

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: October 3, 2007

Application Number: Japanese Patent Application No. 2007-259575

The country code and number of
your priority application, to be
used for filing abroad under the
Paris Convention, is JP 2007-259575

Applicant(s): HITACHI MAXELL, LTD.

Commissioner,
Japan Patent Office

November 11, 2008

鈴木 隆夫



[Designation of Document] Request for Patent

[Reference Number] HP197500

[Filing Date] October 3, 2007

[Destination] Commissioner of the Patent Office

[International Patent Classification] H01M 2/14

[Inventor]

[Address or Residence] 1-1-88, Ushitora, Ibaraki, Osaka c/o HITACHI MAXELL CO., LTD.

[Name] KATAYAMA Hideaki

[Inventor]

[Address or Residence] 1-1-88, Ushitora, Ibaraki, Osaka c/o HITACHI MAXELL CO., LTD.

[Name] KISHIMI Mitsuhiro

[Inventor]

[Address or Residence] 1-1-88, Ushitora, Ibaraki, Osaka c/o HITACHI MAXELL CO., LTD.

[Name] SATO Yoshinori

[Inventor]

[Address or Residence] 1-1-88, Ushitora, Ibaraki, Osaka c/o HITACHI MAXELL CO., LTD.

[Name] KUROKI Yasuyoshi

[Patent Applicant]

[Identification Number] 000005810

[Name or Appellation] HITACHI MAXELL CO., LTD.

[Agent]

[Identification Number] 100078064

[Patent Attorney]

[Name or Appellation] MIWA Tetuo

[Appointed agent]

[Identification Number] 100115901

[Patent Attorney]

[Name or Appellation] MIWA Hideki

[Telephone Number] 06-4704-6050

[Contact] person in charge

[Indication of Fee]

[Deposit Account Number] 054324

[Amount of Payment] 16,000 yen

[List of Submitted Article]

[Name of Article] Claims 1

[Name of Article] Description 1

[Name of Article] Abstract 1

[Comprehensive Power of Attorney Number] 0406804

What is claimed is:

1. A non-aqueous electrolyte battery, comprising: a positive electrode having a positive active material capable of intercalating and deintercalating lithium ions; a negative electrode having a negative active material capable of intercalating and deintercalating lithium ions; a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode; and a non-aqueous electrolyte; wherein

a heat generation starting temperature of the positive electrode is 180°C or higher in the presence of the non-aqueous electrolyte in a charged state, and the separator satisfies the following relational expression:

$$W_s \times (100 - A_T)/100 > W_a,$$

wherein in the above expression, W_s represents a width of the separator, A_T represents a thermal shrinkage ratio in a width direction of the separator at T (°C), T (°C) represents the heat generation starting temperature -10°C when the heat generation starting temperature of the positive electrode is 200°C or lower, and 200°C when the heat generation starting temperature of the positive electrode exceeds 200°C, and W_a represents a width of the negative electrode.

2. A non-aqueous electrolyte battery, comprising: a positive electrode having a positive active material capable of intercalating and deintercalating lithium ions; a negative electrode having a negative active material capable of intercalating and deintercalating lithium ions; a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode; and a non-aqueous electrolyte; wherein

a heat generation starting temperature of the positive electrode is 180°C or higher in the presence of the non-aqueous electrolyte in a charged state, and the separator is composed of a plurality of layers and satisfies the following relational expression:

$$W_s \times (100 - A'_T)/100 > W_a,$$

wherein in the above expression, W_s represents a width of the separator, A'_T represents a thermal shrinkage ratio in a width direction at T (°C) of a layer with a smaller thermal shrinkage ratio among the layers constituting the separator, T (°C) represents the heat generation starting temperature -10°C when the heat generation starting temperature of the positive electrode is 200°C or lower, and 200°C when the heat generation starting temperature of the positive electrode exceeds 200°C, and W_a represents a width of the negative electrode.

3. The non-aqueous electrolyte battery according to claim 1 or 2, wherein the separator exhibits shutdown performance at 100 to 150°C.

4. The non-aqueous electrolyte battery according to any of claims 1 to 3, wherein the positive active material of the positive electrode is at least one compound selected from the group consisting of a spinel-type lithium-containing composite oxide represented by a general formula $\text{LiMn}_x\text{M}^1_{(1-x)}\text{O}_4$ (where M^1 is at least one element selected from the group consisting of Fe, Ni, Mg, Zn, Co, Cr, Al, B, V, Si, Sn, Nb, Ta, Cu, Mo, Ti, and W, and $0 \leq x \leq 0.1$), an olivine-type lithium-containing composite oxide represented by a general formula LiM^2PO_4 (where M^2 is Co, Ni, Mn, or Fe), lithium-containing composite oxides having a layered crystal structure represented by a general formula $\text{Li}_{(1+a)}\text{M}^3_{2b}\text{Mn}_{(0.5-b)}\text{Ni}_{(0.5-b)}\text{O}_2$ (where M^3 is at least one element selected from the group consisting of Fe, Mg, Zn, Co, Cr, Al, B, V, Si, Sn, Nb, Ta, Cu, Mo, Ti, and W, $-0.1 < a < 0.1$, and $0 \leq b \leq 0.05$), and a lithium-containing composite oxide represented by a general formula $\text{Li}_{(1+y+0)}\text{Ni}_{(1-y-z+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-y-z-\delta)/2}\text{M}^4_z\text{O}_2$ (where M^4 is at least one element selected from the group consisting of Ti,

Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr, $0 \leq y \leq 0.05$, $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$, $0 \leq z < 0.45$, and $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$).

5. The non-aqueous electrolyte battery according to any of claims 1 to 4, wherein the separator includes a heat-resistant layer containing fine particles having a heat-resistant temperature of 200°C or higher and a binder, and a shutdown layer containing a thermoplastic resin.
6. The non-aqueous electrolyte battery according to claim 5, wherein the fine particles having the heat-resistant temperature of 200°C or higher are inorganic fine particles.
7. The non-aqueous electrolyte battery according to claim 6, wherein the inorganic fine particles comprise fine particles of at least one selected from the group consisting of alumina, silica, and boehmite.
8. The non-aqueous electrolyte battery according to claim 6 or 7, wherein the inorganic fine particles comprise plate-like particles.
9. The non-aqueous electrolyte battery according to any of claims 5 to 8, wherein the shutdown layer comprises polyolefin as a main component.
10. The non-aqueous electrolyte battery according to claim 9, wherein the shutdown layer comprises polyolefin particles as the main component.
11. The non-aqueous electrolyte battery according to claim 9, wherein the shutdown layer is a porous film made of the polyolefin.
12. The non-aqueous electrolyte battery according to any of claims 5 to 11, wherein the shutdown layer of the separator is arranged on the negative electrode side.
13. The non-aqueous electrolyte battery according to any of claims 5 to 12, wherein at least one of the heat-resistant layer and the shutdown layer in the separator is integrated with at least one of the positive electrode and the negative electrode.

DESCRIPTION

[TITLE OF INVENTION] NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

[TECHNICAL FIELD]

[0001]

The present invention relates to a non-aqueous electrolyte battery that is safe against being left at a high temperature.

[BACKGROUND ART]

[0002]

A non-aqueous electrolyte battery such as a lithium ion battery is widely used as a power source for a portable device such as a mobile phone or a notebook PC due to its high energy density. In recent years, along with a higher performance of such a portable device, a capacity of the non-aqueous electrolyte battery has tended to increase further, and in parallel with this, it is also important to ensure safety.

[0003]

In a current non-aqueous electrolyte battery, for example, a polyolefin-based microporous film having a thickness of about 20 to 30 μm is used as a separator interposed between a positive electrode and a negative electrode. However, the separator that is currently widely used is likely to shrink when the temperature inside of the battery becomes extremely high, which may cause short-circuit. Therefore, as one of means to improve the safety of the non-aqueous electrolyte battery, it is conceivable to improve a heat resistance of the separator.

[0004]

In addition, for example, when a non-aqueous electrolyte battery in a charged state is placed in a high temperature environment, heat may be generated from the positive electrode, causing a further temperature rise inside the battery. Therefore, as the means to improve the safety of the non-aqueous electrolyte battery, a positive active material with a high thermal stability can be considered to use.

[0005]

For example, Patent Document 1 and Patent Document 2 propose a non-aqueous electrolyte battery in which a positive active material with a high thermal stability and a separator with a good heat resistance are used in combination.

[0006]

However, in a technique disclosed in Patent Document 1, since a nonwoven fabric or paper is used for the separator, there is a limit to reducing a thickness, for example, in the case that the thickness is made 30 μm or less and an active material such as a graphite is used for a negative electrode, short-circuit is likely to occur.

[0007]

A technique disclosed in Patent Document 2 focuses only on thermal shrinkage of the separator at 120°C, and it is difficult to guarantee the safety at a higher temperature.

[0008]

Patent Document 1: JP 2004-296325 A

Patent Document 2: JP 2004-303474 A.

[DISCLOSURE OF THE INVENTION]

[Problem to be Solved by the Invention]

[0009]

With the foregoing in mind, it is an object of the present invention to provide a non-aqueous electrolyte battery excellent in safety in a high temperature environment.

[Means for Solving the Problem]

[0010]

A non-aqueous electrolyte battery of the present invention that has achieved the above object includes: a positive electrode having a positive active material capable of intercalating and deintercalating lithium ions; a negative electrode having a negative active material capable of intercalating and deintercalating lithium ions; a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode; and a non-aqueous electrolyte; wherein a heat generation starting temperature of the positive electrode is 180°C or higher in the presence of the non-aqueous electrolyte in a charged state, and the separator satisfies the following Expression (1):

$$W_s \times (100 - A_T)/100 > W_a \quad (1)$$

[0011]

In Expression (1), W_s represents a width of the separator, A_T represents a thermal shrinkage ratio in a width direction of the separator at T (°C), T (°C) represents the heat generation starting temperature -10°C when the heat generation starting temperature of the positive electrode is 200°C or lower, and 200°C when the heat generation starting temperature of the positive electrode exceeds 200°C, and W_a represents a width of the negative electrode.

[0012]

Another non-aqueous electrolyte battery of the present invention includes: a positive electrode having a positive active material capable of intercalating and deintercalating lithium ions; a negative electrode having a negative active material capable of intercalating and deintercalating lithium ions; a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode; and a non-aqueous electrolyte; wherein a heat generation starting temperature of the positive electrode is 180°C or higher in the presence of the non-aqueous electrolyte in a charged state, and the separator is composed of a plurality of layers and satisfies the following Expression (2):

$$W_s \times (100 - A'_T)/100 > W_a \quad (2)$$

[0013]

In Expression (2), W_s and W_a are the same as those in Expression (1), A'_T represents a thermal shrinkage ratio in a width direction at T (°C) of a layer with a smaller thermal shrinkage ratio among the layers constituting the separator, and T (°C) represents the heat generation starting temperature -10°C when the heat generation starting temperature of the positive electrode is 200°C or lower, and 200°C when the heat generation starting temperature of the positive electrode exceeds 200°C.

[0014]

In the non-aqueous electrolyte battery of the present invention, the heat generation starting temperature of the positive electrode is raised to 180°C or higher to prevent heat generated from the positive electrode when the battery is placed in a high temperature environment, and the width of the separator is set, in advance, larger than the width of the negative electrode even in the case that the thermal shrinkage occurs at the T °C to reliably prevent the short-circuit due to contact between the positive electrode and the negative electrode at a high temperature lower than the heat generation starting temperature of the positive electrode, and these actions improve the safety.

[EFFECT OF THE INVENTION]

[0015]

According to the present invention, the non-aqueous electrolyte battery excellent in the safety in a high temperature environment can be provided.

[BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION]

[0016]

The positive electrode of the non-aqueous electrolyte battery of the present invention has a heat generation starting temperature of 180°C or higher, preferably 200°C or higher.

[0017]

The heat generation starting temperature of the positive electrode means a temperature of an intersection of a straight line and a tangent line in a DSC curve. The straight line is acquired by extending a base line on a high temperature side, the tangent line is drawn at a point where a gradient is maximized on a curve on a low temperature side of a heat generation peak, and the DSC curve is acquired by measuring the positive electrode in a charged state with a differential scanning calorimetry (DSC) at a heating rate of 10°C/min from 30°C in the presence of a non-aqueous electrolyte solution (described later) used for the battery. The "charged state" of the positive electrode refers to a fully charged state in a design of the battery, and more specifically, refers to a case where when a battery voltage at full charge is $V_{\max}$, $V_{\max}$ is set as a constant voltage, and charging is performed with constant current/constant voltage charging and is performed by setting a current value 1/10 of a current value (1C) based on a rated capacity as a charging end current.

[0018]

As for the positive electrode of the battery of the present invention, for example, a positive electrode is used, which has a positive electrode material mixture layer formed by a positive electrode material mixture, in which a positive active material, a conductive auxiliary agent, a binder, etc., are mixed, on one side or both sides of a current collector.

