

明細書

新規な電池およびその製造方法

技術分野

本発明は、新規な電池およびその製造方法に関する。更に詳細には、電解質を含むケーシング内に、正極活物質層を含む正極、及び負極活物質層を含む負極が多孔性セパレータを介して配設されてなる電池において、該多孔性セパレータが、少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層からなり、該絶縁性物質粒子集合体層が3次元網目空隙構造を有しており、それにより、該多孔性セパレータに、イオンが通過可能な孔が形成されるように構成されている電池、及びその製造方法に関する。本発明の電池は、安全性を損なうことなく、高い電流密度で優れた放電特性を発揮するだけでなく、従来の電池と比較して電池の単位体積あたりに収容できる活物質の量が多いという優れた特性を有する。

従来技術

近年、電子機器の小型軽量化、多機能化、コードレス化の要求に伴い、高性能電池の開発が積極的に進められている。電池は、一般的に使い切りタイプの一次電池と、充電により繰り返し使用が可能な二次電池に分けることができる。一次電池の例としては、マンガン電池、アルカリマンガン電池等が挙げられる。これ等の一次電池は、様々な改良を加えられ、広範囲に普及している。二次電池の例としては、鉛蓄電池、

ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池等が挙げられるが、最近では特に非水系電解液を用いるリチウムイオン二次電池が、高電圧、高容量でありながら重量が軽く小型になるため、大きな市場を築きつつある。

上記のような電池の高性能化は、電池の単位体積あたりに収容可能な活物質の量や電解質の量を増やすことや、正極・負極間のイオン伝導の効率を良くすること等によって達成することができる。

特に上記のリチウムイオン二次電池等の非水系電解液を用いる電池においては、水系電解液と比べて非水系電解液がイオン伝導性に乏しいため、一般に、正極、負極及びセパレータからなる単位電池層が多数積層または捲回されて正極と負極の対向面積を増やすことにより正極・負極間のイオン伝導の効率を向上させているが、更なる改善が望まれている。

上記の改善を達成する最も有効な手段の1つとしては、厚みが薄く、イオン透過性に優れたセパレータを使用することが挙げられる。

従来、セパレータとしては、一般的にポリエチレンおよびポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂フィルム製微多孔膜が用いられている。その製造は、例えば、日本国特開平3-105851号公報に記載されているように、ポリオレフィン系樹脂組成物を含む熔融物をシート状に押出成形し、ポリオレフィン系樹脂以外の物質を抽出除去した後、そのシー

トを延伸するという方法で行われている。

上記のような樹脂フィルム製のセパレータは、電池の作製時に破断しないよう機械的強度を有することが必要であるため、セパレータをある程度以上薄くすることが難しい。したがって、特に上記のリチウムイオン二次電池のように、単位電池層が多数積層または捲回されてなるタイプの電池においては、セパレータの厚みにより電池の単位体積あたりに収納可能な単位電池層の量が制限されてしまう。また、従来のセパレータの空孔率を増加して、正極・負極間のイオン伝導性を向上させようとしても、理由は明らかではないが満足のいく結果は得られなかった（本明細書比較例 1 参照）。更に、上記のような樹脂フィルム製のセパレータは耐久性に問題があり、二次電池に用いると、充・放電を繰り返す内にセパレータが劣化し、電池のサイクル性が低下するという不利が生じる（本明細書比較例 3 参照）。また、従来のセパレータは上記のような方法で製造されたものを多く用いるため、セパレータは電池構成部材中で比較的価格が高いものとなっている。従って、特に上記のリチウムイオン二次電池のような電池においてはセパレータの使用面積が大きいいため、セパレータの価格が電池製造コストを高くしてしまうという問題があった。

発明の概要

本発明は、上記のような問題点を解決して、安全且つ高性

能で、しかも安価に製造できる電池を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、電解質を含むケーシング内に、正極活物質層を含む正極、及び負極活物質層を含む負極が多孔性セパレータを介して配設されてなる電池において、該多孔性セパレータが、少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層からなり、該絶縁性物質粒子集合体層が3次元網目空隙構造を有しており、それにより、該多孔性セパレータに、イオンが通過可能な孔が形成されるように構成されていると、そのような電池は、安全性を損なうことなく、高い電流密度で優れた放電特性を発揮するだけでなく、従来の電池と比較して電池の単位体積あたりに収容できる活物質の量を多くすることができることを意外にも知見した。本発明はこれ等の知見に基づいて完成したものである。

従って、本発明の1つの目的は、安全性を損なうことなく、高い電流密度で優れた放電特性を発揮するだけでなく、従来の電池と比較して電池の単位体積あたりに収容できる活物質の量が多くて、極めて高い性能を発揮することができる電池を提供することにある。

本発明の他の1つの目的は、上記の高性能電池の有利な製造方法を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行う以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

図面の簡単な説明

添付の図面において、

図 1 (A) は、従来のセパレータを用いた電池の単位電池層の 1 部を示す概略断面図であり；

図 1 (B) は、比較例 1 ～ 7 で用いた、従来のセパレータを有する単位電池層の他の 1 例を示す概略断面図であり；

図 2 は、本発明の電池の 1 つの態様における単位電池層の概略断面図であり；

図 3 は、本発明の電池の他の 1 つの態様における単位電池層の概略断面図であり；

図 4 は、本発明の電池の更に他の 1 つの態様における単位電池層の概略断面図であり；

図 5 は、本発明の電池の更に他の 1 つの態様における単位電池層の概略断面図であり；

図 6 は、本発明の電池の更に他の 1 つの態様における単位電池層の概略断面図であり；

図 7 (a) ～ 図 7 (c) は、実施例 1 ～ 7 で使用した単位電池層の概略断面図である。

尚、図 1 (A) ～ 図 7 (c) において、同様の部品又は部分は同様の参照番号又は符号で示す。

符号の説明

1 電池層

1 1 正極

- 1 1 a 正極集電体箔
- 1 1 b 正極活物質層
- 1 2 負極
- 1 2 a 負極集電体箔
- 1 2 b 負極活物質層
- 1 3 従来のセパレータ
- 1 3 A 正極活物質層表面に一体化された形で直接形成された本発明で用いるセパレータ
- 1 3 B 負極活物質層表面に一体化された形で直接形成された本発明で用いるセパレータ
- 1 3 C 正極活物質層表面及び負極活物質層表面の両方に一体化された形で形成された本発明で用いるセパレータ

発明の詳細な説明

本発明の1つの態様によれば、

ケーシング、

該ケーシング内に含まれる電解質、

正極活物質層を含む正極、

負極活物質層を含む負極、及び

多孔性セパレータを包含し、

該正極、該負極及び該セパレータは、該ケーシング内に、

該電解質と共働可能に収容されており、

該多孔性セパレータは、該正極と該負極の間に、該多孔

性セパレータの両側表面が該正極活物質層及び該負極活物質層にそれぞれ面するように配置構成されてなる電池であって、

該多孔性セパレータは、少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層からなり、該少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層が3次元網目空隙構造を有しており、それにより、該多孔性セパレータに、イオンが通過可能な孔が形成されてなる、

ことを特徴とする電池が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び諸態様を列挙する。

1. ケーシング、

該ケーシング内に含まれる電解質、

正極活物質層を含む正極、

負極活物質層を含む負極、及び

多孔性セパレータを包含し、

該正極、該負極及び該セパレータは、該ケーシング内に、該電解質と共働可能に収容されており、

該多孔性セパレータは、該正極と該負極の間に、該多孔性セパレータの両側表面が該正極活物質層及び該負極活物質層にそれぞれ面するように配置構成されてなる電池であって、

該多孔性セパレータは、少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層からなり、該少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層が3次元網目空隙構造を有しており、それにより、該

多孔性セパレータに、イオンが通過可能な孔が形成されてなる、

ことを特徴とする電池。

2. 該粒子集合体が、該粒子同士を結合するバインダーを含むことを特徴とする前項1に記載の電池。

3. 該多孔性セパレータが該正極活物質層及び該負極活物質層よりなる群から選ばれる少なくとも1つの活物質層表面に一体化された形で直接形成されていることを特徴とする前項1又は2に記載の電池。

