

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: 2008-039527
Filing date: 21 February 2008 (21.02.2008)

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

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: February 21, 2008

Application Number: Japanese Patent Application No. 2008-039527

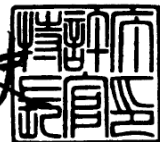
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is JP 2008-039527

Applicant(s): HITACHI MAXELL, LTD.

Commissioner,
Japan Patent Office

November 11, 2008

鈴木 隆夫



[Designation of Document] Request for Patent
[Reference Number] 2907-462
[Destination] Commissioner of the Patent Office
[International Patent Classification] H01M 10/00
[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] KATAYAMA Hideaki
[Inventor]
[Address or Residence] 1-1-88, Ushitora, Ibaraki, Osaka c/o HITACHI MAXELL CO., LTD.
[Name] EDAMOTO Toshiyuki
[Patent Applicant]
[Identification Number] 000005810
[Name or Appellation] HITACHI MAXELL CO., LTD.
[Agent]
[Identification Number] 100091708
[Patent Attorney]
[Name or Appellation] INAGE Satoshi
[Telephone Number] 0297-20-5127
[Indication of Fee]
[Deposit Account Number] 041911
[Amount of Payment] 1 6,000 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] 0404941

What is claimed is:

1. A non-aqueous secondary battery comprising: a positive electrode, a negative electrode, a non-aqueous electrolyte, and a separator, wherein
the positive electrode contains a lithium-containing composite oxide represented by a general composition formula $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+b)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-b)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ (where M represents at least one element selected from the group consisting of Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr, and $-0.1 \leq x \leq 0.1$, $-0.05 \leq a \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.4$, $-0.1 \leq b \leq 0.6$, and $1 - x - y - b > 0$),
the separator includes a porous layer containing a thermoplastic resin having a melting point of 100°C to 140°C as a main ingredient and a porous layer containing a filler having a heat-resistant temperature of 150°C or higher as a main ingredient, and
the porous layer containing the thermoplastic resin as a main ingredient is disposed on the negative electrode side.
2. The non-aqueous secondary battery according to claim 1, wherein at least a part of the filler includes plate-like particles.
3. The non-aqueous secondary battery according to claim 1, wherein at least a part of the filler has a secondary particle shape which is formed by aggregated primary particles.
4. The non-aqueous secondary battery according to any one of claims 1 to 3, wherein the filler is at least one selected from alumina, silica, and boehmite.
5. The non-aqueous secondary battery according to any one of claims 1 to 4, wherein the thermoplastic resin contains a polyolefin.
6. The non-aqueous secondary battery according to any one of claims 1 to 5, wherein the separator includes a porous base having a heat-resistant temperature of 150°C or higher.
7. The non-aqueous secondary battery according to any one of claims 1 to 6, wherein the thermal shrinkage rate of the separator at 150°C is 5% or less.
8. The non-aqueous secondary battery according to any one of claims 1 to 7, wherein at least one of the porous layer containing the thermoplastic resin as a main ingredient and the porous layer containing the filler as a main ingredient is integrated with an electrode.
9. The non-aqueous secondary battery according to any one of claims 1 to 8, wherein the porous layer containing the thermoplastic resin as a main ingredient and the porous layer containing the filler as a main ingredient are overlapped in the battery to form the separator.
10. The non-aqueous secondary battery according to any one of claims 1 to 9, wherein the positive electrode contains the lithium-containing composite oxide represented by the general composition formula and other active materials.
11. The non-aqueous secondary battery according to claim 10, wherein the other active materials include at least one selected from lithium cobalt oxide, lithium nickel oxide, a lithium-containing composite oxide having a spinel structure, and a lithium-containing composite compound having an olivine structure.
12. The non-aqueous secondary battery according to claim 10 or 11, wherein the lithium-containing composite oxide represented by the general composition formula and the other active materials are integrated to form composite particles.

DESCRIPTION

[TITLE OF INVENTION] NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

[TECHNICAL FIELD]

[0001]

The present invention relates to a non-aqueous secondary battery having high capacity and high safety even in a high-temperature environment.

[BACKGROUND ART]

[0002]

Non-aqueous secondary batteries have been used widely as power sources for portable equipment such as mobile phones and notebook-sized personal computers because of the characteristic of high energy density. With improvement in the performance of the portable equipment, the capacity of the batteries tends to become higher, and thus securing safety has become important.

[0003]

In a current non-aqueous secondary battery, a polyolefin-based porous film, for example, having a thickness of 20 to 30 μm is used as a separator to be interposed between a positive electrode and a negative electrode. For a material of the separator, polyethylene (PE) having a low melting point may be used for securing a so-called shutdown effect, namely, melting a resin as an ingredient of the separator at or below a thermal runaway temperature of the battery so as to close pores, thereby increasing the internal impedance of the battery and improving the safety of the battery at the time of a short circuit or the like.

[0004]

For the separator, for example, a uniaxially- or biaxially-oriented film is used in order to provide porosity and improve strength. Since such a separator is provided as a film to use alone, a certain strength is required in view of processability or the like, which is secured by the above-mentioned stretching. However, since crystallinity of the oriented film is increased, the shutdown temperature is raised up to approximately the thermal runaway temperature of the battery, the margin for securing the safety of the battery cannot be provided sufficiently.

[0005]

Moreover, deformation occurs in the film due to the above-mentioned stretching, and thus when the film is exposed to a high temperature, shrinkage will occur due to a residual stress. The shrinkage temperature is extremely close to the melting point, that is, the shutdown temperature. As a result, in the case of using a polyolefin-based porous film separator, when the battery temperature reaches the shutdown temperature during abnormal charging or the like, the current must be decreased immediately for preventing the battery temperature from rising up. If the pores are not closed sufficiently, and the current cannot be decreased immediately, the battery temperature will rise up easily to the shrinkage temperature of the separator, causing a risk of flaming due to an internal short circuit.

[0006]

In order to prevent a short circuit caused by such thermal shrinkage, methods using separators of a microporous film or a nonwoven fabric using a heat-resistant resin have been proposed. For example, Patent document 1 discloses a separator using a microporous film of wholly aromatic polyamide. Patent document 2 discloses a separator using a polyimide porous film. Patent document 3 discloses a separator using a polyamide nonwoven fabric. Patent document 4 discloses a separator including a base material of a nonwoven fabric using aramid fibers. Patent document 5 discloses a separator using a polypropylene (PP) nonwoven fabric. And patent document 6 discloses a technique related to a separator using a polyester nonwoven fabric.

[0007]

Each of the above-mentioned separators made of a heat-resistant resin or heat-resistant fibers has excellent dimensional stability at a high temperature, and can be made thinner, but does not have the so-called shutdown characteristic, namely, a characteristic that the pores will be closed at a high temperature, and thus the separator cannot provide sufficient safety at an abnormality, specifically when the battery temperature rises up rapidly due to an external short circuit or an internal short circuit.

[0008]

As a method for solving such problems, Patent documents 7 and 8 show separators including a base material of a nonwoven fabric, in which a thermoplastic polyolefin is contained. Such separators indeed cause no thermal shrinkage at a high temperature, and show the shutdown characteristic with polyolefin melted at its melting point or higher. However, studies of the present inventors have shown that the above-described separators have a problem in securing the reliability of a battery for the following reason. That is, in the case where a positive electrode containing an active material of inorganic oxide particles, which usually are used for positive electrodes of lithium batteries, is used together to provide a battery, for example, due to the flexible polyolefin and the very

hard inorganic oxide particles, when the positive electrode and the negative electrode are pressed against each other via the separator, protrusions of the inorganic oxide particles of the positive electrode may penetrate the separator to be in contact with the negative electrode, resulting in the possibility of a short circuit.

[0009]

Further, Patent document 9 discloses a non-aqueous secondary battery using a separator including a heat-resistant porous layer made of a heat-resistant resin and a shutdown layer. However, in order to prevent the heat-resistant porous layer from deteriorating over time, the heat-resistant porous layer is disposed on the negative electrode side, and there is a possibility that sufficient results may not always be obtained with respect to safety at the time of temperature rise.

[0010]

Patent document 1: JP H05-335005 A
Patent document 2: JP 2000-306568 A
Patent document 3: JP H09-259856 A
Patent document 4: JP H11-40130 A
Patent document 5: JP 2001-291503 A
Patent document 6: JP 2003-123728 A
Patent document 7: JP S60-136161 A
Patent document 8: JP H05-74436 A
Patent document 9: JP 2001-266949 A

[DISCLOSURE OF THE INVENTION]

[Problem to be Solved by the Invention]

[0011]

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

[Means for Solving the Problem]

[0012]

The non-aqueous secondary battery of the present invention that has achieved the above object is a non-aqueous secondary battery including a positive electrode, a negative electrode, a non-aqueous electrolyte, and a separator, in which the positive electrode contains a lithium-containing composite oxide represented by a general composition formula $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+b)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-b)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ (where M represents at least one element selected from the group consisting of Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr, and $-0.1 \leq x \leq 0.1$, $-0.05 \leq a \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.4$, $-0.1 \leq b \leq 0.6$, and $1 - x - y - b > 0$), the separator includes a porous layer containing a thermoplastic resin having a melting point of 100°C to 140°C as a main ingredient and a porous layer containing a filler having a heat-resistant temperature of 150°C or higher as a main ingredient, and the porous layer containing the thermoplastic resin as a main ingredient is disposed on the negative electrode side.

[EFFECT OF THE INVENTION]

[0013]

According to the present invention, it is possible to provide a non-aqueous secondary battery, which is excellent in safety when the battery temperature rises abnormally due to a short circuit, overcharge, or the like.

[BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION]

[0014]

The non-aqueous secondary battery of the present invention is a non-aqueous secondary battery including a positive electrode, a negative electrode, and a separator, in which the separator includes a porous layer containing a thermoplastic resin as a main ingredient (hereinafter, referred to as a porous layer (I)) and a porous layer containing a filler having a heat-resistant temperature of 150°C or higher as a main ingredient (hereinafter, referred to as a porous layer (II)), and the porous layer (I) of the separator is disposed on the negative electrode side.

[0015]

The porous layer (I) of the separator used in the non-aqueous secondary battery of the present invention is mainly for ensuring a shutdown function. When temperature of the non-aqueous secondary battery of the present invention reaches the melting point of, or is higher than, the thermoplastic resin (hereinafter referred to as a resin (A)), which is a main ingredient of the porous layer (I), the resin (A) of the porous layer (I) is melted to close pores of the separator, thereby causing a shutdown that inhibits an electrochemical reaction.

[0016]

Further, the porous layer (II) of the separator used in the non-aqueous secondary battery of the present invention has a function of preventing a short circuit due to direct contact between the positive electrode and the negative electrode even when internal temperature of the battery rises. That is, when the battery has a high temperature, even if the porous layer (I) shrinks, the filler having a heat-resistant temperature of 150°C or higher, which is a main ingredient of the porous layer (II), can prevent the short circuit between the positive electrode and the negative electrode. Furthermore, as will be described later, in the case where the porous layer (I) and the porous layer (II) are integrated, the heat-resistant porous layer (II) exhibits an effect of inhibiting thermal shrinkage of the porous layer (I). Except for the porous base to be described later, the “heat-resistant temperature of 150°C or higher” in the present description means that deformation such as softening is not observed at least at 150°C.

[0017]

Further, in the present invention, it is desirable that at least a part of the filler of the porous layer (II) includes plate-like particles. That is, since the porous layer (II) contains the plate-like particles, when the porous layer (II) is integrated with the porous layer (I), a force that the porous layer (I) tends to shrink can be inhibited by the collision between the plate-like particles. Furthermore, by using the plate-like particles, a path between the positive electrode and the negative electrode in the separator, that is, the so-called bending ratio is larger. Therefore, even when dendrites are likely to be generated at the end of charging, the dendrites are less likely to reach the positive electrode from the negative electrode, and thus a problem of a short circuit due to the dendrites is less likely to occur, and the reliability of the battery can be increased.

[0018]

Further, when at least a part of the filler contained in the porous layer (II) has a secondary particle shape which is formed by aggregated primary particles, it is possible to obtain effects of inhibiting thermal shrinkage and short circuit due to the dendrites, similar to the case of using the plate-like particles described above.

[0019]

The description “containing a thermoplastic resin as a main ingredient” in the porous layer (I) referred to in the present description means that the resin (A), which is a thermoplastic resin, is 50 vol. % or more in terms of a solid content ratio in a microporous film constituting the porous layer (I). Further, the description “containing a filler having a heat-resistant temperature of 150°C or higher as a main ingredient” in the porous layer (II) referred to in the present description means that the filler having a heat-resistant temperature of 150°C or higher is 50 vol. % or more in terms of a solid content ratio in the layer (but in the case of having a porous base to be described later, the solid content ratio is one excluding the porous base).

[0020]

The resin (A) of the porous layer (I) is not particularly limited with respect to a thermoplastic resin which is a material thereof, as long as the resin (A) is electrically insulative, electrochemically stable, and also stable with respect to an electrolyte as described below or a solvent to be used in production of the separator (also to be described later). However, the porous layer (I) is preferably a porous film made of a polyolefin such as polyethylene, polypropylene, and ethylene-propylene copolymer, a polyester such as polyethylene terephthalate and a copolymerized polyester, or the like. The separator of the present invention preferably has a property of closing pores thereof (that is, a shutdown function) at 100 to 140°C. Therefore, the porous layer (I) preferably contains, as an ingredient, a thermoplastic resin having a melting point, that is, a melting temperature of 100 to 140°C measured by using differential scanning calorimetry (DSC) according to JIS K7121. The porous layer (I) is preferably a single-layer porous film containing polyethylene as a main ingredient, or a laminated porous film having a porous film as a constituent element such as a laminated porous film in which 2 to 5 layers of polyethylene and polypropylene are laminated. When a resin having a melting point higher than that of polyethylene such as a mixture or a laminate of polyethylene and polypropylene for use, in the resin (A) constituting the resin porous film, polyethylene is preferably 30 wt. % or more, and more preferably 50 wt. % or more.

[0021]

As such a resin porous film, for example, a porous film made of the above-mentioned thermoplastic resin and used in a well-known non-aqueous electrolyte battery in the related art or the like, can be an ion-permeable porous film produced by solvent extraction method, dry stretching method, wet stretching method, or the like.

[0022]

Further, the porous layer (I) can contain a filler or the like in order to improve the strength or the like within a range that does not impair original functions, that is, the so-called shutdown effect in which the thermoplastic resin is melted at a high temperature to close the pores. The filler may be organic particles or inorganic particles as long as the filler is stable with respect to the electrolyte, and is electrochemically stable so as not to be acidified in an operating voltage range of the battery. However, the filler preferably uses fine particles from the viewpoint of dispersion and the like, and more preferably uses inorganic fine particles from the viewpoint of stability and the like.

[0023]

Specific examples of ingredients of the inorganic particles include: inorganic oxides such as iron oxide, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , BaTiO_2 , and ZrO_2 ; inorganic nitrides such as aluminum nitride and silicon nitride; hardly-soluble ionic crystals such as calcium fluoride, barium fluoride, and barium sulfate; covalent crystals such as silicon and diamond; and clays such as montmorillonite. Here, the above-mentioned inorganic oxides may be made from mineral resources such as boehmite, zeolite, apatite, kaoline, mullite, spinel, olivine, and mica or artificial products thereof. Further, the particles can be provided with electric insulation property by coating surface of conductive materials such as metals, conductive oxides such as SnO_2 and tin-indium oxide (ITO), or carbonaceous materials such as carbon black and graphite with an electrically insulative material (such as the above-mentioned inorganic oxides). Among the above-mentioned inorganic oxides, Al_2O_3 , SiO_2 , and boehmite are particularly preferably used.

[0024]

Examples of the organic fine particles (organic powders) include various crosslinked polymer fine particles such as crosslinked polymethyl methacrylate, crosslinked polystyrene, crosslinked polydivinylbenzene, crosslinked styrene-divinylbenzene copolymer, polyimide, melamine resins, phenolic resin, and benzoguanamine-formaldehyde condensate; and heat-resistant polymer fine particles such as polysulfone, polyacrylonitrile, polyaramid, polyacetal, and thermoplastic polyimide. The organic resins (polymers) forming the organic fine particles may be a mixture, a modification product, a derivative, a copolymer (a random copolymer, an alternating copolymer, a block copolymer, a graft copolymer), or a crosslinking product (in a case of the above-described heat-resistant polymer fine particles) of the above-mentioned materials.

[0025]

Particle diameter of the filler is the average particle diameter, for example, preferably $0.01\text{ }\mu\text{m}$ or more, and more preferably $0.1\text{ }\mu\text{m}$ or more. The particle diameter is preferably $10\text{ }\mu\text{m}$ or less, and more preferably $1\text{ }\mu\text{m}$ or less. The average particle diameter referred to in the present description can be defined as, for example, the number average particle diameter measured by dispersing these fine particles in a medium that does not make the filler dissolved, using a laser scattering particle size distribution meter (for example, "LA-920" manufactured by HORIBA).