[0019]

In order to raise the heat generation starting temperature of the positive electrode to 180°C or higher, it is preferable to use a positive active material having a good thermal stability and a high heat generation starting temperature. Specifically, it is preferable to use at least one compound selected from the group consisting of a spinel-type lithium-containing composite oxide represented by a general formula $\text{LiMn}_x\text{M}^1_{(1-x)}\text{O}_4$ (where M^1 is at least one element selected from the group consisting of Fe, Ni, Mg, Zn, Co, Cr, Al, B, V, Si, Sn, Nb, Ta, Cu, Mo, Ti, and W, and $0 \leq x \leq 0.1$), an olivine-type lithium-containing composite oxide represented by a general formula LiM^2PO_4 (where M^2 is Co, Ni, Mn, or Fe), a lithium-containing composite oxide having a layered crystal structure represented by a general formula $\text{Li}_{(1+a)}\text{M}^3_{2b}\text{Mn}_{(0.5-b)}\text{Ni}_{(0.5-b)}\text{O}_2$ (where M^3 is at least one element selected from the group consisting of Fe, Mg, Zn, Co, Cr, Al, B, V, Si, Sn, Nb, Ta, Cu, Mo, Ti, and W, $-0.1 < a < 0.1$, and $0 \leq b < 0.05$), and a lithium-containing composite oxide represented by a general formula $\text{Li}_{(1+y+\alpha)}\text{Ni}_{(1-y-z+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-y-z-\delta)/2}\text{M}^4_z\text{O}_2$ (where M^4 is at least one element selected from the group consisting of Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr, $0 \leq y \leq 0.05$, $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$, $0 \leq z < 0.45$, and $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$).

[0020]

As the positive active material, the above-exemplified compounds can be only used, but a compound such as LiCoO_2 , which has a low heat generation starting temperature, can be used in

combination with the above-exemplified compounds as long as the heat generation starting temperature of the positive electrode does not fall below 180°C.

[0021]

A particle size of the positive active material is preferably 0.01 to 30 μm .

[0022]

A carbon material such as carbon black is used as the conductive auxiliary agent for the positive electrode, and fluororesin such as polyvinylidene fluoride (PVDF) is used as the binder for the positive electrode.

[0023]

As a current collector of the positive electrode, a foil of a metal such as aluminum, a punched metal, a net, or an expandable metal can be used, but usually, aluminum foil having a thickness of 10 to 30 μm is preferably used.

[0024]

A lead portion on the positive electrode side is provided generally by keeping a portion of the current collector as an exposed portion without forming the positive electrode material mixture layer during production of the positive electrode. However, the lead portion is not necessarily integrated with the current collector at the beginning, and it can be provided by connecting later a foil of aluminum or the like to the current collector.

[0025]

A composition of the positive electrode material mixture layer of the positive electrode preferably includes 80 to 98 mass % of the positive active materials, 1 to 18 mass % of the conductive auxiliary agents, and 1 to 10 mass % of the binders. A thickness of the positive electrode material mixture layer (a thickness per side of the current collector) is preferably 20 to 100 μm .

[0026]

The separator of the non-aqueous electrolyte battery of the present invention preferably has a small thermal shrinkage and shutdown performance, specifically, has a multi-layer structure including a heat-resistant layer for preventing the thermal shrinkage and separating the positive electrode and the negative electrode at a high temperature, and a shutdown layer for ensuring the shutdown performance.

[0027]

A shutdown temperature (a temperature at which the shutdown effectively works due to melting of a resin constituting the shutdown layer) of the separator is preferably 100°C or higher since in the case that the shutdown temperature of the separator is too low, the shutdown may work during normal use of the battery and an internal impedance of the battery may increase. In addition, in the case that the shutdown temperature of the separator is too high, when the battery suddenly generates heat due to an internal short-circuit or the like, a current cutoff due to the shutdown may not be in time, and the temperature inside the battery may rise to be close or higher than a temperature at the heat generation peak of the positive active material, leading to thermal runaway, and thus, the shutdown temperature of the separator is preferably 20°C or more lower than the temperature at the heat generation peak (the temperature of the heat generation peak in the DSC curve acquired by measuring the heat generation starting temperature described above) of the positive electrode, and more preferably 150°C or less.

[0028]

As a guideline for a state where the shutdown is working effectively in the separator, in the

separator (in a case of a single film separator with a structure such that a heat-resistant layer and a shutdown layer are integrated) or the shutdown layer (a case of a separator with a structure in which the heat-resistant layer and the shutdown layer are not integrated), an air permeability expressed by a Gurley value, which is the number of seconds that 100 ml of air passes through the film under a pressure of 0.879 g/mm² according to JIS P 8117, is preferably 5 times or more, more preferably 10 times or more, and further preferably 100 times or more the air permeability before heating.

[0029]

The heat-resistant layer related to the separator is preferably a porous layer having fine particles with a heat-resistant temperature of 200°C or higher and a binder as ingredients. The "heat-resistant temperature" here refers to a temperature that does not cause substantial physical changes such as thermal deformation.

[0030]

The fine particles with the heat-resistant temperature of 200°C or higher (hereinafter, referred to as "heat-resistant fine particles") are not particularly limited as long as they are electrically stable and have electrical insulation, but are preferably inorganic fine particles. Specifically, examples include fine particles of inorganic oxides such as iron oxides, silica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), TiO₂, and BaTiO₃; fine particles of inorganic nitrides such as aluminum nitride and silicon nitride; fine particles of hardly-soluble ionic crystals such as calcium fluoride, barium fluoride, and barium sulfate; fine particles of covalent crystals such as silicon and diamond; and the like. Here, the fine particles of the inorganic oxides can be fine particles of materials derived from mineral resources such as boehmite, zeolite, apatite, kaolin, mullite, spinel, olivine, and mica, or artificial products thereof. In addition, the inorganic fine particles can be particles with the electrical insulation by coating a material with the electrical insulation (for example, the above-mentioned inorganic oxides) on a surface of a conductive material including metals, conductive oxides such as SnO₂ and tin-indium oxide (ITO), carbonaceous materials such as carbon black and graphite, and the like.

[0031]

Organic fine particles can also be used as the heat-resistant fine particles. Specific examples of organic fine particles include fine particles of crosslinked polymers such as polyimide, melamine-based resin, phenol-based resin, crosslinked polymethyl methacrylate (crosslinked PMMA), crosslinked polystyrene (crosslinked PS), polydivinylbenzene (PDVB), benzoguanamine-formaldehyde condensation product; and fine particles of heat-resistant polymers such as thermoplastic polyimide. The organic resins (polymers) forming these organic fine particles may be mixtures, modifications, modification products, derivatives, copolymers (random copolymers, alternating copolymers, block copolymers, graft copolymers), or crosslinked bodies (in a case of the heat-resistant polymers) of the above-exemplified materials.

[0032]

The above-exemplified heat-resistant fine particles may be used alone or in a combination of two or more thereof. Among the above-exemplified heat-resistant fine particles, the fine particles of the inorganic oxides are more preferable, and alumina, silica, and boehmite are even more preferable.

[0033]

A particle size of the heat-resistant fine particles is an average particle size, preferably 0.001 μm or more, more preferably 0.1 μm or more, preferably 15 μm or less, and more preferably 1 μm or less. The average particle size of the heat-resistant fine particles can be defined as, for example, a number-average particle size which is acquired by using a laser scattering particle size distribution

analyzer (for example, "LA-920" manufactured by HORIBA) to measure the heat-resistant fine particles dispersed in an insoluble medium.

[0034]

A shape of the particles may be spherical (true spherical, substantially spherical), rugby ball-like, plate-like, and the like, but the plate-like is more preferable. By using the plate-like particles as the heat-resistant fine particles, in the case that a porous film made of a thermoplastic resin described latter is used for the shutdown layer, even when the shutdown layer causes a shutdown, or causes the thermal shrinkage in a state of exceeding the shutdown temperature, for example, reaching 165°C, the thermal shrinkage of the entire separator can be effectively prevented when a separator has a structure in which the heat-resistant layer and the shutdown layer are integrated, for example, it becomes easy to reduce the thermal shrinkage ratio at 165°C measured by a method described later to 5% or less, and the thermal shrinkage of the heat-resistant layer can also be effectively prevented when a separator has a structure in which the heat-resistant layer and the shutdown layer are not integrated. It is unclear why it is easy to prevent the thermal shrinkage of the separator and the heat-resistant layer when plate-like heat-resistant fine particles are used, but it is estimated that due to performance of the particle shape, the flat plate surface of the particles tends to be oriented in a direction parallel to the surface direction of the separator, and such orientation makes the particles more densely filled, such that there is an action as a resistance to shrinkage.

[0035]

The heat-resistant layer preferably contains a binder in order to integrate the heat-resistant layer with the shutdown layer and the electrode, and to bind the heat-resistant fine particles of the heat-resistant layer to each other. Examples of the binder include ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA and those having a structural unit of 20 mol% to 35 mol % derived from vinyl acetate), ethylene-acrylic acid copolymers such as ethylene-ethylacrylate copolymers (EEA), fluorine-based rubber, styrene-butadiene rubber (SBR), carboxymethyl cellulose (CMC), hydroxyethyl cellulose (HEC), polyvinyl alcohol (PVA), polyvinyl butyral (PVB), polyvinyl pyrrolidone (PVP), poly-n-vinylacetamide, a crosslinked acrylic resin, polyurethane, and an epoxy resin. These binders can be used alone or in a combination of two or more.

[0036]

Among the above-exemplified binders, a heat-resistant resin having a heat resistance of 150°C or higher is preferable, and a highly flexible material such as an ethylene-acrylic acid copolymer, fluorine-based rubber, or SBR is particularly preferable. Specific examples of these materials include "EVAFLEX series (EVA, trade name)" manufactured by Du Pont-Mitsui Polychemical Co., Ltd., EVA manufactured by Nippon UniCar Co., Ltd., "EVAFLEX-EEA series (an ethylene-acrylic acid copolymer, trade name)" manufactured by Du Pont-Mitsui Polychemical Co., Ltd., EEA manufactured by Nippon UniCar Co., Ltd., "DAI-EL latex series (fluoro-rubber, trade name)" manufactured by DAIKIN INDUSTRIES, Ltd., "TRD-2001 (SBR, trade name)" manufactured by JSR Corporation, and "EM-400B (SBR, trade name)" manufactured by ZEON Corporation. The crosslinked acrylic resin (self-crosslinked acrylic resin) with a low glass transition temperature is also preferable. The self-crosslinked acrylic resin contains butyl acrylate as a main component and has a crosslinked structure.

[0037]

When using the any of binders, the binder can be dissolved in a medium (solvent) of a composition (slurry and the like) for forming the heat-resistant layer described below. Alternatively,

the binder can be used in a dispersed emulsion form.

[0038]

As the heat-resistant layer, a porous-based material (porous base material) may be used as long as the heat resistance is not impaired. Examples of the porous base material include a porous film formed of a heat-resistant resin, a clean cloth or a nonwoven fabric formed of a heat-resistant fiber, and the like. Examples of the ingredients of the porous base material include resins such as cellulose, cellulose modification products (carboxymethyl cellulose, and the like), polypropylene (PP), polyester [polyethylene terephthalate (PET), polyethylene naphthalate (PEN), polybutylene terephthalate (PBT) and the like], polyacrylonitrile (PAN), polyaramid, polyamideimide, polyimide; inorganic materials (inorganic oxides) such as glass, alumina, and silica; and the like. In the porous base material, only one of these ingredients can be used, or two or more of these ingredients can be used in combination. In addition, as the ingredient, in addition to the above ingredients, various well-known additives (for example, an antioxidant in a case of a resin) can be contained, if necessary.

[0039]

The amount of the heat-resistant fine particles in the heat-resistant layer is preferably 20% by volume or more, more preferably 50% by volume or more, and further preferably 80% by volume or more, based on the total volume of the ingredients of the heat-resistant layer. By setting the heat-resistant fine particles in the heat-resistant layer to a high content as described above, the thermal shrinkage of the heat-resistant layer and the thermal shrinkage of the entire separator can be effectively prevented. As described above, the heat-resistant layer preferably contains a binder. From such a viewpoint, a preferable upper limit of the amount of the heat-resistant fine particles in the heat-resistant layer is, for example, 99% by volume in the total volume of the ingredients of the heat-resistant layer. In the case that the amount of heat-resistant fine particles in the heat-resistant layer is too small, for example, when it is necessary to increase the amount of binder in the heat-resistant layer, pores of the heat-resistant layer may be filled with the binder, and the function as a separator may be impaired, for example; in addition, when the particles are made porous by using a pore-forming agent, a distance between the heat-resistant fine particles becomes too large, and the effect of preventing the thermal shrinkage is reduced.

[0040]

The amount of the binder in the heat-resistant layer is preferably 1 to 20% by volume based on the total volume of the ingredients of the heat-resistant layer.

[0041]

When the heat-resistant layer contains a porous base material made of the heat-resistant resin or heat-resistant fiber, an amount of the heat-resistant resin or heat-resistant fiber constituting the porous base material in the heat-resistant layer is preferably 10% by volume or more, more preferably 30% by volume or more, and preferably 90% by volume or less, and more preferably 70% by volume or less, based on the total volume of the ingredients of the heat-resistant layer.

[0042]

The materials constituting the shutdown layer related to the separator are not particularly limited as long as they are electrochemically stable and stable with respect to the non-aqueous electrolyte of the battery, and preferably can secure the above-mentioned shutdown temperature. Among the materials, a thermoplastic resin having a softening point, such as a melting point or a glass transition point, of 100 to 150°C is preferable, and polyethylene (polyethylene, polypene pyrene, ethylen-propylene copolymers, and the like) is more preferable. Also, polyester can be used.

