

(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2014-41818
(P2014-41818A)

(43) 公開日 平成26年3月6日(2014.3.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	5 H O 2 1
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 2/16 L	5 H O 2 9
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 10/0566	5 H O 5 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 4/62 Z	
	HO 1 M 10/052	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)		

(21) 出願番号 特願2013-154496 (P2013-154496)	(71) 出願人 590002817
(22) 出願日 平成25年7月25日 (2013.7.25)	三星エスディアイ株式会社
(31) 優先権主張番号 10-2013-0073190	S a m s u n g S D I C o . , L t d
(32) 優先日 平成25年6月25日 (2013.6.25)	.
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)	大韓民国京畿道龍仁市器興区貢税路150
(31) 優先権主張番号 特願2012-164505 (P2012-164505)	-20
(32) 優先日 平成24年7月25日 (2012.7.25)	(71) 出願人 000003001
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	帝人株式会社
	大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
	(74) 代理人 110000981
	アイ・ピー・ディー国際特許業務法人
	(72) 発明者 干場 弘治
	神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式
	会社サムスン日本研究所内
	最終頁に続く

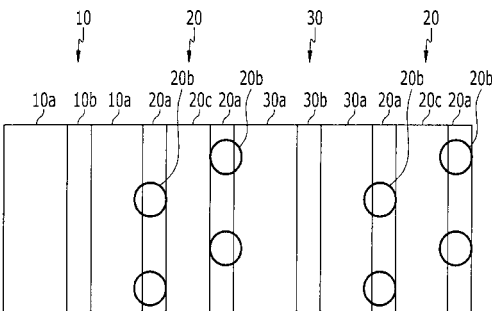
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用セパレータ、及びこれを含むリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】耐座屈性及び高温寿命特性に優れたリチウム二次電池用セパレータ及びこれを含むリチウム二次電池を提供することにある。

【解決手段】上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、多孔質基材と、多孔質基材の少なくとも一面に位置する接着性多孔質層と、を含み、接着性多孔質層は、第1のフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体、第2のフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体及びフィラー粒子を含むリチウム二次電池用セパレータ及びこれを含むリチウム二次電池が提供される。

【選択図】 図1 B



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質基材、及び

前記多孔質基材の少なくとも一面に位置し、第 1 のフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体と、第 2 のフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体と、フィラー粒子と、を含む接着性多孔質層、

を含み、

前記第 1 のフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体の重量平均分子量は、100 万以上であり、

前記第 2 のフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体は、フッ化ビニリデンから誘導される構造単位及びヘキサフロロプロピレンから誘導される構造単位を含み、

前記第 2 のフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体における前記ヘキサフロロプロピレンは、前記ヘキサフロロプロピレン及び前記フッ化ビニリデンの総量に対して 10 質量%以上含まれ、

前記フィラー粒子は、粒径 D50 が 1.5 ~ 3 μm であり、粒径 D10 が 1 μm 以上であることを特徴とする、リチウム二次電池用セパレータ。

【請求項 2】

前記フィラー粒子は、前記接着性多孔質層の総質量に対して 1 ~ 40 質量%で含まれることを特徴とする、請求項 1 記載のリチウム二次電池用セパレータ。

【請求項 3】

前記第 1 のフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体の重量平均分子量は、100 万以上 300 万以下であることを特徴とする、請求項 1 記載のリチウム二次電池用セパレータ。

【請求項 4】

前記第 2 のフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体における前記ヘキサフロロプロピレンは、前記ヘキサフロロプロピレン及び前記フッ化ビニリデンの総量に対して 10 質量%以上 15 質量%以下で含まれることを特徴とする、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 5】

前記フィラー粒子は、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレンまたはこれらの組み合わせを含むことを特徴とする、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 6】

正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に配置された請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のセパレータと、

前記正極、前記負極、及び前記セパレータを含浸する電解液と、を備えることを特徴とする、リチウム二次電池。

【請求項 7】

前記負極は、負極活物質と、水溶性高分子と、エラストマー系高分子と、を含むことを特徴とする、請求項 6 記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用セパレータ、及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年のタブレット端末、スマートフォンの急激な普及により、リチウム二次電池は高容

10

20

30

40

50

量だけでなく、薄型化が要求されている。これに従い、リチウム二次電池の外装材として電池サイズ設計が自由なアルミラミネートフィルムが主に用いられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平10-189054号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、アルミラミネートフィルムは剛性が低いため、これを外装材として使用した二次電池の剛性を大きく向上させることが出来ない。

