

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-175656
(P2019-175656A)

(43) 公開日 令和1年10月10日(2019. 10. 10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5HO21
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/0587	5HO29
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	
	HO 1 M 2/16 L	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2018-61651 (P2018-61651)
(22) 出願日 平成30年3月28日 (2018. 3. 28)

(71) 出願人 000003067
TDK株式会社
東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(72) 発明者 長谷川 智彦
東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内
(72) 発明者 関 秀明
東京都港区芝浦三丁目9番1号TDK株式会社内
Fターム(参考) 5H021 AA06 CC04 EE04 EE11 HH03
5H029 AJ02 AK03 AL02 AL03 AL06
AL07 AL08 AL11 AL12 AM01
AM02 AM03 AM06 AM07 BJ04
BJ14 DJ04 HJ04 HJ12

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】

曲面部における繰り返し充放電時の金属リチウム析出の抑制されたリチウムイオン二次電池を提供すること。

【解決手段】

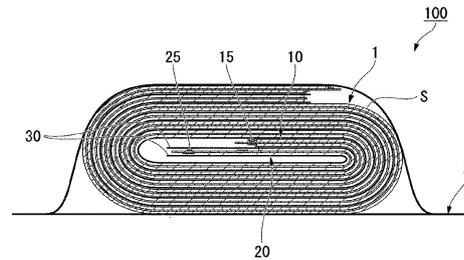
正極と負極とがセパレータを介して捲回された捲回体と、

上記捲回体を収納する外装体と、を備え、

上記捲回体は、複数の平面部と前記平面部を連結する曲面部とを含んでなり、

上記曲面部におけるセパレータの算術平均粗さを $R a_1$ 、上記平面部におけるセパレータの算術平均粗さを $R a_2$ としたとき、 $R a_1 > R a_2$ の関係を満たすことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負極とがセパレータを介して捲回された捲回体と、
前記捲回体を収納する外装体と、を備え、
前記捲回体は、複数の平面部と前記平面部を連結する曲面部とを含んでなり、
前記曲面部におけるセパレータの算術平均粗さを $R a_1$ 、前記平面部におけるセパレータの算術平均粗さを $R a_2$ としたとき、 $R a_1 > R a_2$ の関係を満たすことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記曲面部におけるセパレータの算術平均粗さ $R a_1$ が、 $0.40 \mu m$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

10

【請求項 3】

前記曲面部におけるセパレータが、前記負極と接する主面上に、セルロース誘導体を含む表面コート層を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やパソコン等の電子機器の小型化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、このような状況下において、充放電容量が大きく、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

【0003】

上記リチウムイオン二次電池は、一般的に電極体と非水電解液を備え、電極体の形状から積層型電池と捲回型電池の大きく二つに分類することが出来る。このうち、捲回型電池の電極体は、長尺なシート状の電極および長尺なシート状のセパレータを一まとめとして扁平形状に捲回して製造されることから、一巻きのロールから連続的に製造が可能で、生産性に優れるという優位点を有している。

30

【0004】

ただし、上記捲回型電池はその構造上、電極体に平面部と曲面部が存在することとなり、この曲面部に起因する特有の問題が発生することも知られている。例えば、曲面部の応力の不均一性によって製造過程で微小短絡を生じる問題について、特許文献 1 では、捲回体の最外周部に余剰セパレータ領域を設けることで、曲面部における応力緩和と、電荷担体のバランスを改善し、上記問題を解決する方法が開示されている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2017 - 10878 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来技術の方法では未だ諸特性は満足されず、特に曲面部における繰り返し充放電時の金属リチウム析出の抑制が求められている。

【0007】

本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、曲面部における繰り返し

50

返し充放電時の金属リチウム析出が抑制されたりチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するため、本発明に係るリチウムイオン二次電池は、正極と負極とがセパレータを介して捲回された捲回体と、上記捲回体を収納する外装体と、を備え、上記捲回体は、複数の平面部と上記平面部を連結する曲面部とを含んでなり、上記曲面部におけるセパレータの算術平均粗さを $R a_1$ 、上記平面部におけるセパレータの算術平均粗さを $R a_2$ としたとき、 $R a_1 > R a_2$ の関係を満たすことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