[0026]

By using the resin porous film as described above, it is easy to impart the shutdown function, and it is possible to easily secure safety when the internal temperature of the battery rises.

[0027]

The shutdown characteristic of the separator used in the battery of the present invention can be determined based on a change in temperature of the internal impedance of the battery, for example. Specifically, the shutdown characteristic can be measured in the following manner: an electrochemical device is put in a thermostatic chamber, the temperature is raised from room temperature by 1°C per minute, and the temperature at which the internal impedance of the electrochemical device increases is calculated. In this case, the internal impedance of the electrochemical device at 150°C is preferably 5 times or more, and more preferably 10 times or more of the internal impedance at room temperature.

[0028]

The content of the resin (A) in the porous film (I) is preferably as follows, for example, for exhibiting the shutdown effect more easily. The volume of the resin (A) in the entire volume of whole ingredients of the separator is preferably 10 vol. % or more, and more preferably 20 vol. % or more. Further, the volume of the resin (A) is preferably 50 vol. % or more, more preferably 70 vol. % or more, and further preferably 80 vol. % or more in the entire volume of whole ingredients of the separator layer (I). Furthermore, the porosity of the separator layer (II) determined by the method to be described later is 10 to 50%, and the volume of the resin (A) is preferably 50% or more of a volume of pores of the separator layer (II).

[0029]

The filler of the porous layer (II) can use the same one as the filler that can be contained in the porous layer (I).

[0030]

Further, a form of the filler may be, for example, a shape close to a spherical shape or a plate-like shape, but the filler preferably includes plate-like particles or particles having a secondary particle structure which is formed by aggregated primary particles from the viewpoint of preventing a short circuit. When the heat-resistant fine particles have a plate-like shape or a secondary particle structure which is formed by aggregated primary particles, an effect of the heat-resistant porous layer used as a skeleton of the separator (an effect of preventing thermal shrinkage of the separator) is better. The plate-like particles are suitable because the plate-like particles have a particularly good effect of preventing the thermal shrinkage of the separator. Typical examples of the plate-like particles and the secondary particles include plate-like alumina, plate-like boehmite, secondary particle-like alumina, and secondary particle-like boehmite.

[0031]

The particle diameter of the filler is average particle diameter, for example, preferably 0.01 μm or more, and more preferably 0.1 μm or more. The particle diameter is preferably 15 μm or less, and more preferably 5 μm or less. The average particle diameter referred to in the present description can be defined as, for example, the number average particle diameter measured by dispersing these fine particles in a medium that does not make the filler dissolved, using the laser scattering particle size distribution meter (for example, "LA-920" manufactured by HORIBA).

[0032]

As for the form of the plate-like particles, it is preferably that an aspect ratio is 5 or more, more preferably 10 or more, and that the aspect ratio is 100 or less, more preferably 50 or less. The aspect ratio of the plate-like particles can be determined, for example, by image analysis of an image taken by scanning electron microscope (SEM).

[0033]

The amount of heat-resistant fine particles in the porous layer (II) is 70 vol. % or more, preferably 80 vol. % or more, and more preferably 90 vol. % or more in the total volume of ingredients of the heat-resistant porous layer. By setting the heat-resistant fine particles in the heat-resistant porous layer to a high content as described above, the thermal shrinkage of the entire separator can be satisfactorily inhibited. Further, the heat-resistant porous layer preferably contains an organic binder in order to bind the heat-resistant fine particles to each other or to bind the heat-resistant porous layer and the resin porous film. From this viewpoint, a preferable upper limit of the amount of heat-resistant fine particles in the heat-resistant porous layer is, for example, 99 vol. % in the total volume of the ingredients of the heat-resistant porous layer. When the amount of heat-resistant fine particles in the heat-resistant porous layer is less than 70 vol. %, for example, it is necessary to increase the amount of the organic binder in the heat-resistant porous layer, but in that case, the pores of the heat-resistant porous layer may be filled with the organic binder, and functions as the separator may be lost. Furthermore, when a pore-forming agent or the like is used to make pores, the distance between the heat-resistant fine particles is too large, and thus the effect of inhibiting the thermal shrinkage may be reduced.

[0034]

When the plate-like particles are used, it is preferable that the plate-like particles are present in the porous layer (II) in a state where flat plate surfaces are substantially parallel to the surface of the separator. More specifically, regarding the plate-like particles in the vicinity of the surface of the separator, an angle between the flat plate surface and the surface of the separator in average is preferably 30° or less (the average angle is most preferably 0°, that is, the plate-like flat plate surfaces in the vicinity of the surface of the separator are parallel to the surface of the separator). The description of "in the vicinity of the surface" as used herein denotes a range of about 10% of the entire thickness from the surface of the separator. When the plate-like particles are present in the above-described state, the above-mentioned effect of preventing the thermal shrinkage of the porous layer (II) can be exhibited more strongly, and it is possible to prevent effectively the occurrence of an internal short circuit caused by lithium dendrites deposited on the electrode surface or protrusions of the active material on the electrode surface.

[0035]

The porous layer (II) preferably contains the organic binder in order to ensure the shape stability of the separator and to integrate with the porous layer (I). Examples of the organic binder include EVA (having 20 mol % to 35 mol % of structural units derived from vinyl acetate), ethylene-acrylic acid copolymers such as ethylene-ethyl acrylate copolymer, fluororubber, styrene butadiene rubber (SBR), carboxymethyl cellulose (CMC), hydroxyethyl cellulose (HEC), polyvinyl alcohol (PVA), polyvinyl butyral (PVB), polyvinyl pyrrolidone (PVP), a crosslinked acrylic resin, polyurethane, and an epoxy resin. Particularly, a heat-resistant binder having a heat-resistant temperature of 150°C or higher is used preferably. One of the above-mentioned materials can be used alone, or alternatively two or more of the materials can be used together as the organic binder.

[0036]

Among the above-mentioned organic binders, binders with high flexibility such as EVA, ethylene-acrylic acid copolymers, fluororubber, and SBR are preferred. Specific examples of the organic binder with high flexibility include "EVAFLEX series (EVA)" manufactured by Du Pont-Mitsui Polychemical Co., Ltd., EVA manufactured by NIPPON UNICAR CO., LTD., "EVAFLEX-EEA series (an ethylene-acrylic acid copolymer)" manufactured by Du Pont-Mitsui Polychemical Co., Ltd., EEA manufactured by NIPPON UNICAR CO., LTD., "DAI-EL latex series (fluorocarbon rubber)" manufactured by DAIKIN INDUSTRIES, Ltd., "TRD-2001 (SBR)" manufactured by JSR Corporation, and "EM-400B (SBR)" manufactured by ZEON Corporation.

[0037]

When using any of the organic binders, the binder can be dissolved in a solvent of a composition for forming the porous layer (II) to be described below. Alternatively, the binder can be used in a dispersed emulsion.

[0038]

For securing the shape stability and flexibility of the separator, a fibrous material or the like can be mixed

with the filler in the porous layer (II). The fibrous material is not limited particularly as long as the material has a heat-resistant temperature of 150°C or higher, and is electrically insulative, electrochemically stable, and also stable with respect to the electrolyte as described below or a solvent to be used in production of the separator. The “fibrous material” in the present description has an aspect ratio (longitudinal length/width (diameter) in a direction crossing the longitudinal direction) of at least 4, and the aspect ratio is at least 10 preferably.

[0039]

Specific examples of ingredients of the fibrous material include: cellulose and modification products thereof (carboxy methyl cellulose (CMC), hydroxypropylcellulose (HPC) and the like); polyolefins (polypropylene (PP), propylene copolymers, and the like); polyesters (polyethylene terephthalate (PET), polyethylene naphthalate (PEN), polybutylene terephthalate (PBT) and the like); resins such as polyacrylonitrile (PAN), polyaramid, polyamide imide, and polyimide; and inorganic oxides such as glass, alumina, zirconia, and silica. At least two of these ingredients can be used together as the fibrous material. The fibrous material can contain various well-known additives as required (for example, when the fibrous material is a resin, the fibrous material can contain an antioxidant or the like).

[0040]

Further, the separator used in the battery of the present invention can use the porous base in the porous layer (II) in order to improve operability, particularly when the porous layer (I) and the porous layer (II) are not integrated and the porous layer (II) is used as an independent film. The porous base is one having a heat-resistant temperature of 150°C or higher, which is formed into a sheet-like material such as a woven fabric or a nonwoven fabric (including paper) of the above-mentioned fibrous material, and a commercially available nonwoven fabric or the like can be used as the base. In the separator of this aspect, it is preferable to contain the filler in the pores of the porous base, but the above-mentioned organic binder can also be used to bind the porous base and the filler.

[0041]

“Heat resistance” of the porous base indicates that a dimensional change caused by softening or the like will not occur substantially, and is evaluated on the basis of whether an upper limit temperature (heat-resistant temperature) at which the length change of an object, namely, a rate of shrinkage (shrinkage rate) to the length at room temperature of the porous base, can be kept not to exceed 5% is sufficiently higher than the shutdown temperature. For improving the safety of the electrochemical device after a shutdown, it is preferable that the porous base has a heat-resistant temperature higher than the shutdown temperature by 20°C or higher. More specifically, the heat-resistant temperature of the porous base is preferably 150°C or higher, and more preferably 180°C or higher.

[0042]

When the separator layer (II) is formed by using the porous base, it is preferable that a part or the whole of the filler is present in the pores of the porous base. With such a form, the effect of the filler can be exerted more effectively.

[0043]

Though the diameter of the fibrous material (including the fibrous material forming the porous base, and other fibrous materials) is not limited particularly as long as the diameter is less than the thickness of the separator layer (II), and a preferred diameter is in a range of 0.01 to 5 μm , for example. When the diameter is too large, the entanglement of the fibrous material is insufficient. As a result, when a sheet-like material is formed to provide the porous base, for example, the strength is degraded causing difficulty in operation. When the diameter is too small, the pores in the separator are decreased excessively, and the ionic permeability may be degraded to lower the load performance of the electrochemical device.

[0044]

It is desirable that the content of the fibrous material in the porous layer (II) of the present invention is, for example, 10 vol. % or more, and more preferably 20 vol. % or more of the entire volume of the whole ingredients. It is desirable that the content is 90 vol. % or less, and more preferably 80 vol. % or less. The fibrous material is included in the porous layer (II) in a state where a long axis (axis in the longitudinal direction) has an angle of 30° or less preferably, and more preferably 20° or less in average with respect to the surface of the separator, for example.

[0045]

The thickness of the separator in the non-aqueous secondary battery of the present invention 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.

[0046]

When a thickness of the porous layer (I) constituting the separator is A (μm), and a thickness of the porous layer (II) is B (μm), a ratio A/B of A and B is preferably 10 or less, more preferably 5 or less, and further preferably

4 or less. The ratio is preferably 1/8 or more, and more preferably 1/5 or more. In the separator of the present invention, as described above, even if the thickness ratio of the resin porous film is increased and the heat-resistant porous layer is thinned, it is possible to inhibit the thermal shrinkage of the entire separator, ensuring a good shutdown function, and highly inhibiting the occurrence of the short circuit due to the thermal shrinkage of the separator. In the separator, when there are a plurality of resin porous films constituting the porous layer (I), the thickness A is the total thickness, and when there are a plurality of heat-resistant porous layers constituting the porous layer (II), the thickness B is the total thickness.

[0047]

Expressed as a specific value, the thickness of the porous layer (I) (when a plurality of resin porous films are present, the total thickness thereof) is preferably 5 μm or more, and is preferably 30 μm or less. The thickness of the porous layer (II) (when a plurality of porous layers (II) are present, the total thickness thereof) is preferably 1 μm or more, more preferably 2 μm or more, and further preferably 4 μm or more. The thickness is preferably 20 μm or less, more preferably 10 μm or less, and further preferably 6 μm or less. When the resin porous film is too thin, the shutdown function may be lowered. When the resin porous film is too thick, it may cause a decrease in the energy density of the battery, and in addition, the force that the resin porous film tends to thermally shrink increases, and in the structure in which the porous layer (I) and the porous layer (II) are integrated, the effect of preventing the thermal shrinkage of the entire separator may be reduced. Further, when the heat-resistant porous layer is too thin, the effect of preventing the thermal shrinkage of the entire separator may be reduced. When the heat-resistant porous layer is too thick, the thickness of the entire separator may be increased.

[0048]

The porosity of the entire separator is preferably 30% or more in a dry state in order to secure the liquid capacity of the electrolyte and improve the ionic permeability. From the viewpoint of ensuring the strength of the separator and preventing an 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 on the basis of the total amount of the respective ingredients "i" using the following Equation (1) according to the separator thickness, the mass per area, and the densities of the ingredients.

[0049]

$$P = 100 - (\sum a_i / \rho_i) \times (m/t) \quad (1)$$

In the equation, a_i : ratio of the ingredient "i" expressed with mass %; ρ_i : density (g/cm^3) of the ingredient "i"; m: mass per unit area (g/cm^2) of the separator; and t: separator thickness (cm).

[0050]

It is also possible to determine the porosity P (%) of the porous layer (I) using Equation (1), assuming that m is the mass per unit area (g/cm^2) of the porous layer (I), and t is the thickness (cm) of the porous layer (I) in Equation (1). The porosity of the porous layer (I) determined by this method is preferably in a range of 30 to 70%.

[0051]

Further, it is also possible to determine the porosity P (%) of the porous layer (II) using Equation (1), assuming that m is the mass per unit area (g/cm^2) of the porous layer (II), and t is the thickness (cm) of the porous layer (II) in Equation (1). The porosity of the porous layer (II) determined by this method is preferably in a range of 20 to 60%.

[0052]

The separator used for the lithium battery of the present invention desirably has a Garley value in a range of 10 to 300 sec measured by the above-mentioned method. 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 desirably 50 g or more with respect to a piercing strength in the case of using a needle having a diameter of 1 mm. When the piercing strength is too small, a short circuit caused by piercing in the separator may occur when lithium dendrite crystals are formed. By adopting the above-mentioned structure, the separator having the above-mentioned air permeability and piercing strength can be obtained.

[0053]

The average pore diameter of the separator is preferably 0.01 μm or more, and more preferably 0.05 μm or more. The average pore diameter is preferably 1 μm or less, and more preferably 0.5 μm or less. The average pore diameter of the porous layer (I) is preferably in a range of 0.01 μm to 0.5 μm , and the average pore diameter of the porous layer (II) is preferably in a range of 0.05 to 1 μm .

[0054]

The separator used in the non-aqueous secondary battery of the present invention preferably has a thermal shrinkage rate of 5% or less at 150°C. With such a structure, the shrinkage of the separator hardly occurs even if the temperature inside the non-aqueous secondary battery reaches about 150°C. Therefore, it is possible to prevent a short circuit due to contact between the positive electrode and the negative electrode, and it is possible to improve the safety of the electrochemical device at a high temperature. The thermal shrinkage rate here refers to a shrinkage

rate of the entire integrated separator when the porous layer (I) and the porous layer (II) are integrated, and refers to a smaller value of respective shrinkage rates when the porous layer (I) and the porous layer (II) are independent. Further, as will be described later, the porous layer (I) and / or the porous layer (II) may be integrated with the electrode. In that case, the thermal shrinkage rate refers to a thermal shrinkage rate measured in the state of being integrated with the electrode. The “thermal shrinkage rate at 150°C” in the present invention denotes a rate of dimension reduction expressed as a percentage, which is determined in the following manner: the separator or the porous layer (I) and the porous layer (II) (in the state of being integrated with the electrode when integrated with the electrode) are introduced into a thermostatic chamber, a temperature is raised up to 150°C, and the separator or the porous layer (I) and the porous layer (II) are standing still for 3 hours and taken out, and then a comparison in dimension is carried out between the separator or the porous layer (I) and the porous layer (II) before being introduced into the thermostatic chamber.

[0055]

As a method for producing the separator used in the lithium battery of the present invention, for example, the following method (a) or (b) can be adopted. The production method (a) includes: coating a composition for forming the porous layer (II) containing the filler (such as a liquid composition such as a slurry) to a porous base, then performing drying at a predetermined temperature to obtain a porous layer (II), and overlapping the porous layer (II) on the porous layer (I) produced by the method as described above to form one separator. In this case, the porous layer (I) and the porous layer (II) can be integrated with each other. Alternatively, the porous layer (I) and the porous layer (II) can be independent and, due to assembly of the electrochemical device, function as an integrated separator in a state where these layers are overlapped in the electrochemical device.

[0056]

In order to integrate the porous layer (I) and the porous layer (II), for example, a method or the like of overlapping the porous layer (I) and the porous layer (II), and attaching the two by a roll press or the like is given.

[0057]

Examples of the porous base used in this case include specifically a porous sheet of a woven fabric formed of at least one kind of fibrous material containing, as ingredients, the respective materials as described above, or a nonwoven fabric configured by entangling these fibrous materials with each other. More specific examples of nonwoven fabrics include paper, PP nonwoven fabrics, polyester nonwoven fabrics (PET nonwoven fabrics, PEN nonwoven fabrics, PBT nonwoven fabrics, and the like), and PAN nonwoven fabrics.