4. 該多孔性セパレータの空孔率が、乾燥状態で10%以上であることを特徴とする前項1～3のいずれかに記載の電池。

5. 該多孔性セパレータが、該粒子集合体の空隙以外の要因に起因するイオン伝導性を有することを特徴とする前項1～4のいずれかに記載の電池。

6. 該絶縁性物質が無機物であることを特徴とする前項1～5のいずれかに記載の電池。

7. 該絶縁性物質が有機物であることを特徴とする前項1～5のいずれかに記載の電池。

8. 該粒子集合体が、少なくとも2種類の異なる絶縁性物質からなることを特徴とする前項1～7のいずれかに記載の電池。

9. 該多孔性セパレータが、異なる粒子集合体からそれぞれ構成される少なくとも2つの層からなることを特徴とする前項1～8のいずれかに記載の電池。

10. 該多孔性セパレータが、少なくとも1層の無機絶縁性物質粒子集合体層よりなる第1セパレータ層及び少なくとも1層の有機絶縁性物質粒子集合体層よりなる第2セパレータ層とからなり、該第1セパレータ層が、該正極活物質層と該負極活物質層のうち的一方の活物質層の表面に一体化された形で直接形成されており、該第2セパレータ層が該正極活物質層と該負極活物質層のうちの他方の活物質層の表面に一体化された形で直接形成されていることを特徴とする前項1～9のいずれかに記載の電池。

11. 該電解質が非水電解質であることを特徴とする前項1～10のいずれかに記載の電池。

12. 該非水電解質がリチウムイオンを含むことを特徴とする前項11に記載の電池。

13. 該正極活物質層がマンガン酸リチウムを含むことを特

徴とする前項 11 又は 12 に記載の電池。

14. (1) 正極活物質層を含む正極及び負極活物質層を含む負極をそれぞれ提供し、

(2) 絶縁性物質粒子と該粒子用のためのバインダーとの混合物を分散媒に分散せしめた分散液を、該正極活物質層および該負極活物質層よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つの活物質層の表面に塗布し、

(3) 該少なくとも 1 つの活物質層の表面に塗布した分散液の分散媒を蒸発させることにより除去して、該粒子同士がバインダーによって結合されてなる該粒子の集合体層を形成し、それにより、該少なくとも 1 つの活物質層の表面に一体化され且つその絶縁性物質粒子集合体層中に 3 次元網目空隙構造を有してなる多孔性セパレータを形成し、

(4) このようにして得られた少なくともどちらか一方の活物質層表面に該多孔性セパレータを形成させてなる該正極及び該負極を、ケーシングに収容し、その際、該多孔性セパレータを挟んで該正極活物質層及び該負極活物質層を対向させ、且つケーシング内の電解質と共働可能になるように配設する、

ことを特徴とする電池の製造方法。

本発明の電池においては、多孔性セパレータを形成する絶縁性物質粒子集合体の空隙によって 3 次元網目構造の孔が該

セパレータに形成されており、その孔中に介在する電解質中をイオンが伝導する一方で、絶縁性物質粒子集合体からなるセパレータの介在によって正極活物質層と負極活物質層とは電氣的に短絡されない構造になっている。本発明に用いるセパレータは、従来のポリオレフィン樹脂フィルム製のセパレータ等と比べて、高いイオン透過性を有する。これは、本発明に用いる多孔性セパレータを形成する絶縁性物質粒子集合体の空隙がセパレータ内においては、従来の樹脂フィルム製セパレータ等と比べて、より効果的な三次元網目空隙構造が形成されているためと考えられる。

上記絶縁性物質粒子としては、無機物の粒子であっても有機物の粒子であってもよい。無機物の例としては、酸化物〔例えば、 Li_2O 、 BeO 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 及び TiO_2 等〕、ゼオライト〔 $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ （式中、 M は Na 、 K 、 Ca 及び Ba 等の金属原子、 n は金属陽イオン M^{n+} の電荷に相当する数、 x 及び y は SiO_2 及び H_2O のモル数であり $2 \leq x \leq 10$ 、 $2 \leq y \leq 7$ ）〕、窒化物〔例えば、 BN 、 AlN 、 Si_3N_4 及び Ba_3N_2 等〕、炭化ケイ素（ SiC ）、ジルコン（ ZrSiO_4 ）、炭酸塩〔例えば、 MgCO_3 及び CaCO_3 等〕、硫酸塩〔例えば、 CaSO_4 及び BaSO_4 等〕及びこれらの複合体〔例えば磁器の一種である、ステアタイト

($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、フォーステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 及び、コージェライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)] が挙げられる。有機物の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エステル、フッ素樹脂（例えば、ポリテトラフルオロエチレン及びポリフッ化ビニリデン等）、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂（例えば、ポリエチレンオキサイド及びポリプロピレンオキサイド等）、エポキシ樹脂、アセタール樹脂、AS樹脂及びABS樹脂等の樹脂が挙げられる。

一般に、絶縁性物質粒子としては硬度の高いものを用いるのが好ましい。そのような粒子を用いると活物質層の体積が膨脹するなどしてセパレータに圧力が加わっても粒子が変形しないためセパレータの空隙が潰されるといった不利がない。そのため電解質が存在できる部分が常に確保されるためイオン伝導性が低下することがなく、電池の耐久性が向上する。

また、絶縁性物質粒子としては、融点が 200°C 以上の耐熱性があるもの、例えば $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (融点 2055°C) や耐熱性樹脂のポリイミド ($250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ で不溶・不融

で分解もしない)などを用いると、従来のポリエチレン製微多孔膜(融点約140℃)やポリプロピレン製微多孔膜(融点約180℃)からなるセパレータと比較して耐熱性に優れたセパレータを得ることができる。

上記絶縁性物質粒子の粒径としては、平均粒径が5nm~100μmであることが好ましく、5nm~10μmであることがより好ましく、5nm~1μmであることが更に好ましい。

セパレータの厚みは、特に限定されないが、100nm~100μmであることが好ましく、100nm~10μmであることがより好ましい。

本発明においては、上記の粒子集合体が粒子同士を結合するバインダーを含むことが好ましい。

バインダーの例としては、ラテックス(例えば、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス及びアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス)、セルロース誘導体(例えば、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩)、フッ素ゴム(例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体)やフッ素樹脂(例えば、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレン)が挙げられる。

またバインダーの量に関しては、バインダーの絶縁性物質粒子に対する体積比が、1/500~5/3になる量を用い

ることが好ましく、 $1/500 \sim 1/2$ になる量を用いることがより好ましく、 $1/500 \sim 1/5$ になる量を用いることが更に好ましい。

また、本発明において、多孔性セパレータは正極活物質層および負極活物質層よりなる群から選ばれる少なくとも1つの活物質層表面に一体化された形で直接形成されていることが好ましい。

従来の電池でセパレータとして使用されている樹脂フィルム製の微多孔膜は、単体で取り扱う必要性から機械的強度を持たせるために $25\mu\text{m}$ より薄くすることは困難であった。しかし、本発明において、上記の活物質層表面に一体化された形で直接形成されたセパレータを用いる場合には、セパレータを単体で扱う必要がないため極端に薄くすることができ、そのため、電池の単位体積あたりに収容可能な活物質の量を増やすことができるだけでなく、内部抵抗が低減できるため過電圧が減少し、入出力特性を著しく向上させることができる。

上記の多孔性セパレータの空孔率は、乾燥状態で10%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましく、40%以上であることが更に好ましい。また、前記空孔率が高いほどイオン伝導性が向上するため好ましいが、特にセパレータの厚みが小さい場合には、空孔率が高すぎると、正極と負極との短絡を防ぐことが困難となるため、実用的に

は90%以下であることが好ましい。

前記空孔率の測定は、セパレータを単体に行なうことができるが、セパレータが電極に一体化されて単離することができない場合は、以下の方法で空孔率を求めることができる。即ち、セパレータの孔に樹脂溶液を含浸させて固化させた後、SEM

