

(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2015-115166

(P2015-115166A)

(43) 公開日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	5 H O 2 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 2 9
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L	5 H O 5 0
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-255887 (P2013-255887)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成25年12月11日 (2013.12.11)		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	100117606
			弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100136423
			弁理士 大井 道子
		(74) 代理人	100121186
			弁理士 山根 広昭
		(72) 発明者	秋田 宏之
			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
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

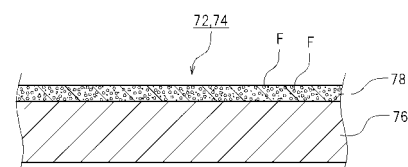
(57) 【要約】

【課題】シャットダウン後の発熱上昇率(%)を低く抑えること

【解決手段】

ここで提案される非水電解質二次電池10は、負極活物質層63またはセパレータ72、74のうち少なくとも一方の表面に、絶縁性を有するセラミックの粒子(ファイラーF)をバインダで接着した多孔膜78(耐熱層(HRL))を備えている。ここで、多孔膜78の絶縁性を有するセラミックは、FeまたはNiの少なくとも一方を含んでいる。

【選択図】図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電池ケースと、
前記電池ケースに収容された電極体と、
前記電池ケースに収容された電解液と
を備え、
前記電極体は、
正極集電箔と、
正極活物質粒子を含み、前記正極集電箔に保持された正極活物質層と、
負極集電箔と、
負極活物質粒子を含み、前記負極集電箔に保持された負極活物質層と、
前記正極活物質層と前記負極活物質層との間に介在したセパレータと、
前記負極活物質層または前記セパレータのうち少なくとも一方の表面に、絶縁性を有するセラミックの粒子をバインダで接着した多孔膜と
を備えており、

10

ここで、前記絶縁性を有するセラミックの粒子は、FeとNiのうち少なくとも一方を含んでいる、非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記絶縁性を有するセラミックは、Feを20～6000ppmの重量割合で含んでいる、請求項 1 に記載された非水電解質二次電池。

20

【請求項 3】

前記絶縁性を有するセラミックは、Niを20～6000ppmの重量割合で含んでいる、請求項 1 または 2 に記載された非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記絶縁性を有するセラミックは、FeとNiの両方を含んでいる、請求項 1 から 3 に記載された非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記絶縁性を有するセラミックは、重量割合においてNiよりもFeを多く含む、請求項 4 に記載された非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記絶縁性を有するセラミックは、メジアン径(D50)において、0.2μm～2.0μmである、請求項 1 から 5 までの何れか一項に記載された非水電解質二次電池。

30

【請求項 7】

前記絶縁性を有するセラミックは、αアルミナ、ベーマイト、チタニア、ジルコニアおよびマグネシアの中から選択される少なくとも一種の化合物である、請求項 1 に記載された非水電解質二次電池。

【請求項 8】

前記多孔膜の厚さが3μm以上10μm以下である、請求項 1 から 7 までの何れか一項に記載された非水電解質二次電池。

【請求項 9】

前記正極活物質層または負極活物質層の表面に、LiBOB由来の被膜が形成されている、請求項 1 から 8 までの何れか一項に記載された非水電解質二次電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に関する。ここで、本明細書において「二次電池」とは、繰り返し充電可能な電池一般をいう。「非水電解質二次電池」とは、電解質塩を溶解した非水溶媒からなる非水電解質が用いられた二次電池をいう。「非水電解質二次電池」の一種である「リチウムイオン二次電池」は、電解質イオンとしてリチウムイオンを利用し、正負極間におけるリチウムイオンに伴う電荷の移動により充放電が実現される二次電池

50

をいう。一般に「リチウム二次電池」のように称される電池は、本明細書におけるリチウムイオン二次電池に包含されうる。

【背景技術】

【0002】

例えば、2009-164130号公報には、負極の活物質層に、セラミックとバインダとを混合した多孔膜を形成した、リチウムイオン二次電池が開示されている。ここで、セラミックには、アルミナ（ここでは、 Al_2O_3 ）が例示されており、バインダには、合成ゴム系ラテックス状バインダやアクリル系ゴムが例示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0003】

【特許文献1】2009-164130号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、本発明者の知見によれば、アルミナの粒子とバインダを混ぜた多孔膜は、正極と負極との間に配置され、絶縁層および耐熱層として利用されうる。かかる多孔膜は、例えば、過充電時に電池内の温度が上昇した場合でも、正極と負極との絶縁性を適切に保つことが望ましい。ここでは、かかる多孔膜について、特に、過充電時における、正極と負極との絶縁性を向上させうる新規な構成を例示する。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

ここで提案される非水電解質二次電池は、電池ケースと、電池ケースに收容された電極体と、電池ケースに收容された電解液とを備えている。ここで、電極体は、正極集電箔と、正極活物質粒子を含み、正極集電箔に保持された正極活物質層と、負極集電箔と、負極活物質粒子を含み、負極集電箔に保持された負極活物質層と、正極活物質層と負極活物質層との間に介在したセパレータと、負極活物質層またはセパレータのうち少なくとも一方の表面に、絶縁性を有するセラミックの粒子をバインダで接着した多孔膜とを備えている。ここで、絶縁性を有するセラミックは、FeまたはNiの少なくとも一方を含んでいる。かかる非水電解質二次電池は、セパレータによるシャットダウン後の発熱上昇率（％）が低く抑えられる傾向があり、例えば、過充電に対しての安全性が高い。

30

【0006】

ここで、絶縁性を有するセラミックは、例えば、Feを20～6000ppmの重量割合で含んでいるとよい。また、絶縁性を有するセラミックは、Niを20～6000ppmの重量割合で含んでいるとよい。また、絶縁性を有するセラミックは、FeとNiの両方を含んでいてもよい。この場合、絶縁性を有するセラミックは、重量割合においてNiよりもFeを多く含んでいるとよい。また、絶縁性を有するセラミックの粒子径は、例えば、メジアン径（D50）において、 $0.2\mu m \sim 2.0\mu m$ であるとよい。また、絶縁性を有するセラミックは、例えば、 α アルミナ、ベーマイト、 α アルミナ、ベーマイト、チタニア、ジルコニアおよびマグネシアの中から選択される少なくとも一種の化合物であるとよい。また、例えば、多孔膜の厚さは $3\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下であるとよい。また、正極活物質層または負極活物質層の表面に、LiBOB由来の被膜が形成されていてもよい。

40

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】図1は、リチウムイオン二次電池を示す断面図である。

【図2】図2は、当該リチウムイオン二次電池に内装される電極体を示す図である。

【図3】図3は、フィラーFをバインダで接着した多孔膜が形成されたセパレータを模式的に示す断面図である。

【図4】図4は、評価用セルの斜視図である。

50

【発明を実施するための形態】**【0008】**

以下、ここで提案される非水電解質二次電池についての一実施形態を説明する。ここで説明される実施形態は、当然ながら特に本発明を限定することを意図したものではない。また、各図は模式的に描かれており、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。また、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付し、重複する説明は省略または簡略化する。

【0009】

ここでは、まず適用されうる非水電解質二次電池の構造例としてリチウムイオン二次電池10を説明する。その後、ここで提案される非水電解質二次電池を説明する。

10

【0010】**《リチウムイオン二次電池10》**

図1は、リチウムイオン二次電池10を示す断面図である。図2は、当該リチウムイオン二次電池10に内装される電極体40を示す図である。なお、図1および図2に示されるリチウムイオン二次電池10は、本発明が適用されうるリチウムイオン二次電池の一例を示すものに過ぎず、本発明が適用されうるリチウムイオン二次電池を特段限定するものではない。

【0011】

リチウムイオン二次電池10は、図1に示すように、電池ケース20と、電極体40（図1では、捲回電極体）とを備えている。

20

【0012】**《電池ケース20》**

電池ケース20は、ケース本体21と、封口板22とを備えている。ケース本体21は、一端に開口部を有する箱形を有している。ここで、ケース本体21は、リチウムイオン二次電池10の通常の使用状態における上面に相当する一面が開口した有底直方体形状を有している。この実施形態では、ケース本体21には、矩形の開口が形成されている。封口板22は、ケース本体21の開口を塞ぐ部材である。封口板22は凡そ矩形のプレートで構成されている。かかる封口板22がケース本体21の開口周縁に溶接されることによって、略六面体形状の電池ケース20が構成されている。

【0013】

30

電池ケース20の材質は、例えば、軽量で熱伝導性の良い金属材料を主体に構成された電池ケース20が好ましく用いられうる。このような金属製材料としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルめっき鋼等が例示される。本実施形態に係る電池ケース20（ケース本体21および封口板22）はアルミニウム若しくはアルミニウムを主体とする合金によって構成されている。

【0014】

図1に示す例では、封口板22に外部接続用の正極端子23（外部端子）および負極端子24（外部端子）が取り付けられている。封口板22には、安全弁30と、注液口32が形成されている。安全弁30は、電池ケース20の内圧が所定レベル（例えば、設定開弁圧0.3MPa～1.0MPa程度）以上に上昇した場合に該内圧を開放するように構成されている。また、図1では、電解液80が注入された後で、注液口32が封止材33によって封止された状態が図示されている。かかる電池ケース20には、電極体40が收容されている。