[0043]

A form of the shutdown layer may be any form as long as it has enough ion conductivity to obtain the required battery performance, and examples can include a porous film, more specifically, a porous film in a form of aggregated fine particles, an ion-permeable porous film (microporous film) having a large number of pores formed by such as a well-known solvent extraction method and dry or wet stretching method, and the like. Therefore, a polypropylene porous film, a polypropylene porous film, a polyester porous film, or the like which is in the form described above is suitable as the shutdown layer.

[0044]

In the case that the shutdown layer is formed by, for example, aggregating fine particles of the thermoplastic resin, the shutdown layer can contain a binder in order to bind the fine particles together or to integrate the shutdown layer with the heat-resistant layer or electrode, if necessary. As for the binder, the same binders as various binders exemplified as those that can be contained in the heat-resistant layer can be used alone or in a combination of two or more. When using the binder, as in the case of the heat-resistant layer, it may be used in a form of an emulsion dissolved or dispersed in a medium (solvent) of a composition (slurry or the like) for forming a shutdown layer described later.

[0045]

When the above-mentioned binder is used for the shutdown layer, an amount of the fine particles of the thermoplastic resin is preferably 70 to 99% by volume based on the total volume of the ingredients of the shutdown layer, and an amount of the binder is preferably 1 to 30% by volume in the total volume of the ingredients of the shutdown layer.

[0046]

The separator can have one heat-resistant layer and one shutdown layer, but for example, the separator can also have a plurality of heat-resistant layers which are provided on both sides of the shutdown layer, or can have a plurality of shutdown layers. However, increasing the number of layers increases the thickness of the separator, which leads to an increase in the internal impedance and a decrease in an energy density, and thus, it is not preferable to increase the number of layers too much, and the number of layers (the heat-resistant layer and the shutdown layer) constituting the separator is preferably 5 layers or less, and more preferably 2 layers.

[0047]

When the separator has a multi-layer structure having a heat-resistant layer and a shutdown layer, the heat-resistant layer and the shutdown layer may be integrated to form the separator, or the heat-resistant layer and the shutdown layer may not be integrated and exist as independent films, or the heat-resistant layer or the shutdown layer may be individually integrated with the electrode. In the case that the heat-resistant layer and the shutdown layer are not integrated in the separator, the separator is formed by overlapping the heat-resistant layer and the shutdown layer in the non-aqueous electrolyte battery.

[0048]

The thickness of the separator is preferably 6 μm or more, more preferably 10 μm or more, from the viewpoint of more reliably separating the positive electrode and the negative electrode. When the thickness of the separator is too large, the energy density of the battery may decrease, and thus, the thickness is preferably 50 μm or less, and more preferably 30 μm or less.

[0049]

When the thickness of the shutdown layer constituting the separator is A (μm), and the thickness of the heat-resistant layer is B (μm), a ratio A/B of A to B is preferably 5 or less, more preferably 4 or less, more preferably 1/4 or more, and further preferably 1/2 or more. In the separator according to the present invention, as described above, even when the thickness ratio of the shutdown layer is increased and the heat-resistant layer is made thinner, occurrence of the short-circuit due to the thermal shrinkage of the separator can be effectively prevented in the non-aqueous electrolyte battery. In the separator, when there are a plurality of shutdown layers, the thickness A is the total thickness, and when there are a plurality of heat-resistant layers, the thickness B is the total thickness.

[0050]

Expressed as a specific value, the thickness of the shutdown layers (the total thickness in the case that a plurality of shutdown layers are provided) is preferably 5 μm or more, and preferably 30 μm or less. The thickness of the heat-resistant films (the total thickness in the case that a plurality of heat-resistant layers are provided) is preferably 1 μm or more, more preferably 2 μm or more, and further preferably 4 μm or more. The thickness of the heat-resistant films is more preferably 20 μm or less and further preferably 10 μm or less. In the case that the shutdown layers are too thin, the shutdown performance may be weakened, and in the case that the shutdown layers are too thick, in addition to causing the decrease in the energy density of the battery, a force that tries to perform the thermal shrinkage may increase, and the effect of preventing the thermal shrinkage of the entire separator may be reduced in the separator with a structure in which the heat-resistant layers and the shutdown layers are integrated. In the case that the heat-resistant layers are too thin, the function of separating the positive electrode and the negative electrode at the high temperature may be reduced, and the effect of preventing the thermal shrinkage of the entire separator may be reduced in the separator with a structure in which the heat-resistant layers and the shutdown layers are integrated. In the case that the heat-resistant layers are too thick, the thickness of the entire separator may be increased.

[0051]

An average pore size of the separator is preferably 0.01 μm or more, more preferably 0.05 μm or more, preferably 1 μm or less, and more preferably 0.5 μm or less. An average pore size of the shutdown layer is preferably 0.01 to 0.5 μm , and an average pore size of the heat-resistant layer is preferably 0.05 to 1 μm . In a battery using a wound electrode assembly in which a positive electrode and a negative electrode are spirally wound via a separator, the separator bends as the electrode assembly is wound, and thus, the heat-resistant layer may crack. However, in the case that the average pore size is made (especially in the case that the average pore size of the shutdown layer has the above-mentioned average pore size), even when the heat-resistant layer is cracked, piercing due to lithium dendrite can be prevented in such a portion. In the case that the battery is constructed by using a laminated type electrode assembly formed by laminating a positive electrode, a negative electrode, and a separator without using the wound electrode assembly, the average pore sizes of the separator, the shutdown layer, and the heat-resistant layer do not have to, but more preferably satisfy the suitable values.

[0052]

A porosity of the entire separator is preferably 30% or more in a dry state in order to ensure a liquid capacity of the non-aqueous electrolyte and improve the ionic permeability. From the viewpoint of ensuring strength of the separator and preventing the internal short-circuit, the porosity

of the separator is preferably 70% or less in a dry state. The porosity P (%) of the separator can be calculated based on the total for the respective ingredients "i" using the following Equation (3) according to the thickness, a mass per area, and a density of the ingredients of the separator.

$$P=100-(\sum a_i/\rho_i) \times (m/t) \quad (3)$$

Here, in Equation, a_i : ratio of the ingredient "i" expressed with mass %; ρ_i : density (g/cm³) of the ingredient "i"; m: mass per unit area (g/cm²) of the separator; and t: separator thickness (cm).

[0053]

It is also possible to acquire a porosity P (%) of the shutdown layer by using Equation (3), assuming that m is a mass per unit area (g/cm²) of the shutdown layer, and t is a thickness (cm) of the shutdown layer in Equation (3). The porosity of the shutdown layer acquired by this method is preferably in a range of 30 to 70%.

[0054]

It is also possible to acquire a porosity P (%) of the heat-resistant layer by using Equation (3), assuming that m is a mass per unit area (g/cm²) of the heat-resistant layer, and t is a thickness (cm) of the heat-resistant layer in Equation (3). The porosity of the heat-resistant layer acquired by this method is preferably in a range of 20 to 60%.

[0055]

The separator according to the present invention desirably has a Gurley value of 30 to 300 sec. The Gurley value is expressed in seconds that 100 ml air passes through a film under a pressure of 0.879 g/mm² according to JIS P 8117. When the air permeability is too large, the ionic permeability is decreased. When the air permeability is too small, the strength of the separator may be decreased. Furthermore, the strength of the separator is preferably 50 g or more with respect to a piercing strength in the case of using a needle having a diameter of 1 mm. In the case that the piercing strength is too small, a short-circuit caused by piercing in the separator may occur when a dendrite crystal of the lithium is formed. By using the above-mentioned multi-layer structure separator, the air permeability and piercing strength can be ensured.

[0056]

In the separator according to the present invention, the thermal shrinkage ratios A_T in Equation (1), that is, the thermal shrinkage ratio at the heat generation starting temperature -10°C in the case where the heat generation starting temperature of the positive electrode is 200°C or less or the thermal shrinkage ratio at 200°C in the case where the heat generation starting temperature of the positive electrode exceeds 200°C are preferably 10% or less, more preferably 5% or less. For example, by forming the structure in which the shutdown layer and the heat-resistant layer are integrated, a separator having such a small thermal shrinkage ratio can be made, and the occurrence of the short-circuit due to the shrinkage of the separator when the battery becomes hot can be effectively prevented. The smaller the thermal shrinkage A_T is, the more preferable it is, and 0% is particularly preferable.

[0057]

In the case of the structure in which the heat-resistant layer and the shutdown layer are not integrated, such as when the separator has the heat-resistant layer and the shutdown layer and each exists as an independent film, the thermal shrinkage ratios A_T in Equation (2), that is, the thermal shrinkage ratio at the heat generation starting temperature -10°C in the case where the heat generation starting temperature of the positive electrode is 200°C or less or the thermal shrinkage ratio at 200°C in the case where the heat generation starting temperature of the positive electrode

exceeds 200°C are preferably 10% or less, more preferably 5% or less. For example, by forming the heat-resistant layer having a structure described above, the thermal shrinkage ratio can be ensured, such that the occurrence of the short-circuit due to the shrinkage of the shutdown layer when the battery becomes hot can be effectively prevented. The smaller the thermal shrinkage Δ_T is, the more preferable it is, and 0% is particularly preferable.

[0058]

In the present specification, the thermal shrinkage ratios of the separator or the heat-resistant layer are determined in the following manner. The separator or the heat-resistant layer is cut into 3 cm × 3 cm and then interposed between two glass plates, each of which had a thickness of 5 mm. This sample is allowed to stand in a thermostatic bath at a high temperature for 1 hour and heated. The thermal shrinkage ratio is determined based on dimensional changes of the sample before and after heating.

[0059]

The separator according to the present invention can be manufactured by a method of, for example, dispersing the heat-resistant fine particles and binders, that forms the heat-resistant layer, in a medium such as water or an organic solvent such as N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), preparing a slurry or paste-like composition for forming the heat-resistant layer composition for forming the heat-resistant layer (the binder may be dissolved in a medium), coating the composition on the surface of the shutdown layer, and then drying the composition.

[0060]

When the shutdown layer is configured with a microporous film made of a thermoplastic resin, the composition for forming the heat-resistant layer can be coated on the surface of the shutdown layer by coating the composition for forming the heat-resistant layer on the surface of the microporous film by a well-known coating device or impregnating the microporous film into the composition for forming the heat-resistant layer.

[0061]

In the case that the shutdown layer is formed by aggregating the fine particles of the thermoplastic resin, the fine particles of the thermoplastic resin forming the shutdown layer and the binder used as needed are dispersed in a medium such as water or an organic solvent to prepare a slurry or paste-like composition for forming the shutdown layer (the binder can be dissolved in the medium), this composition is coated to the base material and dried to form the shutdown layer, and then the composition for forming the heat-resistant layer can be coated to the surface of the shutdown layer by the same method as in the case of the microporous film. On the contrary, the composition for forming the heat-resistant layer is coated to the base material and dried to once form a heat-resistant layer, and the composition for forming the shutdown layer can be coated to the surface of the heat-resistant layer and dried to manufacture the separator.

[0062]

Further, either the composition for forming the heat-resistant layer or the composition for forming the shutdown layer described above is applied to the base material, and before the composition is completely dried, other compositions can be coated to form a shutdown layer and a heat-resistant layer at the same time.

[0063]

When the porous base material is used for the heat-resistant layer, the porous base material can be coated or impregnated with the composition for forming the heat-resistant layer and then dried

to form a heat-resistant layer.

[0064]

As described above, the heat-resistant layer and the shutdown layer do not necessarily have to be integrated, but may be provided as independent films by overlapping them in the battery. In addition, one or both of the heat-resistant layer and the shutdown layer may be integrated with the electrode (the positive electrode or the negative electrode). The method of integrating with the electrode can use a well-known method such as a method of laminating a shutdown layer or a heat-resistant layer which is an independent film, or a method of forming a heat-resistant layer or a shutdown layer by coating the composition for forming the heat-resistant layer or composition for forming the shutdown layer on an electrode. It should be noted that it is preferable to integrate the heat-resistant layer with the shutdown layer because a well-known manufacturing process can be applied in manufacturing a battery.

[0065]

The negative electrode of the battery of the present invention is not particularly limited as long as it is used in the non-aqueous electrolyte battery. Examples of the negative active material include one or mixtures of two or more carbon materials capable of intercalating and deintercalating lithium, such as graphite, pyrolytic carbon, coke, glassy carbon, a calcined organic polymer compound, mesocarbon microbeads, and a carbon fiber. Moreover, examples of the negative active material also include: alloys of Si, Sn, Ge, Bi, Sb, and In; compounds that can be charged and discharged at a low voltage close to lithium metal such as a lithium-containing nitride and a lithium-containing; a lithium metal; and an Li/Al alloy. The negative electrode may be produced in such a manner that a negative electrode mixture is obtained by adding the conductive assistant or the binder (e.g., PVDF) appropriately to the negative active material, and then formed into a compact (a negative electrode mixture layer) while a current collector such as a copper foil is used as a core material. An alloy or lithium metal foil may be used alone, or a foil formed on a current collecting base material, such as a copper foil, may be used.