(scanning electron microscope) を用いてセパレータの断面の写真を得、これを分析して、全断面の面積中の樹脂含浸部分の面積の割合(%)を測定する。セパレータの、上記の断面とは異なる10カ所以上の断面について上記と同様の測定を行い、得られた値の平均値を空孔率とする。

また上記のセパレータは、該粒子集合体の空隙以外の要因に起因するイオン伝導性を有していても良い。

そのようなセパレータを得る方法としては、絶縁性物質粒子として多孔質である材料を使用する方法、絶縁性物質粒子として骨格構造内に分子が出入りできる隙間をもつ材料(例えば、ゼオライト)を使用する方法、絶縁性物質粒子及び／又はこれと混合させる物質として電解液に膨潤する材料(例えば、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル及びポリフッ化ビニリデン等)を使用する方法、絶縁性物質粒子及び／又はこれらと混合させる物質として固体に電解液を含浸させた後溶媒のみを蒸発させて得られる材料(例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフ

オスファゼン等のアルカリ金属塩との複合体)を使用する方法等が挙げられる。

本発明の前記8、9及び10項の態様においては、本発明の電池は、それぞれ、異なる絶縁性物質からなる粒子集合体からなるセパレータ、異なる粒子集合体からそれぞれ構成される少なくとも2つの層からなるセパレータ、及び無機絶縁性物質粒子集合体層よりなる第1セパレータ層及び有機絶縁性物質粒子集合体層よりなる第2セパレータ層からなるセパレータが用いられる。ここで、「異なる」とは、化学的組成の異なること、化学的組成が同じでも融点等の性質が異なることを意味する。上記の態様を用いることにより、セパレータにヒューズ機能を持たせることが出来る。例えば、前記8項の態様に従って、高い融点(例えば1000℃以上)をもつ無機酸化物の粒子と低い融点(例えば200℃以下)をもつ樹脂の粒子とを混合して粒子集合体層を形成した場合、また、例えば、前記10項の態様において、正極活物質層表面には高い融点(例えば1000℃以上)をもつ無機酸化物の粒子集合体層を形成し、負極活物質層表面には低い融点(例えば200℃以下)をもつ樹脂の粒子集合体層を形成した場合には、電池が高温状態に陥ったとき樹脂粒子のみが溶融して空隙を閉塞し電流を遮断するヒューズ機能を発揮し、安全体を確保することができる。

本発明の電池は、例えば、二酸化マンガンーリチウム電池やフッ化黒鉛ーリチウム電池等の一次電池であつてもよく、また、例えば、鉛蓄電池、ニッケルーカドミウム電池や、ニッケルー水素電池等の水系電解液を使用した二次電池や、リチウムイオン二次電池等の非水系電解液を使用した二次電池であつてもよい。

本発明のケーシングとしては、アルミ、SUS、鉄、ニッケル、鍍金を施した鉄などの缶、又ラミネート、樹脂フィルムで形成されたものを挙げることができる。

本発明の電池が一次電池である場合には、正極、負極及び電解質には公知のものを用いることができる。例えば、本発明の電池が二酸化マンガンーリチウム電池である場合には、正極に二酸化マンガン、負極にリチウム金属、電解質として有機溶媒にリチウム塩を溶解させたものを用いることができる。本発明の電池がフッ化黒鉛ーリチウム電池である場合には、正極にフッ化黒鉛、負極及び電解質としては上記の二酸化マンガンーリチウム電池と同様のものを用いることができる。

本発明の電池が二次電池である場合にも、正極、負極及び電解質には公知のものを用いることができる。例えば、本発明の電池が鉛蓄電池である場合は、正極活物質に PbO_2 、負極活物質に Pb 、電解液には H_2SO_4 水溶液を用いることができる。本発明の電池がニッケルーカドミウム電池である

場合は、正極活物質にNiOOH、負極活物質にCd、電解液にはKOHを主体としてLiOHやNaOHを添加した水溶液を用いることができる。また、本発明の電池がニッケル-水素電池である場合は、負極活物質に水素（水素吸蔵合金）を用いることができ、正極活物質および電解液にはニッケル-カドミウム電池と同様なものを用いることができる。

また、本発明の電池がリチウムイオン二次電池である場合の正極活物質、負極活物質及び電解質については下記に詳述する。尚、正極用集電体箔としては、例えば、アルミニウム、チタンおよびステンレススチール等の金属箔を用いることができ、アルミニウム箔を用いることが好ましい。負極用集電体箔としては、例えば、銅、ニッケルおよびステンレススチール等の金属箔を用いることができ、銅箔を用いることが好ましい。

リチウムイオン二次電池の場合の正極活物質としては、LiとCo、Ni、Mn、Fe等の遷移金属との複合金属酸化物、又はLiと遷移金属と非遷移金属との複合金属酸化物を用いることができる。例えば、層状構造を有し電気化学的にリチウムイオンがインターカレート（intercalate）、ディインターカレート（deintercalate）し得るリチウム複合金属酸化物等を挙げることができる。リチウム複合金属酸化物の具体例としては、日本国特開昭55-136131号公報（米国特許第4357215号に対応）に開示されているL

$i \text{CoO}_2$ 、日本国特開平3-49155号公報に開示されている $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ (但し、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$)、及び $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (但し、 $0 \leq x \leq 1$) 等が挙げられる。

かかる化合物を得るには、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム等のリチウム化合物と金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硝酸塩等と、更に、もし望まれるならば、他の金属化合物との焼成反応により容易に得ることができる。

また、リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、コークス、グラファイト、非晶質カーボン等の炭素質材料を用いることができ、その形状としては破碎状、鱗片状、球状いずれの形状であっても良い。上記の炭素質材料は、特に限定されるものではないが、例えば、日本国特開昭58-35881号公報(米国特許第4617243号に対応)に記載の高表面積炭素材料、グラファイト、特開昭58-209864号公報に記載のフェノール系樹脂等の焼成炭化物、又日本国特開昭61-111907号公報(米国特許第4725422号に対応)に記載の縮合多環炭化水素系化合物の焼成炭化物等が挙げられる。

また、リチウムイオン二次電池の非水系電解液としては特に限定されないが、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N} \cdot \text{Li}$ 、

LiPF_6 、 LiI 、 LiAlCl_4 、 NaClO_4 、
 NaBF_4 、 NaI 、 $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ 、 KPF_6 等の電解質を有機溶媒に溶解して有機電解液として使用することができる。有機電解液中の電解質濃度は約0.1～2.5 mol/lであることが好ましい。

用いられる有機溶媒としては、例えば、エーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。更に好ましくは環状カーボネート類である。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグリム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸ト

リエチルおよびこれらの混合溶媒等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

上記のリチウムイオン二次電池のような非水系電解質を用いる電池は、非水系電解質がイオン伝導性に乏しいため、正極・負極間のイオン伝導性の効率を向上させるため、従来は、一般に、図1(A)に示すような、正極集電体箔11aの両面に正極活物質が正極活物質層11bとして塗布されてなる正極11と、負極集電体箔12aの両面に負極活物質が負極活物質層12bとして塗布されてなる負極12と、正極活物質層11bと負極活物質層12bとの間に間置された樹脂フィルム製セパレータ13からなる単位電池層が多数積層又は捲回されてなる構造を有する。上記の樹脂フィルム製セパレータ13は単体で取り扱う必要性から機械的強度を持たせるために25 μ mより薄くすることは困難であり、そのため、電池の単位体積あたりに収容可能な活物質の量が制限されてしまう欠点があった。上記のような構造を有する電池に、樹脂フィルム製セパレータ13のかわりに、本発明で用いる上記の多孔性セパレータを用いると電池の単位体積あたりに収容可能な活物質の量及び正極・負極間のイオン伝導性の効率が飛躍的に向上した高性能の電池を得ることができる。更に、従来、上記のような構造を有する電池においては、電池構成部材のうちで比較的高価な樹脂フィルム製セパレータを大量に使用するため、電池製造コストが高くなるという問題があ