40

【0015】**《電極体40（捲回電極体）》**

電極体40は、図2に示すように、帯状の正極（正極シート50）と、帯状の負極（負極シート60）と、帯状のセパレータ（セパレータ72, 74）とを備えている。

【0016】**《正極シート50》**

正極シート50は、帯状の正極集電箔51と正極活物質層53とを備えている。正極集

50

電箔 5 1 には、正極に適する金属箔が好適に使用され得る。正極集電箔 5 1 には、例えば、所定の幅を有し、厚さが凡そ $15\ \mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔を用いることができる。正極集電箔 5 1 の幅方向片側の縁部に沿って露出部 5 2 が設定されている。図示例では、正極活物質層 5 3 は、正極集電箔 5 1 に設定された露出部 5 2 を除いて、正極集電箔 5 1 の両面に形成されている。ここで、正極活物質層 5 3 は、正極集電箔 5 1 に保持され、少なくとも正極活物質が含まれている。この実施形態では、正極活物質層 5 3 は、正極活物質を含む正極合剤が正極集電箔 5 1 に塗工されている。また、「露出部 5 2」は、正極集電箔 5 1 に正極活物質層 5 3 が保持（塗工、形成）されない部位をいう。

【0017】

正極活物質には、従来からリチウムイオン電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定なく使用することができる。好適例として、リチウムニッケル酸化物（例えば LiNiO_2 ）、リチウムコバルト酸化物（例えば LiCoO_2 ）、リチウムマンガニ酸化物（例えば LiMn_2O_4 ）等のリチウムと遷移金属元素とを構成金属元素として含む酸化物（リチウム遷移金属酸化物）や、リン酸マンガニリチウム（ LiMnPO_4 ）、リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）等のリチウムと遷移金属元素とを構成金属元素として含むリン酸塩等が挙げられる。

【0018】

導電材

導電材としては、例えば、カーボン粉末、カーボンファイバーなどのカーボン材料が例示される。このような導電材から選択される一種を単独で用いてもよく二種以上を併用してもよい。カーボン粉末としては、種々のカーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、黒鉛化カーボンブラック、カーボンブラック、黒鉛、ケッチェンブラック）、グラファイト粉末などのカーボン粉末を用いることができる。

【0019】

バインダ

また、バインダは、正極活物質層 5 3 に含まれる正極活物質と導電材の各粒子を接着させたり、これらの粒子と正極集電箔 5 1 とを接着させたりする。かかるバインダとしては、使用する溶媒に溶解または分散可能なポリマーを用いることができる。例えば、水性溶媒を用いた正極合剤組成物においては、セルロース系ポリマー（カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）など）、フッ素系樹脂（例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）など）、ゴム類（酢酸ビニル共重合体、スチレンブタジエン共重合体（SBR）、アクリル酸変性 SBR 樹脂（SBR 系ラテックス）など）などの水溶性または水分散性ポリマーを、バインダとして好ましく採用することができる。また、非水溶媒を用いた正極合剤組成物においては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリアクリルニトリル（PAN）などのポリマーを、バインダとして好ましく採用することができる。

【0020】

《負極シート 60》

負極シート 60 は、図 2 に示すように、帯状の負極集電箔 6 1 と、負極活物質層 6 3 とを備えている。負極集電箔 6 1 には、負極に適する金属箔が好適に使用され得る。この負極集電箔 6 1 には、所定の幅を有し、厚さが凡そ $10\ \mu\text{m}$ の帯状の銅箔が用いられている。負極集電箔 6 1 の幅方向片側には、縁部に沿って露出部 6 2 が設定されている。負極活物質層 6 3 は、負極集電箔 6 1 に設定された露出部 6 2 を除いて、負極集電箔 6 1 の両面に形成されている。負極活物質層 6 3 は、負極集電箔 6 1 に保持され、少なくとも負極活物質が含まれている。この実施形態では、負極活物質層 6 3 は、負極活物質を含む負極合剤が負極集電箔 6 1 に塗工されている。また、「露出部 6 2」は、負極集電箔 6 1 に負極活物質層 6 3 が保持（塗工、形成）されない部位をいう。

【0021】

負極活物質

負極活物質としては、従来からリチウムイオン電池に用いられる物質の一種または二種以上を特に限定なく使用することができる。好適例として、グラファイトカーボン、アモルファスカーボン等の炭素系材料、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属窒化物等が挙げられる。

【0022】

《セパレータ72、74》

セパレータ72、74は、図2に示すように、正極シート50と負極シート60とを隔てる部材である。この例では、セパレータ72、74は、微小な孔を複数有する所定幅の帯状のシート材で構成されている。セパレータ72、74には、樹脂製の多孔質膜、例えば、多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成された単層構造のセパレータ或いは積層構造のセパレータを用いることができる。この例では、図2に示すように、負極活物質層63の幅b1は、正極活物質層53の幅a1よりも少し広い。さらにセパレータ72、74の幅c1、c2は、負極活物質層63の幅b1よりも少し広い(c1、c2 > b1 > a1)。

10

【0023】

《耐熱層》

また、セパレータ72、74は、正極活物質層53と負極活物質層63とを絶縁するとともに、電解質の移動を許容する。図1および図2では、図示は省略するが、セパレータ72、74、または、負極の表面には耐熱層が形成されていてもよい。耐熱層は、例えば、セラミックのフィラーをバインダで接着した多孔膜で構成される。耐熱層は、HRL (Heat Resistance Layer) とも称される。図3は、多孔質ポリオレフィン系樹脂からなる基材76にセラミックのフィラーFをバインダで接着した多孔膜(耐熱層(HRL))が形成されたセパレータ72、74を模式的に示す断面図である。

20

【0024】

《電極体40の取り付け》

この実施形態では、電極体40は、図2に示すように、捲回軸WLを含む一平面に沿って扁平に押し曲げられている。図2に示す例では、正極集電箔51の露出部52と負極集電箔61の露出部62とは、それぞれセパレータ72、74の両側において、らせん状に露出している。この実施形態では、図1に示すように、電極体40は、セパレータ72、74からはみ出た正負の露出部52、62の中間部分が寄せ集められ、電池ケース20の内部に配置された正負の内部端子23、24の先端部23a、24aに溶接されている。

30

【0025】

図1に示す形態では、捲回軸WLを含む一平面に沿って扁平な捲回電極体40が電池ケース20に収容されている。電池ケース20には、さらに電解液が注入される。電解液80は、捲回軸WL(図2参照)の軸方向の両側から電極体40の内部に浸入する。

【0026】

《電解液(液状電解質)》

電解液80としては、従来からリチウムイオン電池に用いられる非水電解液と同様のものを特に限定なく使用することができる。かかる非水電解液は、典型的には、適当な非水溶媒に支持塩を含有させた組成を有する。上記非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(以下、適宜に「EC」という。)、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート(以下、適宜に「DMC」という。)、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート(以下、適宜に「EMC」という。)、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン等からなる群から選択された一種または二種以上を用いることができる。また、上記支持塩としては、例えば、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃等のリチウム塩を用いることができる。一例として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒(例えば体積比1:1)にLiPF₆を約1mol/Lの濃度で含有させた非水電解液が挙げられる。

40

【0027】

50

なお、図 1 は、電池ケース 20 内に注入される電解液 80 を模式的に示しており、電池ケース 20 内に注入される電解液 80 の量を厳密に示すものではない。電池ケース 20 内に注入された電解液 80 は、捲回電極体 40 の内部において、正極活物質層 53 や負極活物質層 63 の空隙などに十分に染み渡っている。

【0028】

かかるリチウムイオン二次電池 10 の正極集電箔 51 と負極集電箔 61 は、電池ケース 20 を貫通した電極端子 23、24 を通じて外部の装置に電氣的に接続される。以下、充電時と放電時のリチウムイオン二次電池 10 の動作を説明する。

【0029】

《充電時の動作》

充電時、リチウムイオン二次電池 10 は、正極シート 50 と負極シート 60 との間に、電圧が印加され、正極活物質層 53 中の正極活物質からリチウムイオン (Li) が電解液に放出され、正極活物質層 53 から電荷が放出される。負極シート 60 では電荷が蓄えられるとともに、電解液中のリチウムイオン (Li) が、負極活物質層 63 中の負極活物質に吸収され、かつ、貯蔵される。これにより、負極シート 60 と正極シート 50 とに電位差が生じる。

【0030】

《放電時の動作》

放電時、リチウムイオン二次電池 10 は、負極シート 60 と正極シート 50 との電位差によって、負極シート 60 から正極シート 50 に電荷が送られるとともに、負極活物質層 63 に貯蔵されたリチウムイオンが電解液に放出される。また、正極では、正極活物質層 53 中の正極活物質に電解液中のリチウムイオンが取り込まれる。

【0031】

このようにリチウムイオン二次電池 10 の充放電において、正極活物質層 53 中の正極活物質や負極活物質層 63 中の負極活物質にリチウムイオンが吸蔵されたり、放出されたりする。そして、電解液を介して、正極活物質層 53 と負極活物質層 63 との間でリチウムイオンが行き来する。