10

【0009】

これによれば、捲回体の曲面部は作製時に隙間が生じやすく、極板間距離が空くことで充放電が不均一になりやすい。本発明に係るセパレータを用いることで、捲回体作製のずれが抑制されるとともに、曲面部におけるセパレータの表面積が大となることで局所的な電解液の保液量が大幅に向上し、リチウムイオンが速やかに供給されることで充放電が均一に進行し、曲面部における繰り返し充放電時の金属リチウム析出が抑制される。

【0010】

本発明に係るリチウムイオン二次電池は更に、上記曲面部におけるセパレータの算術平均粗さ $R a_1$ が $0.40\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0011】

これによれば、曲面部におけるセパレータの算術平均粗さとして好適であり、曲面部における繰り返し充放電時の金属リチウム析出が抑制される。

20

【0012】

本発明に係るリチウムイオン二次電池は更に、上記曲面部におけるセパレータが、上記負極と接する主面上に、セルロース誘導体を含む表面コート層を有することが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、曲面部における繰り返し充放電時の金属リチウム析出が抑制されたりチウムイオン二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

30

【0014】

【図1】本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の模式断面図である。

【図2】本実施形態に係るリチウムイオン二次電池における捲回体を展開した図である。

【図3】本実施形態に係るリチウムイオン二次電池における捲回体の端部を拡大した模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本実施形態について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などは実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

40

【0016】

<リチウムイオン二次電池>

図1は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の模式断面図である。図1に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池100は、発電素子1と外装体2とを備える。発電素子1は、正極10と負極20とセパレータ30とを有する。図1に示す発電素子1は、正極10と負極20とが、セパレータ30を挟んで対向配置され、捲回されてなる捲回体である。正極10及び負極20のそれぞれには、外部との電氣的接続のための端子15、25が設けられている。

50

【 0 0 1 7 】

図 2 は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池における捲回体を展開した図である。正極 1 0 は、板状の正極集電体 1 2 に正極活物質層 1 4 が設けられたものである。負極 2 0 は、板状の負極集電体 2 2 に負極活物質層 2 4 が設けられたものである。また正極 1 0 及び負極 2 0 の一部には、絶縁テープ 4 0 が貼られている。絶縁テープ 4 0 は、端子 1 5、2 5 の短絡を防ぎ、活物質層が集電体から剥離するのを抑制する。

【 0 0 1 8 】

図 3 は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池における捲回体の端部を拡大した模式断面図である。捲回体端部は、平面部 R_p と、平面部 R_p を連結する曲面部 R_c とを有する。

10

【 0 0 1 9 】

< 正極 >

正極 1 0 は、正極集電体 1 2 と、正極集電体 1 2 の両面に設けられた正極活物質層 1 4 とを有する。

【 0 0 2 0 】

(正極集電体)

正極集電体 1 2 は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミニウム又はそれらの合金、ステンレス等の金属薄板 (金属箔) を用いることができる。

【 0 0 2 1 】

(正極活物質層)

正極活物質層 1 4 は、正極活物質、正極用バインダー、および正極用導電助剤から主に構成されるものである。

20

【 0 0 2 2 】

(正極活物質)

正極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入 (インターカレーション)、又は、該リチウムイオンのカウンターアニオン (例えば、 PF_6^-) のドーブ及び脱ドーブを可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知の正極活物質を使用できる。上記正極活物質としては、例えば、コバルト酸リチウム ($LiCoO_2$)、ニッケル酸リチウム ($LiNiO_2$)、マンガン酸リチウム ($LiMnO_2$)、ニッケルマンガン酸リチウム、 $Li(Ni_xCo_yMn_zM_a)O_2$ ($x + y + z + a = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 1$ であり、M は Al、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Cr から選択される少なくとも一種) で表される複合金属酸化物、 $Li_aM_b(PO_4)_c$ ($1 < a < 4$ 、 $1 < b < 2$ 、 $1 < c < 3$ であり、M は Fe、V、Co、Mn、Ni、VO から選択される少なくとも一種) で表されるポリアニオンオリビン型正極、等が挙げられる。

30

【 0 0 2 3 】

(正極用バインダー)

正極用バインダーは正極活物質同士を結合すると共に、正極活物質層 1 4 と正極用集電体 1 2 とを結合している。バインダーは、上述の結合が可能なものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン - 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)、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、ポリフッ化ビニル (PVF) 等のフッ素樹脂や、ビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン (VDF - HFPE)、ビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン (VDF - HFPE - TFE)、ビニリデンフルオライド - クロロトリフルオロエチレン (VDF - CTFE) 等のビニリデンフルオライド系フッ素樹脂、スチレン・ブタジエンゴム (SBR)、エチレン・プロピレンゴム (EPR)、ポリアミド (PA)、ポリイミド (PI)、ポリアミドイミド (PAI) 等の非フッ素樹脂を用いてもよい。