った。しかし、本発明で用いるセパレータは非常に安価で得られるため、上記のような高性能の電池を安価で製造することができる。

本発明で用いるセパレータの製造方法は特に限定されないが、例えば図2に参照して説明する以下の方法で製造することができる。集電体箔11a上に正極活物質層11bを従来より公知の方法で形成して正極11を得、正極活物質層11bの表面に絶縁性物質粒子集合体層を形成することによってセパレータ13Aを得ることができる。具体的には、絶縁性物質粒子で正極活物質層11b表面を均一に覆ったのちロールプレスで圧着させたり、絶縁性物質粒子とバインダーとの混合物とを分散媒に分散せしめた分散液を正極活物質層11b表面に所定の厚さで均一に塗布した後、加熱して分散媒を蒸発させて除去することにより、絶縁性物質粒子集合体層を正極活物質上に形成することによりセパレータ13Aを得ることができる。上記の分散液を用いる方法の場合、用いる分散媒は絶縁性物質粒子を溶解せず、バインダーを溶解し、適度な温度で加熱することにより溶解するものであれば特に限定されず、例えば、酢酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテル（2-エトキシエタノール）、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N、N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン（THF）及び水等を用いることができる。また、

23

加熱による分散媒の除去は、絶縁性物質粒子が変形、又は融解しない程度の温度、時間で行えば良く、一般には、50～200℃で5～30分行う。また、分散液中の固形分（絶縁性物質粒子）濃度は特に限定されないが、40～60重量%の範囲であることが好ましい。

このような方法を用いることにより、各絶縁性物質粒子はセパレータ形成前後で形状等変化するのではなく、例えば粒子に熱をかけて粒子同士を融着させる（焼結）するような方法とは基本的に異なっており、本発明においては、粒子集合体中の粒子は粒子同士が融着したり、化学結合を形成しておらず、各粒子はあくまで原形を保っている。

図2に示すような単位電池層を用いて本発明の電池を作成する際には、例えば、この単位電池層をその負極側が外側になるよう捲回するか、複数の単位電池層をセパレータ13Aを介して正極11と負極12とが対向するように積層することにより、セパレータ13Aが正極11と負極12の間に、セパレータ13Aの両側表面が正極活物質層11b及び負極活物質層12bにそれぞれ面するように配置することが出来る。

図2に示すセパレータ13Aのように、電極活物質層表面に一体化した形で直接形成されたセパレータは、既に述べたように、単体で取り扱う必要がないため、絶縁性物質粒子の粒径に応じ、所定の空孔率が確保でき且つ正極と負極の活物

質間に短絡が生じない範囲で薄くすることができる。例えば、絶縁性物質粒子として平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のものを使用すれば、セパレータ 13A の厚さを $5\sim 10\ \mu\text{m}$ とし、空孔率を 60% 程度とすることができる。

さらに、このようなセパレータ 13A は粒子とバインダーによって結合された粒子からなるため、フレキシビリティが高いので、電極活物質表面に一体化した形で直接形成されていることから、セパレータが電極上でずれることはなく、電池生産工程において非常に有利である。このように高いフレキシビリティは、例えば粒子を焼結してセパレータを形成したような場合には得にくいものである。

次に、本発明の電池の具体的構成を説明するために、図 2 ～ 図 6 に参照して、種々の実施態様を説明する。

上記した図 2 では、正極集電体箔 11a の両側の 2 つの正極活物質層 11b、11b の両表面にセパレータ 13A を一体化させて形成したが、図 3 に示すように、負極集電体箔 12a の両側の 2 つの負極活物質層 12b、12b の両表面にセパレータ 13B を一体化させて形成してもよい。

また、図 4 に示すように、正極 11 の片側の活物質層 11b 表面に一体化させてセパレータ 13A を形成し、負極 12 の片側の活物質層 12b 表面に一体化させてセパレータ 13B を形成させ、セパレータ 13A を介して正極活物質層 11b と負極活物質層 12b を対向させて単位電池層 1 を形成し

てもよい。

さらに、図5に示すように、正極11の両側の2つの活物質層11b、11bの両表面に一体化させてセパレータ13A、13Aをそれぞれ形成し、又、負極12の両側の2つの活物質層12b、12bの両表面に一体化させてセパレータ13B、13Bをそれぞれ形成して、これらのセパレータ13A及び13Bの両者を介して正極活物質層11bと負極活物質層12bを対向させて電池層1を形成してもよい。この際、正極11の両側の活物質層11b、11bの両表面にそれぞれ形成されたセパレータ13A、13Aは同じであっても異なってもよく、負極12の両側の活物質層12b、12bの両表面にそれぞれ形成されたセパレータ13B、13Bは同じであっても異なってもよい。また、この図5に示すような構造を持つ単位電池層を用いた電池では、セパレータ13A、13Bのいずれかにピンホール（セパレータの略厚み方向に貫通する孔）が生じた場合でも、2つのセパレータ13A、13Bが重ね合わさっていることによりピンホール同士が重なる確率がほとんどなくなるため、相対向する正極活物質層11aと負極活物質層11bとの短絡を防ぐことができる。

また、本発明においては、セパレータが図6に示すセパレータ13Cのように、正極活物質層11bの表面及び負極活物質層12bの表面の両方に一体化された形で形成されてい

てもよい。このセパレータ13Cの製法としては、絶縁性物質粒子とバインダーとの混合物とを分散媒に分散せしめた分散液を一方の電極の活物質層表面に塗布した後、その表面上に直ちに他方の電極を両電極活物質層が上記の分散液を介して対向するように重ねあわせた後、加熱して分散媒を蒸発させることにより両電極を貼り合わせるという方法、また、少なくとも一方の電極の活物質層表面に上記の分散液塗布後、乾燥させてセパレータ層を形成した後、他方の電極を両電極の活物質層が、このセパレータ層を介して対向するように重ね合わせた後、バインダーが溶融する程度の温度でホットプレスして貼り合わせるという方法、或いは、少なくとも一方の電極の活物質層表面に上記の分散液を塗布後、乾燥させてセパレータ層を形成した後、セパレータ層上にバインダーを溶解する溶媒を塗布し、他方の電極を両極の活物質層がこのセパレータ層を介して対向するよう重ね合わせた後、プレスおよび乾燥して貼り合わせるという方法等が挙げられる。

また本発明の電池においては、正極、負極及びセパレータからなる単位電池層は、図2～図6に示すように複数の正極活物質層及び複数の負極活物質層からなる構造の単位電池層であってもよく、また、実施例において参照する図7(a)～7(c)に示すような1つの正極活物質層と負極活物質層からなる構造の単位電池層であってもよく、またそれらが積層されたり、捲回された構造であってもよい。

尚、本発明の電池の製造方法に関しては特に限定はないが、その好ましい1つの方法として、次の方法を挙げることができる。

(1) 正極活物質層を含む正極及び負極活物質層を含む負極をそれぞれ提供し、

(2) 絶縁性物質粒子と該粒子のためのバインダーとの混合物を分散媒に分散せしめた分散液を、該正極活物質層および該負極活物質層よりなる群から選ばれる少なくとも1つの活物質層の表面に塗布し、

(3) 該少なくとも1つの活物質層の表面に塗布した分散液の分散媒を蒸発させることにより除去して、該粒子同士がバインダーによって結合されてなる該粒子の集合体層を形成し、それにより、該少なくとも1つの活物質層の表面に一体化され且つその絶縁性物質粒子集合体層中に3次元網目空隙構造を有してなる多孔性セパレータを形成し、

(4) このようにして得られた少なくともどちらか一方の活物質層表面に該多孔性セパレータを形成させてなる該正極及び該負極を、ケーシングに収容し、その際、該多孔性セパレータを挟んで該正極活物質層及び該負極活物質層を対向させ、且つケーシング内の電解質と共働可能になるように配設する、

ことを特徴とする電池の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

以下、次の実施例を参照し、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

実施例 1

図 7 (a) に示すような構造を有する実験用小スケールセルにより、本発明の電池の充放電特性を調べた。

シート状の電極を以下のようにして製造した。

正極：正極活物質として LiCoO_2 、フィラーとして

リン片状グラファイトおよびアセチレンブラック及びバインダーとしてフッ素ゴム〔フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体；商品名ミラフロン、日本国旭化成工業（株）製〕