[0066]

In the present invention, when the current collector is used for the negative electrode, a foil, a punched metal, a net, an expanded metal, or the like made of copper or nickel can be used as the current collector, but the copper foil is used generally. In the case of reducing the total thickness of the negative electrode in order to obtain a high energy density battery, an upper limit thickness is preferably 30 μm , and a lower limit is preferably 5 μm .

[0067]

A lead portion on the negative electrode side is provided generally by keeping a portion of a copper current collector as an exposed portion without forming the negative electrode material mixture layer during production of the negative electrode. However, the lead portion on the negative electrode side is not necessarily integrated with the current collector at the beginning, and it can be provided by subsequently connecting a foil of copper or the like to the current collector.

[0068]

The non-aqueous electrolyte according to the present invention uses a non-aqueous electrolyte (non-aqueous electrolyte solution) prepared by dissolving at least one selected from lithium salts in an organic solvent. The lithium salts include such as LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$), $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [where Rf is a fluoroalkyl group], and the organic solvent includes such as dimethyl

carbonate, diethyl carbonate, methyl ethyl carbonate, methyl propionate, ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, gamma-butyrolactone, ethylene glycol sulfite, 1,2-dimethoxyethane, 1,3-dioxolane, tetrahydrofuran, 2-methyl-tetrahydrofuran, and diethyl ether. A concentration of the ion salts in the electrolyte is preferably 0.5 to 1.5 mol/l, and more preferably 0.9 to 1.25 mol/l.

[0069]

A form of the non-aqueous electrolyte battery of the present invention includes a tubular shape (square tubular shape, cylindrical shape, and the like) using a steel can, an aluminum can, or the like as an outer can.

[0070]

The electrode can be used in the form of a laminated electrode assembly in which the positive electrode and the negative electrode are laminated via the separator, or a wound electrode assembly in which the positive electrode and the negative electrode are spirally wound. In this case, for example, when the separator is a single film (including the case where the heat-resistant layer and the shutdown layer are integrated to form a separator), in the above electrode assembly, the width W_s of the separator and the width W_a of the negative electrode are made to satisfy the relation of Expression (1). As a result, even when the battery is placed at a high temperature and the separator shrinks by heating, the width of the separator is larger than the width of the negative electrode, such that the short-circuit due to contact between the negative electrode and the positive electrode can be prevented.

[0071]

When the separator is configured with a plurality of layers and each layer is independent (such as the separator with the structure in which the heat-resistant layer and the shutdown layer are not integrated), in the electrode assembly, the width W_s of the separator and the width W_a of the negative electrode are made to satisfy the relation of Expression (2). As a result, even when the battery is placed at a high temperature and the thermally shrinkable layer (shutdown layer) shrinking by heating, the width of the layer hard to shrinking by heating (heat-resistant layer) is larger than the width of the negative electrode, and thus, the short-circuit due to contact between the negative electrode and the positive electrode can be prevented.

[0072]

In the case that the battery is configured such that an active material, such as LiCoPO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, which can be charged up to 4.5 V or higher with respect to lithium potential is used as the positive active material to make a maximum charging potential as 4.5 V or higher, when using the separator configured with the shutdown layer and the heat-resistant layer, in particular, when the shutdown layer is made of a material having slightly inferior oxidation resistance such as polyolefin, it is preferable to provide the shutdown layer on the negative electrode side. With such a configuration, oxidative deterioration of the separator can be prevented, and the charge and discharge cycle life of the battery and a storage performance at a high temperature can be improved.

[0073]

The non-aqueous electrolyte battery of the present invention can be used for the same purposes as the well-known non-aqueous electrolyte batteries.

[EXAMPLE]

[0074]

The present invention will be described in detail below by referring to Examples, However, the present invention will not be limited to the following Examples.

[0075]

Example 1

<Production of Positive Electrode>

90 mass parts of $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ as a positive active material, 7 mass parts of acetylene black as a conductive auxiliary agent, and 3 mass parts of PVDF as a binder were mixed homogeneously in a solvent of NMP so as to prepare a positive electrode material mixture-containing paste. This paste was applied intermittently on both faces of an aluminum foil with a thickness of 15 μm as a current collector such that the length of the applied paste was 280 mm on the surface and 210 mm on the back face, followed by drying, and then calendering was later carried out for adjusting the thickness of the positive electrode material mixture layer such that the total thickness would be 150 μm , which was then cut to be 43 mm in width, and a positive electrode was produced. Further, a tab was attached to an exposed portion of the l of this positive electrode.

[0076]

<Production of Negative Electrode>

95 mass parts of graphite as a negative active material and 5 mass parts of PVDF as a binder were mixed homogeneously in the solvent of NMP so as to prepare a negative electrode material mixture-containing paste. This paste was applied intermittently on both faces of a current collector with a thickness of 10 μm made of a copper foil such that a length of the applied paste was 290 mm on a surface and 230 mm on a back face, followed by drying, and then calendering was carried out for adjusting a thickness of the negative mixture layer such that the total thickness would be 142 μm , which was then cut to be 45 mm in width, and a negative electrode was produced. Further, a tab was attached to an exposed portion of the copper foil of this negative electrode.

[0077]

<Production of Separator>

200 g of self-crosslinking acrylic resin emulsion (solid content ratio 40 mass %) as a binder and 4000 g of water were added in a container, and were stirred at the room temperature until the binder was homogeneously dissolved in water. Then, 4000 g of boehmite powder (an average particle size 1 μm , an aspect ratio 10, and plate-like), which was a heat-resistant fine particle, was added for 4 times, and was dispersed in a disperser (2800 rpm) for 5 hours to prepare a homogeneous slurry. This slurry was coated onto a polyethylene microporous film (thickness 16 μm) by using a microgravure coater, and then dried to obtain a separator including a heat-resistant layer containing boehmite and having a thickness of 20 μm , and a shutdown layer configured with a polyethylene microporous film. The obtained separator was cut to a width of 47 mm and used for producing a battery.

[0078]

<Production of Battery>

The positive electrode and the negative electrode were stacked while interposing the shutdown layer of the separator so as to face the negative electrode side, and wound spirally to form a wound electrode assembly. This wound electrode assembly was crushed into a flat shape, placed in an aluminum square outer can, further injected with a non-aqueous electrolyte (in which LiPF_6 was dissolved at a concentration of 1.2 M in a solvent in which ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate were mixed in a volume ratio of 1:2), and then vacuum-sealed to obtain a non-aqueous

electrolyte battery.

[0079]

Example 2

A positive electrode was produced in the same manner as in Example 1 except that the positive active material was changed to $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$.

[0080]

Next, 200 g of self-crosslinking acrylic resin emulsion (solid content ratio 40 mass %) as a binder and 4000 g of water were added in a container, and were stirred at the room temperature until the binder was homogeneously dissolved in water. Then, 4000 g of boehmite powder (an average particle size 1 μm , an aspect ratio 10, and plate-like), which was a heat-resistant fine particle, was added for 4 times, and was dispersed in a disperser (2800 rpm) for 5 hours to prepare a homogeneous slurry. This slurry was coated onto a PET nonwoven fabric (a thickness 15 μm and a basis weight 10 g/m^2) by using a microgravure coater, and then dried to obtain a separator including a heat-resistant layer having a thickness of 18 μm . An aqueous dispersion (an average particle size 1 μm , a melting point 125°C, and a solid content ratio 20 mass %) of polyethylene fine particles was applied to the surface of this heat-resistant layer using a die coater, and then dried to form a shutdown layer to obtain a separator. The obtained separator had a thickness of 23 μm .

[0081]

A non-aqueous electrolyte battery was produced in the same manner as in Example 1 except that the positive electrode and the separator were used.

[0082]

Example 3

A positive electrode was produced in the same manner as in Example 1 except that the positive active material was changed to LiFePO_4 .

[0083]

Next, 600 g of an NMP solution of PVDF as a binder (solid content ratio: 15% by mass) and 1000 g of NMP were put in a container and stirred at the room temperature until homogeneous. Then, 3000 g of alumina powder (an average particle size 0.4 μm) which was a heat-resistant fine particle, was added for 4 times, and was dispersed with a disperser (2800 rpm) for 1 hour to prepare a homogeneous slurry. This slurry was coated onto the positive electrode by using a die coater and dried to form a heat-resistant layer having a thickness of 4 μm .

[0084]

A non-aqueous electrolyte battery was produced in the same manner as in Example 1 except that the positive electrode having the heat-resistant layer, the same negative electrode as that produced in Example 1, and the PE microporous film having the thickness of 16 μm were used to configure the wound electrode assembly such that the polyethylene microporous film was interposed between the positive electrode and the negative electrode. In this Example, the heat-resistant layer formed on the surface of the positive electrode and the polyethylene microporous film (shutdown layer) correspond to the separator.

[0085]

Comparative Example 1

A non-aqueous electrolyte battery was produced in the same manner as in Example 1 except that the separator was changed to the polyethylene microporous film with the thickness of 16 μm .

[0086]

Comparative Example 2

A non-aqueous electrolyte battery was produced in the same manner as in Example 1 except that the positive active material was changed to LiCoO_2 .

[0087]

Comparative Example 3

A non-aqueous electrolyte battery was produced in the same manner as in Example 1 except that the separator was changed to the PET nonwoven fabric (a thickness 15 μm and a basis weight 10 g/m^2).

[0088]

[Measurement of Heating Performance]

The separators used in the non-aqueous electrolyte batteries of Examples 1 to 3 and Comparative Examples 1 to 3 were left in a thermostatic chamber $T^\circ\text{C}$ (Example 1, Example 3, Comparative Example 1, and Comparative Example 3 at 200°C , Example 2 at 190°C , and Comparative Example 2 at 151°C) for 1 hour, and thermal shrinkage ratios of the separators were measured. The thermal shrinkage ratios were measured by the above-mentioned method, and the thermal shrinkage ratios of the separators in the TD direction were measured.

[0089]

Gurley values of the separators used in the non-aqueous electrolyte batteries of Examples 1 to 3 and Comparative Examples 1 and 2 were measured after leaving the separators in the thermostatic chamber set in increments of 100°C to 5°C for 10 minutes, a change in the Gurley values before and after heating in the thermostatic chamber was acquired, and the temperature at which the Gurley values were 10 times or more the temperature before heating was defined as the shutdown temperature. For the Gurley value, the number of seconds that 100 ml of air passes through the film was measured under a pressure of 0.879 g/m^2 by a method according to JIS P 8117.

[0090]

In the separator according to Example 3, regarding a heat-resistant layer which is produced by coating a slurry for forming a heat-resistant layer onto the PET film that had been peeled off, and followed by drying to form a heat-resistant layer, and peeling it off from the PET film and the polyethylene microporous film used in Example 3, the thermal shrinkage ratios and the change of Gurley values were acquired. The smaller value was used as for the thermal shrinkage ratio as the thermal shrinkage ratio of the separator, and the larger value was used for the change in the Gurley value as the shutdown temperature of the separator, respectively.

[0091]

Furthermore, the heat generation starting temperatures of the positive electrodes were also measured for the non-aqueous electrolyte batteries of Examples 1 to 3 and Comparative Examples 1 to 3. For the measurement, DSC ("Pyris1" manufactured by PerkinElmer Inc.) was used, each of the non-aqueous electrolyte batteries charged to 4.25 V was disassembled in a glove box with an Ar atmosphere, the removed positive electrode was punched into a shape of $\phi 3.5 \text{ mm}$ and weighed, and then the surfaces were placed in a gold-plated sample van with a pressure resistance of 150 atm and sealed, and were heated from 30 to 400°C at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

[0092]

Results of the heating test described above are shown in Table 1. Table 1 also shows the widths [$W_s \times (100 - A_T)/100$ in (1)] of the separators after shrinking by heating at $T^\circ\text{C}$ (Examples 1 and 2 and Comparative Examples 1 to 3), the width [$W_s \times (100 - A_T)/100$ in (2)] of the heat-resistant

layer after shrinking by heating at T°C (Example 3), and the widths of the negative electrodes.

[0093]

[Table 1]

	Heat generation starting temperature (°C) of positive electrode	Shutdown temperature (°C)	Thermal shrinkage ratio at T°C (%)	Width (mm) of separator or heat-resistant layer after shrinking by heating at T°C	Width of negative electrode (mm)
Example 1	229	135	2	46.1	45
Example 2	200	135	0	47	45
Example 3	229	135	0	47	45
Comparative Example 1	229	140	35	30.6	45
Comparative Example 2	161	135	1	46.5	45
Comparative Example 3	229	—	0	47	45

[0094]

[Charging and Discharging Performance]

The non-aqueous electrolyte batteries of Examples 1 to 3 and Comparative Examples 1 to 3 were initially charged with a constant current/constant voltage, in which constant current charging is performed at 25°C and a current value of 150 mA, and when a voltage reaches 4.2 V, constant voltage charging with a constant voltage of 4.2 V is continued. The charging end time (total charging time) of the initial charging was set to 12 hours. Subsequently, these batteries were subjected to constant current discharge with a current value of 150 mA and an end voltage of 3.0 V. Furthermore, each of the discharged batteries was charged with a constant current/constant voltage in which the constant current charging is performed with a current value of 500 mA, and when the voltage reaches 4.2 V, the constant voltage charging with a voltage of 4.2 V is continued (charging end time is 2.5 hours), and a constant current discharging with the end voltage of 3.0 V was performed at the current value of 500 mA to evaluate charging and discharging performance of each of the batteries.

