

(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2019-75321

(P2019-75321A)

(43) 公開日 令和1年5月16日(2019.5.16)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H 0 1 M 2/16 (2006.01)	H 0 1 M 2/16	5 H 0 2 1
	H 0 1 M 2/16	M

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-201664 (P2017-201664)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成29年10月18日 (2017.10.18)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	110001195
			特許業務法人深見特許事務所
		(72) 発明者	部田 浩司
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	島村 治成
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
		(72) 発明者	福本 友祐
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
		最終頁に続く	

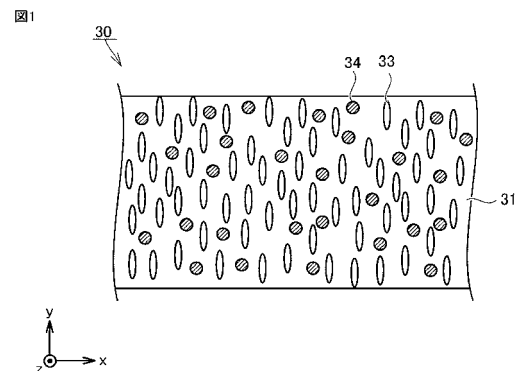
(54) 【発明の名称】 セパレータ、非水電解質二次電池、およびセパレータの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 通常使用時の抵抗増加を抑制しつつ、異常時の発熱を抑制し得るセパレータを提供すること。

【解決手段】 セパレータ30は非水電解質二次電池用である。セパレータ30は多孔質フィルムを少なくとも含む。多孔質フィルムは樹脂組成物を含む。樹脂組成物は熱可塑性樹脂および金属水酸化物粒子34を含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水電解質二次電池用のセパレータであって、
多孔質フィルムを少なくとも含み、
前記多孔質フィルムは樹脂組成物を含み、
前記樹脂組成物は熱可塑性樹脂および金属水酸化物粒子を含む、
セパレータ。

【請求項 2】

前記金属水酸化物粒子は、水酸化アルミニウム粒子、水酸化ニッケル粒子、水酸化マグネシウム粒子および水酸化亜鉛粒子からなる群より選択される少なくとも 1 種である、
請求項 1 に記載のセパレータ。

10

【請求項 3】

前記金属水酸化物粒子の含量は、100 体積部の前記熱可塑性樹脂に対して、1 体積部以上 60 体積部以下である、
請求項 1 または請求項 2 に記載のセパレータ。

【請求項 4】

前記熱可塑性樹脂はポリエチレンである、
請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 項に記載のセパレータ。

【請求項 5】

請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の前記セパレータを少なくとも含む、
非水電解質二次電池。

20

【請求項 6】

非水電解質二次電池用のセパレータの製造方法であって、
熱可塑性樹脂を溶融することにより、溶融液を調製すること、
前記溶融液および金属水酸化物粒子を混合することにより、樹脂組成物を調製すること、
前記樹脂組成物をフィルムに成形すること、
および、
前記フィルムに複数の細孔を形成することにより、多孔質フィルムを少なくとも含むセパレータを製造すること、
を少なくとも含む、
セパレータの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示はセパレータ、非水電解質二次電池、およびセパレータの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特開平 11-191417 号公報（特許文献 1）は、非水電解質二次電池（本明細書では「電池」と略記され得る）において、金属水酸化物粒子を電極に添加することを開示している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開平 11-191417 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

金属水酸化物粒子の熱分解は吸熱脱水反応を伴う。電極に金属水酸化物粒子が添加されていることにより、電池が発熱した際、金属水酸化物粒子の吸熱脱水反応による吸熱効果

50

、および脱離した水による冷却効果が期待される。すなわち異常時の発熱が抑制されることが期待される。

【0005】

しかしながら金属水酸化物粒子は電池の充放電反応に関与しない。そのため金属水酸化物粒子が電極に添加されると、通常使用時の抵抗増加が促進される可能性がある。

【0006】

本開示の目的は、通常使用時の抵抗増加を抑制しつつ、異常時の発熱を抑制し得るセパレータを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

以下、本開示の技術的構成および作用効果が説明される。ただし本開示の作用メカニズムは推定を含んでいる。作用メカニズムの正否により特許請求の範囲が限定されるべきではない。

【0008】

〔1〕本開示のセパレータは非水電解質二次電池用である。セパレータは多孔質フィルムを少なくとも含む。多孔質フィルムは樹脂組成物を含む。樹脂組成物は熱可塑性樹脂および金属水酸化物粒子を含む。

【0009】

セパレータが金属水酸化物粒子を含むことにより、異常時の発熱が抑制されることが期待される。電池が発熱した際、金属水酸化物粒子が吸熱脱水反応を起こすためである。また金属水酸化物粒子の配置個所が電極内ではないため、通常使用時の抵抗増加が抑制され得る。したがって本開示のセパレータによれば、通常使用時の抵抗増加を抑制しつつ、異常時の発熱を抑制し得ると考えられる。

【0010】

〔2〕金属水酸化物粒子は、水酸化アルミニウム粒子、水酸化ニッケル粒子、水酸化マグネシウム粒子および水酸化亜鉛粒子からなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。

【0011】

これらの金属水酸化物粒子は、電池が発熱した際、吸熱脱水反応を起こすことが期待される。

【0012】

〔3〕金属水酸化物粒子の含量は、100体積部の熱可塑性樹脂に対して、1体積部以上60体積部以下であってもよい。

【0013】

金属水酸化物粒子の含量が1体積部以上であることにより、発熱の抑制効果が大きくなることが期待される。金属水酸化物粒子の含量が60体積部以下であることにより、シャットダウンの促進が期待される。シャットダウンとは、熱可塑性樹脂が溶融することにより、細孔が閉塞する現象を示す。シャットダウンが促進されることにより、発熱の抑制効果が大きくなることが期待される。

【0014】

〔4〕熱可塑性樹脂はポリエチレンであってもよい。

【0015】

ポリエチレン（PE）は比較的低い融点を有し得る。熱可塑性樹脂がPEであることにより、電池が発熱した際、金属水酸化物粒子が早い段階でセパレータから露出し得るため、電極等が効率的に冷却されることが期待される。