を、 LiCoO_2 ：リン片状グラファイト：

アセチレンブラック：フッ素ゴム＝100：

2.5：2.5：1.96の重量比で酢酸エ

チルとエチルセロソルブの体積比1：3の混

合溶媒中で混合してスラリーを得、これを厚

さ15 μm のアルミニウム箔11a（集電体

箔）の片面に塗布後乾燥して、カレンダーロ

ールにてプレスを施して厚さ88 μm の正極

活物質層を形成することにより作製した。

負極：負極活物質としてニードルコークス、分散剤としてカルボキシメチルセルロース、バインダーとしてラテックス（スチレンーブタジエン共重合体ラテックス）を、ニードルコークス：カルボキシメチルセルロース：ラテックス＝100：0.8：2.0の重量比で精製水中で混合してスラリーを得、これを厚さ18 μ mの銅箔12a（集電体箔）の片面に塗布後乾燥し、カレンダーロールにてプレスを施して厚さ124 μ mの負極活物質層を形成することにより製造した。

次に、絶縁体粒子の集合体の使用材料およびその作製方法は以下に示すとおりである。

〔使用材料〕

絶縁性物質粒子：平均粒径0.5 μ mの α -Al₂O₃

バインダー：フッ素ゴム〔商品名ミラフロン、

旭化成工業（株）製〕

溶媒：酢酸エチルとエチルセロソルブの体積比1：3の

混合溶媒

上記のミラフロンを酢酸エチルとエチルセロソルブの混合溶媒に溶解させて4.3wt%のミラフロン溶液を調整し、このミラフロン溶液に α -Al₂O₃粉体を混合して固形分率45.3wt%のスラリーを得た。

このスラリーをドクターブレードを用いて上記正極の活物質上に所定の厚みで均一に塗布後、120℃のオープン中で15分間乾燥することにより固定された α - Al_2O_3 粒子集合体からなるセパレータ13Aを得た。このセパレータ13Aの空孔率は52%であった。この空孔率は、上記と同様のセパレータをアルミニウム箔製の皿上に形成させた後、アルミニウム箔製の皿から剥がして（株）日本国島津製作所製の水銀ポロシメーターにより測定した。

上記のセパレータ13Aが固定された正極11を、1.5 cm × 1.0 cmのサイズに加工した。負極12については1.55 cm × 1.05 cmのサイズになるように加工した。

次に、上記の正極と負極をセパレータ13Aを介して対向させて配置し、図7(a)に示す構造を有するサンプルを作製した（実施例1-A）。このときのセパレータの厚みは25 μm であった。

更に、負極活物質上にもセパレータ13Aを施した以外は上記（実施例1-A）と同様にして図7(b)に示す構造を有するサンプルを作製した（実施例1-B）。このときのセパレータ13Aの厚みは正極側と負極側をあわせて50 μm であった。これらを、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）および γ -ブチロラクトン（ γ -BL）の体積比1 : 1 : 2の混合溶媒にLiBF₄を1.

0 m o l / l 溶解させた電解液中で下記の条件により充放電させた。

[充放電条件]

温度：25℃

第1サイクル

充電：1.0 mA / cm²で8時間充電し、電圧を4.2 Vとする。

放電：1.0 mA / cm² (1 / 3 C相当) で電圧が2.7 Vとなるまで放電を行う。

第2～15サイクル

充電：1.0 mA / cm²で6時間充電し、電圧を4.2 Vとする。

放電：1.0 mA / cm² (1 / 3 C相当) で電圧が2.7 Vとなるまで放電を行う。

第16、17サイクル

充電：第2～15サイクルに同じ

放電：3.0 mA / cm² (1.0 C相当) で電圧が2.7 Vとなるまで放電を行う。

第18サイクル

充電：第2～15サイクルに同じ

放電：第2～15サイクルに同じ

第19サイクル

充電：第2～15サイクルに同じ

放電：6.0 mA/cm² (2.0 C相当) で電圧が2.

7 Vとなるまで放電を行う。

それぞれのサンプルに関して、15サイクル目と16サイクル目の放電容量変化率、及び18サイクル目と19サイクル目の放電容量変化率を求めた。結果を表1に示す。

比較例 1

実施例1と実質的に同様な方法で作成した正極と負極をそれぞれ1.5 cm×1.0 cm、1.55 cm×1.05 cmのなるように加工し、暑さ25 μm及び空孔率48%のポリエチレン (PE) 微多孔膜からなるセパレータを用いて作成した図1 (B) に示す構造を有するサンプルを作成 (比較例1-A)、更に厚さ34 μm及び空孔率63%のポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを用いた以外は上記サンプルと同様にしてサンプルを作成した [(比較例 (1-B))]。

なお、PE微多孔膜の空孔率は、空孔容積/多孔膜容積×100 (ただし、空孔容積=含水重量-絶乾重量) より求めた。実施例1と同電解液中かつ同充放電条件により充放電させた。15サイクル目と16サイクル目の放電容量変化率、及び18サイクル目と19サイクル目の放電容量変化率を求めた。結果を表1に示す。

表 1

	15サイクル目 1/3C放電 容量E ₁₅ mA h	16サイクル目 1.0C放電 容量E ₁₆ mA h	15→16サイク ル 容量変化率 %	18サイクル目 1/3C放電 容量E ₁₈ mA h	19サイクル目 2.0C放電 容量E ₁₉ mA h	18→19サイク ル 容量変化率 %
実施例1-A	4.326	4.017	-7.1	4.311	2.354	-45.4
実施例1-B	4.342	4.076	-6.1	4.303	1.553	-63.9
比較例1-A	4.350	3.959	-9.0	4.337	1.341	-69.1
比較例1-B	4.383	4.058	-7.4	4.364	1.502	-65.6

n サイクル目 → (n-1) サイクル目の容量変化率% : $[E_n - E_{(n-1)}] / E_{(n-1)} \times 100$

この表に示すように、セパレータの膜厚が同等である実施例 1-A と比較例 1-A を比較した場合、放電の電流密度を $1/3\text{ C}$ から 2.0 C に変化させた $18 \rightarrow 19$ サイクルの放電容量変化率は実施例 1 が著しく小さくなった。これは、本発明における絶縁性物質粒子の集合体からなるセパレータと、従来のポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータとにおける、セパレータ中の空孔の大きさや分布状態が異なることに起因して、本発明のセパレータ中のイオン伝導性が向上して、高い電流密度での放電特性が向上したものと推定される。このことは、比較例 1-A および 1-B よりもセパレータの膜厚がはるかに厚い実施例 1-B が前者 2 例と同等以上の放電特性を示していることから裏付けられる。

また、実施例 1-A と比較例 1-B を比較した場合、放電の電流密度を $1/3\text{ C}$ から 2.0 C に変化させた $18 \rightarrow 19$ サイクルの放電容量変化率は、セパレータの空孔率は低いが、膜厚の薄い実施例 1-A が著しく小さくなった。これは、本発明のセパレータにおいて空孔率は低くても膜厚が薄くなっていることにより、セパレータ中のイオン伝導性が向上して、高い電流密度での放電特性が向上したものと推定される。

実施例 2

実施例 1 と同様に、実験用の小スケールセルにより本発明の電池の充放電特性を調べた。

まず、電極はシート状で以下のものを用意した。

〔電極〕

正極：LiCoO₂を正極活物質、リン片状グラファイトおよびアセチレンブラックをフィラー、フッ素ゴムをバインダーとし、LiCoO₂：リン片状グラファイト：アセチレンブラック：フッ素ゴム＝100：2.5：2.5：1.96の重量比で酢酸エチルとエチルセロソルブの体積比1：3の混合溶媒中で混合してペーストとし、厚さ15 μmのアルミニウム箔（集電体箔）上に塗布後乾燥して、プレスをして厚さ87 μmの正極活物質層を形成したもの

負極：メソフェーズピッチカーボンファイバーグラファイトおよびリン片状グラファイトを負極活物質、カルボキシメチルセルロースを分散剤、ラテックスをバインダーとし、メソフェーズカーボンファイバーグラファイト：リン片状グラファイト：カルボキシメチルセルロース：ラテックス＝90：10：1.4：1.8の重量比で精製水中で混合してペーストとし、厚さ12 μmの銅箔（集電体箔）上に塗布後乾燥し、プレスをして厚さ81 μmの負極活物質層を形成したもの