【0005】

そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、耐座屈性及び高温寿命特性に優れたリチウム二次電池用セパレータを提供することにある。

【0006】

本発明の他の目的は、上記リチウム二次電池用セパレータを含むリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、多孔質基材、及び多孔質基材の少なくとも一面に位置し、第1のフッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体と、第2のフッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体と、フィラー粒子と、を含む接着性多孔質層、を含み、第1のフッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体の重量平均分子量は、100万以上であり、第2のフッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体は、フッ化ビニリデンから誘導される構造単位及びヘキサフロロプロピレンから誘導される構造単位を含み、前記第2のフッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体におけるヘキサフロロプロピレンは、ヘキサフロロプロピレン及びフッ化ビニリデンの総量に対して10質量%以上含まれ、フィラー粒子は、粒径D50が1.5～3μmであり、粒径D10が1μm以上であることを特徴とする、リチウム二次電池用セパレータが提供される。

【0008】

この観点によるフィラー粒子は、前記接着性多孔質層の総質量に対して1～40質量%で含まれてもよい。

【0009】

また、第1のフッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体の重量平均分子量は、100万以上300万以下であってもよい。

【0010】

また、前記第2のフッ化ビニリデン-ヘキサフロロプロピレン共重合体におけるヘキサフロロプロピレンは、ヘキサフロロプロピレン及びフッ化ビニリデンの総量に対して10質量%以上15質量%以下で含まれてもよい。

【0011】

また、フィラー粒子は、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレンまたはこれらの組み合わせを含んでもよい。

【0012】

本発明の他の観点によれば、正極と、負極と、正極と負極との間に配置された上記セパレータと、正極、負極、及びセパレータを含浸する電解液と、を備えることを特徴とする、リチウム二次電池が提供される。

【0013】

ここで、負極は、負極活物質と、水溶性高分子と、エラストマー系高分子と、を含んで

10

20

30

40

50

いてもよい。

【発明の効果】

【0014】

以上説明したように本発明によれば、耐座屈性及び高温寿命特性に優れたリチウム二次電池が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1A】本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の巻回素子を示す平面図である。

【図1B】図1Aにおける領域Aを拡大した断面図である。

【図2】一例として、リチウム二次電池の屈曲試験における圧子の変位と圧子にかかる試験力との相関関係を示すグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0017】

まず、図1A及び図1Bを参照して、本発明の実施形態に係るセパレータを含むリチウム二次電池の構成について説明する。図1A及び図1Bは、一実施形態に係るリチウム二次電池の一構造を例示したものに過ぎず、本発明がこれに限定されるものではない。図1Aは、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の巻回素子を示す平面図であり、図1Bは、図1Aにおける領域Aを拡大した拡大図である。

20

【0018】

図1A及び図1Bを参照すれば、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池は、巻回素子100と、電解液と、外装材とを含む。

【0019】

図1A及び図1Bを参照すれば、巻回素子100は、負極10、セパレータ20、正極30、及びセパレータ20がこの順で積層された電極積層体100aを長手方向に巻回し、矢印B方向に圧縮したものである。

【0020】

30

図1Aにおける領域Aを拡大した図1Bを参照すれば、セパレータ20は、多孔質基材20c、多孔質基材20cの少なくとも一面、具体的には両面に形成された接着性多孔質層20aを含む。

【0021】

多孔質基材20cは、リチウム二次電池用の基材として十分な物性及びイオン透過性を有するための微細孔を有しているものであれば、特に限定されない。多孔質基材20cは、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンのようなポリオレフィンで構成されたものが挙げられる。その他、セルロース系不織布、セラミックスペーパー、ポリイミド、アラミドなどの耐熱性多孔質シートも使用することが出来る。

【0022】

40

接着性多孔質層20aは、第1のフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体（以下、「VDF-HFP共重合体」とも称する）と、第2のVDF-HFP共重合体と、フィラー粒子20bとを含む。

【0023】

第1のVDF-HFP共重合体は、フッ化ビニリデンから誘導される構造単位及びヘキサフロロプロピレン（HFP）から誘導される構造単位を含んでもよい。ヘキサフロロプロピレンとフッ化ビニリデンとの質量比は特に制限されない。第1のVDF-HFP共重合体は、重量平均分子量が100万以上のものを使用することができ、具体的には、100万以上300万以下であるものを使用することができる。さらに具体的には、150万以上250万以下であるものを使用することができる。第1のVDF-HFP共重合体の

