

(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2010-146961

(P2010-146961A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5	5 H O 2 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 1	
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	
	HO 1 M 2/16 L	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁)		

(21) 出願番号 特願2008-325841 (P2008-325841)
 (22) 出願日 平成20年12月22日 (2008.12.22)

(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (74) 代理人 100086911
 弁理士 重野 剛
 (72) 発明者 中島 聡
 三重県四日市市東邦町1番地 株式会社三
 菱化学科学技術研究センター内
 Fターム(参考) 5H021 BB12 BB13 CC04 EE02 EE04
 HH03 HH07
 5H029 AJ12 AK03 AL02 AL06 AL07
 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07
 CJ02 CJ22 DJ04 DJ13 DJ16
 EJ12 HJ05 HJ11

(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池及び非水系電解液二次電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】正負極間に設けられたセパレータ部がシャットダウン性を有しかつ高温環境下においてもメルトダウンを起こさず、安全性の高い非水系電解液二次電池を提供する。

【解決手段】リチウムを吸蔵・放出することが可能な正極及び負極と、該正極及び負極間に設けられたセパレータと、非水系溶媒に電解質を溶解してなる非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池において、セパレータの少なくとも一方の面に、分子量が20万以上、500万以下の熱可塑性樹脂を用いて形成された多孔質絶縁層を有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

リチウムを吸蔵・放出することが可能な正極及び負極と、該正極及び負極間に設けられたセパレータと、非水系溶媒に電解質を溶解してなる非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池において、該セパレータの少なくとも一方の面に、分子量が20万以上、500万以下の熱可塑性樹脂を用いて形成された多孔質絶縁層を有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の非水系電解液二次電池において、該熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

10

【請求項 3】

請求項 2 に記載の非水系電解液二次電池において、該ポリオレフィン系樹脂がポリエチレン及び/又はポリプロピレンであることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池において、該熱可塑性樹脂が平均粒径0.1乃至200 μ mの樹脂粒子であることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の非水系電解液二次電池において、該多孔質絶縁層が該セパレータの少なくとも一方の面に、該熱可塑性樹脂粒子のスラリーを塗布した後乾燥することにより形成されたものであることを特徴とする非水系電解液二次電池。

20

【請求項 6】

リチウムを吸蔵・放出することが可能な非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、セパレータ本体と、該セパレータ本体の少なくとも一方の面に、分子量が20万以上、500万以下の熱可塑性樹脂を用いて形成された多孔質絶縁層とを有することを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、該熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、該ポリオレフィン系樹脂がポリエチレン及び/又はポリプロピレンであることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

30

【請求項 9】

請求項 6 ないし 8 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、該熱可塑性樹脂が平均粒径0.1乃至200 μ mの樹脂粒子であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、該多孔質絶縁層が該セパレータ本体の少なくとも一方の面に、該熱可塑性樹脂粒子のスラリーを塗布した後乾燥することにより形成されたものであることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は高温環境下においても安全な非水系電解液二次電池と、非水系電解液二次電池用セパレータに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年、電気製品の軽量化、小型化に伴ない、高いエネルギー密度を持ち且つ軽量な非水

50

系電解液二次電池であるリチウム二次電池が、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータなどの広い分野で使用されている。特に最近の地球温暖化問題に対する世界的な関心の高まりを背景に、自動車業界では電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、そのキーデバイスとなる高容量、高出力のリチウム二次電池の開発が盛んに行われている。

【0003】

リチウム二次電池は、コバルト酸リチウムに代表されるリチウム化合物などの正極活物質を含有する活物質層を集電体上に形成させた正極と、黒鉛などに代表されるリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料などの負極活物質を含有する活物質層を集電体上に形成させた負極と、 LiPF_6 等のリチウム塩等の電解質を非プロトン性の非水系溶媒に溶解した非水系電解液と、高分子多孔質膜からなるセパレータとから構成される。

10

【0004】

このようなリチウム二次電池で使用されるセパレータには、両極間のイオン伝導を妨げないこと、電解液を保持できること、電解液に対して耐性を有すること、などの要件を満たすことが求められている。また、セパレータの重要な機能として、短絡や過充電状態などで電池の温度が上昇したときに、電解液の分解温度以下でセパレータを構成する樹脂が溶融して多孔質膜の空孔を閉塞させ、電流を遮断することで電池の熱暴走を制御するシャットダウン機能がある。