[0058]

The composition for forming the porous layer (II) contains a filler (that can be plate-like particles), and if necessary, an organic binder and the like as required, which are dispersed in a solvent (including a dispersion medium, hereinafter, the same). The organic binder may be dissolved in a solvent. The solvent used for the composition for forming the porous layer (II) is not limited particularly as long as the solvent can disperse the filler and the like homogeneously and can dissolve or disperse the organic binder homogeneously. In general, organic solvents such as aromatic hydrocarbons like toluene, furans like tetrahydrofuran, and ketones like methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone are used suitably. Alcohols (ethylene glycol, propylene glycol, and the like) or various propylene oxide-based glycol ethers or the like such as monomethyl acetate can be added appropriately to these solvents in order to control the surface tension. When the organic binder is water-soluble, or is applied as an emulsion, water can be used as the solvent. Similarly, in this case, alcohols (methanol, ethanol, isopropanol, ethylene glycol, and the like) can be added appropriately to control the surface tension.

[0059]

It is preferable in the composition for forming the separator layer (II) that the solid content including the filler and the organic binder is in a range of 10 to 80 mass %, for example.

[0060]

When an aperture diameter of the pores in the porous base is relatively large, for example, 5 μm or more, this tends to cause a short circuit in the electrochemical device. Therefore, in this case, it is preferable in the structure that the whole or a part of the filler and the like are present in the pores of the porous base. In order to allow the filler and the like to be present in the pores of the porous base, the following steps may be adopted, for example: coating the composition for forming the porous layer (II) containing these materials on the porous base; and making the composition pass through a predetermined gap to remove the excess composition, and then drying.

[0061]

For improving orientation property of the plate-like particles to be contained in the separator and functioning more effectively, it is possible, for example, that the composition for forming the porous layer (II) containing the plate-like particles is coated on the porous base by impregnating, and the composition is subjected to a shear force or a magnetic field. For example, in the same manner as above, the composition for forming the porous layer (II) containing the plate-like particles is coated onto the porous base, and subsequently the composition passes through a predetermined gap and is subjected to shearing.

[0062]

For exerting the effects of the respective ingredients such as the filler more effectively, the ingredients can be distributed unevenly to aggregate as a layer parallel or substantially parallel to the film surface of the separator.

[0063]

In the production method (b) of the separator of the present invention, a fibrous material is contained further in the composition for forming the porous layer (II) as required, which is then coated on a substrate such as a film or a metal foil, dried at a predetermined temperature, and peeled off from this substrate. Also, in the method (b), the porous layer (I) that includes a microporous film containing the resin (A) as a main ingredient and the porous layer (II) that contains the filler as a main ingredient can be independent or integrated with each other as in the method (a). In order to integrate the porous layer (I) and the porous layer (II), in addition to the method of attaching, by roll press or the like, the separately formed porous layer (II) and porous layer (I), a method can also be adopted in which the composition for forming the porous layer (II) is coated on a surface of the porous layer (I) instead of the substrate, and dried to form the porous layer (II) directly on the surface of the porous layer (I).

[0064]

By the method (b), the porous layer (II) may be formed on the surface of the positive electrode constituting the lithium battery to form a structure in which the separator and the electrode are integrated.

[0065]

Further, in any of the production methods (a) and (b), the porous layer (I) may be integrated with at least one of the positive electrode and the negative electrode. In order to integrate the porous layer (I) and the electrode, for example, a method of overlapping and roll pressing the microporous film to be the porous layer (I) and the electrode can be adopted. Furthermore, according to the production method (b), a porous layer (II) may be formed on the surface of the positive electrode, and a microporous film to be the porous layer (I) may be attached to the surface of the negative electrode for integration. Alternatively, a separator in which a porous layer (I) and a porous layer (II) produced by the production method (a) or (b) are integrated is attached to the surface of either the positive electrode or the negative electrode for integration. In order to attach the separator in which the porous layer (I) and the porous layer (II) are integrated to the surface of the electrode for integration, for example, a method in which the separator and the electrode are overlapped and roll pressed can be adopted.

[0066]

Further, it is not necessarily required that one porous layer (I) that includes a microporous film containing the resin (A) as a main ingredient and one porous layer (II) that contains the filler as a main ingredient are provided. A plurality of these layers can be included in the separator. For example, the porous layer (I) can be formed on both surfaces of the porous layer (II). However, an increase in the number of layers increases the thickness of the separator, which may result in an increase in the internal impedance and a decrease in the energy density. For this reason, it is not preferable to increase the number of layers excessively, and the number of the separator layers is preferably 5 or less. As described above, in addition to the structure where the porous layer (I) and the porous layer (II) are integrated as an independent film to form a separator, it is also possible that each of the porous layer (I) and the porous layer (II) is an independent component, and these porous layers are overlapped in the electrochemical device to function as a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode when the electrochemical device is assembled. Furthermore, the porous layer (I) and the porous layer (II) are not required to be in contact with each other, and another layer, such as a layer of a fibrous material forming the porous base, can be interposed between these layers.

[0067]

However, in the lithium battery of the present invention, it is necessary to dispose the porous layer (I) so as to face the negative electrode.

[0068]

In the non-aqueous secondary battery of the present invention, even when the battery temperature rises abnormally due to a short circuit, overcharge, or the like, there is almost no thermal shrinkage of the separator, and thus further heat generation can be prevented without a direct short circuit between the positive electrode and the negative electrode. When an internal pressure rises due to the temperature rise, and a mechanism for releasing the internal pressure such as a cleavage vent is activated, the non-aqueous electrolyte inside may be volatilized, and the electrode may be directly exposed to air. In such a state, when the negative electrode in the charging state comes into contact with air (oxygen or moisture), the lithium adsorbed in the negative electrode or the lithium deposited on the surface of the negative electrode reacts with air to generate heat, and the battery temperature may rise further. However, in the battery of the present invention, the porous layer (I) is disposed on the negative electrode side, and thus when the resin (A), which is a main ingredient of the porous layer (I), melts, the resin (A) easily covers the surface of the negative electrode, and the reaction between the negative electrode and air can be inhibited to keep the battery safer.

[0069]

When a material with excellent oxidation resistance such as an inorganic oxide is used as the filler used for the porous layer (II), by directing the porous layer (II) toward the positive electrode side, it is possible to inhibit the oxidation of the separator due to the positive electrode, and it is possible to obtain a battery having excellent storage characteristics and cycle characteristics at a high temperature. Therefore, it is more desirable to dispose the porous layer (II) on the positive electrode side.

[0070]

In the present invention, in order to make the battery more excellent in safety at a high temperature, it is desirable that the positive electrode contains a lithium-containing composite oxide represented by a general composition formula $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+b)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-b)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ (where M represents at least one element selected from the group consisting of Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr, and $-0.1 \leq x \leq 0.1$, $-0.05 \leq a \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.4$, $-0.1 \leq b \leq 0.6$, and $1 - x - y - b > 0$). The lithium-containing composite oxide has a higher thermal stability than LiCoO_2 and LiNiO_2 . The lithium-containing composite oxide not only improves safety even when the battery temperature rises abnormally due to a short circuit, overcharging, or the like, as compared with the case where the active materials are used, but is also a high-capacity active material, and can realize a high-capacity battery.

[0071]

The positive electrode can also use an active material alone of the lithium-containing composite oxide represented by the above-mentioned general composition formula, and may contain one or more other active materials. The other active materials can use, for example, a lithium cobalt oxide such as LiCoO_2 , a lithium manganese oxide such as LiMnO_2 , a lithium nickel oxide such as LiNiO_2 , a lithium-containing composite oxide having a layer structure expressed as $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ or the like, a lithium-containing composite oxide having a spinel structure expressed as LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, or the like, a lithium-containing composite compound having an olivine structure expressed as LiFePO_4 or the like, a material that uses these composite compounds as a basic composition and is substituted with various elements, and the like.

[0072]

When the lithium-containing composite oxide represented by the general composition formula $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+b)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-b)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ (where M represents at least one element selected from the group consisting of Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr, and $-0.1 \leq x \leq 0.1$, $-0.05 \leq a \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.4$, $-0.1 \leq b \leq 0.6$, and $1 - x - y - b > 0$) and the other active materials are used, the two may be simply mixed and used. By using, as active materials, composite particles formed by integrating the particles of the two by granulation or the like, the filling density of the active materials is increased, and contact between the active materials can be reliably ensured. As a result, the active material density of the electrode is increased, and thus the capacity is increased. The electron conductivity between the active materials is improved, and thus load characteristics are improved.

[0073]

Further, the lithium-containing composite oxide represented by the above-mentioned general composition formula $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+b)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-b)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ (where M represents at least one element selected from the group consisting of Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr, and $-0.1 \leq x \leq 0.1$, $-0.05 \leq a \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.4$, $-0.1 \leq b \leq 0.6$, and $1 - x - y - b > 0$) always contains Mn. When the above-mentioned lithium cobalt oxide is present on the surface of the above-mentioned lithium-containing composite oxide, Mn and Co eluted from the above-mentioned composite particles are promptly deposited on the surfaces of the composite particles to form a film, and the effect of chemical stabilization of the composite particles can be expected. As a result, the decomposition of the electrolyte due to the active materials can be inhibited, and the further elution of the Mn can be prevented. Therefore, a battery excellent in the storage property and the cycle characteristics can be formed.

[0074]

When the above-mentioned composite particles are formed, by setting the number average particle diameter of one of the lithium-containing composite oxide represented by the general composition formula $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+b)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-b)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ (where M represents at least one element selected from the group consisting of Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr, and $-0.1 \leq x \leq 0.1$, $-0.05 \leq a \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.4$, $-0.1 \leq b \leq 0.6$, and $1 - x - y - b > 0$) and the other active materials is 1/2 or less of that of the other one, therefore, small particles can be easily dispersed around large particles, and thus composite particles having a uniform mixing ratio can be formed. For this reason, a non-uniform reaction in the positive electrode can be reduced, resulting in improving the cycle characteristics and the safety of the battery.

[0075]

The mixing ratio of the large particles to the small particles is not particularly limited, but a weight ratio of the large particles to the small particles is preferably in a range of 9: 1 to 3: 7 from the viewpoint of the dispersibility of the particles, and more preferably in a range of 9: 1 to 5: 5 in view of the filling capacity.

[0076]

Further, a BET specific surface area of the composite particles is preferably in a range of 0.1 to 0.5 m^2/g , and the porosity of the composite particles is preferably in a range of 5 to 15%. When the BET specific surface area

and the porosity are within these range, the contact between the electrolyte and the composite particles and the penetration of the electrolyte into the composite particles are appropriate.

[0077]

The shape of the composite particles is preferably spherical or substantially spherical. Thus, in the pressing process at the time of electrode production, when the active material particles are moved by pressing to improve the active material density, the active material particles are moved without difficulty, and the rearrangement of the active material particles can be realized smoothly. For this reason, the press load can be reduced, and the damage to a metal foil or the like, which is a support and a current collector of the active materials, can be reduced, thereby improving the productivity. Further, when the shape of the composite particles is spherical or substantially spherical, the active materials can withstand a higher press pressure, and thus the further densification can be achieved.

[0078]

A lithium cobalt oxide used as the other active material preferably uses, for example, lithium cobaltate represented by a general composition formula LiCoO_2 , and a compound in which a part of Co is substituted with at least one element selected from the group consisting of Ti, Cr, Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr. This is because the conductivity thereof is as high as $1.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ or more, and the load characteristics of the electrode can be reliably improved. A lithium-containing composite oxide having a spinel structure preferably uses, for example, lithium manganate represented by a general composition formula LiMn_2O_4 , and a compound in which a part of Mn is substituted with at least one selected from the group consisting of Ti, Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr. This is because the amount of lithium that can be extracted from these materials is half that of lithium-containing oxides such as lithium cobaltate and lithium nickel oxide, and thus these materials are excellent in overcharging and other safety, and the safety of the battery can be further improved.

[0079]

Examples of the method for producing the composite particles include a method in which particles of the lithium-containing composite oxide represented by the general composition formula $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+b)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-b)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ (where M represents at least one element selected from the group consisting of Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr, and $-0.1 \leq x \leq 0.1$, $-0.05 \leq a \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.4$, $-0.1 \leq b \leq 0.6$, and $1 - x - y - b > 0$) and particles of other active materials are mixed using various kneaders such as a general-screw kneader and a twin-screw kneader, and the particles are rubbed against each other for shearing. The above-mentioned kneading preferably uses a continuous kneading method in which raw materials are continuously supplied in consideration of productivity.

[0080]

At the time of the kneading, it is preferable to further add a binder to the above-mentioned two types of active material particles. As a result, a shape of the formed composite particles can be kept firm. Further, it is preferable to add a conductive rib and perform kneading. As a result, the conductivity between the active material particles can be further improved.

[0081]

As the binder added during the production of the composite particles, either a thermoplastic resin or a thermosetting resin can be used as long as the binder is chemically stable in the battery. Examples thereof include polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), styrene butadiene rubber, tetrafluoroethylene-hexafluoroethylene copolymer, tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA), vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer, vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene copolymer, ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE resin), polychlorotrifluoroethylene (PCTFE), vinylidene fluoride-pentafluoropropylene copolymer, propylene-tetrafluoroethylene copolymer, ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer (ECTFE), vinylidene fluoride-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene copolymer, vinylidene fluoride-perfluoromethyl vinyl ether-tetrafluoroethylene copolymer, ethylene-acrylic acid copolymer, ethylene-methacrylic acid copolymer, ethylene-methyl acrylate copolymer, ethylene-methyl methacrylate copolymer, and Na ion crosslinking product of these copolymers. These can be used alone or in combination of two or more. Among these, PVDF and PTFE are particularly preferred in consideration of stability of the battery, battery characteristics, and the like.

[0082]

The amount of the binder added is desirably as small as possible as long as the composite particles can be stabilized, and is preferably in a range of 0.03 to 2 parts by weight with respect to 100 parts by weight of the total active materials.

[0083]

As a conduction additive added during the production of the composite particles, either an inorganic material or an organic material can be used as long as the conduction additive is chemically stable in the battery. Examples thereof include: graphite such as natural graphite and artificial graphite, carbon black such as acetylene black,

Ketjen Black (trade name), channel black, furnace black, lamp black, and thermal black, conductive fibers such as carbon fibers and metal fibers, metal powders such as aluminum powders, conductive whiskers made of carbon fluoride, zinc oxide, potassium titanate, conductive metal oxides such as titanium oxide, or organic conductive materials such as polyphenylene derivatives. These can be used alone or in combination of two or more. Among these, graphite having high conductivity and carbon black having excellent liquid absorption property are preferred.

[0084]

The amount of the conduction additive added is preferably in a range of 0.1 to 2 parts by weight with respect to 100 parts by weight of the total active materials, as long as the conductivity and the liquid absorption property of the active materials can be satisfied. Further, the form of the conduction additive to be used is not particularly limited to primary particles, and those in the form of secondary aggregates, chain structures, or the like can also be used. Such an aggregate is easier to operate and more productive.

[0085]

The composite particles produced as described above may be fixed to a current collector as they are. However, a binder paste and a solvent may be suitably added to the composite particles to prepare a mixture paste, and the mixture paste is coated onto the current collector by various coating methods and cut to a predetermined size to form an electrode (positive electrode). The density of the mixture of the positive electrode can be increased to 3.52 g/cm³ or more after compression molding. The density of the mixture of the positive electrode is desirably 3.8 g/cm³ or less considering the porosity of the positive electrode.

[0086]

The material of the current collector is not particularly limited as long as the material is an electron conductor that is chemically stable in the constructed battery. For example, in addition to aluminum or aluminum alloy, stainless steel, nickel, titanium, carbon, a conductive resin, and the like, a composite material and the like in which a carbon layer or a titanium layer is formed on the surface of aluminum, aluminum alloy, or stainless steel can be used. Among these, aluminum or aluminum alloy is particularly preferred. This is because the aluminum and aluminum alloy are lightweight and have high electron conductivity. As the current collector, for example, foils, films, sheets, nets, punching sheets, laths, porous bodies, foams, molded bodies of fiber groups, or the like made of the above mentioned materials are used. Further, the surface of the current collector can be subjected to surface treatment to make unevenness. Thickness of the current collector is not particularly limited, but is usually in a range of 1 to 500 μm .

[0087]

As the binder added during the preparation of the mixture paste, the same binder as the binder added during the production of the composite particles described above can be used. The amount of the binder added is preferably 2 parts by weight or less with respect to 100 parts by weight of the active materials in order to increase the density of the electrode.

[0088]

As the solvent added during the preparation of the mixture paste, it is preferable to use a solvent suitable for dissolving the binder. As such a solvent, for example, N-methylpyrrolidone (NMP), dimethylacetamide, tetrahydrofuran, toluene, distilled water, and the like can be used alone or in combination of two or more.

[0089]

As the coating method, for example, base material pulling method using a doctor blade, coating method using a die coater, a comma coater, a knife coater, or the like, printing method such as screen printing or letterpress printing can be adopted.