【0032】

《車両用途の特徴》

このようなリチウムイオン二次電池 10 は、例えば、4V を超えるような高い出力を実現しうる。このため、特に発進時や加速時に高い出力が求められる電気車両やハイブリッド車両の駆動用電源として好適に用いられうる。また、リチウムイオン二次電池 10 は、充電効率が高く、急速な充電にも適用でき、例えば、車両の減速時 (ブレーキ時) に運動エネルギーを電気エネルギーに回生して充電するようなエネルギー回生システムにも適用されうる。また、車両用途では、特に、街中での走行などで、加速や減速が繰返し行われる。これに伴い、電気車両やハイブリッド車両の駆動用電源にリチウムイオン二次電池 10 が用いられる場合には、高出力の放電や急速充電が繰返される。このため、かかるハイレートでの充放電が繰返される用途では、電池抵抗の増加が低く抑えられ、かつ、出力が高く維持されることが望ましい。

【0033】

《過充電時の発熱》

ところで、リチウムイオン二次電池 10 は、過充電時のように高い電圧が掛かった場合などにおいて、電池内部で過度な電気化学反応が生じ、リチウムイオン二次電池 10 の内部の温度が上昇する。

【0034】

《過充電時の発熱傾向》

例えば、上述したようなリチウムイオン二次電池 10 は、Na (ナトリウム) が含まれうる。例えば、Na は、正極活物質や負極活物質中の不純物として含まれうる。また、Na は、セパレータの耐熱層に含まれるフィラーとして用いられるアルミナやベーマイトにも不純物として含まれる。このため、リチウムイオン二次電池に Na が含まれうる。本発

10

20

30

40

50

明者の知見では、かかるNaは、Liの析出要因となり、リチウムイオン二次電池10中のNaの分布に応じてLiが析出する傾向がある。Liが析出しやすい部分は、過充電時に発熱しやすい傾向がある。また、例えば、上述したような帯状の正極シート50および負極シート60が捲回された捲回電極体40を備えたリチウムイオン二次電池10では、捲回電極体40に電解液が含浸する。この際、捲回電極体40の中央部分、特に、帯状の正極シート50および負極シート60の長さ方向の中央部分において、電解液が少なくなる傾向がある。このように電解液が少なくなる部位も過充電時に発熱しやすい傾向がある。

【0035】

《セパレータ72、74によるシャットダウン》

上述したリチウムイオン二次電池10では、正極シート50と負極シート60との間に、多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成されたシート状のセパレータ72、74が存在している。セパレータ72、74は、電池内部が予め定められた温度よりも高温になると、一部が溶融して多孔質性が失われ、正極と負極との間で、電解質の移動を遮断する。かかる事象は、適宜に、セパレータ72、74によるシャットダウン、または、単にシャットダウンという。例えば、リチウムイオン二次電池10が、過充電状態となり、電池内部の温度が上昇する場合、セパレータ72、74が溶融する温度になると、上述したセパレータ72、74によるシャットダウンが起こり得る。このように、多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成されたシート状のセパレータ72、74は、リチウムイオン二次電池10の熱暴走を抑える機構として機能しうる。

【0036】

《多孔膜78（耐熱層（HRL））の過充電耐性》

また、例えば、図3に示すように、セパレータ72、74、または、負極シートの表面（具体的には、負極活物質層63の表面）には、セラミックのフィラーFをバインダで接着した多孔膜78が、耐熱層として設けられる場合がある。かかる多孔膜78は、特に、過充電時における、正極と負極との絶縁性を向上させる。また、セパレータ72、74に多孔膜78が設けられた場合には、多孔膜78はセパレータ72、74の基材76が熱によって収縮されにくくする機能がある。

【0037】

かかる多孔膜78に用いられるセラミックのフィラーFには、比較的、汎用性があり、耐熱性と絶縁性を有する材料として、アルミナ系化合物が用いられる。ここで、「アルミナ系化合物」は、アルミナを主たる組成物として含む化合物である。「アルミナ系化合物」には、アルミナやベーマイトなどが含まれる。ここで、アルミナは、酸化アルミニウム： Al_2O_3 であり、例えば、 α アルミナである。また、ベーマイト（ $AlOOH$ または $Al_2O_3 \cdot H_2O$ の組成で示されるアルミナ1水和物）である。また、セラミックのフィラーFは、上記のアルミナ系化合物に代えて、チタニア（二酸化チタン： TiO_2 ）、ジルコニア（二酸化ジルコニウム： ZrO ）、マグネシア（酸化マグネシウム： MgO ）を用いてもよい。

【0038】

過充電後にセパレータ72、74によるシャットダウンが起こった場合、セパレータ72、74によるシャットダウンが適切に機能した場合には、シャットダウン後の温度上昇率が小さく抑えられる。これに対して、シャットダウン後の温度上昇率が高いほど、セパレータ72、74によるシャットダウンの機能が悪いと考えられる。かかるセパレータ72、74によるシャットダウンの機能は、例えば、過充電によって、セパレータ72、74によるシャットダウンが生じた後の温度上昇の程度によって評価される。

【0039】

本発明者は、多孔膜78に用いられるセラミックのフィラーFとして、例えば、アルミナやベーマイトのようなアルミナ系化合物が用いられている場合には、セパレータ72、74によるシャットダウンの機能が十分に得られない場合があることを見出した。

【0040】

《多孔膜 78 (耐熱層 (HRL)) の過充電耐性を改善させる構成》

本発明者は、かかる事象について鋭意研究を進めた。そして、本発明者は、アルミナ系化合物のうち Fe (鉄) または Ni (ニッケル) の少なくとも一方を含むアルミナ系化合物の粒子を、多孔膜 78 のフィラーとして用いた場合には、セパレータ 72、74 によるシャットダウンの機能が向上する傾向があることを見出した。つまり、Fe または Ni の少なくとも一方を含むアルミナ系化合物の粒子をフィラー F として用いた多孔膜 78 は、Fe や Ni などを含まないノーマルなアルミナ系化合物の粒子を用いた場合に比べて、シャットダウン後の温度上昇率が低く抑えられ、HRL としてより高度に安定した機能を有する。

【0041】

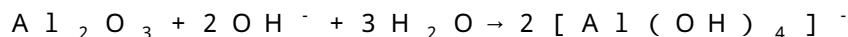
本発明者の推察によれば、Fe や Ni などを含まないノーマルなアルミナ系化合物の粒子は比較的表面が滑らかである。これに比べ、Fe または Ni の少なくとも一方を含むアルミナ系化合物の粒子は表面に微小な凹凸がある。つまり、Fe または Ni の少なくとも一方を含むアルミナ系化合物の粒子では、Fe や Ni が粒子中の Al のサイトに置き換わる形で存在し、アルミナ系化合物の組成が化学量論組成からずれる。このため、粒子の表面が粗く (凹凸状) になりやすいと考えられ、この結果、バインダの接着力が増すと考えられる。このように、Fe または Ni の少なくとも一方を含むアルミナ系化合物の粒子は、かかる粒子表面の凹凸によって表面積が増える。このため、当該粒子を用いた場合には、バインダの接着力が増し、過充電によって、セパレータ 72、74 によるシャットダウンが生じた場合に、HRL の形状が崩れ難い。HRL の形状が安定していると、セパレータの過度な収縮を抑えられ、かつ、正極と負極の間の絶縁性が安定して保たれる。このように、Fe または Ni の少なくとも一方を含むアルミナ系化合物の粒子を用いた場合には、シャットダウン後の温度上昇率が低く抑えられると考えられる。

【0042】

上記の HRL の性能は、例えば、シャットダウン後の温度上昇率で評価される。つまり、シャットダウン後の温度上昇率が低ければ、HRL が適切に機能していると考えられる。この観点において、本発明者の知見では、上記の HRL に用いられたアルミナ系化合物が Fe を含んでいる場合には、アルミナ系化合物は、凡そ 20 ~ 6000 ppm の重量割合で Fe を含んでいるとよい。また、上記の HRL に用いられたアルミナ系化合物が Ni を含んでいる場合には、アルミナ系化合物は、凡そ 20 ~ 6000 ppm の重量割合で Ni を含んでいるとよい。また、アルミナ系化合物は、例えば、Fe と Ni の両方を含んでもよい。この場合には、アルミナ系化合物は、好適には、重量割合において Ni よりも Fe を多く含んでいるとよい。

【0043】

ここで、Fe や Ni を含有したアルミナ系化合物の製造工程を例示する。アルミナ系化合物の製造工程では、例えば、水酸化ナトリウムの 250 の熱溶液でボーキサイトを洗浄する。この過程でアルミナは、以下の化学式で示すような反応になって溶解する。



【0044】

このときボーキサイト中の他の成分は溶解せず、固体の不純物としてろ過により除去することができる。ここで、例えば、鉄 (Fe) とニッケル (Ni) の両方を含むアルミナ系化合物を作成する場合には、例えば、このろ過後のアルミン酸ナトリウム溶液に、0.4 モル倍 ~ 0.6 モル倍の硫酸アルミニウム溶液と、予め定められた 7 水和物の硫酸鉄と 6 水和物の硫酸ニッケルとを加える。そして、熱水溶液中で処理 (水熱合成処理) することによって、Fe と Ni を含有したペーサイト (AlO(OH) [Al₂O₃ · H₂O]) が得られる。ここで、ペーサイトの水熱合成の処理条件は、例えば、200 以上、例えば、230 ~ 250 で、5 時間以上、例えば、7 時間 ~ 10 時間程度とすることが挙げられる。ここでは、上記水熱合成後に、乾燥させ、粉碎することによって、所望の平均粒径および比表面積のフィラー形態のペーサイト (Fe と Ni を含有したペーサイト) が得られる。