40

50

【0024】

更に、バインダーとして電子伝導性の導電性高分子やイオン伝導性の導電性高分子を用いてもよい。電子伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリアニリン等が挙げられる。イオン伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物と、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩とを複合化させたもの等が挙げられる。

【0025】

(正極用導電助剤)

正極用導電助剤としては、正極活物質層14の導電性を良好にするものであれば特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。例えば、黒鉛、カーボンブラック等の炭素系材料や、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属、酸化インジウムスズ(ITO)等の導電性酸化物が挙げられる。また、正極活物質のみで十分な導電性を確保できる場合は、正極活物質層14は導電助剤を含んでいなくても良い。

10

【0026】

<負極>

負極20は、負極集電体22と、負極集電体22の両面に設けられた負極活物質層24と、を有する。

【0027】

(負極集電体)

負極集電体22は、導電性の板材であればよく、例えば、銅等の金属薄板(金属箔)を用いることができる。

20

【0028】

(負極活物質層)

負極活物質層24は、負極活物質、負極用バインダー、および負極用導電助剤から主に構成されるものである。

【0029】

(負極活物質)

負極活物質としては、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入(インターカレーション)、又は、該リチウムイオンのカウンターアニオン(例えば、 PF_6^-)のドーブ及び脱ドーブを可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知の負極活物質を使用できる。上記負極活物質としては、例えば、グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン等の炭素材料、アルミニウム、シリコン、スズ等のリチウムと合金を形成することが出来る金属、酸化シリコン、酸化スズ等の非晶質の酸化物、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、等が挙げられる。

30

【0030】

(負極用バインダー)

負極用バインダーとしては特に限定は無く、上記で記載した正極用バインダーと同様のものを用いることができる。

【0031】

(負極用導電助剤)

負極用導電助剤としては特に限定は無く、上記で記載した正極用導電助剤と同様のものを用いることができる。

40

【0032】

<セパレータ>

セパレータ30は、電気絶縁性の多孔質構造を有する。上記セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの単層体あるいは積層体や、セルロース、ポリエステル、ポリアクリロニトリル等からなる繊維不織布が挙げられる。

【0033】

また、上記セパレータは、その表面を無機化合物や有機化合物で被覆されていても良い

50

。上記無機化合物としては、アルミナやベーマイト等の絶縁性金属酸化物、上記有機化合物としては、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）やポリエチレンオキシド（P E O）等を用いることが出来る。

【0034】

以下で、本実施形態に係るセパレータについて、更に詳しく記載する。

【0035】

本実施形態に係るセパレータは、曲面部 R_c におけるセパレータの算術平均粗さを $R a_1$ 、平面部 R_p におけるセパレータの算術平均粗さを $R a_2$ としたとき、 $R a_1 > R a_2$ である。

【0036】

これによれば、捲回体の曲面部は作製時に隙間が生じやすく、極板間距離が空くことで充放電が不均一になりやすい。本実施形態に係るセパレータを用いることで、捲回体作製のずれが抑制されるとともに、曲面部におけるセパレータの表面積が大となることで局所的な電解液の保液量が大幅に向上し、リチウムイオンが速やかに供給されることで充放電が均一に進行し、曲面部における繰り返し充放電時の金属リチウム析出が抑制される。

【0037】

本実施形態に係るセパレータは更に、上記曲面部におけるセパレータの算術平均粗さ $R a_1$ が $0.40 \mu m$ 以上であることが好ましい。

【0038】

これによれば、曲面部におけるセパレータの算術平均粗さとして好適であり、曲面部における繰り返し充放電時の金属リチウム析出が抑制される。

【0039】

算術平均粗さを上記既定の範囲に調整する方法としては、例えば、無機フィラーと高分子樹脂から成る保護層を塗布する方法が挙げられる。特に、無機フィラーの粒径や粒子形状を適当なものとすることで、任意の算術平均粗さのセパレータを得ることが出来る。上記無機フィラーとしては特に限定はされないが、アルミナやベーマイト等を用いることができ、上記高分子樹脂としても特に限定はされないが、P V D F、P T F E、ポリエチレンオキシド（P E O）等、一般的な材料を用いることが出来る。

【0040】

本実施形態に係るセパレータは更に、上記曲面部におけるセパレータが負極と接する主面上に、セルローズ誘導体を含む表面コート層を有することが好ましい。

【0041】

これによれば、曲面部におけるセパレータの負極と接する主面上に、セルローズ誘導体を含む表面コート層を有することで、セパレータ - 負極間の界面抵抗が減少し、曲面部における繰り返し充放電時の金属リチウム析出がより抑制される。

【0042】

< 電解液 >

本発明に係る電解液は、溶媒および電解質から主に構成されるものである。

【0043】

（溶媒）

上記溶媒としては、一般にリチウムイオン二次電池に用いられている溶媒を任意の割合で混合して使用することが出来る。例えば、エチレンカーボネート（E C）、プロピレンカーボネート（P C）、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート化合物、ジエチルカーボネート（D E C）、エチルメチルカーボネート（E M C）、ジメチルカーボネート（D M C）等の鎖状カーボネート化合物、 γ -ブチロラクトン（G B L）等の環状エステル化合物、プロピオン酸プロピル（P r P）、プロピオン酸エチル（P r E）、酢酸エチル等の鎖状エステル化合物が挙げられる。

【0044】

（電解質）

電解質は、リチウムイオン二次電池の電解質として用いられるリチウム塩であれば特に

10

20

30

40

50

限定は無く、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、リチウムビスオキサレートボラート等の無機酸陰イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 等の有機酸陰イオン塩等を用いることができる。

【0045】

以上、本発明に係る好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0046】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0047】

[実施例1]

(正極の作製)

$\text{Li}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 85質量部、アセチレンブラック5質量部、PVDF 10質量部をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させ、正極活物質層形成用のスラリーを調整した。このスラリーを、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム金属箔の一面に、正極活物質の塗布量が $9.0\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、100で乾燥することで正極活物質層を形成した。その後、ローラープレスによって加圧成形し、正極を作製した。

【0048】

(負極の作製)

鱗片状人造黒鉛90質量部、アセチレンブラック5質量部、PVDF 5質量部をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させ、負極活物質層形成用のスラリーを調整した。上記スラリーを、厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔の一面に、負極活物質の塗布量が $6.0\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、100で乾燥することで負極活物質層を形成した。その後、ローラープレスによって加圧成形し、負極を作製した。

【0049】

(セパレータの作製)

セパレータとして、厚み $16\mu\text{m}$ 、空孔率60%のポリエチレン製多孔質フィルムを準備した。無機フィラーとして Al_2O_3 (平均粒径 $1.0\mu\text{m}$) 95質量部、高分子樹脂としてPVDF 5質量部を水に分散させたスラリーを、上記セパレータに塗布し、60で真空乾燥することで保護層を形成した。その後、油圧式加熱プレスを用い、平面部に当たる領域を温度60、圧力400kPaで、曲面部に当たる領域を温度40、圧力100kPaでそれぞれ加圧成型した。

【0050】

上記で作製したセパレータに、カルボキシメチルセルロース1wt%を水：メチルエチルケトン(MEK)=70：30(vol%)に溶解させた溶液を、塗布量が $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布して表面コート層を形成した。

【0051】

(算術平均粗さの測定)

上記で作製したセパレータについて、レーザー顕微鏡(株式会社キーエンス製 VK-9710)にて表面を観察し、解析ソフト(キーエンスソフトウェア株式会社製 VK-Analyzer)を用いてJIS B0601:1994に準じた条件で、曲面部におけるセパレータの算術平均表面粗さ R_a_1 および平面部におけるセパレータの算術平均粗さ R_a_2 を求めた。結果を表1に示す。

【0052】

(捲回体の作製)

上記で作製した正極、負極およびセパレータの一端側を軸としてこれらを巻き取り、捲回体を作製した。ここで、上記負極と接する主面上に上記セパレータの表面コート層が配置されるように捲回体を作製した。

10

20

30

40

50

【0053】

(電解液の作製)

体積比でEC : DEC = 30 : 70となるように混合し、これに1.0 mol/Lの濃度となるようにLiPF₆を溶解し、電解液を作製した。

【0054】

(評価用リチウムイオン二次電池の作製)

上記で作製した捲回体を、収容空間が形成されているアルミラミネートフィルムの外装体内に収納し、上記で作製した電解液を注入し、真空シールを行って評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0055】

(電池化)

上記で作製した評価用リチウムイオン二次電池を、充放電試験装置(北斗電工株式会社製)を用い、25℃の恒温槽内で充電レート0.2Cの定電流充電で電池電圧が4.2Vとなるまで充電を行った後、放電レート0.2Cの定電流放電で電池電圧が2.8Vとなるまで放電を行った。ここで、X(C)とは、25℃で定電流充電を行ったときに1/X時間で充電終了となる電流値を示す。

10

【0056】

(サイクル経過後リチウム析出の確認)

上記で電池化した評価用リチウムイオン二次電池を、25℃の恒温槽内で充電レート2.0Cの定電流充電で電池電圧が4.2Vとなるまで充電を行い、続いて、放電レート1.0Cの定電流放電で電池電圧が2.8Vとなるまで放電を行った。上記充放電パターンを1サイクルとし、100サイクルの充放電を行った。100サイクル経過後の電池について、グローブボックス中、不活性雰囲気化で電池を解体して負極曲面部の確認を行ったところ、リチウム析出は確認されなかった。

20

【0057】

[実施例2]

(セパレータの作製)

無機フィラーとして Al₂O₃ (平均粒径3.0 μm) を使用した以外は実施例1と同様として、実施例2のセパレータを作製した。

【0058】

(評価用リチウムイオン二次電池の作製)

上記で作製したセパレータを用いた以外は実施例1と同様の方法で、実施例2の評価用リチウム二次電池を作製した。

30

【0059】

[実施例3]

(セパレータの作製)

無機フィラーとしてベーマイト(平均粒径4.0 μm) を使用した以外は実施例1と同様として、実施例3のセパレータを作製した。

【0060】

(評価用リチウムイオン二次電池の作製)

上記で作製したセパレータを用いた以外は実施例1と同様の方法で、実施例3の評価用リチウム二次電池を作製した。

40

【0061】

[実施例4]

(セパレータの作製)

セパレータの作製において、曲面部に当たる領域を温度40℃、圧力200 kPaで加圧成型した以外は実施例1と同様にして、実施例4のセパレータを作製した。

【0062】

(評価用リチウムイオン二次電池の作製)

上記で作製したセパレータを用いた以外は実施例1と同様の方法で、実施例4の評価用

50

リチウム二次電池を作製した。

【0063】

[実施例5]

(セパレータの作製)

セパレータの作製において、メチルセルロース1wt%を水:MEK=50:50(vol%)に溶解させ、塗布量が $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布して表面コート層を形成した以外は実施例1と同様として、実施例5のセパレータを作製した。

【0064】

(評価用リチウムイオン二次電池の作製)

上記で作製したセパレータを用いた以外は実施例1と同様の方法で、実施例5の評価用リチウム二次電池を作製した。

10

【0065】

[実施例6]

(セパレータの作製)

セパレータの作製において、エチルセルロース1wt%を水:MEK=50:50(vol%)に溶解させ、塗布量が $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布して表面コート層を形成した以外は実施例1と同様として、実施例6のセパレータを作製した。

【0066】

(評価用リチウムイオン二次電池の作製)

上記で作製したセパレータを用いた以外は実施例1と同様の方法で、実施例6の評価用リチウム二次電池を作製した。

20

【0067】

[実施例7]

(セパレータの作製)

セパレータの作製において、ヒドロキシエチルセルロース1wt%を水:MEK=70:30(vol%)に溶解させ、塗布量が $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布して表面コート層を形成した以外は実施例1と同様として、実施例7のセパレータを作製した。

【0068】

(評価用リチウムイオン二次電池の作製)

上記で作製したセパレータを用いた以外は実施例1と同様の方法で、実施例7の評価用リチウム二次電池を作製した。

30

【0069】

[実施例8]

(セパレータの作製)

セパレータの作製において、セパレータの曲面部に当たる領域のみに保護層を間欠塗布した以外は実施例1と同様の方法で、実施例8のセパレータを作製した。

【0070】

(評価用リチウムイオン二次電池の作製)

上記で作製したセパレータを用いた以外は実施例1と同様の方法で、実施例8の評価用リチウム二次電池を作製した。

40

【0071】

[比較例1]

(評価用リチウムイオン二次電池の作製)

保護層および表面コート層を形成しなかった未処理のセパレータを用いた以外は実施例1と同様の方法で、比較例1の評価用リチウム二次電池を作製した。

【0072】

[比較例2]

(評価用リチウムイオン二次電池の作製)

表面コート層のみ形成したセパレータを用いた以外は実施例1と同様の方法で、比較例2の評価用リチウム二次電池を作製した。

50

【 0 0 7 3 】

(算術平均粗さの測定)

実施例 2 ~ 8 および比較例 1 ~ 2 で作製したセパレータについて、実施例 1 と同様の方法で曲面部におけるセパレータの算術平均表面粗さ Ra_1 および平面部におけるセパレータの算術平均粗さ Ra_2 を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 4 】

(サイクル経過後リチウム析出の確認)

実施例 2 ~ 8、および比較例 1 ~ 2 で作製した評価用リチウムイオン二次電池について、実施例 1 と同様の方法でサイクル経過後のリチウム析出を確認した。結果を表 1 に示す。なお、表中において、「 \square 」はリチウム析出が全くない状態、「 \square 」はリチウム析出が僅かに確認された状態(負極曲面部の総面積に対して 1% 以下)、「 \square 」はリチウム析出が確認された状態(負極曲面部の総面積に対して 5% 以下)、「 \times 」はリチウム析出が多く確認された状態(負極曲面部の総面積に対して 10% 以下)であることを示す。

10

【 0 0 7 5 】

実施例 1 ~ 8 はいずれも、曲面部および平面部におけるセパレータの算術平均粗さを最適化しなかった比較例 1 ~ 2 よりも、繰り返し充放電時の負極曲面部におけるリチウム析出が改善することが確認された。

【 0 0 7 6 】

実施例 1 ~ 4 の結果から、表面コート層としてカルボキシメチルセルロースを有する場合、繰り返し充放電時の負極曲面部におけるリチウム析出がより改善することが確認された。

20

【 0 0 7 7 】

【表 1】

	Ra_1 [μm]	Ra_2 [μm]	表面コート層	サイクル経過後リチウム析出
実施例1	0.40	0.22	カルボキシメチルセルロース	◎
実施例2	0.63	0.30	カルボキシメチルセルロース	◎
実施例3	0.85	0.39	カルボキシメチルセルロース	◎
実施例4	0.35	0.22	カルボキシメチルセルロース	○
実施例5	0.40	0.22	メチルセルロース	○
実施例6	0.40	0.22	エチルセルロース	○
実施例7	0.40	0.22	ヒドロキシエチルセルロース	△
実施例8	0.40	0.01	カルボキシメチルセルロース	◎
比較例1	0.01	0.01	\times	\times
比較例2	0.01	0.01	カルボキシメチルセルロース	\times

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 8 】

本発明により、曲面部における繰り返し充放電時の金属リチウム析出が抑制されたリチウムイオン二次電池が提供される。

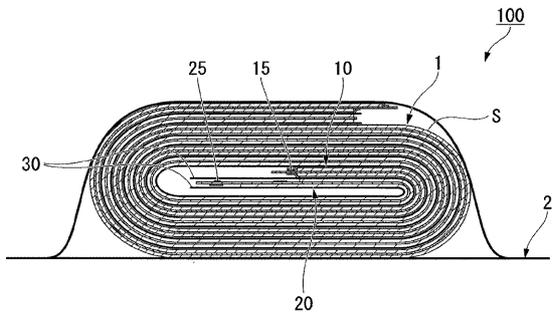
【符号の説明】

【 0 0 7 9 】

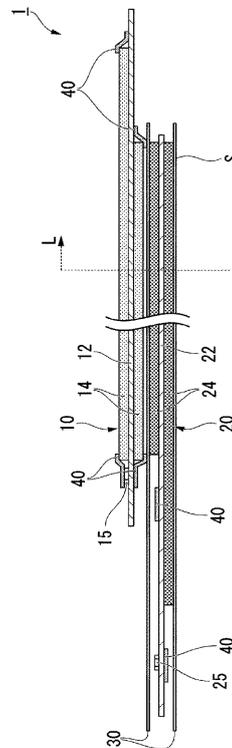
1 ... 発電素子、2 ... 外装体、10 ... 正極、12 ... 正極集電体、14 ... 正極活物質層、15 ... 端子、20 ... 負極、22 ... 負極集電体、24 ... 負極活物質層、25 ... 端子、30 ... セパレータ、40 ... 絶縁テープ、100 ... リチウムイオン二次電池、 R_p ... 平面部、 R_c ... 曲面部

50

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