[0095]

As a result of the above charging and discharging performance evaluation, the batteries of Examples 1 to 3 and Comparative Examples 1 and 2 show a good charging and discharging performance, but the battery of Comparative Example 3 cannot be charged due to a short-circuit during the initial charging. Therefore, the subsequent evaluation of the battery of Comparative Example 3 was stopped.

[0096]

[Heat Test]

The non-aqueous electrolyte batteries of Examples 1 to 3 and Comparative Examples 1 and 2 were charged to 4.25 V with a constant current of 0.2 C, and then charged with a constant voltage of 4.25 V. The charging end time of the constant current/constant voltage charging was set to 8 hours. Each of the charged batteries was left in the thermostatic chamber heated to 165°C for 3 hours, and temperatures of the battery surfaces were observed. Results are shown in Table 2.

[0097]

[Table 2]

	State when heating at 165°C
Example 1	Normal
Example 2	Normal
Example 3	Normal
Comparative Example 1	Temperature rise
Comparative Example 2	Temperature rise

[0098]

As can be seen from Table 2, no abnormality was confirmed in the non-aqueous electrolyte batteries of Examples 1 to 3 in the heat test at 165°C. Therefore, it can be seen that the batteries of Examples 1 to 3 are superior in safety when left at a high temperature as compared with the batteries of Comparative Examples 1 and 2.

[Abstract]

[Problem to be Solved] To provide a non-aqueous electrolyte battery excellent in safety in a high temperature environment.

[Solution to Problem] A heat generation starting temperature of a positive electrode is 180°C or higher in the presence of a non-aqueous electrolyte in a charged state, and a separator satisfies the following relational expression:

$$W_s \times (100 - A_T)/100 > W_a.$$

In the above expression, W_s represents a width of the separator, A_T represents a thermal shrinkage ratio in a width direction of the separator at T (°C), T (°C) represents the heat generation starting temperature -10°C when the heat generation starting temperature of the positive electrode is 200°C or lower, and 200°C when the heat generation starting temperature of the positive electrode exceeds 200°C, and W_a represents a width of a negative electrode.

[SELECTED DRAWINGS] None

Applicant History

000005810

20020610

Change of Address

1-1-88, Ushitora, Ibaraki, Osaka

HITACHI MAXELL CO., LTD.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2008/067757

International filing date: 30 September 2008 (30.09.2008)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2007-259575
Filing date: 03 October 2007 (03.10.2007)

Date of receipt at the International Bureau: 27 November 2008 (27.11.2008)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



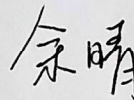
World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

Declaration of Translator

1. I personally prepared the attached translations from Japanese into English of "JP2007259575"(also attached)
2. The attached translation is, to the best of my knowledge, a true, full and accurate translation of the attached Japanese document.
3. I am competent to perform this translation. I am a Japanese graduate and have passed College English Test 6 (CET-6). I have been in the patent industry for 5 years, two years of which as a full-time patent translator from Japanese to English, and I have done many cases of Japanese to English translation.
4. I declare under the penalty of perjury under the laws of the United States that the foregoing is true and correct; and further declare that I am aware that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under 1001 of Title 18 of the United States Code.

Dated: December 5, 2022

Signature



Name: 余晴 (Yu Qing)



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2007年10月 3日

出 願 番 号
Application Number: 特願2007-259575

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

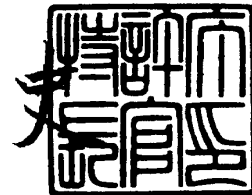
JP2007-259575

出 願 人
Applicant(s): 日立マクセル株式会社

2008年11月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

鈴木 隆



【書類名】	特許願
【整理番号】	HP197500
【提出日】	平成19年10月 3日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01M 2/14
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
【氏名】	片山 秀昭
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
【氏名】	岸見 光浩
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
【氏名】	佐藤 吉宣
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
【氏名】	黒木 康好
【特許出願人】	
【識別番号】	000005810
【氏名又は名称】	日立マクセル株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100078064
【弁理士】	
【氏名又は名称】	三輪 鐵雄
【選任した代理人】	
【識別番号】	100115901
【弁理士】	
【氏名又は名称】	三輪 英樹
【電話番号】	06-4704-6050
【連絡先】	担当
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	054324
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0406804

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する正極、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、および非水電解液を有する非水電解液電池であって、

前記正極が、充電状態での非水電解液共存下における発熱開始温度が180℃以上であり、かつ前記セパレータが下記関係式を満たすことを特徴とする非水電解液電池。

$$W_s \times (100 - A_T) / 100 > W_a$$

前記式中、 W_s ：セパレータの幅、 A_T ：T（℃）におけるセパレータの幅方向の熱収縮率であり、T（℃）は、正極の前記発熱開始温度が200℃以下のときには、前記発熱開始温度－10℃、正極の前記発熱開始温度が200℃を超えるときには、200℃、 W_a ：負極の幅、である。

【請求項2】

リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する正極、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、および非水電解液を有する非水電解液電池であって、

前記正極が、充電状態での非水電解液共存下における発熱開始温度が180℃以上であり、

前記セパレータが、複数層で構成されており、かつ下記関係式を満たすことを特徴とする非水電解液電池。

$$W_s \times (100 - A'_T) / 100 > W_a$$

前記式中、 W_s ：セパレータの幅、 A'_T ：セパレータを構成する層のうち、より熱収縮率の小さい方の層の、T（℃）における幅方向の熱収縮率であり、T（℃）は、正極の前記発熱開始温度が200℃以下のときには、前記発熱開始温度－10℃、正極の前記発熱開始温度が200℃を超えるときには、200℃、 W_a ：負極の幅、である。

【請求項3】

セパレータが、100～150℃においてシャットダウン特性を示すものである請求項1または2に記載の非水電解液電池。

【請求項4】

正極の活物質が、一般式 $LiMn_xM^{1(1-x)}O_4$ （ M^1 ：Fe、Ni、Mg、Zn、Co、Cr、Al、B、V、Si、Sn、Nb、Ta、Cu、Mo、TiおよびWよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.1$ ）で表されるスピネル型リチウム含有複合酸化物、一般式 LiM^2PO_4 （ M^2 ：Co、Ni、MnまたはFe）で表されるオリビン型リチウム含有複合酸化物、一般式 $Li_{(1+a)}M^3_{2b}Mn_{(0.5-b)}Ni_{(0.5-b)}O_2$ （ M^3 ：Fe、Mg、Zn、Co、Cr、Al、B、V、Si、Sn、Nb、Ta、Cu、Mo、TiおよびWよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $-0.1 < a < 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.05$ ）で表される層状結晶構造のリチウム含有複合酸化物、一般式 $Li_{(1+y+\alpha)}Ni_{(1-y-z+\delta)} / 2Mn_{(1-y-z-\delta)} / 2M^4_zO_2$ （ M^4 ：Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、MgおよびZrよりなる群から選択される少なくとも1種の元素、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.45$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ ）で表されるリチウム含有複合酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物である請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液電池。

【請求項5】

セパレータが、耐熱温度が200℃以上の微粒子とバインダとを含有する耐熱層と、熱可塑性樹脂を含有するシャットダウン層とを有している請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液電池。

【請求項6】

耐熱温度が200℃以上の微粒子が、無機微粒子である請求項5に記載の非水電解液電池。

【請求項 7】

無機微粒子が、アルミナ、シリカおよびペーナイトよりなる群から選択される少なくとも 1 種の微粒子である請求項 6 に記載の非水電解液電池。

【請求項 8】

無機微粒子が板状粒子である請求項 6 または 7 に記載の非水電解液電池。

【請求項 9】

シャットダウン層がポリオレフィンを主成分とする請求項 5～8 のいずれかに記載の非水電解液電池。

【請求項 10】

シャットダウン層が、ポリオレフィン粒子を主成分とする請求項 9 に記載の非水電解液電池。

【請求項 11】

シャットダウン層が、ポリオレフィン製の多孔質膜である請求項 9 に記載の非水電解液電池。

【請求項 12】

セパレータのシャットダウン層が負極側に配置されている請求項 5～11 のいずれかに記載の非水電解液電池。

【請求項 13】

セパレータにおける耐熱層およびシャットダウン層の少なくとも一方が、正極および負極の少なくとも一方と一体化している請求項 5～12 のいずれかに記載の非水電解液電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解液電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温放置に対して安全な非水電解液電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池などの非水電解液電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノートPCなどの携帯機器の電源として広く用いられている。近年では、こうした携帯機器の高性能化に伴って、非水電解液電池の高容量化が更に進む傾向にあり、それと平行して安全性の確保も重要となっている。

【0003】

現行の非水電解液電池では、正極と負極の間に介在させるセパレータとして、例えば厚みが20～30μm程度のポリオレフィン系の微多孔フィルムが使用されている。しかし、現在汎用されている前記のセパレータは、電池内が非常に高温になった際に収縮しやすく、これによる短絡発生の虞がある。このようなことから、非水電解液電池の安全性を向上させる手段の一つとして、セパレータにおける耐熱性の改良が考えられる。

【0004】

また、例えば充電状態の非水電解液電池が高温環境下に置かれた場合には、正極から発熱して、電池内部の更なる温度上昇が引き起こされる可能性がある。よって、非水電解液電池の安全性を向上させる手段として、熱安定性の高い正極活物質の使用も考えられる。

【0005】

例えば、特許文献1や特許文献2には、熱安定性の高い正極活物質と、耐熱性の良好なセパレータとを併用して構成した非水電解液電池が提案されている。

【0006】

しかし、特許文献1に開示の技術では、セパレータに不織布や紙を用いているために厚みを小さくするにも限界があり、例えば、厚みを30μm以下として負極に黒鉛などの活物質を使用した場合には、短絡が生じ易いと考えられる。

【0007】

また、特許文献2に開示の技術では、セパレータの120℃における熱収縮にのみ着目しており、これより高温での安全性に関して保障することは困難である。

【0008】

【特許文献1】特開2004-296325号公報

【特許文献2】特開2004-303474号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温環境下での安全性に優れた非水電解液電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記目的を達成し得た本発明の非水電解液電池は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する正極、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、および非水電解液を有する非水電解液電池であって、前記正極が、充電状態での非水電解液共存下における発熱開始温度が180℃以上であり、かつ前記セパレータが下記式(1)を満たすことを特徴とするものである。

$$W_s \times (100 - A_T) / 100 > W_a \quad (1)$$

【0011】

ここで、前記式(1)中、 W_s ：セパレータの幅、 A_T ：T(℃)におけるセパレータの幅方向の熱収縮率であり、T(℃)は、正極の前記発熱開始温度が200℃以下のとき

には、前記発熱開始温度 -10°C 、正極の前記発熱開始温度が 200°C を超えるときには、 200°C 、 W_a ：負極の幅、である。

【0012】

また、本発明の非水電解液電池の別の態様は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する正極、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、および非水電解液を有する非水電解液電池であって、前記正極が、充電状態での非水電解液共存下における発熱開始温度が 180°C 以上であり、前記セパレータが、複数層で構成されており、かつ下記式(2)を満たすことを特徴とするものである。

$$W_s \times (100 - A'_T) / 100 > W_a \quad (2)$$

【0013】

ここで、前記式(2)中、 W_s および W_a は、式(1)と同じであり、 A'_T ：セパレータを構成する層のうち、より熱収縮率の小さい方の層の、 $T(^{\circ}\text{C})$ における幅方向の熱収縮率であり、 $T(^{\circ}\text{C})$ は、正極の前記発熱開始温度が 200°C 以下のときには、前記発熱開始温度 -10°C 、正極の前記発熱開始温度が 200°C を超えるときには、 200°C 、である。

【0014】

本発明の非水電解液電池では、正極の発熱開始温度を 180°C 以上と高くすることで、電池が高温環境下に置かれた際の正極からの発熱を抑制すると共に、セパレータの幅を、前記 $T^{\circ}\text{C}$ において熱収縮が生じた状態であっても、負極の幅よりも大きくなるようにしておくことで、正極の発熱開始温度前の高温時における正極と負極との接触による短絡を確実に防止しており、これらの作用によって安全性を高めている。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、高温環境下での安全性に優れた非水電解液電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の非水電解液電池に係る正極は、その発熱開始温度が 180°C 以上、好ましくは 200°C 以上である。

【0017】

正極の発熱開始温度は、電池に使用する非水電解液(後述する)の共存下で、充電状態の正極について、示差走査熱量計(DSC)によって、 30°C から $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定を行って得られるDSC曲線において、ベースラインを高温側に延長した直線と、発熱ピークの低温側の曲線に勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度を意味している。また、正極における「充電状態」とは、電池の設計上の満充電状態を指し、より具体的には、満充電時の電池電圧を V_{max} とすると、 V_{max} を定電圧とし、定電流/定電圧充電で充電し、電流値が定格容量を基準とした電流値(1C)の $1/10$ を充電終止電流として充電した場合を指す。

【0018】

本発明の電池に係る正極は、例えば、正極活物質、導電助剤およびバインダなどが混合された正極合剤により形成された正極合剤層を集電体の片面または両面に有するものが使用される。