【0005】

従来、リチウム二次電池のセパレータとしては、主としてポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンからなる高分子多孔質膜が用いられており、例えば特許文献1及び2に示すような一軸延伸あるいは二軸延伸によって作成されたポリオレフィンフィルムが提供されている。ここで、延伸工程はフィルムの多孔化と電池作成時の高速捲回で要求される一定の強度をフィルムに付与するために必須の工程となっている。しかし、延伸を行うことは、フィルムの機械的強度を高めて活物質や混入異物などによる短絡の危険性を軽減する反面、フィルムに歪みを残すことになり、高温に曝された場合にその残留応力によってフィルムの熱収縮や破膜、所謂メルトダウンが生じることになる。特に大容量を必要とするEVやHEVでは短絡時に大電流が流れるため発熱も大きく、一気に樹脂の融点を大きく超えて温度が上がるために、従来のシャットダウン機能での絶縁確保が間に合わず、メルトダウンに至ってしまう。

20

30

【0006】

このようなメルトダウンによる短絡を防ぐために、セパレータとして耐熱性樹脂を用いた多孔膜や、ポリオレフィン等からなる従来のセパレータと耐熱性樹脂を組み合わせた複合多孔膜を用いる方法が提案されている（特許文献3及び4）。しかしながら、耐熱性樹脂を用いた多孔膜は、当然ながら従来のセパレータが持つシャットダウン機能を欠いており、また高温まで多孔性形状を維持するため、電解液の分解生成物が正負両極間を自由に行き来して活物質と反応することで大きな発熱を生じて暴走に至り、必ずしも十分な安全性を確保することはできなかった。これに対して、複合多孔膜よりなるセパレータであれば、従来のセパレータ材料を用いた部分がシャットダウン機能を有するため耐熱性樹脂単独の多孔膜の場合に比べて安全性は増すものの、従来セパレータ部分の熱収縮応力に負けて耐熱性樹脂層も破膜したり、あるいは破膜せずとも従来セパレータ部分のメルトダウンによってシャットダウン性がなくなると、耐熱性樹脂単独の場合と同様に両極間の物質移動が再び生じるため、安全性の十分な確保が難しかった。

40

【0007】

同様にメルトダウンによる短絡を防ぐために、無機微粒子などを用いた多孔質層の形成や耐熱性不織布などの多孔性基材に無機微粒子を混合する技術も提案されている（特許文献5及び6）。しかしながら、このように無機材料を使用した場合も、耐熱性樹脂の場合と同様に高温での両極間の物質移動を制御することはできず、十分な安全性の確保は難しかった。

【0008】

50

特許文献 7 では、正負極間に絶縁性粒子を備えた電池を提案しており、特に絶縁性粒子としてポリエチレンなどを選択した場合は 120 乃至 130 でシャットダウンが生じて好ましい旨の開示がある。この絶縁性樹脂粒子層を塗布などにより形成する場合、通常は歪みなどは残らないため、樹脂の融点を超えて溶融しても収縮などは生じず、延伸によって得られる従来のセパレータに比較して安全性は高い。しかしながら、これらの樹脂粒子層は溶融した後、温度の上昇に伴い粘度が低下して流動性が増すため、多孔質である活物質層に吸い込まれることが多く、この結果、正負極の短絡を招きやすく、十分な安全性の確保が難しいという問題があった。即ち、特許文献 7 では、絶縁性粒子として用いるポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂の分子量についての検討は全くなされておらず、分子量のもたらす安全性への効果に関する言及もなく、高温環境下におけるセパレータ代替物の絶縁性保持については何ら開示されていない。

10

【0009】

特許文献 8 には、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面に重量平均分子量が 5000 ~ 50000 のポリプロピレンを主成分とする被覆層が形成された微多孔膜が開示されており、メルトダウン特性の改善について述べられている。しかしながら特許文献 8 が開示する実施例では重量平均分子量 51000 乃至 260000 のポリプロピレンによる被覆層の形成が記載されているにすぎず、メルトダウン温度も 160 乃至 165 で不十分なものであった。これは、特許文献 8 に記載の方法では、被覆層の形成にあたり、基材となるポリオレフィン微多孔膜が熱変形を起こさないように、室温でポリプロピレン溶液を塗布する必要があるが、溶解度と溶液粘度の双方の制約より高濃度溶液の塗布を行うことが困難であることから、耐熱性の改善が不充分となったためである。即ち、実施例で用いているポリプロピレンよりもさらに分子量を上げれば必然的に溶液粘度を低くせざるをえず、被覆層の厚みが薄くなるため分子量を上げた効果が相殺されてしまい、耐熱性の改善を行うことは困難である。

20

【特許文献 1】特開平 7 - 304110 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 164018 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 138057 号公報