[0090]

On the other hand, the negative electrode is not particularly limited as long as the negative electrode is the one used for a well-known non-aqueous secondary battery in the related art, and at least one selected from carbon materials capable of adsorbing and releasing Li ions, lithium alloys, metal materials capable of alloying with lithium, oxides, and the like can be used as an active material. For example, the active material can use one kind or a mixture of two or more kinds of carbon-based materials capable of adsorbing and releasing lithium, such as graphite, pyrolytic carbon, coke, glassy carbon, calcined organic polymer compounds, mesocarbon microbeads (MCMB), and carbon fibers. Further, elements such as Si, Sn, Ge, Bi, Sb, and In, alloys thereof, oxides thereof, lithium metals, or lithium / aluminum alloys can also be used as the negative electrode active material. The negative electrode active material may be a lithium-containing composite oxide such as lithium titanium oxide.

[0091]

The conduction additive (carbon material such as carbon black) and the binder of PVDF or the like are added suitably to the negative electrode active material for preparing a negative electrode mixture, and this negative electrode mixture is formed into a molded body (a negative electrode active material-containing layer) with the current collector as a core for use as the negative electrode. Alternatively, a foil of the above-described various alloys or the lithium metal is used alone, or alternatively the foil is laminated on the current collector for use as the

negative electrode.

[0092]

When the current collector is used in the negative electrode, foils, punched metals, meshes, expanded metals, or the like of copper or nickel can be used as the current collector. In general, a copper foil is used. Regarding the negative electrode current collector, when the entire thickness of the negative electrode is decreased for obtaining a battery having high energy density, an upper limit of the thickness is preferably 30 μm , and the lower limit is desirably 5 μm . A lead portion on the negative electrode side can be formed similarly to a lead portion on the positive electrode side.

[0093]

The electrode used here can be an electrode laminate formed by laminating the above-mentioned positive electrode and the above-mentioned negative electrode with the separator of the present invention interposed therebetween, or an electrode wound body formed by winding the above-mentioned positive electrode and the above-mentioned negative electrode.

[0094]

For the non-aqueous electrolyte, a solution prepared by dissolving a lithium salt in an organic solvent is used as described above. The lithium salt is not limited particularly as long as the lithium salt dissociates in the solvent and forms Li^+ ions while hardly causing any side reaction such as decomposition in a voltage range applied for the battery. Examples thereof include inorganic lithium salts such as LiClO_4 , LiPF_6 , LiBiF_4 , LiAsF_6 , and LiSbF_6 , and organic lithium salts such as LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$), and $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ (here, Rf denotes a fluoroalkyl group).

[0095]

The organic solvent used for the electrolyte is not limited particularly as long as the organic solvent dissolves the lithium salt and does not cause a side reaction such as decomposition in a voltage range applied for the battery. Examples thereof include: cyclic carbonates such as ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, and vinylene carbonate, linear carbonates such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and methyl ethyl carbonate, linear esters such as methyl propionate, cyclic esters such as γ -butyrolactone, linear ethers such as dimethoxyethane, diethyl ether, 1,3-dioxolane, diglyme, triglyme, and tetraglyme, cyclic ethers such as dioxane, tetrahydrofuran, and 2-methyltetrahydrofuran, nitriles such as acetonitrile, propionitrile, and methoxypropionitrile, and sulfite esters such as ethylene glycol sulfite. These solvents can also be used by mixing two or more kinds. For obtaining a battery having more preferable characteristics, use of a combination of solvents for obtaining high conductivity, such as a mixed solvent of ethylene carbonate and a linear carbonate, is preferred. Additives such as vinylene carbonate, 1,3-propanen sultone, diphenyl disulfide, cyclohexane, biphenyl, fluorobenzene, and t-butylbenzene can be added suitably to the electrolyte in order to improve characteristics such as safety, the charging / discharging cyclic performance, and high-temperature storage property.

[0096]

The concentration of the lithium salt in the electrolyte is preferably in a range of 0.5 to 1.5 mol/L, and more preferably in a range of 0.9 to 1.25 mol/L.

[0097]

The positive electrode having the positive electrode active material-containing layer and the negative electrode having the negative electrode active material-containing layer as described above are produced in the following manner, for example. A composition (slurry or the like) for forming the positive electrode active material-containing layer that is provided by dispersing a positive electrode mixture in a solvent of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) or the like, and a composition (slurry or the like) for forming the negative electrode active material-containing layer that is provided by dispersing a negative electrode mixture in a solvent of NMP or the like are separately coated on current collectors, followed by drying. In this case, for example, the non-aqueous secondary battery (electrochemical device) can also be formed by coating the positive electrode active material-containing layer on the current collector and using an integrated product of the positive electrode and the porous layer (II), which is produced by coating the composition for forming the porous layer (II), before the composition for forming the positive electrode active material-containing layer is dried.

[0098]

The non-aqueous secondary battery of the present invention can be used in the same applications as those of well-known non-aqueous secondary batteries in the related art.

[EXAMPLE]

[0099]

The present invention will be described in detail below by referring to Examples. However, the following Examples do not limit the present invention, and all changes without departing from the gist of the present invention are included in the technical scope of the present invention.

[0100]

In the case where a porous base (nonwoven fabric) is used, the volume content of each ingredient in the porous layer (I) and the porous layer (II) shown in each of Examples denotes a volume content in the entire volume of the whole ingredients except the porous base. The melting point (melting temperature) of the resin A shown in each of Examples is measured by using DSC according to the regulations of JIS K7121.

[0101]

(Example 1)

<Production of Negative Electrode>

95 weight parts of graphite as a negative electrode active material and 5 weight parts of PVDF as a binder were mixed homogeneously in a solvent of NMP so as to prepare a paste containing a negative electrode mixture. This paste containing the negative electrode mixture was coated intermittently on both faces of a current collector with thickness of 10 μm made of a copper foil, such that the coating lengths of the coated active material were 500 mm on the surface and 440 mm on the back face. The current collector was dried subsequently. Later, calendaring of the current collector was carried out for adjusting the thickness of the negative electrode mixture layer such that the entire thickness would be 142 μm . The obtained product was then cut into 45 mm in width, and thus a negative electrode 510 mm in length and 45 mm in width was produced. Further, a tab was welded to an exposed portion of the copper foil of this negative electrode so as to form a lead portion.

[0102]

<Production of Positive Electrode>

90 parts by weight of powders (number-average particle diameter: 17 μm) of a lithium-containing composite oxide represented by a general composition formula $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+b)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-b)/2}\text{M}_y\text{O}_2$, in which $x = 0$, $a = 0$, $y = 0.2$, $b = 0.5$, and M represents Co, and having a layered crystal structure ($\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.65}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) and 10 parts by weight of lithium cobaltate powders (number average particle diameter: 5 μm) were dry-mixed, and 20 parts by weight of an NMP solution containing, as a binder, 10 wt.% of PVDF was added and further mixed. To this mixture, 1 part by weight of artificial graphite and 1 part by weight of Ketjen Black were added as a conduction additive and kneaded using a twin-screw kneader, and further NMP was added to adjust the viscosity to prepare a positive electrode mixture paste.

[0103]

This paste was coated intermittently on both faces of an aluminum foil 15 μm in thickness for making a current collector such that the coating lengths of the coated active material were 500 mm on the surface and 425 mm on the back face. The current collector was dried subsequently. Later, calendaring of the current collector was carried out for adjusting the thickness of the positive mixture layer such that the entire thickness would be 150 μm . The obtained product was then cut into 43 mm in width, and thus a positive electrode 520 mm in length and 43 mm in width was produced. Further, a tab was welded to an exposed portion of the aluminum foil of this positive electrode so as to form a lead portion.

[0104]

<Production of Separator>

100 g of an emulsion of SBR (solid content ratio: 40 mass %), which is an organic binder, and 4000 g of water were placed in a container and stirred at room temperature until they were dispersed homogeneously. To this dispersion, 4000 g of boehmite powders (plate-like, average particle diameter: 1 μm , aspect ratio: 10), which are heat-resistant fine particles, were added in 4 batches and stirred at 2800 rpm for 5 hours with a disperser to prepare a uniform slurry. The slurry was coated onto a polyethylene porous film (porous layer (I): thickness: 16 μm , porosity: 40%, average pore diameter: 0.02 μm , melting point: 135°C) with a microgravure coater and dried to form a heat-resistant porous layer (porous layer (II)), whereby a separator having a thickness of 22 μm was obtained. A volume ratio of the heat-resistant fine particles in the heat-resistant porous layer of this separator was 91 vol. %, and the porosity of the heat-resistant porous layer was 48%.

[0105]

<Assembly of Battery>

The positive electrode, the negative electrode, and the separator obtained as described above were overlapped while interposing the resin porous film (porous layer (I)) to make it face the negative electrode side, and wound in a spiral shape to produce a wound electrode group. The obtained wound electrode group was crushed into a flat shape, placed in an aluminum outer can having a thickness of 6 mm, a height of 50 mm, and a width of 34 mm. After injection of an electrolyte (which was prepared by dissolving LiPF_6 to reach a concentration of 1.2 mol/L in a mixed solvent of ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate at a volume ratio of 1:2) into the aluminum outer can, the aluminum outer can was sealed to produce a non-aqueous secondary battery. The battery is provided with a cleavage vent at the top of the can to release pressure when the internal pressure rises.

[0106]

(Example 2)

A non-aqueous secondary battery was produced in the same manner as in Example 1, except that the filler

used in the production of the separator in Example 1 was changed to boehmite (average particle diameter: 0.6 μm) having a secondary particle shape which is formed by aggregated primary particles.

[0107]

(Example 3)

A non-aqueous secondary battery was produced in the same manner as in Example 1, except that the filler used in the production of the separator in Example 1 was changed to granular alumina (average particle diameter: 0.4 μm).

[0108]

(Example 4)

A non-aqueous secondary battery was produced in the same manner as in Example 1, except that the porous film (I) used in the production of the separator in Example 1 was changed to a microporous film having a three-layer structure of PE / PP / PE (thickness: 16 μm , porosity: 43%, average pore diameter: 0.08 μm , melting point of PE: 135°C).

[0109]

(Example 5)

A coating material for forming the porous layer (II) produced in Example 1 was coated on the surface of the positive electrode produced in Example 1 with a microgravure coater, and the porous layer (II) was integrated on both sides of the positive electrode. A thickness of the porous layer (II) was 5 μm . A non-aqueous secondary battery was produced in the same manner as in Example 1, except that the same PE microporous film as used in Example 1 is used as a porous layer (I), and the porous layer (I) and the porous layer (II) are overlapped without being integrated, and used as a separator.

[0110]

(Example 6)

A porous layer (II) was produced by using a PET nonwoven fabric (thickness: 12 μm , basis weight: 8 g/m²) as a base material, making the PET nonwoven fabric pass through the coating material for forming the porous layer (II) produced in Example 1, and pulling out and drying. A non-aqueous secondary battery was produced in the same manner as in Example 1 except that the same PE microporous film as used in Example 1 is used as a porous layer (I), and the porous layer (I) and the porous layer (II) are overlapped without being integrated, and used as a separator.

[0111]

(Example 7)

In Example 6, a separator was produced in which a porous layer (I) and a porous layer (II) are integrated by passing a PET nonwoven fabric through a coating material for forming the porous layer (II), pulling out, and overlapping the porous layer (I), and drying. A non-aqueous secondary battery was produced in the same manner as in Example 1 except that this separator was used.

[0112]

(Example 8)

A non-aqueous secondary battery was produced in the same manner as in Example 1 except that lithium manganate powders was used instead of the lithium cobaltate powders in the positive electrode in Example 1.

[0113]

(Example 9)

A non-aqueous secondary battery was produced in the same manner as in Example 1 except that lithium nickel oxide powders was used instead of the lithium cobaltate powders in the positive electrode in Example 1.

[0114]

(Comparative Example 1)

A non-aqueous secondary battery was produced in the same manner as in Example 1 except that a PE microporous film (thickness: 22 μm , porosity: 49%, average pore diameter: 0.09 μm , melting point: 135°C) was used as a separator.

[0115]

(Comparative Example 2)

A porous layer (II) was produced by using a PET nonwoven fabric (thickness: 15 μm , basis weight: 12 g/m²) as a base material, making the PET nonwoven fabric pass through the coating material for forming the porous layer (II) produced in Example 1, pulling out and drying. A non-aqueous secondary battery was produced in the same manner as in Example 1 except that only this porous film (II) was used as a separator.

[0116]

(Comparative Example 3)

A lithium battery was produced in the same manner as in Example 1 except that the separator produced in Example 1 was used as a separator, and a porous layer (I) was disposed on the positive electrode side and wound.

[0117]

(Comparative Example 4)

A non-aqueous secondary battery was produced in the same manner as in Example 1 except that only 100 parts by weight of lithium cobaltate powders (number average particle diameter: 17 μm) were used as a positive electrode active material.

[0118]

The separators of the non-aqueous secondary batteries in Examples 1-7 and Comparative Examples 1-3 were left in a thermostatic chamber at 150°C for 3 hours to measure respective shrinkage rates. each of the shrinkage rates were measured as follows.

[0119]

Separator test pieces cut into 4 cm $\times$ 4 cm were sandwiched between two glass plates each having a thickness of 5 mm fixed with a clip, and left in a thermostatic chamber at 150°C for 3 hours and then taken out. Then, a length of each test piece was measured, and a reduction rate of the length was defined as a shrinkage ratio as compared with a length before the test. For the separator in Example 5, a measurement is performed using a separator test piece in which a positive electrode and a porous layer (II) were integrated, and the obtained reduction rate was defined as a thermal shrinkage rate of the separator. Further, for the separator in Example 6, a thermal shrinkage rate of the porous layer (II) having less thermal shrinkage was defined as a thermal shrinkage rate of the separator. The measurement results are shown in Table 1.

[0120]

[Table 1]

	Thermal shrinkage rate
Example 1	1%
Example 2	1%
Example 3	1%
Example 4	0%
Example 5	0%
Example 6	0%
Example 7	0%
Comparative Example 1	6%
Comparative Example 2	0%
Comparative Example 3	1%

[0121]

As shown in Table 1, the thermal shrinkage rates of the separators of the non-aqueous secondary batteries in Examples 1-7 at 150°C were 1% or less.

[0122]

Further, regarding the non-aqueous secondary batteries in Examples 1-7 and Comparative Examples 1-3, charging was carried out on the condition below, the charging capacities and the discharging capacities were measured respectively, and the rates of the discharging capacities to the charging capacities were evaluated as the charging efficiencies. For the charging, constant current-constant voltage charging was employed. Namely, a constant current charging was conducted with a current value of 0.2 C until the battery voltage reached 4.2 V, and subsequently a constant voltage charging was conducted with a voltage value of 4.2 V. The total charging time by the time of finishing the charging was 15 hours. The charged batteries were discharged at a discharging current of 0.2 C by the time that the battery voltages became 3.0 V. As a result, the batteries in Examples 1-7 had charging efficiencies of substantially 100% similarly to the batteries in Comparative Examples 1-3, and formation of lithium dendrites at the time of charging was prevented. Thus, it was confirmed that the batteries operated favorably.

[0123]

Furthermore, regarding the non-aqueous secondary batteries in Examples 1-7 and Comparative Examples 1-3, the following evaluations were carried out. First, the shutdown temperatures of the separators used in the respective batteries were calculated by the following method. The discharged batteries were introduced into a thermostatic chamber and heated by raising the temperature from 30°C to 150°C at 5°C per minute, whereby the internal impedance of the batteries was measured according to the temperature. The shutdown temperature was determined as a temperature at which the impedance was raised to be 5 times or more of the value at 30°C.

[0124]

Then constant current-constant voltage charging was employed. Namely, a constant current charging was

conducted with a current value of 0.2 C until the battery voltage reached 4.25 V, and subsequently a constant voltage charging was conducted with a voltage value of 4.25 V. The total charging time by the time of finishing the charging was 15 hours. The battery charged under the above condition was heated by raising the temperature from 30°C to 150°C at 5°C per minute, then stood still at 150°C for 3 hours for a high temperature storage test, and the surface temperature and the battery voltage of the battery were measured. Furthermore, an external short circuit test was conducted in which the positive and negative electrodes were short circuited via a 100 mΩ resistor of the battery, and the maximum temperature of the battery surface was measured. The results of these evaluations are shown in Table 2.

[0125]

[Table 2]

	Shutdown temperature (°C)	High temperature storage test (maintained at 150°C for 3 hours)	Maximum temperature (°C) of external short circuit test
Example 1	131	Normal	120
Example 2	131	Normal	120
Example 3	131	Normal	120
Example 4	127	Normal	120
Example 5	131	Normal	120
Example 6	131	Normal	120
Example 7	131	Normal	120
Comparative Example 1	135	Surface temperature rises after 50 minutes	120
Comparative Example 2	None	Normal	>200
Comparative Example 3	131	Surface temperature rises after 90 minutes	120

[0126]

As shown in Table 2, regarding the batteries in Examples 1-7, it is obvious that a shutdown occurs in a temperature range suitable for securing the safety of the battery at a high temperature. Moreover, after the temperature was maintained at 150°C for 3 hours, an abnormality such as an increase of the surface temperature of the battery was not observed for the batteries in Examples 1-7.