50

重量平均分子量が上記範囲内であると、塗布液の粘度が適当に維持され、固形分の割合を適切に維持することができることにより、接着性多孔質層の表面の平滑性が向上し、セパレータの生産性が向上できる。

第2のVDF-HFP共重合体は、重量平均分子量が20万以上100万以下であるものを使用することができ、具体的には、40万以上60万以下であるものを使用することができる。

【0024】

ここで、各VDF-HFP共重合体の重量平均分子量は、例えば、日本分光社製のGPC装置「GPC-900」を用いて測定される。また、測定に使用されるカラムは、例えば、東ソー社製TSK gel Super AWM-Hであり、溶媒はDMFが使用可能である。

10

【0025】

第2のVDF-HFP共重合体は、フッ化ビニリデンから誘導される構造単位及びヘキサフロロプロピレン(HFP)から誘導される構造単位を含んでもよい。この時ヘキサフロロプロピレンは、ヘキサフロロプロピレン及びフッ化ビニリデンの総量に対して10質量%以上含まれるのが好ましく、具体的には、10質量%以上15質量%以下で含まれるのが好ましい。ヘキサフロロプロピレン(HFP)が上記範囲内で含まれると、リチウム二次電池の耐座屈性が向上できる。

【0026】

座屈性とは、リチウム二次電池の一方向に圧縮荷重を加えて畳まれるようにする場合、どれほどよく畳まれるか(曲がるか)の程度を示すものである。従って、耐座屈性とは、このような畳み(曲がり)に対する耐性が強い物性を示す。つまり、電池を畳むための力の程度が大きいほど、耐座屈性は大きいと言える。

20

【0027】

ヘキサフロロプロピレンの含有率は、例えば、NMRスペクトルに基づいて算出される。具体的に、ヘキサフロロプロピレンの含有率は、各々第1のVDF-HFP共重合体及び第2のVDF-HFP共重合体20mgを重ジメチルスルホキシド0.6mlに溶解し、この溶液の¹⁹F-NMRスペクトルを測定することで得られる。

【0028】

各VDF-HFP共重合体の含有率は特に制限されない。例えば、第1のVDF-HFP共重合体は、第1のVDF-HFP共重合体及び第2のVDF-HFP共重合体の総質量に対して20~80質量%、第2のVDF-HFP共重合体は、第1のVDF-HFP共重合体及び第2のVDF-HFP共重合体の総質量に対して20~80質量%含んでいればよい。

30

第1のVDF-HFP共重合体及び第2のVDF-HFP共重合体の総質量は接着性多孔質層の総質量に対して60~99質量%である。

【0029】

フィラー粒子20bは、粒径D50が1.5~3μm、具体的には、1.5~2.5μmであってもよく、粒径D10が1μm以上である粒子であってもよい。フィラー粒子の粒径D10の上限値については特に制限はないが、例えば、1.5μm以下であってもよい。フィラー粒子が上記範囲内の粒径を有すると、互いにかたまることなく、薄くて均一な接着性多孔質層20aを多孔質基材20cの上に塗布することができる。

40

【0030】

粒径D50は、いわゆるメジアン径であり、50体積%の体積基準積算(累積)値に対応する粒子径である。また、粒径D10は、10体積%の体積基準積算(累積)値に対応する粒子径である。粒子径は、フィラー粒子20bを球形とみなしたときの粒子径(直径)であり、例えばレーザー回折式粒度分布測定装置(MALVERN社製、MASTER SIZER)を用いて測定される。

【0031】

フィラー粒子の形状は上記粒径の範囲であれば特に制限はないが、製造性から粉碎、分

50

級よりも、高分子を乳化重合、懸濁重合にて球状に製造したものが好ましい。

【0032】

フィラー粒子は、具体的に架橋ポリメタクリル酸メチルや架橋ポリスチレンまたはこれらの組み合わせで構成され、これらのうち、好ましくは、架橋ポリメタクリル酸メチルで構成される。

【0033】

架橋ポリメタクリル酸メチルは、メタクリル酸メチルを主原料とした重合体であって、化学的に3次元に架橋された重合体のことを指す。化学的な3次元架橋の方法は特に問わず、例えば、多官能モノマーによる重合時に架橋させる方法や、架橋性基含有モノマーを導入して加熱処理、あるいは電子線照射等の重合体への後処理によって架橋させる方法などが挙げられる。