【特許文献 4】特開 2001 - 23602 号公報

【特許文献 5】特開 2007 - 258160 号公報

【特許文献 6】特表 2005 - 536857 号公報

【特許文献 7】特開 2006 - 173001 号公報

【特許文献 8】WO 2005 - 054350 号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は上記従来の実状に鑑みてなされたものであって、正負極間に設けられたセパレータ部がシャットダウン性を有しかつ高温環境下においてもメルトダウンを起こさず、安全性の高い非水系電解液二次電池並びにそのための非水系電解液二次電池用セパレータを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0011】

本発明者は上記課題を解決すべく、鋭意研究の結果、正負極間に介在させるセパレータの少なくとも一方の面に分子量が 20 万以上、500 万以下の熱可塑性樹脂により多孔質絶縁層を形成することにより、シャットダウン性と少なくとも 200 を超える温度でもメルトダウンを起こさず絶縁性を維持する耐メルトダウン性とを両立することができることを見出し、本発明を完成させた。

【0012】

即ち、本発明の要旨は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な正極及び負極と、該正極及び負極間に設けられたセパレータと、非水系溶媒に電解質を溶解してなる非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池において、セパレータの少なくとも一方の面に、分子

50

量が20万以上、500万以下の熱可塑性樹脂を用いて形成された多孔質絶縁層を有することを特徴とする非水系電解液二次電池、に存する。

【0013】

本発明の別の要旨は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、セパレータ本体と、該セパレータ本体の少なくとも一方の面に、分子量が20万以上、500万以下の熱可塑性樹脂を用いて形成された多孔質絶縁層とを有することを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ、に存する。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、非水系電解液の分解温度以下でシャットダウン性を有するとともに、少なくとも200 を超える温度でもメルトダウンを起こさず、電解液の分解物等の正負極間の移動を抑制して、電池の発熱、暴走を防止し得る、高温環境下においても安全性の高い非水系電解液二次電池が提供される。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明は、これらの具体的内容に限定はされず、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0016】

[非水系電解液二次電池]

20

本発明の非水系電解液二次電池は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な正極及び負極と、該正極及び負極間に設けられたセパレータと、非水系溶媒に電解質を溶解してなる非水系電解液とを備える非水系電解液二次電池において、セパレータの少なくとも一方の面に、分子量が20万以上、500万以下の熱可塑性樹脂を用いて形成された多孔質絶縁層を有することを特徴とするものである。

【0017】

<セパレータ>

本発明で用いるセパレータは、この用途に一般的に用いられる従来公知のセパレータで良く、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンからなる高分子多孔質膜、例えば、特許文献1, 2に記載されるような一軸延伸あるいは二軸延伸によって作成されたポリオレフィンフィルムが挙げられる。ポリオレフィンフィルムとしては、例えば重量平均分子量30万乃至300万のポリエチレン又はポリプロピレンよりなる、厚さが10乃至30 μ m、後述する重量法により求められる空隙率が30乃至60%程度の一軸延伸又は二軸延伸フィルムを用いることができる。その他、セパレータとしては、特開2004-95550号公報に開示される無機充填材含有高分子多孔質膜や、WO2002-066233号公報に開示される β 晶核剤含有ポリプロピレン多孔質膜、特開平9-169867号公報に開示されるポリマアロイ延伸多孔質膜、特開2002-179824号公報に開示される有機充填材含有高分子多孔質膜などを用いることもできる。

30

【0018】

本発明の非水系電解液二次電池用セパレータは、このようなセパレータをセパレータ本体とし、その一方又は両面に後述の多孔質絶縁層を形成してなるものである。

40

【0019】

<多孔質絶縁層>

(分子量20万以上、500万以下の熱可塑性樹脂)

上述のようなセパレータ(セパレータ本体)の少なくとも一方の面に形成される多孔質絶縁層は、該多孔質絶縁層を構成する成分の1つとして、分子量が20万以上、500万以下の熱可塑性樹脂(以下「高分子量熱可塑性樹脂」と称す場合がある。)を必須成分とすることを特徴とする。

【0020】

この高分子量熱可塑性樹脂の分子量が上記下限を下回ると200 以上の高温における

50

樹脂の流動性が高すぎて、多孔質である両極の活物質層に吸い込まれるため、絶縁性を維持することが困難である。なお、ここで絶縁性維持の目安としては、後述の実施例に示すように、室温（通常20～40℃、後述の実施例では30℃）における多孔質絶縁層の電気抵抗と250℃における多孔質絶縁層の電気抵抗の比が少なくとも100以上、好ましくは200以上、より好ましくは500以上である。一方、この高分子量熱可塑性樹脂の分子量が上記上限を超えると融点を超えても殆ど流動せず、シャットダウンしないので、電解液の分解物の移動を妨げることができず、分解物と電極との発熱反応を生じ、暴走に至るため好ましくない。

本発明で用いる高分子量熱可塑性樹脂の分子量は好ましくは30万以上、500万以下、より好ましくは50万以上、400万以下、更に好ましくは100万以上、400万以下、最も好ましくは200万以上、300万以下である。

【0021】

なお、本発明における熱可塑性樹脂の分子量はサイズ排除クロマトグラフィ（SEC）で測定される重量平均分子量であるが、特に分子量の高い樹脂については粘性が高くSECによる測定が困難な場合がある。その場合はJIS K-7367あるいは超高分子量ポリエチレンであればASTM D4020で規定される粘度平均分子量を分子量とする。

【0022】

本発明における分子量が20万以上、500万以下の熱可塑性樹脂のメルトマスフローレート（MFR）は通常0.1以下であり、好ましくは0.06以下、より好ましくは0.04以下、更に好ましくは0.02以下である。MFRが0.1よりも大きいと200

以上の高温における樹脂の流動性が高すぎて、多孔質である電極の活物質層に吸い込まれて絶縁性を維持できなくなる場合がある。熱可塑性樹脂のMFRはJIS K-7210に準拠して測定される。なお、後述の実施例におけるMFRは、温度190℃、荷重2.16kgにおいて測定されたものである。またその単位はg/10分である。

【0023】

この高分子量熱可塑性樹脂としては、電解液の分解温度よりも低い温度で熱可塑性樹脂が流動化することにより絶縁層の孔を閉塞して電流を遮断する機能が要求されるために、結晶性樹脂の場合はその融点が、また、非晶性樹脂の場合はそのガラス転移点が、電解液の分解温度より低いものが用いられる。このために、結晶性の高分子量熱可塑性樹脂の融点又は非晶性の高分子量熱可塑性樹脂のガラス転移点は、80℃乃至200℃、好ましくは100℃乃至180℃、さらに好ましくは120℃乃至160℃である。

【0024】

従って、本発明で用いる高分子量熱可塑性樹脂は、分子量が20万以上、500万以下で、かつその熱特性が電解液の分解温度と上述の関係を満たすものであれば特に限定されることはないが、例えば結晶性樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂、ポリアセタールなどが挙げられる。また、非晶性樹脂としてはポリスチレン、AS、ABSなどのスチレン系樹脂、ポリメチルメタアクリレートなどのアクリル系樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリサルフォン、ポリアリレートなどが挙げられる。

【0025】

これらの熱可塑性樹脂のうち、本発明において多孔質絶縁層の必須成分として用いる分子量20万以上、500万以下の高分子量熱可塑性樹脂としては、耐熱性、耐電解液性の観点からポリオレフィン系樹脂が好ましく、特にシャットダウン性能の温度及び信頼性の観点からポリエチレン、ポリプロピレンを用いることが好ましい。

【0026】

これらの高分子量熱可塑性樹脂は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0027】

（その他の成分）

10

20

30

40

50

本発明における多孔質絶縁層は、多孔質絶縁層を構成する成分の一つとして、上述の高分子量熱可塑性樹脂を必須成分として含んでいれば、その他の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂、無機物等を含んでいてもよい。

【0028】

その他の成分としては、例えば分子量が20万未満の熱可塑性樹脂などが挙げられるが、本発明において必須成分として用いる高分子量熱可塑性樹脂による前述の効果を十分に得る上で、多孔質絶縁層の全構成成分中の高分子量熱可塑性樹脂の割合が、通常50重量%以上、特に60重量%以上であることが好ましく、75重量%以上であることがより好ましい。

【0029】

なお、後述の実施例においては、スラリーの増粘及び樹脂粒子同士を結着させるための成分として、分子量18万のアタクティックポリプロピレンを用いているが、このようなバインダー成分としては、アタクティックポリプロピレンに何ら限定されず、スラリーの溶媒に室温で可溶で、かつ樹脂粒子と親和性のあるものであれば良く、アタクティックポリプロピレン以外のものを用いることもできる。例えば、樹脂粒子がポリエチレンやポリプロピレン粒子で溶媒がキシレンやトルエンであれば、SBS（スチレン-ブタジエン-スチレンエラストマー）等のエラストマー類の1種又は2種以上を用いることもできる。これらのバインダー成分を用いる場合、その割合は形成される多孔質絶縁層の全構成成分中の割合で1乃至10重量%であり、好ましくは2乃至8重量%、より好ましくは3乃至6重量%である。バインダー成分が1重量%未満では樹脂粒子を結着させる効果が不充分となる場合があり、バインダー成分が10重量%を超えると溶媒を乾燥除去した後に多孔質絶縁層や電極の表面に皮膜を形成して電気抵抗を上げる原因になり、出力等の電池特性の低下につながる場合がある。

【0030】

（樹脂粒子）

本発明に係る多孔質絶縁層は、上述の高分子量熱可塑性樹脂の微細な粒子で形成されていることが、リチウムの針状結晶の成長を妨げ、また、電気抵抗を下げる上で好ましい。また、残留応力などの成形工程に起因する熱収縮を軽減する上でも好ましい。

また、この場合、樹脂粒子の平均粒径は0.1乃至200 μm 、特に0.5乃至150 μm であることが好ましい。樹脂粒子の平均粒径が上記下限よりも小さいと、粒子が凝集しやすくなり取扱いが困難となり好ましくない。一方、樹脂粒子の平均粒径が上記上限を超えると正負両極間の距離が大きくなり、抵抗が大きくなって電池特性の低下をもたらす、好ましくない。

【0031】

なお、この樹脂粒子の平均粒径は、例えばJIS Z-8825-1などで規定されるレーザー回折法や、あるいはSEM観察により得られた粒子径の平均を取ることで得ることができる。

【0032】

（空隙率）

本発明に係る多孔質絶縁層は、その多孔性の程度として、空隙率（多孔質絶縁層の見掛けの全体積に占める空隙の体積割合）が30乃至90%、特に50乃至80%、とりわけ60乃至70%であることが好ましい。多孔質絶縁層の空隙率が上記下限よりも小さいと、電気抵抗が高くなりすぎて出力などの電池性能が低下する場合がある。空隙率が上記上限よりも大きいときは機械的強度が低すぎて、充放電によって活物質が膨張・収縮する場合に形状を維持できず、内部短絡を生じる場合がある。

【0033】

本発明における多孔質絶縁層の空隙率は以下のように重量法で求められる。即ち、まず多孔質絶縁層を形成する前のセパレータの厚み（ t_0 ）と重量（ w_0 ）を測定する。次に、多孔質絶縁層を形成後にセパレータ/多孔質絶縁層の厚み（ t_1 ）と重量（ w_1 ）を測定する。多孔質絶縁層を形成する樹脂の比重を ρ_0 とすると、多孔質絶縁層の空隙率 P_v

は次式で得ることができる。

$$P_v(\%) = 100 \times \{1 - (\rho_1 / \rho_0)\}$$

(但し、 $\rho_1 = (w_1 - w_0) / (t_1 - t_0)$ 、サンプル面積は単位面積。)

なお、多孔質絶縁層を形成するセパレータの空隙率は、セパレータを構成する樹脂比重を ρ とすれば以下の式で求めることができる。

$$P_v(\%) = 100 \times \{1 - (w_0 / [\rho \cdot t_0])\}$$

(但し、サンプル面積は単位面積。)

【0034】

(厚さ)

本発明に係る多孔質絶縁層の厚さは、この多孔質絶縁層が適用される非水系電解液二次電池の規模や用途、多孔質絶縁層の形成方法、多孔質絶縁層の形成部位(セパレータの一方の面か両面か)等によっても異なるが、例えば、後述の塗布法で多孔質絶縁層が形成される場合、両面塗布であれば、一層当たりの多孔質絶縁層の厚みは0.1乃至100 μm 、より好ましくは0.5乃至75 μm である。また、片面塗布であれば、0.1乃至200 μm 、より好ましくは0.5乃至150 μm である。多孔質絶縁層の厚さがこの下限より薄くなると欠陥などが生じやすくなり好ましくない。一方、多孔質絶縁層の厚さがこの上限を超えると正負両極間の距離が大きくなり抵抗が大きくなって電池特性の低下をもたらし、好ましくない。

【0035】

(形成方法)

本発明に係る多孔質絶縁層の形成方法は特に制限されず公知の方法が用いられる。一例を挙げれば、微細樹脂粒子よりなる多孔質絶縁層を形成する場合は、樹脂粒子のスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード又はロールコータ、ダイコータ、その他ディッピングやスプレー法等などの公知の手法でセパレータ等の多孔質絶縁層形成面に塗布し、その後溶媒を乾燥させて多孔質絶縁層を形成する。

【0036】

ここで用いる溶媒の種類や乾燥手段も特に制限はなく公知の溶媒、公知の乾燥手段が適宜使用されるが、溶媒としては例えば、樹脂粒子がポリエチレンやポリプロピレン粒子の場合は、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素、デカリン、テトラリン等の脂環式炭化水素などの1種又は2種以上を用い、樹脂粒子をこのような溶媒に1乃至40重量%程度の濃度に分散させてスラリーを調製することができる。また、乾燥温度としては、溶媒の種類にもよるが、通常80乃至、樹脂粒子の融点-20である。また、乾燥効率を上げるために熱風を吹き付けてもよい。

【0037】

なお、この場合、用いた樹脂粒子は溶媒に分散するのみで溶解せず、従ってスラリー中の樹脂粒子の平均粒径が、形成された多孔質絶縁層中の樹脂粒子の平均粒径となる。

【0038】

<非水系電解液>

(非水系溶媒)

本発明の非水系電解液二次電池に使用される電解液の非水系溶媒としては、非水系電解液二次電池の溶媒として公知の任意のものを用いることができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のジアルキルカーボネート(ジアルキルカーボネートのアルキル基は、炭素数1~4のアルキル基が好ましい)；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル；ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル；酢酸メチル、プロピオン酸メチル、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。これらは1種を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0039】

(電解質)

非水系電解液の溶質である電解質としては、通常リチウム塩が用いられる。このリチウム塩としては、任意のものを用いることができ、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩； LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩などが挙げられる。これらのうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ が好ましく、特に LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。なお、リチウム塩についても1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0040】

これらのリチウム塩の非水系電解液中の濃度の下限値としては、通常 0.5mol/l 以上、中でも 0.75mol/l 以上、上限値としては、通常 2mol/l 以下、中でも 1.5mol/l 以下である。リチウム塩の濃度がこの上限値を超えると非水系電解液の粘度が高くなり、電気伝導率も低下する。また、この下限値を下回ると電気伝導率が低くなるので、上記濃度範囲内で非水系電解液を調製することが好ましい。

【0041】

(その他の成分)

本発明に係る非水系電解液には、非水系溶媒及び電解質以外に必要なに応じて他の有用な成分、例えば従来公知の過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤等の各種の添加剤を含有させてもよい。

20

【0042】

高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を改善するための助剤としては、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート及びエリスリタンカーボネート等のカーボネート化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物；エチレンサルファイト、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、ブサルファン、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、テトラメチルチウラムモノスルフィド等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物などが挙げられる。非水系電解液がこれらの助剤を含有する場合、その非水系電解液中の濃度は、通常0.1乃至5重量%である。

30

【0043】

<正極>

本発明の非水系電解液二次電池に使用される正極は、通常、正極活物質とバインダーを含有する活物質層を集電体上に形成させたものである。

40

【0044】

正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料などのリチウムを吸蔵及び放出可能な材料が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

【0045】

バインダーとしては、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としてはポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、EPDM(エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体)、SBR(スチレン-ブタジエンゴム)、NB

50

R (アクリロニトリル - ブタジエンゴム)、SBS (スチレン - ブタジエン - スチレンエラストマー)、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

【0046】

正極活物質層中のバインダーの割合は、下限値が通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上であり、上限値が通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、より好ましくは40重量%以下、更に好ましくは10重量%以下である。バインダーの割合が少ないと、活物質を十分に保持できないので、正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させることがあり、逆に多すぎると電池容量や導電性を下げることになる。

10

【0047】

正極活物質層は、通常、導電性を高めるため導電剤を含有する。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛の微粒子や、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素微粒子等の炭素質材料を挙げることができる。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。正極活物質層中の導電剤の割合は、下限値が通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは1重量%以上であり、上限値が通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは15重量%以下である。導電剤の割合が少ないと導電性が不十分になることがあり、逆に多すぎると電池容量が低下することがある。

20

【0048】

正極活物質層には、その他、増粘剤等の通常の活物質層の添加剤を含有させることができる。

【0049】

増粘剤は電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

【0050】

30

正極の集電体には、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。正極集電体の厚さは任意であるが、通常1 μm 以上であり、3 μm 以上が好ましく、5 μm 以上が更に好ましく、また、通常100 μm 以下であり、50 μm 以下が好ましく、20 μm 以下が更に好ましい。正極集電体の厚さが、上記範囲よりも薄いと、集電体として必要な強度が不足する場合がある。また、集電体の厚さが上記範囲よりも厚いと、電池内に入れられる活物質の体積比率が下がり、必要な電池容量を得られない場合がある。

【0051】

正極は、前述の正極活物質とバインダーと導電剤、必要に応じて添加されるその他の添加剤とを溶媒でスラリー化したものを集電体に塗布して乾燥することにより形成することができる。

40

【0052】

スラリー化のために用いる溶媒としては、通常はバインダーを溶解する有機溶剤が使用される。例えば、N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N, N - ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が用いられるがこれらに限定されない。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてSBR等のラテックスで活物質をスラリー化することもできる。

【0053】

このようにして形成される正極活物質層の厚さは、通常10乃至200 μm 程度である

50

。なお、塗布・乾燥によって得られた活物質層は、活物質の充填密度を上げるために、ローラープレス等により圧密化するのが好ましい。

【0054】

< 負極 >

本発明の非水系電解液二次電池に使用される負極は、通常、負極活物質とバインダーを含有する活物質層を集電体上に形成させたものである。

【0055】

負極活物質としては様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵及び放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化珪素等のリチウムを吸蔵及び放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金などを用いることができる。これらの負極活物質は、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

10

【0056】

バインダーとしては、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

【0057】

負極活物質層中の上述のバインダーの割合は、下限値が通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上であり、上限値が通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、より好ましくは40重量%以下、更に好ましくは10重量%以下である。バインダーの割合が少ないと、活物質を十分に保持できないので負極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させることがあり、逆に多すぎると電池容量や導電性を下げることになる。

20

【0058】

負極活物質層は、更に導電性を高めるために導電剤を含有してもよい。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛の微粒子や、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素微粒子等々の炭素質材料を挙げることができる。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。負極活物質層中の導電剤の割合は、下限値が通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは1重量%以上であり、上限値が通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは15重量%以下である。導電剤の割合が上記範囲よりも少ないと必要とする導電性の向上効果が得られない場合があり、導電剤の割合が上記範囲よりも多いと活物質の比率が下がって必要な導電性が得られないことがある。

30

【0059】

負極活物質層には、その他、増粘剤等の通常の活物質層の添加剤を含有させることができる。増粘剤は電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

40

【0060】

負極の集電体には、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。負極集電体の厚さは任意であるが、通常1 μm 以上であり、3 μm 以上が好ましく、5 μm 以上が更に好ましく、また、通常100 μm 以下であり、50 μm 以下が好ましく、20 μm 以下が更に好ましい。負極集電体の厚さが、上記範囲よりも薄いと、集電体として必要な強度が不足する場合がある。また、集電体の厚さが上記範囲よりも厚いと、電池内に入れられる活物質の体積比率が下がり、必要な電池容量を得られない場合がある。

【0061】

50

負極は、前述の負極活物質とバインダーと導電剤、必要に応じて添加されるその他の添加剤とを溶媒でスラリー化したものを集電体に塗布して乾燥することにより形成することができる。

【0062】

スラリー化のために用いる溶媒としては、通常はバインダーを溶解する有機溶剤が使用される。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が用いられるがこれらに限定されない。これらは1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてSBR等のラテックスで活物質をスラリー化することもできる。

10

【0063】

このようにして形成される負極活物質層の厚さは、通常10乃至200 μ m程度である。なお、塗布・乾燥によって得られた活物質層は、活物質の充填密度を上げるために、ローラープレス等により圧密化するのが好ましい。

【0064】

<電池形状>

本発明の非水系電解液二次電池の電池形状は特に制限されず、一般的に採用されている各種形状の中から、その用途に応じて適宜選択することができる。一般的に採用されている電池形状の例としては、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ、シート電極及びセパレータを積層したラミネートタイプなどが挙げられる。なお、ここで、セパレータとしては、前述の多孔質絶縁層を形成した本発明の非水電解液二次電池用セパレータを用いる。あるいは本発明のセパレータと絶縁層を形成しない通常のセパレータとを積層して用いてもよい。

20

【0065】

<非水系電解液二次電池の組み立て方法>

本発明の非水系電解液二次電池を組み立てる方法は特に制限されず、目的とする電池の形状に合わせて、通常用いられている各種方法の中から適宜選択することができる。例えば、本発明に係る多孔質絶縁層及びセパレータ或いは多孔質絶縁層を形成した本発明のセパレータと前述の非水系電解液、正極及び負極とを用い、正負極間に多孔質絶縁層及びセパレータを介在させてこれらを積層し、正負極間に非水系電解液を注入して、適切な形状に組み立てることにより製造される。更に、必要に応じて外装ケース等の他の構成要素を用いることも可能である。なお、本発明に係る多孔質絶縁層は、セパレータの負極側に位置しても正極側に位置しても良いが、通常、負極活物質層の方が、正極活物質層よりも空隙率が大きく、短絡が起こり易いことから、セパレータの一方の面にのみ多孔質絶縁層が設けられている場合、多孔質絶縁層は負極側に位置することが好ましい。

30

【0066】

<用途>

本発明の非水系電解液二次電池の用途は特に限定されず、従来公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ等の小型機器、及び、電気自動車、ハイブリッド自動車等の大型機器を挙げることができる。

40

【実施例】

【0067】

50

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

【0068】

〔実施例1〕

< 非水系電解液の調製 >

乾燥アルゴン雰囲気下、プロピレンカーボネートに、十分に乾燥した LiBF_4 を 1.0 mol/l の割合となるように溶解し、更に界面活性剤として TOP (トリオクチルフオスフェイト) を液中の濃度が 1 重量% となるように加えて非水系電解液とした。

【0069】

< 正極の作製 >

正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を用い、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 85 重量部にアセチレンブラック 10 重量部及びポリフッ化ビニリデン (呉羽化学社製商品名「KF-1000」) 5 重量部を加えて混合し、混合物を N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。これを、正極集電体である厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、プレス機により正極活物質層の密度が 2.6 g/cm^3 になるようにプレスして厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ の正極活物質層を形成して正極とした。

【0070】

< 負極の作製 >

負極活物質として天然黒鉛粉末を用い、天然黒鉛粉末 94 重量部にポリフッ化ビニリデン (呉羽化学社製商品名「KF-1000」) 6 重量部を混合し、混合物を N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。これを、負極集電体である厚さ $9\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、プレス機により負極活物質層の密度が 1.45 g/cm^3 になるようにプレスして厚さ $49\text{ }\mu\text{m}$ の負極活物質層を形成して負極とした。

【0071】

< 多孔質絶縁層の形成 >

アタクティックポリプロピレン (重量平均分子量 = 18 万) の 3 重量% キシレン溶液に、超高分子量ポリエチレン (三井化学社製「ミペロン XM220」、粘度平均分子量 (ASTM D4020) = 200 万、融点 = 136°C 、平均粒径 = $30\text{ }\mu\text{m}$ 、MFR < 0.01) を固形分濃度 (超高分子量ポリエチレン濃度) 23 重量% で分散させたスラリーを調製した。200 μm アプリケータを使用して、市販の電池セパレータ (セルガード社製「Celgard 2325」(PP/PE/PP 三層セパレータ)、ポリプロピレン (PP) 層の分子量 45 万、ポリエチレン (PE) 層の分子量 16 万、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率 45% の一軸延伸フィルム) の片面にスラリーを塗布し、セパレータ/塗膜を 80°C の熱風オーブンで 1 時間の乾燥を行い、キシレンを除去した。セパレータ上の多孔質絶縁層の厚みは $73\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0072】

< 抵抗測定 >

多孔質絶縁層を形成したセパレータを $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の大きさに切り出した。正極と、負極とをそれぞれ直径 10 mm の円形、及び $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の正方形の大きさに切り出し、正極の正極活物質層と負極の両極活物質層とを対向させた状態で両極間に多孔質絶縁層を形成したセパレータを介在させて重ね合わせ、非水系電解液を含浸させた。このとき、セパレータの多孔質絶縁層は負極活物質層側に向けて配置した。両極をインピーダンス測定セルにセットしてミリオームメータ (アジレント・テクノロジー社製 4338B) を用いて 2 KHz の条件下で交流インピーダンスを測定し、その実部 Z' を多孔質絶縁層付きセパレータの電気抵抗とした。

1 分当たり 5°C の速度で昇温を行い、室温 (30°C) 及び 250°C での多孔質絶縁層付きセパレータの抵抗を測定した。結果を表 1 に示す。なお、電気抵抗の測定面積は正極の面積 0.785 cm^2 とした。

【0073】

〔比較例１〕

市販の電池セパレータ（セルガード社製「Celgard 2325」）に多孔質絶縁層を形成せずにそのまま用いたこと以外は、実施例１と同様にして電気抵抗の測定を行った。結果を表１に示す。

【００７４】

なお、表１には、各例における３０℃での電気抵抗の測定値に対する２５０℃での電気抵抗の測定値の比（２５０℃／３０℃）を、高温短絡防止性として示した。

【００７５】

【表１】

	多孔質絶縁層の有無	電気抵抗 [Ω・cm ²]		高温短絡防止性
		30℃	250℃	
実施例１	有	46.2	138502.2	3000.6
比較例１	無	4.7	18.4	3.9

10

【００７６】

表１より次のことが分かる。

分子量２０万以上のポリエチレンを用いてセパレータに多孔質絶縁層を形成した実施例１では、この多孔質絶縁層を形成していない比較例１に比べて、多孔質絶縁層に用いたポリエチレンの融点を１００℃以上超える高温においても十分な絶縁性を保っている。これは前述のように、このような高分子量のポリエチレンは分子量が大きいことから粘性が高く、熔融しても流動性が低いため、多孔質の活物質層内に吸い込まれることなく、電極の活物質層表面上に熔融被膜状態で留まるためであり、この結果、高温における短絡の発生を良好に防止することができる。

20

【００７７】

これに対して、延伸によって作成された市販のセパレータは、比較例１に示すように高温での抵抗が小さくなっているが、これは前述のように、熱収縮によるメルトダウンが進行しつつあることによるものと考えられる。

30

【００７８】

なお、実施例１で形成した多孔質絶縁層を、電子顕微鏡により調べたところ、樹脂粒子の集合体として形成されていた。また、前述の方法で調べた多孔質絶縁層の空隙率は約７０％であることが確認された。