次に、絶縁性物質粒子の集合体の使用材料およびその作製方法は以下に示すとおりである。

〔使用材料〕

絶縁性物質粒子：平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

バインダー：ポリフッ化ビニリデン (PVDF)

KF # 1100 [呉羽化学工業 (株) 製]

溶媒：1-メチル-2-ピロリドン (NMP)

上記の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体と PVDF 粉体を重量比 100 : 5 で粉体状態のまま混合し、それに NMP を加えてさらに混合し、固形分率 56.8 wt % のスラリーを得た。

このスラリーをドクターブレードを用いて前記電極シート上に所定の厚みで均一に塗布後、 120°C のオープン中で15分間乾燥して、電極上に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子集合体を固定しセパレータとした。このセパレータの空孔率は52%であった。この空孔率は、前記セパレータを単独で形成させ、(株)島津製作所製の水銀ポロシメーターにより測定した。

上記のシートを、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子集合体塗布部分が、正極については $1.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ の面積、負極については $1.55\text{ cm} \times 1.05\text{ cm}$ の面積になるように加工し、塗布部分を対向させて、図7(b)のようなサンプルを作製した。このときのセパレータの厚みは正極側と負極側をあわせて $25\ \mu\text{m}$ のもの (実施例2-A) と $10\ \mu\text{m}$ (実施例2-B) のものを用意した。

また、上記スラリーを正極上に塗布した後、直ちに負極活物質層が対向するように重ねあわせた後、加熱して溶媒を蒸

発させて貼り合わせた。これを $1.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ の面積になるように加工し図 7 (c) のようなサンプルを作製した (実施例 2-C)。このときのセパレータの厚みは $25\text{ }\mu\text{m}$ であった。

これらを、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の体積比 1 : 1 の混合溶媒に LiPF_6 を 1.0 mol/l 溶解させた電解液中で下記の条件により充放電させた。

比較例 2 として、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子集合体を形成させていない実施例 2-A および 2-B と同じ正極と負極をそれぞれ $1.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ 、 $1.55\text{ cm} \times 1.05\text{ cm}$ の面積となるように加工し、ポリエチレン (PE) 微多孔膜からなる厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ のセパレータ (空孔率 36%) を挟んで両極を対向させて、図 1 (B) のようなサンプルを作製し、実施例 2 と同電解液中かつ同充放電条件により充放電させた。

なお、PE 微多孔膜の空孔率は、空孔容積 / 多孔膜容積 $\times 100$ (ただし、空孔容積 = 含水重量 - 絶乾重量) より求めた。

〔充放電条件〕

温度 : 25°C

1 ~ 10 サイクル

充電 : 1.0 mA/cm^2 で 6 時間充電し、電圧を 4.

2 Vとする。

放電：1.0 mA/cm² (1/3 C相当) で電圧が2.7 Vとなるまで放電を行う。

1 1 サイクル

充電：1～10 サイクルに同じ

放電：3.0 mA/cm² (1.0 C相当) で電圧が2.7 Vとなるまで放電を行う。

1 2 サイクル

充電：1～10 サイクルに同じ

放電：1～10 サイクルに同じ

1 3 サイクル

充電：1～10 サイクルに同じ

放電：6.0 mA/cm² (2.0 C相当) で電圧が2.7 Vとなるまで放電を行う。

実施例 2-A、2-B、2-C および比較例 2 における 10 サイクル目と 11 サイクル目の放電容量変化率、及び 12 サイクル目と 13 サイクル目の放電容量変化率は下記の表 2 に示す結果となった。

表 2

	10サイクル目 1/3C放電 容量E ₁₀ mA h	11サイクル目 1.0C放電 容量E ₁₁ mA h	10→11サイク ル 容量変化率 %	12サイクル目 1/3C放電 容量E ₁₂ mA h	13サイクル目 2.0C放電 容量E ₁₃ mA h	12→13サイク ル 容量変化率 %
実施例2-A	5.027	4.944	-1.7	5.002	4.695	-6.1
実施例2-B	5.031	4.977	-1.1	5.005	4.821	-3.7
実施例2-C	5.011	4.933	-1.6	4.998	4.655	-6.9
比較例2	5.025	4.925	-2.0	5.000	4.425	-11.5

n サイクル目 → (n-1) サイクル目の容量変化率% : $[E_n - E_{(n-1)}] / E_{(n-1)} \times 100$

この表に示すように、セパレータの膜厚が同等である実施例 2-A と比較例 2 を比較した場合、放電の電流密度を 1 / 3 C から 2 . 0 C に変化させた 1 2 → 1 3 サイクルの放電容量変化率は実施例 2 が著しく小さくなった。これは、本発明における絶縁性物質粒子の集合体からなるセパレータと、従来のポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータとにおける、セパレータ中の空孔の大きさや分布状態が異なることに起因して、本発明のセパレータ中のイオン伝導性が向上して、高い電流密度での放電特性が向上したものと推定される。

また、実施例 2-B では、セパレータの膜厚がさらに薄くなっていることにより、さらに放電特性が向上したものと推定される。

さらに、実施例 2-C では、セパレータが正極と負極の両方に固定されていても同様な性能向上を示すことが証明された。

実施例 3

実施例 3 として実施例 2-A と同様な実験用小スケールセルを作製し、また比較例 3 として比較例 2 と同様な実験用小スケールセルを作製し、以下の充放電条件でサイクル特性評価を行った。この実施例は本発明のセパレータが従来よりもイオン伝導性が優れていることだけでなく、耐久性も向上していることを証明するために行った。

〔充放電条件〕

1 サイクル

充電：1.0 mA / cm² で6時間充電し、電圧を4.2 Vとする。

放電：1.0 mA / cm² (1 / 3 C相当) で電圧が2.7 Vとなるまで放電を行う。

2 ~ 200 サイクル

充電：3.0 mA / cm² で3時間充電し、電圧を4.2 Vとする。

放電：3.0 mA / cm² で電圧が2.7 Vとなるまで放電を行う。

2 サイクル目の放電容量に対する200 サイクル目の放電容量維持率は、実施例3では88.8%、比較例3では83.8%であった。この結果が示すように、セパレータの膜厚が同等である実施例3と比較例3を比較した場合、放電容量維持率は実施例3が上回っている。これは、本発明における絶縁性物質粒子の集合体からなるセパレータは、従来のポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータと比較して、耐久性が向上したことを証明している。

実施例 4

実施例1および2と同様に、実験用の小スケールセルにより本発明の電池の充放電特性を調べた。

まず、電極はシート状で実施例2および3と同じものを用意した。

次に、絶縁性物質粒子の集合体の使用材料およびその作製方法は以下に示すとおりである。

〔使用材料〕

絶縁性物質粒子： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=29$ の分子数比の
ゼオライト

バインダー：ポリフッ化ビニリデン（PVDF）

KF#1100〔呉羽化学工業（株）製〕

溶媒：1-メチル-2-ピロリドン（NMP）

上記のゼオライト粉体とPVDF粉体を重量比100：5で粉体状態のまま混合し、それにNMPを加えてさらに混合し、固形分率55.0wt%のスラリーを得た。

このスラリーをドクターブレードを用いて前記電極シート上に均一に塗布後、120℃のオーブン中で15分間乾燥して、電極上にゼオライト粒子集合体を固定しセパレータとした。このセパレータの空孔率は50%であった。この空孔率は、前記セパレータを単独で形成させ、（株）島津製作所製の水銀ポロシメーターにより測定した。

上記のシートを、ゼオライト粒子集合体塗布部分が、正極については1.5cm×1.0cmの面積、負極については1.55cm×1.05cmの面積になるように加工し、塗布部分を対向させて、図7（b）のようなサンプルを作製した。このセパレータの厚みは正極側と負極側をあわせて25μmであった。これを、エチレンカーボネート（EC）とジ

