1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $5\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

30

【0018】

多孔質領域100bを構成する細孔の平均孔径は、セパレータに使用する場合、負極に使用する場合等で、それぞれ適宜設定されるものであるが、例えば、アルミニウム箔100の強度及び柔軟性を確保する等の点で、例えば、 $0.0001\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.001\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

【0019】

Al-Li合金層100cは、アルミニウム箔基材100aの片面全体又は両面全体に形成されていてもよい。

40

【0020】

<アルミニウム箔100の製造方法>

図4は、本実施形態に係るアルミニウム箔の製造装置の一例を示す模式図である。図4に示す製造装置1は、第1室10及び第2室11を有する電解槽13、第1室10及び第2室11に充填される電解液(14, 15)、第1室10内の電解液14に浸漬される対極16、第2室11内の電解液15に浸漬される対極17を有する。第1室10内の対極16、第2室11内の対極17はリチウム金属である。第1室10及び第2室11に充填される電解液(14, 15)は、リチウム塩と有機溶媒とを含む。第1室10及び第2室11に充填される電解液(14, 15)は同じ組成でも異なる組成でもよい。

【0021】

50

本実施形態に係るアルミニウム箔を製造する際には、第1室10と第2室11とが連通しないように、第1室10と第2室11との間にアルミニウム箔基材18を設置して、第1室10及び第2室11に電解液(14, 15)を充填すると共に、各電極を設置する。すなわち、アルミニウム箔基材18の一方の面は、第1室10の電解液14に接触し、アルミニウム箔基材18の一方の面とは反対の面は、第2室11の電解液15に接触している。そして、第1室10の対極16とアルミニウム箔基材18とを電氣的に接続して、アルミニウム箔基材18の一方の面に還元電流を流し、第2室11の対極17とアルミニウム箔基材18とを電氣的に接続して、アルミニウム箔基材18の一方の面とは反対の面に酸化電流を流す。これにより、アルミニウム箔基材18の一方の面では、還元電流により、Al-Li合金が形成され、アルミニウム箔基材18の一方の面とは反対の面では、酸化電流によりアルミニウムが溶出する。この処理を所定時間継続することで、アルミニウム箔基材18の厚み方向全域に多孔質領域が形成され、また、多孔質領域内にAl-Li合金が形成され、さらに、アルミニウム箔基材18の一方の面に、多孔質領域を覆うように配置されたAl-Li層が形成される。また、アルミニウム箔基材18の一方の面に還元電流を流してAl-Li合金を形成した後、アルミニウム箔基材18の一方の面とは反対の面に還元電流を流してAl-Li合金を形成することにより、アルミニウム箔基材18の両面にAl-Li合金層が形成されたアルミニウム箔が得られる。なお、アルミニウム箔基材18の一方の面に酸化電流を流すだけでも、アルミニウム箔基材18の厚み方向全域に多孔質領域が形成されたアルミニウム箔が得られる。ここで、多孔質領域の厚み方向における均一性という観点からは、アルミニウム箔基材18の両面から同時に酸化電流を流すことが好ましい。

10

20

【0022】

アルミニウム箔基材18の一方の面に対する還元電流密度は、例えば、 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 100 \text{mA}/\text{cm}^2$ の範囲である。アルミニウム箔基材18の一方の面とは反対の面に対する酸化電流密度は、例えば、 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 1000 \text{mA}/\text{cm}^2$ の範囲である。また、還元電流及び酸化電流の通電時間(処理時間)は、例えば、1ミリ秒 \sim 1000時間の範囲である。

【0023】

第1室10及び第2室11に充填される電解液(14, 15)に含まれるリチウム塩は、リチウム二次電池の電解液に使用される公知のリチウム塩等を使用することができ、例えば、LiPF₆等が挙げられる。第1室10及び第2室11に充填される電解液(14, 15)に含まれる有機溶媒は、リチウム二次電池の電解液に使用される公知の有機溶媒等を使用することができ、例えば、プロピレンカーボネート(PC)等の環状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル等の鎖状カルボン酸エステル等が挙げられる。

30

【0024】

<本実施形態のアルミニウム箔を負極としたリチウム二次電池>

図5は、本実施形態のリチウム二次電池の一例を示す模式断面図である。図5に示すリチウム二次電池20は、カップ形状の電池ケース21と、正極22、負極23、正極22及び負極23の間に設けられるセパレータ24を有する電極体と、絶縁材により形成されたガスケット25と、電池ケース21の開口部に配設されガスケット25を介して電池ケース21を密封する封口板26と、を備えている。図5に示すリチウム二次電池20は、正極22と負極23との空間に電解液27が満たされている。図5に示すリチウム二次電池20は所謂コイン型やボタン型と言われるものであるが、本実施形態のリチウム二次電池の形態は特に限定されるものでなく、例えば、円筒型、偏平型、角型、ラミネート型等でもよい。また、正極22、負極23及びセパレータ24を含んで構成される電極体は、例えば、正極及び負極がセパレータを介して巻回されてなる巻回型の電極体、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等でもよい。

40

【0025】

正極22は、例えば、正極集電体と、正極集電体上に形成された正極合材層とを備える

50

。正極集電体としては、アルミニウム等の正極の電位範囲で安定な金属の箔、及び、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。正極集電体の厚さは、集電性、機械的強度等の観点から、例えば3 μm以上50 μm以下が好ましい。

【0026】

正極合材層は、正極活物質を含む。また、正極合材層は、結着材、導電材等を含んでいてもよい。

【0027】

正極活物質としては、例えば、リチウム(Li)、並びに、コバルト(Co)、マンガン(Mn)及びニッケル(Ni)等の遷移金属元素を含有するリチウム遷移金属酸化物が挙げられる。正極活物質としては、そのほか、遷移金属硫化物、金属酸化物、リン酸鉄リチウム(LiFePO₄)やピロリン酸鉄リチウム(Li₂FeP₂O₇)などの1種類以上の遷移金属を含むリチウム含有ポリアニオン系化合物、硫黄系化合物(Li₂S)、酸素や酸化リチウムなどの酸素含有金属塩等が挙げられる。正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましく、遷移金属元素としてCo、Mn及びNiの少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0028】

リチウム遷移金属酸化物は、Co、Mn及びNi以外の他の添加元素を含んでいてもよく、例えば、アルミニウム(Al)、ジルコニウム(Zr)、ホウ素(B)、マグネシウム(Mg)、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、チタン(Ti)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)、鉛(Pb)、錫(Sn)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)及びケイ素(Si)等を含んでいてもよい。

【0029】

リチウム遷移金属酸化物の具体例としては、例えばLi_xCoO₂、Li_xNiO₂、Li_xMnO₂、Li_xCo_yNi_{1-y}O₂、Li_xCo_yM_{1-y}O_z、Li_xNi_{1-y}M_yO_z、Li_xMn₂O₄、Li_xMn_{2-y}M_yO₄、LiMPO₄、Li₂MPO₄F(各化学式において、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb及びBのうち少なくとも1種であり、0 < x ≤ 1.2、0 < y ≤ 0.9、2.0 ≤ z ≤ 2.3である)が挙げられる。リチウム遷移金属酸化物は、1種を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。高容量化の観点からは、リチウム遷移金属酸化物がリチウム以外の遷移金属の総量に対して80モル%以上のNiを含有することが好ましい。また、結晶構造の安定性の観点からは、リチウム遷移金属酸化物が、Li_aNi_bCo_cAl_dO₂(0 < a ≤ 1.2、0.8 ≤ b < 1、0 < c < 0.2、0 < d ≤ 0.1、b + c + d = 1)であることがより好ましい。

【0030】

導電材としては、正極合材層の電気伝導性を高める公知の導電材が使用でき、例えば、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、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、グラフェン等の炭素材料が挙げられる。結着材としては、正極活物質や導電材の良好な接触状態を維持し、また、正極集電体表面に対する正極活物質等の結着性を高める公知の結着材が使用でき、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン、カルボキシメチルセルロース(CMC)またはその塩、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルピロリドン(PVP)等が挙げられる。

【0031】

正極22は、例えば正極活物質、結着材、導電材等を含む正極合材スラリーを正極集電体上に塗布し、塗膜を乾燥、圧延して、正極合材層を正極集電体上に形成することにより製造できる。

10

20

30

40

50

【0032】

負極23は、本実施形態のアルミニウム箔が用いられる。すなわち、負極23は、厚み方向全域に形成される多孔質領域を有するアルミニウム箔基材を有するアルミニウム箔が用いられる。前述したように、アルミニウム箔基材に形成された多孔質領域により、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う膨張収縮が緩和されるため、負極23（アルミニウム箔）の損傷が抑えられる。その結果、リチウム二次電池20の充放電サイクル特性の低下が抑制される。

【0033】

また、多孔質領域内にはAl-Li合金が存在していることが好ましい。これにより、多孔質領域のリチウムイオン伝導性が高くなるため、リチウム二次電池20の電池特性が向上する場合がある。具体的には、リチウム二次電池の初期容量が向上する場合がある。

10

【0034】

また、アルミニウム箔基材の片面又は両面には、Al-Li合金層が多孔質領域を覆うように配置されていることが好ましい。これにより、多孔質領域内をリチウムとの反応領域として効率的に使用できるため、電池特性が向上する場合がある。具体的には、リチウム二次電池の初期容量が向上する場合がある。アルミニウム箔基材の片面にAl-Li合金層を配置したアルミニウム箔を負極として用い、 Li_xCoO_2 などのリチウム遷移金属酸化物を正極活物質として使用する場合には、Al-Li合金層を配置していないアルミニウム箔基材の面が、セパレータ24を介して正極22と対向するように、負極（アルミニウム箔）を配置することが好ましい。これにより、リチウムイオンが多孔質領域内に移動し易くなり、電池特性が向上する場合がある。

20

【0035】

アルミニウム箔基材の厚みは、アルミニウム箔の強度及び柔軟性を確保しながら、電池特性を向上させる等の点で、例えば、 $10\mu m \sim 200\mu m$ の範囲が好ましく、 $50\mu m \sim 150\mu m$ の範囲がより好ましい。

【0036】

多孔質領域を構成する細孔の平均孔径は、アルミニウム箔の強度及び柔軟性を確保しながら、電池特性を向上させる等の点で、例えば、 $0.1\mu m \sim 10\mu m$ の範囲が好ましく、 $0.5\mu m \sim 5\mu m$ の範囲がより好ましい。

【0037】

セパレータ24は、例えば、リチウムイオンを透過する多孔性シート等が用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。多孔性シートの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、セルロース等が挙げられる。多孔性シートは、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層体であってもよく、多孔性シートの表面にアミド系樹脂、セラミック等の材料が塗布されたものを用いてもよい。なお、セパレータ24は、後述するように、本実施形態のアルミニウム箔が用いられてもよい。

30

【0038】

電解液は、溶媒と、溶媒に溶解した電解質塩とを含む。なお、電解液の代わりに、ゲル状ポリマー等のゲル電解質等を用いてもよい。

40

【0039】

溶媒は、例えば、カーボネート類、エステル類、エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。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。

【0040】

上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、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（DEC）、メチル

50

プロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0041】

上記エーテル類の例としては、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、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサソ、1,4-ジオキサソ、1,3,5-トリオキサソ、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、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、*o*-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1,1-ジメトキシメタン、1,1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

【0042】

上記ハロゲン置換体としては、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル（FMP）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステル等を用いることが好ましい。

【0043】

電解質塩は、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_6 \cdot x(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は1又は2)、クロロボランリチウム、ホウ酸塩類、イミド塩類等が挙げられる。ホウ酸塩類としては、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、ビス(1,2-ベンゼンジオレート(2-)- O , O')ホウ酸リチウム、ビス(2,3-ナフタレンジオレート(2-)- O , O')ホウ酸リチウム、ビス(2,2'-ピフェニルジオレート(2-)- O , O')ホウ酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸- O , O')ホウ酸リチウム等が挙げられる。イミド塩類としては、例えば、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)、リチウムビス(パーフルオロエタンスルホニル)イミド(LiBETI)、リチウム(パーフルオロエタンスルホニル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)、リチウム(フルオロスルホニル)(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiFTI)等が挙げられる。これらの中では、電池特性の点で、 LiPF_6 、 LiTFSI 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 が好ましい。電解質塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。電解質塩の濃度は、例えば、 $0.5 \sim 3 \text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $0.8 \sim 1.8 \text{ mol/L}$ であることがより好ましい。

【0044】

<本実施形態のアルミニウム箔をセパレータとしたリチウム二次電池>

図6は、本実施形態のリチウム二次電池の一例を示す模式断面図である。図6に示すリチウム二次電池30は、正極32、負極33、正極32及び負極33それぞれに対して間隔を空けて配置されるセパレータ34、正極用電解液36、負極用電解液38、收容容器40を備える。

【0045】

図6に示すリチウム二次電池30では、收容容器40内がセパレータ34により正極室

10

20

30

40

50

4 2 と負極室 4 4 とに分離され、正極室 4 2 には、正極 3 2 及び正極用電解液 3 6 が収容され、負極室 4 4 には、負極 3 3 及び負極用電解液 3 8 が収容されている。

【0046】

正極 3 2 は、例えば、正極集電体と、正極集電体上に形成された正極合材層とを備える。正極集電体としては、アルミニウム等の正極 3 2 の電位範囲で安定な金属の箔、及び、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。正極集電体の厚さは、集電性、機械的強度等の観点から、例えば 3 μm 以上 50 μm 以下が好ましい。

【0047】

正極合材層は、正極活物質を含む。また、正極合材層は、結着材、導電材等を含んでいてもよい。

【0048】

正極活物質としては、例えば、リチウム (Li)、並びに、コバルト (Co)、マンガン (Mn) 及びニッケル (Ni) 等の遷移金属元素を含有するリチウム遷移金属酸化物が挙げられる。正極活物質としては、そのほか、遷移金属硫化物、金属酸化物、リン酸鉄リチウム (LiFePO₄) やピロリン酸鉄リチウム (Li₂FeP₂O₇) などの 1 種類以上の遷移金属を含むリチウム含有ポリアニオン系化合物、硫黄系化合物 (Li₂S)、酸素や酸化リチウムなどの酸素含有金属塩等が挙げられる。正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましく、遷移金属元素として Co、Mn 及び Ni の少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

【0049】

リチウム遷移金属酸化物は、Co、Mn 及び Ni 以外の他の添加元素を含んでいてもよく、例えば、アルミニウム (Al)、ジルコニウム (Zr)、ホウ素 (B)、マグネシウム (Mg)、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、チタン (Ti)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、クロム (Cr)、鉛 (Pb)、錫 (Sn)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、バリウム (Ba)、ストロンチウム (Sr)、カルシウム (Ca)、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb) 及びケイ素 (Si) 等を含んでいてもよい。

【0050】

リチウム遷移金属酸化物の具体例としては、例えば Li_xCoO₂、Li_xNiO₂、Li_xMnO₂、Li_xCo_yNi_{1-y}O₂、Li_xCo_yM_{1-y}O_z、Li_xNi_{1-y}M_yO_z、Li_xMn₂O₄、Li_xMn_{2-y}M_yO₄、LiMPO₄、Li₂MPO₄F (各化学式において、M は、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb 及び B のうち少なくとも 1 種であり、0 < x ≤ 1.2、0 < y ≤ 0.9、2.0 ≤ z ≤ 2.3 である) が挙げられる。リチウム遷移金属酸化物は、1 種を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。高容量化の観点からは、リチウム遷移金属酸化物がリチウム以外の遷移金属の総量に対して 80 モル% 以上の Ni を含有することが好ましい。また、結晶構造の安定性の観点からは、リチウム遷移金属酸化物が、Li_aNi_bCo_cAl_dO₂ (0 < a ≤ 1.2、0.8 ≤ b < 1、0 < c < 0.2、0 < d ≤ 0.1、b + c + d = 1) であることがより好ましい。

【0051】

導電材としては、正極合材層の電気伝導性を高める公知の導電材が使用でき、例えば、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、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、グラフェン等の炭素材料が挙げられる。結着材としては、正極活物質や導電材の良好な接触状態を維持し、また、正極集電体表面に対する正極活物質等の結着性を高める公知の結着材が使用でき、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン、カルボキシメチルセルロース (CMC) またはその塩、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニルピロリドン (PVP) 等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

正極 3 2 は、例えば正極活物質、結着材、導電材等を含む正極合材スラリーを正極集電体上に塗布し、塗膜を乾燥、圧延して、正極合材層を正極集電体上に形成することにより製造できる。

【 0 0 5 3 】

負極 3 3 は、例えば、負極集電体と、負極集電体上に形成された負極合材層とを備える。負極集電体としては、銅等の負極 3 3 の電位範囲で安定な金属の箔、及び、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。負極集電体の厚さは、集電性、機械的強度等の観点から、例えば 3 μ m 以上 5 0 μ m 以下が好ましい。

【 0 0 5 4 】

負極合材層は、負極活物質を含む。また、負極合材層は、結着材、導電材等を含んでいてもよい。導電材や結着材は、正極 3 2 側と同様のものを使用できる。

【 0 0 5 5 】

負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、ソフトカーボンやハードカーボン等の非晶質炭素等の炭素質材料が挙げられる。負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出できる物質であればよく、炭素質材料以外では、例えば、シリコン、チタン、ゲルマニウム、錫、鉛、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、インジウム等の元素、合金、又は酸化物等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

負極 3 3 は、例えば負極活物質、結着材等を含む負極合材スラリーを負極集電体上に塗布し、塗膜を乾燥、圧延して、負極合材層を負極集電体上に形成することにより製造できる。また、リチウム金属箔を負極集電体状に貼り合わせても製造できる。

【 0 0 5 7 】

セパレータ 3 4 は、本実施形態のアルミニウム箔が用いられる。すなわち、セパレータ 3 4 は、厚み方向全域に形成される多孔質領域を有するアルミニウム箔基材を有するアルミニウム箔が用いられる。前述したように、リチウムイオンは、アルミニウム箔基材に形成された多孔質領域を通過する。したがって、充放電の際には、セパレータ 3 4 であるアルミニウム箔を介して正極 3 2 と負極 3 3 との間でリチウムイオンを移動させることができる。

【 0 0 5 8 】

また、アルミニウム箔基材に形成された多孔質領域は、厚み方向において、複数の細孔が複雑に連通した連続細孔となっているため、正極用電解液 3 6 がセパレータ 3 4 (アルミニウム箔) を介して負極室 4 4 側に移動したり、負極用電解液 3 8 がセパレータ 3 4 (アルミニウム箔) を介して正極室 4 2 側に移動したりすることを抑えられる。

【 0 0 5 9 】

また、多孔質領域内には A l - L i 合金が存在していることが好ましい。これにより、多孔質領域のリチウムイオン伝導性が高くなるため、リチウム二次電池 3 0 の電池特性が向上する場合がある。具体的には、リチウム二次電池 3 0 の初期容量が向上する場合がある。

【 0 0 6 0 】

また、アルミニウム箔基材の片面又は両面には、A l - L i 合金層が多孔質領域を覆うように配置されていることが好ましい。例えば、アルミニウム箔基材の片面に A l - L i 合金層が形成されている場合には、A l - L i 合金層が形成されていないアルミニウム箔基材の一方の面から多孔質領域内に電解液が侵入し、A l - L i 合金層が形成されている他方の面に到達したとしても、電解液中の溶媒は A l - L i 合金層に阻まれるため、結果として、セパレータ 3 4 (アルミニウム箔) をほとんど透過できない。また、アルミニウム箔基材の両面に A l - L i 合金層が形成されている場合には、多孔質領域内に電解液中の溶媒がほとんど侵入できない。したがって、アルミニウム箔基材の片面又は両面に、多孔質領域を覆うように配置した A l - L i 合金層を形成したアルミニウム箔をセパレータ 3 4 として用いることで、正極用電解液 3 6 がセパレータ 3 4 を介して負極室 4 4 側に移

10

20

30

40

50

動したり、負極用電解液 3 8 がセパレータ 3 4 を介して正極室 4 2 側に移動したりすることをより効果的に抑えることが可能となる。

【 0 0 6 1 】

このように、セパレータ 3 4 を介した負極用電解液 3 8 及び正極用電解液 3 6 の移動を抑えることで、負極室 4 4 側での電解液の還元分解や正極室 4 2 側での電解液の酸化分解が抑制されるため、充放電に伴う副反応の発生が抑制される。これにより、リチウム二次電池 3 0 の高エネルギー密度化、高耐久化、高出力化を図ることができる。なお、従来の樹脂製セパレータは、電解液との馴染みがよく、また複雑に連通した連続細孔を形成することが困難であること等から、電解液の移動を十分に抑えることができないため、電解液を 2 液とするメリットは得られない。

10

【 0 0 6 2 】

アルミニウム箔基材の厚みは、例えば、アルミニウム箔の強度及び柔軟性を確保しながら、リチウムイオン透過性を確保したり電解液中の溶媒の移動を抑制したりする点で、例えば、 $1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $5\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

【 0 0 6 3 】

多孔質領域を構成する細孔の平均孔径は、例えば、アルミニウム箔の強度及び柔軟性を確保しながら、リチウムイオン透過性を確保したり電解液中の溶媒の移動を抑制したりする等の点で、例えば、 $0.0001\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.001\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

【 0 0 6 4 】

本実施形態のアルミニウム箔をセパレータ 3 4 として使用する場合には、セパレータ 3 4 を介して正極 3 2 及び負極 3 3 が電氣的に導通しないように、正極 3 2 及び負極 3 3 は、セパレータ 3 4 と離間させる必要がある。

20

【 0 0 6 5 】

本実施形態における正極用電解液 3 6 及び負極用電解液 3 8 は、同じ組成であってもよいが、高エネルギー密度化、高耐久化、高出力化を図ることが可能となる点で、それぞれ最適な電解液組成とすることが好ましい。以下に、正極用電解液 3 6 及び負極用電解液 3 8 として好適な組成について例示する。

【 0 0 6 6 】

正極用電解液 3 6 に用いられる溶媒は、例えば、酸化電位 (対 Li / Li^+) が、負極用電解液 3 8 に用いられる溶媒の酸化電位 (対 Li / Li^+) よりも高いことが好ましく、例えば、 $0.5\ \text{V} \sim 2.0\ \text{V}$ 程度高いことが好ましい。さらに、正極用電解液 3 6 に用いられる溶媒は、酸化電位 (対 Li / Li^+) が、正極活物質の満充電電位 (対 Li / Li^+) より高いことがより好ましく、例えば、正極活物質の満充電電位 (対 Li / Li^+) より $0.2\ \text{V}$ 以上高いことがより好ましい。これにより、正極 3 2 での正極用電解液 3 6 の酸化分解がより高度に抑制される。

30

【 0 0 6 7 】

正極用電解液 3 6 に用いられる溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、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 (DEC)、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン (GBL)、 γ -バレロラクトン (GVL) 等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル (MP)、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステル、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 等のフッ素化環状炭酸エステル、トリフルオロジメチルカーボネート (TFDMC) 等のフッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル (FMP) 等のフッ素化鎖状カルボン酸エステル等が好ましい。

40

【 0 0 6 8 】

負極用電解液 3 8 に用いられる溶媒は、例えば、負極 3 3 での還元分解が起こり難い溶媒が好ましい。例えば、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、テ

50

トラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、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、o-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1,1-ジメトキシメタン、1,1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等の鎖状エーテル類等が好ましい。

10

【0069】

正極用電解液36及び負極用電解液38に用いられる電解質塩は、一般的にリチウム二次電池に用いられるリチウム塩であれば、同じでも異なるものでも良い。例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は1又は2)、クロロボランリチウム、ホウ酸塩類、イミド塩類等が挙げられる。ホウ酸塩類としては、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、ビス(1,2-ベンゼンジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(2,3-ナフタレンジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(2,2'-ピフェニルジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O,O')ホウ酸リチウム等が挙げられる。イミド塩類としては、例えば、リチウムビス(トリフルオロメタンズルホニル)イミド(LiTFSI)、リチウムビス(パーフルオロエタンズルホニル)イミド(LiBETI)、リチウム(パーフルオロエタンズルホニル)(トリフルオロメタンズルホニル)イミド、リチウムビス(フルオロズルホニル)イミド(LiFSI)、リチウム(フルオロズルホニル)(トリフルオロメタンズルホニル)イミド(LiFTI)等が挙げられる。電解質塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

20

30

【0070】

正極用電解液36中の電解質塩の濃度は、例えば、 $0.5\text{ mol/L} \sim 3.0\text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $0.8\text{ mol/L} \sim 1.8\text{ mol/L}$ であることがより好ましい。負極用電解液38中の電解質塩の濃度は、例えば、 $0.5\text{ mol/L} \sim 3.0\text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $0.8\text{ mol/L} \sim 1.8\text{ mol/L}$ であることがより好ましい。

【0071】

以下に、本実施形態のアルミニウム箔をセパレータとして用いた場合の電池構造の変形例を示す。

40

【0072】

図7は、本実施形態のアルミニウム箔をセパレータとして用いた場合の電池構造の他の一例を示す模式断面図である。本実施形態のリチウム二次電池は、前述の正極用電解液及び負極用電解液に代えて、図7に示すように、正極32と本実施形態のアルミニウム箔であるセパレータ34との間に正極用ゲル電解質層46を配置し、負極33と本実施形態のアルミニウム箔であるセパレータ34との間に負極用ゲル電解質層48を配置した電池構造を採用してもよい。正極用ゲル電解質層46及び負極用ゲル電解質層48の厚みは、例えば $5\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

【0073】

正極用ゲル電解質層46は、例えば、前述の正極用電解液に、ポリマー前駆体、重合開

50

始剤等を加えた前駆体溶液を、正極合材層に塗布した後、適当な条件で、重合反応を進行させてゲル化させることで形成できる。負極用ゲル電解質層 48 も同様にして形成できる。

【0074】

ゲル化する際の重合温度は適宜選択すればよく、例えば、80～140 程度とすることができる。重合時間についても、適宜選択すればよく、例えば、5分～3時間程度とすることができる。なお、ここでいう「重合反応」は、上記前駆体溶液のゲル化（硬化）に寄与し得るものであればよく、例えば架橋反応、縮合反応等である。

【0075】

ポリマー前駆体としては、多官能性ポリマー前駆体又は単官能性ポリマー前駆体のいずれでもよいが、2個または3個以上の重合性（架橋性）官能基を有するポリマー前駆体（多官能性ポリマー前駆体）が好ましい。具体的には、エチレンオキサイド（EO）、プロピレンオキサイド（PO）、アクリロニトリル（AN）、フッ化ビニリデン（VDF）等が挙げられる。典型的には、熱重合性（熱架橋性）の官能基を有するポリマー前駆体を使用される。

10

【0076】

重合開始剤は、使用するポリマー前駆体の種類に応じて適宜選択して用いることができる。典型的には熱重合開始剤が使用される。熱重合開始剤としては、アゾ系、過酸化物系等の従来公知の各種開始剤を用いることができる。好ましい重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、過酸化ベンゾイル（BPO）等が例示される。

【0077】

図8は、本実施形態のアルミニウム箔をセパレータとして用いた場合の電池構造の他の一例を示す模式断面図である。本実施形態のリチウム二次電池は、図8に示すように、正極32と本実施形態のアルミニウム箔であるセパレータ34との間及び負極33と本実施形態のアルミニウム箔であるセパレータ34との間に、多孔性シート50を配置してもよい。多孔性シート50は、電気絶縁性が高く、リチウムイオンを透過する機能を有するものであることが望ましい。多孔性シート50の具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。多孔性シート50の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、セルロース等が挙げられる。多孔性シート50は、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層体であ

20

30

【0078】

正極32と本実施形態のアルミニウム箔であるセパレータ34との間に配置される多孔性シート50には、前述の正極用電解液が含浸されていてもよい。また、負極33と本実施形態のアルミニウム箔であるセパレータ34との間に配置される多孔性シート50には、前述の負極用電解液が含浸されていてもよい。

【0079】

また、正極32を構成する正極合材層は、正極活物質、結着材、導電材、前述の正極用電解液を含む粘土状の湿潤膜であることが好ましい。正極合材層は、正極活物質、結着材、導電材、正極電解液等を含む正極合材スラリーを正極集電体上に塗布することにより得られる。負極33を構成する負極合材層も同様に、負極活物質、結着材、負極用電解液を含む粘土状の湿潤膜であることが好ましい。負極合材層は、負極活物質、結着材、負極電解液等を含む負極合材スラリーを負極集電体上に塗布することにより得られる。

40

【0080】

<実施例>

以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0081】

[アルミニウム箔の製造]

50

図 4 に示す製造装置を用いて、以下の条件で、厚さ $12 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔基材の両面に酸化電流を流した。

【 0 0 8 2 】

電解液： $\text{LiTFSI} / \text{PC} = 1 / 10$ (モル比)

酸化電流密度： $10 \mu\text{A} / \text{cm}^2$

処理時間： 1 時間

処理後のアルミニウム箔基材の断面を SEM で確認したところ、アルミニウム箔基材の厚み方向全域に多孔質領域が形成されていることが確認された。これをアルミニウム箔 A とした。

【 0 0 8 3 】

図 4 に示す製造装置を用いて、以下の条件で、アルミニウム箔基材の一方の面に還元電流を流し、一方の面と反対の他方の面に酸化電流を流した。

【 0 0 8 4 】

電解液： $\text{LiTFSI} / \text{PC} = 1 / 10$ (モル比)

還元電流密度： $10 \mu\text{A} / \text{cm}^2$

酸化電流密度： $10 \mu\text{A} / \text{cm}^2$

処理時間： 332 時間

処理後のアルミニウム箔基材の断面を SEM で確認したところ、アルミニウム箔基材の厚み方向全域に多孔質領域が形成されていることが確認された。また、アルミニウム箔基材の他方の面には多孔質領域を覆うように配置されている被覆層が確認された。この被覆層と多孔質領域内の成分をオージェ電子分光法などで確認したところ、被覆層は Al-Li 合金から形成され、多孔質領域内には Al-Li 合金が含まれていることが確認された。これをアルミニウム箔 B とした。

【 0 0 8 5 】

< 実施例 1 >

[負極]

上記アルミニウム箔 A を所定の電極サイズに切断して、これを負極として用いた。

【 0 0 8 6 】

[正極]

正極活物質としての LiCoO_2 と、導電材としてのカーボンブラックと、結着剤としての PVdF とを、 NMP 中で $94 : 3 : 3$ の質量比で混合して、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、 Al 箔からなる正極集電体上に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延した。そして、所定の電極サイズに切断して、正極を得た。

【 0 0 8 7 】

[電解液]

LiPF_6 と PC を、 $\text{LiPF}_6 / \text{PC} = 1 / 10$ のモル比で混合した溶液を、電解液とした。

【 0 0 8 8 】

[試験セル]

上記正極と、上記負極とを、ポリプロピレン製セパレータ (セルガード社製、3401) を介して互に対向するように配置した電極体及び上記電解液を、カップ形状の電池ケースに収容し、電池ケースの開口部に配設されガasket を介して電池ケースを封口板により密封することにより、試験セルを作製した。

【 0 0 8 9 】

< 実施例 2 >

上記アルミニウム箔 B を所定のサイズに切断して、これを負極として用いたこと以外は、実施例 1 と同様に試験セルを作製した。

【 0 0 9 0 】

< 比較例 1 >

多孔質領域を形成していないアルミニウム箔基材を負極として用いたこと以外は、実施例 1 と同様に試験セルを作製した。

【0091】

[充放電試験]

実施例 1、2 及び比較例 1 の試験セルを、25 の環境下、0.01 C の定電流で、電池電圧が 4.3 V になるまで充電した。次に、0.01 C の定電流で、電池電圧が 2.5 V になるまで放電した。この充放電サイクルを 20 サイクル行った。

【0092】

20 サイクル目の充放電効率（（放電容量 / 充電容量）× 100）は、実施例 1 が 93.1% であり、実施例 2 が 93.3% であり、比較例 1 が 92.4% であった。これらの結果から、アルミニウム箔基材の厚み方向全域に多孔質領域を形成したアルミニウム箔を負極として用いた実施例 1 及び 2 は、多孔質領域を形成していないアルミニウム箔を負極として用いた比較例 1 と比較して、充放電サイクル特性の低下を抑制することができる。

10

【0093】

また、初回の充放電効率は、実施例 1 が 74.7% であり、実施例 2 が 74.8% であり、比較例 1 が 74.4% であった。これらの結果から、実施例 2 のように、多孔質領域内に Al-Li 合金が存在し、アルミニウム箔基材の片面に、多孔質領域を覆うように配置した Al-Li 合金層を有するアルミニウム箔を負極として用いることにより、初回の充放電効率を向上させることができる。

【0094】

< 実施例 3 >

図 4 で示した製造装置の両室に LiTFSI / PC = 1 / 10（モル比）の電解液を充填し、厚さ 12 μm のアルミニウム箔の両面に 1 mA / cm² の酸化電流を 1 秒間流すことで、厚み方向全域に多孔質領域が存在するアルミニウム箔 C を得た。

20

【0095】

図 6 に示すように、収容容器内がセパレータにより正極室と負極室とに分離され、正極室には、正極（作用極）及び正極用電解液が収容され、負極室には、負極（対極）及び負極用電解液が収容された試験セルを作製した。セパレータには、上記のアルミニウム箔 C を使用した。また、正極には白金網電極、負極にはリチウム金属電極を使用した。また、正極用電解液には、プロピレンカーボネート（PC）の溶媒、10 モルに対して、LiTFSI を 1 モルとなるように溶解した電解液を使用し、負極用電解液には、ジエチレングリコールジメチルエーテル（diglyme）の溶媒、10 モルに対して、LiTFSI を 1 モルとなるように溶解した電解液を使用した。

30

【0096】

< 実施例 4 >

図 4 で示した製造装置の両室に LiTFSI / PC = 1 / 10（モル比）の電解液を充填し、厚さ 12 μm のアルミニウム箔の片面に 1 mA / cm² の還元電流、もう一方の面に 1 mA / cm² の酸化電流を 10 時間流すことで、厚み方向全域に多孔質領域が存在し、また、Al-Li 合金層が存在するアルミニウム箔 D を得た。上記のアルミニウム箔 D をセパレータとして用いたこと以外は、実施例 3 と同様に試験セルを作製した。

40

【0097】

< 比較例 2 >

ポリプロピレン製セパレータ（セルガード社製、3401）を用いたこと以外は、実施例 3 と同様に試験セルを作製した。

【0098】

実施例 3、4 及び比較例 2 の試験セルにおいて、正極（作用極）と負極（対極）との間に、4.3 V の電圧を 50 時間印加して、正極と負極との間に流れる電流値を測定した。その結果、実施例 3、4 の試験セルにおいては、電流値が 0.1 μA 以下で推移したが、比較例 2 の試験セルにおいては、電流値が 0.6 μA 程度で推移していた。

【0099】

50

また、実施例 3、4 及び比較例 2 の試験セルにおいて、正極（作用極）と負極（対極）との間に、4.5 V の電圧を 50 時間印加して、2 極間の電流値を測定した。その結果、実施例 3 の試験セルにおいては、電流値が 0.2 μ A、実施例 4 の試験セルにおいては、電流値が 0.18 μ A 以下で推移したが、比較例 2 の試験セルにおいては、電流値が 1 μ A 程度で推移していた。

【0100】

また、実施例 3、4 及び比較例 2 の試験セルにおいて、正極（作用極）と負極（対極）との間に、4.7 V の電圧を 100 時間印加して、2 極間の電流値を測定した。その結果、実施例 3 の試験セルにおいては、電流値が 0.25 μ A、実施例 4 の試験セルにおいては、電流値が 0.2 μ A 以下で推移したが、比較例 2 の試験セルにおいては、電流値が 6 μ A 程度で推移していた。

10

【0101】

このように、アルミニウム箔基材の厚み方向全域に多孔質領域を形成したアルミニウム箔をセパレータとして用いた実施例 3 及び 4 は、高電圧印加時でも 2 極間の電流値は非常に低い値で推移していた。この結果から、実施例 3 及び 4 では、負極室内の負極用電解液中の溶媒がセパレータを通して正極室に移動することが抑制され、正極室内の電解液の酸化分解がほとんど行われなかったと言える。これにより、リチウム二次電池の高エネルギー密度化、高耐久化、高出力化を図ることが可能となる。一方、ポリプロピレン製セパレータを用いた比較例 2 は、実施例 3 及び 4 と比較して、高電圧印加時において、2 極間の電流値が高い値で推移していた。この結果から、比較例 2 では、負極室内の負極用電解液中の溶媒がセパレータを通して正極室に移動することが抑制できず、実施例 3 及び 4 より、正極室内の電解液の酸化分解が行われていたと言える。

20

【0102】

なお、実施例 3 及び 4 は、白金網を $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を正極活物質とする電極（正極）に差し替え、また、正極用電解液を $\text{LiPF}_6/\text{PC} = 1/10$ （モル比）溶液に置き換えたところ、正極と負極との間でのリチウムイオンの移動に伴う充放電反応（電圧範囲：2.5 ~ 4.7 V）が確認された。すなわち、実施例 3 及び 4 で使用したアルミニウム箔は、リチウムイオン透過性を有し、セパレータとして使用することができる。

【符号の説明】

30

【0103】

- 1 製造装置
- 10 第 1 室
- 11 第 2 室
- 13 電解槽
- 14, 15 電解液
- 16, 17 対極
- 18 アルミニウム箔基材
- 20, 30 リチウム二次電池
- 21 電池ケース
- 22, 32 正極
- 23, 33 負極
- 24, 34 セパレータ
- 25 ガスケット
- 26 封口板
- 27 電解液
- 36 正極用電解液
- 38 負極用電解液
- 40 収容容器
- 42 正極室

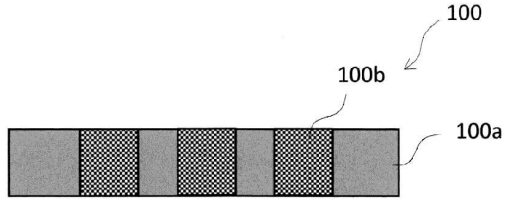
40

50

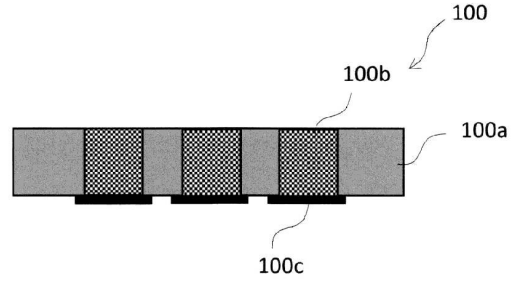
- 4 4 負極室
- 4 6 正極用ゲル電解質層
- 4 8 負極用ゲル電解質層
- 5 0 多孔性シート
- 1 0 0 アルミニウム箔
- 1 0 0 a アルミニウム箔基材
- 1 0 0 b 多孔質領域
- 1 0 0 c Al - Li合金層

【図面】

【図 1】



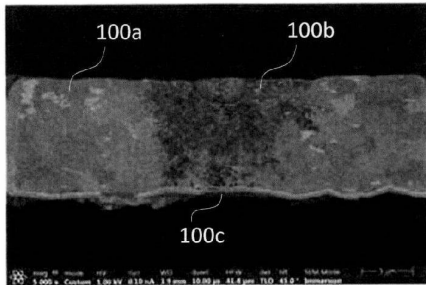
【図 2】



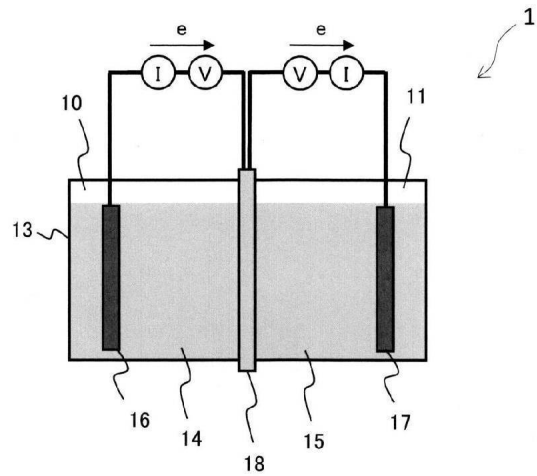
10

20

【図 3】



【図 4】

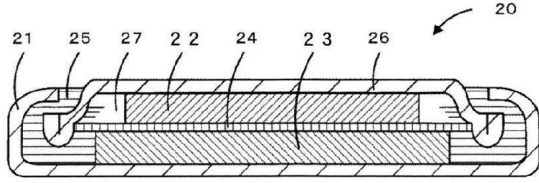


30

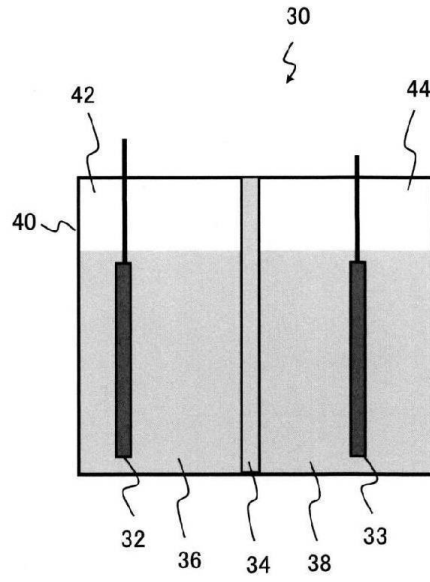
40

50

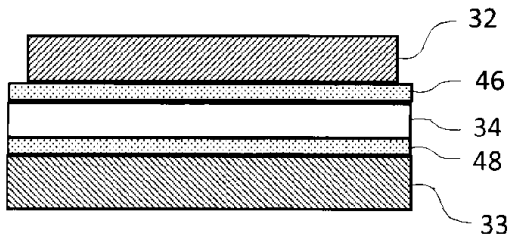
【図 5】



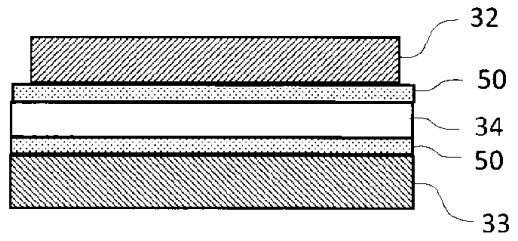
【図 6】



【図 7】



【図 8】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 4/38 (2006.01) H 0 1 M 4/38 Z
- 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 鈴木 拓哲
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 坂田 基浩
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
- 審査官 川村 裕二
- (56)参考文献 特開昭 6 4 - 0 6 3 2 6 8 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 2 1 0 9 1 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 9 4 0 1 3 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 4 9 4 0 1 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 0 2 1 8 0 5 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 2 4 9 2 8 6 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 8 0 8 5 3 (J P , A)
- (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
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 8 4
H 0 1 G 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6