【0016】

〔5〕本開示の非水電解質二次電池は、上記〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載のセパレータを少なくとも含む。

【0017】

本開示の非水電解質二次電池では、通常使用時の抵抗増加が抑制されつつ、異常時の発

10

20

30

40

50

熱が抑制されることが期待される。

【0018】

〔6〕本開示のセパレータの製造方法は、非水電解質二次電池用のセパレータの製造方法である。本開示のセパレータの製造方法は、以下の（a）～（d）を少なくとも含む。

（a）熱可塑性樹脂を溶融することにより、溶融液を調製する。

（b）溶融液および金属水酸化物粒子を混合することにより、樹脂組成物を調製する。

（c）樹脂組成物をフィルムに成形する。

（d）フィルムに複数の細孔を形成することにより、多孔質フィルムを少なくとも含むセパレータを製造する。

【0019】

本開示のセパレータの製造方法によれば、上記〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載のセパレータが製造され得る。

【0020】

多孔質フィルムに金属水酸化物粒子を含ませる方法としては、たとえば、多孔質フィルムの空隙に金属水酸化物粒子を充填すること、または、多孔質フィルムの表面に金属水酸化物粒子を塗布すること等も考えられる。しかしこれらの方法では、金属水酸化物粒子の充填または塗布に伴って、多孔質フィルムの空孔率および透気抵抗度が低下する。さらに金属水酸化物粒子を固定するために、バインダ等が必要となる場合もある。バインダ等により空孔率等が低下する可能性もある。空孔率を高くしておき、金属水酸化物粒子の充填量または塗布量により空孔率を調整することも考えられる。しかしこの場合には、安定した細孔構造が形成されない可能性もある。

【0021】

本開示のセパレータの製造方法では、金属水酸化物粒子が分散した樹脂組成物が調製される。該樹脂組成物がフィルムに加工される。該フィルムが多孔化される。したがって、空孔率等が所望の範囲に制御されつつ、金属水酸化物粒子を含む多孔質フィルムが形成され得ると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】図1は、本実施形態のセパレータの構成の第1例を示す断面概念図である。

【図2】図2は、本実施形態のセパレータの構成の第2例を示す断面概念図である。

【図3】図3は、本実施形態のセパレータの構成の第3例を示す断面概念図である。

【図4】図4は、本実施形態のセパレータの製造方法の概略を示すフローチャートである。

【図5】図5は、本実施形態の非水電解質二次電池の構成の一例を示す概略図である。

【図6】図6は、本実施形態の電極群の構成の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本開示の実施形態（本明細書では「本実施形態」と記される）が説明される。ただし以下の説明は特許請求の範囲を限定するものではない。

【0024】

<セパレータ>

本実施形態のセパレータは非水電解質二次電池用である。非水電解質二次電池としては、たとえば、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池等が挙げられる。

【0025】

図1は、本実施形態のセパレータの構成の第1例を示す断面概念図である。

セパレータ30は単層構造を有してもよい。セパレータ30は第1多孔質フィルム31を少なくとも含む。第1多孔質フィルム31は樹脂組成物を含む。第1多孔質フィルム31は実質的に樹脂組成物のみにより形成されていてもよい。

【0026】

セパレータ30は、たとえば9 μm以上30 μm以下の厚さを有してもよい。セパレー

10

20

30

40

50

タ 3 0 の厚さは、たとえばマイクロメータ等により測定され得る。セパレータ 3 0 の厚さは、断面顕微鏡画像等において測定されてもよい。顕微鏡は電子顕微鏡であってもよい。顕微鏡は光学顕微鏡であってもよい。セパレータ 3 0 の厚さは、少なくとも 3 箇所測定される。少なくとも 3 箇所の厚さの算術平均がセパレータ 3 0 の厚さとされる。セパレータ 3 0 は、たとえば $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚さを有してもよい。セパレータ 3 0 は、たとえば $24\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さを有してもよい。

【0027】

第 1 多孔質フィルム 3 1 には複数の細孔 3 3 が形成されている。セパレータ 3 0 は、たとえば 100 秒以上 400 秒以下の透気抵抗度を有してもよい。「透気抵抗度」は「JIS P 8117：紙及び板紙、透気度及び透気抵抗度試験方法（中間領域）、ガーレー法」に準拠した方法により測定される。透気抵抗度は少なくとも 3 回測定される。少なくとも 3 回の算術平均がセパレータ 3 0 の透気抵抗度とされる。透気抵抗度が過度に低い場合、自己放電が起こり易くなる可能性がある。透気抵抗度が過度に高い場合、電池抵抗が高くなる可能性がある。

【0028】

セパレータ 3 0 は、たとえば 30 % 以上 60 % 以下の空孔率を有してもよい。「空孔率」は水銀圧入法により測定される。空孔率は少なくとも 3 回測定される。少なくとも 3 回の算術平均がセパレータ 3 0 の空孔率とされる。空孔率が過度に低い場合、電池抵抗が高くなる可能性がある。空孔率が過度に高い場合、自己放電が起こり易くなる可能性がある。

【0029】

《樹脂組成物》

第 1 多孔質フィルム 3 1 の骨格（空隙以外の部分）は樹脂組成物により形成されている。樹脂組成物は熱可塑性樹脂および金属水酸化物粒子 3 4 を含む。

【0030】

《金属水酸化物粒子》

金属水酸化物粒子 3 4 は、細孔 3 3 内には充填されていない。金属水酸化物粒子 3 4 は、第 1 多孔質フィルム 3 1 の骨格である樹脂組成物に含まれている。金属水酸化物粒子 3 4 は、樹脂組成物内に略均一に分散している。電池が発熱した際、金属水酸化物粒子 3 4 が吸熱脱水反応を起こすことにより、発熱の抑制が期待される。

【0031】

金属水酸化物粒子 3 4 は、たとえば $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有してもよい。「平均粒子径」はレーザ回折散乱法によって測定される。平均粒子径は、体積基準の粒度分布において、微粒側からの累積粒子体積が全粒子体積の 50 % になる粒径を示す。