43

エチルカーボネート（DEC）の体積比1：1の混合溶媒に
LiPF₆を1.0mol/l溶解させた電解液中で充放電
させた（実施例4）。充放電条件は実施例2と同じにした。

比較例4として、実施例2で行った比較例2を引用した。

実施例4および比較例4の10サイクル目と11サイクル
目の放電容量変化率、及び12サイクル目と13サイクル目
の放電容量変化率は下記の表3に示す結果となった。

表 3

	10サイクル目 1/3C放電 容量E ₁₀ mA h	11サイクル目 1.0C放電 容量E ₁₁ mA h	10→11サイク ル 容量変化率 %	12サイクル目 1/3C放電 容量E ₁₂ mA h	1サイクル目 2.0C放電 容量E ₁₃ mA h	12→13サイク ル 容量変化率 %
実施例 4	5.040	4.960	-1.6	5.009	4.771	-4.8
比較例 4	5.025	4.925	-2.0	5.000	4.425	-11.5

この表に示すように、セパレータの膜厚が同等である実施例 4 と比較例 4 を比較した場合、放電の電流密度を $1/3\text{C}$ から 2.0C に変化させた $12 \rightarrow 13$ サイクルの放電容量変化率は実施例 4 が著しく小さくなった。これは、本発明のセパレータ中のイオン伝導性が向上して、高い電流密度での放電特性が向上したものと推定される。

実施例 5

実施例 1、2 および 4 と同様に、実験用の小スケールセルにより本発明の電池の充放電特性を調べた。

まず、電極はシート状で実施例 2、3 および 4 と同じものを用意した。

次に、絶縁性物質粒子の集合体の使用材料およびその作製方法は以下に示すとおりである。

[使用材料]

絶縁性物質粒子：ポリパラフェニレンテレフタルアミド
(アラミド)

商品名 Twaron [日本アラミド (株) 製]

バインダー：ポリフッ化ビニリデン (PVDF)

KF#1100 [呉羽化学工業 (株) 製]

溶媒：1-メチル-2-ピロリドン (NMP)

上記のアラミド粉体と PVDF 粉体を重量比 $100:5$ で粉体状態のまま混合し、それに NMP を加えてさらに混合し、固形分率 $50.0\text{wt}\%$ のスラリーを得た。

このスラリーをドクターブレードを用いて前記電極シート上に均一に塗布後、120℃のオープン中で15分間乾燥して、電極上にアラミド粒子集合体を固定しセパレータとした。このセパレータの空孔率は50%であった。この空孔率は、前記セパレータを単独で形成させ、(株)島津製作所製の水銀ポロシメーターにより測定した。

上記のシートを、アラミド粒子集合体塗布部分が、正極については1.5cm×1.0cmの面積、負極については1.55cm×1.05cmの面積になるように加工し、塗布部分を対向させて、図7(b)のようなサンプルを作製した。このセパレータの厚みは正極側と負極側をあわせて25μmであった。これを、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を1.0mol/l溶解させた電解液中で充放電させた(実施例5)。充放電条件は実施例2および4と同じにした。

比較例5として、実施例2で行った比較例2を引用した。

実施例5および比較例5における10サイクル目と11サイクル目の放電容量変化率、及び12サイクル目と13サイクル目の放電容量変化率は下記の表4に示す結果となった。

表 4

	10サイクル目 1/3C放電 容量E ₁₀ mA h	11サイクル目 1.0C放電 容量E ₁₁ mA h	10→11サイク ル 容量変化率 %	12サイクル目 1/3C放電 容量E ₁₂ mA h	1サイクル目 2.0C放電 容量E ₁₃ mA h	12→13サイク ル 容量変化率 %
実施例 5	5.027	4.944	-1.7	5.003	4.766	-4.7
比較例 5	5.025	4.925	-2.0	5.000	4.425	-11.5

この表に示すように、セパレータの膜厚が同等である実施例 5 と比較例 5 を比較した場合、放電の電流密度を $1/3\text{ C}$ から 2.0 C に変化させた $12 \rightarrow 13$ サイクルの放電容量変化率は実施例 5 が著しく小さくなった。

実施例 6

実施例 1、2、4 および 5 と同様に、実験用の小スケールセルにより本発明の電池の充放電特性を調べた。

まず、電極はシート状で実施例 2、3、4 および 5 と同じものを用意した。

次に、絶縁性物質粒子の集合体の使用材料およびその作製方法は以下に示すとおりである。

〔正極上塗布用の使用材料〕

絶縁性物質粒子：平均粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

バインダー：ポリフッ化ビニリデン (PVDF)

KF # 1100 [呉羽化学工業 (株) 製]

溶媒：1-メチル-2-ピロリドン (NMP)

上記の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体と PVDF 粉体を重量比 100 : 5 で粉体状態のまま混合し、それに NMP を加えてさらに混合し、固形分率 56.8 wt % のスラリーを得た。

このスラリーをドクターブレードを用いて前記正極シート上に所定の厚みで均一に塗布後、 120°C のオーブン中で 15 分間乾燥して、電極上に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子集合体を固定しセパレータとした。このセパレータの空孔率は 52 % であっ

た。この空孔率は、前記セパレータを単独で形成させ、(株)島津製作所製の水銀ポロシメーターにより測定した。

上記のシートを、 α - Al_2O_3 粒子集合体塗布部分が1.5 cm $\times$ 1.0 cmの面積になるように加工した。

〔負極上塗布用の使用材料〕

絶縁性物質粒子：ポリエチレン

バインダー：カルボキシメチルセルロース、ラテックス

溶媒：精製水

上記のカルボキシメチルセルロースを精製水に溶解させ2.0 wt %の水溶液とし、これにポリエチレン粉体を混合し、さらに4.2 wt %ラテックス水溶液を加えて混合して、重量比がポリエチレン：カルボキシメチルセルロース：ラテックス=100：1：2、固形分率45.0 wt %のスラリーを得た。

このスラリーをドクターブレードを用いて前記正極シート上に所定の厚みで均一に塗布後、100℃のオーブン中で15分間乾燥して、電極上にポリエチレン粒子集合体を固定しセパレータとした。このセパレータの空孔率は50%であった。この空孔率は、前記セパレータを単独で形成させ、(株)島津製作所製の水銀ポロシメーターにより測定した。

上記のシートを、ポリエチレン粒子集合体塗布部分が1.55 cm $\times$ 1.05 cmの面積になるように加工した。

そして、正極側と負極側の絶縁性物質粒子塗布部分を対向

させて、図7(b)のようなサンプルを作製した。このときのセパレータの厚みは正極側と負極側をあわせて $25\mu\text{m}$ であった。これを、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を 1.0mol/l 溶解させた電解液中で下記の条件により充放電させた(実施例6)。充放電条件は実施例2、4および5と同じにした。

比較例6として、実施例2で行った比較例2を引用した。

実施例6および比較例6における10サイクル目と11サイクル目の放電容量変化率、及び12サイクル目と13サイクル目の放電容量変化率は下記の表5に示す結果となった。

表 5

	10サイクル目 1/3C放電 容量 E_{10} mA h	11サイクル目 1.0C放電 容量 E_{11} mA h	10→11サイク ル 容量変化率 %	12サイクル目 1/3C放電 容量 E_{12} mA h	1サイクル目 2.0C放電 容量 E_{13} mA h	12→13サイク ル 容量変化率 %
実施例 6	5.016	4.923	-1.9	4.998	4.732	-5.3
比較例 6	5.025	4.925	-2.0	5.000	4.425	-11.5

この表に示すように、セパレータの膜厚が同等である実施例6と比較例6を比較した場合、放電の電流密度を1/3Cから2.0Cに変化させた12→13サイクルの放電容量変化率は実施例6が著しく小さくなった。これは、本発明のセパレータを用いることによりセパレータ中のイオン伝導性が向上したために、急速放電特性が向上したものと推定される。

また、実施例6のように、正極上には高い融点（この場合2055℃）をもつ無機酸化物の粒子層、負極上には低い融点（この場合140℃程度）をもつの樹脂の粒子層を形成させたことにより、電池が高温状態に陥ったときに樹脂粒子のみが熔融して空孔を閉塞させて電流を遮断するヒューズ効果をもたせることができる。