【0019】

なお、正極の発熱開始温度を 180°C 以上にするためには、熱安定性が良好で、発熱開始温度が高い正極活物質を使用することが好ましく、具体的は、一般式 $\text{LiMn}_x\text{M}^1(1-x)\text{O}_4$ (M^1 : Fe、Ni、Mg、Zn、Co、Cr、Al、B、V、Si、Sn、Nb、Ta、Cu、Mo、TiおよびWよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.1$)で表されるスピネル型リチウム含有複合酸化物、一般式 LiM^2PO_4 (M^2 : Co、Ni、MnまたはFe)で表されるオリビン型リチウム含有複

合酸化物、一般式 $\text{Li}_{(1+a)}\text{M}^3_2\text{Mn}_{(0.5-b)}\text{Ni}_{(0.5-b)}\text{O}_2$ ($\text{M}^3: \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{B}, \text{V}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cu}, \text{Mo}, \text{Ti}$ および W よりなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、 $-0.1 < a < 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.05$) で表される層状結晶構造のリチウム含有複合酸化物、一般式 $\text{Li}_{(1+y+\alpha)}\text{Ni}_{(1-y-z+\delta)} / 2\text{Mn}_{(1-y-z-\delta)} / 2\text{M}^4_z\text{O}_2$ ($\text{M}^4: \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Mg}$ および Zr よりなる群から選択される少なくとも 1 種の元素、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq z < 0.45$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$) で表されるリチウム含有複合酸化物よりなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物を使用することが好ましい。

【0020】

正極活物質には、前記例示の化合物だけを使用してもよいが、正極の発熱開始温度が 180°C を下回らない範囲で、発熱開始温度の低い LiCoO_2 などの化合物を、前記例示の化合物と併用しても構わない。

【0021】

なお、正極活物質の粒子径は、 $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0022】

正極の導電助剤としては、カーボンブラックなどの炭素材料などが用いられ、また、正極のバインダとしては、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などフッ素樹脂などが用いられる。

【0023】

正極の集電体としては、アルミニウムなどの金属の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、厚みが $10 \sim 30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔が好適に用いられる。

【0024】

正極側のリード部は、通常、正極作製時に、集電体の一部に正極合剤層を形成せずに集電体の露出部を残し、そこをリード部とすることによって設けられる。ただし、リード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたものであることは要求されず、集電体にアルミニウム製の箔などを後から接続することによって設けてもよい。

【0025】

正極の正極合剤層の組成としては、正極活物質を $80 \sim 98$ 質量%、導電助剤を $1 \sim 18$ 質量%、バインダを $1 \sim 10$ 質量% とすることが好ましい。また、正極合剤層の厚み (集電体の片面あたりの厚み) は、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0026】

本発明の非水電解液電池に係るセパレータは、熱収縮が小さく、かつシャットダウン特性を備えたものであることが好ましく、具体的には、熱収縮を抑制したり、高温下において正極と負極とを隔離したりするための耐熱層と、シャットダウン特性を確保するためのシャットダウン層とを有する多層構造のセパレータであることが好ましい。

【0027】

セパレータのシャットダウン温度 (シャットダウン層を構成する樹脂の溶融によってシャットダウンが有効に働く温度) としては、低すぎると、電池の通常の使用時にシャットダウンが働いて電池の内部抵抗が上昇してしまう虞があることから、 100°C 以上であることが好ましい。また、セパレータのシャットダウン温度が高すぎると、電池の内部短絡などによる急激な発熱時に、シャットダウンによる電流遮断が間に合わずに、電池内部が、正極活物質の発熱ピーク温度付近か、それよりも高い温度まで上昇して、熱暴走に至る虞があるため、そのシャットダウン温度は、正極の発熱ピーク温度 (前記の発熱開始温度の測定により得られる DSC 曲線における発熱ピークの頂点の温度) よりも 20°C 以上低いことが好ましく、 150°C 以下であることがより好ましい。

【0028】

なお、セパレータにおいてシャットダウンが有効に働いている状態の目安としては、セパレータ (耐熱層とシャットダウン層とが一体化している構造など、単一膜のセパレータ

の場合)またはシャットダウン層(耐熱層とシャットダウン層とが一体化していない構造のセパレータの場合)において、JIS P 8117に準拠した方法で行われ、 0.879 g/mm^2 の圧力下で 100 ml の空気が膜を透過する秒数で示されるガーレー値により表される透気度が、加熱前の透気度の、5倍以上であることが好ましく、10倍以上であることがより好ましく、100倍以上であることが更に好ましい。

【0029】

セパレータに係る耐熱層としては、耐熱温度が 200°C 以上の微粒子と、バインダとを構成成分として有する多孔質層であることが好ましい。ここでいう「耐熱温度」とは、熱変形などの実質的な物理変化を起こさない温度を指す。

【0030】

耐熱温度が 200°C 以上の微粒子(以下、「耐熱性微粒子」という)としては、電気化学的に安定であり、電気絶縁性を有する微粒子であれば特に制限はないが、無機微粒子であることが好ましい。具体的には、酸化鉄、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、 TiO_2 、 BaTiO_2 などの無機酸化物微粒子；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの無機窒化物微粒子；フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶微粒子；シリコン、ダイヤモンドなどの共有結合性結晶微粒子などが挙げられる。ここで、前記無機酸化物微粒子は、ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、マイカなどの鉱物資源由来物質またはこれらの人造物などの微粒子であってもよい。また、無機微粒子は、金属、 SnO_2 、スズーインジウム酸化物(ITO)などの導電性酸化物、カーボンブラック、グラファイトなどの炭素質材料などで例示される導電性材料の表面を、電気絶縁性を有する材料(例えば、前記の無機酸化物など)で被覆することにより電気絶縁性を持たせた粒子であってもよい。

【0031】

耐熱性微粒子には、有機微粒子を用いることもできる。有機微粒子の具体例としては、ポリイミド、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、架橋ポリメチルメタクリレート(架橋PMMA)、架橋ポリスチレン(架橋PS)、ポリジビニルベンゼン(PDVB)、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物などの架橋高分子の微粒子；熱可塑性ポリイミドなどの耐熱性高分子の微粒子；が挙げられる。これらの有機微粒子を構成する有機樹脂(高分子)は、前記例示の材料の混合物、変性体、誘導体、共重合体(ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体)、架橋体(前記の耐熱性高分子の場合)であってもよい。

【0032】

前記例示の耐熱性微粒子は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記例示の耐熱性微粒子の中でも、無機酸化物微粒子がより好ましく、アルミナ、シリカ、ベーマイトが更に好ましい。

【0033】

耐熱性微粒子の粒径は、平均粒径で、好ましくは $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であって、好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。なお、耐熱性微粒子の平均粒径は、例えば、レーザー散乱粒度分布計(例えば、HORIBA社製「LA-920」)を用い、耐熱性微粒子を溶解しない媒体に分散させて測定した数平均粒子径として規定することができる。

【0034】

また、粒子の形状としては、球状(真球状、略球状)、ラグビーボール状、板状など、いずれの形状であってもよいが、板状であることがより好ましい。耐熱性微粒子として板状粒子を用いることで、シャットダウン層に後述する熱可塑性樹脂製の多孔質膜を用いた場合に、このシャットダウン層がシャットダウンを起こしたり、更にシャットダウン温度を超えて例えば 165°C に達した状態で熱収縮を起こすような場合であっても、耐熱層とシャットダウン層とが一体化した構造のセパレータの場合には、セパレータ全体の熱収縮を効果的に抑えることができ、例えば後述する方法により測定される 165°C での熱収縮率を5%以下とすることが容易になり、耐熱層とシャットダウン層とが一体化していない

構造のセパレータの場合には、耐熱層の熱収縮を効果的に抑制できる。板状の耐熱性微粒子を用いた場合にセパレータや耐熱層の熱収縮の抑制が容易になる理由については明確ではないが、粒子の形状の特性上、粒子の平板面がセパレータの面方向に平行になる向きに配向しやすく、かかる配向によって粒子同士がより密に充填され、これにより収縮に対する抵抗として作用するためであると推定している。

【0035】

耐熱層をシャットダウン層や電極と一体化したり、耐熱層の有する耐熱性微粒子同士を結着するために、耐熱層にはバインダを含有させることが好ましい。バインダとしては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA、酢酸ビニル由来の構造単位が20～35モル%のもの）、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのエチレン-アクリル酸共重合体、フッ素系ゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルブチラル（PVB）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリN-ビニルアセトアミド、架橋アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが用いられる。これらのバインダは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0036】

前記例示のバインダの中でも、150℃以上の耐熱性を有する耐熱樹脂が好ましく、特に、エチレン-アクリル酸共重合体、フッ素系ゴム、SBRなどの柔軟性の高い材料がより好ましい。これらの具体例としては、三井デュポンポリケミカル社製の「エバフレックスシリーズ（EVA、商品名）」、日本ユニカー社製のEVA、三井デュポンポリケミカル社製の「エバフレックス-EEAシリーズ（エチレン-アクリル酸共重合体、商品名）」、日本ユニカー社製のEEA、ダイキン工業社製の「ダイエルラテックスシリーズ（フッ素ゴム、商品名）」、JSR社製の「TRD-2001（SBR、商品名）」、日本ゼオン社製の「EM-400B（SBR、商品名）」などが挙げられる。また、アクリル酸ブチルを主成分とし、これを架橋した構造を有する低ガラス転移温度の架橋アクリル樹脂（自己架橋型アクリル樹脂）も好ましい。

【0037】

なお、これらバインダを使用する場合には、後記する耐熱層形成用の組成物（スラリーなど）の媒体（溶媒）に溶解させるか、または分散させたエマルジョンの形態で用いればよい。

【0038】

また、耐熱層には、その耐熱性を損なわない限り、多孔質性の基材（多孔質性基材）を用いてもよい。多孔質性基材としては、耐熱性樹脂で形成された多孔質膜、または耐熱性の繊維で形成された繊維布や不織布などが挙げられる。多孔質性基材の構成材料としては、例えば、セルロース、セルロース変成体（カルボキシメチルセルロースなど）、ポリプロピレン（PP）、ポリエステル〔ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）など〕、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどの樹脂；ガラス、アルミナ、シリカなどの無機材料（無機酸化物）；などが挙げられる。多孔質性基材には、これらの構成材料の1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、構成成分として、前記の構成材料の他に、必要に応じて、公知の各種添加剤（例えば、樹脂である場合には酸化防止剤など）を含有していても構わない。

【0039】

耐熱層における耐熱性微粒子の量は、耐熱層の構成成分の全体積中、20体積%以上であることが好ましく、50体積%以上であることがより好ましく、80体積%以上であることが更に好ましい。耐熱層中の耐熱性微粒子を前記のように高含有量とすることで、耐熱層の熱収縮やセパレータ全体の熱収縮を良好に抑制することができる。また、前記の通り、耐熱層にはバインダを含有させることが好ましく、このような観点から、耐熱層における耐熱性微粒子量の好適上限値は、例えば、耐熱層の構成成分の全体積中、99体積%である。なお、耐熱層における耐熱性微粒子の量が少なすぎると、例えば、耐熱層中のバ

インダ量を多くする必要が生じるが、その場合には耐熱層の空孔がバインダによって埋められてしまい、例えばセパレータとしての機能が損なわれる虞があり、また、開孔剤などを用いて多孔質化した場合には、耐熱性微粒子同士の間隔が大きくなりすぎて、熱収縮を抑制する効果が低下する虞がある。

【0040】

また、耐熱層中のバインダ量は、耐熱層の構成成分の全体積中、1～20体積%であることが好ましい。

【0041】

更に、耐熱層に、前記の耐熱性樹脂や耐熱性繊維で構成された多孔質基材を含有させる場合には、耐熱層中における前記多孔質基材を構成する耐熱性樹脂や耐熱性繊維の量は、耐熱層の構成成分の全体積中、10体積%以上であることが好ましく、30体積%以上であることがより好ましく、また、90体積%以下であることが好ましく、70体積%以下であることがより好ましい。

【0042】

セパレータに係るシャットダウン層を構成する材料としては、電気化学的に安定で、かつ電池の有する非水電解液に対して安定であり、好ましくは前述のシャットダウン温度を確保し得るものであれば特に制限はない。中でも、融点、ガラス転移点などの軟化点が100～150℃である熱可塑性樹脂が好ましく、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体など）がより好ましい。また、ポリエステルも使用できる。

【0043】

シャットダウン層の形態としては、必要な電池特性が得られるだけのイオン伝導度を有していればどのような形態でもよいが、多孔質膜、より具体的には、微粒子が集合した形態の多孔質膜や、従来公知の溶剤抽出法、乾式または湿式延伸法などにより形成された孔を多数有するイオン透過性の多孔質膜（微多孔フィルム）などが例示できる。よって、前記のような形態を有するポリエチレン多孔質膜、ポリプロピレン多孔質膜、ポリエステル多孔質膜などが、シャットダウン層として好適である。

【0044】

なお、シャットダウン層が、例えば熱可塑性樹脂の微粒子を集合して形成したものである場合には、必要に応じて、かかる微粒子同士を結着したり、シャットダウン層と耐熱層や電極とを一体化するために、シャットダウン層にバインダを含有させてもよい。バインダとしては、耐熱層に含有させ得るものとして例示した各種バインダと同じものが使用でき、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、バインダを使用する際には、耐熱層の場合と同様に、後記するシャットダウン層形成用の組成物（スラリーなど）の媒体（溶媒）に溶解させるか、または分散させたエマルジョンの形態で用いればよい。