[0127]

In contrast, regarding the battery in Comparative Example 1, the surface temperature rose after 50 minutes when the temperature was maintained at 150°C. In addition, regarding the battery in Comparative Example 2, no abnormality occurs when the temperature was maintained at 150°C, but in the external short circuit test, it was confirmed that the surface temperature of the battery rose abnormally. This is considered that because the shutdown characteristics were not applied to the separator. Furthermore, regarding the battery in Comparative Example 3, it was confirmed that the surface temperature of the battery rose after 90 minutes when the temperature was maintained at 150°C. The detailed observation of the state of the battery when the temperature rose illustrated that at about 75 minutes, the cleavage vent opens and the internal pressure released, and thus the surface temperature of the battery dropped, but then the battery temperature rose again. The reason for this is considered as follows: the porous layer (I) faces the positive electrode side, and thus the effect of covering the surface of the negative electrode after the cleavage vent operation is weak, and the battery temperature rise is caused by the reaction of Li adsorbed in graphite on the negative electrode surface and air.

[0128]

Further, regarding the batteries in Example 1, Example 8, Example 9, Comparative Example 1, and Comparative Example 4, the capacities were measured on the condition below, and the safety was confirmed at a

temperature exceeding 150°C. The constant current-constant voltage charging was employed. Namely, a constant current charging was conducted with a current value of 1 C until the battery voltage reached 4.2 V, and subsequently a constant voltage charging was conducted with a voltage value of 4.2 V. The total charging time by the time of finishing the charging was 3 hours. The charged batteries were discharged at a discharging current of 1 C by the time that the battery voltages became 2.5 V, and the discharge capacities were measured.

[0129]

Furthermore, after charging under the above condition, the temperature rose from 30°C to 170°C at 5°C per minute, and then left at 170°C for 3 hours to measure the surface temperature of the battery. At this time, the safety was evaluated using ○ for representing a maximum reachable temperature of 180°C or lower, △ for representing a maximum reachable temperature in a range of 180 to 210°C, and × for representing a maximum reachable temperature of 210°C or higher. These results are shown in Table 3.

[0130]

[Table 3]

	Discharge capacity (mAh)	Safety Evaluation
Example 1	1165	○
Example 8	1140	○
Example 9	1205	○
Comparative Example 1	1160	△
Comparative Example 4	1150	×

[0131]

As shown in Table 3, in the present invention, the positive electrode uses the lithium-containing composite oxide represented by the general composition formula $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+b)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-b)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ (where M represents at least one element selected from the group consisting of Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr, and $-0.1 \leq x \leq 0.1$, $-0.05 \leq a \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.4$, $-0.1 \leq b \leq 0.6$, and $1 - x - y - b > 0$), and thus it was possible to secure a capacity equal to or higher than that of the battery in Comparative Example 4 using lithium cobaltate, which is a general high-capacity active material. In particular, in Example 9 using the composite particles of the lithium-containing composite oxide and lithium nickel oxide, the capacity could be increased by 5%.

[0132]

Further, in Examples 1, 8, and 9 in which the separator and the positive electrode of the present invention were combined, abnormal heat generation of the battery was not observed. In contrast, in Comparative Example 1 using a general PE porous film, the protective function of the separator was not complete, and heat generation was observed. However, by using the same positive electrode as in Example 1, the positive electrode was thermally stable, and thus a large exothermic reaction did not occur. In Comparative Example 4, the same separator as in Example 1 maintained the shutdown and the electrode protection functions, but the thermal stability of the positive electrode was inferior. Therefore, the function of the separator could not be utilized, and the battery temperature rose up to 210°C or higher due to abnormal heat generation.

[0133]

By combining the positive electrode and the separator, the safety of the present invention can be ensured without sacrificing the capacity of the battery even when the temperature of the battery reaches a high temperature exceeding 150°C.

[Abstract]

[Problem to be Solved] Provided is a non-aqueous secondary battery, which is excellent in safety when a battery temperature rises abnormally due to a short circuit, overcharge, or the like, and has a high capacity.

[Solution to Problem] The non-aqueous secondary battery includes a positive electrode, a negative electrode, a non-aqueous electrolyte, and a separator. A positive electrode active material uses a lithium-containing composite oxide represented by a general composition formula $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+b)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-b)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ (where M represents at least one element selected from the group consisting of Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr, and $-0.1 \leq x \leq 0.1$, $-0.05 \leq a \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.4$, $-0.1 \leq b \leq 0.6$, and $1 - x - y - b > 0$). The separator is used, which includes a porous layer containing a thermoplastic resin having a melting point of 100°C to 140°C as a main ingredient and a porous layer containing a filler having a heat-resistant temperature of 150°C or higher as a main ingredient. The porous layer containing the thermoplastic resin as a main ingredient is disposed on the negative electrode side.

[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: 2008-039527
Filing date: 21 February 2008 (21.02.2008)

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)



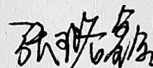
World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

Declaration of Translator

1. I personally prepared the attached translations from Japanese into English of "JP2008039527"(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 been in the patent industry for five years, four 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: 张璐鑫 (Zhang Lu Xin)



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: 2008年 2月21日

出 願 番 号
Application Number: 特願2008-039527

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

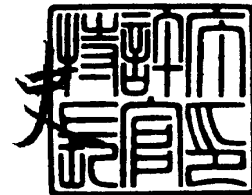
JP2008-039527

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】 2907-462
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 10/00
【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】 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】 枝元 俊之
【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】 100091708
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 稲毛 諭
 【電話番号】 0297-20-5127
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 041911
 【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】 0404941

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

正極、負極、非水電解質およびセパレータを備えた非水二次電池であって、
前記正極は、一般組成式 $Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-y+b)}/2Mn_{(1-x-y-b)}/2MyO_2$ (ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Mg及びZrからなる群より選択された少なくとも1種の元素を含む1種以上の元素を表し、 $-0.1 \leq x \leq 0.1$ 、 $-0.05 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq b \leq 0.6$ および $1-x-y-b > 0$ である) で表されるリチウム含有複合酸化物を含み、

前記セパレータは、融点が $100^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ の熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層と、耐熱温度が 150°C 以上のフィラーを主体として含む多孔質層とを有し、

前記熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層を負極側に配置したことを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】

前記フィラーの少なくとも一部が、板状粒子である請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】

前記フィラーの少なくとも一部が、一次粒子が凝集した二次粒子形状であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項4】

前記フィラーが、アルミナ、シリカおよびベーマイトより選ばれる少なくとも一種である請求項1～3のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項5】

前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィンを含む請求項1～4のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項6】

前記セパレータは、耐熱温度が 150°C 以上の多孔質基体を有している請求項1～5のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項7】

前記セパレータの 150°C における熱収縮率が、5%以下である請求項1～6のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項8】

前記熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層、および、前記フィラーを主体として含む多孔質層の少なくとも一方が、電極と一体化されている請求項1～7のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項9】

前記熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層と、前記フィラーを主体として含む多孔質層は、電池内で重ね合わされてセパレータを構成している請求項1～8のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項10】

前記正極は、前記一般組成式で表されるリチウム含有複合酸化物と、他の活物質とを含む請求項1～9のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項11】

前記他の活物質は、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、スピネル構造のリチウム含有複合酸化物およびオリビン構造のリチウム含有複合化合物より選ばれる少なくとも1種である請求項10に記載の非水二次電池。

【請求項12】

前記一般組成式で表されるリチウム含有複合酸化物と、前記他の活物質とは、一体化され複合粒子を構成している請求項10または11に記載の非水二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、高容量で、高温環境下においても安全性の高い非水二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

非水二次電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノート型パーソナルコンピューターなどの携帯機器の電源として広く用いられている。携帯機器の高性能化に伴って電池の高容量化が更に進む傾向にあり、安全性の確保が重要となっている。

【0003】

現行の非水二次電池では、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20～30 μ m程度のポリオレフィン系の多孔性フィルムが使用されている。また、セパレータの素材としては、電池の熱暴走温度以下でセパレータの構成樹脂を溶融させて空孔を閉塞させ、これにより電池の内部抵抗を上昇させて、短絡の際などに電池の安全性を向上させる所謂シャットダウン効果を確保するため、融点の低いポリエチレン（PE）が適用されることがある。

【0004】

ところで、こうしたセパレータとしては、例えば、多孔化と強度向上のために一軸延伸あるいは二軸延伸したフィルムが用いられている。このようなセパレータは、単独で存在する膜として供給されるため、作業性などの点で一定の強度が要求され、これを上記延伸によって確保している。しかし、このような延伸フィルムでは結晶化度が増大しており、シャットダウン温度も、電池の熱暴走温度に近い温度にまで高まっているため、電池の安全性確保のためのマージンが十分とはいえない。

【0005】

また、上記延伸によってフィルムにはひずみが生じており、これが高温に曝されると、残留応力によって収縮が起こるという問題がある。収縮温度は、融点、すなわちシャットダウン温度と非常に近いところに存在する。このため、ポリオレフィン系の多孔性フィルムセパレータを使用するときには、充電異常時などに電池の温度がシャットダウン温度に達すると、電流を直ちに減少させて電池の温度上昇を防止しなければならない。空孔が十分に閉塞せず電流を直ちに減少できなかった場合には、電池の温度は容易にセパレータの収縮温度にまで上昇するため、内部短絡による発火の危険性があるからである。

【0006】

このような熱収縮による短絡を防ぐために、耐熱性の樹脂を用いた微多孔膜や不織布をセパレータとして用いる方法が提案されている。例えば特許文献1には、全芳香族ポリアミドの微多孔膜を用いたセパレータが、特許文献2にはポリイミド多孔膜を用いたセパレータが開示されている。また、特許文献3にはポリアミド不織布を用いたセパレータ、特許文献4にはアラミド繊維を用いた不織布を基材としたセパレータ、特許文献5にはポリプロピレン（PP）不織布を用いたセパレータ、特許文献6にはポリエステル不織布を用いたセパレータに関する技術が開示されている。

【0007】

上記のような耐熱性の樹脂や耐熱性の繊維を用いたセパレータは、高温での寸法安定性に優れ、薄型化が可能であるが、高温時に孔が閉塞する所謂シャットダウン特性を持たないために、外部短絡や内部短絡といった電池の温度が急激に上昇する異常時の安全性を十分に確保することができない。

【0008】

このような問題を解決する技術として、特許文献7や特許文献8には、不織布を基材とし、これに熱溶融性のポリオレフィンを含む構成のセパレータに関する技術が示されている。こういった構成のセパレータでは、確かに高温時に熱収縮することなく、また

ポリオレフィンの融点以上の温度になるとポリオレフィンが溶融してシャットダウン特性を示す。しかしながら、本発明者らが検討した結果では、上記のような構成のセパレータではポリオレフィンが柔軟であるために、例えばリチウム電池の正極に通常用いられているような無機酸化物粒子を活物質とする正極を併用して電池とすると、無機酸化物が非常に硬いために、正極と負極とをセパレータを介して押し付けた場合に正極の無機酸化物の突起がセパレータを突き抜けて負極と接して短絡する可能性があり、電池の信頼性を確保するという点では問題がある。

【0009】

また、特許文献9には、耐熱性樹脂で構成された耐熱多孔質層とシャットダウン層からなるセパレータを用いる非水二次電池が示されている。しかしながら、耐熱多孔質層の経時的な変質を抑制するために、耐熱多孔質層が負極側に配置されており、昇温時の安全性に関しては、必ずしも十分な結果が得られないおそれがあった。

【0010】

【特許文献1】特開平5-335005号公報

【特許文献2】特開2000-306568号公報

【特許文献3】特開平9-259856号公報

【特許文献4】特開平11-40130号公報

【特許文献5】特開2001-291503号公報

【特許文献6】特開2003-123728号公報

【特許文献7】特開昭60-136161号公報

【特許文献8】特開平5-74436号公報

【特許文献9】特開2001-266949号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温での安全性に優れた非水二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成し得た本発明の非水二次電池は、正極、負極、非水電解質およびセパレータを備えた非水二次電池であって、前記正極は、一般組成式 $Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-y-b)/2}Mn_{(1-x-y-b)/2}MyO_2$ (ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Mg及びZrからなる群より選択された少なくとも1種の元素を含む1種以上の元素を表し、 $-0.1 \leq x \leq 0.1$ 、 $-0.05 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq b \leq 0.6$ および $1-x-y-b > 0$ である) で表されるリチウム含有複合酸化物を含み、前記セパレータは、融点が $100^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ の熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層と、耐熱温度が 150°C 以上のフィラーを主体として含む多孔質層とを有し、前記熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層を負極側に配置したことを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、短絡や過充電などにより電池の温度が異常に上昇したときの安全性に優れた非水二次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】

【0014】

本発明の非水二次電池は、正極、負極およびセパレータを有する非水二次電池であって、前記セパレータが、熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層（以下、多孔質層（I）とする）と耐熱温度が 150°C 以上のフィラーを主体として含む多孔質層（以下、多孔質層（II）とする）とを有し、前記セパレータの多孔質層（I）を負極側に配置したことを特徴とする。

【0015】

本発明の非水二次電池に用いるセパレータに係る多孔質層(I)は、主にシャットダウン機能を確保するためのものである。本発明の非水二次電池の温度が多孔質層(I)の主体となる成分である熱可塑性樹脂(以下樹脂(A)と称する)の融点以上に達したときには、多孔質層(I)に係る樹脂(A)が溶融してセパレータの空孔を塞ぎ、電気化学反応の進行を抑制するシャットダウンを生じる。

【0016】

また、本発明の非水二次電池に用いられるセパレータに係る多孔質層(II)は、電池の内部温度が上昇した場合でも、正極と負極との直接の接触による短絡を防止する機能を備えたものである。すなわち、電池が高温となった場合には、たとえ多孔質層(I)が収縮しても、多孔質層(II)の主体となる耐熱温度が150℃以上のフィラーによって、正負極の短絡を防止することができる。さらに、後述するように、多孔質層(I)と多孔質層(II)が一体化された構成の場合には、この耐熱性の多孔質層(II)が多孔質層(I)の熱収縮を抑制する効果を発揮する。なお、後記の多孔質基体を除き、本明細書でいう「耐熱温度が150℃以上」とは、少なくとも150℃において軟化などの変形が見られないことを意味している。

【0017】

さらに、本発明では、多孔質層(II)のフィラーの少なくとも一部が板状粒子であることが望ましい。すなわち、多孔質層(II)が板状粒子を含有することにより、多孔質層(II)が多孔質層(I)と一体化された場合に、多孔質膜(I)が収縮しようとする力を、板状粒子同士の衝突によって抑制することが可能となる。また、板状粒子を用いることで、セパレータにおける正極負極間の経路、すなわち所謂曲路率が大きくなる。そのため、充電末期などデンドライトが生成しやすい場合でも、該デンドライトが負極から正極に到達し難くなり、デンドライトによる短絡の問題が生じにくくなり、電池の信頼性を高めることができる。

【0018】

また、多孔質層(II)に含まれるフィラーの少なくとも一部が、一次粒子が凝集した二次粒子形状である場合には、前述した板状粒子を用いた場合と同様に熱収縮抑制や、デンドライトによる短絡を抑制する効果を得ることができる。

【0019】

本明細書でいう多孔質層(I)における「熱可塑性樹脂を主成分とする」とは、多孔質層(I)を構成する微多孔膜中の固形分比率で、熱可塑性樹脂である樹脂(A)が50体積%以上であることを意味している。また、本明細書でいう多孔質層(II)における「耐熱温度が150℃以上のフィラーを主体として含む」とは、層内の固形分比率(ただし、後記の多孔質基体を有する場合においては、多孔質基体を除いた固形分比率)で、耐熱温度が150℃以上のフィラーが50体積%以上であることを意味している。

【0020】

多孔質層(I)に係る樹脂(A)は、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に後で詳述する電解液や、セパレータ製造の際に使用する溶媒(これも後述する)に安定であれば、その材質である熱可塑性樹脂について特に制限は無いが、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のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレートや共重合ポリエステルなどのポリエステル；などで構成された多孔質膜であることが好ましい。なお、本発明のセパレータは、100～140℃において、その孔が閉塞する性質(すなわちシャットダウン機能)を有していることが好ましい。そのため、多孔質層(I)は、融点、すなわち、JIS K 7121の規定に準じて、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定される融解温度が、100～140℃の熱可塑性樹脂を成分とするものがより好ましく、ポリエチレンを主成分とする単層の多孔質膜であるか、ポリエチレンとポリプロピレンとを2～5層積層した積層多孔質膜などの多孔質膜を構成要素とする積層多孔質膜であることが好ましい。ポリエチレンとポリプロピレン等のポリエチレンより融点の高い樹脂を混合、あるいは積層して用いる場合には、樹脂多孔質膜を構成す

る樹脂（Ａ）としてポリエチレンが３０重量％以上であることが望ましく、５０重量％以上であることがより望ましい。

【００２１】

このような樹脂多孔質膜としては、例えば、従来公知の非水電解質電池などで使用されている前記例示の熱可塑性樹脂で構成された多孔質膜、すなわち、溶剤抽出法、乾式または湿式延伸法などにより作製されたイオン透過性の多孔質膜を用いることができる。

【００２２】

また、多孔質層（Ｉ）は、本来の機能、すなわち高温時に熱可塑性樹脂が溶融して孔を閉塞するいわゆるシャットダウン効果を損なわない範囲で、強度等を向上するためにフィラー等を含有した構成とすることができる。フィラーとしては、電解液に対して安定であり、さらに電池の作動電圧範囲において酸化還元されにくい電気化学的に安定なものであれば、有機粒子でも無機粒子でもよいが、分散などの点から微粒子であることが好ましく、安定性などの点から無機微粒子がより好ましく用いられる。

【００２３】

無機粒子の構成材料の具体例としては、例えば、酸化鉄、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 BaTiO_2 、 ZrO_2 などの無機酸化物；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの無機窒化物；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；シリコン、ダイヤモンドなどの共有結合性結晶；モンモリロナイトなどの粘土；などが挙げられる。ここで、上記無機酸化物は、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であってもよい。また、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、上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。上記の無機酸化物の中でも、 Al_2O_3 、 SiO_2 およびベーマイトが特に好ましく用いられる。

【００２４】

また、有機微粒子（有機粉末）としては、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレン、架橋ポリジビニルベンゼン、スチレンージビニルベンゼン共重合体架橋物、ポリイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミンーホルムアルデヒド縮合物などの各種架橋高分子微粒子や、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド、ポリアセタール、熱可塑性ポリイミドなどの耐熱性高分子微粒子などが例示できる。また、これらの有機微粒子を構成する有機樹脂（高分子）は、上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（上記の耐熱性高分子の場合）であってもよい。

【００２５】

フィラーの粒径は、平均粒径で、例えば、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上であって、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。なお、本明細書でいう平均粒径は、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、フィラーを溶解しない媒体に、これら微粒子を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。

【００２６】

前記のような樹脂多孔質膜を使用することで、シャットダウン機能を付与することが容易となり、電池の内部温度上昇時における安全性確保を容易に達成することが可能となる。

【００２７】

本発明の電池に用いるセパレータのシャットダウン特性は、例えば、電池の内部抵抗の温度変化により求めることができる。具体的には、電気化学素子を恒温槽中に設置し、温度を室温から毎分 1°C の割合で上昇させ、電気化学素子の内部抵抗が上昇する温度を求めことで測定することが可能である。この場合、 150°C における電気化学素子の内部抵抗は、室温の５倍以上であることが好ましく、１０倍以上であることが更に好ましい。

【0028】

多孔質膜 (I) における樹脂 (A) の含有量は、シャットダウンの効果をより得やすくするために、例えば、下記のようにあることが好ましい。セパレータの全構成成分中における樹脂 (A) の体積は、10 体積%以上であることが好ましく、20 体積%以上であることがより好ましい。また、樹脂 (A) の体積が、セパレータ層 (I) の全構成成分中、50 体積%以上であることが好ましく、70 体積%以上であることがより好ましく、80 体積%以上であることがより好ましい。更に、後記の方法により求められるセパレータ層 (II) の空孔率が10～50%であり、且つ樹脂 (A) 体積が、セパレータ層 (II) の空孔体積の50%以上であることが好ましい。

【0029】

多孔質層 (II) に係るフィラーは、前記多孔質層 (I) に含有可能なフィラーと同様の物を用いることができる。

【0030】

また、フィラーの形態としては、例えば、球状に近い形状を有していてもよく、板状の形状を有していてもよいが、短絡防止の点からは、板状の粒子や、一次粒子が凝集した二次粒子構造の粒子であることが好ましい。耐熱性微粒子が、板状あるいは一次粒子が凝集した二次粒子構造を有する場合には、前記の耐熱多孔質層によるセパレータの骨格としての作用 (セパレータの熱収縮を抑える作用) がより良好となる。板状の粒子は、セパレータの熱収縮を抑える作用が特に良好であることから好適である。前記の板状粒子や二次粒子の代表的なものとしては、板状のアルミナや板状のベーマイト、二次粒子状のアルミナや二次粒子状のベーマイトなどが挙げられる。

【0031】

フィラーの粒径は、平均粒径で、例えば、好ましくは0.01 μm 以上、より好ましくは0.1 μm 以上であって、好ましくは15 μm 以下、より好ましくは5 μm 以下である。なお、本明細書でいう平均粒径は、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、フィラーを溶解しない媒体に、これら微粒子を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。

【0032】

板状粒子の形態としては、アスペクト比が5以上、より好ましくは10以上であって、100以下、より好ましくは50以下であることが望ましい。板状粒子におけるアスペクト比は、例えば、走査型電子顕微鏡 (SEM) により撮影した画像を画像解析することにより求めることができる。

【0033】

多孔質層 (II) における耐熱性微粒子の量は、耐熱多孔質層の構成成分の全体積中、70 体積%以上であり、80 体積%以上であることが好ましく、90 体積%以上であることがより好ましい。耐熱多孔質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、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、耐熱多孔質層には、耐熱性微粒子同士を結着したり耐熱多孔質層と樹脂多孔質膜とを結着したりするために、有機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、耐熱多孔質層における耐熱性微粒子量の好適上限値は、例えば、耐熱多孔質層の構成成分の全体積中、99 体積%である。なお、耐熱多孔質層における耐熱性微粒子の量を70 体積%未満とすると、例えば、耐熱多孔質層中の有機バインダ量を多くする必要が生じるが、その場合には耐熱多孔質層の空孔が有機バインダによって埋められてしまい、セパレータとしての機能を喪失するおそれがあり、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おそれがある。

【0034】

板状粒子を用いる場合、多孔質層 (II) 中での板状粒子の存在形態は、平板面がセパレータの面に対して略平行であることが好ましく、より具体的には、セパレータの表面近傍における板状粒子について、その平板面とセパレータ面との平均角度が30° 以下であることが好ましい [最も好ましくは、当該平均角度が0°、すなわち、セパレータの表面近

傍における板状の平板面が、セパレータの面に対して平行である」。ここでいう「表面近傍」とは、セパレータの表面から全体厚みに対しておよそ10%の範囲を指す。板状粒子の存在形態が上記のような場合には、前述した、多孔質層(II)の熱収縮抑制効果をより強く発揮させることが可能になり、また、電極表面に析出するリチウムデンドライトや電極表面の活物質の突起により内部短絡が生じるのをより効果的に防ぐことができる。

【0035】

多孔質層(II)には、セパレータの形状安定性の確保、多孔質層(II)と多孔質層(I)との一体化などのために有機バインダを含有させることが好ましい。有機バインダとしては、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)、ポリビニルブチラール(PVB)、ポリビニルピロリドン(PVP)、架橋アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが挙げられるが、特に、150℃以上の耐熱温度を有する耐熱性のバインダが好ましく用いられる。有機バインダは、上記例示のものを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0036】

上記例示の有機バインダの中でも、EVA、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バインダが好ましい。このような柔軟性の高い有機バインダの具体例としては、三井デュポンポリケミカル社の「エバフレックスシリーズ(EVA)」、日本ユニカー社のEVA、三井デュポンポリケミカル社の「エバフレックス-EAシリーズ(エチレン-アクリル酸共重合体)」、日本ユニカー社のEEA、ダイキン工業社の「ダイエルラテックスシリーズ(フッ素ゴム)」、JSR社の「TRD-2001(SBR)」、日本ゼオン社の「EM-400B(SBR)」などがある。

【0037】

なお、上記の有機バインダを使用する場合には、後記する多孔質層(II)形成用の組成物の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、セパレータの形状安定性や柔軟性を確保するために、多孔質層(II)において、繊維状物などをフィラーと混在させてもよい。繊維状物としては、耐熱温度が150℃以上であって、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に下記に詳述する電解液や、セパレータ製造の際に使用する溶媒に安定であれば、特に材質に制限はない。なお、本明細書でいう「繊維状物」とは、アスペクト比[長尺方向の長さ/長尺方向に直交する方向の幅(直径)]が4以上のものを意味しており、アスペクト比は10以上であることが好ましい。

【0039】

繊維状物の具体的な構成材料としては、例えば、セルロースおよびその変成体[カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)など]、ポリオレフィン[ポリプロピレン(PP)、プロピレンの共重合体など]、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、ジルコニア、シリカなどの無機酸化物；などを挙げることができ、これらの構成材料を2種以上併用して繊維状物を構成してもよい。また、繊維状物は、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。

【0040】

また、本発明の電池に用いるセパレータは、特に多孔質層(I)と多孔質層(II)を一体化せずに多孔質層(II)を独立膜として用いた場合に取り扱い性を向上するために、多孔質層(II)に多孔質基体を用いることができる。多孔質基体は、上記の繊維状物が織布、不織布(紙を含む)などのシート状物を形成してなる耐熱温度が150℃以上のもので

あり、市販の不織布などを基体として用いることができる。この態様のセパレータでは、多孔質基体の空隙内にフィラーを含有させることが好ましいが、多孔質基体とフィラーを結着させるために、上記の有機バインダを用いることもできる。

【0041】

なお、多孔質基体の「耐熱性」は、軟化などによる実質的な寸法変化が生じないことを意味し、対象物の長さの変化、すなわち、多孔質基体においては、室温での長さに対する収縮の割合（収縮率）が5%以下を維持することのできる上限温度（耐熱温度）がシャットダウン温度よりも十分に高いか否かで耐熱性を評価する。シャットダウン後の電気化学素子の安全性を高めるために、多孔質基体は、シャットダウン温度よりも20℃以上高い耐熱温度を有することが望ましく、より具体的には、多孔質基体の耐熱温度は、150℃以上であることが好ましく、180℃以上であることがより好ましい。

【0042】

なお、多孔質基体を用いてセパレータ層（II）を構成する場合には、フィラーの全部または一部が、多孔質基体の空隙内に存在する形態とすることが好ましい。このような形態とすることで、フィラーの作用をより有効に発揮させることができる。

【0043】

繊維状物（多孔質基体を構成する繊維状物、その他の繊維状物を含む）の直径は、セパレータ層（II）の厚み以下であればよいが、例えば、0.01～5μmであることが好ましい。径が大きすぎると、繊維状物同士の絡み合いが不足するため、例えばシート状物を形成して多孔質基体を構成する場合に、その強度が小さくなって取り扱いが困難となることがある。また、径が小さすぎると、セパレータの空隙が小さくなりすぎて、イオン透過性が低下する傾向にあり、電気化学素子の負荷特性を低下させてしまうことがある。

【0044】

本発明における多孔質層（II）における繊維状物の含有量は、全構成成分中、例えば、10体積%以上、より好ましくは20体積%以上であって、90体積%以下、より好ましくは80体積%以下であることが望ましい。多孔質層（II）中での繊維状物の存在状態は、例えば、長軸（長尺方向の軸）の、セパレータ面に対する角度が平均で30°以下であることが好ましく、20°以下であることがより好ましい。

【0045】

本発明の非水二次電池における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、6μm以上であることが好ましく、10μm以上であることがより好ましい。他方、セパレータの厚みが大きすぎると、電池としたとき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、50μm以下であることが好ましく、30μm以下であることがより好ましい。

【0046】

また、セパレータを構成する多孔質層（I）の厚みをA（μm）、多孔質層（II）の厚みをB（μm）としたとき、AとBとの比率A/Bは、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く、4以下であることがさらに好ましい。また、1/8以上であることが好ましく、1/5以上であることがより好ましい。本発明のセパレータでは、前記のように、樹脂多孔質膜の厚み比率を大きくし耐熱多孔質層を薄くしても、セパレータ全体の熱収縮を抑制することが可能であり、良好なシャットダウン機能を確保しつつ、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、多孔質層（I）を構成する樹脂多孔質膜が複数存在する場合には、厚みAはその総厚みであり、多孔質層（II）を構成する耐熱多孔質層が複数存在する場合には、厚みBはその総厚みである。

【0047】

なお、具体的な値で表現すると、多孔質層（I）の厚み（樹脂多孔質膜が複数存在する場合には、その総厚み）は、5μm以上であることが好ましく、また、30μm以下であることが好ましい。そして、多孔質層（II）の厚み（多孔質層（II）が複数存在する場合には、その総厚み）は、1μm以上であることが好ましく、2μm以上であることがより

好ましく、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、また、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。樹脂多孔質膜が薄すぎると、シャットダウン機能が弱くなるおそれがあり、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、熱収縮しようとする力が大きくなり、多孔質層(I)と多孔質層(II)が一体化した構成では、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。また、耐熱多孔質層が薄すぎると、セパレータ全体の熱収縮を抑制する効果が小さくなるおそれがあり、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。

【0048】

セパレータ全体の空孔率としては、電解液の保液量を確保してイオン透過性を良好にするために、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、セパレータの空孔率は、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(1)式を用いて各成分*i*についての総和を求めることにより計算できる。

【0049】

$$P = 100 - (\sum a_i / \rho_i) \times (m/t) \quad (1)$$

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。

【0050】

また、前記(1)式において、 m を多孔質層(I)の単位面積あたりの質量(g/cm^2)とし、 t を多孔質層(I)の厚み(cm)とすることで、前記(1)式を用いて多孔質層(I)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多孔質層(I)の空孔率は、30~70%であることが好ましい。

【0051】

更に、前記(1)式において、 m を多孔質層(II)の単位面積あたりの質量(g/cm^2)とし、 t を多孔質層(II)の厚み(cm)とすることで、前記(1)式を用いて多孔質層(II)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多孔質層(II)の空孔率は、20~60%であることが好ましい。

【0052】

また、本発明のリチウム電池に用いるセパレータは、前述した方法で測定されるガーレー値が、10~300sec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1mmのニードルを用いた突き刺し強度で50g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。前記の構成を採用することにより、前記の透気度や突き刺し強度を有するセパレータとすることができる。

【0053】

セパレータの平均孔径は、好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上であって、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。また、多孔質層(I)の平均孔径は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ~ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、多孔質層(II)の平均孔径は、 0.05 ~ $1\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0054】

本発明の非水二次電池に用いるセパレータは、 150°C での熱収縮率を5%以下とすることが好ましい。このような構成とすることで、非水二次電池内部が 150°C 程度になっても、セパレータの収縮が殆ど生じないため、正負極の接触による短絡を防止することができ、高温での電気化学素子の安全性を高めることができる。ここでいう熱収縮率は、多孔質層(I)と多孔質層(II)が一体化している場合は、その一体化したセパレータ全体

の収縮率を指し、多孔質層 (I) と多孔質層 (II) が独立している場合には、それぞれの収縮率の小さい方の値を指す。また、後述するように、多孔質層 (I) および、または、多孔質層 (II) は、電極と一体化する構成とすることもできるが、その場合は、電極と一体化した状態で測定した熱収縮率を指す。なお、本発明における「150℃の熱収縮率」とは、セパレータまたは多孔質層 (I) および多孔質層 (II) (電極と一体化した場合に電極と一体化した状態で) を恒温槽に入れ、温度を150℃まで上昇させて3時間放置した後に取り出して、恒温槽に入れる前のセパレータまたは多孔質層 (I) および多孔質層 (II) の寸法と比較することで求められる寸法の減少割合を百分率で表したものである。

【0055】

本発明のリチウム電池に用いるセパレータの製造方法としては、例えば、下記の (a) または (b) の方法を採用できる。製造方法 (a) は、多孔質基体に、フィラーを含有する多孔質層 (II) 形成用組成物 (スラリーなどの液状組成物など) を塗布した後、所定の温度で乾燥し、多孔質層 (II) を形成し、これを、前述したような方法で作製された多孔質層 (I) と重ね合わせて1つのセパレータとする方法である。この場合、多孔質層 (I) と多孔質層 (II) とは一体化されていてもよいし、それぞれ独立した構成であって、リチウム電池の組み立てにより、電池内で重ね合わされた状態で一体のセパレータとして機能するものであってもよい。

【0056】

多孔質層 (I) と多孔質層 (II) を一体化するには、例えば、多孔質層 (I) と多孔質層 (II) とを重ね合わせ、ロールプレスなどにより両者を貼り合わせる方法などが挙げられる。

【0057】

上記の場合の多孔質基体としては、具体的には、上記例示の各材料を構成成分に含む繊維状物の少なくとも1種で構成される織布や、これら繊維状物同士が絡み合った構造を有する不織布などの多孔質シートなどが挙げられる。より具体的には、紙、PP不織布、ポリエステル不織布 (PET不織布、PEN不織布、PBT不織布など)、PAN不織布などの不織布が例示できる。

【0058】

多孔質層 (II) 形成用組成物は、フィラー (板状粒子とすることもできる) の他、必要に応じて有機バインダなどを含有し、これらを溶媒 (分散媒を含む。以下同じ。) に分散させたものである。なお、有機バインダについては溶媒に溶解させることもできる。多孔質層 (II) 形成用組成物に用いられる溶媒は、フィラーなどを均一に分散でき、また、有機バインダを均一に溶解または分散できるものであればよいが、例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素、テトラヒドロフランなどのフラン類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類など、一般に有機溶媒が好適に用いられる。なお、これらの溶媒に、界面張力を制御する目的で、アルコール (エチレングリコール、プロピレングリコールなど)、または、モノメチルアセテートなどの各種プロピレンオキシド系グリコールエーテルなどを適宜添加してもよい。また、有機バインダが水溶性である場合、エマルジョンとして使用する場合などでは、水を溶媒としてもよく、この際にもアルコール類 (メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど) を適宜加えて界面張力を制御することもできる。

【0059】

セパレータ層 (II) 形成用組成物は、フィラー、および有機バインダを含む固形分含量を、例えば10~80質量%とすることが好ましい。

【0060】

上記多孔質基体の空孔の開口径が比較的大きい場合、例えば、5 μ m以上の場合には、これが電気化学素子の短絡の要因となりやすい。よって、この場合には、フィラーなどの全部または一部が、多孔質基体の空隙内に存在する構造とすることが好ましい。多孔質基体の空隙内にフィラーなどを存在させるには、例えば、これらを含有する多孔質層 (II)

形成用組成物を多孔質基体に塗布した後に一定のギャップを通し、余分の組成物を除去した後、乾燥するなどの工程を用いればよい。

【0061】

なお、セパレータに含有させる板状粒子の配向性を高めてその機能をより有効に作用させるためには、板状粒子を含有する多孔質層（II）形成用組成物を多孔質基体に塗布し含浸させた後、上記組成物にシエアや磁場をかけるといった方法を用いればよい。例えば、上記のように、板状粒子を含有する多孔質層（II）形成用組成物を多孔質基体に塗布した後、一定のギャップを通すことで、上記組成物にシエアをかけることができる。

【0062】

また、フィラーなど、それぞれの構成物の持つ作用をより有効に発揮させるために、上記構成物を偏在させて、セパレータの膜面と平行または略平行に、上記構成物が層状に集まった形態としてもよい。

【0063】

本発明のセパレータの製造方法（b）は、多孔質層（II）形成用組成物に、更に必要に応じて繊維状物を含有させ、これをフィルムや金属箔などの基板上に塗布し、所定の温度で乾燥した後に、該基板から剥離する方法である。（b）の方法でも、（a）の方法と同様に、樹脂（A）を主成分とする微多孔膜からなる多孔質層（I）とフィラーを主体として含む多孔質層（II）とは、それぞれ独立した構成としてもよいし、一体化された構成としてもよい。多孔質層（I）と多孔質層（II）を一体化するには、別途形成した多孔質層（II）と多孔質層（I）とをロールプレスなどにより貼り合わせる方法の他、基板の代わりに多孔質層（I）の表面に多孔質層（II）形成用組成物を塗布し、乾燥して、多孔質層（I）の表面に直接多孔質層（II）を形成する方法を採用することもできる。

【0064】

また、（b）の方法によって、リチウム電池を構成する正極の表面に、多孔質層（II）を形成して、セパレータと電極を一体化した構造としてもよい。

【0065】

また、（a）、（b）いずれの製造方法を採用する場合においても、多孔質層（I）を正極および負極の少なくとも一方の電極と一体化してもよい。多孔質層（I）を電極と一体化するには、例えば、多孔質層（I）となる微多孔膜と電極とを重ねてロールプレスする方法などが採用できる。更に、製造方法（b）により、正極の表面に多孔質層（II）を形成し、負極の表面に多孔質層（I）となる微多孔膜を貼り付けて一体化してもよいし、製造方法（a）または（b）により作製した多孔質層（I）と多孔質層（II）とを一体化したセパレータを、正極および負極のいずれか一方の表面に貼り付けて、一体化してもよい。多孔質層（I）と多孔質層（II）とが一体化したセパレータを電極の表面に貼り付けて一体化するには、例えば、セパレータと電極とを重ねてロールプレスする方法などが採用できる。

【0066】

なお、樹脂（A）を主成分とする微多孔膜からなる多孔質層（I）と、フィラーを主体として含む多孔質層（II）とは、それぞれ1層ずつである必要はなく、複数の層がセパレータ中にあってもよい。例えば、多孔質層（II）の両面に多孔質層（I）を配置した構成としてもよい。ただし、層数を増やすことでセパレータの厚みを増やして、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、セパレータ層の層数は5層以下であることが好ましい。また、上記の通り、多孔質層（I）とセパレータ層（II）とは、一体化して独立膜としてセパレータを構成する以外に、それぞれ独立した構成要素とし、電気化学素子が組み立てられた段階で、電気化学素子内で重ね合わされた状態となり、正極と負極の間に介在するセパレータとして機能するようにすることもできる。更に、多孔質層（I）と多孔質層（II）とは接している必要はなく、それらの間に別の層、例えば、多孔質基体を構成する繊維状物の層などが介在していてもよい。

【0067】

但し、本発明のリチウム電池においては、多孔質層 (I) を負極に面した配置とする構成とする必要がある。

【0068】

本発明の非水二次電池は、短絡や過充電などにより電池の温度が異常に上昇したときでも、セパレータの熱収縮がほとんどないために、正極と負極が直接短絡することなくそれ以上の発熱を防止することができる。また、温度上昇により内圧が上昇し、開裂バント等の内圧を逃がす機構が作動した場合、内部の非水電解液が揮発して、電極が直接空気に晒される状態が発生する場合がある。このような状態において、充電状態の負極と空気（酸素や水分）が接触すると、負極に吸蔵されたリチウムや、負極表面上に析出したリチウムと空気が反応して発熱し、さらに電池の温度が上昇する場合もある。しかし、本発明の電池では、多孔質層 (I) が負極側に配置されているために、多孔質層 (I) の主成分である樹脂 (A) が溶融した場合に負極表面を覆いやすく、負極と空気の反応を抑制して電池をより安全に保つことができる。

【0069】

また、多孔質層 (II) に用いるフィラーとして、無機酸化物等の耐酸化性に優れた材料を用いた場合、多孔質層 (II) を正極側に向けることによって、正極によるセパレータの酸化を抑制することが可能となり、高温時の保存特性、サイクル特性に優れた電池とすることができるため、多孔質層 (II) を正極側に配置することがより望ましい。

【0070】

本発明では、電池の高温での安全性をより優れたものとするために、正極には、一般組成式 $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+b)}/2\text{Mn}_{(1-x-y-b)}/2\text{MyO}_2$ （ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Mg及びZrからなる群より選択された少なくとも1種の元素を含む1種以上の元素を表し、 $-0.1 \leq x \leq 0.1$ 、 $-0.05 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq b \leq 0.6$ および $1-x-y-b > 0$ である）で表されるリチウム含有複合酸化物を含有させることが望ましい。上記リチウム含有複合酸化物は、 LiCoO_2 や LiNiO_2 に比べて熱的安定性が高く、短絡や過充電などにより電池の温度が異常に上昇したときでも、上記活物質を用いた場合よりも安全性を高めることができるだけでなく、高容量の活物質であり、電池の高容量化を実現することもできる。

【0071】

正極は、上記一般組成式で表されるリチウム含有複合酸化物を単独で活物質とすることもできるが、他の活物質を1種以上含んでもよい。他の活物質としては、例えば、 LiCoO_2 などのリチウムコバルト酸化物、 LiMnO_2 などのリチウムマンガン酸化物、 LiNiO_2 などのリチウムニッケル酸化物、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ などに代表される層状構造のリチウム含有複合酸化物や、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ などに代表されるスピネル構造のリチウム含有複合酸化物、 LiFePO_4 などに代表されるオリビン構造のリチウム含有複合化合物、および、これらの複合化合物を基本組成とし各種元素で置換したものなどを用いることができる。

【0072】

一般組成式 $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+b)}/2\text{Mn}_{(1-x-y-b)}/2\text{MyO}_2$ （ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Mg及びZrからなる群より選択された少なくとも1種の元素を含む1種以上の元素を表し、 $-0.1 \leq x \leq 0.1$ 、 $-0.05 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq b \leq 0.6$ および $1-x-y-b > 0$ である）で表されるリチウム含有複合酸化物と他の活物質とを用いる場合、両者を単に混合して用いてもよいが、それぞれの粒子が造粒などにより一体化され複合粒子を形成したものを活物質とすることにより、活物質の充填密度が向上し、活物質相互間の接触を確実にすることができる。これにより、電極の活物質密度が向上するため容量が増加し、活物質相互間の電子伝導性が向上するため負荷特性が向上する。

【0073】

さらに、上記一般組成式 $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+b)}/2\text{Mn}_{(1-x-y-b)}/2\text{MyO}_2$

$-b)/2M_yO_2$ (ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Mg及びZrからなる群より選択された少なくとも1種の元素を含む1種以上の元素を表し、 $-0.1 \leq x \leq 0.1$ 、 $-0.05 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq b \leq 0.6$ および $1-x-y-b > 0$ である)で表されるリチウム含有複合酸化物は、必ずMnを含むものであるが、上記リチウム含有複合酸化物の表面に上記リチウムコバルト酸化物が存在する場合は、上記複合粒子から溶出したMnとCoとが、速やかに複合粒子の表面に析出して被膜を形成し、複合粒子が化学的に安定化する効果が期待できる。これにより、活物質による電解液の分解を抑制し、また、さらなるMnの溶出を防止して、貯蔵性およびサイクル特性に優れた電池を構成することができる。

【0074】

上記複合粒子を形成する場合、一般組成式 $Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-y+b)}/2Mn_{(1-x-y-b)}/2M_yO_2$ (ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Mg及びZrからなる群より選択された少なくとも1種の元素を含む1種以上の元素を表し、 $-0.1 \leq x \leq 0.1$ 、 $-0.05 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq b \leq 0.6$ および $1-x-y-b > 0$ である)で表されるリチウム含有複合酸化物と、他の活物質のいずれかの数平均粒子径が、もう一方の数平均粒子径の $1/2$ 以下となるようにすることにより、小粒子が、大粒子の周囲に分散、定着しやすくなり、均一な混合比の複合粒子を形成することができる。このため、正極内での不均一な反応を低減することができ、その結果、電池のサイクル特性および安全性を向上させることができる。

【0075】

上記大粒子と上記小粒子との混合比は特に限定されないが、粒子の分散性の点から考えると、重量比で、大粒子：小粒子が9：1～3：7が好ましく、さらに充填容量を考慮すると9：1～5：5がより好ましい。

【0076】

また、上記複合粒子のBET比表面積は、 $0.1 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、上記複合粒子の空孔率は、5～15%が好ましい。この範囲内であれば電解液と複合粒子との接触および電解液の複合粒子への浸透が適度となるからである。

【0077】

上記複合粒子の形状は、球状又は略球状であることが好ましい。これにより、電極作製時のプレス工程において、プレスにより活物質粒子を移動させて活物質密度を向上させる際、活物質粒子の移動が無理なく行われ、活物質粒子の再配列がスムーズに実現できる。このため、プレス荷重を軽くすることができ、活物質の支持体兼集電体である金属箔等に対するダメージを軽減でき、生産性を向上させることができる。また逆に、上記複合粒子の形状が球状又は略球状であると、活物質がより強いプレス圧にも耐えることができるため、さらなる高密度化が可能となる。

【0078】

他の活物質として用いるリチウムコバルト酸化物は、例えば、一般組成式 $LiCoO_2$ で表されるコバルト酸リチウム他、Coの一部を、Ti、Cr、Fe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、MgおよびZrからなる群より選択された少なくとも1種の元素で置換した化合物が好ましく用いられる。これらは、その導電率が $1.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上と高く、電極の負荷特性を確実に向上できるからである。また、スピネル構造のリチウム含有複合酸化物は、例えば、一般組成式 $LiMn_2O_4$ で表されるマンガン酸リチウム他、Mnの一部を、Ti、Cr、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、MgおよびZrからなる群より選択された少なくとも1種の元素で置換した化合物が好ましく用いられる。これらは、リチウム引抜き可能量が、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウム等のリチウム含有酸化物の $1/2$ であるため、過充電や他の安全性に優れており、電池の安全性をさらに向上させることができるからである。

【0079】

上記複合粒子の製造方法としては、例えば、一般組成式 $Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-}$

$y+b)/2Mn(1-x-y-b)/2MyO_2$ (ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Mg及びZrからなる群より選択された少なくとも1種の元素を含む1種以上の元素を表し、 $-0.1 \leq x \leq 0.1$ 、 $-0.05 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq b \leq 0.6$ および $1-x-y-b > 0$ である)で表されるリチウム含有複合酸化物の粒子と、他の活物質の粒子とを、一般的な一軸混練機や二軸混練機等の種々の混練機を用いて混合し、粒子同士を擦り合わせてシェアをかける方法が挙げられる。また、上記混練は、生産性を考慮すれば、原料を連続的に供給する連続混練方式が好ましい。

【0080】

上記混練の際には、上記2種類の活物質粒子に、さらに結着剤を加えることが好ましい。これにより、形成される複合粒子の形状を強固に保つことができる。さらに、導電助剤を加えて混練することが好ましい。これにより、活物質粒子間の導電性をさらに向上できる。

【0081】

上記複合粒子の製造時に添加する結着剤としては、電池内で化学的に安定なものであれば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれも使用できる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、または、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体およびそれら共重合体のNaイオン架橋体等が挙げられ、これらを単独又は複数混合物として用いることができる。これらの中でも、電池内での安定性、電池特性等を考慮すると、特にPVDFとPTFEが好ましい。

【0082】

上記結着剤の添加量としては、複合粒子を安定化できれば添加量は少ないほどよく、全活物質100重量部に対して0.03~2重量部が好ましい。

【0083】

上記複合粒子の製造時に添加する導電助剤としては、電池内で化学的に安定なものであれば、無機材料、有機材料のいずれも使用できる。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等のグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック(商品名)、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維、アルミニウム粉等の金属粉末、フッ化炭素、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等からなる導電性ウィスカー、酸化チタン等の導電性金属酸化物、又はポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料等が挙げられ、これらを単独又は複数混合物として用いることができる。これらの中でも、導電性の高い黒鉛と、吸液性に優れたカーボンブラックが好ましい。

【0084】

上記導電助剤の添加量としては、活物質の導電性と吸液性が満足できればよく、全活物質100重量部に対して0.1~2重量部が好ましい。また、使用する導電助剤の形態としては、特に1次粒子に限定するものではなく、2次凝集体や、チェーンストラクチャー等の形態のものも用いることができる。このような集合体の方が、取り扱いが容易であり、生産性が良い。

【0085】

上記のように作製した複合粒子は、そのまま集電体に定着させてもよいが、適宜、複合粒子に結着剤と溶剤を添加して合剤ペーストを調製し、その合剤ペーストを種々の塗工方法によって集電体に塗布して、これを所定の寸法に裁断することにより、電極（正極）としてもよい。正極の合剤の密度は、圧縮成型後において 3.52 g/cm^3 以上に高めることができる。一方、正極の空孔率を考慮すれば、正極の合剤の密度は 3.8 g/cm^3 以下であることが望ましい。

【0086】

上記集電体の材質は、構成された電池において化学的に安定な電子伝導体であれば特に限定されない。例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、炭素、導電性樹脂等の他に、アルミニウム、アルミニウム合金又はステンレス鋼の表面に炭素層又はチタン層を形成した複合材等を用いることができる。これらの中でも、アルミニウム又はアルミニウム合金が特に好ましい。これらは、軽量で電子伝導性が高いからである。上記集電体は、例えば、上記材質からなるフォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体等が使用される。また、集電体の表面に、表面処理を施して凹凸を付けることもできる。集電体の厚さは特に限定されないが、通常 $1\sim500\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0087】

上記合剤ペーストの調製時に添加する結着剤としては、前述の複合粒子の製造時に添加する結着剤と同様のものを使用できる。この結着剤の添加量としては、電極の高密度化のためには、活物質 100 重量部に対して 2 重量部以下であることが好ましい。

【0088】

上記合剤ペーストの調製時に添加する溶剤としては、結着剤を溶解させるのに適当な溶剤を使用することが好ましい。このような溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、トルエン、蒸留水等を単独又は 2 種以上混合して用いることができる。

【0089】

上記塗工方法としては、例えば、ドクターブレードを用いた基材引き上げ方式、ダイコータ、コンマコータ、ナイフコータ等を用いたコータ方式、スクリーン印刷、凸版印刷等の印刷方式を採用することができる。

【0090】

一方、負極としては、従来公知の非水二次電池に用いられている負極であれば特に制限はなく、 Li イオンを吸蔵放出可能な炭素材料、リチウム合金、リチウムと合金可能な金属材料、酸化物などから選ばれる少なくとも 1 種を活物質として用いることができる。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（MCMB）、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 などの元素、その合金、あるいはその酸化物、もしくはリチウム金属やリチウム／アルミニウム合金も負極活物質として用いることができる。また、リチウムチタン酸化物のようなリチウム含有複合酸化物であってもよい。

【0091】

これらの負極活物質に導電助剤（カーボンブラックなどの炭素材料など）やPVDFなどのバインダなどを適宜添加した負極合剤を、集電体を芯材として成形体（負極活物質含有層）に仕上げたもの、あるいは、上記の各種合金やリチウム金属の箔を単独、もしくは集電体上に積層したものなどが負極として用いられる。

【0092】

負極に集電体を用いる場合には、集電体としては、銅製やニッケル製の箔、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、厚みの上限は $30\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、下限は $5\text{ }\mu\text{m}$ であることが望ましい。また、負極

側のリード部は、正極側のリード部と同様にして形成すればよい。

【0093】

電極は、上記の正極と上記の負極とを、本発明のセパレータを介して積層した積層体や、更にこれを巻回した電極巻回体の形態で用いることができる。

【0094】

非水電解液としては、上述したように、リチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液が用いられる。リチウム塩としては、溶媒中で解離して Li^+ イオンを形成し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こしにくいものであれば特に制限は無い。例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 などの無機リチウム塩、 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]などの有機リチウム塩などを
用いることができる。

【0095】

電解液に用いる有機溶媒としては、上記のリチウム塩を溶解し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こさないものであれば特に限定されない。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、プロピオン酸メチルなどの鎖状エステル、 γ -ブチロラクトンなどの環状エステル、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1, 3-ジオキソラン、ジグリム、トリグリム、テトラグリムなどの鎖状エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリルなどのニトリル類、エチレングリコールサルファイトなどの亜硫酸エステル類などが挙げられ、これらは2種以上混合して用いることもできる。なお、より良好な特性の電池とするためには、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒など、高い導電率を得ることができる組み合わせで用いることが望ましい。また、これらの電解液に安全性や充放電サイクル性、高温貯蔵性といった特性を向上させる目的で、ビニレンカーボネート類、1, 3-プロパンサルトン、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキサン、ビフェニル、フルオロベンゼン、 t -ブチルベンゼンなどの添加剤を適宜加えることもできる。

【0096】

このリチウム塩の電解液中の濃度としては、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることが好ましく、 $0.9 \sim 1.25 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

【0097】

なお、上記のような正極活物質含有層を有する正極や、負極活物質含有層を有する負極は、例えば、正極合剤を N -メチル-2-ピロリドン (NMP) などの溶媒に分散させてなる正極活物質含有層形成用組成物 (スラリーなど) や、負極合剤をNMPなどの溶媒に分散させてなる負極活物質層形成用組成物 (スラリーなど) を集電体上に塗布し、乾燥することにより作製される。この場合、例えば、正極活物質含有層形成用組成物を集電体上に塗布し、該組成物が乾燥する前に、多孔質層 (II) 形成用組成物を塗布して作製した正極と多孔質層 (II) との一体化物を用いて、非水二次電池 (電気化学素子) を構成することもできる。

【0098】

本発明の非水二次電池は、従来公知の非水二次電池が用いられている各種用途と同じ用途に適用することができる。

【実施例】

【0099】

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く、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更をすることは、全て本発明の技術的範囲に包含される。

【0100】

また、各実施例で示す多孔質層 (I) および多孔質層 (II) における各成分の体積含有率は、多孔質基体 (不織布) を使用している場合には、この多孔質基体を除く全構成成分中の体積含有率である。更に、各実施例で示す樹脂 (A) の融点 (融解温度) は、J I S K 7121の規定に準じて、DSCを用いて測定した値である。

【0101】

(実施例1)

<負極の作製>

負極活物質である黒鉛：95質量部と、バインダである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た。この負極合剤含有ペーストを、銅箔からなる厚さ10 μ mの集電体の両面に、活物質塗布長が表面500mm、裏面440mm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 μ 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、長さ510mm、幅45mmの負極を作製した。さらにこの負極の銅箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

【0102】

<正極の作製>

一般組成式 $Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-y+b)}\text{}/_2Mn_{(1-x-y-b)}\text{}/_2M_yO_2$ において、 $x=0$ 、 $a=0$ 、 $y=0.2$ 、 $b=0.5$ であり、MをCoとした層状の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物 ($Li_{1.0}Ni_{0.65}Mn_{0.15}Co_{0.2}O_2$) の粉末 (数平均粒子径：17 μ m) 90重量部と、コバルト酸リチウムの粉末 (数平均粒子径：5 μ m) 10重量部とを乾式混合し、これに結着剤であるPVDFを10重量%含むNMP溶液20重量部を添加してさらに混合した。この混合物に、導電助剤として人造黒鉛1重量部及びケッチェンブラック1重量部を添加して二軸混練機を用いて混練し、さらにNMPを加えて粘度調整し、正極合剤ペーストを作製した。

【0103】

このペーストを、集電体となる厚さ15 μ mのアルミニウム箔の両面に、活物質塗布長が表面500mm、裏面425mm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 μ 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、長さ520mm、幅43mmの正極を作製した。さらにこの正極のアルミニウム箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

【0104】

<セパレータの作製>

有機バインダであるSBRのエマルジョン (固形分比率40質量%)：100gと、水：4000gとを容器に入れ、均一に分散するまで室温で攪拌した。この分散液に耐熱性微粒子であるペーマイト粉末 (板状、平均粒径1 μ m、アスペクト比10)：4000gを4回に分けて加え、ディスパーにより2800rpmで5時間攪拌して均一なスラリーを調製した。ポリエチレン製多孔質膜 (多孔質層 (I)：厚み16 μ m、空孔率40%、平均孔径0.02 μ m、融点135℃) 上に、前記のスラリーをマイクログラビアコーターによって塗布し、乾燥して耐熱多孔質層 (多孔質層 (II)) を形成することで、厚みが22 μ mのセパレータを得た。このセパレータの耐熱多孔質層における耐熱性微粒子の体積比率は91体積%、耐熱多孔質層の空孔率は48%であった。

【0105】

<電池の組み立て>

前記のようにして得た正極と負極とセパレータを樹脂多孔質膜 (多孔質層 (I)) が負極側に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を作製した。得られた巻回体電極群を押しつぶして扁平状にし、厚み6mm、高さ50mm、幅34mmでのアルミニウム製外装缶に入れ、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1.2mol/lで溶解したもの) を注入した後に封止を行って、非水二次電池を作製した。なお、この電池は、缶の上部

に内圧が上昇した場合に圧力を逃がすための開裂ベントを備えている。

【0106】

(実施例2)

実施例1のセパレータ作製に用いたフィラーを、一次粒子が凝集した二次粒子形状のペーマイト(平均粒径0.6 μm)に替えた以外は実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

【0107】

(実施例3)

実施例1のセパレータ作製に用いたフィラーを、粒状のアルミナ(平均粒径0.4 μm)に替えた以外は実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

【0108】

(実施例4)

実施例1のセパレータ作製に用いた多孔質膜(I)を、PE/PP/PEの三層構造の微多孔膜(厚さ16 μm 、空孔率43%、平均孔径0.08 μm 、PEの融点135℃)に替えた以外は実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

【0109】

(実施例5)

実施例1で作製した正極の表面に、実施例1で作製した多孔質層(II)形成用の塗料をマイクログラビアコーターにて、塗布し、正極の両面上に多孔質層(II)が一体化させた。多孔質層(II)の厚みは5 μm であった。また、多孔質層(I)として、実施例1で用いたのと同じ、PE製微多孔膜を用い、多孔質層(I)と多孔質層(II)を一体化せずに重ね合わせてセパレータとして用いた以外は実施例1と同様にして、非水二次電池を作製した。

【0110】

(実施例6)

PET製不織布(厚み12 μm 、目付け8 g/m²)を基材とし、実施例1で作製した多孔質層(II)形成用の塗料中に通し、引き上げ塗布を行い、乾燥することで、多孔質層(II)を作製した。多孔質層(I)として、実施例1で用いたのと同じ、PE製微多孔膜を用い、多孔質層(I)と多孔質層(II)を一体化せずに重ね合わせてセパレータとして用いた以外は実施例1と同様にして、非水二次電池を作製した。

【0111】

(実施例7)

実施例6において、多孔質層(II)形成用塗料にPET不織布を通し、引き上げ塗布を行い、乾燥する前に、多孔質層(II)を重ね合わせて乾燥することにより、多孔質層(I)と多孔質層(II)を一体化したセパレータを作製した。このセパレータを用いた以外は実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

【0112】

(実施例8)

実施例1の正極において、コバルト酸リチウムの粉末の代わりに、マンガン酸リチウムの粉末を用いた以外は実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

【0113】

(実施例9)

実施例1の正極において、コバルト酸リチウムの粉末の代わりに、ニッケル酸リチウムの粉末を用いた以外は実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

【0114】

(比較例1)

セパレータとして、PE製微多孔膜(厚み22 μm 、空孔率49%、平均孔径0.09 μm 、融点135℃)を用いた以外は実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

【0115】

(比較例2)

PET製不織布（厚み15 μ m、目付け12g/m²）を基材とし、実施例1で作製した多孔質層（II）形成用の塗料中に通し、引き上げ塗布を行い、乾燥することで、多孔質層（II）を作製した。セパレータとして、この多孔質膜（II）のみを用いた以外は実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

【0116】

（比較例3）

セパレータとして実施例1で作製したセパレータを用い、多孔質層（I）を正極側に配置して捲回した以外は実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。

【0117】

（比較例4）

正極活物質として、コバルト酸リチウムの粉末（数平均粒子径：17 μ ）100重量部のみを用いた以外は実施例1と同様にして非水二次電池を作製した。

【0118】

実施例1～7および比較例1～3の非水二次電池のセパレータについて、150℃の恒温槽内に3時間放置して収縮率を測定した。収縮率の測定は、以下のように行った。

【0119】

4cm×4cmに切り出したセパレータの試験片を、クリップで固定した2枚の厚さ5mmのガラス板で挟みこみ、150℃の恒温槽内に3時間放置した後に取り出し、各試験片の長さを測定し、試験前の長さと比較して長さの減少割合を収縮率とした。なお、実施例5のセパレータについては、正極と多孔質層（II）が一体化したものをを用いて測定し、セパレータの熱収縮率とした。また、実施例6のセパレータについては、より熱収縮の少ない多孔質層（II）の熱収縮率をセパレータの熱収縮率とした。測定結果を表1に示す。

【0120】

【表1】

	熱収縮率
実施例1	1%
実施例2	1%
実施例3	1%
実施例4	0%
実施例5	0%
実施例6	0%
実施例7	0%
比較例1	6%
比較例2	0%
比較例3	1%

【0121】

表1に示すように、実施例1～7の非水二次電池のセパレータの150℃での熱収縮率は、いずれも1%以下であった。

【0122】

次に、実施例1～7および比較例1～3の非水二次電池について、以下の条件で充電を行い、充電容量および放電容量をそれぞれ求め、充電容量に対する放電容量の割合を充電効率として評価した。充電は、0.2Cの電流値で電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電を行い、次いで、4.2Vでの定電圧充電を行う定電流一定電圧充電とした。充電終了までの総充電時間は15時間とした。充電後の電池は、0.2Cの放電電流で、電池電圧が3.0Vになるまで放電を行ったところ、実施例1～7の電池および比較例1～3の電池ともに、充電効率がほぼ100%となり、充電時のリチウムデンドライトの生成が抑止され電池として良好に作動することが確認できた。

【0123】

また、実施例1～7および比較例1～3の各非水二次電池について、下記の評価を行った。まず、以下の方法により、それぞれの電池に用いたセパレータのシャットダウン温度を求めた。放電状態の電池を恒温槽に入れ、30℃から150℃まで毎分5℃の割合で温度上昇させて加熱し、電池の内部抵抗の温度変化を求めた。そして、抵抗値が30℃での値の5倍以上に上昇したときの温度を、シャットダウン温度とした。

【0124】

また、0.2Cの電流値で電池電圧が4.25Vになるまで定電流充電を行い、次いで、4.25Vでの定電圧充電を行う定電流一定電圧充電とした。充電終了までの総充電時間は15時間とした。上記条件で充電した電池を、30℃から150℃まで、毎分5℃の割合で昇温し、さらに引き続き150℃で3時間放置して高温貯蔵試験を行い、電池の表面温度および電池電圧を測定した。更に電池の100mΩの抵抗を介して正負極を短絡させる外部短絡試験を行い、電池表面の最高温度を測定した。これらの評価結果を表2に示す。

【0125】

【表2】

	シャットダウン 温度 (℃)	高温貯蔵試験 (150℃ 3時間保持)	外部短絡試験 最高温度 (℃)
実施例1	131	異常なし	120
実施例2	131	異常なし	120
実施例3	131	異常なし	120
実施例4	127	異常なし	120
実施例5	131	異常なし	120
実施例6	131	異常なし	120
実施例7	131	異常なし	120
比較例1	135	50分で表面温度上昇	120
比較例2	なし	異常なし	>200
比較例3	131	90分で表面温度上昇	120

【0126】

表2に示すように、実施例1～7の電池では、電池の高温での安全性を確保するのに適切な温度範囲でシャットダウンを生じることが明らかとなった。また、実施例1～7の電池では、150℃で3時間保持しても、電池の表面温度が上昇したりするといった異常は見られなかった。

【0127】

これに対し、比較例1の電池は、150℃の保持で、50分後に表面温度が上昇した。また、比較例2の電池では、150℃での保持では、異常がなかったが、外部短絡試験においては、電池の表面温度が異常に上昇することが確認された。これは、シャットダウン特性がセパレータに付与されていないためと考えられる。さらに、比較例3の電池では、150℃の保持で90分後に電池の表面温度の上昇が確認された。この電池の昇温時の様子を詳細に観察すると、約75分で、開裂バントが開き内圧が逃がされることで、一旦電池表面の温度が低下しているが、その後電池温度が上昇していることがわかった。これは、多孔質層(I)が正極側を向いているために、開裂バント作動後に負極の表面を覆う効果が弱く、負極表面で黒鉛に吸蔵されたLiと空気が反応したために電池温度が上昇したものと推察される。

【0128】

次に、実施例1、実施例8、実施例9、比較例1および比較例4の電池について、下記の条件で容量を測定し、さらに150℃を超える温度下での安全性を確認した。1Cの電流値で電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電を行い、次いで、4.2Vでの定電圧充電を行う定電流一定電圧充電とした。充電終了までの総充電時間は3時間とした。充電後

の電池は、1 Cの放電電流で電池電圧が2.5 Vになるまで放電を行い、放電容量を測定した。

【0129】

さらに、上記条件で充電した後、30℃から170℃まで、毎分5℃の割合で昇温し、さらに引き続き170℃で3時間放置し、電池の表面温度を測定した。このとき、最高到達温度が180℃以下を○、180～210℃を△、210℃以上を×として安全性を評価した。これらの結果を表3に示す。

【0130】

【表3】

	放電容量 (mAh)	安全性評価
実施例1	1165	○
実施例8	1140	○
実施例9	1205	○
比較例1	1160	△
比較例4	1150	×

【0131】

表3に示すように、本発明では、正極に一般組成式 $Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-y+b)}/2Mn_{(1-x-y-b)}/2MyO_2$ (ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Mg及びZrからなる群より選択された少なくとも1種の元素を含む1種以上の元素を表し、 $-0.1 \leq x \leq 0.1$ 、 $-0.05 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq b \leq 0.6$ および $1-x-y-b > 0$ である) で表されるリチウム含有複合酸化物を用いることにより、一般的な高容量活物質であるコバルト酸リチウムを用いた比較例4の電池と同等以上の容量を確保することができた。特に、リチウムニッケル酸化物との複合粒子とした実施例9では、5%の容量アップを図ることができた。

【0132】

また、本発明のセパレータと正極を組み合わせた実施例1、8および9では、電池の異常発熱は見受けられなかった。一方、一般的なPE製多孔膜を用いた比較例1では、セパレータの保護機能が完全ではなく、発熱挙動がみられたが、実施例1と同じ正極を用いたことにより、正極が熱的に安定であったため、大きな発熱反応は起こらなかった。比較例4では、実施例1と同じセパレータによって、シャットダウンや電極保護機能は保たれたものの、正極の熱的安定性が劣ったため、セパレータの機能を生かすことができず、異常発熱によって、電池温度が210℃以上となった。

【0133】

前記正極と前記セパレータとを組み合わせることにより、本発明では、電池の温度が150℃を超える高温に達する場合であっても、電池の容量を犠牲にすることなくその安全性を確保することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 短絡や過充電などにより電池の温度が異常に上昇したときの安全性に優れ、高容量の非水二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極、非水電解質およびセパレータを備えた非水二次電池において、正極活物質として、一般組成式 $\text{Li}_{1+x+a}\text{Ni}_{(1-x-y+b)}/2\text{Mn}_{(1-x-y-b)}/2\text{M}_y\text{O}_2$ (ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、Mg及びZrからなる群より選択された少なくとも1種の元素を含む1種以上の元素を表し、 $-0.1 \leq x \leq 0.1$ 、 $-0.05 \leq a \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $-0.1 \leq b \leq 0.6$ および $1-x-y-b > 0$ である) で表されるリチウム含有複合酸化物を用い、融点が $100^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ の熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層と、耐熱温度が 150°C 以上のフィラーを主体として含む多孔質層とを有するセパレータを用い、前記熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層を負極側に配置する。

【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