実施例7

実施例1、2、4、5および6と同様に、実験用の小スケールセルにより本発明の電池の充放電特性を調べた。

まず、電極はシート状で以下のものを用意した。

〔電極〕

正極：LiMn₂O₄を正極活物質、リン片状グラファイトをフィラー、フッ素ゴムをバインダーとし、LiMn₂O₄：リン片状グラファイト：フッ素ゴム＝100：6：1.96の重量比で酢酸エチルとエチルセロソルブの体積比1：3の混合溶媒中で

53

混合してペーストとし、厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（集電体箔）上に塗布後乾燥して、プレスをして厚さ $112\mu\text{m}$ の正極活物質層を形成したもの

負極：メソフェーズピッチカーボンファイバークラフアイトおよびリン片状グラファイトを負極活物質、カルボキシメチルセルロースを分散剤、ラテックスをバインダーとし、メソフェーズカーボンファイバークラフアイト：リン片状グラファイト：カルボキシメチルセルロース：ラテックス＝ $90:10:1.4:1.8$ の重量比で精製水中で混合してペーストとし、厚さ $12\mu\text{m}$ の銅箔（集電体箔）上に塗布後乾燥し、プレスをして厚さ $8.1\mu\text{m}$ の負極活物質層を形成したもの

次に、絶縁性物質粒子の集合体の使用材料およびその作製方法は以下に示すとおりである。

〔使用材料〕

絶縁性物質粒子：平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

バインダー：ポリフッ化ビニリデン（PVDF）

KF#1100〔呉羽化学工業（株）製〕

溶媒：1-メチル-2-ピロリドン（NMP）

上記の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体とPVDF粉体を重量比 $100:$

5 で粉体状態のまま混合し、それにNMPを加えてさらに混

合し、固形分率 56.8 wt % のスラリーを得た。

このスラリーをドクターブレードを用いて前記電極上に所定の厚みで均一に塗布後、120℃のオーブン中で15分間乾燥して、電極上に α - Al_2O_3 粒子集合体を固定しセパレータとした。このセパレータの空孔率は52%であった。この空孔率は、前記セパレータを単独で形成させ、(株)島津製作所製の水銀ポロシメーターにより測定した。

上記のシートを、 α - Al_2O_3 粒子集合体塗布部分が、正極については1.5 cm×1.0 cmの面積、負極については1.55 cm×1.05 cmの面積になるように加工し、塗布部分を対向させて、図7(b)のようなサンプルを作製した。このときのセパレータの厚みは正極側と負極側をあわせて25 μm のものを用意した。これを、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の体積比1:1の混合溶媒に LiPF_6 を1.0 mol/l溶解させた電解液中で充放電させた(実施例7)。充放電条件は実施例2、4、5および6と同じにした。

比較例7として、 α - Al_2O_3 粒子集合体を形成させていない実施例7と同じ正極と負極をそれぞれ1.5 cm×1.0 cm、1.55 cm×1.05 cmの面積となるように加工し、ポリエチレン(PE)微多孔膜からなる厚さ25 μm のセパレータ(空孔率36%)を挟んで両極を対向させて、図1(B)のようなサンプルを作製し、実施例2と同電解液

中かつ同充放電条件により充放電させた。

実施例7および比較例7における10サイクル目と11サイクル目の放電容量変化率、及び12サイクル目と13サイクル目の放電容量変化率は下記の表6に示す結果となった。

表 6

	10サイクル目 1/3C放電 容量E ₁₀ mA h	11サイクル目 1.0C放電 容量E ₁₁ mA h	10→11サイク ル 容量変化率 %	12サイクル目 1/3C放電 容量E ₁₂ mA h	1サイクル目 2.0C放電 容量E ₁₃ mA h	12→13サイク ル 容量変化率 %
実施例 7	4.957	4.755	-4.1	4.925	4.451	-9.6
比較例 7	4.949	4.639	-6.3	4.910	4.009	-18.4

この表に示すように、セパレータの膜厚が同等である実施例7と比較例7を比較した場合、放電の電流密度を1/3Cから2.0Cに変化させた12→13サイクルの放電容量変化率は実施例7が著しく小さくなった。これは、本発明のセパレータを用いることによりセパレータ中のイオン伝導性が向上したために、急速放電特性が向上したものと推定される。

産業上の利用可能性

本発明の電池は、安全性を損なうことなく、高い電流密度で優れた放電特性を発揮するだけでなく、従来の電池と比較して電池の単位体積あたりに収容できる活物質の量が多く、従来の電池と比較して極めて高い性能を発揮することができる。電池の性能を維持しながら小型化軽量化を達成することもできる。

請求の範囲

1. ケーシング、

該ケーシング内に含まれる電解質、

正極活物質層を含む正極、

負極活物質層を含む負極、及び

多孔性セパレータを包含し、

該正極、該負極及び該セパレータは、該ケーシング内に、
該電解質と共働可能に収容されており、

該多孔性セパレータは、該正極と該負極の間に、該多孔
性セパレータの両側表面が該正極活物質層及び該負極活物質
層にそれぞれ面するように配置構成されてなる電池であって、

該多孔性セパレータは、少なくとも1層の絶縁性物質粒
子集合体層からなり、該少なくとも1層の絶縁性物質粒子集
合体層が3次元網目空隙構造を有しており、それにより、該
多孔性セパレータに、イオンが通過可能な孔が形成されてな
る、

ことを特徴とする電池。

2. 該粒子集合体が、該粒子同士を結合するバインダーを含
むことを特徴とする請求項1に記載の電池。

3. 該多孔性セパレータが該正極活物質層及び該負極活物質
層よりなる群から選ばれる少なくとも1つの活物質層表面に



一体化された形で直接形成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の電池。

4. 該多孔性セパレータの空孔率が、乾燥状態で10%以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電池。

5. 該多孔性セパレータが、該粒子集合体の空隙以外の要因に起因するイオン伝導性を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電池。

6. 該絶縁性物質が無機物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電池。

7. 該絶縁性物質が有機物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電池。

8. 該粒子集合体が、少なくとも2種類の異なる絶縁性物質からなることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の電池。

9. 該多孔性セパレータが、異なる粒子集合体からそれぞれ構成される少なくとも2つの層からなることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の電池。

10. 該多孔性セパレータが、少なくとも1層の無機絶縁性



物質粒子集合体層よりなる第1セパレータ層及び少なくとも1層の有機絶縁性物質粒子集合体層よりなる第2セパレータ層とからなり、該第1セパレータ層が、該正極活物質層と該負極活物質層のうちの一方の活物質層の表面に一体化された形で直接形成されており、該第2セパレータ層が該正極活物質層と該負極活物質層のうちの他方の活物質層の表面に一体化された形で直接形成されていることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の電池。

11. 該電解質が非水電解質であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の電池。

12. 該非水電解質がリチウムイオンを含むことを特徴とする請求項11に記載の電池。

13. 該正極活物質層がマンガン酸リチウムを含むことを特徴とする請求項11又は12に記載の電池。

14. (1) 正極活物質層を含む正極及び負極活物質層を含む負極をそれぞれ提供し、

(2) 絶縁性物質粒子と該粒子のためのバインダーとの混合物を分散媒に分散せしめた分散液を、該正極活物質層および該負極活物質層よりなる群から選ばれる少なくとも1つの活物質層の表面に塗布し、

(3) 該少なくとも1つの活物質層の表面に塗布した



分散液の分散媒を蒸発させることにより除去して、該粒子同士がバインダーによって結合されてなる該粒子の集合体層を形成し、それにより、該少なくとも1つの活物質層の表面に一体化され且つその絶縁性物質粒子集合体層中に3次元網目空隙構造を有してなる多孔性セパレータを形成し、

(4) このようにして得られた少なくともどちらか一方の活物質層表面に該多孔性セパレータを形成させてなる該正極及び該負極を、ケーシングに收容し、その際、該多孔性セパレータを挟んで該正極活物質層及び該負極活物質層を対向させ、且つケーシング内の電解質と共働可能になるように配設する、

ことを特徴とする電池の製造方法。