10

【0034】

フィラー粒子は、接着性多孔質層の総質量に対して1～40質量%で含まれ、具体的には1～30質量%で含まれる。フィラー粒子が、上記範囲内であると、リチウム二次電池の耐座屈性が向上できる。

【0035】

接着性多孔質層20aは、第1のVDF-HFP共重合体、第2のVDF-HFP共重合体及び、フィラー粒子を含むことにより、接着性多孔質層と各電極とのせん断方向の結着性が向上でき、これにより耐座屈性が向上できる。

【0036】

セパレータは、次のような方法で製造できる。接着性多孔質層を構成する物質、つまり、第1のVDF-HFP共重合体、第2のVDF-HFP共重合体及びフィラー粒子を分散媒に分散させることで混合液を生成する。ついで、混合液を多孔質基材の少なくとも一面に塗布して、セパレータを製造する。具体的には、過剰量の混合液を保持せしめた多孔質基材を、多孔質基材の搬送路を介し所定のクリアランスを有して対峙する2つのマイヤーバーの間を通過させることで、混合液を多孔質基材の少なくとも一面に塗工する。

20

【0037】

このとき、2つのマイヤーバーの径またはクリアランスを調節することで、塗膜の厚みの制御が可能である。

【0038】

混合液を保持せしめる方法としては例えば含浸法、スプレー法など特に限定されないが、混合液浴に多孔質基材を浸漬・通過させる方法が特に好適である。

30

【0039】

マイヤーバーを通過した多孔質基材は、凝固液内を通過する。これにより、多孔質基材の少なくとも一面に接着性多孔質層が形成される。

【0040】

多孔質基材に保持させる液の量は多孔質基材の内部に含浸される混合液の量と多孔質基材の表裏に均一に形成しようとする接着性多孔質層の厚み、混合液の物性や多孔質基材への混合液の保持性などに応じて適宜調整される。

【0041】

また混合液は多孔質基材の表裏両面に保持させるのが、同時に均一な塗膜を形成させる上で好ましい。

40

【0042】

負極10は、負極集電体10bと、負極集電体10bの少なくとも一面、具体的には両面に形成された負極活物質層10aとを含む。

【0043】

負極集電体10bは、導電体であればどのようなものでも良く、例えば、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、及びニッケルメッキ鋼等で構成される。

【0044】

負極集電体10bには、負極端子が接続される。

50

【0045】

負極活物質層10aは、負極活物質を含む。負極活物質としては、リチウムとの合金化、又は、リチウムの可逆的な吸蔵及び放出が可能な物質であれば特に限定されない。例えば、リチウム、インジウム、スズ、アルミ、ケイ素等の金属及びこれらの合金や酸化物、 $\text{Li}_4/\text{Ti}_5/\text{O}_4$ 、 SnO 等の遷移金属酸化物や、人造黒鉛、天然黒鉛、人造黒鉛と天然黒鉛との混合物、人造黒鉛を被覆した天然黒鉛、黒鉛炭素繊維、樹脂焼成炭素、熱分解気相成長炭素、コークス、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、フルフルルアルコール樹脂焼成炭素、ポリアセン、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、天然黒鉛及び難黒鉛化性炭素等の炭素材料などが挙げられる。これらの負極活物質は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。中でも、黒鉛系材料を主材料として用いるのが好ましい。

10

【0046】

負極活物質層10aは、さらに増粘剤及び結着剤を含んでいてもよい。増粘剤は、負極活物質層スラリーを塗工に適した粘度に調整するとともに、負極活物質層10a内で結着剤として機能するものである。増粘剤としては水溶性高分子が好適に用いられ、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマー、ならびにこれらのアンモニウム塩またはアルカリ金属塩、ポリアクリル酸ナトリウムなどのポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール、その変性物、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプン、キチン、キトサン誘導体などが挙げられる。これらの増粘剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。中でも、セルロース系ポリマーが好ましく、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩が特に好ましい。

20

【0047】

結着剤は、負極活物質層10aの形状を保持し、負極活物質層10aに可撓性を付与するものである。結着剤は、有機溶剤を分散媒とするスラリーに添加される場合、有機溶剤に溶解する高分子が好ましく、例えばフッ化ビニリデン重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体、アクリロニトリル重合体、およびそれらの酸変性重合体などが挙げられる。一方、水を分散媒とするスラリーに添加される場合、結着剤は水分散体として使用されるのが好ましい。また、その結着剤はエラストマー系高分子であることが好ましく、SBR(スチレンブタジエンゴム)、BR(ブタジエンゴム)、NBR(ニトリルブタジエンゴム)、NR(天然ゴム)、IR(イソプレングム)、EPDM(エチレンープロピレンージエン三元共重合体)、CR(クロロプレングム)、CSM(クロロスルホン化ポリエチレン)、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの共重合体、および、これらの部分水素化物、あるいは完全水素化物、アクリル酸エステル系共重合体等が挙げられる。これらは結着性向上のため、カルボン酸やスルホン酸、リン酸、水酸基等の極性官能基をもつ単量体により変性されていてもよい。

30

【0048】

なお、負極活物質、増粘剤、及び結着剤の組成比は特に制限されない。例えば、負極活物質層10aは、負極活物質90~99質量%、増粘剤は0.5~5質量%、結着剤は0.5~5質量%含んでいればよい。また、負極20の厚さも特に制限されない。

40

【0049】

正極30は、正極集電体30bと、正極集電体30bの少なくとも一面、具体的に両面に形成された正極活物質層30aとを有する。

【0050】

正極集電体30bは、導電体であればどのようなものでも良く、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、及びニッケルメッキ鋼等で構成される。

【0051】

正極集電体30bには、正極端子が接続される。

【0052】

正極活物質層30aは、正極活物質を含む。正極活物質は、リチウムイオンを可逆的に

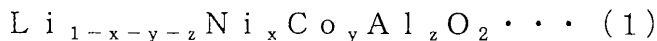
50

吸蔵及び放出することが可能な物質であれば特に限定されない。例えば、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム（以下、「 NCAl 」と称する場合もある。）、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム（以下、「 NCM 」と称する場合もある。）、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウム、硫化ニッケル、硫化銅、硫黄、酸化鉄、酸化バナジウム等が挙げられる。これらの正極活物質は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

正極活物質は、上記に挙げた正極活物質の例のうち、特に、層状岩塩型構造を有するリチウム遷移金属酸化物であることが好ましい。ここでいう「層状」とは、薄いシート状の形状のことを意味し、「岩塩型構造」とは、結晶構造の1種である塩化ナトリウム型構造のことであり、陽イオン及び陰イオンのそれぞれが形成する面心立方格子が、互いに単位格子の稜の $1/2$ だけずれた構造を指す。このような層状岩塩型構造を有するリチウム遷移金属酸化物としては、例えば、下記化学式（1）で表される化合物または化学式（2）で表される化合物が挙げられる。

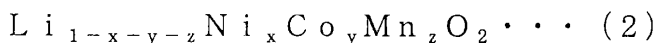
【0053】

【化1】



【0054】

【化2】



【0055】

（ここで、化学式（1）及び（2）において、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、かつ $x + y + z < 1$ である。）

【0056】

正極活物質層30aは、さらに結着剤を含んでもよい。結着剤は、正極活物質同士を結合すると共に、正極活物質と正極集電体30bとを結合する。結着剤の種類は特に限定されず、

例えば、ポリフッ化ビニリデン（ PVdF ）、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ーヘキサフルオロプロピレン共重合体（ FEP ）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ PFA ）、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ ETFE ）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ PCTFE ）、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ ECTFE ）、ポリフッ化ビニル（ PVF ）等のフッ素樹脂、アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。また、結着剤は、上述したエラストマー系高分子であってもよい。

【0057】

なお、上記の各電極には、公知の導電助剤、添加剤等を適宜加えてもよい。

【0058】

正極30及び負極10は、次のような方法により製造される。各々の電極を構成する物質を分散媒に分散させることで負極活物質層スラリー及び正極活物質層スラリーをそれぞれ製造し、各々の集電体の少なくとも一面に塗布する。ついで、加熱乾燥により分散媒を除去する。これにより、各電極が製造される。

【0059】

電極積層体100aは、負極10、セパレータ20、正極30、及びセパレータ20をこの順で積層することで製造される。したがって、電極積層体100aの一方の面にはセパレータ20が配置され、他方の面には負極10が配置されるので、電極積層体100aを巻回すると、セパレータ20に負極10が接触する。したがって、巻回素子100は、矢印Bと平行な方向に導通する。

【0060】

10

20

30

40

50

電解液は、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた溶液である。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 、 LiBOB 等の塩が使用できる。なお、これらの塩は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0061】

また、有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、のような環状炭酸エステルや、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状炭酸エステルが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を任意の割合で混合して使用してもよい。

【0062】

電解液は、正極、負極、及びセパレータに含浸される。外装材は、例えばアルミラミネートである。

【0063】

次に、本実施形態の実施例について説明する。但し、以下に記載された実施例は、本発明を具体的に例示し説明するためのものであって、本発明がこれに限定されるわけではない。また、ここに記載されていない内容は、当業者であれば十分に技術的に類推できるものであるため、その説明を省略する。

【実施例】

【0064】

[実施例1]

[正極の製造]

コバルト酸リチウム粉末95質量%と、導電剤であるカーボンブラック2質量%と結着剤であるポリフッ化ビニリデン3質量%とを混合した後、これを分散媒であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させることで正極活物質層スラリーを製造した。ついで、この正極活物質層スラリーを厚み15 μm のアルミニウム箔から成る正極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形して正極を製造した。その後正極集電体に正極端子を取り付けた。正極集電体の両面に形成された正極活物質層の厚さは110 μm となった。

【0065】

[負極の製造]

黒鉛粉末98質量%とカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩1質量%と、カルボキシ変性スチレン-ブタジエン共重合体の水分散体1質量%を分散媒である脱イオン水に分散させることで負極活物質層スラリーを製造した。ついで、この負極活物質層スラリーを厚み9 μm の銅箔から成る負極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形することで負極を製造した。その後負極端子を負極集電体に取り付けた。負極集電体の両面に形成された負極活物質層の厚さは120 μm となった。

【0066】

[セパレータの製造]

まず、重量平均分子量が195万である第1のVDF-HFP共重合体（フッ化ビニリデン/ヘキサフロロプロピレン=97/3質量%）1.5質量%、重量平均分子量が47万である第2のVDF-HFP共重合体（フッ化ビニリデン/ヘキサフロロプロピレン=89/11質量%）3.5質量%、D10=1.3 μm 、D50=1.8 μm の架橋ポリメタクリル酸メチルからなるフィラー粒子5質量部、ジメチルアセトアミド66.5質量%、トリプロピレングリコール28.5質量%からなる混合液を作製した。ここで、第1のVDF-HFP共重合体、第2のVDF-HFP共重合体、ジメチルアセトアミド、及びトリプロピレングリコールの質量%は、これらの材料の総質量に対する質量%である。フィラー粒子の質量部はいわゆる外数であり、第1のVDF-HFP共重合体、第2のVDF-HFP共重合体、ジメチルアセトアミド、及びトリプロピレングリコールの総質量

10

20

30

40

50

を100質量部とした時の質量部である。

【0067】

ついで、水50質量%、ジメチルアセトアミド30質量%、及びトリプロピレングリコール20質量%からなる凝固液を用意した。

【0068】

ついで、この混合液を膜厚9 μ mのポリエチレン微多孔膜の両面に塗工した。塗工は、特許第4588286号公報の図1に開示された製造装置を用いて行われた。ここで、計量・平滑化治具には直径20mmのマイヤーバーを用いた。2本のマイヤーバーと凝固浴間のエアギャップは7cmとした。2本のマイヤーバー間のクリアランスを40 μ mとし、ポリエチレン微多孔膜が2本のマイヤーバー間のほぼ中央にくるように設置した。その後、調整した混合液（温度：30℃）及び凝固液（温度：40℃）を所定の容器に入れた。

10

【0069】

ポリエチレン微多孔膜を3m/分の速度で移動させ、塗工・凝固させた後、水洗・乾燥することでセパレータを得た。このとき、凝固時間は30秒であり、ポリエチレン微多孔膜の両面に形成された接着性多孔質層の膜厚は3 μ mであり、重量は2g/m²であった。

【0070】

〔リチウム二次電池の製造〕

以上のようにして作製した正極、負極及びセパレータを、図1に示す順番で重ね合わせた後、長手方向に巻回してつぶすことにより、扁平状巻回素子を作製した。この巻回素子を内側からポリプロピレン／アルミ／ナイロンの3層からなる厚み120 μ mのラミネートフィルムからなる外装材に挿入し、電極端子を熱融着により外装材に取り出した。巻回素子を収容した外装部材内に、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とをエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝3：7の質量比で混合した溶媒に1.2mol/lの濃度で六フッ化リン酸リチウムを溶解させた電解液を注入し、減圧下で外装材の残りの1辺を熱融着して減圧封止した。これを金属板間で80℃で3分間加熱することで、サイズが厚み3mm×幅30mm×高さ30mmであるリチウム二次電池を作製した。

20

【0071】

〔実施例2～実施例6〕

実施例1において、第1のVDF-HFP共重合体、第2のVDF-HFP共重合体及びフィラー粒子の組成を下記表1の組成に従って変更してセパレータを作成したほかは、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を製造した。

30

【0072】

〔比較例1～4〕

実施例1において、第1のVDF-HFP共重合体、第2のVDF-HFP共重合体及びフィラー粒子の組成を下記表1の組成に従って変更してセパレータを作成したほかは、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を製造した。

【0073】

〔評価〕

以下の各測定を行うことで、実施例1～6、比較例1～4に係るリチウム二次電池を評価した。

40

【0074】

〔初回放電容量〕

実施例および比較例の各リチウム二次電池について、25℃で30mAの定電流で4.2Vまで充電し、続いて充電電流3mAまで定電圧充電を行った。その後60mAで終止電圧3.0Vまで定電流放電を行った。この時放電された容量を初回放電容量とした。

【0075】

〔屈曲試験〕

50

上記の初回放電容量を測定後、島津製作所社製卓上型精密万能試験機 A G S - X を用いて座屈強度（耐座屈性）を測定した。具体的には、リチウム二次電池を 15 mm の間隙を持った治具に載せ、間隙直径 2 mm ϕ の曲率、幅 30 mm の圧子を巻回素子に対して平行になるように配置した。そして、圧子で下方に 1 mm / 分で押していく際にかかる荷重を測定し、荷重の最大値をリチウム二次電池の座屈点とみなし、座屈強度を測定した。図 2 に示すグラフは、リチウム二次電池の屈曲試験時に圧子の変位と圧子にかかる試験力との相関関係の一例を示す。このグラフによれば、29000 mN の荷重で座屈していることが示されていることから、リチウム二次電池は、29000 mN の座屈強度を有することが分かる。

【0076】

10

〔高温寿命特性〕

実施例および比較例の各リチウム二次電池について、上記の初回放電容量を測定後、50℃の恒温槽内で300 mA で4.2 Vまで充電し、続いて電流30 mAまで定電圧充電を行った。その後3.0 Vまで300 mAで定電流放電を行った。以上の充放電操作を300回繰り返した後、放電容量を測定して容量維持率を計算して下記表1に示した。表1において、容量維持率（％）は、50℃で初回放電容量に対する300回放電容量の百分率で得られる。

【0077】

【表 1】

(表 1)

		実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
P V d F	重量 平均 分子 量	-	-	-	-	-	-	47万	-	-	-
	含量 (質 量%) *	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-
第 1 の V D F - H F P 共重 合体	重量 平均 分子 量	195万	195万	195万	195万	195万	195万	-	195万	-	195万
	H F P 含 量 (質 量%) **	3	3	3	3	3	3	-	3	-	3
	含量 (質 量%) *	1.5	3.5	1.5	3.5	3.5	3.5	-	5	-	1.5
第 2 の V D F - H F P 共重 合体	重量 平均 分子 量	47万	47万	47万	47万	47万	47万	-	-	86万	47万
	H F P 含 量 (質 量%) **	11	11	11	11	11	11	-	-	11	11
	含量 (質 量%) *	3.5	1.5	3.5	1.5	1.5	1.5	-	-	5	3.5
フィラー粒子 (質量部) ***		0.25	0.25	0.25	0.5	0.75	1.5	-	-	-	-
ジメチルアセ テートアミド (質量%) *		66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5
トリプロピレ ングリコール (質量%) *		28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5
座屈強度 (m N)		52000	48000	54000	53000	53000	53000	30000	39000	41000	44000
容量維持率 (%)		88	91	86	92	92	93	85	82	77	80

【0078】

— (質量%) * は、P V d F、第 1 の V D F - H F P 共重合体、第 2 の V D F - H F P 共重合体、ジメチルアセトアミド及びトリプロピレングリコールの総質量 (100 質量%) を基準に示した単位である。

【0079】

— (質量%) ** は、第 1 の V D F - H F P 共重合体の総質量または第 2 の V D F - H

10

20

30

40

50

F P 共重合体の総質量を基準に、それぞれの H F P の含有量を示した単位である。

【0080】

－（質量部）***は、P V d F、第1のV D F－H F P 共重合体、第2のV D F－H F P 共重合体、ジメチルアセトアミド及びトリプロピレングリコールの総合計100質量部を基準に示した単位（すなわち外数）である。

【0081】

－第1のV D F－H F P 共重合体及び第2のV D F－H F P 共重合体の重量平均分子量は、次の条件で日本分光社製のG P C 装置「G P C－900」を用いて測定された。

- ・カラム：T S K g e l S u p e r A W M－H（2本）（東ソー社製）
- ・移動相溶媒：ジメチルホルムアミド（D M F）
- ・標準試料：単分散ポリスチレン（東ソー（株）製）
- ・カラム温度：40℃
- ・流量：10ml／分

10

【0082】

－ヘキサフロロプロピレン（H F P）の含有率は、第1のV D F－H F P 共重合体及び第2のV D F－H F P 共重合体20mgを重ジメチルスルホキシド0.6mlに100℃で溶解し、この溶液の¹⁹F－NMRスペクトルを測定して得られた。

【0083】

－フィラー粒子を非イオン性界面活性剤（T r i t o n X－100）を含有した水に分散させ、レーザー回折式粒度分布測定装置（シスメックス社製マスターサイザー2000）を用いてフィラー粒子の粒径を測定した。この時体積基準の粒度分布に対して、小径側から体積累積10%となる粒子径を粒径（D10）とし、体積累積50%となる粒子径を粒径（D50）として得られた。

20

【0084】

表1によれば、実施例1～6の場合、比較例1～4と対比して優れた高温寿命特性を維持しつつ、向上した耐座屈性を有することが分かる。

【0085】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

30

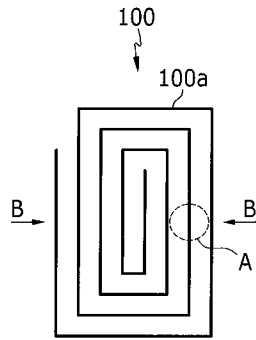
【符号の説明】

【0086】

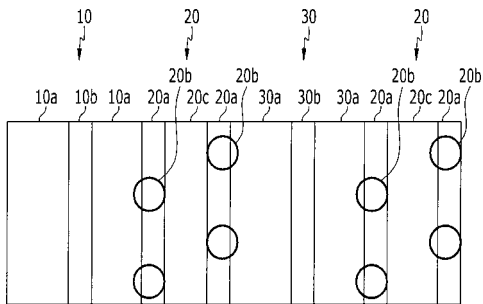
- 100 巻回素子
- 100a 電極積層体
- 10 負極
- 20 セパレータ
- 20a 接着性多孔質層
- 20b フィラー粒子
- 20c 多孔質基材
- 30 正極

40

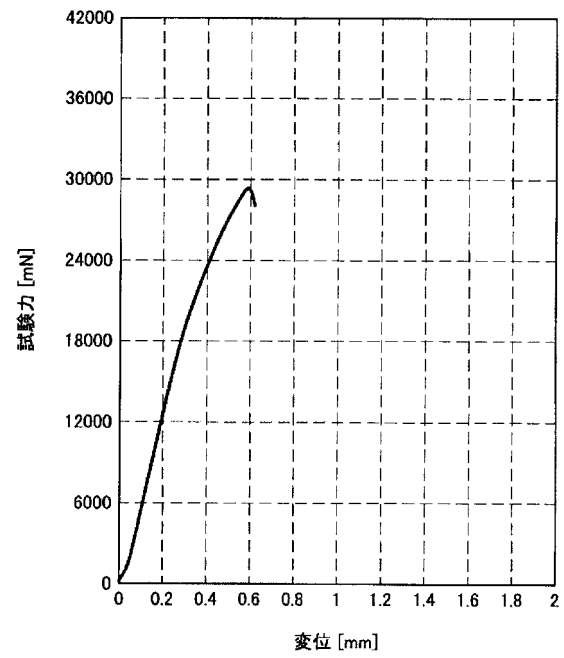
【図 1 A】



【図 1 B】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 西川 聡

東京都千代田区霞が関 3-2-1 帝人株式会社内

Fターム(参考) 5H021 CC04 EE10

5H029 AJ11 AK01 AK02 AK03 AK04 AL06 AL07 AL12 AL18 AL19

AM03 AM05 AM07 BJ04 BJ14 DJ04 EJ12

5H050 AA14 BA17 CA01 CA02 CA08 CA09 CA10 CA14 CA15 CB07

CB08 CB12 DA09 EA23