【0045】

シャットダウン層に前記のバインダを使用する場合には、熱可塑性樹脂の微粒子の量を、シャットダウン層の構成成分の全体積中、70～99体積%とし、バインダの量を、シャットダウン層の構成成分の全体積中、1～30体積%とすることが好ましい。

【0046】

セパレータは、耐熱層とシャットダウン層とを、それぞれ1層ずつ有していてもよいが、例えば、シャットダウン層の両面に耐熱層を有するなど耐熱層を複数有していたり、また、シャットダウン層を複数有していてもよい。ただし、層数を増やすことでセパレータの厚みが増え、内部抵抗の増加やエネルギー密度の低下を招く虞があるので、層数を多くしすぎるのは好ましくなく、セパレータを構成する層（耐熱層およびシャットダウン層）の総数は5層以下であることが好ましく、より好ましくは2層の構成である。

【0047】

また、セパレータが耐熱層とシャットダウン層とを有する多層構造の場合、耐熱層とシャットダウン層とは一体化してセパレータを構成していてもよく、耐熱層とシャットダウ

ン層とが一体化しておらず、それぞれ独立の膜として存在していたり、耐熱層またはシャットダウン層が個別に電極と一体化しているなどしていてもよい。耐熱層とシャットダウン層とが一体化していないセパレータの場合には、非水電解液電池内で耐熱層とシャットダウン層とが重ね合わせられることで、セパレータを構成する。

【0048】

セパレータの厚みは、正極と負極とをより確実に隔離する観点から、 $6\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。他方、セパレータが厚すぎると、電池のエネルギー密度が低下してしまうことがあるため、その厚みは、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0049】

また、セパレータを構成するシャットダウン層の厚みをA (μm)、耐熱層の厚みをB (μm)としたとき、AとBとの比率A/Bは、5以下であることが好ましく、4以下であることがより好ましく、また、 $1/4$ 以上であることが好ましく、 $1/2$ 以上であることがより好ましい。本発明に係るセパレータでは、前記のように、シャットダウン層の厚み比率を大きくし耐熱層を薄くしても、非水電解液電池において、セパレータの熱収縮による短絡の発生を高度に抑制することができる。なお、セパレータにおいて、シャットダウン層が複数存在する場合には、厚みAはその総厚みであり、耐熱層が複数存在する場合には、厚みBはその総厚みである。

【0050】

なお、具体的な値で表現すると、シャットダウン層の厚み（シャットダウン層が複数存在する場合には、その総厚み）は、 $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、また、 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。そして、耐熱膜の厚み（耐熱層が複数存在する場合には、その総厚み）は、 $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $4\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、また、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。シャットダウン層が薄すぎると、シャットダウン特性が弱くなる虞があり、厚すぎると、電池のエネルギー密度の低下を引き起こす虞があることに加えて、耐熱層とシャットダウン層とが一体化している構造のセパレータでは、熱収縮しようとする力が大きくなり、セパレータ全体の熱収縮を抑える効果が小さくなる虞がある。そして、耐熱層が薄すぎると、高温下での正極と負極とを隔離する動きが低下する虞や、耐熱層とシャットダウン層とが一体化している構造のセパレータではセパレータ全体の熱収縮を抑制する効果が小さくなる虞があり、厚すぎると、セパレータ全体の厚みの増大を引き起こしてしまう。

【0051】

セパレータの平均孔径は、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上であって、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下である。また、シャットダウン層の平均孔径は、 $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ であることが好ましく、耐熱層の平均孔径は、 $0.05\sim 1\mu\text{m}$ であることが好ましい。正極と負極とをセパレータを介して渦巻状に巻回してなる巻回体電極群を用いた電池においては、電極群の巻回に伴ってセパレータが屈曲するために、耐熱層に割れなどが発生する虞がある。しかし、前記の平均孔径を有する場合（特にシャットダウン層の平均孔径が前記の平均孔径を有する場合）には、例えば耐熱層に割れなどが生じていても、かかる部分でのリチウムデンドライトによる貫通を防止することができる。なお、巻回体電極群を使用せず、正極、負極およびセパレータを積層することにより構成される所謂積層タイプの電極群を用いて電池を構成する場合には、セパレータ、シャットダウン層および耐熱層の平均孔径は前記好適値を満足していてもよいが、満足していることがより好ましい。

【0052】

セパレータ全体の空孔率としては、非水電解液の保液量を確保してイオン透過性を良好にする観点から、乾燥した状態で、30%以上であることが好ましい。一方、セパレータ強度の確保と内部短絡の防止の観点から、その空孔率は、乾燥した状態で、70%以下であることが好ましい。なお、セパレータの空孔率：P (%)は、セパレータの厚み、面積

あたりの質量、構成成分の密度から、下記式（３）を用いて各成分 i についての総和を求めることにより計算できる。

$$P = 100 - (\sum a_i / \rho_i) \times (m / t) \quad (3)$$

ここで、前記式中、 a_i ：質量％で表した成分 i の比率、 ρ_i ：成分 i の密度（ g/cm^3 ）、 m ：セパレータの単位面積あたりの質量（ g/cm^2 ）、 t ：セパレータの厚み（ cm ）である。

【００５３】

また、前記式（３）において、 m をシャットダウン層の単位面積あたりの質量（ g/cm^2 ）とし、 t をシャットダウン層の厚み（ cm ）とすることで、前記式（３）を用いてシャットダウン層の空孔率： P （％）を求めることもできる。この方法により求められるシャットダウン層の空孔率は、３０～７０％であることが好ましい。

【００５４】

更に、前記式（３）において、 m を耐熱層の単位面積あたりの質量（ g/cm^2 ）とし、 t を耐熱層の厚み（ cm ）とすることで、前記式（３）を用いて耐熱層の空孔率： P （％）を求めることもできる。この方法により求められる耐熱層の空孔率は、２０～６０％であることが好ましい。

【００５５】

また、本発明に係るセパレータは、 JIS P 8117 に準拠した方法で行われ、 $0.879 \text{ g}/\text{mm}^2$ の圧力下で 100 ml の空気が膜を透過する秒数で示されるガーレー値が、３０～３００ sec であることが望ましい。透気度が大きすぎると、イオン透過性が小さくなり、他方、小さすぎると、セパレータの強度が小さくなることがある。さらに、セパレータの強度としては、直径 1 mm のニードルを用いた突き刺し強度で 50 g 以上であることが望ましい。かかる突き刺し強度が小さすぎると、リチウムのデンドライト結晶が発生した場合に、セパレータの突き破れによる短絡が発生する場合がある。前記の多層構造のセパレータとすることにより、前記の透気度や突き刺し強度を確保することができる。

【００５６】

本発明に係るセパレータは、前記式（１）における熱収縮率 A_T 、すなわち、正極の発熱開始温度が 200°C 以下の場合には、前記発熱開始温度 -10°C での熱収縮率、正極の発熱開始温度が 200°C を超える場合には、 200°C での熱収縮率が、１０％以下であることが好ましく、５％以下であることがより好ましい。例えば、前記のシャットダウン層と耐熱層とが一体化した構造とすることで、このような熱収縮率の小さなセパレータとすることが可能であり、電池が高温となった際のセパレータの収縮による短絡の発生を良好に抑制できるようになる。熱収縮率 A_T は小さいほど好ましく、０％であることが特に好ましい。

【００５７】

なお、セパレータが、耐熱層とシャットダウン層と有し、かつそれぞれ独立の膜で存在しているなど、耐熱層とシャットダウン層とが一体化していない構造の場合には、これらの層のうち熱収縮率の小さい方（すなわち、耐熱層）は、前記式（２）における熱収縮率 A'_T 、すなわち、正極の発熱開始温度が 200°C 以下の場合には、前記発熱開始温度 -10°C での熱収縮率、正極の発熱開始温度が 200°C を超える場合には、 200°C での熱収縮率が、１０％以下であることが好ましく、５％以下であることがより好ましい。前記構成の耐熱層とすることで、前記の熱収縮率を確保することが可能であり、これにより、電池が高温となった際のシャットダウン層の収縮による短絡の発生を良好に抑制することができる。熱収縮率 A'_T は小さいほど好ましく、０％であることが特に好ましい。

【００５８】

本明細書でいうセパレータおよび耐熱層の熱収縮率は、セパレータまたは耐熱層を $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ に裁断し、厚み 5 mm の２枚のガラス板に挟んだ状態で、所定の温度の高温槽中に１時間放置した後の寸法変化より測定される熱収縮率を指す。

【００５９】

本発明に係るセパレータは、例えば、耐熱層を構成する耐熱性微粒子およびバインダなどを、水やN-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの有機溶媒といった媒体に分散させてスラリー状やペースト状の耐熱層形成用組成物（バインダは、媒体に溶解していてもよい）を調製し、これをシャットダウン層表面に塗布し、乾燥する方法により製造することができる。

【0060】

なお、シャットダウン層が熱可塑性樹脂製の微多孔フィルムから構成されるものである場合には、前記微多孔フィルムの表面に耐熱層形成用組成物を公知の塗工装置により塗布したり、前記微多孔フィルムを耐熱層形成用組成物中に含浸させたりして、シャットダウン層の表面に耐熱層形成用組成物を塗布することができる。

【0061】

他方、シャットダウン層が熱可塑性樹脂微粒子を集合させて構成したものである場合には、シャットダウン層を構成する熱可塑性樹脂微粒子や、必要に応じて使用されるバインダなどを、水や有機溶媒といった媒体に分散させてスラリー状やペースト状のシャットダウン層形成用組成物（バインダは、媒体に溶解していてもよい）を調製し、これを基材に塗布し、乾燥させてシャットダウン層を一旦形成した後に、微多孔フィルムの場合と同様の方法によりシャットダウン層の表面に耐熱層形成用組成物を塗布することができる。また、反対に、耐熱層形成用組成物を基材に塗布し、乾燥させて耐熱層を一旦形成し、この耐熱層の表面にシャットダウン層形成用組成物を塗布し、乾燥してセパレータを製造してもよい。

【0062】

更に、前記の耐熱層形成用組成物およびシャットダウン層形成用組成物のいずれか一方を基材に塗布し、これらの組成物が完全に乾燥する前に、他方の組成物を塗布して、シャットダウン層と耐熱層とを同時に形成することもできる。

【0063】

また、耐熱層に前記の多孔質基材を用いる場合には、多孔質基材に耐熱層形成用組成物を塗布したり、多孔質基材を耐熱層形成用組成物に含浸させるなどした後に、乾燥して、耐熱層を形成することができる。

【0064】

なお、前記の通り、耐熱層とシャットダウン層とは必ずしも一体化している必要は無く、それぞれ独立した膜として電池内で重ね合わせて用いることもできる。また、耐熱層とシャットダウン層とのいずれか一方、または両方を電極（正極または負極）と一体化させることも可能である。電極と一体化する方法については、独立膜であるシャットダウン層または耐熱層をラミネートする方法、電極上に前記の耐熱層形成用組成物やシャットダウン層形成用組成物を塗布することにより耐熱層やシャットダウン層を形成する方法などの従来公知の方法を用いることができる。なお、耐熱層とシャットダウン層とは一体化している方が、電池製造の際に従来公知の製造プロセスを適用できることから好ましい。

【0065】

本発明の電池に係る負極としては、非水電解液電池に用いられる負極であれば特に制限はないが、例えば活物質として黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維などのリチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料の1種または2種以上の混合物が用いられる。また、Si、Sn、Ge、Bi、Sb、Inなどの合金またはリチウム含有窒化物、酸化物などのリチウム金属に近い低電圧で充放電できる化合物、もしくはリチウム金属やリチウム／Al合金も負極活物質として用いることができ、それらの負極活物質に導電助剤やPVDFなどの結着剤などを適宜添加した合剤を銅箔などの集電材料を芯材として成形体（負極合剤層）に仕上げたものが用いられる。また、合金やリチウム金属の箔を単独、もしくは銅箔などの集電基材上に形成したものをを用いてもよい。

【0066】

本発明において、負極に集電体を用いる場合、集電体としては銅またはニッケル製の箔

、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、銅箔が用いられる。この負極集電体は、高エネルギー密度の電池を得るために負極全体の厚みを薄くする場合、厚みが $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、また、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものが好ましい。

【0067】

負極側のリード部は、通常、負極作製時に銅製の集電体の一部に負極合剤層を形成せずに集電体の露出部を残し、そこをリード部とすることによって設けられる。ただし、この負極側のリード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたものであることは要求されず、集電体に銅製の箔などを後から接続することによって設けてもよい。

【0068】

本発明に係る非水電解液としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸メチル、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、ガンマーブチロラクトン、エチレングリコールサルファイト、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどの有機溶媒に、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [ここでRfはフルオロアルキル基] などのリチウム塩から選ばれる少なくとも一種を溶解させることによって調製した非水電解液（非水電解質溶液）などが使用される。このイオン塩の電解液中の濃度としては、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ であることが好ましく、 $0.9 \sim 1.25 \text{ mol/l}$ であることがより好ましい。

【0069】

本発明の非水電解液電池の形態としては、スチール缶やアルミニウム缶などを外装缶として使用した筒形（角筒形や円筒形など）などが挙げられる。また、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池とすることもできる。