【0032】

《金属水酸化物粒子の含量》

金属水酸化物粒子 3 4 の含量は、100 体積部の熱可塑性樹脂に対して、たとえば 0.5 体積部以上であってもよい。各材料の体積は、各材料の質量から算出される。すなわち各材料の質量が各材料の真比重（真密度）で除されることにより、各材料の体積が算出される。金属水酸化物粒子 3 4 の体積が、熱可塑性樹脂の体積が 100 とされた場合の値に換算される。これにより 100 体積部の熱可塑性樹脂に対する、金属水酸化物粒子 3 4 の体積部が算出される。

【0033】

金属水酸化物粒子 3 4 の含量は、100 体積部の熱可塑性樹脂に対して、たとえば 1 体積部以上 60 体積部以下であってもよい。金属水酸化物粒子 3 4 の含量が 1 体積部以上であることにより、発熱の抑制効果が大きくなることが期待される。金属水酸化物粒子 3 4 の含量が 60 体積部以下であることにより、シャットダウンの促進が期待される。金属水酸化物粒子 3 4 の含量は、たとえば 5 体積部以上であってもよい。金属水酸化物粒子 3 4 の含量は、たとえば 30 体積部以下であってもよい。金属水酸化物粒子 3 4 の含量は、た

たとえば10体積部以下であってもよい。これらの範囲において、発熱の抑制効果およびシヤットダウンの促進効果のバランスが向上することが期待される。

【0034】

《金属水酸化物粒子の種類》

金属水酸化物粒子34としては、たとえば、水酸化アルミニウム粒子、水酸化ニッケル粒子、水酸化マグネシウム粒子および水酸化亜鉛粒子等が挙げられる。これらの金属水酸化物粒子34は、電池が発熱した際、吸熱脱水反応を起こすことが期待される。1種の金属水酸化物粒子34が単独で使用されてもよい。2種以上の金属水酸化物粒子34が組み合わされて使用されてもよい。すなわち金属水酸化物粒子34は、水酸化アルミニウム粒子、水酸化ニッケル粒子、水酸化マグネシウム粒子および水酸化亜鉛粒子からなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。

10

【0035】

金属水酸化物粒子34は、水酸化亜鉛粒子であってもよい。水酸化亜鉛粒子は、その他の金属水酸化物粒子34に比して、低い熱分解温度を有し得る。水酸化亜鉛粒子の熱分解温度は125℃程度である。たとえば水酸化アルミニウム粒子等の熱分解温度は200～300℃程度である。金属水酸化物粒子34が水酸化亜鉛粒子であることにより、電池が発熱した際、早い段階で吸熱効果が得られることが期待される。

【0036】

《熱可塑性樹脂》

熱可塑性樹脂は、金属水酸化物粒子34の熱分解温度よりも低い融点を有することが望ましい。熱可塑性樹脂は、たとえば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等のポリオレフィンであってもよい。

20

【0037】

熱可塑性樹脂はPEであってもよい。PEは比較的低い融点を有し得る。熱可塑性樹脂がPEであることにより、電池が発熱した際、金属水酸化物粒子34が早い段階でセパレータ30(第1多孔質フィルム31)から露出し得るため、電極等が効率的に冷却されることが期待される。PEは、たとえば132℃以上142℃以下の融点を有してもよい。

【0038】

通常使用時の電池温度の観点から、110℃以上の融点を有するPEが使用されてもよい。異常時の発熱の抑制効果の観点から、130℃以下の融点を有するPEが使用されてもよい。すなわちPEは110℃以上130℃以下の融点を有してもよい。

30

【0039】

熱可塑性樹脂の融点は、たとえば、熱可塑性樹脂の密度、分子量等によって調整され得る。熱可塑性樹脂の融点は、示差走査熱量測定(DSC)により測定される。融点はDSCの融解曲線において、融解ピークのピークトップ温度を示す。昇温速度は5℃/分程度とされる。融点は少なくとも3回測定される。少なくとも3回の算術平均が熱可塑性樹脂の融点とされる。

【0040】

《その他の成分》

樹脂組成物は、実質的に熱可塑性樹脂および金属水酸化物粒子34のみを含むものであってもよい。ただし樹脂組成物は、金属水酸化物粒子34による吸熱効果が失われない範囲において、その他の成分をさらに含んでもよい。その他の成分としては、たとえば、酸化抑制剤、紫外線吸収剤、帯電抑制剤、アンチブロッキング剤等が挙げられる。

40

【0041】

《多層構造》

図2は、本実施形態のセパレータの構成の第2例を示す断面概念図である。

セパレータ30は多層構造を有してもよい。セパレータ30は、第1多孔質フィルム31および第2多孔質フィルム32を含む。第1多孔質フィルム31は金属水酸化物粒子34を含む。第1多孔質フィルム31の詳細は前述のとおりである。

【0042】

50

第2多孔質フィルム32は、金属水酸化物粒子34を含まない。第2多孔質フィルム32は実質的に熱可塑性樹脂のみにより形成されていてもよい。第2多孔質フィルム32を形成する熱可塑性樹脂は、たとえばPE、PP等のポリオレフィンであってもよい。

【0043】

多層構造は、たとえば3層構造であってもよい。セパレータ30は、たとえば、第1多孔質フィルム31（第1層）、第2多孔質フィルム32（第2層）および第1多孔質フィルム31（第1層）がこの順序で積層されることにより形成されていてもよい。金属水酸化物粒子34を含む第1多孔質フィルム31がセパレータ30の表面に露出していることにより、電極の冷却効果が大きくなることも考えられる。

【0044】

図3は、本実施形態のセパレータの構成の第3例を示す断面概念図である。

セパレータ30は、たとえば、第2多孔質フィルム32（第2層）、第1多孔質フィルム31（第1層）および第2多孔質フィルム32（第2層）がこの順序で積層されることにより形成されていてもよい。金属水酸化物粒子34を含む第1多孔質フィルム31が、電極と直接接触しない構成であることにより、抵抗増加が抑制されることも考えられる。

【0045】

セパレータ30が3層構造である場合も、セパレータ30は、たとえば9 μ m以上30 μ m以下の厚さを有し得る。セパレータ30が3層構造である場合、第1多孔質フィルム31（第1層）および第2多孔質フィルム32（第2層）は、それぞれ、たとえば3 μ m以上10 μ m以下の厚さを有してもよい。第1多孔質フィルム31（第1層）および第2多孔質フィルム32（第2層）は、それぞれ、たとえば6 μ m以上7 μ m以下の厚さを有してもよい。

【0046】

《耐熱層》

セパレータ30の最表面に耐熱層（図示されず）が形成されていてもよい。耐熱層は、たとえば3 μ m以上10 μ m以下の厚さを有してもよい。耐熱層は、たとえば4 μ m以上6 μ m以下の厚さを有してもよい。耐熱層は、たとえば耐熱材料およびバインダを含む。耐熱層は、たとえば2質量%以上30質量%以下のバインダ、および残部の耐熱材料を含んでもよい。耐熱層は、たとえば2質量%以上4質量%以下のバインダ、および残部の耐熱材料を含んでもよい。

【0047】

耐熱材料は特に限定されるべきではない。耐熱材料は、たとえば金属酸化物粒子等であってもよい。金属酸化物粒子は、たとえば、 α アルミナ粒子、ベーマイト（アルミナ1水和物）粒子、チタニア粒子、マグネシア粒子等であってもよい。1種の金属酸化物粒子が単独で使用されてもよい。2種以上の金属酸化物粒子が組み合わせられて使用されてもよい。

【0048】

バインダは特に限定されるべきではない。バインダは、たとえば、アクリル系バインダ、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロペン共重合体（PVDF-HFP）、アラミド、カルボキシメチルセルロース（CMC）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリイミド等であってもよい。1種のバインダが単独で使用されてもよい。2種以上のバインダが組み合わせられて使用されてもよい。

【0049】

<セパレータの製造方法>

図4は、本実施形態のセパレータの製造方法の概略を示すフローチャートである。

本実施形態のセパレータの製造方法は、非水電解質二次電池用のセパレータの製造方法である。本実施形態のセパレータの製造方法は、「（a）溶融液の調製」、「（b）混合」、「（c）フィルム成形」および「（d）開孔」を少なくとも含む。

【0050】

《(a) 溶融液の調製》

本実施形態のセパレータの製造方法は、熱可塑性樹脂を溶融することにより、溶融液を調製することを含む。

【0051】

熱可塑性樹脂の詳細は前述のとおりである。たとえば、熱可塑性樹脂の融点よりも高い温度で、熱可塑性樹脂が加熱されることにより、溶融液が調製される。たとえば、加熱混合機の内部において、熱可塑性樹脂が加熱されてもよい。加熱混合機は、加熱機能を有する限り、特に限定されるべきではない。加熱混合機は、たとえば、一軸押出機、二軸押出機、ヘンシェルミキサ（登録商標）、ニーダ等であってもよい。

【0052】

10

《(b) 混合》

本実施形態のセパレータの製造方法は、溶融液および金属水酸化物粒子34を混合することにより、樹脂組成物を調製することを含む。

【0053】

金属水酸化物粒子34の詳細は前述のとおりである。たとえば加熱混合機により、溶融液および金属水酸化物粒子34が混合される。これにより樹脂組成物が調製される。混合時の温度は、金属水酸化物粒子34の熱分解温度よりも低い温度とされる。混合時の温度は、たとえば、熱可塑性樹脂の融点よりも10℃以上20℃以下程度低い温度とされてもよい。金属水酸化物粒子34が均一に分散するように、その他の混合条件（混合時間、スクリュウおよび攪拌羽根等の回転数等）が適宜調整され得る。

20

【0054】

《(c) フィルム成形》

本実施形態のセパレータの製造方法は、樹脂組成物をフィルムに成形することを含む。これ以降のプロセスは特に限定されるべきではない。樹脂組成物は従来公知の方法により多孔質フィルムに加工され得る。これ以降のプロセスは、いわゆる湿式法であってもよい。これ以降のプロセスは、いわゆる乾式法であってもよい。

【0055】

たとえば押出成形（Tダイ法、インフレーション法等）により、単層構造を有するフィルムが成形されてもよい。たとえば共押出成形（Tダイ法）により、多層構造（たとえば3層構造）を有するフィルムが成形されてもよい。湿式法である場合は、たとえば一軸押出機、二軸押出機等において、樹脂組成物に可塑剤等が混合され得る。

30

【0056】

《(d) 開孔》

本実施形態のセパレータの製造方法は、フィルムに複数の細孔33を形成することにより、第1多孔質フィルム31を少なくとも含むセパレータ30を製造することを含む。

【0057】

たとえば延伸開孔法により、フィルムに細孔33が形成され得る。これにより第1多孔質フィルム31を含むセパレータ30が製造され得る。フィルムが多層構造である場合には、第1多孔質フィルム31および第2多孔質フィルム32を含むセパレータ30が製造され得る。

40

【0058】

延伸は加熱を伴ってもよい。延伸は一軸延伸であってもよい。延伸は二軸延伸であってもよい。二軸延伸は逐次延伸であってもよい。二軸延伸は同時二軸延伸であってもよい。湿式法である場合は、延伸後、たとえば溶媒抽出、加熱乾燥等により可塑剤等が除去され得る。延伸条件（たとえば延伸倍率、温度等）は、所望の空孔率および透気抵抗度となるように適宜調整され得る。延伸開孔法その他、エッチング法、発泡法等により、フィルムに細孔33が形成されてもよい。

【0059】

第1多孔質フィルム31が形成された後、第1多孔質フィルム31が所定の幅寸法に裁断されてもよい。セパレータ30の最表面に耐熱層が形成されてもよい。さらに細孔構造

50

を安定化させるための熱処理等が実施されてもよい。以上より、本実施形態のセパレータ 30 が製造され得る。

【0060】

<非水電解質二次電池>

図5は、本実施形態の非水電解質二次電池の構成の一例を示す概略図である。

電池100はケース80を含む。ケース80は密閉されている。ケース80は、たとえばアルミニウム(A1)合金製であってもよい。ケース80は角形(扁平直方体)である。ただしケース80の形状は限定されるべきではない。ケース80は円筒形であってもよい。ケース80は、A1ラミネートフィルム製のパウチ等であってもよい。すなわち電池100はラミネート型電池であってもよい。

10

【0061】

ケース80は端子81を備える。ケース80は、たとえば、電流遮断機構(CID)、ガス排出弁、注液孔等を備えていてもよい。ケース80は、電極群50および電解質を収納している。電極群50は端子81と電氣的に接続されている。

【0062】

図6は、本実施形態の電極群の構成の一例を示す概略図である。

電極群50は巻回型である。すなわち電極群50は、正極10、セパレータ30、負極20、およびセパレータ30がこの順序で積層され、さらにこれらが渦巻状に巻回されることにより形成されている。

【0063】

すなわち電池100は、本実施形態のセパレータ30を少なくとも含む。本実施形態のセパレータ30の詳細は前述のとおりである。電池100では、通常使用時の抵抗増加が抑制されつつ、異常時の発熱が抑制されることが期待される。セパレータ30が金属水酸化物粒子34を含むためである。

20

【0064】

電極群50は扁平状に成形されていてもよい。電極群50は積層(スタック)型であってもよい。積層型の電極群50は、正極10および負極20が交互に積層されることにより形成され得る。正極10および負極20の各間には、セパレータ30がそれぞれ配置される。以下、セパレータ30以外の構成が説明される。

【0065】

《正極》

正極10はシートである。正極10は正極集電体11および正極合材層12を含んでもよい。正極集電体11は、たとえば5 μm 以上25 μm 以下の厚さを有してもよい。正極集電体11は、たとえばA1箔等であってもよい。正極合材層12は正極集電体11の表面に形成されている。正極合材層12は正極集電体11の表裏両面に形成されていてもよい。正極合材層12は、たとえば100 μm 以上200 μm 以下の厚さを有してもよい。正極合材層12は正極活物質を少なくとも含む。正極合材層12は、たとえば、87質量%以上98.7質量%以下の正極活物質、0.8質量%以上8質量%以下の導電材、および残部のバインダを含んでもよい。

30

【0066】

正極活物質は、たとえば1 μm 以上30 μm 以下の平均粒子径を有してもよい。正極活物質は特に限定されるべきではない。正極活物質は、たとえば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{(1-y-x)}\text{O}_2$ (ただしMは、MnまたはAlであり、xおよびyは、 $0.35 \leq x \leq 0.88$ 、 $0 < y \leq 0.65$ 、 $x + y < 1$ を満たす) [たとえば、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等]、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等であってもよい。1種の正極活物質が単独で使用されてもよい。2種以上の正極活物質が組み合わせられて使用されてもよい。導電材は特に限定されるべきではない。導電材は、たとえばアセチレンブラック(AB)等であってもよい。バインダは特に限定されるべきではない。バインダは、たとえばPVDF、P

40

50

VDF-HFP等であってもよい。

【0067】

《負極》

負極20はシートである。負極20は負極集電体21および負極合材層22を含んでもよい。負極集電体21は、たとえば $5\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下の厚さを有してもよい。負極集電体21は、たとえば銅(Cu)箔等であってもよい。負極合材層22は負極集電体21の表面に形成されている。負極合材層22は負極集電体21の表裏両面に形成されていてもよい。負極合材層22は、たとえば $50\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下の厚さを有してもよい。負極合材層22は負極活物質を少なくとも含む。負極合材層22は、たとえば94質量%以上99.2質量%以下の負極活物質、および残部のバインダを含んでもよい。

10

【0068】

負極活物質は、たとえば $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有してもよい。負極活物質は特に限定されるべきではない。負極活物質は、たとえば、黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、珪素、酸化珪素、珪素基合金、錫、酸化錫、錫基合金等であってもよい。1種の負極活物質が単独で使用されてもよい。2種以上の負極活物質が組み合わせられて使用されてもよい。

【0069】

たとえば、黒鉛および低結晶性炭素(易黒鉛化性炭素等)が組み合わせられて使用されてもよい。たとえば、黒鉛の表面が低結晶性炭素で被覆されてもよい。たとえば、黒鉛および合金系負極活物質(酸化珪素等)が組み合わせられて使用されてもよい。混合比は、たとえば「黒鉛：合金系負極活物質=70：30~100：0(質量比)」であってもよい。単位面積あたりの正極容量に対する、単位面積あたりの負極容量の比は、たとえば1.7以上2.0以下であってもよい。バインダは特に限定されるべきではない。バインダは、たとえば、CMCおよびSBR等であってもよい。

20

【0070】

《電解質》

電解質は、液体電解質、ゲル電解質、固体電解質のいずれであってもよい。液体電解質は、たとえば、電解液、イオン液体等であってもよい。本明細書では電解質の一例として電解液が説明される。

【0071】

電解液は溶媒および支持塩を含む。支持塩は溶媒に溶解している。電解液は、たとえば 0.5mol/l 以上 2mol/l 以下の支持塩を含んでもよい。支持塩は、たとえば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{FSO}_2)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ 等であってもよい。1種の支持塩が単独で使用されてもよい。2種以上の支持塩が組み合わせられて使用されてもよい。

30

【0072】

溶媒は、たとえば、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを含んでもよい。環状カーボネートおよび鎖状カーボネートの混合比は、たとえば「環状カーボネート：鎖状カーボネート=1：9~5：5(体積比)」であってもよい。環状カーボネートは、たとえば、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(BC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)等であってもよい。1種の環状カーボネートが単独で使用されてもよい。2種以上の環状カーボネートが組み合わせられて使用されてもよい。

40

【0073】

鎖状カーボネートは、たとえば、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)等であってもよい。1種の鎖状カーボネートが単独で使用されてもよい。2種以上の鎖状カーボネートが組み合わせられて使用されてもよい。

【0074】

溶媒は、たとえば、ラクトン、環状エーテル、鎖状エーテル、カルボン酸エステル等を

50

含んでもよい。ラク톤は、たとえば、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 δ -バレロラクトン等であってもよい。環状エーテルは、たとえば、テトラヒドロフラン（THF）、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン等であってもよい。鎖状エーテルは、1,2-ジメトキシエタン（DME）等であってもよい。カルボン酸エステルは、たとえば、メチルホルメート（MF）、メチルアセテート（MA）、メチルプロピオネート（MP）等であってもよい。

【0075】

電解液は、溶媒および支持塩に加えて、各種の機能性添加剤をさらに含んでもよい。電解液は、たとえば0.005mol/l以上0.5mol/l以下の機能性添加剤を含んでもよい。機能性添加剤としては、たとえば、ガス発生剤（いわゆる過充電添加剤）、SEI（solid electrolyte interface）膜形成剤等が挙げられる。

10

【0076】

ガス発生剤は、たとえば、シクロヘキシルベンゼン（CHB）、ビフェニル（BP）等であってもよい。SEI膜形成剤は、たとえば、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、LiB（C₂O₄）₂、LiBF₂（C₂O₄）、LiPF₂（C₂O₄）₂、LiPO₂F₂、プロパンサルトン（PS）、エチレンサルファイト（ES）等であってもよい。1種の機能性添加剤が単独で使用されてもよい。2種以上の機能性添加剤が組み合わされて使用されてもよい。

20

【実施例】

【0077】

以下、本開示の実施例が説明される。ただし以下の説明は特許請求の範囲を限定するものではない。

【0078】

<セパレータの製造>

<実施例1>

《（a）溶融液の調製》

PP（熱可塑性樹脂、融点 165℃）が準備された。加熱混合機によりPPが溶融された。これにより溶融液が調製された。

【0079】

30

《（b）混合》

加熱混合機に水酸化アルミニウム粒子（金属水酸化物粒子34）が投入された。溶融液および水酸化アルミニウム粒子が混合された。これにより樹脂組成物が調製された。水酸化アルミニウム粒子の含量は、100体積部のPPに対して5体積部である。

【0080】

《（c）フィルム成形》

Tダイを用いた共押出成形により、3層構造のフィルムが成形された。

【0081】

《（d）開孔》

二軸延伸により、フィルムに複数の細孔が形成された。これにより第1多孔質フィルム31を少なくとも含むセパレータ30が製造された。セパレータ30は19μmの厚さを有する。セパレータ30は3層構造である。セパレータ30は、第1多孔質フィルム31（第1層）、第2多孔質フィルム32（第2層）および第1多孔質フィルム31（第1層）がこの順序で積層されることにより形成されている（図2を参照のこと）。

40

【0082】

第1多孔質フィルム31（第1層）は6μmの厚さを有する。第1多孔質フィルム31（第1層）は、上記で調製された樹脂組成物（PPおよび水酸化アルミニウム粒子）により形成されている。

【0083】

第2多孔質フィルム32（第2層）は7μmの厚さを有する。第2多孔質フィルム32

50

（第２層）は金属水酸化物粒子３４を含まない。第２多孔質フィルム３２（第２層）はＰＥのみにより形成されている。

【００８４】

セパレータ３０が所定の幅に裁断された。以上より、実施例１に係るセパレータ３０が製造された。

【００８５】

<実施例２および３>

下記表１に示されるように、金属水酸化物粒子３４の種類が変更されることを除いては、実施例１と同様に、セパレータ３０が製造された。

【００８６】

<比較例１および２>

下記表１に示されるように、金属水酸化物粒子３４が使用されないことを除いては、実施例１と同様に、セパレータ３０が製造された。

【００８７】

<実施例４および５>

下記表１に示されるように、熱可塑性樹脂としてＰＥ（融点 １４２℃）が使用された。Ｔダイを用いた単層押出成形により、単層構造を有するセパレータ３０が製造された。セパレータ３０は１９μｍの厚さを有する。セパレータ３０は、第１多孔質フィルム３１のみにより形成されている（図１を参照のこと）。金属水酸化物粒子３４には、水酸化アルミニウム粒子（実施例４）および水酸化ニッケル粒子（実施例５）が使用された。

【００８８】

<実施例６および７>

下記表１の融点を有するＰＥが使用されることを除いては、実施例４および５と同様に、セパレータ３０が製造された。

【００８９】

<実施例８>

Ｔダイを用いた共押出成形により、セパレータ３０が製造された。下記表１に示されるように、セパレータ３０は、第２多孔質フィルム３２（第２層）、第１多孔質フィルム３１（第１層）および第２多孔質フィルム３２（第２層）がこの順序で積層されることにより形成されている（図３を参照のこと）。セパレータ３０は１９μｍの厚さを有する。第１多孔質フィルム３１（第１層）は７μｍの厚さを有する。第２多孔質フィルム３２（第２層）は６μｍの厚さを有する。

【００９０】

<実施例９>

下記表１の融点を有するＰＥが使用されることを除いては、実施例８と同様に、セパレータ３０が製造された。

【００９１】

<実施例１０>

金属水酸化物粒子３４として水酸化亜鉛粒子が使用されることを除いては、実施例９と同様に、セパレータ３０が製造された。

【００９２】

<実施例１１～１５>

下記表１の含量となるように、金属水酸化物粒子３４の混合量が変更されることを除いては、実施例１０と同様に、セパレータ３０が製造された。

【００９３】

<評価>

《非水電解質二次電池の製造》

以下の構成を備える電池１００（角形リチウムイオン二次電池）が製造された。電池１００は、上記で製造されたセパレータ３０を含む。

【００９４】

10

20

30

40

50

正極 10 (図 6 を参照のこと)

正極集電体 11 : A l 箔 (厚さ 15 μm)

正極合材層 12 の組成 : 「正極活物質 : A B : P V D F = 93 : 4 : 3 (質量比) 」

正極合材層 12 の厚さ : 150 μm

【0095】

下記表 1 に示されるように、比較例 2 の正極合材層 12 には水酸化アルミニウム粒子が添加されている。その他の実施例および比較例の正極合材層 12 には、金属水酸化物粒子 34 が添加されていない。

【0096】

負極 20 (図 6 を参照のこと)

負極集電体 21 : C u 箔 (厚さ 10 μm)

負極合材層 22 の組成 : 「負極活物質 : C M C : S B R = 98 : 1 : 1 (質量比) 」

負極合材層 22 の厚さ : 80 μm

【0097】

電極群 50 (図 5、図 6 を参照のこと)

型式 : 巻回型

幅寸法 (図 5 の x 軸方向の寸法) : 130 mm

高さ寸法 (図 5 の z 軸方向の寸法) : 50 mm

巻回テンション : 0.35 N/mm² 以上 4.3 N/mm² 以下

(「巻回テンション」は巻回時にセパレータ 30 に加わる張力がセパレータ 30 の断面積で除された値を示す。)

【0098】

電解質 (電解液)

溶媒 : 「E C : E M C : D M C = 3 : 3 : 4 (体積比) 」

支持塩 : L i P F₆ (1.1 mol/l)

【0099】

《高負荷充放電試験》

高負荷充放電試験により通常使用時の抵抗増加が評価された。本明細書の高負荷充放電試験は、抵抗増加を促進するための加速劣化試験に相当する。

【0100】

以下の「充電」、「第 1 レスト」、「放電」および「第 2 レスト」の一巡が 1 サイクルとされ、1000 サイクルが実施された。1 サイクル後および 1000 サイクル後に電池抵抗がそれぞれ測定された。1000 サイクル後の電池抵抗が 1 サイクル後の電池抵抗で除されることにより、抵抗増加率が算出された。結果は下記表 1 に示される。抵抗増加率が比較例 1 と同程度であれば、金属水酸化物粒子 34 が電池 100 内に添加されたことに伴う、抵抗増加が抑制されていると考えられる。

【0101】

充電 : 電流レート = 2.5 C、時間 = 240 秒

第 1 レスト : 120 秒

放電 : 電流レート = 30 C、時間 = 240 秒

第 2 レスト : 120 秒

【0102】

なお「1 C」の電流レートは、電池 100 の定格容量を 1 時間で放電する。2.5 C は 1 C の 2.5 倍の電流レートである。30 C は 1 C の 30 倍の電流レートである。

【0103】

《釘刺し試験》

釘刺し試験により、異常時の発熱が評価された。

釘が準備された。釘は 3 mm の胴部径を有する。電池 100 が充電された。充電後の電池 100 が 60 °C に加温された。充電状態かつ加温状態の電池 100 に、釘が刺し込まれた。釘の刺し込み位置から 1 cm 離れた位置において、ケース 80 の表面温度が測定され

10

20

30

40

50

た。釘が刺し込まれた後、表面温度の最高値が到達温度とされた。到達温度は下記表 1 に示される。到達温度が低い程、異常時の発熱が抑制されていると考えられる。

【0104】

【表 1】

表 1 実施例および比較例一覧

	セパレータ					評価				
	第 1 多孔質フィルム (第 1 層)		第 2 多孔質フィルム (第 2 層)		多層構造	高負荷 充放電試験	釘刺し 試験			
	樹脂組成物		-							
	熱可塑性樹脂 種類	融点 [°C]	種類	含量 [体積部]		種類	抵抗 増加率 [%]	到達 温度 [°C]		
									金属水酸化物粒子	熱可塑性樹脂
実施例 1	PP	165	水酸化アルミニウム粒子	5	PE	第 1 層/第 2 層/第 1 層			130	350
実施例 2	PP	165	水酸化ニッケル粒子	5	PE	第 1 層/第 2 層/第 1 層			130	300
実施例 3	PP	165	水酸化マグネシウム粒子	5	PE	第 1 層/第 2 層/第 1 層	130	370		
比較例 1	PP	165	-	0	PE	第 1 層/第 2 層/第 1 層	130	450		
比較例 2	PP	165	-(*)	0(*)	PE	第 1 層/第 2 層/第 1 層	200	440		
実施例 4	PE	142	水酸化アルミニウム粒子	5	-	第 1 層 (単層構造)	130	330		
実施例 5	PE	142	水酸化ニッケル粒子	5	-	第 1 層 (単層構造)	130	260		
実施例 6	PE	140	水酸化アルミニウム粒子	5	-	第 1 層 (単層構造)	130	325		
実施例 7	PE	135	水酸化ニッケル粒子	5	-	第 1 層 (単層構造)	130	250		
実施例 8	PE	133	水酸化ニッケル粒子	5	PP	第 2 層/第 1 層/第 2 層	130	245		
実施例 9	PE	132	水酸化ニッケル粒子	5	PP	第 2 層/第 1 層/第 2 層	130	244		
実施例 10	PE	132	水酸化亜鉛粒子	5	PP	第 2 層/第 1 層/第 2 層	130	150		
実施例 11	PE	132	水酸化亜鉛粒子	0.5	PP	第 2 層/第 1 層/第 2 層	130	180		
実施例 12	PE	132	水酸化亜鉛粒子	1	PP	第 2 層/第 1 層/第 2 層	130	160		
実施例 13	PE	132	水酸化亜鉛粒子	10	PP	第 2 層/第 1 層/第 2 層	130	145		
実施例 14	PE	132	水酸化亜鉛粒子	30	PP	第 2 層/第 1 層/第 2 層	130	140		
実施例 15	PE	132	水酸化亜鉛粒子	60	PP	第 2 層/第 1 層/第 2 層	130	130		

(*) 比較例 2 では、水酸化アルミニウム粒子が正極合材層に添加されている。

【0105】

＜結果＞

10

20

30

40

50

比較例 1 および実施例 1 ～ 3 の結果において、第 1 多孔質フィルム 3 1 が金属水酸化物粒子 3 4 を含むことにより、到達温度が低下する傾向が認められる。実施例 1 ～ 3 の抵抗増加率は、比較例 1 の抵抗増加率と同等である。比較例 2 では、金属水酸化物粒子 3 4 が正極合材層 1 2 に添加されている。比較例 2 では、到達温度の低下幅が小さい。また比較例 2 では、抵抗増加率が大幅に上昇している。

【0106】

実施例 1、2、4 および 5 の結果において、セパレータ 3 0 が単層構造である場合も、セパレータ 3 0 が多層構造である場合も、到達温度が低下している。実施例 4 および 5 の到達温度が、実施例 1 および 2 の到達温度よりも低い理由は、PE の融点が PP の融点よりも低いためと考えられる。

10

【0107】

実施例 4 および 6、ならびに実施例 5、7 および 8 の結果において、PE の融点が低い程、到達温度が低下する傾向が認められる。PE の融点が低い程、金属水酸化物粒子 3 4 が早期に露出するためと考えられる。

【0108】

実施例 10 ～ 15 の結果において、金属水酸化物粒子 3 4 の含量が、100 体積部の熱可塑性樹脂に対して 1 体積部以上であることにより、到達温度の低下幅が大きい傾向が認められる。

【0109】

金属水酸化物粒子 3 4 が水酸化亜鉛粒子である場合に、到達温度の低下幅が大きい傾向が認められる。水酸化亜鉛粒子の熱分解温度が低いためと考えられる。

20

【0110】

今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではない。特許請求の範囲の記載によって確定される技術的範囲は、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含む。

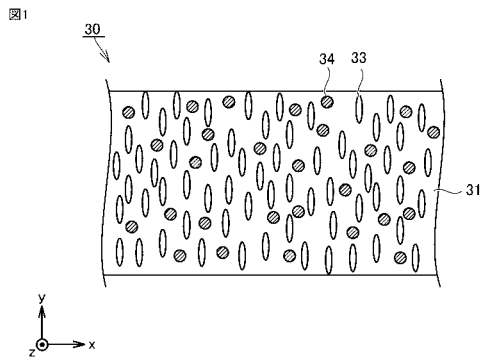
【符号の説明】

【0111】

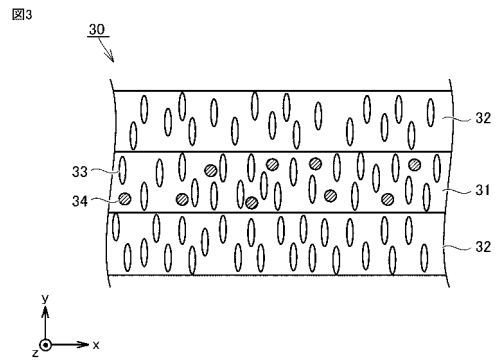
10 正極、11 正極集電体、12 正極合材層、20 負極、21 負極集電体、22 負極合材層、30 セパレータ、31 第 1 多孔質フィルム、32 第 2 多孔質フィルム、33 細孔、34 金属水酸化物粒子、50 電極群、80 ケース、81 端子、100 電池（非水電解質二次電池）。

30

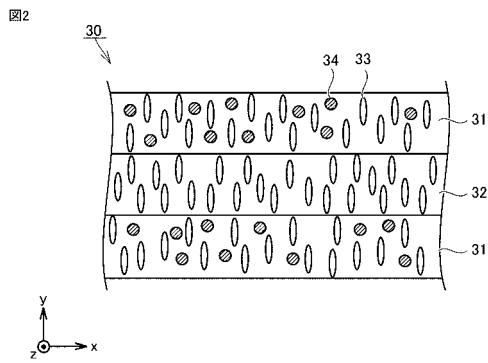
【図 1】



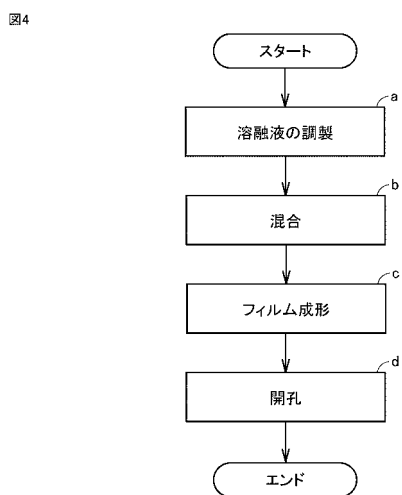
【図 3】



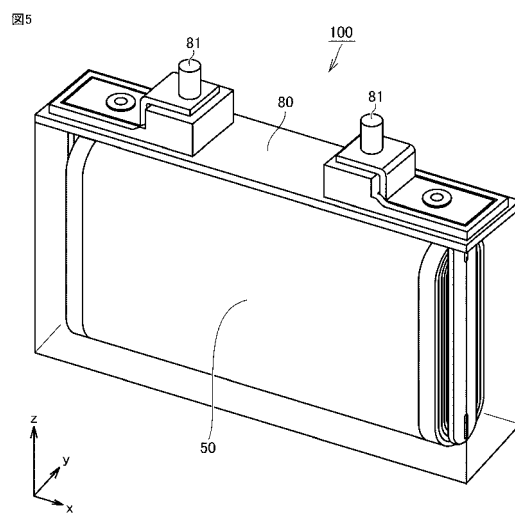
【図 2】



【図 4】

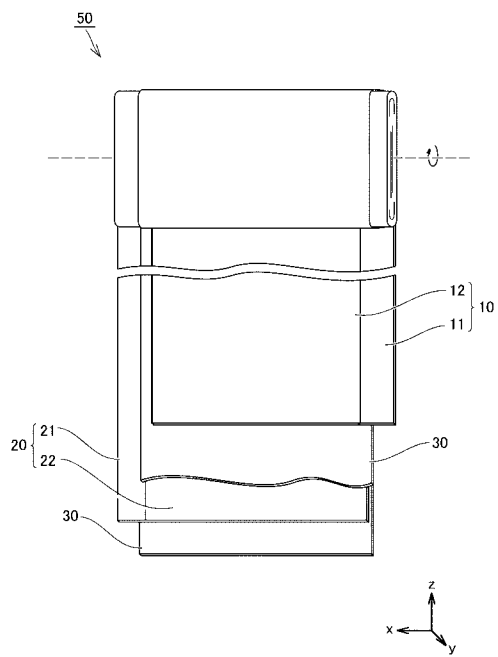


【図 5】



【図 6】

図 6



フロントページの続き

(72)発明者 落合 章浩

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

Fターム(参考) 5H021 BB02 CC03 EE02 EE04 EE22 EE23 HH01