【 0 0 4 5 】

さらに上述した水熱合成処理後のベーマイトを加熱（焼成）すると、脱水反応が起こり、FeとNiを含有したαアルミナが得られる。ここで、焼成条件は、例えば、1000以上（例えば、凡そ1050）の温度で、45分以上（例えば、1時間程度）加熱するとよい。ここでは、焼成後に、粉碎することによって、所望の平均粒径および比表面積のフィラー形態のαアルミナ（FeとNiを含有したαアルミナ）が得られる。

【 0 0 4 6 】

ここで、αアルミナやベーマイト粒子中のFeやNiは金属状態や酸化物の状態で存在している。そして、作成されたαアルミナやベーマイト粒子をボールミルで粉末状にする。なお、Fe、Niの添加方法は、アルミナやベーマイトの粉末に、所定量のFeやNi粉末を加え、ボールミルのような固相内拡散法を用いて拡散させることによって得られうる。

10

【 0 0 4 7 】

上記の多孔膜78（HRL）のフィラーには、例えば、FeとNiの両方または何れか一方を含有したアルミナ（αアルミナ）またはベーマイトを用いると良い。この場合、好適には、アルミナ（αアルミナ）は、例えば、平均粒子径（メジアン径（D50））が凡そ0.2 μm～1.2 μmであり、BET比表面積が1.3 m²/g～100 m²/gであるとよい。また、ベーマイトは、例えば、平均粒子径（メジアン径（D50））が0.2 μm～1.8 μmであり、BET比表面積が2.8 m²/g～100 m²/gであるとよい。

20

【 0 0 4 8 】

なお、好適には、アルミナ（αアルミナ）の平均粒径（D50）は、例えば、0.3 μm以上、さらには、0.5 μm以上であるとよく、また、例えば、1.1 μm以下、さらには、0.9 μm以下であるとよい。また、ベーマイトの平均粒径（D50）は、例えば、0.3 μm以上、さらには、0.5 μm以上であるとよく、また、例えば、1.7 μm以下、さらには、1.5 μm以下であるとよい。また、アルミナ（αアルミナ）のBET比表面積は、好適には、例えば、1 m²/g以上、さらには3 m²/g以上であるとよく、また、例えば、15 m²/g以下、さらには10 m²/g以下であるとよい。また、ベーマイトのBET比表面積は、好適には、例えば、5 m²/g以上、さらには10 m²/g以上であるとよく、また、例えば、70 m²/g以下、さらには50 m²/g以下であるとよい。この点については、例えば、後述する表5のサンプル61～72において例示される。

30

【 0 0 4 9 】

ここで、平均粒子径（メジアン径（D50））には、レーザ散乱・回折法に基づく粒度分布測定装置により測定された粒度分布における、体積基準の積算値50%での粒径が採用される。また、上記フィラーFの比表面積は、BET測定によって測定される。ここで、BET測定の使用気体には、窒素またはクリプトンを用いるとよい。なお、本明細書では、BET測定によって測定された比表面積を、適宜に「BET比表面積」、或いは、単に「比表面積」と称している。ここでは、例えば、リチウムイオン二次電池10の多孔膜（HRL）からアルミナ系化合物を採取して、その平均粒子径およびBET比表面積を測定するとよい。

40

【 0 0 5 0 】

また、かかる多孔膜78は、例えば、上記フィラーFとバインダとを溶媒に混ぜたペーストを塗布し、乾燥させるとよい。この場合、バインダには、例えば、SBR、PTFE、PE、またアクリル酸エステルを用いた共重合体のアクリル系や、ポリ-N-メチル-N-ビニルアセトアミド（PNMA）等のアミドポリマーが挙げられる。溶媒には、水系或いは有機系の溶媒が適宜に用いられうる。また、増粘剤として、水系溶媒に対してはCMC、MC（メチルセルロース）、有機溶媒に対してはNMP（N-メチル-2-ピロリドン（N-methylpyrrolidone））を適宜に用いるとよい。また、かかる多孔膜78の厚さは、凡そ3 μm～10 μmであるとよい。なお、かかる多孔膜78の厚さは、好ましくは、例えば、4 μm以上、また8 μm以下であるとよい。

50

【 0 0 5 1 】

ここで、多孔膜 7 8 の厚み（「H R L の厚み」とも称される。）は、例えば、走査型電子顕微鏡（S E M）を用い、塗工された多孔膜 7 8 の断面の複数個所で厚さを測定し、その算術平均値にて評価するとよい。或いは、マイクロメーター（打点式厚み計）を用いて、多孔膜 7 8 が形成されたシートの全体の厚さから、当該シートの基材 7 6 の厚さの差分を求めても良い。この場合も、複数個所で測定し、その算術平均値を評価するとよい。正極シート 5 0、正極活物質層 5 3、負極シート 6 0、負極活物質層 6 3、セパレータ 7 2、7 4 などの厚さも、かかる評価方法に準じて測定される。

【 0 0 5 2 】

ここで、多孔膜 7 8 を形成する際に用意されるペーストは、例えば、超音波分散機を用いるとよい。ここで、超音波分散機には、例えば、エム・テック株式会社製クレアミックスを用いることができる。エム・テック株式会社製クレアミックスを用いる場合には、例えば、1 5 0 0 0 r p m による予備分散を 5 分間行い、2 0 0 0 0 r p m による本分散を 1 0 分間行うなどによって溶剤が適度に分散されたペーストが得られる。また、塗工は、グラビア塗工方法によるとよい。

10

【 0 0 5 3 】

《セパレータ 7 2、7 4 の好適例》

ここで、多孔膜 7 8 の基材（H R L の基材）となり得るセパレータ 7 2、7 4 には、上述したように、多孔質ポリオレフィン系樹脂で構成された単層構造のセパレータ或いは積層構造のセパレータを用いることができる。例えば、ポリプロピレン（P P）と、ポリエチレン（P E）の 3 層構造（P P / P E / P P）の多孔質シートが適宜に用いられる。また、セパレータ 7 2、7 4 の基材 7 6 の厚さは、例えば、1 4 μ m ~ 2 5 μ m であるとよい。

20

【 0 0 5 4 】

《正極シート 5 0 の好適例》

また、正極シート 5 0 は、正極集電箔 5 1 と正極活物質層 5 3 を合わせた厚みが、例えば、4 0 μ m ~ 1 0 0 μ m であるとよい。正極活物質層 5 3 の目付け量としては、例えば、9 . 8 m g / c m ² ~ 1 5 . 2 m g / c m ² であるとよい。また、正極活物質層 5 3 の密度は、例えば、1 . 8 g / c m ³ ~ 1 5 . 2 g / c m ³ であるとよい。

30

【 0 0 5 5 】

《負極シート 6 0 の好適例》

また、負極シート 6 0 は、負極集電箔 6 1 と負極活物質層 6 3 を合わせた厚みが、例えば、5 0 μ m ~ 1 5 0 μ m であるとよい。負極活物質層 6 3 の目付け量としては、例えば、4 . 8 m g / c m ² ~ 1 0 . 2 m g / c m ² であるとよい。また、負極活物質層 6 3 の密度は、例えば、0 . 8 g / c m ³ ~ 1 . 4 g / c m ³ であるとよい。かかる負極シート 6 0 は、多孔膜 7 8 の基材（H R L の基材）となり得る。

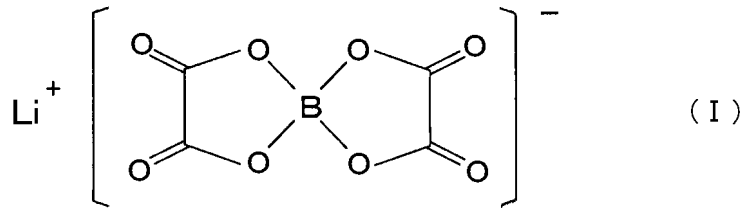
【 0 0 5 6 】

《電解液 8 0 の好適例》

電解液 8 0 の好適な一例として、エチレンカーボネート（E C）と、エチルメチルカーボネート（E M C）と、ジメチルカーボネート（D M C）とを、予め定められた体積比（例えば、E C : E M C : D M C = 3 : 4 : 3）で混合溶媒に、リチウム塩としての 1 . 1 m o l / L の L i P F ₆ を溶解させた電解液を用いることができる。また、電解液 8 0 には、添加剤として、例えば、L i B O B が添加されうる。ここで、L i B O B は、リチウムビスオキサレートボラートであり、下記の化学式で表され、L i B (C ₂ O ₄) ₂ と表記される。

40

【化 1】



【0057】

10

《LiBOBの反応》

リチウムイオン二次電池の電解液に添加されたLiBOB (LiB(C₂O₄)₂) は、初回充電時に分解される。かかる分解は、例えば、以下の化学反応式で示されるように、初回充電時に相当量のガス(COやCO₂)が発生するとともに、被膜(例えば、Li₂C₂O₄ + B₂O₃)が生じる。ここで、LiBOBの化学反応式は、例えば、
 $2\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} + 3\text{CO}_2$;
 として例示されうる。

【0058】

かかるLiBOBは、リチウムイオン二次電池10中で、特に、負極活物質(ここでは、炭素アノード)上での被膜(保護層)を形成する。かかる被膜は、薄く、高温でも安定しており、帯電した炭素アノードと、Liとの間での生じ得る分解反応を防止する。このように、かかる被膜は、リチウムイオン二次電池10のサイクル安定性および安全性に対して著しい改善をもたらす。

20

【0059】

なお、LiBOBが添加されている場合には、シャットダウン後に発熱しやすい傾向がある。その原因として、LiBOBが添加されている場合には、例えば、リチウムイオン二次電池10内でNaが存在するところなどにおいて、さらにLiが析出しやすいことなどが考えられている。このようにLiBOBが添加されている場合には、Liが析出しやすい傾向があり、過充電耐性が低下します。

【0060】

30

また、ここでは、電解液の添加剤として、LiBOBを挙げている。LiBOBと同等の効果を示す添加剤としては、例えば、オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩のような添加材が挙げられる。ここで、オキサラト錯体には、例えば、LiPO₂F₂、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)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、エチレンサルファイト(ES)、プロパンサルトン(PS)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)、LiBF₂(C₂O₄)やLiPF₂(C₂O₄)₂が挙げられる。

【0061】

以下、本発明者は、多孔膜を有する試験用の電池(評価用セル)を製作し、種々の試験を行ない、その電池特性の傾向を調べた。以下、かかる試験の一例を示す。

40

【0062】

《評価用セル》

ここではまず、表1～表5の試験例で用意された評価用セルを説明する。なお、評価用セルの構造については、図1から図3が適宜に参照されるものとする。また、各サンプルは、特に言及しない点については、凡そ同様の構成で構築されている。

【0063】

《評価用セルの正極》

正極における正極活物質層53を形成するにあたり正極合材を調製した。ここで、正極合材は、正極活物質として三元系のリチウム遷移金属酸化物(LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂)、導電材としてアセチレンブラック(AB)、バインダとしてポリフッ

50

化ビニリデン（P V D F）をそれぞれ用いた。正極活物質と、導電材と、バインダとの質量比を、正極活物質：導電材：バインダ＝90：8：2とした。これら正極活物質と、導電材と、バインダとを、イオン交換水と混合することによって正極合材を調製した。次いで、正極合材を正極集電箔51の片面ずつ順に塗布して乾燥させ、正極集電箔51の両面に正極活物質層53が塗工された正極（正極シート）を作製した。

【0064】

ここでは、正極集電箔51としてアルミニウム箔（厚さ15 μm ）を用いた。正極集電箔51への正極合材の塗布量は、正極集電箔51の両面で凡そ均等とし、かつ、正極合材が乾燥した後において、正極集電箔51の両面あたり9.8 mg/cm^2 以上15.2 mg/cm^2 以下になるように設定した。また、乾燥後、ローラプレス機を用いて圧延することによって、正極活物質層53の合材密度を1.8 g/cm^3 以上2.4 g/cm^3 以下とした。ここで例示した評価用セルでは、正極合材の塗布量は、正極集電箔51の両面あたり11 mg/cm^2 になるように設定した。また、圧延後の正極活物質層53の合材密度を2.2 g/cm^3 とした。

10

【0065】

《評価用セルの負極》

負極における負極活物質層63を形成するにあたり負極合材を調製した。ここで、負極合材は、負極活物質としてアモルファスコートグラファイト、増粘剤としてカルボキシメチルセルローズ（CMC）、バインダをそれぞれ用いた。バインダには、ゴム系バインダであるスチレン・ブタジエンゴム（SBR）を用いた。負極活物質と、増粘剤（CMC）と、バインダ（SBR）との質量比は、負極活物質：CMC：SBR＝98：1：1とした。これら負極活物質と、CMCと、SBRとを、イオン交換水と混合することによって負極合材を調製した。次いで、負極合材を負極集電箔61の片面ずつ順に塗布して乾燥させ、負極集電箔61の両面に負極活物質層63が塗工された負極（負極シート）を作製した。

20

【0066】

ここでは、負極集電箔61として銅箔（厚さ10 μm ）を用いた。負極集電箔61への負極合材の塗布量は、負極集電箔61の両面で凡そ均等とし、かつ、負極合材が乾燥した後において、負極集電箔61の両面あたり4.8 mg/cm^2 以上10.2 mg/cm^2 以下になるように設定した。また、乾燥後、ローラプレス機を用いて圧延することによって、負極活物質層63の合材密度を0.8 g/cm^3 以上1.4 g/cm^3 以下とした。ここで例示した評価用セルでは、負極合材の塗布量は、負極集電箔61の両面あたり7.2 mg/cm^2 になるように設定した。また、圧延後の負極活物質層63の合材密度を1.1 g/cm^3 とした。

30

【0067】

《評価用セルのセパレータの基材》

評価用セルのセパレータの基材としては、ポリプロピレン（PP）と、ポリエチレン（PE）の3層構造（PP/PE/PP）の多孔質シートを適宜に選択した。

【0068】

《評価用セルの組み立て》

ここでは、評価用セルとして、扁平な角型の評価用セルを作製した。つまり、正極シート50と負極シート60とを、セパレータ262、264を用いて作成した捲回電極体40を扁平に押し曲げ、角型の電池ケース20に収容し、非水電解液を注液して封口し、扁平な角型の評価用セル10（図1参照）を構築した。

40

【0069】

なお、ここで、具体的に規定される他、捲回電極体40（図2参照）の条件は、各サンプルで同じとした。例えば、ここでは、扁平に押し曲げられ、電池ケース20に収容された状態での捲回電極体40は、凡そ以下のような寸法にした。ここで、捲回電極体40は、捲回後の幅（L1）：125mm、高さ（L2）：55mm、厚さ（扁平に押し曲げた状態での最大厚さ）：12mmとした。また、正極シート50は、合材密度2.2 g/c

50

m^3 、厚み $65\text{ }\mu\text{m}$ (箔 $15\text{ }\mu\text{m}$)、長さ 3 m 、幅 115 mm ($a2$)、塗工幅 98 mm ($a1$)とした。また、負極シート60は、合材密度 1.1 g/cm^3 、厚み $77\text{ }\mu\text{m}$ (箔 $10\text{ }\mu\text{m}$)、長さ 3.1 m 、幅 117 mm ($b2$)、塗工幅 102 mm ($b1$)とした。

【0070】

また、図4は、評価用セルの斜視図である。ここで、電池ケース20は、アルミ製のケースである。電池ケース20は、凡そ以下のような寸法にした。ここで、電池ケース20の外寸は、長辺側の長さ ($M1$): 137 mm 、短辺側の長さ ($M2$): 63.1 mm 、厚さ ($M3$): 13.3 mm であった。また、電池ケース20の内寸は、長辺側の長さ: 135.6 mm 、短辺側の長さ: 62.4 mm 、厚さ: 12.5 mm であった。また、こ
10
ここで評価用セルは、電池ケース20の長辺 ($M1$)と、短辺 ($M2$)とで囲まれた2つの平面に、それぞれ樹脂製の板を当て、さらに樹脂製の板の上から金属製の板を当てる。そして、電池ケース20の外側で金属製の板にボルトを通し、ナットで締め付ける。ここでは、25、SOC60%の状態において、電池ケース20の当該平面を 23 kgf/cm^2 の圧力で拘束している。

【0071】

《評価用セルの電解液》

ここで、非水電解液としては、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)、ジメチルカーボネート (DMC) ととを、所定の体積比 (例えば、EC: EMC: DMC = 3: 4: 3) で混合溶媒に、リチウム塩としての 1.1 mol/L の LiPF_6 を溶解させた電解液を用いた。ここでは、非水電解液の溶媒について、適宜に LiBOB が予め定められた量、添加された非水電解液を種々用意した。

【0072】

《サンプル》

ここで、表1～表5に示された各サンプルは、電解液に対する LiBOB の添加量、多孔膜78のフィルターの種類 (アルミナ系化合物中の Fe、Ni の量)、および、多孔膜78を設ける基材 (ここでは、負極シート60、セパレータ72、74) が異なる。負極シート60に、多孔膜78を設ける場合には、負極シート60の両面に形成される負極活物質層63の表面にそれぞれ多孔膜78を形成した。また、セパレータ72、74に多孔膜78を設ける場合には、セパレータ72、74の片面に多孔膜78を設けた。
30

【0073】

ここで、表1～表5中、「 LiBOB 量 (mol/L)」は、評価用セルに注入された電解液80に添加された LiBOB の添加量を示している。「フィルターの種類」は、多孔膜78に用いられているフィルター (ここでは、アルミナ系化合物) の種類を示している。「Feの量」は、アルミナ系化合物中の Fe の質量割合 (ppm) を示している。「Niの量」は、アルミナ系化合物中の Ni の質量割合 (ppm) を示している。ここで、ppmは、100万分のいくらかであるかという割合を示す数値であり、例えば、1ppmは百万分の1である。

【0074】

ここで、 LiBOB の添加量 (LiBOB 量) は、例えば、電池内の被膜の B「ホウ素」の量を、ICP発光分光分析法 (高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法、ICP-OES/ICP-AESなどとも称される。) で分析することによって測定されうる。さらに、電解液に残った LiBOB の量は、イオンクロマトグラフで測定するとよい。
40

【0075】

《評価用セルの評価》

ここで、作製された評価用セルは、例えば、所定のコンディショニング工程を行い、予め定められた過充電試験におけるシャットダウン後の発熱上昇率を評価した。

【0076】

《コンディショニング》

次に、上記のように構築した評価用セルについて、電解液を注入した後で、10時間程
50

度放置し、初期充電を行なった。コンディショニング工程は、次の手順 1、2 によって行なわれる。

手順 1：1.5 C の定電流充電にて 4 V に到達した後、5 分間休止する。

手順 2：手順 1 の後、定電圧充電にて 1.5 時間充電された場合または充電電流が 0.1 A となった場合に充電を停止し、5 分間休止する。

【0077】

また、評価用セルは、上記のコンディショニング工程後に、SOC 30% の状態にして、セパレータ 72、74 によるシャットダウンを引き起こす過充電試験を行なう。ここで、過充電試験は、例えば、コンディショニング工程後に 20 から 25 程度の常温において SOC 30% の状態にした評価用セルを用意する。かかる評価用セルに 10 C 相当の一定の電流で充電し続けてシャットダウンを生じさせる。この際、評価用セルは、凡そ SOC 200% ~ 210% 程度の過充電の状態でシャットダウンを生じさせる。ここで、評価用セル温度は、充電が開始されてから上昇します。過充電状態になると、ある一定の温度以上に温度が上昇し、セパレータ 72、74 によるシャットダウンが起こる。セパレータ 72、74 によるシャットダウンが起こると、電流がほとんど流れなくなり、電圧が上昇します。

10

【0078】

《シャットダウン後の発熱上昇率 (%)》

ここで、シャットダウン後の発熱上昇率は、コンディショニング後の評価用セルに、一定の電流（ここでは、10 C）を負荷し、セパレータ 72、74 によるシャットダウン（電流遮断）直後と、その 1 分後の電池温度を測定した。なお、評価用セルには、複数の部位に温度センサを取り付けておくとよい。例えば、電池ケースの側面（最も広い面の中央下よりの部位）、正負の端子、電子ケースの底面などに温度センサを取り付けて、評価用セルの温度を評価した。表 1 ~ 表 5 では、電池ケースの側面（最も広い面の中央下よりの部位）に取り付けられた温度センサを基に、評価用セルの温度を評価している。また、セパレータ 72、74 によるシャットダウンが起きると、例えば、評価用セルに流れる電流が急激に（明確に）低下する。このため、評価用セルに流れる電流が低下したタイミングは、セパレータ 72、74 によるシャットダウンとする。そして、当該シャットダウン直後の評価用セルの温度 T_1 とし、シャットダウンから 1 分が経過したタイミングでの評価用セルの温度 T_2 を、シャットダウン直後から上昇した温度（ $T_2 - T_1$ ）を、シャットダウン直後の温度 T_1 で割った値 $\{(T_2 - T_1) / T_1\} \times 100$ をシャットダウン後の発熱上昇率 (%) とした。

20

30

【0079】

各評価用セルと、その評価は、表 1 ~ 表 5 に示すとおりである。

【0080】

【表 1】

表 1

	LiBOB量 (mol/L)	フィラー の種類	Fe量 (ppm)	N量 (ppm)	加熱 温度 (°C)	加熱 時間	焼成 温度 (°C)	焼成 時間	粉砕 時間	フィラーの平均 粒径(D50) (μm)	フィラーの 比表面積 (m^2/g)	多孔膜 の厚み (μm)	多孔膜の基材	シャットダウン後 の発熱上昇率 (%)
サンプル1	0.04	λ° - γ イ	0	0	230	7時間	—	—	10分	1	15	5	負極	130
サンプル2	0.04	λ° - γ イ	4500	5000	230	7時間	—	—	10分	1	25	5	負極	80
サンプル3	0	α 7Liミ	0	0	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	5	5	負極	120
サンプル4	0	α 7Liミ	4700	5300	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	10	5	負極	85
サンプル5	0.027	λ° - γ イ	4000	0	230	7時間	—	—	10分	0.6	9	5	負極	55
サンプル6	0.027	λ° - γ イ	0	4000	230	7時間	—	—	10分	0.6	9	5	負極	52
サンプル7	0.005	α 7Liミ	30	50	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	5	5	負極	60
サンプル8	0.01	λ° - γ イ	30	50	230	7時間	—	—	10分	1	17	5	負極	25
サンプル9	0.01	λ° - γ イ	50	80	230	7時間	—	—	10分	1	18	5	負極	20
サンプル10	0.01	α 7Liミ	100	110	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	6	5	負極	14
サンプル11	0.02	λ° - γ イ	250	350	230	7時間	—	—	10分	1	19	5	負極	14
サンプル12	0.03	α 7Liミ	550	650	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	7	5	負極	15
サンプル13	0.04	λ° - γ イ	850	950	230	7時間	—	—	10分	1	21	5	負極	15
サンプル14	0.04	α 7Liミ	1300	1500	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	8	5	負極	16
サンプル15	0.05	α 7Liミ	1600	2000	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	8.5	5	負極	17
サンプル16	0.07	λ° - γ イ	3000	4000	230	7時間	—	—	10分	1	23	5	負極	29
サンプル17	0.09	α 7Liミ	3000	4000	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	9	5	負極	67

【表 2】

表 2

	LiBOB量 (mol/L)	フイラー の種類	Fe量 (ppm)	Ni量 (ppm)	加熱 温度 (°C)	加熱 時間	焼成 温度 (°C)	焼成 時間	粉碎 時間	フイラーの平均 粒径(D50) (μm)	フイラーの 比表面積 (m^2/g)	多孔膜 の厚み (μm)	多孔膜の基材	シャットダウン後 の発熱上昇率 (%)
サンプル21	0.04	λ' - γ ト	0	0	230	7時間	—	—	10分	1	15	5	セパレーター	120
サンプル22	0.04	λ' - γ ト	4500	5000	230	7時間	—	—	10分	1	25	5	セパレーター	80
サンプル23	0	α 7Mシ	0	0	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	5	5	セパレーター	110
サンプル24	0	α 7Mシ	4700	5300	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	10	5	セパレーター	85
サンプル25	0.027	λ' - γ ト	4000	0	230	7時間	—	—	10分	0.6	9	5	セパレーター	50
サンプル26	0.027	λ' - γ ト	0	4000	230	7時間	—	—	10分	0.6	9	5	セパレーター	45
サンプル27	0.005	α 7Mシ	30	50	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	5	5	セパレーター	55
サンプル28	0.01	λ' - γ ト	30	50	230	7時間	—	—	10分	1	17	5	セパレーター	23
サンプル29	0.01	λ' - γ ト	50	80	230	7時間	—	—	10分	1	18	5	セパレーター	19
サンプル30	0.01	α 7Mシ	100	110	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	6	5	セパレーター	10
サンプル31	0.02	λ' - γ ト	250	350	230	7時間	—	—	10分	1	19	5	セパレーター	11
サンプル32	0.03	α 7Mシ	550	650	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	7	5	セパレーター	11
サンプル33	0.04	λ' - γ ト	850	950	230	7時間	—	—	10分	1	21	5	セパレーター	12
サンプル34	0.04	α 7Mシ	1300	1500	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	8	5	セパレーター	13
サンプル35	0.05	α 7Mシ	1600	2000	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	8.5	5	セパレーター	15
サンプル36	0.07	λ' - γ ト	3000	4000	230	7時間	—	—	10分	1	23	5	セパレーター	25
サンプル37	0.09	α 7Mシ	3000	4000	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	9	5	セパレーター	53

【表 3】

表 3

	LiBOB量 (mol/L)	ファイバー の種類	Fe量 (ppm)	Ni量 (ppm)	加熱 温度 (°C)	加熱 時間	焼成 温度 (°C)	焼成 時間	粉砕 時間	ファイバーの平均 粒径(D50) (μm)	ファイバーの 比表面積 (m^2/g)	多孔膜 の厚み (μm)	多孔膜の基材	シャットダウン後 の発熱上昇率 (%)
サンプル41	0.025	λ° - γ IT	130	100	230	7時間	—	—	10分	1	19	5	セパレーター	6
サンプル42	0.025	α ITミ	350	250	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	5	5	セパレーター	6
サンプル43	0.025	λ° - γ IT	700	550	230	7時間	—	—	10分	1	22	5	セパレーター	7
サンプル44	0.025	α ITミ	1000	850	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	6	5	セパレーター	8
サンプル45	0.025	λ° - γ IT	1500	1300	230	7時間	—	—	10分	1	25	5	セパレーター	9
サンプル46	0.025	λ° - γ IT	700	550	250	10時間	—	—	10分	1	30	5	セパレーター	3
サンプル47	0.025	λ° - γ IT	130	100	230	7時間	—	—	10分	1	19	5	負極	5
サンプル48	0.025	α ITミ	350	250	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	5	5	負極	5
サンプル49	0.025	λ° - γ IT	700	550	230	7時間	—	—	10分	1	22	5	負極	6
サンプル50	0.025	α ITミ	1000	850	230	7時間	1050	1時間	10分	0.6	6	5	負極	6
サンプル51	0.025	λ° - γ IT	1500	1300	230	7時間	—	—	10分	1	25	5	負極	7
サンプル52	0.025	λ° - γ IT	700	550	250	10時間	—	—	10分	1	30	5	負極	2

【表 4】

表4

	LiBOB量 (mol/L)	ファイバー の種類	Fe量 (ppm)	Ni量 (ppm)	加熱 温度 (°C)	加熱 時間	焼成 温度 (°C)	焼成 時間	粉砕 時間	ファイバーの平均 粒径(D50) (μm)	ファイバーの 比表面積 (m^2/g)	多孔膜 の厚み (μm)	多孔膜の基材	シャットダウン後 の発熱上昇率 (%)
サンプル61	0.03	α ナミシ	530	620	230	7時間	1050	1時間	60分	0.2	20	5	負極	60
サンプル62	0.03	α ナミシ	530	620	230	7時間	1050	1時間	30分	0.3	15	5	負極	16
サンプル63	0.03	α ナミシ	530	620	230	7時間	1050	1時間	20分	0.5	10	5	セパレーター	12
サンプル64	0.03	α ナミシ	530	620	230	7時間	1050	1時間	8分	0.9	3	5	負極	12
サンプル65	0.03	α ナミシ	530	620	230	7時間	1050	1時間	5分	1.1	1	5	負極	14
サンプル66	0.03	α ナミシ	530	620	230	7時間	1050	1時間	3分	1.5	0.5	5	セパレーター	55
サンプル67	0.02	λ -ナト	280	360	230	7時間	—	—	50分	0.2	90	5	負極	65
サンプル68	0.02	λ -ナト	280	360	230	7時間	—	—	40分	0.3	70	5	セパレーター	12
サンプル69	0.02	λ -ナト	280	360	230	7時間	—	—	30分	0.5	50	5	負極	10
サンプル70	0.02	λ -ナト	280	360	230	7時間	—	—	8分	1.5	10	5	セパレーター	10
サンプル71	0.02	λ -ナト	280	360	230	7時間	—	—	5分	1.7	5	5	セパレーター	13
サンプル72	0.02	λ -ナト	280	360	230	7時間	—	—	3分	2	3	5	セパレーター	65

【表 5】

表5

	LiBOB量 (mol/L)	ファイバー の種類	Fe量 (ppm)	N量 (ppm)	加熱 温度 (°C)	加熱 時間	焼成 温度 (°C)	焼成 時間	粉砕 時間	ファイバーの平均 粒径(D50) (μm)	ファイバーの 比表面積 (m^2/g)	多孔膜 の厚み (μm)	多孔膜の基材	シャットダウン後 の発熱上昇率 (%)
サンプル81	0.035	$\lambda^{\ast}-\gamma\text{I}$	560	650	230	7時間	—	—	10分	0.6	5.5	3	負極	21
サンプル82	0.035	$\lambda^{\ast}-\gamma\text{I}$	560	650	230	7時間	—	—	10分	0.6	5.5	4	負極	13
サンプル83	0.035	$\lambda^{\ast}-\gamma\text{I}$	560	650	230	7時間	—	—	10分	0.6	5.5	6	負極	10
サンプル84	0.035	$\lambda^{\ast}-\gamma\text{I}$	560	650	230	7時間	—	—	10分	0.6	5.5	8	負極	9
サンプル85	0.035	$\lambda^{\ast}-\gamma\text{I}$	560	650	230	7時間	—	—	10分	0.6	5.5	10	負極	17
サンプル86	0.035	$\lambda^{\ast}-\gamma\text{I}$	560	650	230	7時間	—	—	10分	0.6	5.5	3	セパレーター	17
サンプル87	0.035	$\lambda^{\ast}-\gamma\text{I}$	560	650	230	7時間	—	—	10分	0.6	5.5	4	セパレーター	10
サンプル88	0.035	$\lambda^{\ast}-\gamma\text{I}$	560	650	230	7時間	—	—	10分	0.6	5.5	6	セパレーター	8
サンプル89	0.035	$\lambda^{\ast}-\gamma\text{I}$	560	650	230	7時間	—	—	10分	0.6	5.5	8	セパレーター	7
サンプル90	0.035	$\lambda^{\ast}-\gamma\text{I}$	560	650	230	7時間	—	—	10分	0.6	5.5	10	セパレーター	14

ここで、表 1 において、サンプル 1 ~ 17 は、負極に多孔膜 78 が形成されている。また、表 2 におけるサンプル 21 ~ 37 は、セパレータ 72、74 に多孔膜 78 が形成されている。このうち、サンプル 1、3、21、23 は、多孔膜 78 に、Fe, Ni が何れも含まれていないアルミナ系化合物が用いられている。これに対して、サンプル 1、3、15、17 は、多孔膜 78 に、Fe, Ni が何れも含まれていないアルミナ系化合物が用いられている。これに対して、サンプル 2、4、22、24 は、多孔膜 78 に、Fe と Ni を含有するアルミナ系化合物が用いられている。この場合、Fe と Ni を含有するアルミナ系化合物が用いられた多孔膜 78 を有するサンプル 2、4、22、24 では、シャットダウン後の発熱上昇率 (%) が、凡そ半分程度に抑えられている。

【0086】

10

また、サンプル 5 ~ 17、および、サンプル 25 ~ 37 は、それぞれアルミナ系化合物に含まれる Fe の量を 3000 ppm 以下とし、Ni の量を 4000 ppm としたものである。このように、アルミナ系化合物に含まれる Fe の量を 3000 ppm 以下とし、Ni の量を 4000 ppm 以下とすることによって、さらに、シャットダウン後の発熱上昇率 (%) が低く抑えられうる。

【0087】

また、シャットダウン後の発熱上昇率 (%) を低く抑えるとの観点において、アルミナ系化合物に含まれる Fe の量は、好適には、例えば、30 ppm 以上、より好ましくは 50 ppm 以上、さらに好ましくは 80 ppm 以上、さらに好ましくは 100 ppm 以上であるとよい。アルミナ系化合物に含まれる Fe の量は、好適には、例えば、3000 ppm 以下、より好ましくは 2500 ppm 以下であるとよく、さらに好ましくは 2000 ppm 以下、さらに好ましくは 1600 ppm 以下であるとよい。

20

【0088】

また、シャットダウン後の発熱上昇率 (%) を低く抑えるとの観点において、アルミナ系化合物に含まれる Ni の量は、好適には、例えば、50 ppm 以上、より好ましくは 80 ppm 以上であるとよく、また好ましくは 4000 ppm 以下、より好ましくは 3500 ppm 以下、さらに好ましくは 3000 ppm 以下、さらに好ましくは 2000 ppm 以下であるとよい。

【0089】

また、サンプル 41 ~ 52 は、電解液に当初添加された LiBOB の量を 0.025 mol/L に固定し、また、多孔膜 78 のアルミナ系化合物は、重量割合において Ni よりも Fe を多く含んでいる。かかるサンプル 41 ~ 52 で示されているように、多孔膜 78 のアルミナ系化合物は、重量割合において Ni よりも Fe を多く含んでいる場合には、リチウムイオン二次電池 10 のシャットダウン後の発熱上昇率 (%) がより低く抑えられる傾向がある。また、サンプル 46、52 のように、ベーマイトを作成する際の加熱温度を高くしたり、加熱時間を長くしたりする場合には、特に、シャットダウン後の発熱上昇率 (%) を低く抑えられる傾向がある。かかる事象について、本発明者は、ベーマイトの過熱温度を高くしたり焼成時間を長くしたりすることによって、ベーマイトに含まれる Fe や Ni がアルミナ系化合物の結晶粒界や粒子表面に集積されやすくなり、バインダによる接着がより強固になると考えている。

30

40

【0090】

また、アルミナ系化合物のフィラーは、ボールミルなどを用いて粉末状に粉砕することによって得られる。ここで、ボールミルなどを用いて粉末状に粉砕する処理の程度を調整することによって、フィラーの平均粒径や比表面積を変えることができる。例えば、粉砕時間が長いほど、平均粒径が小さくなり、比表面積が大きくなる傾向がある。表 4 は、かかる粉砕時間を代えて、平均粒径と比表面積が異なるフィラーを用いたサンプルを比較している。ここで、シャットダウン後の発熱上昇率 (%) を小さく抑えるとの観点において、多孔膜 78 のフィラーの種類に関わらず、フィラーが Fe または Ni を含む場合には、平均粒径とフィラーの比表面積は適当な大きさであることがより好ましい。

【0091】

50

以上のとおり、ここでは、アルミナ系化合物の粒子（フィラーF）をバインダで接着した多孔膜78（図3参照）について、多孔膜78のアルミナ系化合物はFeまたはNiの少なくとも一方を含んでいるとよい。これにより、シャットダウン後の発熱上昇率（％）が低く抑えられる。つまり、多孔膜78の機能が向上し、特に、過充電状態に対して、より安全性の高い非水電解質二次電池が提供される。

【0092】

また、本発明者の知見によれば、シャットダウン後の発熱上昇率（％）を低く抑えるとの観点において、多孔膜78のアルミナ系化合物は、Feを凡そ20～6000ppmの重量割合で含んでいともよい。なお、好適には、アルミナ系化合物は、Feを凡そ30ppm以上4000ppm以下の重量割合で含んでいともよい。また、アルミナ系化合物は、Niを凡そ20～6000ppmの重量割合で含んでいるとよい。なお、好適には、アルミナ系化合物は、Niを凡そ30ppm以上4000ppm以下の重量割合で含んでいともよい。また、上述した実施例（サンプル）では、アルミナ系化合物は、FeとNiの両方を含んでいるものが多いが、例えば、サンプル5、6、25、26のように、アルミナ系化合物は、FeとNiの何れか一方のみを含んでいてもよい。

10

【0093】

また、上述したようにアルミナ系化合物は、FeとNiの両方を含んでいる場合には、重量割合においてNiよりもFeを多く含んでいるとよい。また、多孔膜78の厚さは、例えば、3μm以上10μm以下であるとよい（例えば、表5のサンプル81～90参照）。また、例えば、アルミナ系化合物の粒子径は、メジアン径（D50）において、0.2μm～2.0μmであるとよい（例えば、表4のサンプル61～72参照）。さらに、正極活物質層または負極活物質層の表面に、LiBOB由来の被膜が形成されていてもよい。つまり、非水電解質二次電池に注入される電解液には、当初LiBOBが添加されていてもよい。ここで、電解液に当初添加されているLiBOBは、例えば、表1および表2のサンプルに示されるように、0.01～0.07mol/Lであるとよい。

20

【0094】

また、ここでは、絶縁性を有するセラミックのフィラーFの典型的な例として、アルミナ系化合物（具体的には、αアルミナとベーマイト）を挙げた。絶縁性を有するセラミックのフィラーFは、上記のアルミナ系化合物に代えて、例えば、チタニア（二酸化チタン：TiO₂）、ジルコニア（二酸化ジルコニウム：ZrO）、マグネシア（酸化マグネシウム：MgO）を用いてもよい。この場合、チタニア（二酸化チタン：TiO₂）、ジルコニア（二酸化ジルコニウム：ZrO）、マグネシア（酸化マグネシウム：MgO）のセラミックのフィラーFは、同様に、FeとNiとのうち少なくとも一方が同程度に含まれているとよい。

30

【0095】

この場合、FeとNiとのうち少なくとも一方が含まれているセラミックのフィラーFが用いられた多孔膜78を有するサンプルでは、アルミナ系化合物が用いられた多孔膜78を有するサンプルと同様の傾向が得られる。つまり、FeとNiとのうち少なくとも一方が含まれているセラミックのフィラーFが用いられた多孔膜78を有するサンプルでは、シャットダウン後の発熱上昇率（％）が抑えられる。この場合、セラミックのフィラーFは、上記のアルミナ系化合物と同程度にFeとNiとのうち少なくとも一方を含んでいるとよい。

40

【0096】

ここで、多孔膜78に用いられるセラミックとしては、上述した絶縁性を有するセラミックとしてαアルミナ、ベーマイト、チタニア、ジルコニアおよびマグネシアを挙げた。絶縁性を有するセラミックは、これらに限定されるものではない。また、多孔膜78に用いられるセラミックとしては、上述した絶縁性を有するセラミックとして挙げられた、αアルミナ、ベーマイト、チタニア、ジルコニアおよびマグネシアの中から選択される少なくとも一種の化合物であるとよい。例えば、多孔膜78に用いられるセラミックは、αアルミナ、ベーマイト、チタニア、ジルコニアおよびマグネシアの中から選択される一種

50

類の化合物であってもよい。また、多孔膜 7 8 に用いられるセラミックは、 α アルミナ、ベーマイト、チタニア、ジルコニアおよびマグネシアの中から選択される複数種類の化合物を混合したものであってもよい。

【0097】

以上、ここで提案される非水電解質二次電池およびその製造方法を説明したが、本発明は上述した実施形態に限定されるものではない。

【0098】

例えば、ここでは、扁平な捲回電極体を有する角型の電池が、非水電解質二次電池の構造は、特に言及されない限りにおいて、これらに限定されず、種々の構造の電池に適用されうる。電池の構造としては、例えば、円筒形状の捲回電極体を有するいわゆる丸型の電池や、正極シートとセパレータと負極シートを順に積層したラミネート型の電池や、いわゆるコイン電池などでもよい。また、ここでは、非水電解質二次電池としてリチウムイオン二次電池を例示したが、他の非水電解質二次電池としては、例えば、ナトリウムイオン二次電池でもよい。また、リチウムイオン二次電池の一種としては、ポリマーリチウムイオン二次電池でもよい。

10

【0099】

また、ここで開示される非水電解質二次電池は、特に、ハイレートでの充放電が繰り返される用途において電池特性を高く維持でき、過充電状態に対してはより高度に安全なシャットダウンを実現できる。このため、高い安全性や安定した性能を有するリチウムイオン二次電池を提供することができる。したがって、例えば、高い安全性や安定した性能が求められる車両駆動用電池として特に好適である。ここで、車両駆動用電池は、非水電解質二次電池を複数個直列に接続して形成される組電池の形態であり得る。かかる車両駆動用電池を電源として備える車両には、典型的には自動車、特に、プラグインハイブリッド車を含むハイブリッド自動車、電気自動車のような電動機を備える自動車が含まれる。

20

【0100】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示に過ぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【符号の説明】

30

【0101】

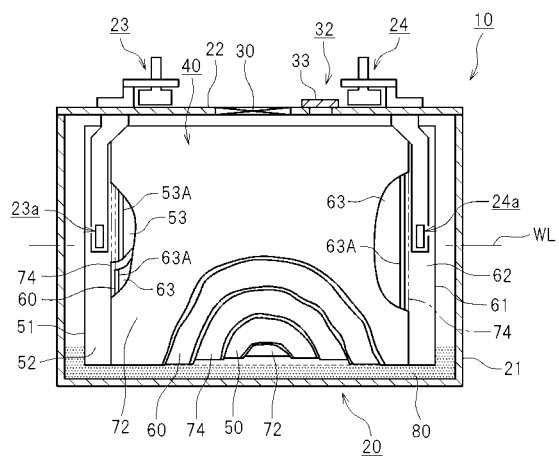
- 10 リチウムイオン二次電池
- 20 電池ケース
- 21 ケース本体
- 22 封口板
- 23 正極端子
- 24 負極端子
- 30 安全弁
- 32 注液口
- 33 封止材
- 40 捲回電極体
- 50 正極シート
- 51 正極集電箔
- 52 露出部
- 53 正極活物質層
- 60 負極シート
- 61 負極集電箔
- 62 露出部
- 63 負極活物質層
- 72, 74 セパレータ
- 78 多孔膜

40

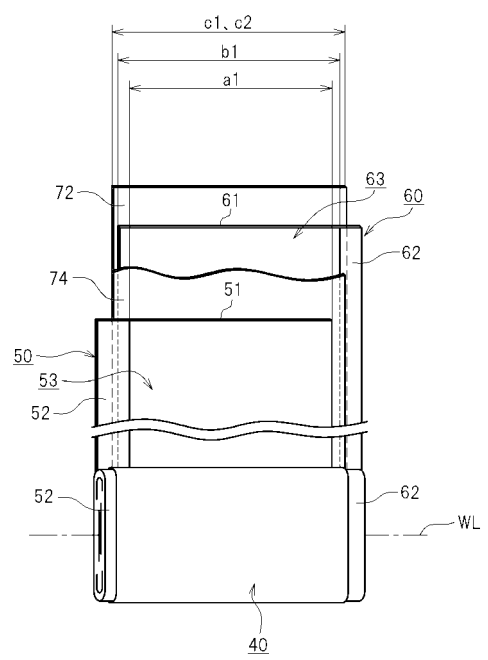
50

8 0 電 解 液
F フ ィ ラ ー

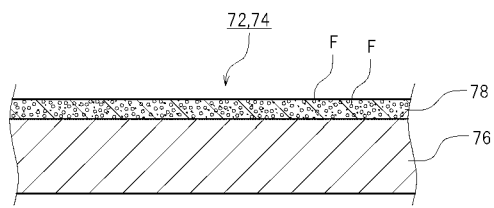
【 図 1 】



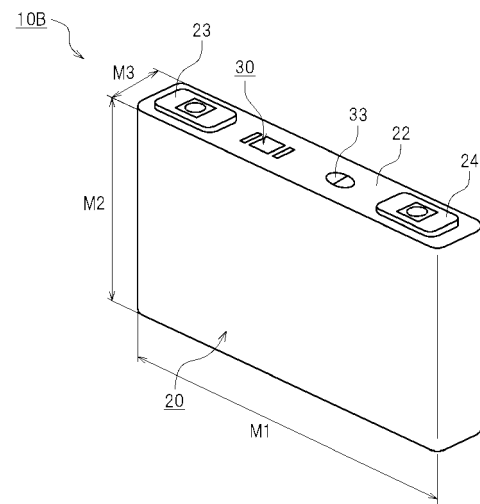
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

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

F ターム(参考) 5H021 AA01 BB11 CC04 EE04 EE22 EE32 HH01 HH03
5H029 AJ12 AK01 AK03 AL01 AL02 AL03 AL07 AL08 AM03 AM04
AM05 AM07 DJ04 EJ08 HJ01
5H050 EA11 FA18