【0070】

電極は、前記の正極と前記の負極とを、前記セパレータを介して積層した積層体電極群や、更にこれを渦巻状に巻回した巻回体電極群の形態で用いることができる。この際、例えば、セパレータが単一の膜である場合（耐熱層とシャットダウン層とが一体化してセパレータを構成する場合を含む）には、前記の電極群において、セパレータの幅 W_s と負極の幅 W_a とを、前記式（1）の関係を満足するようにする。これにより、電池が高温下に置かれ、セパレータが熱収縮しても、セパレータの幅が負極の幅よりも大きいために、負極と正極との接触による短絡を防止することができる。

【0071】

他方、セパレータが複数層で構成されており、各層がそれぞれ独立している場合（耐熱層とシャットダウン層とが一体化していない構成のセパレータなど）には、前記の電極群において、セパレータの幅 W_s と負極の幅 W_a とを、前記式（2）の関係を満足するようにする。これにより、電池が高温下に置かれ、熱収縮しやすい層（シャットダウン層）が熱収縮しても、熱収縮しにくい層（耐熱層）の幅が負極の幅よりも大きいために、負極と正極との接触による短絡を防止することができる。

【0072】

なお、正極の活物質として LiCoPO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ などの、対リチウム電位で 4.5 V 以上まで充電可能な活物質を用いて、最高充電電位が 4.5 V 以上になるような電池構成とした場合、シャットダウン層と耐熱層により構成されたセパレータを使用する当たり、特にシャットダウン層がポリオレフィンなどの耐酸化性にやや劣る材料で構成されているときには、シャットダウン層を負極側に配置する構成とすることが好ましい。このような構成にすることにより、セパレータの酸化劣化を防止することができ、電池の充放電サイクル寿命や高温時の貯蔵特性を向上することができる。

【0073】

本発明の非水電解液電池は、従来公知の非水電解液電池と同様の用途に用いることができる。

【実施例】

【0074】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではない。

【0075】

実施例1

＜正極の作製＞

正極活物質である $\text{LiCoO}_{0.33}\text{NiO}_{0.33}\text{MnO}_{0.33}\text{O}_2$ ：90質量部、導電助剤であるアセチレンブラック：7質量部、およびバインダであるPVDF：3質量部を、NMPを溶剤として均一になるように混合して正極合剤含有ペーストを調製した。このペーストを、集電体となる厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に、塗布長が表面280mm、裏面210mmになるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、全厚が $150\mu\text{m}$ になるように正極合剤層の厚みを調整し、幅43mmになるように切断して正極を作製した。更に、この正極におけるアルミニウム箔の露出部にタブ付けを行った。

【0076】

＜負極の作製＞

負極活物質である黒鉛：95質量部とPVDF：5質量部とを、NMPを溶剤として均一になるように混合して負極合剤含有ペーストを調製し、これを銅箔からなる厚さ $10\mu\text{m}$ の集電体の両面に、塗布長が表面290mm、裏面230mmになるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、全厚が $142\mu\text{m}$ になるように負極合剤層の厚みを調整し、幅45mmになるように切断して負極を作製した。更に、この負極における銅箔の露出部にタブ付けを行った。

【0077】

＜セパレータの作製＞

バインダである自己架橋性アクリル樹脂のエマルジョン（固形分比率40質量%）：200gと、水：4000gとを容器に入れ、バインダが水に均一に溶解するまで室温にて攪拌した。ここに、耐熱性微粒子であるベーマイト粉末（平均粒径 $1\mu\text{m}$ 、アスペクト比10、板状）：4000gを4回に分けて加え、ディスパー（2800rpm）で5時間分散させて均一なスラリーを調製した。このスラリーを、ポリエチレン製微多孔膜（厚み $16\mu\text{m}$ ）上にマイクログラビアコーターを用いて塗布した後、乾燥することにより厚みが $20\mu\text{m}$ で、ベーマイトを含有する耐熱層と、ポリエチレン製微多孔膜から構成されるシャットダウン層とを有するセパレータを得た。得られたセパレータを幅47mmに切断して、電池の作製に用いた。

【0078】

＜電池の作製＞

前記の正極と負極とを、セパレータのシャットダウン層が負極側を向くように介在させつつ重ね、渦巻状に巻回して巻回体電極群とした。この巻回体電極群を押しつぶして扁平状にし、アルミニウム製の角形外装缶に入れ、更に非水電解液（エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比で1対2に混合した溶媒に、 LiPF_6 を濃度1.2Mで溶解したもの）を注入した後に真空封止を行って、非水電解液電池を得た。

【0079】

実施例2

正極活物質を $\text{LiMn}_{1.9}\text{AlO}_{1.04}$ に変更した以外は、実施例1と同様にして正極を作製した。

【0080】

次に、バインダである自己架橋性アクリル樹脂のエマルジョン（固形分比率40質量%）：200gと、水：4000gとを容器に入れ、バインダが水に均一に溶解するまで室

温にて攪拌した。ここに、耐熱性微粒子であるペーマイト粉末（平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比 10、板状）：4000 g を 4 回に分けて加え、ディスパー（2800 rpm）で 5 時間分散させて均一なスラリーを調製した。このスラリーを、PET 製不織布（厚み $15\ \mu\text{m}$ 、目付け $10\ \text{g}/\text{m}^2$ ）の表面にディップコーターにより塗布した後、乾燥することにより、厚みが $18\ \mu\text{m}$ の耐熱層を得た。この耐熱層の表面に、ポリエチレン微粒子の水分散体（平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 、融点 125°C 、固形分比率 20 質量%）をダイコーターを用いて塗布し、乾燥することによりシャットダウン層を形成してセパレータを得た。得られたセパレータの厚みは $23\ \mu\text{m}$ であった。

【0081】

前記の正極およびセパレータを用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0082】

実施例 3

正極活物質を LiFePO_4 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして正極を作製した。

【0083】

次に、バインダである PVDF の NMP 溶液（固形分比率 15 質量%）：600 g と NMP：1000 g とを容器に入れ、均一になるまで室温にて攪拌した。これに耐熱性微粒子であるアルミナ粉末（平均粒径 $0.4\ \mu\text{m}$ ）：3000 g を 4 回に分けて加え、ディスパー（2800 rpm）で 1 時間分散させて均一なスラリーを調製した。このスラリーを、前記の正極の表面にダイコーターを用いて塗布し、乾燥することにより厚みが $4\ \mu\text{m}$ の耐熱層を形成した。

【0084】

前記の耐熱層を有する正極と、実施例 1 で作製したものと同一負極と、厚みが $16\ \mu\text{m}$ の PE 製微多孔膜とを用い、ポリエチレン製微多孔膜が正極と負極との間に介在するようにして巻回体電極群を構成した以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液電池を作製した。なお、本実施例においては、正極表面に形成した耐熱層と、ポリエチレン製微多孔膜（シャットダウン層）とがセパレータに該当する。

【0085】

比較例 1

セパレータを厚みが $16\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔膜に変更した以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0086】

比較例 2

正極活物質を LiCoO_2 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0087】

比較例 3

セパレータを PET 不織布（厚み $15\ \mu\text{m}$ 、目付け $10\ \text{g}/\text{m}^2$ ）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0088】

[加熱特性の測定]

実施例 1～3 および比較例 1～3 の非水電解液電池に用いたセパレータを $T^\circ\text{C}$ （実施例 1、実施例 3、比較例 1、比較例 3 では 200°C 、実施例 2 では 190°C 、比較例 2 では 151°C ）の恒温槽に 1 時間放置し、セパレータの熱収縮率を測定した。熱収縮率の測定は、前記の方法で行い、セパレータの TD 方向の熱収縮率を測定した。

【0089】

また、実施例 1～3 および比較例 1～2 の非水電解液電池に用いたセパレータについて、 100°C から 5°C 刻みでそれぞれ設定した恒温槽中に 10 分放置した後のガーレー値を測定し、恒温槽での加熱前と加熱後のガーレー値の変化を求め、ガーレー値が加熱前の 1

0倍以上となる温度をシャットダウン温度とした。ガーレー値については、J I S P 8 1 1 7に準拠した方法で、0. 8 7 9 g / m²の圧力下で1 0 0 m lの空気が膜を透過する秒数を測定した。

【0 0 9 0】

なお、実施例3に係るセパレータについては、耐熱層形成用のスラリーを、剥離処理を行ったP E Tフィルム上に塗布し、乾燥して耐熱層を形成し、これをP E Tフィルムから引き剥がして作製した耐熱層と、実施例3で使用したポリエチレン製微多孔膜とのそれぞれについて、熱収縮率とガーレー値の変化とを求めた。そして、熱収縮率については小さい方の値を、ガーレー値の変化については大きい方の値を、それぞれセパレータの熱収縮率、シャットダウン温度として採用した。

【0 0 9 1】

更に、実施例1～3および比較例1～3の非水電解液電池について、正極の発熱開始温度も測定した。測定は、D S C（パーキンエルマー社製「P y r i s 1」）を使用し、4. 2 5 Vに充電した各非水電解液電池をA r雰囲気グローブボックス内で分解し、取り出した正極を直径3. 5 m m φの形状に打ち抜いて秤量した後、表面を金メッキした1 5 0気圧耐圧のサンプルパンに入れて密封し、これらについて、3 0～4 0 0℃まで1 0℃ / m i nの昇温速度で行った。

【0 0 9 2】

前記の加熱試験結果を表1に示す。なお、表1には、T℃における熱収縮後のセパレータの幅〔前記式（1）における「 $W_s \times (100 - A_T) / 100$ 」〕（実施例1～2、比較例1～3）およびT℃における熱収縮後の耐熱層の幅〔前記式（2）における「 $W_s \times (100 - A'_T) / 100$ 」〕（実施例3）、並びに負極の幅も併記している。

【0 0 9 3】

【表1】

	正極の発熱 開始温度 (℃)	シャットダウン 温度 (℃)	T℃における 熱収縮率 (%)	T℃における熱収縮後の セパレータまたは耐熱層 の幅 (mm)	負極の幅 (mm)
実施例1	229	135	2	46. 1	45
実施例2	200	135	0	47	45
実施例3	229	135	0	47	45
比較例1	229	140	35	30. 6	45
比較例2	161	135	1	46. 5	45
比較例3	229	—	0	47	45

【0 0 9 4】

〔充放電特性〕

実施例1～3および比較例1～3の非水電解液電池について、2 5℃で、電流値1 5 0 m Aで定電流充電を行い、電圧が4. 2 Vに達した時点で引き続き電圧4. 2 Vの定電圧充電を行う定電流／定電圧充電によって初期充電を行った。なお、初期充電の充電終止時間（総充電時間）は1 2時間とした。続いて、これらの電池について、電流値1 5 0 m Aで、終止電圧3. 0 Vの定電流放電を行った。更に、放電後の各電池について、電流値5 0 0 m Aで定電流充電を行い、電圧が4. 2 Vに達した時点で引き続き電圧4. 2 Vの定電圧充電を行う定電流／定電圧充電を実施し（充電終止時間2. 5時間）、電流値5 0 0 m Aで終止電圧3. 0 Vの定電流放電を行って、各電池の充放電特性を評価した。

【0 0 9 5】

上記の充放電特性評価の結果、実施例1～3および比較例1～2の電池は良好な充放電

特性を示したが、比較例 3 の電池は初期充電の際に短絡が発生し、充電を行うことができなかった。このため、比較例 3 の電池については以降の評価を中止した。

【0096】

[オープンテスト]

実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 2 の非水電解液電池について、0.2C の定電流で 4.25V まで充電し、その後 4.25V での定電圧で充電を行った。なお、前記の定電流／定電圧充電の充電終止時間は 8 時間とした。充電後の各電池を、165℃に加熱した恒温槽中に 3 時間放置し、電池表面の温度を観察した。結果を表 2 に示す。

【0097】

【表 2】

	165℃加熱時の様子
実施例 1	異常なし
実施例 2	異常なし
実施例 3	異常なし
比較例 1	温度上昇
比較例 2	温度上昇

【0098】

表 2 から明らかなように、実施例 1 ～ 3 の非水電解液電池は、165℃でのオープンテストにおいて異常が確認されなかった。このように、実施例 1 ～ 3 の電池は、比較例 1 ～ 2 の電池に比べて、高温放置時の安全性に優れていることが分かる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温環境下での安全性に優れた非水電解液電池を提供する。

【解決手段】 正極が、充電状態での非水電解液共存下における発熱開始温度が 180°C 以上であり、かつセパレータが下記関係式を満たすことを特徴とする非水電解液電池により、前記課題を解決する。

$$W_s \times (100 - A_T) / 100 > W_a$$

前記式中、 W_s ：セパレータの幅、 A_T ： $T (^{\circ}\text{C})$ におけるセパレータの幅方向の熱収縮率であり、 $T (^{\circ}\text{C})$ は、正極の前記発熱開始温度が 200°C 以下の場合には、前記発熱開始温度 -10°C 、正極の前記発熱開始温度が 200°C を超える場合には、 200°C 、 W_a ：負極の幅、である。

【選択図】 なし

出願人履歴

000005810

20020610

住所変更

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

日立マクセル株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2008/067757

International filing date: 30 September 2008 (30.09.2008)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2007-259575
Filing date: 03 October 2007 (03.10.2007)

Date of receipt at the International Bureau: 27 November 2008 (27.11.2008)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse