PTO-1390 (Rev. 09-08)
Approved for use through 2/28/2010. OMB 0651-0021
U. S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

TRANSMITTAL LETTER TO THE UNITED STATES DESIGNATED/ELECTED OFFICE (DO/EO/US) CONCERNING A SUBMISSION UNDER 35 U.S.C. 371

ATTORNEY'S DOCKET NUMBER	
5271-0195PUS1	
U.S. APPLICATION NO. (if known, see 37 CFR 1.5)	
NEW	

INTERNATIONAL APPLICATION NO.	INTERNATIONAL FILING DATE	PRIORITY DATE CLAIMED
PCT/JP2008/067757	30 September 2008	3 October 2007

TITLE OF INVENTION
BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

APPLICANT(S) FOR DO/EO/US
Hideaki KATAYAMA; Mitsuhiro KISHIMI; Yoshinori SATO; Yasutaka KUROKI and Toshiyuki EDAMOTO

Applicant herewith submits to the United States Designated/Elected Office (DO/EO/US) the following items and other information:

1. [x] This is a **FIRST** submission of items concerning a submission under 35 U.S.C. 371.
2. [ ] This is a **SECOND** or **SUBSEQUENT** submission of items concerning a submission under 35 U.S.C. 371.
3. [x] This is an express request to begin national examination procedures (35 U.S.C. 371(f)). The submission must include items (5), (6), (9) and (21) indicated below.
4. [ ] The US has been elected (Article 31).
5. [x] A copy of the International Application as filed (35 U.S.C. 371 (c)(2))
   a. [x] is attached hereto (required only if not communicated by the International Bureau).
   b. [ ] has been communicated by the International Bureau.
   c. [ ] is not required, as the application was filed in the United States Receiving Office (RO/US).
6. [x] An English language translation of the International Application as filed (35 U.S.C. 371(c)(2)).
   a. [x] is attached hereto.
   b. [ ] has been previously submitted under 35 U.S.C. 154(d)(4).
7. [x] Amendments to the claims of the International Application under PCT Article 19 (35 U.S.C. 371(c)(3))
   a. [ ] are attached hereto (required only if not communicated by the International Bureau).
   b. [ ] have been communicated by the International Bureau.
   c. [ ] have not been made; however, the time limit for making such amendments has NOT expired.
   d. [x] have not been made and will not be made.
8. [ ] An English language translation of the amendments to the claims under PCT Article 19 (35 U.S.C. 371(c)(3)).
9. [x] An oath or declaration of the inventor(s) (35 U.S.C. 371(c)(4)).
10. [ ] An English language translation of the annexes of the International Preliminary Examination Report under PCT Article 36 (35 U.S.C. 371(c)(5)).

Items 11 to 20 below concern document(s) or information included:

11. [x] An Information Disclosure Statement under 37 CFR 1.97 and 1.98.
12. [ ] An assignment document for recording. A separate cover sheet in compliance with 37 CFR 3.28 and 3.31 is included.
13. [x] A preliminary amendment.
14. [ ] An Application Data Sheet under 37 CFR 1.76.
15. [ ] A substitute specification.
16. [ ] A power of attorney and/or change of address letter.
17. [ ] A computer-readable form of the sequence listing in accordance with PCT Rule 13*ter*.2 and 37 CFR 1.821 – 1.825.
18. [ ] A second copy of the published International Application under 35 U.S.C. 154(d)(4).
19. [ ] A second copy of the English language translation of the international application under 35 U.S.C. 154(d)(4).

U.S. APPLICATION NO. (if known, see 37 CFR 1.5)	INTERNATIONAL APPLICATION NO.	ATTORNEY'S DOCKET NUMBER
NEW	PCT/JP2008/067757	5271-0195PUS1

20. Other items or information: PCT/IB/304; PCT/IB/308 (1st Notice); PCT/ISA/210
Drawings (2 sheets)

The following fees have been submitted	CALCULATIONS	PTO USE ONLY
21. [x] Basic national fee (37 CFR 1.492(a)) $330	$ 330.00	
22. [x] Examination fee (37 CFR 1.492(c)) If the written opinion prepared by ISA/US or the international preliminary examination report prepared by IPEA/US indicates all claims satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4) ..... $0 All other situations $220	$ 220.00	
23. [x] Search fee (37 CFR 1.492(b)) If the written opinion of the ISA/US or the international preliminary examination report prepared by IPEA/US indicates all claims satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4) ..... $0 Search fee (37 CFR 1.445(a)(2)) has been paid on the international application to the USPTO as an International Searching Authority ..... $100 International Search Report prepared by an ISA other than the US and provided to the Office or previously communicated to the US by the IB ..... $430 All other situations $540	$ 430.00	
TOTAL OF 21, 22 and 23 =	980.00	
[ ] Additional fee for specification and drawings filed in paper over 100 sheets (excluding sequence listing in compliance with 37 CFR 1.821(c) or (e) or in an electronic medium or computer program listing in an electronic medium) (37 CFR 1.492(j)). The fee is $270 for each additional 50 sheets of paper or fraction thereof.		

Total Sheets	Extra Sheets	Number of each additional 50 or fraction thereof (round up to a whole number)	RATE	
33 - 100 =	/50 =		x $270	$

Surcharge of $130 for furnishing any of the search fee, examination fee, or the oath or declaration after the date of commencement of the national stage (37 CFR 1.492(h)).	$	

CLAIMS	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE		
Total claims	20 - 20 =	0	x $52	0.00	
Independent claims	2 - 3 =	0	x $220	0.00	
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM(S) (if applicable)			+ $390		
			TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS =	$ 980.00	
[ ] Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27. Fees above are reduced by ½.					
			SUBTOTAL =	$ 980.00	
Processing fee of $130.00 for furnishing the English translation later than 30 months from the earliest claimed priority date (37 CFR 1.492(i)). +				$	
			TOTAL NATIONAL FEE =	$ 980.00	
Fee for recording the enclosed assignment (37 CFR 1.21(h)). The assignment must be accompanied by an appropriate cover sheet (37 CFR 3.28, 3.31). $40.00 per property +				$	
				$	
			TOTAL FEES ENCLOSED =	$ 980.00	
			Amount to be refunded:	$	
			Amount to be charged	$ 980.00	

Birch, Stewart, Kolasch & Birch, LLP

a. [ ] A check in the amount of $ _____ to cover the above fees is enclosed.

b. [x] Please charge my Deposit Account No. 02-2448 in the amount of $ 980.00 to cover the above fees.

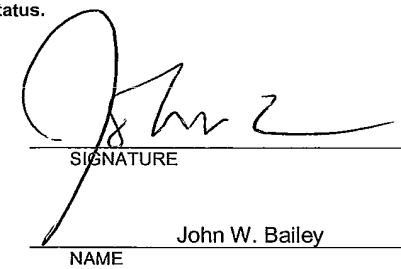
c. [x] The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required, or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 .

d. [ ] Fees are to be charged to a credit card. **WARNING:** Information on this form may become public. **Credit card information should not be included on this form.** Provide credit card information and authorization on PTO-2038. The PTO-2038 should only be

ADVISORY: If filing by EFS-Web, do **NOT** attach the PTO-2038 form as a PDF along with your EFS-Web submission. Please be advised that this is **not** recommended and by doing so your **credit card information may be displayed via PAIR**. To protect your information, it is recommended paying fees online by using the electronic payment method.

NOTE: Where an appropriate time limit under 37 CFR 1.495 has not been met, a petition to revive (37 CFR 1.137(a) or (b)) must be filed and granted to restore the International Application to pending status.

SEND ALL CORRESPONDENCE TO:



SIGNATURE

John W. Bailey
NAME

CUSTOMER NUMBER: 02292
February 17, 2010
/sym

32,881
REGISTRATION NUMBER

Docket No.: 5271-0195PUS1
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Hideaki KATAYAMA et al.

International Application No.: PCT/JP2008/067757

Application No.: NEW | Art Unit: N/A

Filed: February 17, 2010 | Examiner: Not Yet Assigned

For: BATTERY SEPARATOR AND
NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

PRELIMINARY AMENDMENT

MS PCT
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

INTRODUCTORY COMMENTS

The following preliminary amendments and remarks are respectfully submitted in connection with the above-identified application.

This amendment includes:

Amendments to the Specification begin on page 2 of this paper.

Remarks/Arguments begin on page 3 of this paper.

AMENDMENTS TO THE SPECIFICATION

IN THE SPECIFICATION:

Page 25

Please amend paragraph [0101] as follows:

[0101] [Measurement of shutdown temperature]

The separator used in each of the nonaqueous electrolyte batteries of Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 2 was placed in a thermostatic bath and heated by raising the temperature from 100°C in 5°C increments for 10 minutes, and subsequently the Gurley value was measured. Next, changes in the Gurley value before and after the heating of the separator in the thermostatic bath were determined, and a temperature at which the Gurley value was at least ten times larger than that before heating was defined as the shutdown temperature. The Gurley value was obtained by a method according to JIS P 8117 and expressed as the length of time (seconds) it took for 100 ml air to pass through a membrane at a pressure of ~~0.879 g/m^2~~0.879 g/mm^2.

REMARKS

The specification has been amended to correct a minor typographical error.

Conclusion

Entry of the above amendments is earnestly solicited. An early and favorable first action on the merits is earnestly solicited.

Should there be any outstanding matters that need to be resolved in the present application, the Examiner is respectfully requested to contact John W. Bailey (Reg. No. 32,881) at the telephone number of the undersigned below, to conduct an interview in an effort to expedite prosecution in connection with the present application.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37.C.F.R. §§1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Dated: February 17, 2010

Respectfully submitted,

By _____

John W. Bailey
Registration No.: 32,881
BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP
8110 Gatehouse Road
Suite 100 East
P.O. Box 747
Falls Church, Virginia 22040-0747
(703) 205-8000
Attorney for Applicant

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT
ATTORNEYS
26th Floor, OAP TOWER, 8-30, Tenmabashi
1-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka
5306026
JAPON

Date of mailing *(day·month·year)* 12 December 2008 (12.12.2008)	
Applicant's or agent's file reference H3293-01	**IMPORTANT NOTIFICATION**
International application No. PCT/JP2008/067757	International filing date *(day·month·year)* 30 September 2008 (30.09.2008)
International publication date *(day·month·year)* **Not yet published**	Priority date *(day·month·year)* 03 October 2007 (03.10.2007)
Applicant HITACHI MAXELL, LTD. et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. *(If applicable)* The **letters "NR"** appearing in the right-hand column denote **a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

3. *(If applicable)***An asterisk (*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes **a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
03 October 2007 (03.10.2007)	2007-259575	JP	27 November 2008 (27.11.2008)
21 February 2008 (21.02.2008)	2008-039527	JP	27 November 2008 (27.11.2008)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Authorized officer
Masashi Honda
e-mail PT08.PCT@WIPO.INT
Telephone No. +41 22 338 74 08

'08.12.26
池内・佐藤&P

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

FIRST NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION (TO DESIGNATED OFFICES WHICH DO NOT APPLY THE 30 MONTH TIME LIMIT UNDER ARTICLE 22(1))

(PCT Rule 47.1(c))

To:

IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS
26th Floor, OAP TOWER, 8-30, Tenmabashi 1-chome,
Kita-ku, Osaka-shi, Osaka
5306026
JAPON

Date of mailing *(day/month/year)*	
07 May 2009 (07.05.2009)	
Applicant's or agent's file reference H3293-01	**IMPORTANT NOTICE**
International application No. PCT/JP2008/067757	International filing date *(day/month/year)* 30 September 2008 (30.09.2008)
Priority date *(day/month/year)* 03 October 2007 (03.10.2007)	
Applicant HITACHI MAXELL, LTD. et al	

1. **ATTENTION**: For any designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002 (30 months from the priority date), **does apply**, please see Form PCT/IB/308(Second and Supplementary Notice) (to be issued promptly after the expiration of 28 months from the priority date).

2. Notice is hereby given that the following designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does not apply**, has/have requested that the communication of the international application, as provided for in Article 20, be effected under Rule 93*bis*.1. The International Bureau has effected that communication on the date indicated below:
09 April 2009 (09.04.2009)

   None

   In accordance with Rule 47.1(c-*bis*)(i), those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

3. The following designated Offices, for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does not apply**, have not requested, as at the time of mailing of the present notice, that the communication of the international application be effected under Rule 93*bis*.1 :

   LU, TZ, UG

   In accordance with Rule 47.1(c-*bis*)(ii), those Offices accept the present notice as conclusive evidence that the Contracting State for which that Office acts as a designated Office does not require the furnishing, under Article 22, by the applicant of a copy of the international application.

4. **TIME LIMITS for entry into the national phase**

   For the designated Office(s) listed above, and unless a demand for international preliminary examination has been filed before the expiration of **19 months** from the priority date (see Article 39(1)), the applicable time limit for entering the national phase will, **subject to what is said in the following paragraph,** be **20 MONTHS** from the priority date.

   In practice, **time limits other than the 20-month time limit** will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain of the designated Offices listed above. For **regular updates on the applicable time limits** (20 or 21 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at http://www.wipo.int/pct/en/index.html.

   It is the applicant's **sole responsibility** to monitor all these time limits.

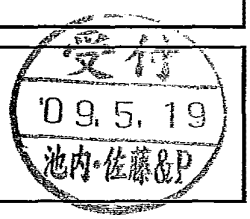
The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Authorized officer

Masashi Honda

e-mail: pt08.pct@wipo.int



Docket No.: 5271-0195PUS1
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Hideaki KATAYAMA et al.

Application No.: NEW

Confirmation No.: Not Yet Assigned

Filed: February 17, 2010

Art Unit: N/A

For: BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

Examiner: Not Yet Assigned

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

MS PCT
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicant(s) hereby submit(s) an Information Disclosure Statement for consideration by the Examiner.

I. LIST OF PATENTS, PUBLICATIONS OR OTHER INFORMATION

The patents, publications, or other information submitted for consideration by the Office are listed on the PTO-SB08.

II. COPIES

☒ a. Copies of foreign patent documents, non-patent literature and other information.

☐ b. REFERENCES PREVIOUSLY CITED OR SUBMITTED: Copies of any information not provided can be found in one or more of the following applications which has been relied upon for an earlier filing date under 35 U.S.C. § 120:

U.S. Application No. and U.S. Filing Date

III. CONCISE EXPLANATION OF THE RELEVANCE

☒ a. NON-ENGLISH LANGUAGE DOCUMENTS: A concise explanation of the relevance of all non-English language patents, publications, or other information listed is as follows: A summary/abstract or full machine translation of the non-English language references is enclosed.

☒ b. ENGLISH LANGUAGE SEARCH REPORT OR FOREIGN PATENT OFFICE COMMUNICATION: An English language version of the search report or Foreign Patent Office communication that indicates the degree of relevance is attached.

☒ c. OTHER: The following additional information is provided.

JP-2004-303474-A corresponds to US Patent Publication No. 2004/0191611-A1.

WO-2007/066768-A1 corresponds to US Patent Publication No. 2007/0264577-A1.

JP-2007-273123-A corresponds to US Patent Publication No. 2007/0231700-A1.

JP-2007-157723-A corresponds to US Patent Publication No. 2007/0264577-A1.

WO-00/79618-A1 corresponds to US Patent Publication No. 2001/0005560-A1.

Some of the references can also be found cited in the specification.

IV. STATEMENT UNDER 37 C.F.R. § 1.97(e)

The undersigned hereby states that:

☐ a. Each item of information contained in the IDS was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than **30 days** prior to the filing of this IDS. This statement does not relate to English language

counterparts not listed in a communication from the foreign patent office. Such English language counterparts are provided to aid the Examiner's consideration of non-English items first cited in the communication from the foreign patent office; or

☐ b. Each item of information contained in the IDS was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than **three months** prior to the filing of this IDS. This statement does not relate to English language counterparts not listed in a communication from the foreign patent office. Such English language counterparts are provided to aid the Examiner's consideration of non-English items first cited in the communication from the foreign patent office; or

☐ c. No item of information contained in the IDS was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of IDS was known to any individual designated in 37 C.F.R. § 1.56(c) more than three months prior to the filing of the IDS.

☐ d. Some of the items of information in the IDS were cited in a communication from a foreign patent office. Such items were first cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of this IDS. This statement does not relate to English language counterparts not listed in a communication from the foreign patent office. Such English language counterparts are provided to aid the Examiner's consideration of non-English items first cited in the communication from the foreign patent office. As to the remaining items of information, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, such remaining items were not known to any individual designated in 37 C.F.R. § 1.56(c) more than three months prior to the filing of this statement.

V. FEES

☒ a. This Information Disclosure Statement is being filed concurrently with the filing of a new patent application or Request for Continued Examination. No fee is required.

☐ b. This Information Disclosure Statement is being filed within three months of the filing date of an application. No fee is required.

☐ c. This Information Disclosure Statement is being filed before the mailing date of a first Action on the merits. No fee is required. If a first Office Action on the merits has issued, please consider this IDS under 37 C.F.R. § 1.97(c) and see the statement under 37 C.F.R. § 1.97(e) above. If no statement has been made, charge our deposit account for the required fee.

☐ d. This Information Disclosure Statement is being filed before the mailing date of a Final Office Action or before the mailing date of a Notice of Allowance (see 37 C.F.R. § 1.97(c)(1)).

☐ No statement. The fee as required by 37 C.F.R. § 1.17(p) is provided.

or

☐ See the above statement. No fee is required.

☐ e. This Information Disclosure Statement is being filed after the mailing date of a Final Office Action or after the mailing date of a Notice of Allowance (see 37 C.F.R. § 1.97(d)), see the statement above. The fee as required by 37 C.F.R. § 1.17(p) is provided.

VI. PAYMENT OF FEES

☐ The required fee is listed on the attached Fee Transmittal.

☒ No fee is required.

If the Examiner has any questions concerning this IDS, please contact the undersigned. If it is determined that this IDS has been filed under the wrong rule, the USPTO is requested to consider this IDS under the proper rule and charge the appropriate fee to Deposit Account No. 02-2448.

Dated: February 17, 2010

Respectfully submitted,

By _____

John W. Bailey
Registration No.: 32,881
BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP
8110 Gatehouse Road
Suite 100 East
P.O. Box 747
Falls Church, Virginia 22040-0747
(703) 205-8000
Attorney for Applicant

Attachment(s):

- ☒ PTO/SB/08
- ☒ Documents
- ☐ Foreign Patent Office Communication
- ☒ Foreign Search Report
- ☐ Fee
- ☐ Other:

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/067757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M2/16(2006.01)i, *H01M4/50*(2006.01)i, *H01M4/52*(2006.01)i, *H01M4/58*(2006.01)i, *H01M10/40*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M2/16, H01M4/50, H01M4/52, H01M4/58, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-157723 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 21 June, 2007 (21.06.07), Example 2 & US 2007/0264577 A1 & EP 1826842 A1 & WO 2006/062153 A1 & WO 2007/066768 A1 & CA 2586062 A & KR 10-2007-0083975 A & CN 101048892 A	1-20
X	JP 2006-139978 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 01 June, 2006 (01.06.06), Par. Nos. [0053] to [0054]; examples 1 to 3, 6 to 9; tables 1 to 2 (Family: none)	1-11,13-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 December, 2008 (26.12.08)	20 January, 2009 (20.01.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/067757

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2008-210541 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 11 September, 2008 (11.09.08), Par. Nos. [0076], [0088] to [0096], [0100] to [0110]; examples 8 to 10, 12 to 14 (Family: none)	1-20
P,A	JP 2008-27634 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 07 February, 2008 (07.02.08), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0013] to [0017], [0025] & WO 2008/010423 A1 & KR 10-2008-0021718 A	1-20
P,A	JP 2008-123996 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 29 May, 2008 (29.05.08), Claims; Par. Nos. [0017] to [0030] (Family: none)	1-20
P,A	JP 2007-335294 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 27 December, 2007 (27.12.07), Par. Nos. [0026], [0047] to [0051] (Family: none)	1-20
A	JP 2006-269359 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 October, 2006 (05.10.06), Par. Nos. [0041] to [0045] (Family: none)	20
A	WO 00/79618 A1 (Mitsubishi Electric Corp.), 28 December, 2000 (28.12.00), Claims; examples & US 2001/0005560 A1 & EP 1115166 A1	1-20

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2007)

PTO/SB/08b (07-09)
Approved for use through 07/31/2012. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Substitute for form 1449/PTO

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

(Use as many sheets as necessary)

Sheet 1 of 1

Complete if Known	
Application Number	NEW
Filing Date	February 17, 2010
First Named Inventor	Hideaki KATAYAMA
Art Unit	N/A
Examiner Name	Not Yet Assigned
Attorney Docket Number	5271-0195PUS1

U.S. PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No.[1]	Document Number Number-Kind Code[2] (*if known*)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	AA*	US-2004/0191611-A1	09-30-2004	Imachi et al.	
	AB*	US-2007/0264577-A1	11-15-2007	Katayama et al.	
	AC*	US-2007/0231700-A1	10-04-2007	Watanabe	
	AD*	US-2001/0005560-A1	06-28-2001	Yoshida et al.	

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No.[1]	Foreign Patent Document Country Code[3]-Number[4]-Kind Code[5] (*if known*)	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, Columns, Lines, Where Relevant Passages Or Relevant Figures Appear	T[6]
	BA	JP-2004-296325-A	10-21-2004			ABS
	BB	JP-2004-303474-A	10-28-2004			ABS
	BC	JP-2006-351386-A	12-28-2006			ABS
	BD	WO-2007/066768-A1	06-14-2007			ABS
	BE	JP-2007-273123-A	10-18-2007			ABS
	BF	JP-2007-273443-A	10-18-2007			ABS
	BG	JP-2007-280911-A	10-25-2007			ABS
	BH	JP-2007-157723-A	06-21-2007			ABS
	BI	JP-2006-139978-A	06-01-2006			√
	BJ	JP-2008-210541-A	09-11-2008			√
	BK	JP-2008-27634-A	02-07-2008			ABS
	BL	JP-2008-123996-A	05-29-2008			ABS
	BM	JP-2007-335294-A	12-27-2007			ABS
	BN	JP-2006-269359-A	10-05-2006			ABS
	BO	WO-00/79618-A1	12-28-2000			ABS

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant. * CITE NO.: Those application(s) which are marked with an single asterisk (*) next to the Cite No. are not supplied (under 37 CFR 1.98(a)(2)(iii)) because that application was filed after June 30, 2003 or is available in the IFW. [1] Applicant's unique citation designation number (optional). [2] See Kinds Codes of USPTO Patent Documents at www.uspto.gov or MPEP 901.04. [3] Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [4] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [5] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [6] Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached.

JWB/sym

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	
Filing Date:	
Title of Invention:	BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY
First Named Inventor/Applicant Name:	Hideaki KATAYAMA
Filer:	John Wayne Bailey
Attorney Docket Number:	5271-0195PUS1

Filed as Large Entity

U.S. National Stage under 35 USC 371 Filing Fees

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
National Stage Fee	1631	1	330	330
Natl Stage Search Fee - Report provided	1642	1	430	430
National Stage Exam - all other cases	1633	1	220	220
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
			Total in USD ($)	**980**

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	7030531
Application Number:	12673961
International Application Number:	PCT/JP2008/067757
Confirmation Number:	2754
Title of Invention:	BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY
First Named Inventor/Applicant Name:	Hideaki KATAYAMA
Customer Number:	02292
Filer:	John Wayne Bailey/Crystal Boyer/sym
Filer Authorized By:	John Wayne Bailey
Attorney Docket Number:	5271-0195PUS1
Receipt Date:	17-FEB-2010
Filing Date:	
Time Stamp:	18:40:46
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Deposit Account
Payment was successfully received in RAM	$980
RAM confirmation Number	6590
Deposit Account	022448
Authorized User	

The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. 1.492 (National application filing, search, and examination fees)

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.17 (Patent application and reexamination processing fees)

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.19 (Document supply fees)

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		Specification.pdf	168946 ff45c01e6a29e8e7dca94052c4e837ee4e44c505	yes	33

Multipart Description/PDF files in .zip description

Document Description	Start	End
Specification	1	28
Claims	29	32
Abstract	33	33

Warnings:

Information:

2	Oath or Declaration filed	Dec.pdf	159137 641129af0dfeddee6e7d4a92c721ff5c396c7cf1	no	2

Warnings:

Information:

3	Documents submitted with 371 Applications	japanesespec.pdf	1644542 b8ada4c8d503af0b52133fcecbd4fc27ea674801	no	33

Warnings:

Information:

4	Drawings-only black and white line drawings	drawings.pdf	27649 b5a1e1aa725970f4bf722222b76a2743c9f448a7	no	2

Warnings:

Information:

5	NPL Documents	2004296325abs.pdf	38510 5d2aa5c08ed88eb9f2c19f8d4aec9d58ede2ecd2	no	1

Warnings:

Information:

6	Foreign Reference	JP2004296325.pdf	474839 f36181cd62c4670bf6aeb626c61b36ea8f20c4b6	no	12

Warnings:

Information:

7	NPL Documents	2004303474abs.pdf	45870 d99ba5e09b961fc30ceaa5c80dce12a186975919	no	1
Warnings:					
Information:					
8	Foreign Reference	JP2004303474.pdf	541663 e71d9cb422215f1dcc0cbc1fa746ffa7f2c3a8f5	no	14
Warnings:					
Information:					
9	NPL Documents	2006351386abs.pdf	31214 d86b24e8c165bd538523225ca31d7ca6ab841f29	no	1
Warnings:					
Information:					
10	Foreign Reference	JP2006351386.pdf	721820 d1c16c6639c93a0a3878285e4742ac8f0ba0d952	no	16
Warnings:					
Information:					
11	Foreign Reference	WO07066768.pdf	2928220 318a6bba3534becea354c2e28d9452123ce726cf	no	58
Warnings:					
Information:					
12	NPL Documents	2007273123abs.pdf	70526 96d59f6ce8d28083b9c1fe79bcdc09dec5490037	no	1
Warnings:					
Information:					
13	Foreign Reference	JP2007273123.pdf	917351 364b0908167d2890cadce0d3244547eb69ecb9bc	no	20
Warnings:					
Information:					
14	NPL Documents	2007273443abs.pdf	29038 7eba5da44972b46276f82c072b715389d9452faa	no	1
Warnings:					
Information:					
15	Foreign Reference	JP2007273443.pdf	1021960 8af2ea69f8229f218294916dcbb9be504a12e6f1	no	21
Warnings:					
Information:					

16	NPL Documents	2007280911abs.pdf	40878 e51e2eaab996c09a891e6334f0bc594b828d5562	no	1
Warnings:					
Information:					
17	Foreign Reference	JP2007280911.pdf	1927313 72fe7c9386bc146dd1a274ee89a5043b80a09643	no	56
Warnings:					
Information:					
18	NPL Documents	2007157723abs.pdf	74046 6181d6bdb18af25e46de7c2cd76a509d85b8a269	no	1
Warnings:					
Information:					
19	Foreign Reference	JP2007157723.pdf	1148550 ea542b8bf82d61dc11442d50337c8242cea30480	no	26
Warnings:					
Information:					
20	NPL Documents	2006139978translation.pdf	1535699 6f817660f45aba451ec97d920e479c3d33d1cdf7	no	23
Warnings:					
Information:					
21	Foreign Reference	JP2006139978.pdf	929446 05fd85e6e213a38c7d133d5498315827ccdfff75	no	19
Warnings:					
Information:					
22	NPL Documents	2008210541translation.pdf	1638553 64d7aa4a4c3bb0c95b1e2a5fa73818ef042849ac	no	25
Warnings:					
Information:					
23	Foreign Reference	JP2008210541.pdf	925437 700b065b882a643b03ee3c30c1e8e8c7a0892cdc	no	23
Warnings:					
Information:					
24	NPL Documents	2008027634abs.pdf	43086 30b0247f39a95dc8eb9e098ea83e59c12bc87096	no	1
Warnings:					
Information:					

25	Foreign Reference	JP2008027634.pdf	617163 019b97f9aff4fdc71230d550ce00472ca14c5fd6	no	16
Warnings:					
Information:					
26	NPL Documents	2008123996abs.pdf	34350 c157b3500d4578b9692514842043c60a726c1ac8	no	1
Warnings:					
Information:					
27	Foreign Reference	JP2008123996.pdf	665319 a972f3521dd2c25dc2810fccd55e2d50a162e1b7	no	15
Warnings:					
Information:					
28	NPL Documents	2007335294abs.pdf	61054 775ea0a323c7a9cea3cf2261d4bd454668572da6	no	1
Warnings:					
Information:					
29	Foreign Reference	JP2007335294.pdf	1508471 5b07e4b3405590fa54a63c620cd75b8b0a7c5db8	no	31
Warnings:					
Information:					
30	NPL Documents	2006269359abs.pdf	32094 3b63f8c5d65ecc4ba2414a1bf223d1d627803859	no	1
Warnings:					
Information:					
31	Foreign Reference	JP2006269359.pdf	626063 ec58e263c0f3673db94aa6c7b2c2922a4e2b4436	no	16
Warnings:					
Information:					
32	Foreign Reference	WO0079618.pdf	698466 97f880e30705de38b707168d97dfe0f5dad5b8ce	no	18
Warnings:					
Information:					
33		transmittal.pdf	660125 eed8ec630cc734de30b34b0221b415b0bf5b4615	yes	16

	Multipart Description/PDF files in .zip description		
	Document Description	**Start**	**End**
	Transmittal of New Application	1	3
	Preliminary Amendment	4	4
	Specification	5	5
	Applicant Arguments/Remarks Made in an Amendment	6	6
	Documents submitted with 371 Applications	7	8
	Transmittal Letter	9	13
	NPL Documents	14	15
	Information Disclosure Statement (IDS) Filed (SB/08)	16	16

Warnings:					
Information:					
34	Fee Worksheet (PTO-875)	fee-info.pdf	33408 0bacff55ba343d551680c5fe8b3f9e44815927f8	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	22020806		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

DESCRIPTION

BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

Technical Field

[0001] The present invention relates to a nonaqueous electrolyte battery that is safe from being allowed to stand at high temperatures.

Background Art

[0002] A nonaqueous electrolyte battery such as a lithium ion battery is characterized by a high energy density and thus has been widely used as a power source for portable equipment such as a portable telephone and a notebook personal computer. In recent years, the capacity of the nonaqueous electrolyte battery is likely to increase further as the performance of the portable equipment becomes higher. In parallel with this, it is also important to ensure safety.

[0003] In the current nonaqueous electrolyte battery, e.g., a polyolefin microporous film with a thickness of about 20 to 30 μm is used as a separator that is interposed between a positive electrode and a negative electrode. However, the commonly used separator easily shrinks when the temperature in the battery becomes extremely high, and can cause a short circuit. Therefore, as a means of improving the safety of the nonaqueous electrolyte battery, the heat resistance of the separator may be improved.

[0004] On the other hand, e.g., when the nonaqueous electrolyte battery in a charged state is placed in a high-temperature environment, heat can be generated from the positive electrode to raise the temperature in the battery further. Therefore, as a means of improving the safety of the nonaqueous electrolyte battery, a positive active material having high thermal stability also may be used.

[0005] For example, Patent Documents 1 and 2 propose a nonaqueous electrolyte battery that uses a positive active material having high thermal stability along with a separator having good heat resistance. However, in the technology as disclosed in Patent Document 1, there is a limit to the reduction in thickness of the separator because a nonwoven fabric or paper is used for the separator. For example, if the separator has a thickness of 30 μm or less and an active material such as graphite is used for the negative electrode, a short circuit may be likely to occur. Moreover, the technology as disclosed in Patent Document 2 focuses only on thermal shrinkage of the

separator at 120°C. Thus, it is difficult to ensure the safety of the battery at temperatures higher than this.

[0006] Patent Documents 3 to 7 propose a multilayer separator that includes a high heat-resistant layer as a technology for preventing a short circuit due to thermal shrinkage of the separator. However, the separator needs to be further improved to achieve the safety of the battery at even higher temperatures.

[0007] For example, in the case of an electrode body obtained by winding the positive electrode and the negative electrode with the separator interposed between them, a short circuit can occur due to thermal shrinkage of the separator in the width direction. Thus, it is necessary to suppress the thermal shrinkage in the width direction.

[0008] Patent Document 1: JP 2004-296325 A

Patent Document 2: JP 2004-303474 A

Patent Document 3: JP 2006-351386 A

Patent Document 4: WO 2007/66768

Patent Document 5: JP 2007-273123 A

Patent Document 6: JP 2007-273443 A

Patent Document 7: JP 2007-280911 A

Disclosure of Invention

[0009] Therefore, with the foregoing in mind, it is an object of the present invention to provide a battery separator that can constitute a nonaqueous electrolyte battery having excellent safety in a high-temperature environment, and a nonaqueous electrolyte battery using the battery separator.

[0010] A battery separator of the present invention includes heat-resistant fine particles and a thermoplastic resin. The proportion of particles with a particle size of 0.2 μm or less in the heat-resistant fine particles is 10 vol% or less and the proportion of particles with a particle size of 2 μm or more in the heat-resistant fine particles is 10 vol% or less. A shutdown is effected in the range of 100°C to 150°C.

[0011] A nonaqueous electrolyte battery of the present invention includes the following: a positive electrode having a positive active material capable of intercalating and deintercalating a lithium ion; a negative electrode having a negative active material capable of intercalating and deintercalating a lithium ion; a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode; and a

nonaqueous electrolyte. A heat generation starting temperature of the positive electrode is 180°C or higher. The separator includes heat-resistant fine particles and a thermoplastic resin. The proportion of particles with a particle size of 0.2 μm or less in the heat-resistant fine particles is 10 vol% or less and the proportion of particles with a particle size of 2 μm or more in the heat-resistant fine particles is 10 vol% or less. The separator effects a shutdown in the range of 100°C to 150°C.

[0012] In the nonaqueous electrolyte battery of the present invention, the heat generation starting temperature of the positive electrode is as high as 180°C or higher. This can suppress heat to be generated from the positive electrode when the battery is placed in a high-temperature environment. Moreover, the nonaqueous electrolyte battery uses the battery separator that includes a thermoplastic resin and heat-resistant fine particles containing particles with a particle size of 0.2 μm or less in a proportion of 10 vol% or less and particles with a particle size of 2 μm or more in a proportion of 10 vol% or less, and that effects a shutdown in the range of 100°C to 150°C. This can reliably prevent a short circuit due to contact between the positive electrode and the negative electrode at high temperatures. As a result of these effects, it is possible to provide a nonaqueous electrolyte battery having excellent safety in a high-temperature environment.

Brief Description of Drawings

[0013] [FIG. 1] FIG. 1A is a schematic plan view of a nonaqueous electrolyte battery of the present invention. FIG. 1B is a schematic cross-sectional view of a nonaqueous electrolyte battery of the present invention.

[FIG. 2] FIG. 2 is schematic diagram showing the appearance of a nonaqueous electrolyte battery of the present invention.

Best Mode for Carrying Out the Invention

[0014] The heat generation starting temperature of the positive electrode of the nonaqueous electrolyte battery of the present invention is 180°C or higher, and preferably 200°C or higher.

[0015] In the present specification, the heat generation starting temperature of the positive electrode is determined as follows. First, a DSC curve is obtained by measuring the positive electrode in a charged state with a differential scanning calorimeter (DSC) from 30°C at a rate of temperature rise of 10°C/min in the presence

of a nonaqueous electrolyte used for the battery (as will be described later). In this DSC curve, the heat generation starting temperature indicates a temperature at an intersection point of two lines: one is an extension line of the base line on the high temperature side; and the other is a tangent to the curve of the exothermic peak on the low temperature side at a point where the curve has the maximum slope. The "charged state" of the positive electrode indicates a full-charge state according to the battery design. Specifically, assuming that the rated charging voltage of the battery is V_{max}, a constant-current and constant-voltage charge is performed in such a manner that the battery is charged at a constant current until the battery voltage reaches the V_{max}, and subsequently charged at a constant voltage of V_{max}. The battery is considered in the full-charge state when the current value during the constant-voltage charge is reduced to 1/10 of a current value (1 C) based on the rated capacity of the battery.

[0016] The positive electrode of the present invention includes a current collector and a positive electrode mixture layer formed on one side or both sides of the current collector. The positive electrode mixture layer is composed of a positive electrode mixture that is obtained by mixing a positive active material, a conductive assistant, a binder, etc.

[0017] To set the heat generation starting temperature of the positive electrode at 180°C or higher, it is preferable to use the positive active material having good thermal stability and a high heat generation starting temperature. Specifically, it is preferable to use at least one compound selected from the following: a spinel-type lithium-containing complex oxide expressed as a general formula $Li_{1+t}Mn_{(2-x)}M^1{}_xO_4$ (where M^1 is at least one element selected from the group consisting of Fe, Ni, Mg, Zn, Co, Cr, Al, B, V, Si, Sn, Nb, Ta, Cu, Mo, Ti, and W, $-0.1 \leq t \leq 0.1$, and $0 \leq x \leq 0.6$); an olivine-type lithium-containing complex oxide expressed as a general formula LiM^2PO_4 (where M^2 is Co, Ni, Mn, or Fe); a lithium-containing complex oxide having a layered crystal structure expressed as a general formula $Li_{(1+a)}M^3{}_{2b}Mn_{(0.5-b)}Ni_{(0.5-b)}O_2$ (where M^3 is at least one element selected from the group consisting of Fe, Mg, Zn, Co, Cr, Al, B, V, Si, Sn, Nb, Ta, Cu, Mo, Ti, and W, $-0.1 < a < 0.1$, and $0 \leq b \leq 0.05$); and a lithium-containing complex oxide expressed as a general formula $Li_{(1+y+\alpha)}Ni_{(1-y-z+\delta)/2}Mn_{(1-y-z-\delta)/2}M^4{}_zO_2$ (where M^4 is at least one element selected from the

group consisting of Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr, $-0.1 \leq y \leq 0.1$, $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$, $0 \leq z < 0.45$, and $-0.24 \leq \delta \leq 0.6$). In particular, the lithium-containing complex oxide expressed as the general formula $Li_{(1+y+\alpha)}Ni_{(1-y-z+\delta)/2}Mn_{(1-y-z-\delta)/2}M^4{}_zO_2$ is preferred, in which $0 \leq y \leq 0.05$ is more preferred, $0 \leq z \leq 0.4$ is more preferred, $-0.1 \leq \delta$ is more preferred, and $\delta \leq 0.24$ is more preferred.

[0018] Although only the above compounds can be used as the positive active material, another compound such as $LiCoO_2$ having a low heat generation starting temperature may be used with the above compounds unless the heat generation starting temperature of the positive electrode is below 180°C. The particle size of the positive active material is preferably 0.01 to 30 μm.

[0019] The conductive assistant of the positive electrode may be a carbon material such as carbon black. The binder of the positive electrode may be a fluorocarbon resin such as polyvinylidene fluoride (PVDF).

[0020] The current collector of the positive electrode may be, e.g., a foil, a punched metal, a mesh, or an expanded metal, which are made of aluminum or the like. In general, an aluminum foil with a thickness of 10 to 30 μm can be suitably used.

[0021] A lead portion of the positive electrode is generally provided in the following manner. A part of the current collector remains exposed without forming the positive electrode mixture layer when the positive electrode is produced, and this exposed portion can serve as the lead portion. However, the lead portion does not necessarily need to be integrated with the current collector from the beginning and may be provided by connecting an aluminum foil or the like to the current collector afterward.

[0022] The composition of the positive electrode mixture layer of the positive electrode is preferably 80 to 98 mass% of the positive active material, 1 to 18 mass% of the conductive assistant, and 1 to 10 mass% of the binder. The thickness of the positive electrode mixture layer (per one side of the current collector) is preferably 20 to 100 μm.

[0023] To suppress thermal shrinkage and provide a shutdown property, it is preferable that the separator of the nonaqueous electrolyte battery of the present invention has a multilayer structure. Specifically, the multilayer structure includes a heat-resistant layer for suppressing the thermal shrinkage and isolating the positive electrode from the negative electrode at high temperatures and a shutdown layer for

ensuring the shutdown property.

[0024] In the present specification, a shutdown is effected in such a manner that the resin constituting the separator is melted at a temperature not more than the thermal runaway (abnormal heat generation) temperature of the battery and the pores of the separator are filled with the molten resin, thereby increasing the internal resistance of the battery to interrupt the current.

[0025] A temperature at which the separator effects a shutdown (i.e., a shutdown temperature) is preferably 100°C or higher, since if the shutdown temperature is too low, a shutdown is effected during the normal operation of the battery, and thus can increase the internal resistance of the battery. On the other hand, if the shutdown temperature of the separator is too high, the current interruption does not succeed by a shutdown when heat is rapidly generated due to, e.g., an internal short circuit of the battery. Therefore, the temperature in the battery is raised to a temperature close to or higher than the exothermic peak temperature of the positive active material, which may result in thermal runaway. Thus, the shutdown temperature is preferably at least 20°C lower than the exothermic peak temperature of the positive electrode (i.e., the temperature at an apex of the exothermic peak of the DSC curve that is obtained to determine the heat generation starting temperature, as described above), and more preferably 150°C or lower.

[0026] The separator has a structure in which the heat-resistant layer may be either integrated with the shutdown layer (i.e., a single film separator) or not integrated with the shutdown layer. In both cases, the shutdown temperature in the present specification is defined as a temperature at which a Gurley value obtained by a method according to the Japanese Industrial Standards (JIS) P 8117 and expressed as the length of time (seconds) it takes for 100 ml air to pass through a membrane at a pressure of 0.879 g/mm^2 is at least ten times as large as the Gurley value at room temperature before heating.

[0027] The heat-resistant layer of the separator is preferably a porous layer including heat-resistant fine particles and a binder as components. In the present specification, the "heat-resistant fine particles" are fine particles with a heat-resistant temperature of 200°C or higher, and the "heat-resistant temperature" is a temperature at which a substantial physical change such as a thermal deformation does not occur.

[0028] The heat-resistant fine particles are not particularly limited as long as they are electrochemically stable and have electrical insulation, but are preferably inorganic fine particles. Specific examples of the inorganic fine particles include the following: fine particles of inorganic oxides such as an iron oxide, silica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), TiO_2, and $BaTiO_3$; fine particles of inorganic nitrides such as an aluminum nitride and a silicon nitride; fine particles of hardly-soluble ionic crystals such as a calcium fluoride, a barium fluoride, and a barium sulfate; and fine particles of covalent crystals such as silicon and diamond. The inorganic oxide fine particles may be fine particles of materials derived from the mineral resources such as boehmite, zeolite, apatite, kaoline, mullite, spinel, olivine, and mica or artificial products of these materials. Moreover, the inorganic fine particles may be electrically insulating particles obtained by covering the surface of a conductive material with a material having electrical insulation (e.g., any of the above inorganic oxides). Examples of the conductive material include conductive oxides such as a metal, SnO_2, and an indium tin oxide (ITO) and carbonaceous materials such as carbon black and graphite.

[0029] Organic fine particles also can be used as the heat-resistant fine particles. Specific examples of the organic fine particles include the following: fine particles of cross-linked polymers such as polyimide, a melamine resin, a phenol resin, cross-linked polymethyl methacrylate (cross-linked PMMA), cross-linked polystyrene (cross-linked PS), polydivinylbenzene (PDVB), and a benzoguanamine-formaldehyde condensation product; and fine particles of heat-resistant polymers such as thermoplastic polyimide. The organic resin constituting these organic fine particles may be a mixture, a modified product, a derivative, a copolymer (a random copolymer, an alternating copolymer, a block copolymer, or a graft copolymer), or a cross-linked product (in the case of the heat-resistant polymer) of the above polymeric materials.

[0030] The above examples of the heat-resistant fine particles may be used individually or in combination of two or more. Among the above heat-resistant fine particles, the inorganic oxide fine particles are more suitable, and alumina, silica, and boehmite are even more suitable. This is because these materials have a high heat-resistant temperature as well as high electrochemical stability.

[0031] The heat-resistant fine particles contain particles with a particle size of 0.2 μm or less in a proportion of 10 vol% or less and particles with a particle size of 2 μm or

more in a proportion of 10 vol% or less, and also have a narrow particle size distribution and a uniform particle size. This configuration can suppress thermal shrinkage of the separator at a temperature T (°C) that is close to, e.g., 10°C lower than the heat generation starting temperature of the positive electrode (in this case, the upper limit of T is 200°C, and T does not exceed 200°C even if the heat generation starting temperature of the positive electrode is higher than 210°C). Thus, it is possible to prevent the electrode body from being short-circuited due to the thermal shrinkage of the separator in the width direction.

[0032] To make the proportions of particles with a particle size of 0.2 μm or less and particles with a particle size of 2 μm or more in the heat-resistant fine particles not more than 10 vol%, respectively, the particle size of the material particles may be controlled in the range of 0.2 to 2 μm. If the particle size of the material particles is too large, the material particles can be pulverized with a grinder such as a ball mill, a sand mill, a jet mill, or a cyclone mill to reduce the particle size. If the particle size of the material particles is too small, the particles size can be increased with a granulator such as mechanofusion or a spray drier. Moreover, the particles with a particle size of 0.2 μm or less and the particles with a particle size of 2 μm or more may be filtered out with various types of classifiers such as a sieve, a classification cyclone, and a filter, so that the remaining particles are used.

[0033] The thermal shrinkage ratio of the separator of the present invention is preferably 10% or less, and more preferably 5% or less at the temperature T. Specifically, the thermal shrinkage ratio of the separator in the width direction is preferably 10% or less at 200°C. By controlling the particle size of the heat-resistant fine particles, the separator with such a small thermal shrinkage ratio can be achieved even if the separator has a structure in which the heat-resistant layer is integrated with the shutdown layer. Thus, it is possible to sufficiently suppress the occurrence of a short circuit due to shrinkage of the separator when the temperature in the battery becomes high. The thermal shrinkage ratio is preferably as small as possible, and particularly preferably 0%.

[0034] When the separator has a structure in which the heat-resistant layer and the shutdown layer are not integrated, but separated from each other, the thermal shrinkage ratio of the heat-resistant layer is preferably 10% or less, and more

preferably 5% or less at the temperature T. Specifically, the thermal shrinkage ratio of the heat-resistant layer in the width direction is preferably 10% or less at 200°C. In this case, the above thermal shrinkage ratio also can be ensured by controlling the particle size of the heat-resistant fine particles. Thus, it is possible to sufficiently suppress the occurrence of a short circuit due to shrinkage of the shutdown layer when the temperature in the battery becomes high. Needless to say, the thermal shrinkage ratio is preferably as small as possible, and particularly preferably 0%.

[0035] By ensuring the above thermal shrinkage ratio, the separator can be maintained to have a width larger than, e.g., the width of the negative electrode at the temperature T when actually incorporated into the battery. Therefore, the occurrence of a short circuit can be sufficiently suppressed.

[0036] The average particle size of the heat-resistant fine particles is in the range of preferably 0.3 μm, more preferably 0.4 μm, most preferably 0.5 μm to preferably 1.5 μm, more preferably 1.2 μm, most preferably 1 μm. The average particle size of the heat-resistant fine particles can be defined as a number average particle size that is measured with a laser diffraction particle size analyzer (e.g., LA-920 manufactured by Horiba, Ltd.) by dispersing the heat-resistant fine particles in a medium, in which the particles are insoluble.

[0037] The heat-resistant fine particles can have any shape such as a sphere (true sphere or substantial sphere), a rugby ball, a polyhedron, or a plate-like particle. However, it is more preferable that the heat-resistant fine particles are in the form of plate-like particles. The use of plate-like particles as the heat-resistant fine particles makes it easier to form a heat-resistant layer that is less susceptible to thermal shrinkage. Therefore, even if the separator has a structure in which the heat-resistant layer is integrated with the shutdown layer that is a porous film made of a thermoplastic resin, thermal shrinkage of the whole separator caused by thermal shrinkage of the shutdown layer can be effectively suppressed. For example, the thermal shrinkage ratio of the separator can be 5% or less at 165°C, which is measured by a method as will be described later. Although the reason the thermal shrinkage of the separator or the heat-resistant layer is easily suppressed by using the heat-resistant fine particles in the form of plate-like particles is not clear, it is considered that the plane surfaces of the individual particles are likely to be oriented in

the direction parallel to the plane direction of the separator, and the particles are more closely packed because of such orientation, thereby resisting the shrinkage.

[0038] In the present specification, the thermal shrinkage ratios of the separator and the heat-resistant layer are determined in the following manner. The separator or the heat-resistant layer is cut into 3 cm × 3 cm, and then interposed between two glass plates, each of which has a thickness of 5 mm. This sample is allowed to stand in a thermostatic bath at a predetermined temperature for 1 hour and heated. Subsequently, dimensional changes of the sample are measured. That is, the thermal shrinkage ratio is defined as a ratio of decrease in the width of the separator after heating to that of the separator at room temperature before heating. When the thermal shrinkage ratio involves directivity, it is defined as a ratio of decrease in the width of the separator in the direction in which the separator shrinks the most.

[0039] In the present invention, it is preferable that the heat-resistant layer includes a binder to integrate the heat-resistant layer with the shutdown layer or the electrode, or to bind the heat-resistant fine particles constituting the heat-resistant layer. Examples of the binder include the following: an ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA having 20 to 35 mol% of a structural unit derived from vinyl acetate); an ethylene-acrylic acid copolymer such as an ethylene-ethyl acrylate copolymer (EEA); fluoro-rubber; styrene-butadiene rubber (SBR); carboxymethyl cellulose (CMC); hydroxyethyl cellulose (HEC); polyvinyl alcohol (PVA); polyvinyl butyral (PVB); polyvinyl pyrrolidone (PVP); poly-N-vinylacetamide; a cross-linked acrylic resin; polyurethane; and an epoxy resin. The above examples of the binder may be used individually or in combinations of two or more.

[0040] Among the above binders, the heat-resistant resins having heat resistance at 150°C or higher are suitable. In particular, highly flexible materials such as the ethylene-acrylic acid copolymer, the fluoro-rubber, and the SBR are more suitable. Specific examples of the highly flexible materials include the following: EVA, "EVAFLEX series (trade mane)" manufactured by DU PONT-MITSUI POLYCHEMICALS CO., LTD.; EVA manufactured by NIPPON UNICAR CO., LTD.; an ethylene-acrylic acid copolymer, "EVAFLEX–EEA series (trade name)" manufactured by DU PONT-MITSUI POLYCHEMICALS CO., LTD.; EEA manufactured by NIPPON UNICAR CO., LTD.; fluoro-rubber, "DAI-EL LATEX series

(trade name)" manufactured by DAIKIN INDUSTRIES, Ltd.; SBR, "TRD−2001 (trade name)" manufactured by JSR Corporation; and SBR, "EM−400B (trade name)" manufactured by ZEON CORPORATION. Moreover, the cross-linked acrylic resin (self-cross-linking acrylic resin) that has a low glass transition temperature is also suitable, and includes butyl acrylate as the main component and has cross-linking of the butyl acrylate.

[0041] When the binder is used, it may be dissolved or emulsified in a medium (solvent) of a composition (slurry etc.) for forming the heat-resistant layer, as will be described later.

[0042] The heat-resistant layer may further include a porous base material as long as the heat resistance is not impaired. The porous base material may be, e.g., a porous film made of a heat-resistant resin, or a woven or nonwoven fabric made of heat-resistant fibers. Examples of the constituents of the porous base material includes the following: cellulose and a modified product of the cellulose such as carboxymethyl cellulose; polypropylene (PP); polyesters such as polyethylene terephthalate (PET), polyethylene naphthalate (PEN), and polybutylene terephthalate (PBT); resins such as polyacrylonitrile (PAN), aramid, amide-imide, and polyimide; and inorganic materials (inorganic oxides) such as glass, alumina, and silica. The porous base material may include either one type or more than one type of these constituents. The porous base material also may include various types of additives (e.g., an antioxidant when the resin is used) as needed in addition to the above constituents.

[0043] The content of the heat-resistant fine particles in the heat-resistant layer is preferably 20 vol% or more, more preferably 50 vol% or more, and further preferably 80 vol% or more of the total volume of components in the heat-resistant layer. By increasing the content of the heat-resistant fine particles in the heat-resistant layer, thermal shrinkage of the heat-resistant layer or the whole separator can be favorably suppressed. As described above, the heat-resistant layer preferably includes a binder. In view of this, the preferred upper limit of the content of the heat-resistant fine particles in the heat-resistant layer is, e.g., 99 vol% of the total volume of components in the heat-resistant layer. If the content of the heat-resistant fine particles in the heat-resistant layer is too small, e.g., the content of the binder in the heat-resistant

layer should be increased. In such a case, however, the pores of the heat-resistant layer are filled with the binder, which may impair, e.g., the function of the separator. On the other hand, if a hole-opening agent or the like is used to provide a porous heat-resistant layer, the space between the heat-resistant fine particles becomes extremely large, so that the effect of suppressing thermal shrinkage may be reduced.

[0044] The content of the binder in the heat-resistant layer is preferably 1 to 20 vol% of the total volume of components in the heat-resistant layer.

[0045] When the heat-resistant layer includes the porous base material composed of the heat-resistant resin or the heat-resistant fibers, the content of the heat-resistant resin or the heat-resistant fibers of the porous base material in the heat-resistant layer is in the range of preferably 10 vol%, more preferably 30 vol% to preferably 90 vol%, more preferably 70 vol% of the total volume of components in the heat-resistant layer.

[0046] The material of the shutdown layer of the separator is not particularly limited as long as it is a thermoplastic resin that is electrochemically stable, also stable to the nonaqueous electrolyte of the battery, and preferably able to ensure the shutdown temperature. In particular, polyolefin (polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene copolymer, etc.) having a softening point (melting point, glass transition point, etc.) of 100 to 150°C is suitable. Moreover, polyester also can be used.

[0047] The shutdown layer may be in any form as long as it has sufficient ionic conductance to obtain necessary battery characteristics. As the shutdown layer, porous films can be used, including a porous film that is formed by aggregating fine particles and an ion-permeable porous film (microporous film) that has many pores and is formed by a conventional solvent extraction method, a dry or wet drawing method, or the like. More specifically, a polyethylene porous film, a polypropylene porous film, a polyester porous film, etc. are suitable for the shutdown layer.

[0048] When the shutdown layer is formed, e.g., by aggregating thermoplastic resin fine particles, the shutdown layer may include a binder as needed to bind the fine particles or to integrate the shutdown later with the heat-resistant layer or the electrode. The various types of binders that may be included in the heat-resistant layer also can be used for the shutdown layer. These binders may be used individually or in combinations of two or more. Like the heat-resistant layer, when the binder is used, it may be dissolved or emulsified in a medium (solvent) of a

composition (slurry etc.) for forming the shutdown layer, as will be described later.

[0049] When the shutdown layer includes the binder, it is preferable that the content of the thermoplastic resin fine particles is 70 to 99 vol% of the total volume of components in the shutdown layer, and the content of the binder is 1 to 30 vol% of the total volume of components in the shutdown layer.

[0050] Although the separator can have one heat-resistant layer and one shutdown layer, it may have a plurality of heat-resistant layers that are disposed, e.g., on both sides of the shutdown layer or a plurality of shutdown layers. However, the thickness of the separator increases with the number of layers, which may lead to an increase in the internal resistance or a reduction in the energy density. Therefore, the separator should not include too many layers, and the total number of layers (the heat-resistant layer and the shutdown layer) constituting the separator is preferably five layers or less, and more preferably two layers.

[0051] When the separator has a multilayer structure of the heat-resistant layer and the shutdown layer, the heat-resistant layer may be integrated with the shutdown layer. Alternatively, the heat-resistant layer and the shutdown layer are not integrated, but may be provided as independent films, or the heat-resistant layer or the shutdown layer may be individually integrated with the electrode. When the heat-resistant layer and the shutdown layer are not integrated, the separator may be configured by laminating the heat-resistant layer and the shutdown layer together in the nonaqueous electrolyte battery.

[0052] In terms of isolating the positive electrode from the negative electrode more reliably, the thickness of the separator is preferably 6 μm or more, and more preferably 10 μm or more. On the other hand, if the separator is too thick, the energy density of the battery may be reduced. Therefore, the thickness of the separator is preferably 50 μm or less, and more preferably 30 μm or less.

[0053] When the thicknesses of the shutdown layer and the heat-resistant layer of the separator are represented by A (μm) and B (μm), respectively, the ratio A/B of A to B is in the range of preferably 1/4, more preferably 1/2 to preferably 5, more preferably 4. As described above, in the separator of the present invention, even if the thickness ratio is increased by reducing the thickness of the heat-resistant layer, the occurrence of a short circuit due to thermal shrinkage of the separator can be highly suppressed in

the nonaqueous electrolyte battery. When the separator has a plurality of shutdown layers, A represents the total thickness of the plurality of shutdown layers. When the separator has a plurality of heat-resistant layers, B represents the total thickness of the plurality of heat-resistant layers.

[0054] Specific values of A and B are as follows. The thickness of the shutdown layer (the total thickness in the case of a plurality of shutdown layers) is preferably 5 μm to 30 μm. The thickness of the heat-resistant layer (the total thickness in the case of a plurality of heat-resistant layers) is in the range of preferably 1 μm, more preferably 2 μm, even more preferably 4 μm to preferably 20 μm, more preferably 10 μm. If the shutdown layer is too thin, the shutdown property may be weakened. If the shutdown layer is too thick, the energy density of the battery may be reduced, and also the effect of suppressing thermal shrinkage of the whole separator may be reduced because the force of the thermal shrinkage is increased when the separator has a structure in which the heat-resistant layer is integrated with the shutdown layer. Moreover, if the heat-resistant layer is too thin, the function of isolating the positive electrode from the negative electrode at high temperatures may be reduced, and also the effect of suppressing thermal shrinkage of the whole separator may be reduced when the separator has a structure in which the heat-resistant layer is integrated with the shutdown layer. If the heat-resistant layer is too thick, the thickness of the whole separator is increased.

[0055] The average pore diameter of the separator is in the range of preferably 0.01 μm, more preferably 0.05 μm to preferably 1 μm, more preferably 0.5 μm. The average pore diameter of the shutdown layer is preferably 0.01 to 5 μm. The average pore diameter of the heat-resistant layer is preferably 0.05 to 1 μm. In the case of the battery that includes a wound electrode body obtained by winding the positive electrode and the negative electrode via the separator in a spiral fashion, the separator is bent while the electrode body is wound, and thus can cause a crack or the like in the heat-resistant layer. However, when the separator has the above average pore diameter (particularly, the shutdown layer has the above average pore diameter), even if the heat-resistant layer has a crack or the like, it is possible to prevent lithium dendrites from passing through the crack of the heat-resistant layer. In the case of the battery that includes a so-called laminated electrode body obtained by laminating

the positive electrode, the negative electrode, and the separator, instead of the wound electrode body, the average pore diameters of the separator, the shutdown layer, and the heat-resistant layer do not have to meet the above suitable values, but more preferably fall in the respective ranges.

[0056] In terms of improving the ion permeability by ensuring the retention of the nonaqueous electrolyte, the porosity of the whole separator is preferably 30% or more in a dry state. On the other hand, in terms of ensuring the strength of the separator and preventing an internal short circuit, the porosity of the whole separator is preferably 70% or less in a dry state. The porosity P (%) of the separator can be calculated from the thickness of the separator, the mass per unit area of the separator, and the densities of the components of the separator by obtaining a summation for each component i with the following formula (1).

[0057] $P = 100 - (\sum a_i/\rho_i) \times (m/t)$ (1)

[0058] where a_i represents the ratio of a component i expressed as a mass percentage, ρ_i represents the density (g/cm^3) of the component i, m represents the mass (g/cm^2) per unit area of the separator, and t represents the thickness (cm) of the separator.

[0059] In the formula (1), when m represents the mass (g/cm^2) per unit area of the shutdown layer and t represents the thickness (cm) of the shutdown layer, the porosity P (%) of the shutdown layer can be determined. The porosity of the shutdown layer obtained in this manner is preferably 30 to 70%.

[0060] In the formula (1), when m represents the mass (g/cm^2) per unit area of the heat-resistant layer and t represents the thickness (cm) of the heat-resistant layer, the porosity P (%) of the heat-resistant layer also can be determined. The porosity of the heat-resistant layer obtained in this manner is preferably 20 to 60%.

[0061] It is desirable that the separator of the present invention has an air permeability of 30 to 300 sec, which is indicated by the Gurley value. The Gurley value is obtained by a method according to JIS P 8117 and expressed as the length of time (seconds) it takes for 100 ml air to pass through a membrane at a pressure of 0.879 g/mm^2. If the air permeability is too large, the ion permeability can be reduced. On the other hand, if the air permeability is too small, the strength of the separator can be reduced. It is desirable that the strength of the separator is penetrating strength measured using a 1 mm diameter needle, and that the penetrating strength

is 50 g or more. If the penetrating strength is too small, lithium dendrite crystals may penetrate the separator when they are produced, thus leading to a short circuit. The separator having the multilayer structure as described above can ensure the air permeability and the penetrating strength.

[0062] The separator of the present invention can be produced in the following manner. For example, the heat-resistant fine particles, the binder, etc. constituting the heat-resistant layer are dispersed in a dispersion medium, namely an organic solvent such as water or N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) to prepare a slurry- or paste-like composition for forming the heat-resistant layer (the binder may be dissolved in the dispersion medium). This composition is applied to the surface of the shutdown layer and dried.

[0063] When the shutdown layer is a microporous film made of a thermoplastic resin, the composition for forming the heat-resistant layer can be applied to the surface of the shutdown layer, e.g., by coating the surface of the microporous film with the composition using a coater or by immersing the microporous film in the composition.

[0064] When the shutdown layer is composed of aggregated thermoplastic resin fine particles, the thermoplastic resin fine particles, the binder used as needed, etc. constituting the shutdown layer are dispersed in a dispersion medium such as water or an organic solvent to prepare a slurry- or paste-like composition for forming the shutdown layer (the binder may be dissolved in the dispersion medium). This composition is applied to a substrate and dried, so that a shutdown layer is formed beforehand. Subsequently, the composition for forming the heat-resistant layer can be applied to the surface of this shutdown layer in the same manner as the microporous film. The separator also can be produced in a manner contrary to the above. That is, the composition for forming the heat-resistant layer is applied to a substrate and dried, so that a heat-resistant layer is formed beforehand. Subsequently, the composition for forming the shutdown layer is applied to the surface of this heat-resistant layer and dried.

[0065] The heat-resistant layer and the shutdown layer can be simultaneously formed by applying one of the compositions for forming the heat-resistant layer and the shutdown layer to a substrate, and then applying the other composition before the previously applied composition is completely dried.

[0066] When the heat-resistant layer includes the porous base material, the composition for forming the heat-resistant layer may be applied to the porous base material or the porous base material may be immersed in the composition, and then the composition is dried to form the heat-resistant layer.

[0067] As described above, the heat-resistant layer and the shutdown layer are not necessarily integrated, but can be independent of each other and laminated together in the battery. Moreover, one or both of the heat-resistant layer and the shutdown layer may be integrated with the electrode (positive electrode or negative electrode). To integrate the heat-resistant layer or the shutdown layer with the electrode, e.g., the heat-resistant layer or the shutdown layer serving as an independent film can be laminated with the electrode, or the composition for forming the heat-resistant layer or the shutdown layer can be applied to the electrode, thereby forming the heat-resistant layer or the shutdown layer. It is preferable that the heat-resistant layer is integrated with the shutdown layer because a conventional manufacturing process can be used to produce a battery.

[0068] The negative electrode of the battery of the present invention is not particularly limited as long as it can be used for the nonaqueous electrolyte battery. Examples of the negative active material include mixtures of two or more carbon materials capable of intercalating and deintercalating lithium such as graphite, pyrolytic carbon, coke, glassy carbon, a calcined organic polymer compound, mesocarbon microbeads, and a carbon fiber. Moreover, examples of the negative active material also include the following: alloys of Si, Sn, Ge, Bi, Sb, and In; compounds that can be charged/discharged at a low voltage close to lithium metal such as a lithium-containing nitride and a lithium-containing oxide; a lithium metal; and a Li/Ai alloy. The negative electrode may be produced in such a manner that a negative electrode mixture is obtained by adding the conductive assistant or the binder (e.g., PVDF) appropriately to the negative active material, and then formed into a compact (a negative electrode mixture layer) while a current collector such as a copper foil is used as a core material. Alternatively, foils of the above alloys or lithium metal can be used individually or in the form of a laminate with the current collector (e.g., a copper foil) as the negative electrode.

[0069] When the negative electrode of the present invention includes a current

collector, the current collector may be, e.g., a foil, a punched metal, a mesh, or an expanded metal, which are made of copper, nickel, or the like. In general, a cooper foil is used. If the thickness of the whole negative electrode is reduced to achieve a battery with high energy density, the current collector of the negative electrode preferably has a thickness of 5 to 30 μm.

[0070] A lead portion of the negative electrode is generally provided in the following manner. A part of the current collector remains exposed without forming the negative electrode mixture layer when the negative electrode is produced, and this exposed portion can serve as the lead portion. However, the lead portion does not necessarily need to be integrated with the current collector from the beginning and may be provided by connecting a copper foil or the like to the current collector afterward.

[0071] The nonaqueous electrolyte of the present invention can be a nonaqueous electrolyte (nonaqueous electrolytic solution) produced by dissolving at least one lithium salt selected from the group consisting of $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $Li_2C_2F_4(SO_3)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC_nF_{2n+1}SO_3$ ($2 \leq n \leq 5$), and $LiN(RfOSO_2)_2$ (where Rf represents a fluoroalkyl group) in an organic solvent such as a dimethyl carbonate, a diethyl carbonate, a methyl ethyl carbonate, methyl propionate, an ethylene carbonate, a propylene carbonate, a butylene carbonate, γ-butyrolactone, ethylene glycol sulfite, 1,2-dimethoxyethane, 1,3-dioxolane, tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, or diethyl ether. The concentration of the lithium salt in the electrolyte is preferably 0.5 to 1.5 mol/l, and more preferably 0.9 to 1.25 mol/l.

[0072] The nonaqueous electrolyte battery of the present invention may be in the form of a rectangular or circular cylinder and have an outer can made of steel or aluminum. Moreover, the nonaqueous electrolyte battery may be a soft package battery using a metal-deposited laminated film as an outer package.

[0073] The electrode used in the nonaqueous electrolyte battery of the present invention may be in the form of a laminated electrode body obtained by laminating the positive electrode and the negative electrode via the separator of the present invention or in the form of a wound electrode body obtained by winding the laminated electrode body. In this case, since the thermal shrinkage of a conventional separator is large in

the width direction, the width W_s of the separator needs to be much larger than the width W_a of the negative electrode to prevent a short circuit at high temperatures. On the other hand, the thermal shrinkage of the separator of the present invention in the width direction can be sufficiently suppressed even if the heat-resistant layer is integrated with the shutdown layer to form the separator. Therefore, in the above wound electrode body, a short circuit due to contact between the positive electrode and the negative electrode can be prevented only by making the width W_s of the separator slightly larger than the width W_a of the negative electrode.

[0074] When the shutdown layer is made of a material having somewhat inferior resistance to oxidation such as polyolefin, it is desirable to avoid contact between the shutdown layer and the positive active material so as to prevent degradation of the separator caused by oxidation and improve the charge-discharge cycle life and the high-temperature storage characteristics of the battery. In particular, when the charging potential is 4.3 V or more, the oxidation action becomes prominent. Moreover, when the shutdown layer is located on the negative electrode side, particularly is brought into contact with the negative electrode mixture layer, a film of the thermoplastic resin of the shutdown layer is formed on the surface of the negative electrode mixture layer after a shutdown is effected. This can suppress a reaction between the air that flows into the battery, e.g., after a cleavable vent has opened (as will be described later) and the negative active material, and thus can further improve the safety at high temperatures.

[0075] Hereinafter, an example of the nonaqueous electrolyte battery of the present invention will be described with reference to the drawings. FIG. 1A is a schematic plan view of the nonaqueous electrolyte battery of the present invention. FIG. 1B is a schematic cross-sectional view of the nonaqueous electrolyte battery of the present invention. FIG. 2 is a schematic diagram showing the appearance of the nonaqueous electrolyte battery of the present invention.

[0076] In the battery shown in FIGS. 1A , 1B, and 2, a negative electrode 1 and a positive electrode 2 are wound via a separator 3 of the present invention in a spiral fashion, and then pressed into a flat shape, thereby providing a wound electrode body 6. The wound electrode body 6, together with a nonaqueous electrolyte, is housed in a rectangular cylindrical outer can 20. For the sake of simplicity, FIG. 1B does not

illustrate a metal foil that is a current collector of the negative electrode 1 or the positive electrode 2, a nonaqueous electrolyte, etc. and also does not show hatching that indicates the cross sections of the center of the wound electrode body 6 and the separator 3.

[0077] The outer can 20 is made of an aluminum alloy, serves as an outer package of the battery, and is also used as a positive terminal. An insulator 5 made of a polyethylene sheet is placed at the bottom of the outer can 20. A negative electrode lead 8 and a positive electrode lead 7 connected to the respective ends of the negative electrode 1 and the positive electrode 2 are drawn from the wound electrode body 6 including the negative electrode 1, the positive electrode 2, and the separator 3. A stainless steel terminal 11 is attached to a cover 9 via a polypropylene insulating packing 10. The cover 9 is made of an aluminum alloy and used to seal the opening of the outer can 20. A stainless steel lead plate 13 is connected to the terminal 11 via an insulator 12.

[0078] The cover 9 is inserted in the opening of the outer can 20, and the joint between them is welded to seal the opening, so that the inside of the battery is hermetically sealed. Moreover, the cover 9 has an inlet 14 through which the nonaqueous electrolyte is injected. The inlet 14 is sealed with a sealing member by laser welding or the like. Thus, the sealing properties of the battery are ensured. For convenience, in FIGS. 1A, 1B, and 2, the inlet 14 includes the sealing member as well as itself. The cover 9 has a cleavable vent 15 as a mechanism for discharging the gas contained in the battery to the outside at the time the internal pressure is raised due to a rise in temperature or the like.

[0079] In the nonaqueous electrolyte battery shown in FIGS. 1A, 1B, and 2, the positive electrode lead 7 is directly welded to the cover 9, so that the outer can 20 and the cover 9 can function as a positive terminal. Moreover, the negative electrode lead 8 is welded to the lead plate 13, and thus electrically connected to the terminal 11 via the lead plate 13, so that the terminal 11 can function as a negative terminal. However, the positive and negative electrodes may be reversed depending on the material of the outer can 20 or the like.

[0080] The nonaqueous electrolyte battery of the present invention can be used in the same application as that of a conventional nonaqueous electrolyte battery.

[0081] Next, the present invention will be described in detail by way of examples. However, the present invention is not limited to the following examples.

[0082] Example 1

< Production of positive electrode >

A positive electrode mixture containing paste was prepared by mixing 90 parts by mass of $LiCo_{0.33}Ni_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ (positive active material), 7 parts by mass of acetylene black (conductive assistant), and 3 parts by mass of PVDF (binder) uniformly by using NMP as a solvent. This paste was intermittently applied to both surfaces of a current collector (aluminum foil) with a thickness of 15 μm so that the applied length was 280 mm on the upper surface and 210 mm on the lower surface, which then was dried and calendered. Thus, the thicknesses of the positive electrode mixture layers were adjusted so that the total thickness was 150 μm. Subsequently, this current collector having the positive electrode mixture layers was cut into a length of 300 mm and a width of 43 mm, thereby producing a positive electrode. Moreover, a lead portion was formed by welding a tab to the exposed portion of the aluminum foil of the positive electrode.

[0083] < Production of negative electrode >

A negative electrode mixture containing paste was prepared by mixing 95 parts by mass of graphite (negative active material) and 5 parts by mass of PVDF (binder) uniformly by using NMP as a solvent. This paste was intermittently applied to both surfaces of a current collector (copper foil) with a thickness of 10 μm so that the applied length was 290 mm on the upper surface and 230 mm on the lower surface, which then was dried and calendered. Thus, the thicknesses of the negative electrode mixture layers were adjusted so that the total thickness was 142 μm. Subsequently, this current collector having the negative electrode mixture layers was cut into a length of 300 mm and a width of 45 mm, thereby producing a negative electrode. Moreover, a lead portion was formed by welding a tab to the exposed portion of the copper foil of the negative electrode.

[0084] < Production of separator >

200 g of an emulsion of a self-cross-linking acrylic resin serving as a binder (with a solid content of 40 mass%) and 4000 g of water were put in a container and stirred at room temperature until the binder was uniformly dissolved in water. Then,

4000 g of a plate-like boehmite powder serving as heat-resistant fine particles (an average particle size: 1 μm, a proportion of particles with a particle size of 0.2 μm or less: 0 vol%, a proportion of particles with a particle size of 2 μm or more: 4 vol%, and an aspect ratio: 10) was added to this solution at four different times, and dispersed with a Disper at 2800 rpm for 5 hours, resulting in a uniform slurry. Next, the slurry was applied to a polyethylene microporous film (with a thickness of 16 μm, a porosity of 40%, an average pore diameter of 0.02 μm, and a melting point of 135°C) using a micro-gravure coater and dried, so that cross-links were formed by the acrylic resin. Thus, a separator that had a thickness of 20 μm and included a heat-resistant layer containing boehmite and a shutdown layer formed of the polyethylene microporous film (with a melting point of 135°C) was produced. Then, the separator was cut into a width of 47 mm and used to produce a battery.

[0085] < Production of battery >

The positive electrode and the negative electrode were laminated with the separator interposed between them so that the shutdown layer faced the negative electrode, and then wound in a spiral fashion to form a wound electrode body. Next, the wound electrode body was pressed into a flat shape and placed in an aluminum rectangular outer can with a thickness of 4 mm, a height of 50 mm, and a width of 34 mm. Moreover, a nonaqueous electrolyte (obtained by dissolving $LiPF_6$ at a concentration of 1.2 mol/l in a solvent containing an ethylene carbonate and an ethyl methyl carbonate at a volume ratio of 1 : 2) was injected, and the outer can was sealed in a vacuum, resulting in a nonaqueous electrolyte battery.

[0086] Example 2

A positive electrode was produced in the same manner as Example 1 except that the positive active material was changed to $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$.

[0087] The same slurry as that in Example 1 was applied to the surface of a PET nonwoven fabric (with a thickness of 15 μm and a weight of 10 g/m^2) using a dip coater and dried, thereby providing a heat-resistant layer with a thickness of 18 μm. Then, a water dispersion of polyethylene fine particles (with an average particle size of 1 μm, a melting point of 125°C, and a solid content of 20 mass%) was applied to the surface of the heat-resistant layer using a die coater and dried, thereby providing a shutdown layer. Thus, a separator was produced. The thickness of the separator was 23 μm.

[0088] A nonaqueous electrolyte battery was produced in the same manner as Example 1 except that the positive electrode and the separator of this example were used.

[0089] Example 3

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

[0090] Next, 600 g of an NMP solution of PVDF serving as a binder (with a solid content of 15 mass%) and 1000 g of NMP were put in a container and stirred at room temperature until the solution was uniform. Then, 3000 g of an alumina powder serving as heat-resistant fine particles (an average particle size: 0.4 μm, a proportion of particles with a particle size of 0.2 μm or less: 0 vol%, and a proportion of particles with a particle size of 2 μm or more: 0 vol%) was added to this solution at four different times, and dispersed with a Disper at 2800 rpm for 1 hour, resulting in a uniform slurry. Next, the slurry was applied to the surface of the above positive electrode using a die coater and dried, thereby providing a heat-resistant layer with a thickness of 4 μm.

[0091] A nonaqueous electrolyte battery was produced in the same manner as Example 1 except that the above positive electrode including the heat-resistant layer, the same negative electrode as that prepared in Example 1, and a polyethylene microporous film with a thickness of 16 μm were used, and a wound electrode body was formed so that the polyethylene microporous film was located between the heat-resistant layer of the positive electrode and the negative electrode. In this example, the heat-resistant layer formed on the surface of the positive electrode and the polyethylene microporous film (shutdown layer) corresponded to the separator.

[0092] Example 4

< Production of negative electrode >

A negative electrode with a length of 510 mm and a width of 45 mm was produced in the same manner as Example 1 except that the negative electrode mixture containing paste was intermittently applied so that the applied length was 500 mm on the upper surface and 440 mm on the lower surface.

[0093] < Production of positive electrode >

90 parts by mass of $LiNi_{0.65}Mn_{0.15}Co_{0.2}O_2$ (with a number average particle size

of 17 μm) and 10 parts by mass of $LiCoO_2$ (with a number average particle size of 5 μm) were dry-mixed, to which 20 parts by mass of an NMP solution including 10 mass% of PVDF serving as a binder were added, and then further mixed. Next, 1 part by mass of artificial graphite and 1 part by mass of Ketjenblack were added to this mixture as a conductive assistant and kneaded with a two-axis kneader. Moreover, NMP was added to adjust the viscosity of the mixture, and thus a positive electrode mixture containing paste was prepared. A positive electrode with a length of 520 mm and a width of 43 mm was produced in the same manner as Example 1 except that the positive electrode mixture containing paste was intermittently applied so that the applied length was 500 mm on the upper surface and 425 mm on the lower surface.

[0094] < Production of separator >

A separator with a thickness of 22 μm was produced in the same manner as Example 1 except that 200 g of the emulsion of the self-cross-linking acrylic resin were changed to 100 g of an emulsion of SBR (with a solid content of 40 mass%). The volume ratio of the heat-resistant fine particles to the heat-resistant layer of the separator was 91 vol%, and the porosity of the heat-resistant layer was 48%.

[0095] < Production of battery >

A nonaqueous electrolyte battery was produced in the same manner as Example 1 except that an aluminum rectangular outer can with a thickness of 6 mm, a height of 50 mm, and a width of 34 mm was used.

[0096] Comparative Example 1

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

[0097] Comparative Example 2

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

[0098] Comparative Example 3

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

[0099] [Measurement of heat generation starting temperature of positive electrode]

The heat generation starting temperature of the positive electrode in each of the nonaqueous electrolyte batteries of Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 3 was measured using a DSC "Pyris 1" manufactured by PerkinElmer Co., Ltd. Each of the nonaqueous electrolyte batteries charged to 4.25 V was disassembled in a glove box having an Ar atmosphere, and the positive electrode was taken out and punched into a circular shape with a diameter of 3.5 mm. This positive electrode was weighed and then sealed in a sample pan that had a gold-plated surface and was able to withstand 150 atm. Next, the temperature was raised from 30 to 400°C at 10°C/min, and a DSC curve was obtained. In the DSC curve, the heat generation starting temperature of the positive electrode indicated a temperature at an intersection point of two lines: one is an extension line of the base line on the high temperature side; and the other is a tangent to the curve of the exothermic peak on the low temperature side at a point where the curve has the maximum slope. Table 1 shows the results.

[0100] [Measurement of thermal shrinkage ratio at T°C]

The separator used in each of the nonaqueous electrolyte batteries of Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 3 was allowed to stand in a thermostatic bath at T°C that was 10°C lower than the heat generation starting temperature of the positive electrode (where the upper limit of T was 200°C) for 1 hour. Then, the thermal shrinkage ratio of the separator was measured by the above-described method. Table 1 shows the results along with T°C.

[0101] [Measurement of shutdown temperature]

The separator used in each of the nonaqueous electrolyte batteries of Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 2 was placed in a thermostatic bath and heated by raising the temperature from 100°C in 5°C increments for 10 minutes, and subsequently the Gurley value was measured. Next, changes in the Gurley value before and after the heating of the separator in the thermostatic bath were determined, and a temperature at which the Gurley value was at least ten times larger than that before heating was defined as the shutdown temperature. The Gurley value was obtained by a method according to JIS P 8117 and expressed as the length of time (seconds) it took for 100 ml air to pass through a membrane at a

pressure of 0.879 g/m^2.

[0102] With respect to the separator of Example 3, the thermal shrinkage ratio and the change of the Gurley value were determined for each of the heat-resistant layer and the polyethylene microporous film used in Example 3. In this case, the heat-resistant layer was prepared in the following manner. The slurry for forming the heat-resistant layer was applied to a PET film, which had been subjected to a peeling treatment, and dried to form a heat-resistant layer. Then, this heat-resistant layer was removed from the PET film. Comparing the heat-resistant layer and the polyethylene microporous film, a smaller value of the thermal shrinkage ratios and a larger value of the changes in the Gurley value were selected as the thermal shrinkage ratio and the shutdown temperature of the separator of Example 3, respectively.

[0103] Table 1 also shows the width of each of the separators after the thermal shrinkage at T°C in Examples 1, 2, and 4 and Comparative Examples 1 to 3, and the width of the heat-resistant layer after the thermal shrinkage at T°C in Example 3.

[0104] TABLE 1

	Heat generation starting temperature of positive electrode (°C)	Shutdown temperature (°C)	T°C	Thermal shrinkage ratio at T°C (%)	Width of separator or heat-resistant layer at T°C (mm)
Example 1	229	135	200	2	46.1
Example 2	200	135	190	0	47
Example 3	229	135	200	0	47
Example 4	220	135	200	1	46.5
Comparative Example 1	229	140	200	35	30.6
Comparative Example 2	161	135	151	1	46.5
Comparative Example 3	229	–	200	0	47

[0105] As can be seen from Table 1, the heating characteristics of all the batteries of Examples 1 to 4 were satisfactory. On the other hand, the battery of Comparative Example 1 used the separator including no heat-resistant fine particle, and therefore the thermal shrinkage ratio was 35% at T°C, and the width of the separator was smaller than 45 mm, which was the width of the negative electrode. In the battery of Comparative Example 2, the heat generation starting temperature of the positive electrode was below 180°C. Moreover, the battery of Comparative Example 3 used

the separator including no thermoplastic resin, and therefore a shutdown was not effected.

[0106] [Evaluation of charge-discharge characteristics]

The nonaqueous electrolyte batteries of Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 3 were initially charged by performing a constant-current and constant-voltage charge so that a constant-current charge was performed at a current value of 150 mA at 25°C until the voltage reached 4.2 V, and subsequently a constant-voltage charge was performed at a voltage of 4.2 V. The duration of the initial charge (i.e., the total charge time) was 12 hours. Next, a constant-current discharge was performed on these batteries at a current value of 150 mA and a final voltage of 3.0 V. Moreover, for each of the discharged batteries, a constant-current and constant-voltage charge was performed (for a duration of 2.5 hours) so that a constant-current charge was performed at a current value of 500 mA until the voltage reached 4.2 V, and subsequently a constant-voltage charge was performed at a voltage of 4.2 V. Further, a constant-current discharge was performed on these batteries at a current value of 500 mA and a final voltage of 3.0 V. Then, the charge/discharge characteristics of each of the batteries were evaluated.

[0107] As a result of the evaluation of the charge/discharge characteristics, the batteries of Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 2 had good charge/discharge characteristics. However, the battery of Comparative Example 3 caused a short circuit during the initial charge and could not be charged. Therefore, the subsequent evaluation of the battery of Comparative Example 3 ceased.

[0108] [Heat test]

For the nonaqueous electrolyte batteries of Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 2, a constant-current and constant-voltage charge was performed in such a manner that each of the batteries was charged at a constant current of 0.2 C until the voltage reached 4.25 V, and subsequently charged at a constant voltage of 4.25 V. The duration of this constant-current and constant-voltage charge was 8 hours. Each of the charged batteries was allowed to stand in a thermostatic bath at 165°C for 3 hours, and the surface temperature of the battery was observed. Table 2 shows the results.

[0109] TABLE 2

	Surface temperature of battery after heat test
Example 1	No anomaly
Example 2	No anomaly
Example 3	No anomaly
Example 4	No anomaly
Comparative Example 1	The temperature was raised.
Comparative Example 2	The temperature was raised.

[0110] As can be seen from Table 2, no anomaly was observed in the nonaqueous electrolyte batteries of Examples 1 to 4 during the heat test at 165°C. Accordingly, the batteries of Examples 1 to 4 are superior to the batteries of Comparative Examples 1 to 2 in their safety when allowed to stand at high temperatures.

[0111] The invention may be embodied in other forms without departing from the spirit or essential characteristics thereof. The embodiments disclosed in this application are to be considered in all respects as illustrative and not limiting. The scope of the invention is indicated by the appended claims rather than by the foregoing description, and all changes that come within the meaning and range of equivalency of the claims are intended to be embraced therein.

Industrial Applicability

[0112] As described above, the present invention can provide a battery separator that can constitute a nonaqueous electrolyte battery having excellent safety in a high-temperature environment, and a nonaqueous electrolyte battery using the battery separator.

CLAIMS

1. A battery separator comprising:

heat-resistant fine particles; and

a thermoplastic resin,

wherein a proportion of particles with a particle size of 0.2 μm or less in the heat-resistant fine particles is 10 vol% or less and a proportion of particles with a particle size of 2 μm or more in the heat-resistant fine particles is 10 vol% or less, and

a shutdown is effected in a range of 100°C to 150°C.

2. The battery separator according to claim 1, wherein a thermal shrinkage ratio in a width direction is 10% or less at 200°C.

3. The battery separator according to claim 1, wherein the heat-resistant fine particles along with a binder constitute a heat-resistant layer.

4. The battery separator according to claim 1, wherein the heat-resistant fine particles are inorganic fine particles.

5. The battery separator according to claim 4, wherein the inorganic fine particles are fine particles of at least one selected from the group consisting of alumina, silica, and boehmite.

6. The battery separator according to claim 1, wherein the heat-resistant fine particles are plate-like particles.

7. The battery separator according to claim 1, wherein the thermoplastic resin constitutes a shutdown layer.

8. The battery separator according to claim 1, wherein the thermoplastic resin includes polyolefin.

9. The battery separator according to claim 1, wherein the heat-resistant fine particles have an average particle size of 1 μm or less.

10. A nonaqueous electrolyte battery comprising:

a positive electrode having a positive active material capable of intercalating and deintercalating a lithium ion;

a negative electrode having a negative active material capable of intercalating and deintercalating a lithium ion;

a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode; and

a nonaqueous electrolyte,

wherein a heat generation starting temperature of the positive electrode is 180°C or higher, and

wherein the separator comprises heat-resistant fine particles and a thermoplastic resin,

a proportion of particles with a particle size of 0.2 μm or less in the heat-resistant fine particles is 10 vol% or less and a proportion of particles with a particle size of 2 μm or more in the heat-resistant fine particles is 10 vol% or less, and

the separator effects a shutdown in a range of 100°C to 150°C.

11. The nonaqueous electrolyte battery according to claim 10, wherein a thermal shrinkage ratio of the separator is 10% or less at a temperature T (°C) that is 10°C lower than the heat generation starting temperature of the positive electrode (where an upper limit of T is 200°C).

12. The nonaqueous electrolyte battery according to claim 10, wherein a width of the separator is larger than that of the negative electrode at a temperature T (°C) that is 10°C lower than the heat generation starting temperature of the positive electrode (where an upper limit of T is 200°C).

13. The nonaqueous electrolyte battery according to claim 10, wherein the positive active material is at least one selected from the group consisting of the following: a

spinel-type lithium-containing complex oxide expressed as a general formula $Li_{1+t}Mn_{(2-x)}M^1{}_xO_4$ (where M^1 is at least one element selected from the group consisting of Fe, Ni, Mg, Zn, Co, Cr, Al, B, V, Si, Sn, Nb, Ta, Cu, Mo, Ti, and W, $-0.1 \leq t \leq 0.1$, and $0 \leq x \leq 0.6$); an olivine-type lithium-containing complex oxide expressed as a general formula LiM^2PO_4 (where M^2 is Co, Ni, Mn, or Fe); a lithium-containing complex oxide having a layered crystal structure expressed as a general formula $Li_{(1+a)}M^3{}_{2b}Mn_{(0.5-b)}Ni_{(0.5-b)}O_2$ (where M^3 is at least one element selected from the group consisting of Fe, Mg, Zn, Co, Cr, Al, B, V, Si, Sn, Nb, Ta, Cu, Mo, Ti, and W, $-0.1 < a < 0.1$, and $0 \leq b \leq 0.05$); and a lithium-containing complex oxide expressed as a general formula $Li_{(1+y+\alpha)}Ni_{(1-y-z+\delta)/2}Mn_{(1-y-z-\delta)/2}M^4{}_zO_2$ (where M^4 is at least one element selected from the group consisting of Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, and Zr, $-0.1 \leq y \leq 0.1$, $-0.05 \leq \alpha \leq 0.05$, $0 \leq z < 0.45$, and $-0.24 \leq \delta \leq 0.6$).

14. The nonaqueous electrolyte battery according to claim 10, wherein the heat-resistant fine particles along with a binder constitute a heat-resistant layer.

15. The nonaqueous electrolyte battery according to claim 10, wherein the heat-resistant fine particles are inorganic fine particles.

16. The nonaqueous electrolyte battery according to claim 15, wherein the inorganic fine particles are fine particles of at least one selected from the group consisting of alumina, silica, and boehmite.

17. The nonaqueous electrolyte battery according to claim 10, wherein the heat-resistant fine particles are plate-like particles.

18. The nonaqueous electrolyte battery according to claim 10, wherein the thermoplastic resin constitutes a shutdown layer.

19. The nonaqueous electrolyte battery according to claim 10, wherein the thermoplastic resin includes polyolefin.

20. The nonaqueous electrolyte battery according to claim 18, wherein the shutdown layer is located on a negative electrode side.

ABSTRACT

A nonaqueous electrolyte battery of the present invention includes a positive electrode having a positive active material capable of intercalating and deintercalating a lithium ion, a negative electrode having a negative active material capable of intercalating and deintercalating a lithium ion, a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode, and a nonaqueous electrolyte. The heat generation starting temperature of the positive electrode is 180°C or higher. The separator includes heat-resistant fine particles and a thermoplastic resin. The proportion of particles with a particle size of 0.2 μm or less in the heat-resistant fine particles is 10 vol% or less and the proportion of particles with a particle size of 2 μm or more in the heat-resistant fine particles is 10 vol% or less. The separator effects a shutdown in the range of 100°C to 150°C.

Attorney Docket No. 5271-0195PUS1

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

P.O. Box 747 • Falls Church, Virginia 22040-0747
Telephone: (703) 205-8000 • Facsimile: (703) 205-8050

PLEASE NOTE: YOU MUST COMPLETE THE FOLLOWING

COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY FOR PATENT AND DESIGN APPLICATIONS

As a below named inventor, I hereby declare that: my residence, post office address and citizenship are as stated next to my name; that I verily believe that I am the original, first and sole inventor (if only one inventor is named below) or an original, first and joint inventor (if plural inventors are named below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled:

Insert Title: BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

the specification of which is attached hereto. If not attached hereto, the application is identified by the attorney docket number as set forth above and/or the following:

Fill in Appropriate Information – The specification was filed on _____ as United States Application Number _____; and amended on _____ (if applicable) and/or

For Use Without Specification Attached: the specification was filed on September 30, 2008 as PCT International Application Number PCT/JP2008/067757; and was amended on _____ (if applicable)

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56.

I do not know and do not believe the same was ever known or used in the United States of America before my or our invention thereof, or patented or described in any printed publication in any country before my or our invention thereof or more than one year prior to this application, that the same was not in public use or on sale in the United States of America more than one year prior to this application, that the invention has not been patented or made the subject of an inventor's certificate issued before the date of this application in any country foreign to the United States of America on an application filed by me or my legal representative or assigns more than twelve months (six months for designs) prior to this application, and that no application for patent or inventor's certificate on this invention has been filed in any country foreign to the United States of America prior to this application by me or my legal representatives or assigns, except as follows.

I hereby claim foreign priority benefits under Title 35, United States Code, §119(a)-(d) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate listed below and have also identified below any foreign application for patent or inventor's certificate having a filing date before that of the application on which priority is claimed:

Insert Priority Information (if appropriate)

Prior Foreign Application(s)			Priority Claimed	
2007-259575 (Number)	Japan (Country)	10/03/2007 (Month/Day/Year Filed)	☒ Yes	☐ No
2008-039527 (Number)	Japan (Country)	02/21/2008 (Month/Day/Year Filed)	☒ Yes	☐ No
(Number)	(Country)	(Month/Day/Year Filed)	☐ Yes	☐ No
(Number)	(Country)	(Month/Day/Year Filed)	☐ Yes	☐ No

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, §119(e) of any United States provisional applications(s) listed below.

Insert Provisional Application(s): (if any)

(Application Number)	(Filing Date)
(Application Number)	(Filing Date)

All Foreign Applications, if any, for any Patent or Inventor's Certificate Filed More than 12 Months (6 Months for Designs) Prior to the Filing Date of This Application:

Insert Requested Information (if appropriate)

Country	Application Number	Date of Filing (Month/Day/Year)

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, §120 of any United States and/or PCT application(s), including for continuation-in-part application(s) listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States and/or PCT application in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code, §112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to the patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56 which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of this application.

Insert Prior U.S. Application(s): (if any)

(Application Number)	(Filing Date)	(Status – patented, pending, abandoned)
(Application Number)	(Filing Date)	(Status – patented, pending, abandoned)

I hereby appoint the practitioners at **CUSTOMER NO. 02292** as my attorneys or agents to prosecute this application and/or an international application based on this application and to transact all business in the United States Patent and Trademark Office connected therewith and in connection with the resulting patent based on instructions received from the entity who first sent the application papers to the practitioners, unless the inventor(s) or assignee provides said practitioners with a written notice to the contrary:

Send Correspondence to:

CUSTOMER NO. 02292 (BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP)
Telephone: (703) 205-8000 • Facsimile: (703) 205-8050

PLEASE NOTE: YOU MUST COMPLETE THE FOLLOWING: ↓

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Full Name of First or Sole Inventor: Insert Name of Inventor →
Insert Date This Document is Signed
Insert Residence Insert Citizenship →
Insert Post Office Address →

GIVEN NAME/FAMILY NAME	INVENTOR'S SIGNATURE	DATE*
Hideaki KATAYAMA	Hideaki Katayama	November 13, 2009
Residence (City, State & Country) Osaka, Japan		CITIZENSHIP Japan
MAILING ADDRESS (Complete Street Address including City, State & Country) c/o HITACHI MAXELL, LTD., 1-88, Ushitora 1-chome, Ibaraki-shi, Osaka 567-8567, JAPAN		

Full Name of Second Inventor, if any: see above

GIVEN NAME/FAMILY NAME	INVENTOR'S SIGNATURE	DATE*
Mitsuhiro KISHIMI	Mitsuhiro Kishimi	November 24, 2009
Residence (City, State & Country) Osaka, Japan		CITIZENSHIP Japan
MAILING ADDRESS (Complete Street Address including City, State & Country) c/o HITACHI MAXELL, LTD., 1-88, Ushitora 1-chome, Ibaraki-shi, Osaka 567-8567, JAPAN		

Full Name of Third Inventor, if any: see above

GIVEN NAME/FAMILY NAME	INVENTOR'S SIGNATURE	DATE*
Yoshinori SATO	Yoshinori Sato	November 17, 2009
Residence (City, State & Country) Osaka, Japan		CITIZENSHIP Japan
MAILING ADDRESS (Complete Street Address including City, State & Country) c/o HITACHI MAXELL, LTD., 1-88, Ushitora 1-chome, Ibaraki-shi, Osaka 567-8567, JAPAN		

Full Name of Fourth Inventor, if any: see above

GIVEN NAME/FAMILY NAME	INVENTOR'S SIGNATURE	DATE*
Yasutaka KUROKI	Yasutaka Kuroki	November 26, 2009
Residence (City, State & Country) Osaka, Japan		CITIZENSHIP Japan
MAILING ADDRESS (Complete Street Address including City, State & Country) c/o HITACHI MAXELL, LTD., 1-88, Ushitora 1-chome, Ibaraki-shi, Osaka 567-8567, JAPAN		

Full Name of Fifth Inventor, if any: see above

GIVEN NAME/FAMILY NAME	INVENTOR'S SIGNATURE	DATE*
Toshiyuki EDAMOTO	Toshiyuki Edamoto	Nov. 24, 2009
Residence (City, State & Country) Osaka, Japan		CITIZENSHIP Japan
MAILING ADDRESS (Complete Street Address including City, State & Country) c/o HITACHI MAXELL, LTD., 1-88, Ushitora 1-chome, Ibaraki-shi, Osaka 567-8567, JAPAN		

Full Name of Sixth Inventor, if any: see above

GIVEN NAME/FAMILY NAME	INVENTOR'S SIGNATURE	DATE*
Residence (City, State & Country)		CITIZENSHIP
MAILING ADDRESS (Complete Street Address including City, State & Country)		

*DATE OF SIGNATURE

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年4 月9 日 (09.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/044741 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 4/58* (2006.01)
H01M 4/50 (2006.01) *H01M 10/40* (2006.01)
H01M 4/52 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/067757

(22) 国際出願日: 2008 年9 月30 日 (30.09.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-259575 2007 年10 月3 日 (03.10.2007) JP
特願2008-039527 2008 年2 月21 日 (21.02.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片山秀昭 (KATAYAMA, Hideaki). 岸見光浩 (KISHIMI, Mitsuhiro). 佐藤吉宣 (SATO, Yoshinori). 黒木康好 (KUROKI, Yasutaka). 枝元俊之 (EDAMOTO, Toshiyuki).

(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋１丁目８番３０号ＯＡＰタワー２６階 Osaka (JP).

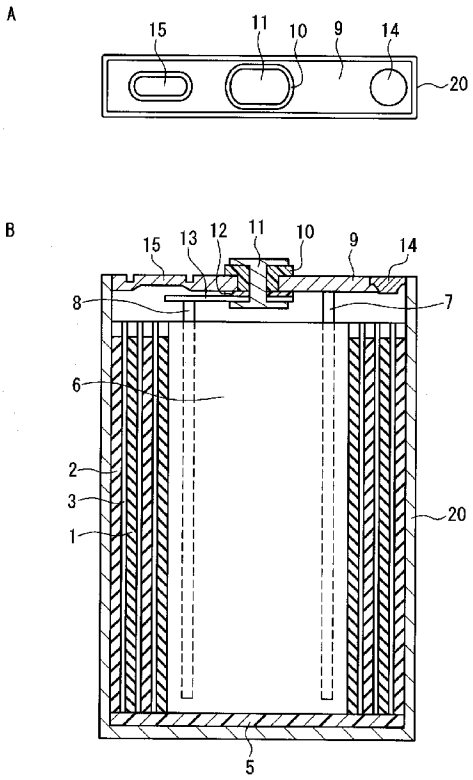
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) **Title:** BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(54) 発明の名称: 電池用セパレータおよび非水電解液電池

[図1]



(57) **Abstract:** Disclosed is a nonaqueous electrolyte battery comprising a positive electrode containing a positive electrode active material capable of absorbing/desorbing lithium ions, a negative electrode capable of absorbing/desorbing lithium ions, a separator arranged between the positive electrode and the negative electrode, and a nonaqueous electrolyte solution. The exothermic onset temperature of the positive electrode is not less than 180°C, and the separator contains heat-resistant fine particles and a thermoplastic resin. The heat-resistant fine particles contain particles having a diameter not more than 0.2 μm and particles having a diameter not less than 2 μm respectively in an amount of not more than 10% by volume. The separator causes a shutdown over a temperature range of not less than 100°C and not more than 150°C.

(57) 要約: 本発明の非水電解液電池は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、非水電解液とを含む非水電解液電池であって、前記正極は、発熱開始温度が１８０℃以上であり、前記セパレータは、耐熱性微粒子と熱可塑性樹脂とを含み、前記耐熱性微粒子は、粒子径が０．２μｍ以下の粒子の割合および粒子径が２μｍ以上の粒子の割合が、それぞれ１０体積％以下であり、前記セパレータは、１００℃以上１５０℃以下の温度範囲でシャットダウンを生じることを特徴とする。

WO 2009/044741 A1

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

電池用セパレータおよび非水電解液電池

技術分野

[0001] 本発明は、高温放置に対して安全な非水電解液電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池などの非水電解液電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータなどの携帯機器の電源として広く用いられている。近年では、こうした携帯機器の高性能化に伴って、非水電解液電池の高容量化が更に進む傾向にあり、それと平行して安全性の確保も重要となっている。

[0003] 現行の非水電解液電池では、正極と負極の間に配置されるセパレータとして、例えば厚みが20～30μm程度のポリオレフィン系の微多孔フィルムが使用されている。しかし、現在汎用されている上記セパレータは、電池内が非常に高温になった際に収縮しやすく、これによる短絡発生の虞がある。このようなことから、非水電解液電池の安全性を向上させる手段の一つとして、セパレータにおける耐熱性の改良が考えられる。

[0004] また、例えば充電状態の非水電解液電池が高温環境下に置かれた場合には、正極から発熱して、電池内部の更なる温度上昇が引き起こされる可能性がある。よって、非水電解液電池の安全性を向上させる手段として、熱安定性の高い正極活物質の使用も考えられる。

[0005] 例えば、特許文献1や特許文献2には、熱安定性の高い正極活物質と、耐熱性の良好なセパレータとを併用して構成した非水電解液電池が提案されている。しかし、特許文献1に開示の技術では、セパレータに不織布や紙を用いているために厚みを小さくするにも限界があり、例えば、厚みを30μm以下とし、負極に黒鉛などの活物質を使用した場合には、短絡が生じ易いと考えられる。また、特許文献2に開示の技術では、セパレータの120℃における熱収縮にのみ着目しており、これより高温での安全性に関して保障することは困難である。

[0006] さらに、特許文献3～7には、セパレータの熱収縮による短絡を防止する技術として

、耐熱性の高い層を備えた多層構造のセパレータが提案されている。しかし、より高温での電池の安全性を実現するためには、更なるセパレータの改良が必要とされている。

[0007] 例えば、正極と負極とをセパレータを介して巻回した電極体の場合には、セパレータの幅方向の熱収縮により短絡を生じるおそれがあり、幅方向の熱収縮の抑制が必要とされる。

[0008] 特許文献1:特開2004－296325号公報

特許文献2:特開2004－303474号公報

特許文献3:特開2006－351386号公報

特許文献4:国際公開第2007／66768号

特許文献5:特開2007－273123号公報

特許文献6:特開2007－273443号公報

特許文献7:特開2007－280911号公報

発明の開示

[0009] 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、高温環境下での安全性に優れた非水電解液電池を構成することのできる電池用セパレータと、その電池用セパレータを用いた非水電解液電池を提供することにある。

[0010] 本発明の電池用セパレータは、耐熱性微粒子と熱可塑性樹脂とを含む電池用セパレータであって、前記耐熱性微粒子は、粒子径が0．2μm以下の粒子の割合および粒子径が2μm以上の粒子の割合が、それぞれ10体積%以下であり、100℃以上150℃以下の温度範囲でシャットダウンを生じることを特徴とする。

[0011] また、本発明の非水電解液電池は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を有する負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、非水電解液とを含む非水電解液電池であって、前記正極は、発熱開始温度が180℃以上であり、前記セパレータは、耐熱性微粒子と熱可塑性樹脂とを含み、前記耐熱性微粒子は、粒子径が0．2μm以下の粒子の割合および粒子径が2μm以上の粒子の割合が、それぞれ10体積%以下であり、前記セパレータは、100℃以上150℃以下の温度範囲でシャットダウン

を生じることを特徴とする。

[0012] 本発明の非水電解液電池では、正極の発熱開始温度を180℃以上と高くすることで、電池が高温環境下に置かれた際の正極からの発熱を抑制すると共に、粒子径が0．2μm以下の粒子および2μm以上の粒子の割合がそれぞれ10体積%以下である耐熱性微粒子と、熱可塑性樹脂とを含有し、100℃以上150℃以下の温度範囲でシャットダウンを生じる電池用セパレータを用いることにより、高温時における正極と負極との接触による短絡を確実に防止しており、これらの作用によって、高温環境下での安全性に優れた非水電解液電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1Aは、本発明の非水電解液電池の平面概略図であり、図1Bは、本発明の非水電解液電池の断面概略図である。

[図2]図2は、本発明の非水電解液電池の外観概略図である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明の非水電解液電池に係る正極は、その発熱開始温度が180℃以上、好ましくは200℃以上である。

[0015] ここで、正極の発熱開始温度は、電池に使用する非水電解液（後述する。）の共存下で、充電状態の正極について、示差走査熱量計（DSC）によって、30℃から10℃／minの昇温速度で測定を行って得られるDSC曲線において、ベースラインを高温側に延長した直線と、発熱ピークの低温側の曲線に勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度を意味している。また、正極における「充電状態」とは、電池の設計上の満充電状態を指す。より具体的には、電池の定格充電電圧をV_{max}とすると、電池電圧がV_{max}に達するまで電池を定電流で充電し、次いでV_{max}の定電圧で充電する定電流／定電圧充電により電池を充電し、定電圧充電での電流値が、電池の定格容量を基準とした電流値（1C）の1／10に低下したときを電池の満充電状態とした。

[0016] 本発明の電池に係る正極は、例えば、正極活物質、導電助剤およびバインダなどが混合された正極合剤により形成された正極合剤層を集電体の片面または両面に有するものが使用される。

[0017] 正極の発熱開始温度を180℃以上にするためには、熱安定性が良好で、発熱開

始温度が高い正極活物質を使用することが好ましく、具体的には、一般式$Li_{1+t}Mn_{(2-x)}M^1_xO_4$（$M^1$：Fe、Ni、Mg、Zn、Co、Cr、Al、B、V、Si、Sn、Nb、Ta、Cu、Mo、TiおよびWよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、－0．1≦t≦0．1、0≦x≦0．6）で表されるスピネル型リチウム含有複合酸化物、一般式LiM^2PO_4（M^2：Co、Ni、MnまたはFe）で表されるオリビン型リチウム含有複合酸化物、一般式$Li_{(1+a)}M^3_{2b}Mn_{(0.5-b)}Ni_{(0.5-b)}O_2$（$M^3$：Fe、Mg、Zn、Co、Cr、Al、B、V、Si、Sn、Nb、Ta、Cu、Mo、TiおよびWよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、－0．1＜a＜0．1、0≦b≦0．05）で表される層状結晶構造のリチウム含有複合酸化物、および、一般式$Li_{(1+y+\alpha)}Ni_{(1-y-z+\delta)/2}Mn_{(1-y-z-\delta)/2}M^4_zO_2$（$M^4$：Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、MgおよびZrよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、－0．1≦y≦0．1、－0．05≦α≦0．05、0≦z＜0．45、－0．24≦δ≦0．6）で表されるリチウム含有複合酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物を使用することが好ましい。特に、一般式$Li_{(1+y+\alpha)}Ni_{(1-y-z+\delta)/2}Mn_{(1-y-z-\delta)/2}M^4_zO_2$で表されるリチウム含有複合酸化物が好ましく、0≦y≦0．05がより好ましく、0≦z≦0．4がより好ましく、－0．1≦δがより好ましく、また、δ≦0．24がより好ましい。

[0018] 上記正極活物質には、上記例示の化合物だけを使用してもよいが、正極の発熱開始温度が180℃を下回らない範囲で、発熱開始温度の低い$LiCoO_2$などの化合物を、上記例示の化合物と併用しても構わない。また、上記正極活物質の粒子径は、0．01～30μmであることが好ましい。

[0019] 上記正極の導電助剤としては、カーボンブラックなどの炭素材料などが用いられ、また、上記正極のバインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などのフッ素樹脂などが用いられる。

[0020] 上記正極の集電体としては、アルミニウムなどの金属の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、厚みが10～30μmのアルミニウム箔が好適に用いられる。

[0021] 正極側のリード部は、通常、正極作製時に、集電体の一部に正極合剤層を形成せずに集電体の露出部を残し、そこをリード部とすることによって設けられる。ただし、リ

ード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたものであることは要求されず、集電体にアルミニウム製の箔などを後から接続することによって設けてもよい。

[0022] 上記正極の正極合剤層の組成としては、正極活物質を80～98質量%、導電助剤を1～18質量%、バインダを1～10質量%とすることが好ましい。また、正極合剤層の厚み(集電体の片面あたりの厚み)は、20～100μmであることが好ましい。

[0023] 本発明の非水電解液電池に係るセパレータは、熱収縮が小さく、かつシャットダウン特性を備えたものとするために、具体的には、熱収縮を抑制したり、高温下において正極と負極とを隔離したりするための耐熱層と、シャットダウン特性を確保するためのシャットダウン層とを有する多層構造のセパレータとすることが好ましい。

[0024] ここで、シャットダウンとは、電池の熱暴走(異常発熱)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電流を遮断することをいう。

[0025] 上記セパレータにおいてシャットダウンが生じる温度(シャットダウン温度)としては、低すぎると、電池の通常の使用時にシャットダウンが生じて電池の内部抵抗が上昇してしまう虞があることから、100℃以上であることが好ましい。また、セパレータのシャットダウン温度が高すぎると、電池の内部短絡などによる急激な発熱時に、シャットダウンによる電流遮断が間に合わずに、電池内部が、正極活物質の発熱ピーク温度付近か、それよりも高い温度まで上昇して、熱暴走に至る虞があるため、そのシャットダウン温度は、正極の発熱ピーク温度(前述の発熱開始温度の測定により得られるDSC曲線における発熱ピークの頂点の温度)よりも20℃以上低いことが好ましく、150℃以下であることがより好ましい。

[0026] 本明細書においてシャットダウン温度とは、耐熱層とシャットダウン層とが一体化している構造など、単一膜のセパレータの場合、および、耐熱層とシャットダウン層とが一体化していない構造のセパレータの場合のいずれにおいても、日本工業規格(JIS)P 8117に準拠した方法で行われ、0.879g／mm^2の圧力下で100mlの空気が膜を透過する秒数で示されるガーレー値が、加熱前の室温時におけるガーレー値の10倍以上となる温度をいうものとする。

[0027] 上記セパレータに係る耐熱層としては、耐熱性微粒子とバインダとを構成成分とし

て含む多孔質層であることが好ましい。ここでいう「耐熱性微粒子」とは、耐熱温度が200℃以上の微粒子をいい、また「耐熱温度」とは、熱変形などの実質的な物理変化を起こさない温度をいう。

[0028] 上記耐熱性微粒子としては、電気化学的に安定であり、電気絶縁性を有する微粒子であれば特に制限はないが、無機微粒子であることが好ましい。具体的には、酸化鉄、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、TiO_2、$BaTiO_3$などの無機酸化物微粒子;窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの無機窒化物微粒子;フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶微粒子;シリコン、ダイヤモンドなどの共有結合性結晶微粒子などが挙げられる。ここで、上記無機酸化物微粒子は、ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、マイカなどの鉱物資源由来物質またはこれらの人造物などの微粒子であってもよい。また、上記無機微粒子は、金属、SnO_2、スズ－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。

[0029] 上記耐熱性微粒子には、有機微粒子を用いることもできる。有機微粒子の具体例としては、ポリイミド、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、架橋ポリメチルメタクリレート(架橋PMMA)、架橋ポリスチレン(架橋PS)、ポリジビニルベンゼン(PDVB)、ベンゾグアナミン－ホルムアルデヒド縮合物などの架橋高分子の微粒子;熱可塑性ポリイミドなどの耐熱性高分子の微粒子;が挙げられる。これらの有機微粒子を構成する有機樹脂は、上記例示の高分子材料の混合物、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(上記耐熱性高分子の場合)であってもよい。

[0030] 上記耐熱性微粒子は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。上記耐熱性微粒子の中でも、無機酸化物微粒子がより好ましく、アルミナ、シリカ、ベーマイトが更に好ましい。これらは、電気化学的な安定性が高く、耐熱温度も高いためである。

[0031] 上記耐熱性微粒子としては、粒子径が0．2μm以下の粒子の割合および粒子径

が2μm以上の粒子の割合がそれぞれ10体積%以下であり、粒度分布が狭く粒子径がそろっているものを用いる。これにより、正極の発熱開始温度に近い温度、例えば、正極の発熱開始温度よりも10℃低い温度:T(℃)〔ただし、Tの上限は200℃とし、正極の発熱開始温度が210℃を超える場合であっても、Tは200℃を超えない。〕でのセパレータの熱収縮が抑制され、セパレータの幅方向の熱収縮により電極体が短絡するのを防ぐことができる。

[0032] 上記粒子径が0.2μm以下と2μm以上の粒子の割合をそれぞれ10体積%以下とするには、原料粒子の粒子径を0.2～2μmの範囲内とすればよい。原料粒子の粒子径が大きすぎる場合には、ボールミル、サンドミル、ジェットミル、サイクロンミルなどの粉砕装置を用いて粉砕し、粒子径を小さくすればよく、粒子径が小さすぎる場合は、メカノフュージョン、スプレードライヤーなどの造粒装置を用いて粒子径を大きくすればよい。また、篩い、分級サイクロン、フィルターなどの各種分級装置を用いて、0.2μm以下の粒子および2μm以上の粒子を篩い分け、残りの粒子を用いる方法を用いてもよい。

[0033] 本発明に係るセパレータは、上記温度:Tにおける熱収縮率が、10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましい。より具体的には、200℃におけるセパレータの幅方向の熱収縮率を10%以下にすることが好ましい。上記耐熱性微粒子の粒子径を制御することにより、前述のシャットダウン層と耐熱層とが一体化した構造のセパレータであっても、このような熱収縮率の小さなセパレータとすることが可能であり、電池が高温となった際のセパレータの収縮による短絡の発生を充分に抑制することができる。熱収縮率は小さいほど好ましく、0%であることが特に好ましい。

[0034] また、耐熱層とシャットダウン層とが一体化されず、それぞれ別個に存在しているセパレータの場合には、上記温度:Tにおける耐熱層の熱収縮率が、10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましい。より具体的には、200℃における耐熱層の幅方向の熱収縮率を10%以下にすることが好ましい。この場合にも、耐熱性微粒子の粒子径を制御することにより、上記熱収縮率を確保することが可能であり、これにより、電池が高温となった際のシャットダウン層の収縮による短絡の発生を充分に抑制することができる。もちろん、熱収縮率は小さいほど好ましく、0%であること

が特に好ましい。

[0035] 上記熱収縮率を確保することにより、上記セパレータを実際に電池に組み込んだ場合に、上記温度:Tでの、上記セパレータの幅を、例えば負極の幅よりも広い状態に維持でき、短絡の発生を充分に抑制することができる。

[0036] 上記耐熱性微粒子の平均粒子径は、好ましくは0．3μm以上、より好ましくは0．4μm以上、最も好ましくは0．5μm以上であって、好ましくは1．5μm以下、より好ましくは1．2μm以下、最も好ましく1μm以下である。上記耐熱性微粒子の平均粒子径は、レーザー散乱粒度分布計(例えば、HORIBA社製"LA－920")を用い、耐熱性微粒子を溶解しない媒体に分散させて測定した数平均粒子径として規定することができる。

[0037] また、上記耐熱性微粒子の形状としては、球状(真球状、略球状)、ラグビーボール状、多面体形状、板状など、いずれの形状であってもよいが、板状であることがより好ましい。耐熱性微粒子として板状粒子を用いることで、熱収縮しにくい耐熱層を構成しやすくなり、熱可塑性樹脂製の多孔質膜のシャットダウン層と耐熱層とが一体化した構造のセパレータであっても、シャットダウン層の熱収縮によるセパレータ全体の熱収縮を効果的に抑制することができる。例えば、後述する方法により測定される165℃でのセパレータの熱収縮率を5%以下とすることができる。板状の耐熱性微粒子を用いた場合に、セパレータや耐熱層の熱収縮の抑制が容易になる理由については明確ではないが、粒子の平板面がセパレータの面方向に平行になる向きに配向しやすく、かかる配向によって粒子同士がより密に充填され、これにより収縮に対する抵抗として作用するためであると推定される。

[0038] 本明細書でいうセパレータおよび耐熱層の熱収縮率は、セパレータまたは耐熱層を3cm×3cmに裁断し、厚み5mmの2枚のガラス板に挟んだ状態で、所定の温度の恒温槽中に1時間放置して加熱した後の寸法変化より求められる。すなわち、加熱前の室温時のセパレータの幅寸法に対する加熱後の幅寸法の減少の割合を熱収縮率とし、熱収縮率に方向性がある場合は、最も収縮が大きくなる方向での幅寸法の減少の割合を熱収縮率とする。

[0039] 本発明では、耐熱層をシャットダウン層や電極と一体化したり、耐熱層を構成する

耐熱性微粒子同士を結着するために、耐熱層にはバインダを含有させることが好ましい。バインダとしては、例えば、エチレン－酢酸ビニル共重合体（EVA、酢酸ビニル由来の構造単位が20～35モル％のもの）、エチレン－エチルアクリレート共重合体（EEA）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）、ポリN－ビニルアセトアミド、架橋アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが用いられる。これらのバインダは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0040] 上記バインダの中でも、150℃以上の耐熱性を有する耐熱樹脂が好ましく、特に、エチレン－アクリル酸共重合体、フッ素系ゴム、SBRなどの柔軟性の高い材料がより好ましい。これらの具体例としては、三井デュポンポリケミカル社製のEVA“エバフレックスシリーズ（商品名）”、日本ユニカー社製のEVA、三井デュポンポリケミカル社製のエチレン－アクリル酸共重合体“エバフレックス－EEAシリーズ（商品名）”、日本ユニカー社製のEEA、ダイキン工業社製のフッ素ゴム“ダイエルラテックスシリーズ（商品名）”、JSR社製のSBR“TRD－2001（商品名）”、日本ゼオン社製のSBR“EM－400B（商品名）”などが挙げられる。また、アクリル酸ブチルを主成分とし、これを架橋した構造を有する低ガラス転移温度の架橋アクリル樹脂（自己架橋型アクリル樹脂）も好ましい。

[0041] 上記バインダを使用する場合には、後述する耐熱層形成用組成物（スラリーなど）の媒体（溶媒）に溶解させるか、または分散させたエマルジョンの形態で用いればよい。

[0042] また、上記耐熱層には、その耐熱性を損なわない限り、多孔質性基材を更に含めてもよい。多孔質性基材としては、耐熱性樹脂で形成された多孔質膜、または耐熱性繊維で形成された織布や不織布などが挙げられる。多孔質性基材の構成材料としては、例えば、セルロース、セルロース変成体（カルボキシメチルセルロースなど）、ポリプロピレン（PP）、ポリエステル［ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）など］、ポリアクリロニトリル（PA

N)、アラミド、アミドイミド、ポリイミドなどの樹脂;ガラス、アルミナ、シリカなどの無機材料(無機酸化物);などが挙げられる。多孔質性基材には、これらの構成材料の1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、構成成分として、上記構成材料の他に、必要に応じて各種添加剤(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。

[0043] 上記耐熱層における耐熱性微粒子の量は、耐熱層の構成成分の全体積中、20体積%以上であることが好ましく、50体積%以上であることがより好ましく、80体積%以上であることが更に好ましい。耐熱層中の耐熱性微粒子を上記のように高含有量とすることで、耐熱層の熱収縮やセパレータ全体の熱収縮を良好に抑制することができる。また、前述の通り、耐熱層にはバインダを含有させることが好ましく、このような観点から、耐熱層における耐熱性微粒子の量の好適上限値は、例えば、耐熱層の構成成分の全体積中、99体積%である。耐熱層における耐熱性微粒子の量が少なすぎると、例えば、耐熱層中のバインダ量を多くする必要が生じるが、その場合には耐熱層の空孔がバインダによって埋められてしまい、例えばセパレータとしての機能が損なわれる虞があり、また、開孔剤などを用いて多孔質化した場合には、耐熱性微粒子同士の間隔が大きくなりすぎて、熱収縮を抑制する効果が低下する虞がある。

[0044] また、上記耐熱層中のバインダ量は、耐熱層の構成成分の全体積中、1～20体積%であることが好ましい。

[0045] 更に、上記耐熱層に、前述の耐熱性樹脂や耐熱性繊維で構成された多孔質基材を含ませる場合には、耐熱層中における上記多孔質基材を構成する耐熱性樹脂や耐熱性繊維の量は、耐熱層の構成成分の全体積中、10体積%以上であることが好ましく、30体積%以上であることがより好ましく、また、90体積%以下であることが好ましく、70体積%以下であることがより好ましい。

[0046] 上記セパレータに係るシャットダウン層を構成する材料としては、電気化学的に安定で、かつ電池の有する非水電解液に対して安定であり、好ましくは前述のシャットダウン温度を確保し得る熱可塑性樹脂であれば特に制限はない。中でも、融点、ガラス転移点などの軟化点が100～150℃であるポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体など)が好ましい。また、ポリエステルも使用でき

る。

[0047] 上記シャットダウン層の形態としては、必要な電池特性が得られるだけのイオン伝導度を有していればどのような形態でもよいが、多孔質膜、より具体的には、微粒子が集合した形態の多孔質膜や、従来の溶剤抽出法、乾式または湿式延伸法などにより形成された孔を多数有するイオン透過性の多孔質膜(微多孔フィルム)などが使用できる。より具体的には、ポリエチレン多孔質膜、ポリプロピレン多孔質膜、ポリエステル多孔質膜などが、シャットダウン層として好適である。

[0048] 上記シャットダウン層が、例えば熱可塑性樹脂の微粒子を集合して形成したものである場合には、必要に応じて、かかる微粒子同士を結着したり、シャットダウン層を耐熱層や電極と一体化するために、シャットダウン層にバインダを含有させてもよい。バインダとしては、耐熱層に含有させ得るものとして例示した各種バインダと同じものが使用でき、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、バインダを使用する際には、耐熱層の場合と同様に、後述するシャットダウン層形成用組成物(スラリーなど)の媒体(溶媒)に溶解させるか、または分散させたエマルジョンの形態で用いればよい。

[0049] 上記シャットダウン層にバインダを使用する場合には、熱可塑性樹脂の微粒子の量を、シャットダウン層の構成成分の全体積中、70～99体積%とし、バインダの量を、シャットダウン層の構成成分の全体積中、1～30体積%とすることが好ましい。

[0050] 上記セパレータは、耐熱層とシャットダウン層とを、それぞれ1層ずつ有していてもよいが、例えば、シャットダウン層の両面に耐熱層を配置するなど耐熱層を複数有していたり、また、シャットダウン層を複数有していてもよい。ただし、層数を増やすことでセパレータの厚みが増え、内部抵抗の増加やエネルギー密度の低下を招く虞があるので、層数を多くしすぎるのは好ましくなく、セパレータを構成する層(耐熱層およびシャットダウン層)の総数は5層以下であることが好ましく、より好ましくは2層の構成である。

[0051] また、上記セパレータが耐熱層とシャットダウン層とを有する多層構造の場合、耐熱層とシャットダウン層とは一体化してセパレータを構成していてもよく、耐熱層とシャットダウン層とが一体化しておらず、それぞれ独立の膜として存在していたり、耐熱層ま

たはシャットダウン層が個別に電極と一体化しているなどしていてもよい。耐熱層とシャットダウン層とが一体化していないセパレータの場合には、非水電解液電池内で耐熱層とシャットダウン層とが重ね合わせされることで、セパレータを構成する。

[0052] 上記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。一方、セパレータが厚すぎると、電池のエネルギー密度が低下してしまうことがあるため、その厚みは、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。

[0053] また、上記セパレータを構成するシャットダウン層の厚みをA(μm)、耐熱層の厚みをB(μm)としたとき、AとBとの比率A／Bは、5以下であることが好ましく、4以下であることがより好ましく、また、1／4以上であることが好ましく、1／2以上であることがより好ましい。本発明に係るセパレータでは、前述のように、シャットダウン層の厚み比率を大きくし耐熱層を薄くしても、非水電解液電池において、セパレータの熱収縮による短絡の発生を高度に抑制することができる。上記セパレータにおいて、シャットダウン層が複数存在する場合には、厚みAはその総厚みであり、耐熱層が複数存在する場合には、厚みBはその総厚みである。

[0054] 具体的な値で表現すると、シャットダウン層の厚み(シャットダウン層が複数存在する場合には、その総厚み)は、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、耐熱層の厚み(耐熱層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、4μm以上であることが更に好ましく、また、20μm以下であることが好ましく、10μm以下であることがより好ましい。シャットダウン層が薄すぎると、シャットダウン特性が弱くなる虞があり、厚すぎると、電池のエネルギー密度の低下を引き起こす虞があることに加えて、耐熱層とシャットダウン層とが一体化している構造のセパレータでは、熱収縮しようとする力が大きくなり、セパレータ全体の熱収縮を抑える効果が小さくなる虞がある。また、耐熱層が薄すぎると、高温下での正極と負極とを隔離する働きが低下する虞や、耐熱層とシャットダウン層とが一体化している構造のセパレータではセパレータ全体の熱収縮を抑制する効果が小さくなる虞があり、厚すぎると、セパレータ全体の厚みの増大を引き起こしてしまう。

[0055] 上記セパレータの平均孔径は、好ましくは0．01μm以上、より好ましくは0．05μm以上であって、好ましくは1μm以下、より好ましくは0．5μm以下である。また、上記シャットダウン層の平均孔径は、0．01～0．5μmであることが好ましく、上記耐熱層の平均孔径は、0．05～1μmであることが好ましい。正極と負極とをセパレータを介して渦巻状に巻回してなる巻回電極体を用いた電池においては、電極体の巻回に伴ってセパレータが屈曲するために、耐熱層に割れなどが発生する虞がある。しかし、上記平均孔径を有する場合（特にシャットダウン層の平均孔径が上記平均孔径を有する場合）には、たとえ耐熱層に割れなどが生じていても、その耐熱層の割れ部分でのリチウムデンドライトによる貫通を防止することができる。巻回電極体を使用せず、正極、負極およびセパレータを積層することにより構成される所謂積層タイプの電極体を用いて電池を構成する場合には、セパレータ、シャットダウン層および耐熱層の平均孔径は上記好適値を満足していなくてもよいが、満足していることがより好ましい。

[0056] 上記セパレータ全体の空孔率としては、非水電解液の保液量を確保してイオン透過性を良好にする観点から、乾燥した状態で、30％以上であることが好ましい。一方、セパレータ強度の確保と内部短絡の防止の観点から、その空孔率は、乾燥した状態で、70％以下であることが好ましい。セパレータの空孔率：P（％）は、セパレータの厚み、単位面積あたりの質量、構成成分の密度から、下記式（1）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。

[0057] $$P=100-(\Sigma a_i/\rho_i)\times(m/t) \qquad (1)$$

[0058] ここで、上記式中、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。

[0059] また、上記式（1）において、mをシャットダウン層の単位面積あたりの質量（g／cm^2）とし、tをシャットダウン層の厚み（cm）とすることで、上記式（1）を用いてシャットダウン層の空孔率：P（％）を求めることもできる。この方法により求められるシャットダウン層の空孔率は、30～70％であることが好ましい。

[0060] 更に、上記式（1）において、mを耐熱層の単位面積あたりの質量（g／cm^2）とし、tを耐熱層の厚み（cm）とすることで、上記式（1）を用いて耐熱層の空孔率：P（％）を

求めることもできる。この方法により求められる耐熱層の空孔率は、20～60％であることが好ましい。

[0061] また、本発明に係るセパレータは、JIS P 8117に準拠した方法で行われ、0．87 9g／mm^2の圧力下で100mlの空気が膜を透過する秒数で示されるガーレー値により表される透気度が、30～300secであることが望ましい。かかる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。更に、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。前述の多層構造のセパレータとすることにより、透気度や突き刺し強度を確保することができる。

[0062] 本発明に係るセパレータは、例えば、耐熱層を構成する耐熱性微粒子およびバインダなどを、水やN－メチル－2－ピロリドン（NMP）などの有機溶媒といった分散媒に分散させてスラリー状やペースト状の耐熱層形成用組成物（バインダは、分散媒に溶解していてもよい。）を調製し、これをシャットダウン層の表面に塗布し、乾燥する方法により製造することができる。

[0063] 上記シャットダウン層が熱可塑性樹脂製の微多孔フィルムから構成されるものである場合には、微多孔フィルムの表面に耐熱層形成用組成物を塗工装置により塗布したり、微多孔フィルムを耐熱層形成用組成物中に含浸させたりして、シャットダウン層の表面に耐熱層形成用組成物を塗布することができる。

[0064] 一方、上記シャットダウン層が熱可塑性樹脂微粒子を集合させて構成したものである場合には、シャットダウン層を構成する熱可塑性樹脂微粒子や、必要に応じて使用されるバインダなどを、水や有機溶媒といった分散媒に分散させてスラリー状やペースト状のシャットダウン層形成用組成物（バインダは、分散媒に溶解していてもよい。）を調製し、これを基材に塗布し、乾燥させてシャットダウン層を一旦形成した後に、微多孔フィルムの場合と同様の方法によりシャットダウン層の表面に耐熱層形成用組成物を塗布することができる。また、反対に、耐熱層形成用組成物を基材に塗布し、乾燥させて耐熱層を一旦形成し、この耐熱層の表面にシャットダウン層形成用組成物

を塗布し、乾燥してセパレータを製造してもよい。

[0065] 更に、上記耐熱層形成用組成物および上記シャットダウン層形成用組成物のいずれか一方を基材に塗布し、これらの組成物が完全に乾燥する前に、他方の組成物を塗布して、シャットダウン層と耐熱層とを同時に形成することもできる。

[0066] また、上記耐熱層に前述の多孔質基材を用いる場合には、多孔質基材に耐熱層形成用組成物を塗布したり、多孔質基材を耐熱層形成用組成物に含浸させるなどした後に、乾燥して、耐熱層を形成することができる。

[0067] 前述の通り、耐熱層とシャットダウン層とは必ずしも一体化している必要は無く、それぞれ独立した膜として電池内で重ね合わせて用いることもできる。また、耐熱層とシャットダウン層とのいずれか一方、または両方を電極(正極または負極)と一体化させることも可能である。電極と一体化する方法については、独立膜であるシャットダウン層または耐熱層を電極にラミネートする方法、電極上に前述の耐熱層形成用組成物やシャットダウン層形成用組成物を塗布することにより耐熱層やシャットダウン層を形成する方法などの方法を用いることができる。耐熱層とシャットダウン層とは一体化している方が、電池製造の際に従来の製造プロセスを適用できることから好ましい。

[0068] 本発明の電池に係る負極としては、非水電解液電池に用いられる負極であれば特に制限はなく、例えば負極活物質としては、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維などのリチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料の1種または2種以上の混合物が用いられる。また、Si、Sn、Ge, Bi, Sb、Inなどの合金またはリチウム含有窒化物、リチウム含有酸化物などのリチウム金属に近い低電圧で充放電できる化合物、もしくはリチウム金属やLi/Al合金も負極活物質として用いることができ、それらの負極活物質に導電助剤やPVDFなどの結着剤などを適宜添加した負極合剤を銅箔などの集電体を芯材として成形体(負極合剤層)に仕上げたものが用いられる。また、上記合金やリチウム金属の箔を、単独もしくは銅箔などの集電体上に配置したものを用いてもよい。

[0069] 本発明において、負極に集電体を用いる場合、集電体としては銅またはニッケル製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、銅箔が用

いられる。この負極集電体は、高エネルギー密度の電池を得るために負極全体の厚みを薄くする場合、厚みが30μm以下のものが好ましく、また、5μm以上のものが好ましい。

[0070] 負極側のリード部は、通常、負極作製時に、集電体の一部に負極合剤層を形成せずに集電体の露出部を残し、そこをリード部とすることによって設けられる。ただし、リード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたものであることは要求されず、集電体に銅製の箔などを後から接続することによって設けてもよい。

[0071] 本発明に係る非水電解液としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸メチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ－ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイト、1，2－ジメトキシエタン、1，3－ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2－メチル－テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどの有機溶媒に、例えば、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li_2C_2F_4(SO_3)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC_nF_{2n+1}SO_3$（$2 \leqq n \leqq 5$）、$LiN(RfOSO_2)_2$［ここで、Rfはフルオロアルキル基］などのリチウム塩から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩を溶解させることによって調製した非水電解液（非水電解質溶液）などが使用される。このリチウム塩の電解液中の濃度としては、0．5～1．5mol／lであることが好ましく、0．9～1．25mol／lであることがより好ましい。

[0072] 本発明の非水電解液電池の形態としては、スチール缶やアルミニウム缶などを外装缶として使用した筒形（角筒形や円筒形など）などが挙げられる。また、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池とすることもできる。

[0073] 本発明の非水電解液電池に用いる電極は、前述の正極と前述の負極とを、本発明に係るセパレータを介して積層した積層電極体や、更にこれを渦巻状に巻回した巻回電極体の形態で用いることができる。この場合、従来のセパレータでは、幅方向の熱収縮が大きいため、高温での短絡防止のためには、セパレータの幅W_sを負極の幅W_aよりもかなり広くする必要があった。一方、本発明のセパレータでは、たとえ耐熱層とシャットダウン層とが一体化してセパレータが構成されていても、幅方向の熱収縮が充分に抑制されるため、上記巻回電極体において、セパレータの幅W_sを負極の幅

W_aよりも若干広くする程度であっても、負極と正極との接触による短絡を防止することができる。

[0074] 上記シャットダウン層がポリオレフィンなどの耐酸化性にやや劣る材料で構成されている場合は、セパレータの酸化による劣化を防止し、電池の充放電サイクル寿命や高温時の貯蔵特性を向上させるため、シャットダウン層を正極活物質と接触させないようにするのが望ましく、特に、正極の充電電位が4．3V以上になる場合には、上記酸化作用が顕著になる。更に、シャットダウン層を負極側に配置すること、特に、シャットダウン層を負極合剤層と接触させた場合は、シャットダウン後に、負極合剤層の表面にシャットダウン層の熱可塑性樹脂による膜が形成される。これにより、後述する開裂ベントの作動などにより電池内に流入する空気と負極活物質との反応を抑制することができ、高温での安全性をより高めることができる。

[0075] 以下、本発明の非水電解液電池の一例を図面に基づき説明する。図1Aは、本発明の非水電解液電池の平面概略図であり、図1Bは、本発明の非水電解液電池の断面概略図である。また、図2は、本発明の非水電解液電池の外観概略図である。

[0076] 図1A、Bおよび図2に示す電池について説明すると、負極1と正極2は本発明のセパレータ3を介して渦巻状に巻回され、更に扁平状になるように加圧されて巻回電極体6を形成し、角筒形の外装缶20に非水電解液と共に収容されている。ただし、図1Bでは、煩雑化を避けるため、負極1や正極2の集電体である金属箔や非水電解液などは図示しておらず、巻回電極体6の中央部およびセパレータ3には断面を示すハッチングを表示していない。

[0077] 外装缶20はアルミニウム合金製で、電池の外装体を構成するものであり、この外装缶20は正極端子を兼ねている。そして、外装缶20の底部にはポリエチレンシートからなる絶縁体5が配置され、負極1、正極2およびセパレータ3からなる巻回電極体6からは、負極1および正極2のそれぞれ一端に接続された負極リード部8と正極リード部7が引き出されている。また、外装缶20の開口部を封口するアルミニウム合金製の封口用の蓋板9には、ポリプロピレン製の絶縁パッキング10を介してステンレス鋼製の端子11が取り付けられ、この端子11には絶縁体12を介してステンレス鋼製のリード板13が取り付けられている。

[0078] この蓋板9は外装缶20の開口部に挿入され、両者の接合部を溶接することによって、外装缶20の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。また、蓋板9には非水電解液注入口14が設けられており、この非水電解液注入口14には、封止部材が挿入された状態で、例えばレーザー溶接などにより溶接封止されて、電池の密閉性が確保されている。図1A、Bおよび図2では、便宜上、非水電解液注入口14は、非水電解液注入口自体と封止部材とを含めて表示している。更に、蓋板9には、電池の温度上昇などにより内圧が上昇した際に、内部のガスを外部に排出する機構として、開裂ベント15が設けられている。

[0079] 図1A、Bおよび図2に示した非水電解液電池では、正極リード部7を蓋板9に直接溶接することによって外装缶20と蓋板9とが正極端子として機能し、負極リード部8をリード板13に溶接し、そのリード板13を介して負極リード部8と端子11とを導通させることによって端子11が負極端子として機能するようになっているが、外装缶20の材質などによっては、その正負が逆になる場合もある。

[0080] 本発明の非水電解液電池は、従来の非水電解液電池と同様の用途に用いることができる。

[0081] 次に、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではない。

[0082] (実施例1)

＜正極の作製＞

正極活物質である$LiCo_{0.33}Ni_{0.33}Mn_{0.33}O_2$:90質量部、導電助剤であるアセチレンブラック:7質量部、およびバインダであるPVDF:3質量部を、NMPを溶剤として均一になるように混合して正極合剤含有ペーストを調製した。このペーストをアルミニウム箔からなる厚さ15μmの集電体の両面に、塗布長が表面280mm、裏面210mmになるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、全厚が150μmになるように正極合剤層の厚みを調整し、長さ300mm、幅43mmになるように切断して正極を作製した。更に、この正極におけるアルミニウム箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

[0083] ＜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。このペーストを銅箔からなる厚さ10μmの集電体の両面に、塗布長が表面290mm、裏面230mmになるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、全厚が142μmになるように負極合剤層の厚みを調整し、長さ300mm、幅45mmになるように切断して負極を作製した。更に、この負極における銅箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

[0084] ＜セパレータの作製＞

バインダである自己架橋性アクリル樹脂のエマルジョン(固形分比率40質量%):200gと、水:4000gとを容器に入れ、バインダが水に均一に溶解するまで室温にて撹拌した。これに、耐熱性微粒子である板状のベーマイト粉末(平均粒子径:1μm、粒子径が0.2μm以下の粒子の割合:0体積%、粒子径が2μm以上の粒子の割合:4体積%、アスペクト比10):4000gを4回に分けて加え、ディスパーを用いて回転速度2800rpmで5時間分散させて均一なスラリーを調製した。このスラリーを、ポリエチレン製微多孔膜(厚み16μm、空孔率40%、平均孔径0.02μm、融点135℃)上にマイクログラビアコーターを用いて塗布した後、乾燥することにより、上記アクリル樹脂を架橋させ、厚みが20μmで、ベーマイトを含有する耐熱層と、ポリエチレン製微多孔膜(融点:135℃)から構成されるシャットダウン層とを有するセパレータを得た。得られたセパレータを幅47mmに切断して、電池の作製に用いた。

[0085] ＜電池の作製＞

上記正極と上記負極との間に、シャットダウン層が負極側に向くようにセパレータを配置して重ね、渦巻状に巻回して巻回電極体を形成した。次に、この巻回電極体を押しつぶして扁平状にし、厚み4mm、高さ50mm、幅34mmのアルミニウム製の角形外装缶に入れ、更に非水電解液(エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比で1対2に混合した溶媒に、$LiPF_6$を濃度1.2mol／lで溶解したもの)を注入した後に真空封止を行って、非水電解液電池を得た。

[0086] (実施例2)

正極活物質を$LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$に変更した以外は、実施例1と同様にして正極を作

製した。

[0087] 実施例1と同様のスラリーを、PET製不織布（厚み15μm、目付け量10g／m^2）の表面にディップコーターにより塗布した後、乾燥することにより、厚みが18μmの耐熱層を得た。この耐熱層の表面に、ポリエチレン微粒子の水分散体（平均粒径1μm、融点125℃、固形分比率20質量％）をダイコーターを用いて塗布し、乾燥することによりシャットダウン層を形成してセパレータを得た。得られたセパレータの厚みは23μmであった。

[0088] 上記正極および上記セパレータを用いた以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

[0089] （実施例3）

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

[0090] 次に、バインダであるPVDFのNMP溶液（固形分比率15質量％）：600gとNMP：1000gとを容器に入れ、均一になるまで室温にて攪拌した。これに耐熱性微粒子であるアルミナ粉末（平均粒子径：0．4μm、粒子径が0．2μm以下の粒子の割合：0体積％、粒子径が2μm以上の粒子の割合：0体積％）：3000gを4回に分けて加え、ディスパーを用いて回転速度2800rpmで1時間分散させて均一なスラリーを調製した。このスラリーを、上記正極の表面にダイコーターを用いて塗布し、乾燥することにより、厚みが4μmの耐熱層を形成した。

[0091] 上記耐熱層を有する正極と、実施例1で作製したものと同じ負極と、厚みが16μmのポリエチレン製微多孔膜とを用い、ポリエチレン製微多孔膜を正極の耐熱層と負極との間に配置するようにして巻回電極体を形成した以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。本実施例においては、正極表面に形成した耐熱層と、ポリエチレン製微多孔膜（シャットダウン層）とがセパレータに該当する。

[0092] （実施例4）

＜負極の作製＞

負極合剤含有ペーストの塗布長が、表面500mm、裏面440mmになるように間欠塗布した以外は、実施例1と同様にして、長さ510mm、幅45mmの負極を作製した

。

[0093] ＜正極の作製＞

$LiNi_{0.65}Mn_{0.15}Co_{0.2}O_2$（数平均粒子径：17μm）：90質量部と、$LiCoO_2$（数平均粒子径：5μm）：10質量部とを乾式混合し、これにバインダであるPVDF：10質量％を含むNMP溶液：20質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質量部およびケッチェンブラック：1質量部を添加して二軸混練機を用いて混練し、さらにNMPを加えて粘度を調整し、正極合剤含有ペーストを作製した。このペーストの塗布長が表面500mm、裏面425mmになるように間欠塗布した以外は、実施例1と同様にして、長さ520mm、幅43mmの正極を作製した。

[0094] ＜セパレータの作製＞

自己架橋性アクリル樹脂のエマルジョン：200gを、SBRのエマルジョン（固形分比率40質量％）：100gに変更した以外は、実施例1と同様にして、厚みが22μmのセパレータを作製した。このセパレータの耐熱層における耐熱性微粒子の体積比率は91体積％、耐熱層の空孔率は48％であった。

[0095] ＜電池の作製＞

厚み6mm、高さ50mm、幅34mmのアルミニウム製の角形外装缶を用いた以外は、実施例1と同様にして、非水電解液電池を作製した。

[0096] （比較例1）

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

[0097] （比較例2）

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

[0098] （比較例3）

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

[0099] ［正極の発熱開始温度の測定］

実施例1～4および比較例1～3の非水電解液電池について、正極の発熱開始温

度を測定した。測定は、パーキンエルマー社製のDSC“Pyris1”を使用し、4．25Vに充電した各非水電解液電池をAr雰囲気のグローブボックス内で分解し、取り出した正極を直径3．5mmの円形状に打ち抜いて秤量した後、表面を金メッキした耐圧150気圧のサンプルパンに入れて密封し、これらについて、30～400℃まで10℃／minの昇温速度で昇温してDSC曲線を求めて行った。すなわち、そのDSC曲線において、ベースラインを高温側に延長した直線と、発熱ピークの低温側の曲線に勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度を正極の発熱開始温度とした。その結果を表1に示す。

[0100] ［T℃での熱収縮率の測定］

実施例1～4および比較例1～3の非水電解液電池に用いたセパレータを、正極の発熱開始温度よりも10℃低い温度：T（℃）〔ただし、Tは200℃を上限とする。〕に設定した恒温槽に1時間放置し、前述の方法でセパレータの熱収縮率を測定した。その結果をT℃と共に表1に示す。

[0101] ［シャットダウン温度の測定］

実施例1～4および比較例1～2の非水電解液電池に用いたセパレータについて、100℃から5℃刻みでそれぞれ設定した恒温槽中に10分放置した後のガーレー値を測定し、恒温槽での加熱前と加熱後のガーレー値の変化を求め、ガーレー値が加熱前の10倍以上となる温度をシャットダウン温度とした。ガーレー値については、JIS P 8117に準拠した方法で、0．879g／m^2の圧力下で100mlの空気が膜を透過する秒数を測定した。

[0102] ただし、実施例3に係るセパレータについては、耐熱層形成用のスラリーを、剥離処理を行ったPETフィルム上に塗布し、乾燥して耐熱層を形成し、これをPETフィルムから引き剥がして作製した耐熱層と、実施例3で使用したポリエチレン製微多孔膜とのそれぞれについて、熱収縮率とガーレー値の変化とを求めた。そして、熱収縮率については小さい方の値を、ガーレー値の変化については大きい方の値を、それぞれ実施例3のセパレータの熱収縮率およびシャットダウン温度として採用した。

[0103] また、表1には、実施例1～2、実施例4および比較例1～3のセパレータのT℃における熱収縮後の幅、および、実施例3の耐熱層のT℃における熱収縮後の幅が併記

されている。

[0104] [表1]

	正極の発熱開始温度（℃）	ｼｬｯﾄﾀﾞｳﾝ温度（℃）	T℃	T℃での熱収縮率（%）	T℃でのｾﾊﾟﾚｰﾀまたは耐熱層の幅（mm）
実施例1	229	135	200	2	46.1
実施例2	200	135	190	0	47
実施例3	229	135	200	0	47
実施例4	220	135	200	1	46.5
比較例1	229	140	200	35	30.6
比較例2	161	135	151	1	46.5
比較例3	229	－	200	0	47

[0105] 表1から明らかなように、本発明の実施例1～4の電池では、全ての加熱特性において満足する結果を得られた。一方、比較例1の電池では、耐熱性微粒子を含まないセパレータを用いたため、T℃での熱収縮率が35%となり、セパレータの幅が負極の幅である45mmより小さくなった。また、比較例2の電池では、正極の発熱開始温度が180℃を下回った。更に、比較例3の電池では、熱可塑性樹脂を含まないセパレータを用いたため、シャットダウンが生じなかった。

[0106] [充放電特性の評価]

実施例1～4および比較例1～3の非水電解液電池について、25℃で、電流値150mAで定電流充電を行い、電圧が4.2Vに達した時点で引き続き電圧4.2Vの定電圧充電を行う定電流／定電圧充電によって初期充電を行った。初期充電の充電終止時間（総充電時間）は12時間とした。続いて、これらの電池について、電流値150mAで、終止電圧3.0Vの定電流放電を行った。更に、放電後の各電池について、電流値500mAで定電流充電を行い、電圧が4.2Vに達した時点で引き続き電圧4.2Vの定電圧充電を行う定電流／定電圧充電を実施し（充電終止時間2.5時間）、電流値500mAで終止電圧3.0Vの定電流放電を行って、各電池の充放電特性を評価した。

[0107] 上記の充放電特性の評価の結果、実施例1～4および比較例1～2の電池は良好な充放電特性を示したが、比較例3の電池は初期充電の際に短絡が発生し、充電を行うことができなかった。このため、比較例3の電池については以後の評価を中止し

た。

[0108] [加熱試験]

実施例1～4および比較例1～2の非水電解液電池について、0．2Cの定電流で4．25Vまで充電し、その後4．25Vの定電圧で定電流／定電圧充電を行った。この定電流／定電圧充電の充電終止時間は8時間とした。充電後の各電池を、165℃に加熱した恒温槽中に3時間放置し、電池の表面温度を観察した。その結果を表2に示す。

[0109] [表2]

	加熱試験後の電池の表面温度
実施例1	異常なし
実施例2	異常なし
実施例3	異常なし
実施例4	異常なし
比較例1	温度上昇
比較例2	温度上昇

[0110] 表2から明らかなように、実施例1～4の非水電解液電池は、165℃での加熱試験において異常が確認されなかった。このように、実施例1～4の電池は、比較例1～2の電池に比べて、高温放置時の安全性に優れていることが分かる。

[0111] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、上記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、これらに限定はされない。本発明の範囲は、上述の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0112] 以上のように、本発明によれば、高温環境下での安全性に優れた非水電解液電池を構成することのできる電池用セパレータと、その電池用セパレータを用いた非水電解液電池を提供することができる。

請求の範囲

[1] 耐熱性微粒子と熱可塑性樹脂とを含む電池用セパレータであって、

前記耐熱性微粒子は、粒子径が0．２μｍ以下の粒子の割合および粒子径が２μｍ以上の粒子の割合が、それぞれ10体積％以下であり、

100℃以上150℃以下の温度範囲でシャットダウンを生じることを特徴とする電池用セパレータ。

[2] 200℃における幅方向の熱収縮率が、10％以下である請求項1に記載の電池用セパレータ。

[3] 前記耐熱性微粒子は、バインダと共に耐熱層を構成している請求項1に記載の電池用セパレータ。

[4] 前記耐熱性微粒子が、無機微粒子である請求項1に記載の電池用セパレータ。

[5] 前記無機微粒子が、アルミナ、シリカおよびベーマイトよりなる群から選択される少なくとも1種の微粒子である請求項4に記載の電池用セパレータ。

[6] 前記耐熱性微粒子が、板状粒子である請求項1に記載の電池用セパレータ。

[7] 前記熱可塑性樹脂は、シャットダウン層を構成している請求項1に記載の電池用セパレータ。

[8] 前記熱可塑性樹脂は、ポリオレフィンを含む請求項1に記載の電池用セパレータ。

[9] 前記耐熱性微粒子の平均粒子径が、１μｍ以下である請求項1に記載の電池用セパレータ。

[10] リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極と、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータと、非水電解液とを含む非水電解液電池であって、

前記正極は、発熱開始温度が180℃以上であり、

前記セパレータは、耐熱性微粒子と熱可塑性樹脂とを含み、

前記耐熱性微粒子は、粒子径が0．２μｍ以下の粒子の割合および粒子径が２μｍ以上の粒子の割合が、それぞれ10体積％以下であり、

前記セパレータは、100℃以上150℃以下の温度範囲でシャットダウンを生じることを特徴とする非水電解液電池。

[11] 前記正極の発熱開始温度よりも10℃低い温度:T(℃)〔ただし、Tは200℃を上限とする。〕での、前記セパレータの熱収縮率が10%以下である請求項10に記載の非水電解液電池。

[12] 前記正極の発熱開始温度よりも10℃低い温度:T(℃)〔ただし、Tは200℃を上限とする。〕での、前記セパレータの幅が、前記負極の幅よりも広い請求項10に記載の非水電解液電池。

[13] 前記正極活物質が、一般式$Li_{1+t}Mn_{(2-x)}M^1_xO_4$($M^1$:Fe、Ni、Mg、Zn、Co、Cr、Al、B、V、Si、Sn、Nb、Ta、Cu、Mo、TiおよびWよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、−0.1≦t≦0.1、0≦x≦0.6)で表されるスピネル型リチウム含有複合酸化物、一般式LiM^2PO_4(M^2:Co、Ni、MnまたはFe)で表されるオリビン型リチウム含有複合酸化物、一般式$Li_{(1+a)}M^3_{2b}Mn_{(0.5-b)}Ni_{(0.5-b)}O_2$($M^3$:Fe、Mg、Zn、Co、Cr、Al、B、V、Si、Sn、Nb、Ta、Cu、Mo、TiおよびWよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、−0.1<a<0.1、0≦b≦0.05)で表される層状結晶構造のリチウム含有複合酸化物、および、一般式$Li_{(1+y+\alpha)}Ni_{(1-y-z+\delta)/2}Mn_{(1-y-z-\delta)/2}M^4_zO_2$($M^4$:Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Sn、MgおよびZrよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、−0.1≦y≦0.1、−0.05≦α≦0.05、0≦z<0.45、−0.24≦δ≦0.6)で表されるリチウム含有複合酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種である請求項10に記載の非水電解液電池。

[14] 前記耐熱性微粒子は、バインダと共に耐熱層を構成している請求項10に記載の非水電解液電池。

[15] 前記耐熱性微粒子が、無機微粒子である請求項10に記載の非水電解液電池。

[16] 前記無機微粒子が、アルミナ、シリカおよびベーマイトよりなる群から選択される少なくとも1種の微粒子である請求項15に記載の非水電解液電池。

[17] 前記耐熱性微粒子が、板状粒子である請求項10に記載の非水電解液電池。

[18] 前記熱可塑性樹脂は、シャットダウン層を構成している請求項10に記載の非水電解液電池。

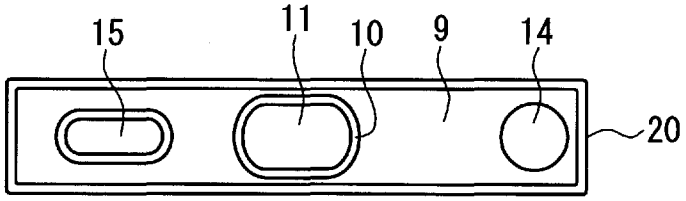
[19] 前記熱可塑性樹脂は、ポリオレフィンを含む請求項10に記載の非水電解液電池。

[20] 前記シャットダウン層は、負極側に配置されている請求項18に記載の非水電解液

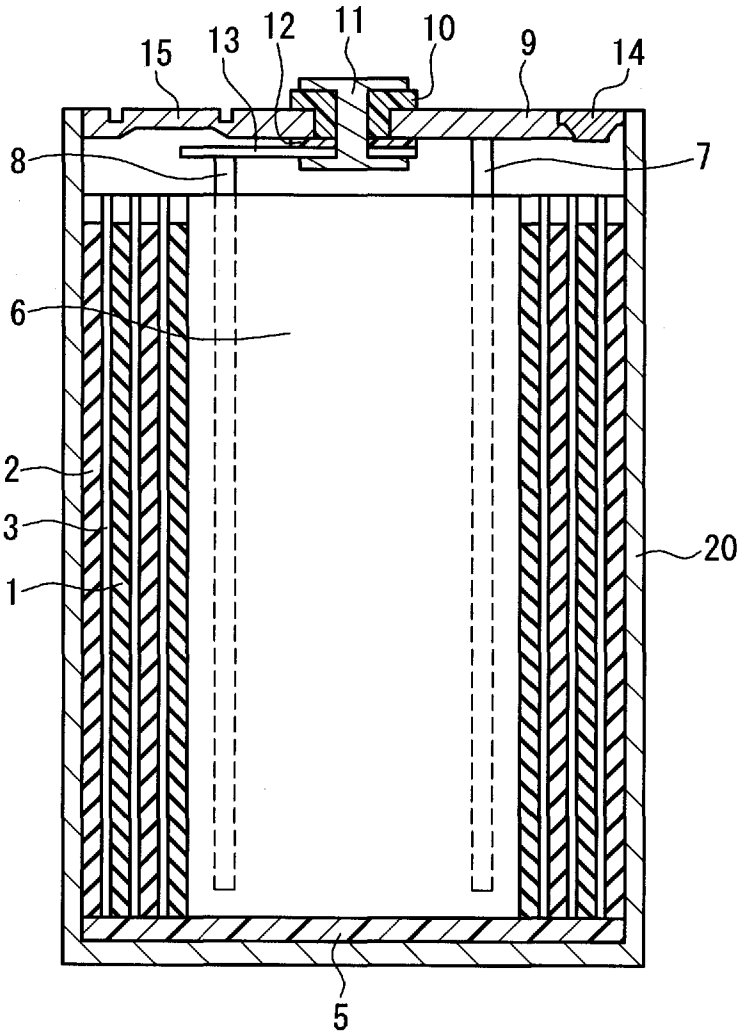
電池。

[図1]

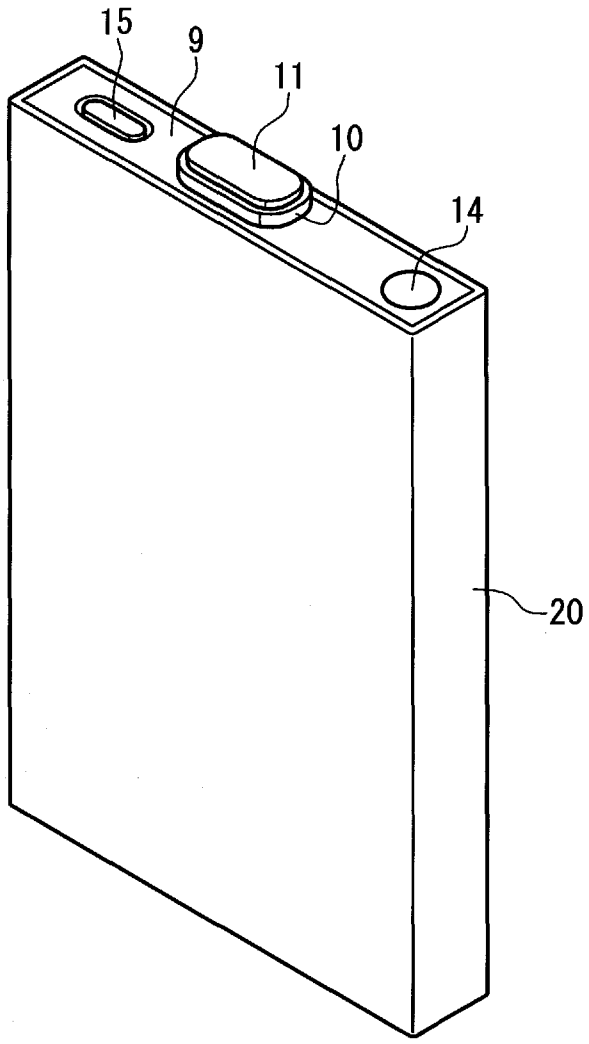
A



B



[図2]



Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/16(2006.01)i, H01M4/50(2006.01)i, H01M4/52(2006.01)i, H01M4/58(2006.01)i, H01M10/40(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/16, H01M4/50, H01M4/52, H01M4/58, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP 2007-157723 A (日立マクセル株式会社) 2007.06.21, 実施例２ & US 2007/0264577 A1 & EP 1826842 A1 & WO 2006/062153 A1 & WO 2007/066768 A1 & CA 2586062 A & KR 10-2007-0083975 A & CN 101048892 A	1-20
X	JP 2006-139978 A (日立マクセル株式会社) 2006.06.01, [0053]-[0054], 実施例 1-3, 6-9, 表 1-2 (ファミリーなし)	1-11, 13-20

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．１２．２００８	２０．０１．２００９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３８３９
本多　仁

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
P,X	JP 2008-210541 A (日立マクセル株式会社) 2008.09.11, [0076], [0088]-[0096], [0100]-[0110], 実施例 8-10, 12-14 (ファミリーなし)	1-20
P,A	JP 2008-27634 A (松下電器産業株式会社) 2008.02.07, 請求項 1-2、[0013]-[0017]、[0025] & WO 2008/010423 A1 & KR 10-2008-0021718 A	1-20
P,A	JP 2008-123996 A (日立マクセル株式会社) 2008.05.29, 特許請求の範囲, [0017]-[0030] (ファミリーなし)	1-20
P,A	JP 2007-335294 A (日産自動車株式会社) 2007.12.27, [0026]、[0047]-[0051] (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2006-269359 A (三菱化学株式会社) 2006.10.05, [0041]-[0045] (ファミリーなし)	20
A	WO 00/79618 A1 (三菱電機株式会社) 2000.12.28, 請求の範囲、実施例 & US 2001/0005560 A1 & EP 1115166 A1	1-20

FIG. 1A

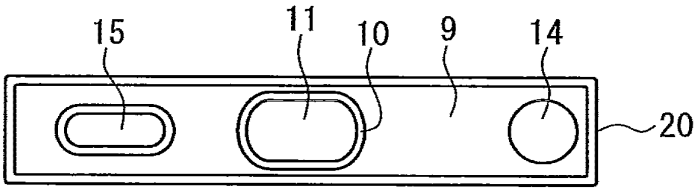
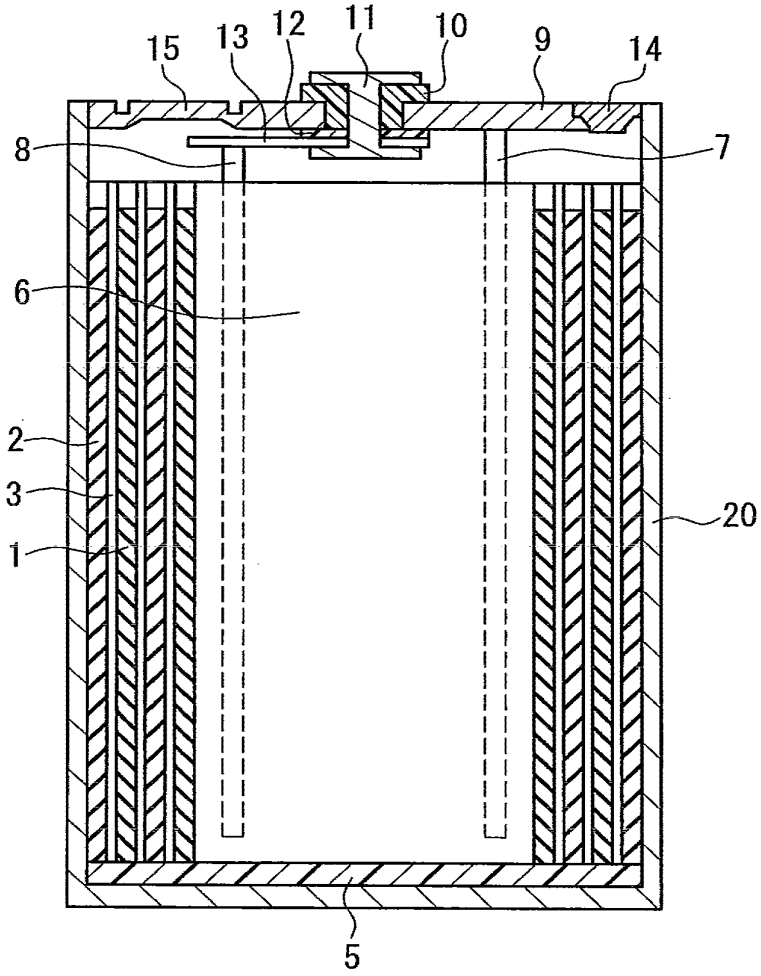


FIG. 1B



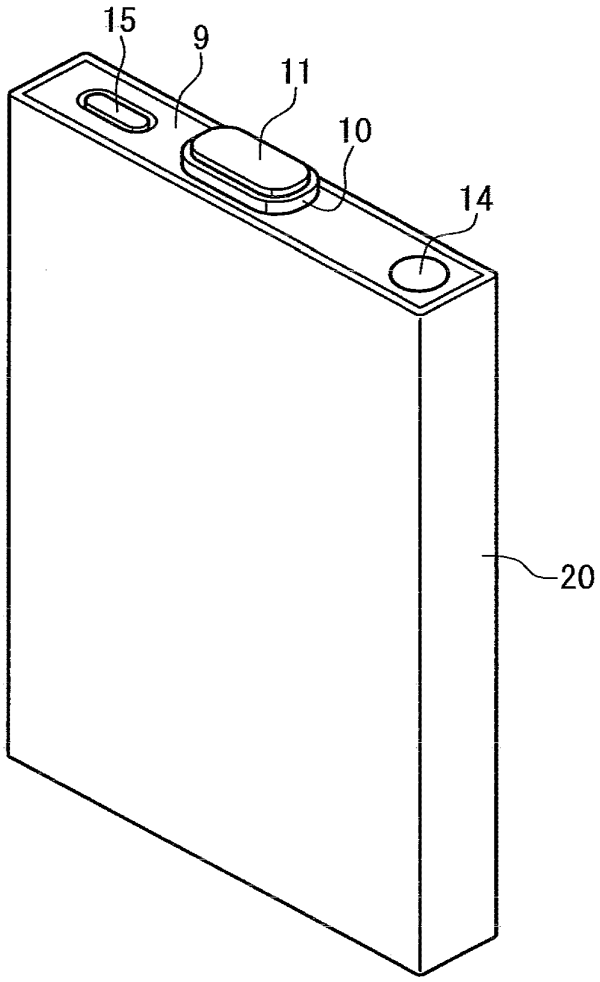


FIG. 2

(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2004-296325
(P2004-296325A)
(43)公開日　平成16年10月21日(2004.10.21)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
H01M 2/16	H01M 2/16	P	5H011
H01M 2/02	H01M 2/16	N	5H021
H01M 4/02	H01M 2/02	K	5H029
H01M 4/58	H01M 4/02	C	5H050
H01M 10/40	H01M 4/58		

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 12 頁）　最終頁に続く

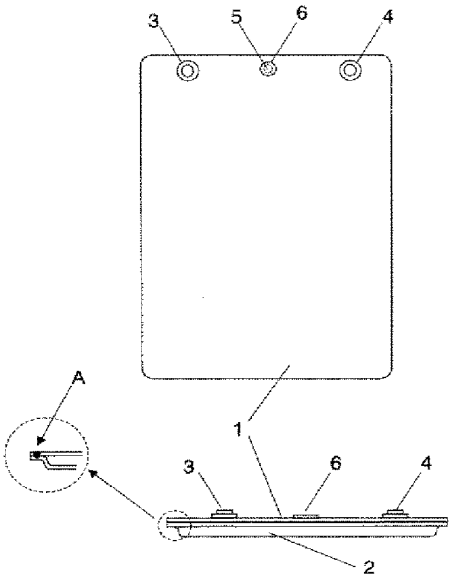
(21)出願番号　特願2003-88839 (P2003-88839)
(22)出願日　平成15年3月27日 (2003.3.27)

(71)出願人　000000284
大阪瓦斯株式会社
大阪府大阪市中央区平野町四丁目１番２号
(74)代理人　100065215
弁理士　三枝　英二
(74)代理人　100076510
弁理士　掛樋　悠路
(74)代理人　100086427
弁理士　小原　健志
(74)代理人　100090066
弁理士　中川　博司
(74)代理人　100094101
弁理士　舘　泰光
(74)代理人　100099988
弁理士　斎藤　健治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水系二次電池

(57)【要約】
【課題】本発明は、特定の不織布又は紙をセパレータとして用いた安価でかつ安全性の高い非水系二次電池を提供する。
【解決手段】正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含む非水系電解質を備えた厚さが１２ｍｍ未満の扁平形状の非水系二次電池であって、エネルギー容量が３０Ｗｈ以上且つ体積エネルギー密度が１８０Ｗｈ／１以上であり、前記セパレータが、厚み５０μm以下２０μm以上かつ透気度２０ｓｅｃ／１００ｃｃ以上２００ｓｅｃ／１００ｃｃ以下の不織布又は紙であることを特徴とする非水系二次電池に関する。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項1】
正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含む非水系電解質を備えた厚さが１２ｍｍ未満の扁平形状の非水系二次電池であって、エネルギー容量が３０Ｗｈ以上且つ体積エネルギー密度が１８０Ｗｈ／ｌ以上であり、前記セパレータが、厚み５０μｍ以下２０μｍ以上かつ透気度２０ｓｅｃ／１００ｃｃ以上２００ｓｅｃ／１００ｃｃ以下の不織布又は紙であることを特徴とする非水系二次電池。
【請求項2】
前記正極が、組成式$Li_aNi_bMn_cM_dO_2$（Ｍは、Ｃｏ、ＡｌおよびＦｅからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、かつ$1 \leqq a \leqq 1.1$、$0.3 \leqq b < 0.5$、$0.3 \leqq c < 0.5$、$0 < d \leqq 0.4$、$b \geqq c$、$b+c+d=1$）で表されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物を活物質とすることを特徴とする請求項１に記載の非水系二次電池。
【請求項3】
前記セパレータが、１５０℃での熱収縮率が、面に沿う方向のいずれにおいても５％以下であることを特徴とする請求項１又は２に記載の非水系二次電池。
【請求項4】
前記電池容器の板厚が、０．２ｍｍ以上１ｍｍ以下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非水系二次電池。
【請求項5】
前記セパレータが、セルロース及びレーヨンからなる群から選ばれる少なくとも１種からなる不織布、及び／又はセルロース及びレーヨンからなる群から選ばれる少なくとも１種からなる紙であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【従来の技術】
近年、省資源を目指したエネルギーの有効利用及び地球環境問題の観点から、深夜電力貯蔵及び太陽光発電の電力貯蔵を目的とした家庭用分散型蓄電システム、電気自動車のための蓄電システム等が注目を集めている。例えば、特許文献１には、エネルギー需要者に最適条件でエネルギーを供給できるシステムとして、発電所から供給される電気、ガスコージェネレーション、燃料電池、蓄電池等を組み合わせたトータルシステムが提案されている。このような蓄電システムに用いられる二次電池は、エネルギー容量が１０Ｗｈ以下の携帯機器用小型二次電池と異なり、容量が大きい大型のものが必要とされる。このため、上記の蓄電システムでは、複数の二次電池を直列に積層し、組電池として用いるのが常であり、ほとんどの場合、鉛電池を用いていた。
【０００２】
一方、携帯機器用小型二次電池の分野では、小型及び高容量のニーズに応えるべく、新型電池としてニッケル水素電池、リチウム二次電池の開発が進展し、１８０Ｗｈ／ｌ以上の体積エネルギー密度を有する電池が市販されている。特に、リチウムイオン電池は、３５０Ｗｈ／ｌを超える体積エネルギー密度の可能性を有すること、及び、安全性、サイクル特性等の信頼性が金属リチウムを負極に用いたリチウム二次電池に比べて優れることから、その市場を飛躍的に延ばしている。
【０００３】
これを受け、蓄電システム用大型電池の分野においても、高エネルギー密度電池の候補として、大型リチウムイオン電池の開発が進められている。
【０００４】
しかし、これら大型リチウムイオン電池は、高エネルギー密度が得られるものの、円筒型、角型等の電池形状が一般的であり、電池内部に熱が蓄積されやすく信頼性、特に、安全性に問題が残されていた。
【０００５】

上記問題を解決する目的で特許文献２には、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含む非水系電解質を電池容器内に収容した扁平形状の非水系二次電池であって、前記非水系二次電池は、その厚さが１２ｍｍ未満の扁平形状であり、そのエネルギー容量が３０Ｗｈ以上且つ体積エネルギー密度が１８０Ｗｈ／１以上の非水系二次電池が開示されている。該電池は独特の電池形状（扁平形状）により、実用化の障壁となる上記蓄熱に起因する信頼性、安全性の問題点を解決する事を提案している。

【０００６】

一方、大型リチウムイオン電池の実用化の妨げとなっているのが、電池のコストであり、セパレータに関しても、リチウムイオン電池に一般に用いられるポリエチレン製の微多孔膜は高価な材料である。セパレータ材料に関しては、小型リチウムイオン電池に関しては種々検討されており、例えば、特許文献３には電極間に介在するセパレータに、叩解可能な再生セルロース繊維の叩解原料を１０重量%以上使用して抄造された紙を用いることを特徴とする非水系電池が提案されており、不織布あるいは紙といった安価なセパレータもリチウムイオン電池に利用可能である事が示されている。

【０００７】

しかし、大型リチウムイオン電池においてセパレータは安全性確保の為に重要であり、不織布あるいは紙のセパレータを用いた場合、特許文献４に記載されている様に耐熱性はその材料の選択により向上させる事が可能となるが、ポリエチレン製の微多孔膜とは異なり、過充電時に負極上に電析したリチウムにより電池内短絡が生じ易い傾向にあり、破裂、発火するという安全性上の問題点も残されており、結果として耐熱性及び過充電における安全性確保の為、耐熱性の紙あるいは不織布と高価なポリエチレン製の微多孔膜を合わせ使用せざるを得ないのが現状である。（特許文献５等）。

【０００８】

【特許文献１】

特開平６－８６４６３号公報

【０００９】

【特許文献２】

国際公開第９９／６０６５２号パンフレット

【００１０】

【特許文献３】

特開平８－３０６３５２号公報

【００１１】

【特許文献４】

特開２００２－２７０２４２号公報

【００１２】

【特許文献５】

特開２００２－２４６０６７号公報

【００１３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、特定の不織布又は紙をセパレータとして用いた安価でかつ安全性の高い非水系二次電池を提供することにある。

【００１４】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究をすすめてきた結果、特定の範囲の透気度を有する不織布又は紙のセパレータが、好ましい電池容量を維持しつつ、負極上に電析したリチウムによる電池内短絡を防止できることを見出し、これを発展させることにより本発明を完成するに至った。

【００１５】

項１　正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含む非水系電解質を備えた厚さが１２ｍｍ未満の扁平形状の非水系二次電池であって、エネルギー容量が３０Ｗｈ以上且つ体積

エネルギー密度が１８０Ｗｈ／ｌ以上であり、前記セパレータが、厚み５０μm以下２０μm以上かつ透気度２０ｓｅｃ／１００ｃｃ以上２００ｓｅｃ／１００ｃｃ以下の不織布又は紙であることを特徴とする非水系二次電池。

【００１６】

項２　前記正極が、組成式$Li_aNi_bMn_cM_dO_2$（Mは、Ｃｏ、Ａｌおよびから選ばれる少なくとも１種の元素であり、かつ$1 \leqq a \leqq 1.1$、$0.3 \leqq b < 0.5$、$0.3 \leqq c < 0.5$、$0 < d \leqq 0.4$、$b \geqq c$、$b+c+d=1$）で表されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物を活物質とすることを特徴とする項１に記載の非水系二次電池。

【００１７】

項３　前記セパレータが、１５０℃での熱収縮率が、面に沿う方向のいずれにおいても５％以下であることを特徴とする項１又は２に記載の非水系二次電池。

【００１８】

項４　前記電池容器の板厚が、０．２ｍｍ以上１ｍｍ以下であることを特徴とする項１～３のいずれかに記載の非水系二次電池。

【００１９】

項５　前記セパレータが、セルロース及びレーヨンからなる群から選ばれる少なくとも１種からなる不織布、及び／又はセルロース及びレーヨンからなる群から選ばれる少なくとも１種からなる紙であることを特徴とする項１～４のいずれかに記載の非水系二次電池。

【００２０】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施形態に係る非水系二次電池について図面を参照しながら説明する。図１は、本実施形態の一例である扁平な矩形（ノート型）の蓄電システム用非水系二次電池の平面図及び側面図を示す図であり、図２は、図１に示す電池の内部に収納される電極積層体を示す側面図である。

【００２１】

図１及び図２に示すように、本実施の形態の非水系二次電池は、上蓋１及び底容器２からなる電池容器と、前記電池容器の中に収納されている複数の正極１０１ａ、負極１０１ｂ、１０１ｃ、及びセパレータ１０４からなる電極積層体とを備えている。本実施形態のような扁平型非水系二次電池の場合、正極１０１ａ、負極１０１ｂ（又は積層体の両外側に配置された負極１０１ｃ）は、例えば、図２に示すように、セパレータ１０４を介して交互に配置されて積層されるが、本発明は、この配置に特に限定されず、積層数等は、必要とされる容量等に応じて種々の変更が可能である。また、図１及び図２に示す非水系二次電池の形状は、例えば縦２１０ｍｍ×横１５０ｍｍ×厚さ６ｍｍであり、正極１０１ａにリチウム含有複合酸化物、負極１０１ｂ、１０１ｃに炭素材料を用いるリチウム二次電池の場合、例えば、蓄電システムに用いることができる。

【００２２】

また、図１に示すように、電池容器の上蓋１には、正極端子３及び負極端子４が上蓋１と絶縁された状態で取り付けられており、正極端子３に図２に示す各正極１０１ａの正極集電体１０６ａが電気的に接続されるとともに、負極端子４に各負極１０１ｂ、１０１ｃの負極集電体１０６ｂが電気的に接続されている。

【００２３】

上蓋１及び底容器２は、図１中の拡大図に示したＡ点、つまり上蓋１の周縁部を溶かし込んで底容器２と溶接することにより電池容器を構成している。該溶接方法としては、例えば、レーザー溶接、アーク溶接、抵抗溶接等が挙げられる。そのうち、溶接面積が小さくエネルギーを集中できるため容器の変形歪みや周辺への熱影響が小さい点から、レーザー溶接が好ましい。上蓋１には、電解液の注液口５が開けられており、電解液注液後、例えば、アルミニウム－変成ポリプロピレンラミネートフィルムからなる封口フィルム６を用いて封口される。

【００２４】

正極１０１ａに用いられる正極活物質としては、リチウム系の正極材料であれば、特に限定されず、リチウム複合コバルト酸化物、リチウム複合ニッケル酸化物、リチウム複合マンガン酸化物、或いはこれらの混合物、更にはこれら複合酸化物に異種金属元素を一種以上添加した系等を用いることがでる。中でも、電池のエネルギー密度、コスト、安全性の観点から、以下の式で表されるリチウムニッケルマンガン複合酸化物を用いる事が好ましく、また、過充電時において負極上にリチウムが電析しやすく、以下で説明する本発明のセパレータを用いた場合の効果が大きい。

【００２５】

$Li_aNi_bMn_cM_dO_2$

［式中、Mは、Ｃｏ、Ａｌおよびｆからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素であり、かつ$1 \leqq a \leqq 1.1$、$0.3 \leqq b < 0.5$、$0.3 \leqq c < 0.5$、$0 < d \leqq 0.4$、$b \geqq c$、$b+c+d=1$］

前記式：$Li_aNi_bMn_cM_dO_2$において、Ｌｉのモル比を示すａは、通常$1 \leqq x \leqq 1.1$程度である。ａがこの範囲を逸脱する場合には、サイクル特性の低下、あるいは活物質の容量が大きく低下する。

【００２６】

Ｎｉのモル比を示すｂは、通常$0.3 \leqq b < 0.5$程度である。ｂが大きすぎる場合には、電池の容量は大きくなるが、熱安定性が低下し電池の安全性も低下する。また、小さすぎる場合には電池の容量が低下する。

【００２７】

Ｍｎのモル比を示すｃは、通常$0.3 \leqq c < 0.5$程度である。ｃが大きすぎる場合には、熱安定性が向上し電池の安全性も向上するが、電池の容量は小さくなる。また、小さすぎる場合には、電池の容量は大きくなるが、熱安定性が低下し電池の安全性も低下する。式中のＮｉ或いはＭｎと置換する元素Ｍとしては、Ｃｏ、Ａｌ、Ｆｅなどが挙げられ、これらの中では、サイクル特性、安全性の面からＣｏおよびＡｌがより好ましい。置換元素Ｍのモル比を示すｄは、通常$0 < d \leqq 0.4$程度である。Ｍが０の場合は、活物質の粉体が嵩高くなり、また高率放電特性も低下する。Ｍが大きすぎる場合は、活物質の熱安定性が低下する。

【００２８】

負極１０１ｂ、１０１ｃに用いられる負極活物質としては、リチウム系の負極材料であれば、特に限定されず、リチウムをドープ及び脱ドープ可能な材料であることが、安全性、サイクル寿命などの信頼性が向上し好ましい。リチウムをドープ及び脱ドープ可能な材料としては、公知のリチウムイオン電池の負極材として使用されている黒鉛系物質、炭素系物質、錫酸化物系、ケイ素酸化物系等の金属酸化物等が挙げられ、コスト面からは、例えば、天然黒鉛等の黒鉛系物質の表面に炭素材料が被覆された２重構造を有する黒鉛系材料が望ましい。

【００２９】

本発明の正極活物質及び負極活物質を電極に成形する方法は、所望の非水系二次電池の特性等に応じて公知の手法から適宜選択することができる。例えば、正極活物質（又は負極活物質）とバインダー、必要に応じてＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）等の溶媒とを混合してスラリーとし、これを集電体に塗布し、乾燥後、圧縮等して成形される。

【００３０】

バインダーとしては、特に限定されないが、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリ四フッ化エチレン等のフッ素系樹脂類、フッ素ゴム、ＳＢＲ、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン類などが例示される。

【００３１】

正極又は負極を集電体上に形成する場合には、集電体の材質などは材質の耐電圧性を考慮した上で選択すれば特に限定されず、銅箔、ステンレス鋼箔、チタン箔、アルミニウム箔等が例示される。

【００３２】

セパレータ１０４は、厚みが５０μｍ以下２０μｍ以上、好ましくは４０μｍ以下２０μｍ以上、より好ましくは３０μｍ以下２０μｍ以上、かつ、透気度が２０ｓｅｃ／１００ｃｃ以上２００ｓｅｃ／１００ｃｃ以下、好ましくは６０ｓｅｃ／１００ｃｃ以上１５０ｓｅｃ／１００ｃｃ以下、より好ましくは７０ｓｅｃ／１００ｃｃ以上１００ｓｅｃ／１００ｃｃ以下の不織布又は紙を用いる。厚みが５０μｍを超える場合、電池の容量が減少し、２０μｍ未満の場合、製造が難しく実用的ではない。透気度が２０ｓｅｃ／１００ｃｃ未満の場合、本発明の目的である過充電時において負極上にリチウムが電析を防止することができず短絡が生じやすい。また、透気度が２００ｓｅｃ／１００ｃｃを越える場合、本発明の扁平型電池では電解液の注液不良が生じやすく、また、内部抵抗が大きくなる。なお、透気度は、ガーレー試験機法（ＪＩＳ　Ｐ　８１１７）により測定したものを採用した。

【００３３】

セパレータ１０４の材質は、上記の特性を有する限り特に限定されるものではないが、１５０℃での熱収縮率が、面に沿う方向のいずれにおいても５％以下であるものを用いることが、電池の耐熱性、安全性設計からは好ましい。例えば、セルロース系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリフェニレンサルファイド系、フッ素系、ポリオレフィン系等の樹脂、或いは、ガラス繊維のような無機繊維等を用いることが可能であり、更に、コスト面からセルロース、レーヨンを用いることが好ましい。また、セパレータの形態は、上記の材質を含む不織布、紙などが採用される。好ましくは、セルロース及びレーヨンからなる群から選ばれる少なくとも１種からなる不織布、セルロース及びレーヨンからなる群から選ばれる少なくとも１種からなる紙などが挙げられる。

【００３４】

本発明の二次電池の電解質としては、公知のリチウム塩を含む非水系電解質を使用することができ、正極材料、負極材料、充電電圧等の使用条件により適宜決定され、より具体的には$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$等のリチウム塩を、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、ジメトキシエタン、γ－ブチロラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチル、或いはこれら２種以上の混合溶媒等の有機溶媒に溶解したもの等が例示される。また、電解液の濃度は特に限定されるものではないが、一般的に０．５ｍｏｌ／ｌから２ｍｏｌ／ｌが実用的であり、この電解液は当然のことながら、水分が１００ｐｐｍ以下のものを用いることが好ましい。なお、本明細書で使用する非水系電解質とは、非水系電解液、有機電解液を含む概念を意味するものであり、また、ゲル状又は固体の電解質も含む概念を意味するものである。

【００３５】

本実施形態の非水系二次電池は、例えば、電池容器の扁平形状の表裏面が角形、円形、長円形等の種々の形状とすることができ、角形の場合は、一般に矩形であるが、三角形、六角形等の多角形とすることもできる。さらに、肉厚の薄い円筒等の筒形にすることもできる。筒形の場合は、筒の肉厚がここでいう厚さとなる。また、製造の容易性の観点から、電池の扁平形状の表裏面が矩形であり、図１に示すようなノート型の形状が好ましい。

【００３６】

本実施形態では、電池容器が平板形状の上蓋及び絞り加工を施した底容器より構成され、前記上蓋１及び前記底容器２が、例えば、ステンレス、アルミニウム、アルミニウム合金からなる部分を主要部材として備えている。中でも、コスト、電池重量の観点から、アルミニウム、アルミニウム合金を用いる事が好ましい。この場合、必ずしも電池容器全体をアルミニウム系材料で構成する必要はなく、アルミニウム系材料からなる部分を主要構成部材として備えていればよい。

【００３７】

電池容器を構成する上蓋１及び底容器２の厚さは、電池の用途、電池ケースの材質等により適宜決定され、特に限定されるものではないが、好ましくは、その電池表面積の８０％以上の部分の厚さ（電池容器を構成する一番面積が広い部分の厚さ）が０．２ｍｍ以上で

ある。厚さが０．２ｍｍ未満では、電池の製造に必要な強度が得られないという問題があり、この観点から、より好ましくは厚さを０．３ｍｍ以上であり、更に、好ましくは０．４ｍｍ以上である。同部分の厚さは、１ｍｍ以下であることが望ましい。この厚さが１ｍｍを超えると、電極面を押さえ込む力は大きくなるが、電池の内容積が減少し十分な容量が得られないこと、或いは、重量が重くなることから望ましくなく、この観点からより好ましくは０．７ｍｍ以下である。

【００３８】

完成後の電池の内部圧力が大気圧未満になるようにするためには、正極１０１ａ、負極１０１ｂ、１０１ｃ、セパレータ１０４及び非水系電解質を電池容器内に収容し、電池容器内の圧力を大気圧未満にした状態で電池容器の最終封口工程を行う。この最終封口工程は、少なくとも一回の充電操作の後に行うことが好ましい。これは、１回目の充電初期に電解液の分解により内部にガスが発生することがあり、この場合に、充電操作を行わずに大気圧未満で最終封口工程を行うと、その後の１回目の充電操作により電池内部が加圧状態（大気圧以上）になり、電池の厚みが厚くなったり、電池の内部抵抗及び容量がばらつき、安定したサイクル特性が得られない場合があるからである。特に、負極に黒鉛、正極にリチウム複合酸化物を用いた液系の電解質を用いる場合は、ガスが発生しやすい。

【００３９】

この充電操作は、電池に用いられる正極材料、負極材料、セパレータ、電解液等の種類、これらの材料の含水率及び不純物、電池が使用される電圧等に応じて種々の条件を採用することができるが、例えば電池の使用電圧まで４～８時間率程度の速度で充電し、また必要に応じて定電圧を印加し、さらに通常の下限電圧まで８時間率程度の速度で放電してもよく、この充電操作の後に最終封口工程を行う。また、電池の容量以下の充電操作のみを行った後に封口してもよく、或いは２回以上の充放電を繰り返した後に封口する等の種々の充電操作も可能であるが、充放電操作完了後の電池の内圧を大気圧未満に維持することが肝要である。

【００４０】

このように、本実施形態では、充電操作を行ってガスを発生させた後に、ガス抜きを施し最終封口工程を大気圧未満で行うことにより、扁平形電池容器に用いる場合に起きやすい容器が膨れてしまうという問題を解決することができる。この場合、１回目の充電操作を行うときは、電池内部の圧力については特に限定されないが、電池内を大気圧未満にして行うことが好ましい。

【００４１】

ここまで本発明の扁平形状の非水系二次電池につき、一例を挙げ説明してきたが、電池形状、電池内の積層構造、端子構造等を限定するものではない。

【００４２】

【実施例】

以下、本発明の実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。本発明は、これら実施例の記載により限定されるものではない。

【００４３】

実施例１

（１）まず、リチウムニッケルマンガン系複合酸化物として$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$、導電材である高比表面積天然黒鉛（ＢＥＴ法比表面積＝２５０ｇ／m^2）及びアセチレンブラックとを乾式混合した。バインダーであるポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）を溶解させたＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）中に、得られた混合物を均一に分散させて、スラリー１を調製した。次いで、スラリー１を集電体となるアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥した後、プレスを行い、正極を得た。

【００４４】

正極中の固形分重量比は、リチウムニッケルマンガン系複合酸化物：高比表面積天然黒鉛：アセチレンブラック：ＰＶＤＦ＝９２：３：２：３となるよう調製した。

【００４５】

図３－（ａ）は、正極の説明図である。本実施例において、正極１０１ａの塗布面積（Ｗ１×Ｗ２）は、１７７×１３０ｍｍ^{2}である。また、電極の短辺側には、スラリー１が塗布されていない集電部１０６ａが設けられ、その中央に直径３ｍｍの穴が開けられている。

【００４６】

（２）二重構造黒鉛粒子は、天然黒鉛（平均粒径２５μｍ、タップ密度０．８６ｇ／ｃｍ^3）と石油ピッチ（軟化点２５０℃、トルエン不溶分３０％）を混合・焼成して得た。

【００４７】

（３）上記（２）で作製した二重構造黒鉛粒子（黒鉛粒子コアの（００２）面の面間隔（ｄ００２）＝０．３４ｎｍ未満、被覆層の（００２）面の面間隔（ｄ００２）＝０．３４ｎｍを越える）および導電材である人造黒鉛を乾式混合した後、バインダーであるＰＶＤＦを溶解させたＮＭＰ中に均一に分散させ、スラリー２を調製した。次いで、スラリー２を集電体となる銅箔の両面に塗布し、乾燥した後、プレスを行ない、負極を得た。

【００４８】

負極中の固形分比率（重量比）は、二重構造黒鉛粒子：人造黒鉛：ＰＶＤＦ＝９３：２：５となるよう調製した。

【００４９】

図３－（ｂ）は、負極の説明図である。負極１０１ｂの塗布面積（Ｗ１×Ｗ２）は、１３３×１８１．５ｍｍ^{2}である。また、電極の短辺側には、スラリー２が塗布されていない集電部１０６ｂが設けられ、その中央に直径３ｍｍの穴が開けられている。

【００５０】

さらに、上記と同様の手法により片面だけにスラリー２を塗布し、片面電極を作製した。片面電極は、後述の（３）項の電極積層体において外側に配置される（図２中１０１ｃ）。

【００５１】

（４）図２に示すように、上記（１）項で得られた正極１１枚と上記（２）項で得られた負極１２枚（内片面２枚）とを、セパレータ１０４　（レーヨン抄紙：厚み：３０μｍ、透気度：８９ｓｅｃ／１００ｃｃ）を介して交互に積層し、さらに、電池容器との絶縁のために外側の負極１０１ｃのさらに外側に絶縁フィルム（ポリエステルフィルム：厚み：４０μｍ）を介して交互に積層した。このセパレータ１０４の１５０℃での熱収縮率は、１．１％であった。

【００５２】

（４）図４に示す様に、厚さ０．５ｍｍのＳＵＳ３０４製薄板を深さ５．５ｍｍに絞り、底容器２を作製し、上蓋１も厚さ０．５ｍｍのＳＵＳ３０４製薄板により作製した。次いで、上蓋１にアルミニウム製の正極端子３および銅製の負極端子４（頭部直径６ｍｍ、先端Ｍ３のねじ部）を取り付けた。正極および負極端子３、４は、テフロン（登録商標）製ガスケットにより上蓋１と絶縁した。

【００５３】

（５）上記（３）項で作製した電極積層体の各正極集電部１０６ａの穴を正極端子３に、また各負極集電部１０６ｂの穴を負極端子４に入れ、それぞれアルミニウム製および銅製のボルトで接続した後、接続された電極積層体を絶縁テープで固定し、図１の角部Ａを全周に亘りレーザー溶接した。次いで、注液口５（直径６ｍｍ）から、電解液（エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートを体積比３０：７０に混合した溶媒に、全溶媒重量の２重量％に相当する量のビニレンカーボネートを加えた後、１ｍｏｌ／ｌの濃度にＬｉＰＦ$_6$を溶解した溶液）を注液した。次いで、大気圧下で仮止め用のボルトを用いて注液口５を一旦封口した。

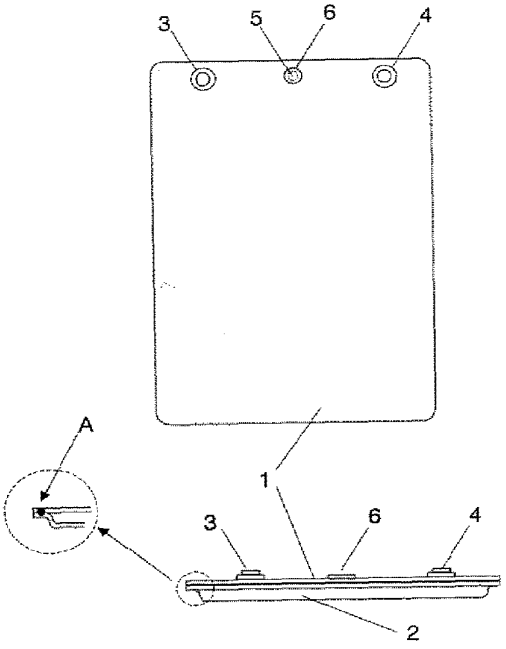
【００５４】

（６）２５℃中でこの電池を３．４Ａの電流で４．２Ｖまで充電した後、４．２Ｖの定電圧を印加する定電流定電圧充電を合計８時間行い、続いて２Ａの定電流で２．５Ｖまで放電した。

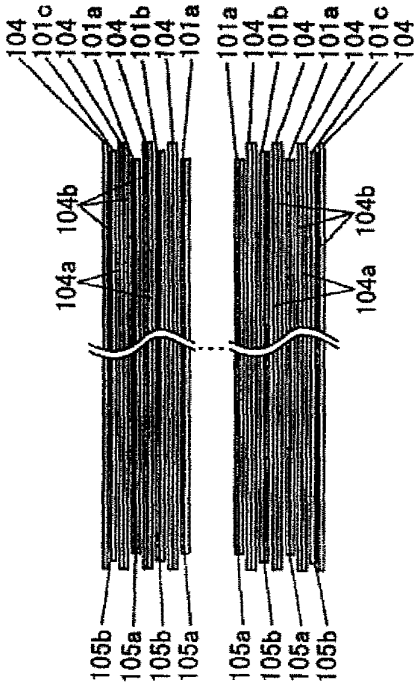
【００５５】
（７）次に、電池の仮止め用ボルトを取り外した後、容器内部が４×１０^{4}Ｐａ（３００Ｔｏｒｒ）の減圧下となるように、直径１２ｍｍに打ち抜いた厚さ０．０８ｍｍのアルミニウム箔－変性ポリプロピレンラミネートフィルムからなる封口フィルム６を、温度２５０～３５０℃、圧力１～３ｋｇ／ｃｍ^2、加圧時間５～１０秒の条件で熱融着することにより、注液口５を最終封口して、幅１４８ｍｍ×高さ２１０ｍｍ×厚さ６．５ｍｍの扁平形状のノート型電池を得た。
【００５６】
（８）２５℃中でこの電池を用いて、３Ａの電流で４．２Ｖまで充電した後、４．２Ｖの定電圧を印加する定電流定電圧充電を合計８時間行い、続いて１５Ａの定電流で２．５Ｖまで放電し、容量を測定した所、１４．５Ａｈの容量が得られた。この電池のエネルギーは５２．２Ｗｈであり、エネルギー密度は２５８Ｗｈ／ｌであった。
【００５７】
この電池を１４Ａの電流で１２Ｖまで充電する過充電テストを実施したが、過充電中短絡もなく、破裂・発火もなかった。
比較例１
実施例１においてセパレータをポリプロピレン製不織布（厚み：３０μｍ、透気度：１０ｓｅｃ／１００ｃｃ以下）を用いる以外は実施例１と同様に電池を組み立て、容量、過充電特性を評価した。容量は１４．６Ａｈであり実施例と同等の値が得られたが、過充電テストでは充電率１８０％で短絡し、電池電圧が急下に低下した為、急激な発熱が観察された為、試験を中止した。
比較例２
実施例１においてセパレータをレーヨン製抄紙（厚み：５５μｍ、透気度：３２０ｓｅｃ／１００ｃｃ）を用いる以外は実施例１と同様に電池を組み立て、容量、過充電特性を評価した。実施例１に比べ、セパレータが厚いため電池厚みは６．８ｍｍとなった。過充電テストでは過充電中短絡もなく、破裂・発火もなかったが、電池容量が１３．８Ａｈと実施例１に比べ若干低下した。
実施例２
実施例１においてセパレータをレーヨン製抄紙（厚み：３１μｍ、透気度：１３８ｓｅｃ／１００ｃｃ）を用いる以外は実施例１と同様に電池を組み立て、容量、過充電特性を評価した。この電池の容量は１４．４Ａｈであった。
【００５８】
この電池を１４Ａの電流で１２Ｖまで充電する過充電テストを実施したが、過充電中短絡もなく、破裂・発火もなかった。
比較例３
実施例１においてセパレータをレーヨン製抄紙（厚み：５８μｍ、透気度：１９１ｓｅｃ／１００ｃｃ）を用いる以外は実施例１と同様に電池を組み立て、容量、過充電特性を評価した。実施例１に比べ、セパレータが厚いため電池厚みは６．６ｍｍとなった。過充電テストでは過充電中短絡もなく、破裂・発火もなかったが、電池容量が１４．２　Ａｈと実施例１に比べ若干低下した。
【００５９】
なお、上記で用いた透気度は、ガーレー試験機法（ＪＩＳ　Ｐ　８１１７）に準拠し、６４２ｍｍ^{2}の紙または板紙を空気　１００ｍｌが通過する時間をいう。
【００６０】
【発明の効果】
本発明の非水系二次電池は、特定の厚み及び透気度を有する不織布又は紙をセパレータとして用いることにより、安価でかつ安全性の高いという特徴を有している。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の一実施形態である蓄電システム用非水系二次電池の平面図及び側面図を示す図である。

【図２】図１に示す電池の内部に収納される電極積層体の側面図を示す図である。
【図３】図２に示す電極積層体を構成する正極、負極、及びセパレータの平面図である。
【図４】図１に示す電池における、上蓋と底容器の断面図を示す図である。
【符号の説明】
１　上蓋
２　底容器
３　正極端子
４　負極端子
５　注液口
６　封口フィルム
１０１ａ　正極（両面）
１０１ｂ　負極（両面）
１０１ｃ　負極（片面）
１０４　　セパレータ
１０５ａ　正極集電体
１０５ｂ　負極集電体
１０６ａ　正極集電片
１０６ｂ　負極集電片

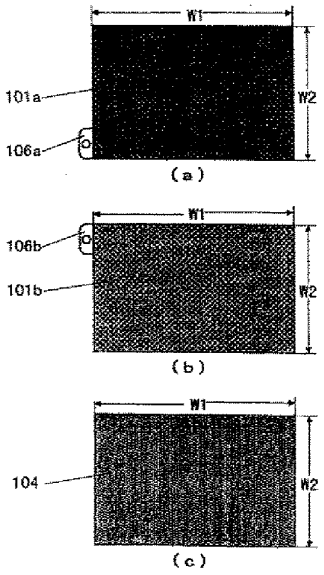
【図1】



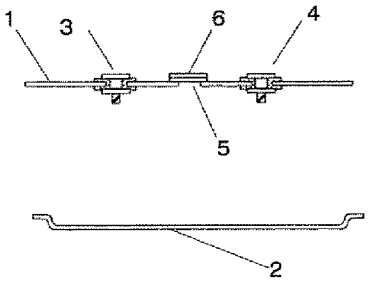
【図2】



【図3】



【図4】



(51)Int.Cl.[7]	ＦＩ	テーマコード（参考）
	Ｈ０１Ｍ　10/40　　Ｚ	

(74)代理人　100105821
弁理士　藤井　淳
(74)代理人　100099911
弁理士　関　仁士
(74)代理人　100108084
弁理士　中野　睦子
(72)発明者　田尻　博幸
大阪府大阪市中央区平野町四丁目１番２号　大阪瓦斯株式会社内
(72)発明者　加藤　史朗
大阪府大阪市中央区平野町四丁目１番２号　株式会社関西新技術研究所内
(72)発明者　横内　香江
大阪府大阪市中央区平野町四丁目１番２号　株式会社関西新技術研究所内
(72)発明者　矢田　静邦
大阪府大阪市中央区平野町四丁目１番２号　株式会社関西新技術研究所内

Ｆターム(参考)　5H011 AA09 AA13 CC06 KK01
5H021 AA01 CC02 EE11 EE12 HH03 HH10
5H029 AJ12 AJ14 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ04 DJ02 DJ04
EJ01 EJ12 HJ02 HJ04 HJ12 HJ14 HJ19
5H050 AA15 AA19 BA17 CA07 CB08 DA19 FA13 FA16 FA17 HA02
HA04 HA12 HA14 HA19

(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2004-303474
(P2004-303474A)
(43)公開日　平成16年10月28日(2004.10.28)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
H01M 2/16	H01M 2/16	Z	5H021
H01M 4/02	H01M 2/16	P	5H029
H01M 4/58	H01M 4/02	C	5H050
H01M 10/40	H01M 4/58		
	H01M 10/40	Z	

審査請求 未請求　請求項の数 4　OL　（全 14 頁）

(21)出願番号　特願2003-92311 (P2003-92311)
(22)出願日　平成15年3月28日 (2003.3.28)

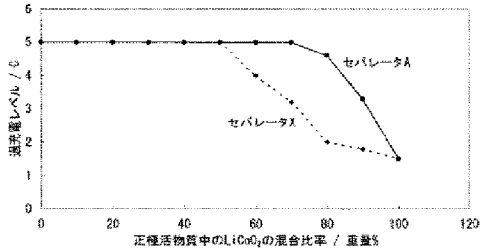
(71)出願人　000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号
(74)代理人　100111383
弁理士　芝野　正雅
(72)発明者　井町　直希
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内
(72)発明者　吉村　精司
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内
(72)発明者　藤谷　伸
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内

Ｆターム(参考)　5H021 AA06 CC02 HH00 HH01 HH06

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解質電池

(57)【要約】
【課題】従来の非水電解質電池においては、使用環境の温度の上昇や過充電に起因して電池内部の温度が上昇する場合において、セパレータが大きな熱収縮を生じて電池内部に隙間が発生し、その隙間を介して正極と負極との短絡が発生し、この結果、電池の安全性が低下するという不都合があった。
【解決手段】正極活物質がマンガン酸リチウムを含んでおり、かつ、セパレータのシャットダウン温度が１６２℃以下であり、１２０℃における面積収縮率が１５％以下である非水電解質電池を提供する。
【選択図】　図２



【特許請求の範囲】
【請求項1】
正極、負極、非水電解質及びセパレータとを備える非水電解質電池において、正極活物質がマンガン酸リチウムを含んでおり、かつ、
前記セパレータのシャットダウン温度が１６２℃以下であり、１２０℃における面積収縮率が１５％以下であることを特徴とする非水電解質電池。
【請求項2】
前記正極活物質が、マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとの混合物、または、マンガン酸リチウムとリチウム－ニッケル複合酸化物との混合物からなることを特徴とする請求項１記載の非水電解質電池。
【請求項3】
前記正極活物質中におけるコバルト酸リチウムまたはリチウム－ニッケル複合酸化物の割合が１０～９０重量％であることを特徴とする請求項２記載の非水電解質電池。
【請求項4】
前記非水電解質電池が、１５００ｍＡｈ以上の容量であることを特徴とする請求項１～３記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、非水電解質電池に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、携帯型電子機器などの電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池などの非水電解質電池の普及が急速に進んでいる。この種非水電解質電池は、一般的に、正極活物質としてコバルト酸リチウム、電解液の溶媒として有機溶媒を用いている。そのため、非水電解質電池は、使用環境の温度の上昇や過充電に起因して電池内部の温度が急激に上昇するという異常状態が生じる可能性を有する。したがって、従来の非水電解質電池では、安全性を向上させるために、種々の手法が検討されている。
【０００３】
例えば、非水電解質電池の安全性を向上させる手段として、正極と負極との間を隔てるセパレータのシャットダウン機能を利用した安全機構を有する非水電解質電池が提案されている。このシャットダウン機能では、異常状態で電池内部に熱が発生した場合に、ポリプロピレンやポリエチレンの融点を利用して、ポリプロピレンやポリエチレンからなるセパレータを熱収縮させる。この熱収縮により、セパレータに形成されたイオン移動のための微多孔が閉じるので、正極と負極との間に流れる電流の遮断が行われる。
【０００４】
電池の安全性を高めるために、異常状態で熱が発生した場合には、できる限り早期に電流の遮断を行うのが望ましい。そのためには、セパレータのシャットダウン温度をできる限り低い温度に設定するのが望ましい。尚、本明細書において、セパレータのシャットダウン温度とは、セパレータに形成されたイオン移動のための微多孔が閉じ、正極と負極の通電が完全に遮断された時点の温度を指すものである。そこで、セパレータのシャットダウン温度を低い温度に設定するには、ポリプロピレンよりも融点の低いポリエチレンの混合比率を大きくした混合材料を用いてセパレータを形成する。
【０００５】
しかしながら、ポリエチレンはポリプロピレンに比べて、熱に対する寸法安定性が低いので、このようなセパレータは熱に対する寸法安定性が低くなり、その結果、電池の温度が上昇した場合に大きな熱収縮を生じて電池内部に隙間が発生し、その隙間を介して正極と負極との短絡が発生する。この結果、電池の安全性が低下するという不都合がある。
【０００６】
そこで、上記のような不都合を改善するために、例えば、特許文献１のような、セパレー

タの収縮によって露出した正負極の接触による短絡を防止する目的で、セパレータと融着性のある絶縁板を電池内部に備える非水電解質電池が提案されている。

【０００７】

【特許文献１】

特開平５－７４４４３号公報

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献１に記載の非水電解質電池では、セパレータの両端を絶縁板に融着しているため、セパレータの収縮によるセパレータの破膜を防止することができず、電池が短絡するという不都合が生じることがある。

【０００９】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、使用環境の温度の上昇や過充電に起因して電池内部の温度が上昇する場合において、安全性を向上させることが可能な非水電解質電池を提供することである。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、正極、負極、非水電解質及びセパレータとを備える非水電解質電池において、正極活物質がマンガン酸リチウムを含んでおり、かつ、前記セパレータのシャットダウン温度が１６２℃以下であり、１２０℃における面積収縮率が１５％以下であることを特徴とする。

【００１１】

本発明における非水電解質電池では、１２０℃における面積収縮率が１５％以下であるようにしたので、例えば、過充電時においてセパレータのシャットダウンが機能した後に急激な温度上昇が起こったとしても、セパレータの収縮に起因する正極負極短絡の発生を防止することが可能である。また、本発明電池が、特に、正極、負極及びセパレータが巻回され、渦巻電極体を備えた非水電解質電池である場合には、巻回により引っ張られた状態にあるセパレータが収縮して破膜するのを防止することも可能である。

【００１２】

ここで、本発明における面積収縮率とは、（室温でのセパレータ面積－測定温度でのセパレータ面積）／室温でのセパレータ面積×１００（％）のことである。

【００１３】

また、本発明における非水電解質電池では、１２０℃における面積収縮率が１５％以下であるようにしたが、面積収縮率は小さいほど好ましい。しかし、ポリプロピレンやポリエチレンからなるセパレータを熱収縮させ、通電のための微多孔を閉じることでセパレータのシャットダウンが機能するので、１２０℃における面積収縮率が１％程度よりも小さなセパレータでは、シャットダウンが完全には機能しない可能性が考えられる。

【００１４】

また、本発明における非水電解質電池では、セパレータのシャットダウン温度が１６２℃以下であるようにしたので、正極の発熱による電池内部の異常な温度上昇が生じる前に、シャットダウンが機能する。

【００１５】

尚、通常での電池の使用を確保するため、シャットダウン温度は、使用環境温度を考慮すると、１００℃以上であることが好ましい。

【００１６】

また、本発明における非水電解質電池では、正極活物質がマンガン酸リチウムを含むものであり、例えば過充電時において、負極表面へリチウムが析出するのを抑制することができる。これは、マンガン酸リチウムは通常の充電で結晶内のリチウムを放出する為、過充電時において正極から引き抜かれるリチウムが殆どないためである。この結果、過充電時において、析出リチウムが電解液と反応して発熱するのを防止し、電池内部の急激な温度上昇によってセパレータが収縮するのを防止することが可能である。

【００１７】
さらに、本発明における非水電解質電池では、正極活物質がマンガン酸リチウムを含んでいるので、正極の充電状態（高い酸化状態）における熱的安定性を向上させることができる。これは、電池の充電によりリチウムを引き抜かれたマンガン酸リチウムは、４価の安定な化合物を形成することに起因する。このため、例えば過充電時における、正極自身の発熱や正極と電解液との反応が原因となる、電池の急激な温度上昇を防止し、この結果、セパレータの収縮を防止することが可能である。
【００１８】
本発明の非水電解質電池は、正極活物質にマンガン酸リチウムを含むことにより、負極表面の析出リチウムが析出するのを抑え、かつ、高い酸化状態にある正極の熱的安定性を保つことにより、電池の急激な温度上昇を防止している。この結果、電池の安全性を向上させることが可能である。
【００１９】
また、本発明の非水電解質電池は、正極活物質が、マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとの混合物、または、マンガン酸リチウムとリチウム－ニッケル複合酸化物との混合物からなることが好ましい。コバルト酸リチウム及びリチウム－ニッケル複合酸化物は、マンガン酸リチウムと比較してリチウムを吸蔵・放出することができる容量が大きい。しかし、コバルト酸リチウム及びリチウム－ニッケル複合酸化物は、マンガン酸リチウムと比較して、過充電時等における負極表面へのリチウムの析出が多く、また、熱的安定性も低い。このため、正極活物質中にコバルト酸リチウムが含まれる場合、電池内部で急激な温度上昇が生じやすくなり、これによりセパレータの収縮が起きやすくなるので、その含有量を制限する必要がある。
【００２０】
本発明においては、正極活物質中にマンガン酸リチウムが含まれており、正極活物質中にコバルト酸リチウムまたはリチウム－ニッケル複合酸化物が含まれている場合でも、電池内部で急激な温度上昇を抑制することが可能である。
【００２１】
また、本発明の非水電解質電池においては、正極活物質中におけるコバルト酸リチウムまたはリチウム－ニッケル複合酸化物の割合が１０～９０重量％である場合に、１２０℃における面積収縮率が１５％以下のセパレータを用いると、１２０℃における面積収縮率が１５％よりも大きいセパレータを用いた場合と比較して、飛躍的に電池の安全性を向上させることが可能である。
【００２２】
また、本発明の非水電解質電池は、１５００ｍＡｈ以上の容量を有することが好ましい。１５００ｍＡｈ以上の高容量の電池では、これよりも容量の小さな電池と比較して一般的に放熱性が低下するため、電池の内部温度が上昇しやすくなる。したがって、本発明の如く、１５００ｍＡｈ以上の容量をもつ電池を構成しても、正極活物質としてマンガン酸リチウムを用いることで内部の急激な温度上昇を抑制し、また、高温時における面積収縮率の小さいセパレータを用いることにより、セパレータの収縮を防止することが可能である。従って、使用環境の温度の上昇や過充電に起因して電池内部の温度が上昇する場合において、電池の安全性をより向上させることが可能である。
【００２３】
尚、以下の実験では、電池に保護回路を接続しない素電池について検討しているが、非水電解質電池が市場に出回る際には、保護回路や安全弁等、電池の安全機構に関わる条件を備えた電池が出荷される。
【００２４】
【発明の効果】
本発明によれば、正極活物質がマンガン酸リチウムを含んでおり、かつ、シャットダウン温度が１６２℃以下であり、１２０℃における面積収縮率が１５％以下であるセパレータを用いることにより、電池内部の急激な温度上昇を抑制し、かつ、セパレータの収縮を回

避することで、電池の安全性を向上させることが可能である。
【００２５】
【実施例】
以下、本発明の実施例を具体的に説明する。尚、以下の実験では、試験電池に保護回路を接続しないで過充電試験を行なっている。また、保護回路を接続しない試験電池においては、セパレータのシャットダウン機能以外の、電池の高安全性化に関わるものは除去して検討を行なった。具体的には、電解液の添加剤、正極の添加剤、負極の添加剤、安全弁は、以下の実験では使用していない。
【００２６】
（実験１）
実験１では、正極活物質としてコバルト酸リチウムを用い、正極活物質の熱的安定性について検討した。
【００２７】
Ｌｉ金属を参照極として、４．３Ｖ及び４．５Ｖまで充電した$LiCoO_2$をジエチルカーボネートで洗浄後、３０分間真空乾燥を行った。この正極合剤３ｍｇとエチレンカーボネート２ｍｇとを混合し、アルミシールに封口して、５℃／ｍｉｎの昇温速度でＤＳＣ装置を用いて正極の発熱開始温度を測定した。
【００２８】
この結果、４．３Ｖまで充電した$LiCoO_2$は２０２℃、４．５Ｖまで充電した$LiCoO_2$は１６２℃より発熱が開始することがわかった。
【００２９】
ここで測定したコバルト酸リチウムは、マンガン酸リチウムと比較して、熱的安全性が低い。従って、コバルト酸リチウムとマンガン酸リチウムの混合物、または、リチウム－ニッケル複合酸化物とマンガン酸リチウムの混合物からなる正極活物質を４．５Ｖまで充電して上記のような測定を行なった場合は、正極の発熱温度は１６２℃よりも大きくなると考えられる。
【００３０】
したがって、本発明で使用するセパレータは、充電正極の熱的安定性を確保できる１６２℃以下でシャットダウンが機能するものでなくてはならない。セパレータの１２０℃における面積収縮率が１５％以下であっても、セパレータのシャットダウン温度が１６２℃よりも大きいセパレータを使用した場合は、シャットダウンが機能するよりも前に、正極の発熱による電池内部の異常な温度上昇が生じる可能性がある。
【００３１】
（実験２）
実験２では、１２０℃におけるセパレータの面積収縮率が異なるセパレータを用い、面積収縮率と電池の過充電レベルとの相関について検討した。
【００３２】
［正極の作製］
コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）とマンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）とを、コバルト酸リチウムが８０重量％となるように混合して正極活物質を準備した。この正極活物質と、炭素導電剤（人造黒鉛ＳＰ３００）と、グラファイト（アセチレンブラック）とを、９２：３：２の重量比で混合することにより正極合剤粉末を調整した。この正極合剤粉末２００ｇを混合装置（ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置（ＡＭ－１５Ｆ））内に充填した後、混合装置を回転数１５００ｒｐｍで１０分間作動させて、圧縮、衝撃、せん断作用による混合を行い混合正極活物質を得た。次に、混合正極活物質に、フッ素系樹脂結着剤（ＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン））を混合正極活物質とフッ素系樹脂結着剤との重量比が９７：３となるように添加した後、これをＮＭＰ溶剤（Ｎ－メチル－２－ピロリドン）中で混練することによって、正極合剤スラリーを得た。正極合剤スラリーをアルミ箔の両面に塗布して乾燥させた後、圧延してそれぞれ板状の正極を作製した。
【００３３】

［負極の作製］
負極活物質としての炭素材（黒鉛）と結着剤としてのＳＢＲ（スチレンブタジエンゴム）とを９８：２の重量比で混合した混合物を、銅箔の両面に塗布して乾燥させた後、圧延して板状の負極を作製した。
【００３４】
［電解液の調整］
溶質としての$LiPF_6$を１．０　ｍｏｌ／ｌの割合で、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを３：７の容積比で混合した混合溶媒に溶解させることにより電解液を調整した。
【００３５】
［非水電解質電池の作製］
図１は、実験２で使用した非水電解質電池の構成を示した斜視図である。上記で得た正極、負極、電解液および各セパレータを用いて、正極１１と負極１２のそれぞれにリードで端子を取り付けるとともに、正極と負極との間にセパレータ３を設置した。そして、正極上にさらにセパレータを設置した後、渦巻状に巻き取った。この渦巻状に巻き取ったものをアルミニウムラミネート製の電池外装体に入れた後、電解液を注入し、電池外装体を封止して、表１に示すとおり、薄型の非水電解質電池ａ８、ｂ８、ｃ８、ｄ８、ｘ８、ｙ８（容量７００ｍＡｈ）を作製した。
【００３６】
［セパレータの面積収縮率の測定］
２０×３０ｍｍのセパレータＡ（厚み１５μｍ、気孔率４２％、シャットダウン温度１４８℃）及びセパレータＸ（厚み１５μｍ、気孔率４０％、シャットダウン温度１３５℃）をそれぞれ準備し、両端を耐熱イミドテープでガラス板上に固定し、１２０℃の恒温層内で３０分放置後、室温で徐冷し、冷却後のセパレータ面積（αmm^2）を計測した。１２０℃における各セパレータの面積収縮率（％）＝αmm^2／（２０×３０）　mm^2　×１００（％）を算出した結果を表１に示す。
【００３７】
［過充電試験］
作製した各電池を所定の放電電流（定電流）で２．７５Ｖまで放電した。その後、各電池を、所定の充電電流（定電流）で１２Ｖに到達すると定電圧充電になる回路を用いて充電することにより過充電させ、最初に電流が遮断された時点から３時間後まで継続して行った。そして、ショートの発生の有無を確認した。過充電電流は、１Ｃ（６５０ｍＡ）～５Ｃ（３２５０ｍＡ）で検討した。そして、各電池において、ショートに至らない最大の電流値を過充電レベルとして、その結果を表１に示した。尚、試験用電池には、保護端子及び保護素子を取り付けない状態で過充電試験を行なった。
【００３８】
【表１】

	セパレータＡ	セパレータＢ	セパレータＣ	セパレータＤ	セパレータＸ	セパレータＹ
120℃における面積収縮率／%	11	15	6	3	30	22
過充電レベル	4.2C（電池a8）	4.1C（電池b8）	4.2C（電池c8）	4.0C（電池d8）	2.0C（電池x8）	2.2C（電池y8）

【００３９】
表１から明らかなように、電池ａ８、ｂ８、ｃ８、ｄ８は、電池ｘ８及びｙ８と比較して、過充電レベルが向上していることがわかる。
【００４０】

したがって、セパレータの１２０℃における面積収縮率が１５％以下であれば、過充電時においてセパレータのシャットダウンが機能した後に急激な温度上昇が起こった場合でも、セパレータが収縮して電池内部に隙間が発生し、その隙間を介して正極と負極との短絡が発生するのを防止できることがわかる。特に、正極、負極及びセパレータが扁平の巻回電極体として堅固に保持されている非水電解質電池の場合には、巻回により引っ張られた状態にあるセパレータであっても、収縮に起因して破膜するという現象が抑制されると考えられる。

【００４１】

以上の予備実験、前述の実験１、実験２の結果から、正極、負極、非水電解質及びセパレータとを備える非水電解質電池において、正極活物質がマンガン酸リチウムを含んでおり、かつ、セパレータのシャットダウン温度が１６２℃以下であり、１２０℃における面積収縮率が１５％以下とすることが必要である。

【００４２】

（実験３）

実験３では、セパレータＡ、Ｘを用い、正極活物質中におけるコバルト酸リチウムの割合を変化させて、過充電レベルとの相関について検討した。

【００４３】

コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）とマンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）とを、コバルト酸リチウムの割合が０、１０、２０、３０、４０、５０、６０、７０、８０、９０、１００重量％となるように混合して、１１種の異なる混合比の正極活物質を準備し、セパレータＡ及びセパレータＸを用いて、表２に示すとおり電池ａ０～ａ１０及びｘ０～ｘ１０を作製したこと以外は、実験２と同様にして過充電試験を行なった。１２０℃における面積収縮率と過充電レベルとの相関を図２及び表２に示す。図２は、正極活物質中のコバルト酸リチウムの重量％と過充電レベルとの相関を示す図である。

【００４４】

【表２】

正極活物質中のコバルト酸リチウムの混合比率（重量％）	過充電レベル	
	セパレータＡ	セパレータＸ
0	5．0C（電池ａ０）	5．0C（電池ｘ０）
10	5．0C（電池ａ１）	5．0C（電池ｘ１）
20	5．0C（電池ａ２）	5．0C（電池ｘ２）
30	5．0C（電池ａ３）	5．0C（電池ｘ３）
40	5．0C（電池ａ４）	5．0C（電池ｘ４）
50	5．0C（電池ａ５）	5．0C（電池ｘ５）
60	5．0C（電池ａ６）	4．0C（電池ｘ６）
70	5．0C（電池ａ７）	3．2C（電池ｘ７）
80	4．6C（電池ａ８）	2．0C（電池ｘ８）
90	3．3C（電池ａ９）	1．8C（電池ｘ９）
100	1．5C（電池ａ10）	1．5C（電池ｘ10）

【００４５】

図２及び表２から明らかなように、正極活物質中にコバルト酸リチウムを８０重量％混合

した正極活物質を使用した場合、電池ａ８（過充電レベル４．６Ｃ）は、電池ｘ８（過充電レベル２．０Ｃ）と比較して、過充電レベルが向上していることがわかる。

【００４６】

過充電レベル向上理由の理解のために、図３に電池ａ８、図４に電池ｘ８について、電流値２Ｃで試験を行なった際の過充電特性図を示す。

【００４７】

電池ａ８では、正極活物質中にマンガン酸リチウムを含むことにより、負極表面へのリチウム析出が抑制され、かつ、高い酸化状態にある正極の熱的安定性を保つことで電池の急激な温度上昇を防止している。さらに、セパレータＡを使用することにより、シャットダウン機能が作用している間セパレータＡの収縮が防止できたものと考えられる。特に、電池ａ８は、正極、負極及びセパレータが扁平の巻回電極体として堅固に保持されている構造であるので、巻回により引っ張られた状態にあるセパレータであっても、セパレータの１２０℃における面積収縮率が１５％以下であるという理由から、収縮に起因して破膜するという現象が抑制されている。

【００４８】

一方、電池ｘ８では、正極活物質中のマンガン酸リチウムの存在による効果で、急激な温度上昇を防止したものの、セパレータＸのシャットダウン機能が作用している間セパレータＸの熱収縮が発生し、正極と負極の短絡が発生したものと考えられる。

【００４９】

また、正極活物質中のコバルト酸リチウムの混合比率に注目してみると、６０～９０重量％の範囲でコバルト酸リチウムを混合した正極活物質を使用した場合においても、セパレータＡを使用した電池ａ６～ａ９は、同じ混合比の正極活物質を使用しセパレータＸを用いた電池ｘ６～ｘ９と比較して、それぞれ過充電レベルが向上していることがわかる。

【００５０】

尚、正極活物質がコバルト酸リチウムのみからなる電池ａ１０及びｘ１０では、共に過充電レベルが１．５Ｃであり、セパレータＡを用いることによる過充電レベルの向上は見られなかった。

【００５１】

これは、電池ａ１０及びｘ１０には、正極活物質としてマンガン酸リチウムが含まれていないため、負極表面よりリチウムが析出しやすく、かつ、高い酸化状態にある正極が熱的に不安定になり易いために、電池の急激な温度上昇が防止できず、セパレータの熱収縮が発生して電池がショートするものと考えられる。

【００５２】

しかしながら、図２から明らかなように、正極活物質としてマンガン酸リチウムを含む場合は、正極活物質中におけるコバルト酸リチウムの割合が９０重量％以上であっても、セパレータＡを用いれば、セパレータＸを用いた場合と比較して、電池の過充電レベルは向上することがわかる。

【００５３】

尚、正極活物質中にコバルト酸リチウムを０～５０重量％の範囲で混合した正極活物質を使用した場合は、電池ａ０～ａ５及び電池ｘ０～ｘ５の過充電レベルは共に５Ｃ以上であり、有意差は確認されなかった。したがって、実験３では、マンガン酸リチウムを含有する正極活物質を用いた電池において、正極活物質中にコバルト酸リチウムを５０～１００重量％未満の範囲で混合した場合に、セパレータＡの有効性が観察された。

【００５４】

（実験４）

実験４では、実験３において過充電レベルの有意差が確認されなかった、正極活物質中にコバルト酸リチウムを０～５０重量％混合した正極活物質を使用し、１５００ｍＡｈの非水電解質電池を作製した。そして、正極活物質中におけるコバルト酸リチウムの割合と過充電レベルとの相関について検討した。

【００５５】

［電池の作製］
コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）とマンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）とを、コバルト酸リチウムの割合を０、１０、２０、３０、４０、５０重量％で混合した正極活物質を使用し、セパレータＡ及びセパレータＸを用いて、表３に示すとおり非水電解質電池Ａ０～Ａ５及びＸ０～Ｘ５（容量１５００ｍＡｈ）を作製したこと以外は、実験２と同様にして非水電解質電池を作製した。
【００５６】
［過充電試験］
過充電電流を、１Ｃ（１４５０ｍＡ）～５Ｃ（７２５０ｍＡ）で検討したこと以外は実験２と同様にしてショートの発生の有無を確認した。そして、各電池において、ショートに至らない最大の電流値を過充電レベルとして、その結果を図５及び表３に示した。、図５は、正極活物質中のコバルト酸リチウムの重量％と過充電レベルとの相関を示す図である。尚、試験用電池には、保護端子及び保護素子を取り付けない状態で過充電試験を行なった。
【００５７】
【表３】

正極活物質中のコバルト酸リチウムの混合比率（重量％）	過充電レベル	
	セパレータＡ	セパレータＸ
0	5．0Ｃ（電池Ａ０）	5．0Ｃ（電池Ｘ０）
10	5．0Ｃ（電池Ａ１）	4．6Ｃ（電池Ｘ１）
20	5．0Ｃ（電池Ａ２）	4．3Ｃ（電池Ｘ２）
30	5．0Ｃ（電池Ａ３）	3．6Ｃ（電池Ｘ３）
40	4．8Ｃ（電池Ａ４）	3．1Ｃ（電池Ｘ４）
50	4．2Ｃ（電池Ａ５）	2．8Ｃ（電池Ｘ５）

【００５８】
図５及び表３から明らかなように、正極活物質中にコバルト酸リチウムを２０重量％混合した正極活物質を使用した場合、電池Ａ２（過充電レベル５Ｃ）は、電池Ｘ２（過充電レベル４．３Ｃ）と比較して、過充電レベルが向上していることがわかる。また、正極活物質中にコバルト酸リチウムを１０～５０重量％混合した正極活物質を使用した場合においても、セパレータＡを使用した電池Ａ１～Ａ５は、同じ混合比の正極活物質を使用しセパレータＸを用いた電池Ｘ１～Ｘ５と比較して、それぞれ過充電レベルが向上していることがわかる。
【００５９】
ところで、１５００ｍＡｈの高容量の電池を過充電した場合には、過充電時における電池の発熱と電池外への放熱のバランスが崩れ、容量の小さな電池と比較して放熱性が低下する。実験４では、１５００ｍＡｈの高容量の電池を用いており、上記のように、高容量の電池では電池の内部温度が上昇しやすくなるので、１２０℃における面積収縮率の小さい（１１％）セパレータＡを用いることによる、電池のショート防止効果がより発揮されるものと考えられる。
【００６０】
尚、正極活物質がマンガン酸リチウムのみからなる非水電解質電池Ａ０及びＸ０の過充電レベルは、共に５Ｃ以上であった。しかし、さらに高容量の電池を作製した場合や、電流値を５Ｃよりも大きくして過充電試験を行なった場合には、面積収縮率が１１％のセパレータＡを用いると、面積収縮率が３０％のセパレータＸを用いた場合と比較して、電池の

過充電レベルは向上することが図５から予想される。

【００６１】

この結果、実験４では、マンガン酸リチウムを含有する正極活物質を用いた電池において、正極活物質中にコバルト酸リチウムを０～５０重量％の範囲で混合した場合に、セパレータＡの有効性が観察された。

【００６２】

また、実験３、４の結果より、正極活物質中のコバルト酸リチウムの割合が１０～９０重量％である時に、セパレータＡを用いると、過充電レベルの向上の効果が特に大きいことがわかった。

【００６３】

（実験５）

実験５では、正極活物質としてのコバルト酸リチウムに換えて、ニッケルの一部をコバルトで置換した、リチウムーニッケル複合酸化物を用い、過充電レベルについて検討した。

【００６４】

正極活物質としてのコバルト酸リチウムに換えて、ニッケルの一部をコバルトで置換した$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$（リチウムーニッケル複合酸化物）を用い、正極活物質中における$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$の割合が８０重量％である正極活物質を使用し、セパレータＡ及びＸを用いて各電池（a_N8、x_N8）を作製したこと以外は、実験２と同様にして過充電試験を行なった。結果を表４に示す。

【００６５】

【表４】

正極活物質中のリチウム-ニッケル複合酸化物の混合比率（重量％）	過充電レベル	
	セパレータＡ	セパレータＸ
80	4．0C（電池a_N8）	1．7C（電池x_N8）

【００６６】

表４から明らかなように、正極活物質として、コバルト酸リチウムに換えてリチウムーニッケル複合酸化物を使用した場合でも、セパレータＡを用いた電池a_N8は、セパレータＸを用いた電池x_N8と比較して、過充電レベルが向上していることがわかる。

【００６７】

これは、正極活物質として、コバルト酸リチウムに換えてリチウムーニッケル複合酸化物を使用した場合でも、正極活物質にマンガン酸リチウムを含むことにより、負極表面へのリチウム析出が抑制され、かつ、高い酸化状態にある正極の熱的安定性を保つことで電池の急激な温度上昇を防止している。さらに、セパレータＡのシャットダウン機能が作用している間セパレータＡの熱収縮が防止できたためであると考えられる。一方、セパレータＸを使用した電池x_N8は、セパレータＸのシャットダウン機能が作用している間セパレータＸの熱収縮が発生し、電池がショートしたものと考えられる。

【００６８】

また、上記実験は、本発明に関する例示であって制限的なものではない。たとえば、実験２～実験４では、正極活物質として、無置換のコバルト酸リチウムを用いたが、これに限定されるものではなく、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｂ、Ｎｉ等の異種元素を置換・添加したもの活物質に用いても構わない。また、実験５で用いたリチウムーニッケル複合酸化物としては、Ｎｉの一部をＣｏ，Ｍｎ，Ａｌ，Ｚｒ，Ｓｎ，Ｍｇ，Ｎｂ，Ｔｉ等で置換したニッケル酸リチウムや$LiNi_xMn_yCo_zO_2$（$x+y+z=1$，$x>0$，$y>0$）等の層状化合物でを用いても構わない。

【００６９】

また、実験２～実験５では、正極の作製時に、一旦、混合装置で混合することにより混合

正極活物質を作製してから、さらにＮＭＰ溶剤中で混合して正極合剤スラリーを得たが、本発明はこれに限らず、混合装置で混合することなく、直接、ＮＭＰ溶剤中で混合して正極合剤スラリーを得ても良い。

【００７０】

また、実験１～実験４では、負極活物質として一般的な材料である炭素材（黒鉛）を用いたが、本発明はこれに限らず、リチウムイオンを挿入および脱離することが可能であれば、他の材料を用いても良い。すなわち、グラファイト、コークス、酸化スズ、金属リチウム、珪素、および、それらの混合物を負極活物質として用いても同様の効果を得ることができる。

【００７１】

また、実験２～実験５では、アルミニウムラミネートによって形成された電池外装体を用いた扁平渦巻電極体を備える非水電解質電池に本発明を適用したが、本発明はこれに限らず、鉄やアルミニウムによって形成された電池外装体を用いた角型や円筒状渦巻電極体を使用した円筒型などの他の形状の非水電解質電池についても本発明は適用可能である。また、電池のサイズについても特に制限はない。

【００７２】

また、実験２～実験５では、電解液の溶質として$LiPF_6$を用いたが、本発明はこれに限らず、電解質の溶質として、例えば、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiPF_{6-x}(C_nF_{2n+1})_x$［ただし、$1<x<6$、$n=1$または２］、および、これらを含むグループから選択された２種類以上の化合物を混合して得た混合物を用いても同様の効果を得ることができる。なお、これらの溶質の添加量としては、特に限定されないが、電解液１リットル当たり０．２モル～１．５モルの添加量が望ましい。

【００７３】

また、実験２～実験５では、電解液の溶媒として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒を用いたが、本発明はこれに限らず、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ－ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、および、これらを含むグループから選択された２種類以上の化合物を混合した混合溶媒などを用いても同様の効果を得ることができる。なお、上記の化合物を２種類混合する場合の混合比率としては、特に限定されないが、電解液の正極および負極への浸透性や電池特性への影響を考慮すると、１０：９０～４０：６０の比率で混合することが望ましい。また、電池特性への影響を考慮すると、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを混合した混合溶媒を用いることが好ましい。

【００７４】

また、実験２～実験５では、液系の電池を例にとって説明したが、本発明はこれに限らず、ゲル系のポリマー電池についても適用可能である。ゲル系のポリマー電池に適用する場合は、ポリマー材料として、ポリエーテル系固体高分子、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、これらを含むグループから選択された２種類以上の化合物を共重合させた共重合体、および、架橋した高分子などを用いることができる。そして、これらのポリマー材料とリチウム塩と電解質とを組み合わせてゲル状に形成した固体電解質を用いて、ゲル系のポリマー電池を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の実験に用いた非水電解質電池の構成を示した斜視図。

【図２】７００ｍＡｈ級の電池における、正極活物質中のコバルト酸リチウムの重量％と過充電レベルとの相関を示す図。

【図３】電池ａ８の過充電特性を示す図。

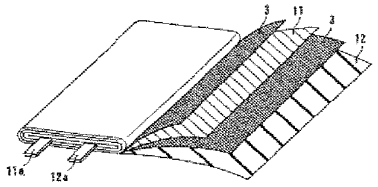
【図４】電池ｘ８の過充電特性を示す図。

【図５】１５００ｍＡｈ級の電池における、正極活物質中のコバルト酸リチウムの重量％と過充電レベルとの相関を示す図。

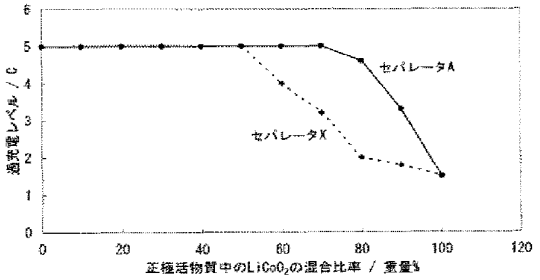
【符号の説明】

１１　正極
１１ａ　端子
１２　負極
１２ａ　端子
３　セパレータ

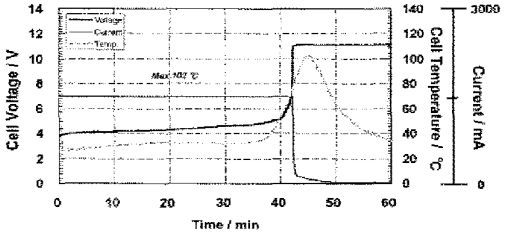
【図1】



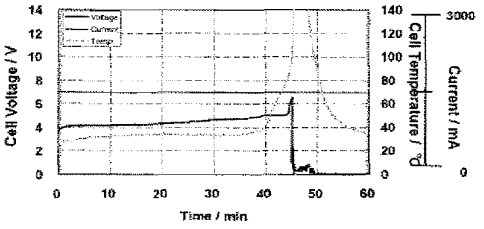
【図2】



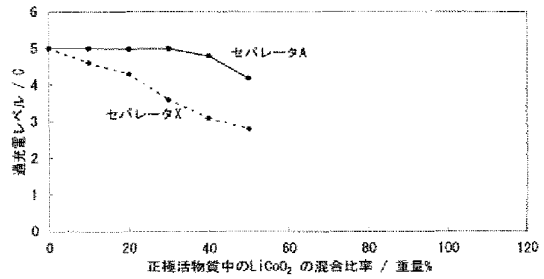
【図3】



【図4】



【図5】


セパレータA
セパレータX
過充電レベル / 0
0
1
2
3
4
5
6
0
20
40
60
80
100
120
正極活物質中の$LiCoO_2$ の混合比率 / 重量%

Ｆターム(参考)	5H029	AJ12	AK03	AL07	AL12	AM03	AM05	AM07	AM16	BJ04	CJ08
		DJ04	HJ00	HJ01	HJ14	HJ19					
	5H050	AA15	BA17	CA08	CA09	CB08	CB12	DA19	GA10	HA01	HA14
		HA19									

(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2006-351386
(P2006-351386A)
(43)公開日　平成18年12月28日(2006.12.28)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 10/40	(2006.01)	H01M	10/40	Z	5H021
H01M 2/16	(2006.01)	H01M	2/16	P	5H029
H01M 2/34	(2006.01)	H01M	2/34	A	5H043
H01M 4/02	(2006.01)	H01M	4/02	B	5H050
H01M 4/62	(2006.01)	H01M	4/62	Z	

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 16 頁）

(21)出願番号　特願2005-176786 (P2005-176786)
(22)出願日　平成17年6月16日 (2005.6.16)

（出願人による申告）平成１６年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、「燃料電池自動車等用リチウム電池技術開発　高性能リチウム電池要素技術開発　高安全ＰＴＣ機能電極・耐熱セパレータ技術開発」委託契約、産業活力再生特別措置法第３０条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　000006013
三菱電機株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目７番３号
(74)代理人　100057874
弁理士　曾我　道照
(74)代理人　100110423
弁理士　曾我　道治
(74)代理人　100084010
弁理士　古川　秀利
(74)代理人　100094695
弁理士　鈴木　憲七
(74)代理人　100111648
弁理士　梶並　順

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電池及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】電池の異常温度上昇時にセパレータがシャットダウン機能を有すると共に、セパレータを構成する樹脂の融点よりもさらに温度が上昇し、樹脂が融解、流動化しても、正極と負極との間の短絡を生じさせない電池及び電池の製造方法を提供する。
【解決手段】イオン伝導性を有するセパレータが、活物質層を有する一対の電極間に配設され、前記セパレータと前記電極との間の少なくとも一方に、イオン伝導性を有する多孔質絶縁層が配設された電池において、前記セパレータは、９０～１６０℃の融点を有する材料から構成された多孔質膜であり、且つ前記多孔質絶縁層は、１６０℃より高い耐熱性を有することを特徴とする。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項1】
イオン伝導性を有するセパレータが、活物質層を有する一対の電極間に配設され、前記セパレータと前記電極との間の少なくとも一方に、イオン伝導性を有する多孔質絶縁層が配設された電池において、
前記セパレータは、９０～１６０℃の融点を有する材料から構成された多孔質膜であり、且つ前記多孔質絶縁層は、１６０℃より高い耐熱性を有することを特徴とする電池。
【請求項2】
前記多孔質絶縁層が、絶縁性粒子及び結着剤を含むことを特徴とする請求項１に記載の電池。
【請求項3】
前記絶縁性粒子が、セラミックス粒子であることを特徴とする請求項２に記載の電池。
【請求項4】
前記セラミックス粒子が、アルミナ、シリカ、ジルコニア、セリア、イットリア及びこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項３に記載の電池。
【請求項5】
前記結着剤が、アクリル系ポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン及びその誘導体、ポリオレフィン及びその誘導体、並びにこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項２～４のいずれか一項に記載の電池。
【請求項6】
前記セパレータが、ポリオレフィン系多孔質膜であることを特徴とする請求項１～５のいずれか一項に記載の電池。
【請求項7】
前記活物質層の少なくとも一方が、９０℃～１６０℃において反応遮断機能又は電流遮断機能を有する電子導電性材料を含むことを特徴とする請求項１～６のいずれか一項に記載の電池。
【請求項8】
イオン伝導性を有するセパレータが、活物質層を有する一対の電極間に配設され、前記セパレータと前記電極との間の少なくとも一方に、イオン伝導性を有する多孔質絶縁層が配設された電池の製造方法において、
活物質、導電性粒子及びバインダーを含む活物質層ペーストを一方の集電体上に塗布して、一方の電極を製造する工程と、
活物質及びバインダーを含む活物質層ペーストを他方の集電体上に塗布して、他方の電極を製造する工程と、
絶縁性粒子及び結着剤を含む多孔質絶縁層ペーストを少なくとも一方の電極の活物質層面上に塗布して多孔質絶縁層を形成する工程と、
活物質層面を相対するように配設された一対の電極間に、セパレータとして９０～１６０℃の融点を有する材料から構成された多孔質膜を挟み込む工程と
を含むことを特徴とする電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【0001】
本発明は、電池及びその製造方法に関するものであり、特に、イオン伝導性を有するセパレータが、活物質層を有する一対の電極間に配設され、前記セパレータと前記電極との間の少なくとも一方に、イオン伝導性を有する多孔質絶縁層が配設された電池及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【0002】
近年、携帯型電子機器の発達に伴い、電源として使用されている電池の高容量化及び高出力高密度化が進んでいる。これらの要求を満たす電池として、リチウムイオン二次電池

が注目されている。リチウムイオン二次電池は、高電圧、高エネルギー密度を有している反面、内部短絡や外部短絡などによる異常発熱が生じることがあり、この問題に対する十分な対策が必要とされる。

現在、実用化されているリチウムイオン二次電池では、リチウム－コバルト複合酸化物などの活物質粉末、電子導電性粉末及びバインダー樹脂を混合してペースト状にし、それをアルミニウム集電体上に塗布したものを正極として用い、炭素系等の活物質粉末及びバインダー樹脂を混合してペースト状にし、それを銅集電体上に塗布したものを負極として用い、９０～１６０℃の融点を有するポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜をセパレータとして用いている。このような電池では、電池の異常発熱時に、オレフィン系樹脂が溶融して膜内の微多孔が閉塞され、セパレータのイオン伝導性が低下し、これにより電池反応を遮断するシャットダウン機能を有している。しかしながら、オレフィン系樹脂の融点よりもさらに温度が上昇すると、樹脂が溶融、流動化してしまい、セパレータ自体が収縮したり、セパレータに穴が生じたりすることにより、正極と負極との間の電子絶縁が不十分となり内部短絡に至るおそれがある。

【0003】

一方、ポリオレフィン系セパレータの代わりに、１０００℃以上の融点を有する無機酸化物などの絶縁性粒子と、２００℃程度の融点を有するバインダー樹脂との集合体からなる耐熱性に優れた多孔質セパレータを用いた電池がある。このような電池では、多孔質セパレータの融点が高いため、セパレータ自体が収縮したり、セパレータに穴が生じたりすることはないものの、セパレータ自体がシャットダウン機能を有しておらず、電池反応を遮断することができない。

そこで、耐熱性に優れた多孔質セパレータと、反応遮断機能又は電流遮断機能を有する材料を含む活物質層を有する電極とを用いた電池が提案されている（例えば、特許文献１参照）。このような電池では、電池の異常発熱時に、活物質の表面をコーティングすることによって活物質の反応を遮断したり、イオンの経路を閉塞することによって電解質イオンの移動を遮断したり、電極の抵抗が増大することによって電極中の電子の流れを遮断したりすることができる。

【0004】

【特許文献1】特開２００４－３２７１８３号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記の耐熱性に優れた多孔質セパレータと反応遮断機能又は電流遮断機能を有する材料を含む活物質層を有する電極とを具備する電池では、多孔質セパレータ自体がシャットダウン機能を有していないため、電池の異常発熱時に電池反応を十分に遮断することができないという問題がある。一方、シャットダウン機能を有するポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜をセパレータとして用いる場合において、ポリオレフィン系樹脂の融点よりもさらに温度が上昇した際に生じる樹脂の溶融、流動化による電池の短絡を防止する技術は未だ開発されていない。

【0006】

本発明は、上記のような問題を解決するためになされたものであり、電池の異常温度上昇時にセパレータがシャットダウン機能を有すると共に、セパレータを構成する樹脂の融点よりもさらに温度が上昇し、樹脂が融解、流動化しても、電池の短絡を生じない電池及び電池の製造方法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】

【0007】

本発明は、イオン伝導性を有するセパレータが、活物質層を有する一対の電極間に配設され、前記セパレータと前記電極との間の少なくとも一方に、イオン伝導性を有する多孔質絶縁層が配設された電池において、前記セパレータは、９０～１６０℃の融点を有する材料から構成された多孔質膜であり、且つ前記多孔質絶縁層は、１６０℃より高い耐熱性

を有することを特徴とする電池である。
　また、本発明は、イオン伝導性を有するセパレータが、活物質層を有する一対の電極間に配設され、前記セパレータと前記電極との間の少なくとも一方に、イオン伝導性を有する多孔質絶縁層が配設された電池の製造方法において、活物質、導電性粒子及びバインダーを含む活物質層ペーストを一方の集電体上に塗布して、一方の電極を製造する工程と、活物質及びバインダーを含む活物質層ペーストを他方の集電体上に塗布して、他方の電極を製造する工程と、絶縁性粒子及び結着剤を含む多孔質絶縁層ペーストを少なくとも一方の電極の活物質層面上に塗布して多孔質絶縁層を形成する工程と、活物質層面を相対するように配設された一対の電極間に、セパレータとして９０～１６０℃の融点を有する材料から構成された多孔質膜を挟み込む工程とを含むことを特徴とする電池の製造方法である。
【発明の効果】
【0008】
　本発明によれば、９０～１６０℃の融点を有する材料から構成された多孔質膜をセパレータとして用い、且つ前記セパレータと少なくとも一方の電極との間に、１６０℃より高い耐熱性を有する多孔質絶縁層を配設することにより、電池の異常温度上昇時にセパレータのシャットダウン機能によって電池反応を遮断することができると共に、セパレータを構成する樹脂の融点よりもさらに温度が上昇して樹脂が融解、流動化しても、電池の短絡が生ずることなく、電池の内燃暴走による温度上昇を防止することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【0009】
　図１は、本発明の形態による電池の断面図である。図１において、電池は、セパレータ３、正極活物質層５及び正極集電体６を有する正極４、負極活物質層８及び負極集電体９を有する負極７、並びにセパレータ３と正極４との間及びセパレータ３と負極７との間に配設される多孔質絶縁層１１を電池容器１０内部に備えている。なお、図１では、多孔質絶縁層１１は、セパレータ３と正極４との間及びセパレータ３と負極７との間の両方に配設されているが、いずれか一方に配設されていてもよい。そして、セパレータ３は、９０～１６０℃の融点を有する材料から構成された多孔質膜であり、多孔質絶縁層１１は、１６０℃より高い耐熱性を有している。また、セパレータ３及び多孔質絶縁層１１には、電解液が含浸されている。
　図２は、多孔質絶縁層１１の拡大断面図である。図２において、多孔質絶縁層１１は、絶縁性粒子１及び結着剤２を含んでいる。
【0010】
　〔多孔質絶縁層〕
　本実施の形態における多孔質絶縁層１１は、１６０℃より高い耐熱性及びイオン伝導性を有している。本実施の形態において、１６０℃より高い耐熱性を有するとは、１６０℃より高い温度においても、多孔質絶縁層１１が変形又は溶融せず、電極間の電子絶縁性を保持することができ、また一旦温度が１６０℃より高く上昇した後、温度が１００℃以下に低下した状態においてもイオン伝導性を示すこという。
　この耐熱性を維持する温度は、高ければ高いほど安全性の高い電池を提供し得るので好ましいが、正極活物質の自己分解反応が生じてもその発熱に耐え得るように３００℃まで、より実用的には２００℃まで耐熱性を維持し得ることが好ましい。具体的には３００℃まで、より実用的には２００℃までの温度域における多孔質絶縁層１１の熱変形率（特に熱収縮率）が、好ましくは５％以下、より好ましくは１％以下である必要がある。この熱変形率（特に熱収縮率）が１０％より大きいと、正極４と負極７との間の短絡が生じ易くなる。
【0011】
　本実施の形態において、多孔質絶縁層１１は絶縁性粒子１及び結着剤２を含んでいる。
　多孔質絶縁層１１に含まれる絶縁性粒子１としては、電子絶縁性を有し、電池内で安定に存在できるものであればよく、無機物の粒子であっても有機物の粒子であってもよい。

無機物としては、Al_2O_3（アルミナ）、SiO_2（シリカ）、ZrO_2（ジルコニア）、CeO_2（セリア）、Y_2O_3（イットリア）、TiO_2、La_2O_3、$LiAlO_2$、Li_2O、BeO、B_2O_3、Na_2O、MgO、P_2O_5、CaO、Cr_2O_3、Fe_2O_3及びZnOなどの無機酸化物、Si_3N_4、BN、AIN、TiN及びBa_3N_2などの無機窒化物、SiC、ZrC及びB_4Cなどの無機炭化物、$MgCO_3$及び$CaCO_3$などの無機炭酸塩、$CaSO_4$及び$BaSO_4$などの無機硫酸塩、ゼオライト、セピオライト及びパリゴルスカイトなどの多孔質複合セラミックスなどが挙げられる。

また、有機物としては、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、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などのポリエーテル樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸エステル、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂（アラミド）、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、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、エポキシ樹脂、アセタール樹脂、並びにABS樹脂が挙げられる。

これら無機物及び有機物は、単独又は二種以上を組み合わせて用いることができ、中でも、セラミックス（無機酸化物や多孔質複合セラミックス）やポリアミド樹脂は、２００℃より高い融点を有しており、電池の異常温度上昇時に融解、流動化せず、短絡を生じさせないのでより好ましい。特に、アルミナ、シリカ、ジルコニア、セリア、イットリア及びこれらの混合物から選択されるセラミックスは、多孔質絶縁層１１の充填密度を上げ、耐熱性をさらに向上させることができるので最も好ましい。

【0012】

また、絶縁性粒子１の平均粒子径は、０．５μm以下であることが好ましく、リチウム金属成長を抑制する観点から、０．１μm以下であることがより好ましく、さらに電流減衰機能を得る観点から、０.０３μm以下であることが最も好ましい。

さらに、絶縁性粒子１の形状についても、特に限定されることはなく、球形状、楕円状、繊維状、鱗片状等であってよい。特に、球形状のものを用いると、充填密度が上げられるので、多孔質絶縁層１１を薄くすることができ、また楕円状、繊維状、鱗片状のものを用いると、多孔質絶縁層１１の空隙体積を大きくすることができる。

【0013】

多孔質絶縁層１１に含まれる結着剤２としては、電池内において安定に存在できるものであればよく、例えば、アクリル系ポリマー、ポリアクリルニトリル、ポリイミド樹脂及びその前駆体（ポリアミック酸など）、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などのフッ素樹脂、ポリオレフィン及びその誘導体、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などのポリエーテル樹脂、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などのフッ素ゴム、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、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などのゴム類、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩などのセルロース誘導体、ホットメルト剤をキシレンなどの溶剤に溶解したものなどを挙げることができる。中でも、ポリエチレンオキシドなどのイオン伝導性を有するものは、多孔質絶縁層１１により優れたイオン伝導性をもたらすことができる。また、アクリル系ポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン及びその誘導体、ポリオレフィン及びその誘導体、並びにこれらの混合物から選択される結着剤２は、１６０℃より高い融点を有しており、多孔質絶縁層１１の耐熱性を向上させることができるのでより好ましい。

【0014】

多孔質絶縁層単位体積当たりの絶縁性粒子１及び結着剤２の体積比率は、０．２～０．８であることが好ましい。体積比率が０．２より小さいと、多孔質絶縁層１１中の空隙が多すぎるために、機械的強度が弱く、層としての役割を十分に果たせないことがある。また、体積比率が０．８より大きいと、多孔質絶縁層１１中の空隙が少なすぎるために、イオン導電性を十分に保持することができないことがある。より具体的には、１０重量%～９５重量%の絶縁性粒子１及び５重量%～９０重量%の結着剤２を多孔質絶縁層１１中に

含有させることにより、上記の好ましい体積比率とすることができる。
さらに、５０重量％～９０重量％の絶縁性粒子１及び１０重量％～５０重量％の結着剤２を含む（絶縁性粒子１と結着剤２の重量比が１：１～９：１である）多孔質絶縁層１１とすることにより、絶縁性粒子１が密に充填され、層の骨格を形成するようになるため、１６０℃以下の融点を有する結着剤２も用いても、熱収縮による形状変形が起こりにくくなる。また、このような１６０℃以下の融点を有する結着剤２を用いた多孔質絶縁層１１は、電池の異常発熱時に、結着剤２が膨張又は変形して貫通孔の縮小又は閉塞が生じることでイオンパスを減少させる電流減衰機能を有することができる。

【0015】

多孔質絶縁層１１の製造方法としては、特に限定されないが、均一に且つ安定に製造できる観点から湿式法が好ましい。具体的には、絶縁性粒子１及び結着剤２を溶媒に分散又は溶解させたペースト（溶液）を、少なくとも一方の電極の活物質層上に塗布して、乾燥させることにより多孔質絶縁層１１を形成する方法が挙げられる。このとき、急激に乾燥させると、絶縁性粒子１と結着剤２とが分離するため、乾燥温度は溶媒の沸点以下の温度でゆっくりと乾燥させることが好ましい。このような方法を用いることにより、多孔質絶縁層１１を効率よく作製することができる。

上記の方法で用いる溶媒としては、絶縁性粒子１及び結着剤２を均一且つ安定に分散又は溶解できるものであればよく、例えば、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）及びＮ，Ｎ－ジメチルホルムアルデヒド（ＤＭＦ）などを挙げることができる。また、水溶性の結着剤２を用いる場合には、水やアルコール類を用いることも可能である。更に、絶縁性粒子１及び結着剤２を分散又は溶解させたペースト（溶液）を安定化させるために、添加物を加えてもよい。この添加物は、加熱などにより除去できるものであってもよいし、高温下や高電圧下においても安定に存在し、電池反応を阻害しないものであれば、電池内に残存していてもよい。

絶縁性粒子１及び結着剤２を分散又は溶解させたペースト（溶液）の塗布方法としては、特に限定されないが、目的の厚み、塗布形態に合った方法が好ましく、例えば、スクリーン印刷法、バーコーター法、ロールコーター法、リバースコーター法、グラビア印刷法、ドクターブレード法、ダイコーター法等を用いることができる。

【0016】

本実施の形態における多孔質絶縁層１１は、単層であってもよいし、材質や構成材料比率などの異なる層を積層してもよい。また、多孔質絶縁層１１の厚さは、特に限定されないが、１μｍ～１００μｍが好ましく、５μｍ～３０μｍがより好ましい。この範囲内であれば、正負極間の短絡を防止しつつ、電池特性を向上させることができる。

なお、多孔質絶縁層１１中の空孔が球形に近似できる場合には、その空孔の平均直径（以下、空孔径という）を小さくすることで、過充電や急速充電を行ったときに生成する金属リチウムの成長を多孔質絶縁層１１の表面で抑制することができる。そのため、多孔質絶縁層１１中の平均空孔径は、０．１μｍ以下にすることが好ましく、０．０３μｍ以下にすることがより好ましい。

このようにして形成された多孔質絶縁層１１は、電極の活物質層上に塗布され、多孔質絶縁層１１自体が活物質層によって保持されているために、電池の異常温度上昇時でも流動化せず、正負極間の短絡を生じさせない。

【0017】

また、多孔質絶縁層１１の強度、正負極間の絶縁性及びイオン導電性を向上させるために、多孔質絶縁層１１と正負極の活物質層との間に基材を挟んでもよい。好ましい基材としては、電子絶縁性の多孔質織物、不織布、紙、多孔質膜及びメッシュ、又は正負極間の寸法を安定化することのできる粒状材料を挙げることができる。基材の材質としては、電子絶縁性で且つ１６０℃以上の融点をもつものであればよく、例えば、ポリスチレン、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（アラミド樹脂）、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、フェノール樹脂、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、アセタール樹脂及びＡＢＳ樹脂などの樹脂、並びにガラス繊維及びアルミナ繊維などの無機繊維を挙げることができる。また、ポリエチレンやポリプロピレンなどの１６０℃以下の融点の材料でも、収縮率が１０％未満のものであれば使用可能である。

【0018】

〔セパレータ〕

本実施の形態におけるセパレータ３は、イオン伝導性を有するものであり、９０～１６０℃の融点を有する材料から構成される多孔質膜である。このような多孔質膜としては、例えば、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂からなる多孔質膜が挙げられる。

本実施の形態におけるセパレータ３は、電池の異常発熱時に、樹脂が溶融して膜内の微多孔が閉塞され、セパレータ３のイオン伝導性が低下し、これにより電池反応を遮断することができる。

【0019】

〔電極〕

本実施の形態における電極は、活物質層及び集電体を有している。

本実施の形態において、活物質層は、活物質、導電性材料及びバインダーを含むことができる。

正極４に用いる活物質としては、例えば、コバルト、マンガン、ニッケルなどの遷移金属のリチウム複合酸化物及び各種の添加元素を含有するこれらのリチウム複合酸化物、銅、鉄、クロム、チタン、アルミニウムなどの金属のリチウム複合酸化物及び各種の添加元素を含有するこれらのリチウム複合酸化物、リチウムとバナジウム、リチウムとモリブデン、リチウムとカルコゲンなどの複合化合物及び各種の添加元素を有するこれらの複合化合物、ポリピロール、ポリアニリン、ポリジサルファイドなどの複合ポリマーを挙げることができ、これらを単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。活物質層に含まれる正極活物質の割合は、５０重量％～９８重量％が好ましく、７０重量％～９８重量％がより好ましい。また、正極活物質の平均粒子径は、０．０５～１００μｍが好ましく、０．１～３０μｍがより好ましい。これらの範囲内であれば、活物質の充填密度を高められ、且つ他の材料との接触が良好となるので、電池特性を向上させることができる。

【0020】

負極７に用いる活物質としては、例えば、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、ポリアセンなどの炭素質材料、Ｖ－Ｓｎ、Ｃｕ－Ｓｎ、Ｆｅ－Ｓｎ、Ｓｎ－S_2、ＳｎＯなどのスズ系の合金化合物やホウ素系の酸化物、$Li_{2.6}Co_{0.4}N$などの窒化物を挙げることができ、化学的特性に依らず用いることができる。これらの中でも、粒状のものが用いられる。活物質層に含まれる負極活物質の割合は、５０重量％～９８重量％が好ましく、７０重量％～９８重量％がより好ましい。また、負極活物質の平均粒子径は、０．０５～１００μｍが好ましく、０．１～５０μｍがより好ましい。これらの範囲内であれば、活物質の充填密度を高められ、且つ他の材料との接触が良好となるので、電池特性を向上させることができる。さらに、負極活物質として、金属リチウムを用いることもでき、これは粒状、箔状いずれの形状であってもよい。

【0021】

また、上記の正極活物質及び負極活物質の導電性を補うために、導電助剤を併用することができる。導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック及び人造黒鉛などの炭素質材料、金属材料、導電性を有する金属化合物、導電性を有する高分子を挙げることができる。

【0022】

電極に用いる導電性材料としては、９０℃～１６０℃において反応遮断機能を有するＰＴＣ（Positive Temperature Coefficient）電子導電性材料を含むことが好ましい。ここで、この反応遮断機能とは、電池中の電子伝導若しくはイオン伝導、又はその両方を遮断

することにより電極反応を遮断するものであり、具体的には、所定温度において、電子導電性材料の電子抵抗率が急激に増加し、電子伝導を遮断することや、活物質粒子と密接して配置された電子導電性材料粒子が、所定温度で軟化し、活物質表面を被覆することによりイオン及び電子伝導を遮断する機能を示している。

本実施の形態において、ＰＴＣ電子導電性材料とは、所定の温度域、特に９０℃～１６０℃付近の温度で、その抵抗値の変化率が増加し、それによりその抵抗が大きくなるＰＴＣ（以下、ＰＴＣ特性と略す）を有する材料を意味する。このＰＴＣ電子導電性材料を活物質層に含有させることで、電極の温度が９０℃～１６０℃に上昇した時、短絡電流を減少させることができる。このＰＴＣ特性を示す温度が９０℃以下であることは安全性の確保という観点からは好ましいが、電池が通常使用される温度範囲において電極の抵抗値が上昇することになるので電池性能の低下が起こる。また、ＰＴＣ特性を示す温度が１６０℃を超える場合には、電池の内部温度がこの温度まで上昇することになり、安全面の観点から好ましくない。従って、ＰＴＣ特性を示す温度が９０℃～１６０℃の範囲となるように、ＰＴＣ電子導電性材料を設計することが望ましい。

【0023】

本実施の形態におけるＰＴＣ電子導電性材料は、導電性充填材及び結晶性樹脂を含む。

導電性充填材としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー及び金属炭化物などのカーボン材料、並びに金属窒化物、金属ケイ素化物及び金属ホウ化物などの導電性非酸化物が挙げられる。ＰＴＣ電子導電性材料に含まれる導電性充填材の割合は、３０重量％～８０重量％が好ましく、この範囲内であれば、電極の導電性をより向上させることができる。

結晶性樹脂としては、例えば、高密度ポリエチレン（融点：１３０℃～１４０℃）、低密度ポリエチレン（融点：１１０℃～１１２℃）、ポリウレタンエラストマー（融点：１４０℃～１６０℃）、ポリ塩化ビニル（融点：約１４５℃）などの重合体を挙げることができる。ＰＴＣ電子導電性材料に含まれる結晶性樹脂の割合は、２０重量％～７０重量％が好ましく、この範囲内であれば、電極の導電性を維持しつつ、良好なＰＴＣ特性を発現させることができる。

【0024】

ＰＴＣ電子導電性材料の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、導電性充填材と結晶性樹脂とを混練してペレットにした後、そのペレットをジェットミル装置やボールミル装置などにより粉砕する方法が挙げられる。

ＰＴＣ電子導電性材料の形状は、粒子状が好ましいが、繊維状、鱗片状であってもよい。ＰＴＣ電子導電性材料が粒子状の場合、その平均粒径は、０．０５μｍ～２０μｍが好ましく、０．１μｍ～１０μｍがより好ましい。この範囲内であれば、ＰＴＣ電子導電性材料同士がネットワークを形成し易くなるので、正常時における電極の抵抗をより小さくすることができる。

活物質層に含まれるＰＴＣ電子導電性材料の割合は、活物質層の全固形分１００重量部に対して、０．５重量部～１５重量部が好ましく、０．７重量部～１２重量部がより好ましい。この範囲内であれば、正常時における電極の抵抗を小さくし、且つ電池の放電容量を高くすることができる。

【0025】

電極に用いるバインダーは、活物質、導電性材料、導電助剤などの活物質層を構成する材料を接着し、且つ活物質層と集電体とを接着接合させることができるものであればよく、例えば、フッ化ビニリデン、四フッ化エチレン、アクリロニトリル、エチレンオキシドなどの単独重合体又は共重合体、スチレン－ブタジエンゴムなどを挙げることができる。特に、９０℃～１６０℃の融点を有するバインダーを用いることにより、この温度域においてバインダーが溶融し、活物質層を構成する材料間の接着性が低下するので、電極の抵抗が大きくなり、短絡電流を減少させることができる。

活物質層に含まれるバインダーの割合は、１重量％～２０重量％が好ましく、１重量％～１０重量％がより好ましい。この範囲内であれば、活物質層を構成する材料を効率よく

接着することができる。

【0026】

本実施の形態において、集電体は、電池内で安定な金属であればよいが、正極４にはアルミニウム、負極７には銅を用いることが好ましい。集電体の形状は、箔、網状、エクスパンドメタルなど、何れの形状のものでも用いることができる。集電体の厚みは、５μｍ～１００μｍが好ましく、５μｍ～２０μｍがより好ましい。この範囲内であれば、十分な機械的強度を維持しつつ、電池の薄型化が可能である。

【0027】

電極の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、活物質、導電性材料及びバインダーを分散媒に分散させた活物質層ペーストを、集電体上に塗布して乾燥させた後、所定の温度及び所定の面圧でプレスすることにより活物質層を形成する方法や、活物質層ペーストを集電体上に塗布して乾燥させ、所定の面圧でプレスした後に、このペーストを所定の温度で加熱する方法などが挙げられる。

上記の方法で用いる分散媒としては、活物質、導電性材料及びバインダーを均一且つ安定に分散できるものであればよく、例えば、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）などを挙げることができる。

活物質、導電性材料及びバインダーを分散させた活物質層ペーストの塗布方法としては、特に限定されないが、目的の厚み、塗布形態に合った方法が好ましく、例えば、スクリーン印刷法、バーコーター法、ロールコーター法、リバースコーター法、グラビア印刷法、ドクターブレード法、ダイコーター法等を用いることができる。

【0028】

〔電解液〕

本実施の形態において、電解液は、特に限定されないが、例えば、$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$などの電解質を有機溶媒に溶解したものを挙げることができる。有機溶媒としては、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチルメチルカーボネート（ＭＥＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）等のエステル系溶媒、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、テトラヒドロピラン（ＴＨＰ）、１，３－ジオキサン（ＤＯＸ）、リン酸エチルジメチル（ＥＤＭＰ）、リン酸トリメチル（ＴＭＰ）、リン酸プロピルジメチル（ＰＤＭＰ）などの溶媒を挙げることができ、これらは単独又は二種以上を組み合わせて用いることができる。さらに、電解液には、他の添加物が含まれていても良い。電解液の組合せの例として、$LiPF_6$／ＥＣ＋ＤＥＣ，$LiBF_4$／ＥＣ＋ＤＥＣ，$LiN(CF_3SO_2)_2$／ＥＣ＋ＤＥＣ、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$／ＥＣ＋ＤＥＣ，$LiPF_6$／ＥＣ＋ＰＣ，$LiPF_6$／ＥＣ＋ＧＢＬ，$LiBF_4$／ＥＣ＋ＰＣ，$LiBF_4$／ＥＣ＋ＧＢＬ，$LiBF_4$／ＥＤＭＰ，$LiBF_4$／ＥＣ＋ＥＤＭＰ，$LiN(CF_3SO_2)_2$／ＥＣ＋ＧＢＬ、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$／ＥＣ＋ＧＢＬ，$LiN(CF_3SO_2)_2$／ＥＣ＋ＥＤＭＰ、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$／ＥＣ＋ＥＤＭＰ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、１００℃以上の高温においても、イオン伝導性を有するために、有機溶媒はＥＣ、ＰＣ，ＧＢＬなどの高沸点溶媒を含むことが望ましい。

【0029】

また、電解液は、ゲル状にして用いることもできる。ゲル化する方法や材料は、特に限定されないが、電解液を２０重量％～９８重量％含有し、残部がポリマー成分であるゲルが好ましい。電解液の含有量が２０重量％未満であると、ゲルのイオン伝導性が低くなり、セパレータ３及び多孔質絶縁層１１に十分なイオン伝導性を付与できず、また電解液含有量が９８重量％を超えると、ゲルの粘度が低下し、セパレータ３及び多孔質絶縁層１１の電解質保持能力が低下することがある。ポリマー成分としては、特に限定されないが、メタクリル酸、アクリル酸系のモノマーや、アルキレンオキサイド、アクリロニトリル、

エチレン、スチレン、ビニルアルコール、ビニルピロリドン等のモノマーを主鎖とする重合体、フッ化ビニリデンの単独重合体又は共重合体などを用いることができる。

また、電解液の代わりに、液を含まない固体電解質を用いることも可能である。固体電解質としては、特に限定されないが、電池の作動温度においてイオン伝導性を有する材料であればよい。高分子固体電解質としては、例えば、Ｌｉ塩を含むポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）系、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）系、ポリエーテル系、ポリフッ化ビニリデン系及びポリメチルメタクリレート系の混合体、複合体及び共重合体が挙げられる。このような液を含まない固体電解質を用いると、電池の温度が上昇した時においても電池内部の圧力が上昇しない等の利点がある。

【0030】

〔電池容器〕

本実施の形態において、電池容器１０は特に限定されないが、ステンレス、アルミニウムなどの金属からなる円筒型又は角型の容器や、金属と樹脂により構成されるラミネートフィルムからなる袋状又は箱型の容器であってよい。このラミネートフィルムによる容器は、熱融着（ヒートシール）によってシールすることができ、電池内部からの電解液の漏出や電池外部からの水分の侵入を防げるものであればよい。シール部に熱融着性を有する樹脂フィルムを用いることもできるが、金属を蒸着したり、金属めっきでコートしたり、アルミ等の金属箔をラミネートしたものが好ましい。金属箔を用いる場合、十分な厚さがあれば単独で用いることもできるが、一般には軽量化のために、数ミクロンから数十ミクロンの厚さの金属箔に樹脂がラミネートされたものが用いられる。そして、その内面には熱融着性を付与するためのポリエチレンやポリプロピレンのフィルム、外面には強度向上のためのポリエチレンテレフタレートや延伸ナイロンフィルムを積層させることが好ましい。

袋状容器の形成方法は、各種のものが適用可能であり、例えば、角形に裁断したフィルムを二つ折りにして３方をヒートシールする方法、円筒型に形成したフィルムの両開口部をヒートシールする方法等を挙げることができる。容器材料は裁断したままのものを用いる場合もあるが、電極体に対応した凹部をプレス加工してから用いることもできる。ヒートシールした後に余分な容器材料を切断したり、曲げ加工を施したりしてもよい。

【0031】

〔電池〕

本実施の形態による電池は、セパレータ３が一対の電極間に配設され、セパレータ３と電極との間の少なくとも一方に多孔質絶縁層１１が配設されていればよく、平板状の電極を複数枚重ね合わせた積層型構造、帯状の電極を巻回した巻き型構造、帯状の電極を折り畳みながら重ねた折り畳み型構造、又はこれらを組み合わせた複合構造にしてもよい。また、負極７に対する正極４の面積を少し小さく（約１％～約１０％）することによって、正負極間のイオン伝導性を向上させることもできる。

また、電池の集電体部分に接続される集電端子は、電池内で安定に存在する導電性の材質であれば特に限定されないが、正極４ではアルミニウム、負極７ではニッケル及び銅などの金属やニッケルメッキ銅のようなメッキ金属で形成されたものを集電体に接合したものでも、活物質が塗布されていない集電体部分を取り出したものでもよい。

以下、実施例により本発明の詳細を説明するが、これらによって本発明が限定されるものではない。

【実施例】

【0032】

［実施例１］

（正極の調製）

正極活物質としてコバルト酸リチウム（以下、$LiCoO_2$と略す）９１重量部、導電助剤としてアセチレンブラック５重量部、及びバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（以下、ＰＶｄＦと略す：呉羽化学製）４重量部をＮＭＰに分散させて正極活物質層ペーストを得た。この正極活物質層ペーストを、正極集電体となる厚さ２０μｍのアルミ箔の一

方の面上にロールコーターで塗布した後、１００℃で乾燥し、厚さ約１００μｍのシートを得た。さらに、アルミ箔の他方の面上にも同様にして正極活物質層ペーストを塗布し、１００℃で乾燥した。このシートを、温度２０℃、線圧２．０ｔｏｎ／ｃｍ^{2}の条件でロールプレス機によりプレスし、厚さ約７０μｍの正極を得た。これを２４８ｍｍ×４６ｍｍの大きさに切断し、長尺方向の端部１０ｍｍの活物質層を両面剥して、箔部を露出させて集電部とした。

【0033】

（負極の調製）

メソフェーズカーボンマイクロビーズ（以下、ＭＣＭＢと略す）９３重量部及びＰＶｄＦ７重量部をＮＭＰに分散させて、負極活物質層ペーストを得た。この負極活物質層ペーストを、負極集電体となる厚さ１４μｍの銅箔の一方の面上に、ロールコーターで塗布した後、１００℃で乾燥し、厚さ約１００μｍのシートを得た。さらに、銅箔の他方の面上にも同様にして負極活物質層ペーストを塗布し、１００℃で乾燥した。このシートを、温度２０℃、線圧２．０ｔｏｎ／ｃｍ^{2}の条件でロールプレス機によりプレスし、厚さ約７０μｍの負極を得た。これを２６２ｍｍ×５０ｍｍの大きさに切断し、長尺方向の端部１０ｍｍの活物質層を両面剥して、箔部を露出させて集電部とした。

【0034】

（多孔質絶縁層の調製）

ＰＶｄＦ４０重量部及び約０．０１μｍの平均粒子径を有するアルミナ粉末（デグサ製）６０重量部をＮＭＰに溶解分散させ、多孔質絶縁層ペーストを得た。この多孔質絶縁層ペーストをドクターブレード法により正極活物質層上に塗布し、６０℃で乾燥して厚さ８μｍの多孔質絶縁層を正極活物質層上に形成した。また、負極活物質層上にも同様にこの多孔質絶縁層ペーストを塗布して、８μｍの多孔質絶縁層を負極活物質層上に形成した。

（セパレータの調製）

ポリオレフィン系多孔質シート（旭化成 ハイポア９６２０）を２７０ｍｍ×５６ｍｍの大きさに切断したものをセパレータとして用いた。

【0035】

（電池の調製）

各部材を十分に真空乾燥させた後、多孔質絶縁層が対向するように、多孔質絶縁層が形成された正極及び負極を向かい合わせ、その間にセパレータを挟み込み、重ね合わせた後に端部より巻き回してテープで固定することにより電極体を得た。この電極体の正極集電部に、融着材を付着させた厚さ０．１ｍｍのアルミ板をスポット溶接により接合させた。同様に、負極集電部に、融着材を付着させた厚さ０．１ｍｍのニッケル板をスポット溶接により接合させた。これをアルミラミネートシートで封筒状に作製した外装袋に入れ、エチレンカーボネート（ＥＣ）及びプロピレンカーボネート（ＰＣ）の混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）を１ｍｏｌ／ｄｍ^{3}の濃度で溶解した電解液を注入し、真空含浸させた後に熱融着により減圧封口して実施例１の電池を得た。

【0036】

［実施例２］

上記実施例１の多孔質絶縁層の調製において、約０．０１μｍの平均粒子径を有するアルミナ粉末の代わりに約０．０１μｍの平均粒子径を有するシリカ粉末を用いた。それ以外は実施例１と同様にして実施例２の電池を作製した。

［実施例３］

上記実施例１の多孔質絶縁層の調製において、ＰＶｄＦ２５重量部及び約０．５μｍの平均粒子径を有する炭化ケイ素粉末７５重量部をＮＭＰに溶解分散させたものを多孔質絶縁層ペーストとして用いた。それ以外は実施例１と同様にして実施例３の電池を作製した。

［実施例４］

上記実施例１の多孔質絶縁層の調製において、ポリアクリロニトリル３０重量部及び約０．０１μｍの平均粒子径を有するアルミナ粉末７０重量部を純水に溶解分散させたもの

を多孔質絶縁層ペーストとして用いた。それ以外は実施例１と同様にして実施例４の電池を作製した。

［実施例５］

記実施例１の正極の調製において、ＰＴＣ電子導電性材料７重量部、正極活物質としてコバルト酸リチウム８８重量部、導電助剤としてアセチレンブラック１重量部及びバインダーとして、ＰＶｄＦ４重量部を分散媒であるＮ－メチルピロリドン（以下、ＮＭＰと略す）に分散させたものを正極活物質層ペーストとして用いた。ここで、ＰＴＣ電子導電性材料としては、室温における体積固有抵抗が０．２Ω・ｃｍ、１３５℃における体積固有抵抗が２０Ω・ｃｍの特性を有するＰＴＣ電子導電性材料（カーボンブラックを６０重量部、ポリエチレンを４０重量部の割合で混練したもの）のペレットをジェットミル装置で粉砕することにより得られた１μｍの平均粒子径を有するＰＴＣ電子導電性材料の微粒子を用いた。それ以外は実施例１と同様にして実施例５の電池を作製した。

【0037】

［比較例１］

上記実施例１の電池の調製において、各部材を十分に真空乾燥させた後、多孔質絶縁層が対向するように、正極と負極とを向かい合わせた後、その間にポリオレフィン製のセパレータフィルムを挟まずに、正極及び負極を重ね合わせたものを端部より巻き回してテープで固定することにより得られた電極体を用いた。それ以外は実施例１と同様にして比較例１の電池を作製した。

［比較例２］

上記実施例１の多孔質絶縁層の調製において、正極活物質上及び負極活物質層上に多孔質絶縁層を形成させず、また上記実施例１の電池の調製において、活物質層が対向するように、正極と負極とを向かい合わせ、その間にセパレータを挟み込み、重ね合わせた後に端部より巻き回してテープで固定することにより得られた電極体を用いた。それ以外は実施例１と同様にして比較例２の電池を作製した。

［比較例３］

上記実施例１の多孔質絶縁層の調製において、ＰＶｄＦ１００重量部をＮＭＰに溶解分散させたものを多孔質絶縁層ペーストとして用いた。それ以外は実施例１と同様にして比較例３の電池を作製した。

［比較例４］

上記実施例１の多孔質絶縁層の調製において、ＰＶｄＦ４０重量部、並びに約１μｍの平均粒子径及び１３０℃の融点を有するポリエチレン粉末６０重量部をＮＭＰに溶解分散させたものを多孔質絶縁層ペーストとして用いた。それ以外は実施例１と同様にして比較例４の電池を作製した。

【0038】

以下に示す方法を用いて、上記実施例及び比較例における電池の評価を行った。なお、電池の設計放電容量を５６０ｍＡである。

（容量試験）

上記５６０ｍＡで４．２Ｖになるまで室温で定電流／定電圧（ＣＣ／ＣＶ）充電した後、５６０ｍＡの電流で放電した時の放電容量を測定した。

（オーブン試験）

未充電の電池を常温のオーブン中に移した後、５℃／分で１６０℃まで昇温し、その温度で６０分間保持した。この後に電池を取り出して短絡の有無を確認した。

（過充電試験）

上記５６０ｍＡで４．２Ｖになるまで室温でＣＣ／ＣＶ充電した後、１１２０ｍＡ－１２ＶのＣＣ／ＣＶ充電を行った時の電池の短絡の有無、及び電池表面の温度変化を測定した。

これらの試験結果を表１、表２及び図３に示す。

表１は、実施例１～５及び比較例１～４の各電池について、容量試験時の放電容量及びオーブン試験時の電池の短絡の有無を示す。

【0039】
【表1】

	容量試験 放電容量(mA)	オーブン試験 短絡の有無
実施例1	570	無
実施例2	568	無
実施例3	570	無
実施例4	569	無
実施例5	568	無
比較例1	565	無
比較例2	573	有
比較例3	521	有
比較例4	565	有

【0040】
表１に示されるように、実施例１～５及び比較例１の電池では、正極及び負極活物質層上に多孔質絶縁層を有しているため、電池の短絡が生じなかった。一方、比較例２～４の電池では、正極及び負極活物質層上に多孔質絶縁層がないため、電池の短絡が生じた。さらに、実施例１と比較例２との対比において、多孔質絶縁層を有する実施例１の電池は、多孔質絶縁層がない比較例２の電池と同程度の放電容量を有していた。
表２は、実施例１、５及び比較例１～４の電池について、１１２０ｍＡで１２Ｖまで過充電試験を行った時の、電池の短絡の有無及び電池表面の最高到達温度を示す。また、過充電試験時の温度プロファイルを図３に示す。
【0041】
【表2】

	短絡の有無	電池の最高到達温度
実施例1	無	168℃
実施例5	無	118℃
比較例1	無	300℃以上
比較例2	有	300℃以上
比較例3	有	300℃以上
比較例4	有	198℃

【0042】
表２に示されるように、実施例１及び５の電池では、過充電時であっても電池の短絡が生じなかった。また、実施例１及び５の電池では、電池温度の上昇時に、セパレータのシャットダウン機能によって電池反応を遮断することができるため、電池表面の最高到達温度が低かった。さらに、実施例５の電池は、電池温度の上昇時に、正極活物質層中のＰＴＣ電子導電性材料の抵抗が増加し、規定の電圧（１２Ｖ）に早期に到達して充電電流を減少させることができるため、電池表面の最高到達温度がより低かった。一方、比較例１の電池は短絡がなかったものの、電池が急激に発火し、図３に示されるように、電池表面の

最高到達温度が３００℃以上に到達した。また、比較例２～４の電池は、図３に示されるように、電池が短絡して電池温度が急激に上昇した。

以上の結果から、実施例１～５の電池は、電池の異常温度上昇時にセパレータのシャットダウン機能によって電池反応を遮断することができると共に、セパレータを構成する樹脂の融点よりもさらに温度が上昇して樹脂が融解、流動化しても、正極と負極との間の短絡を生じさせず、電池の内燃暴走による温度上昇を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】本発明の実施の形態における電池の断面図である。

【図2】本発明の実施の形態における多孔質絶縁層の拡大断面図である。

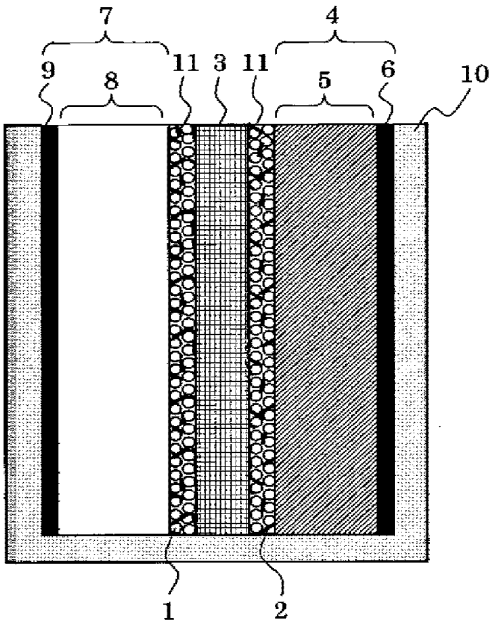
【図3】実施例１、５及び比較例１～４の電池における過充電試験時の温度プロファイルである。

【符号の説明】

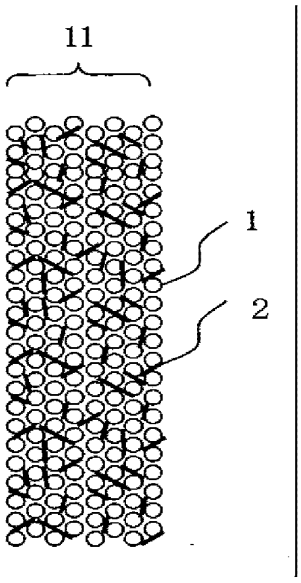
【0044】

１　絶縁性粒子、２　結着剤、３　セパレータ、４　正極、５　正極活物質層、６　正極集電体、７　負極、８　負極活物質層、９　負極集電体、１０　電池容器、１１　多孔質絶縁層。

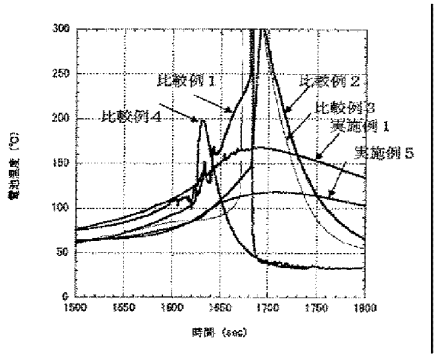
【図1】



【図2】



【図3】


比較例１
比較例２
比較例３
比較例４
実施例１
実施例５
300
250
200
150
100
50
0
1500
1550
1600
1650
1700
1750
1800
時間（sec）

(72)発明者　吉瀬　万希子
東京都千代田区丸の内二丁目２番３号　三菱電機株式会社内
(72)発明者　濱野　浩司
東京都千代田区丸の内二丁目２番３号　三菱電機株式会社内
(72)発明者　竹村　大吾
東京都千代田区丸の内二丁目２番３号　三菱電機株式会社内
(72)発明者　相原　茂
東京都千代田区丸の内二丁目２番３号　三菱電機株式会社内
(72)発明者　西村　隆
東京都千代田区丸の内二丁目２番３号　三菱電機株式会社内

Ｆターム(参考) 5H021 AA06 CC02 EE04 HH06
5H029 AJ12 AK03 AK05 AK16 AL02 AL06 AL07 AL08 AM03 AM05
AM07 AM16 BJ12 BJ27 CJ22 DJ04 DJ08 DJ13 EJ03 EJ08
EJ12 HJ14
5H043 AA04 AA19 BA18 BA19 BA20 GA07 KA44 LA43
5H050 AA15 BA17 BA18 CA07 CA08 CA11 CB08 CB09 DA09 DA19
EA12 EA14 EA23 EA24 GA10 GA22 HA14

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年6 月14 日 (14.06.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/066768 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/324581

(22) 国際出願日: 2006 年12 月8 日 (08.12.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
PCT/JP2005/022540
2005 年12 月8 日 (08.12.2005) JP
特願 2006-281076
2006 年10 月16 日 (16.10.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片山秀昭 (KATAYAMA, Hideaki). 阿部敏浩 (ABE, Toshihiro). 松本修明 (MATSUMOTO, Nobuaki). 佐藤吉宣 (SATO, Yoshinori).

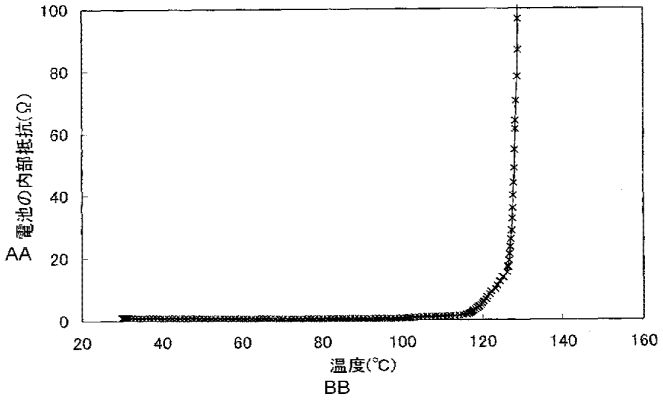
(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋１丁目８番３０号ＯＡＰタワー２６階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

[続葉有]

(54) **Title:** SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 電気化学素子用セパレータとその製造方法、並びに電気化学素子とその製造方法



AA INTERNAL RESISTANCE OF BATTERY (Ω)
BB TEMPERATURE (°C)

(57) **Abstract:** Disclosed is a separator for electrochemical devices which is composed of a porous membrane including a first separator layer and a second separator layer. The first separator layer mainly contains at least one resin selected from a resin A having a melting point of 80-130°C and a resin B which swells by absorbing a nonaqueous electrolyte solution when heated and the swelling degree of which increases as the temperature rises. The second separator layer mainly contains a filler having an upper temperature limit of not less than 150°C. At least one of the first separator layer and the second separator layer contains plate-like particles. By using such a separator for electrochemical devices, there can be obtained an electrochemical device having excellent safety at high temperatures.

(57) 要約: 第１セパレータ層と、第２セパレータ層とを含む多孔質膜からなり、前記第１セパレータ層は、融点が８０～１３０℃である樹脂Ａ、および、加熱により非水電解液を吸収して膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂Ｂより選ばれる少なくとも１種の樹脂を主体として含み、前記第２セパレータ層は、耐熱温度が１５０℃以上のフィラーを主体として含み、前記第１セパレータ層および前記第

[続葉有]

WO 2007/066768 A1

OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

２セパレータ層の少なくとも一方は、板状粒子を含む電気化学素子用セパレータを用いることにより、高温での安全性に優れた電気化学素子を提供できる。

明 細 書

電気化学素子用セパレータとその製造方法、並びに電気化学素子とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、安価で高温時の寸法安定性に優れた電気化学素子用セパレータ、およびこれを用いてなり、高温環境下においても安全な電気化学素子に関するものである。

背景技術

[0002] リチウム二次電池やスーパーキャパシタに代表される非水電解液を用いた電気化学素子は、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気化学素子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] 現行のリチウム二次電池では、正極と負極との間に介在させるセパレータとして、例えば厚みが20～30μm程度のポリオレフィン系の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(異常発熱)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言い難い。

[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、内部短絡による異常発熱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有させた構成のセパレータに関する技術が示されている。このような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、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、無機酸化物粒子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、正極の無機酸化物粒子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や特許文献10には、上記の短絡を防止する目的で、不織布に無

機フィラーを含有させてセパレータを構成する方法が提案されている。しかし、このような構成のセパレータでは、シャットダウン機能が付与されていないため、安全性の確保という点に問題がある。また、特許文献9や特許文献10に示されている例では無機フィラーとして単なる粒状の微粒子を用いているが、本発明者らの検討によれば、粒状の無機微粒子からなる多孔質膜は、リチウムデンドライトが発生した場合にこのデンドライトが多孔質膜を容易に突き抜ける可能性が高く、デンドライトに起因する内部短絡に対する信頼性を充分に確保することができない。

[0010] 更に、特許文献9に示されている例では無機フィラーを結着するためのバインダーを用いておらず、他方、特許文献10に示されている例では無機バインダーを用いている。このような構成のセパレータでは、折り曲げずに用いる場合には問題はないが、リチウム電池で一般的に用いているような、正極と負極とセパレータとを渦巻状に巻回して作製する巻回体とすると、無機フィラーからなるセパレータに割れが生じ易く、この割れが短絡などを引き起こす可能性がある。特に、屈曲部の径の小さい巻回体を用いる角形電池においては、セパレータの割れによる短絡などの問題が顕著である。

[0011] この他、特許文献11には、不織布と無機フィラーからなる多孔質膜にポリオレフィン粒子からなるシャットダウン層を設け、シャットダウン機能を確保した構成のセパレータが示されている。この構成によれば、セパレータの耐熱性を確保しつつ、シャットダウン機能を付与することができるが、基本となる不織布と無機フィラーからなる多孔質膜が、特許文献10に示されている構成と同様であるために、上記の問題点、すなわち、デンドライトに起因する内部短絡に対する耐性や屈曲に対する信頼性を確保するのが困難である。

[0012] 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2003－22843号公報

特許文献10:特表2005－502177号公報

特許文献11:特表2005－536858号公報

[0013] 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、異常発熱した際の安全性と、各種原因による内部短絡に対する信頼性に優れた電気化学素子を構成し得るセパレータとその製造方法、並びにそのセパレータを備えた電気化学素子とその製造方法を提供することにある。

発明の開示

[0014] 本発明の電気化学素子用セパレータは、第1セパレータ層と、第2セパレータ層とを含む多孔質の電気化学素子用セパレータであって、前記第1セパレータ層は、融点が80～130℃である樹脂A、および、加熱により非水電解液を吸収して膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を主体として含み、前記第2セパレータ層は、耐熱温度が150℃以上のフィラーを主体として含み、前記第1セパレータ層および前記第2セパレータ層の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする。

[0015] また、本発明の電気化学素子は、正極、負極、非水電解液および多孔質のセパレータを含む電気化学素子であって、前記セパレータは、第1セパレータ層と、第2セパレータ層とを含み、前記第1セパレータ層は、融点が80～130℃である樹脂A、および、加熱により前記非水電解液を吸収して膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を主体として含み、前記第2セパレータ層は、耐熱温度が150℃以上のフィラーを主体として含み、前記第1セパレータ層および前記第2セパレータ層の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする。

[0016] また、本発明の電気化学素子用セパレータの第1の製造方法は、融点が80～130℃である樹脂A、および、加熱により非水電解液を吸収して膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を含むスラリー状の第1セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、耐熱温度が150℃以上のフィラーを

含むスラリー状の第2セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、前記第1セパレータ層形成用組成物を多孔質基体に塗布して、前記樹脂Aおよび前記樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を主体として含む第1セパレータ層を形成する工程と、前記第2セパレータ層形成用組成物を前記多孔質基体に塗布して、前記フィラーを主体として含む第2セパレータ層を形成する工程とを含み、前記第1セパレータ層形成用組成物および前記第2セパレータ層形成用組成物の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする。

[0017] また、本発明の電気化学素子用セパレータの第2の製造方法は、融点が80～130℃である樹脂A、および、加熱により非水電解液を吸収して膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を含むスラリー状の第1セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、耐熱温度が150℃以上のフィラーを含むスラリー状の第2セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、前記第1セパレータ層形成用組成物を第1の多孔質基体に塗布して、前記樹脂Aおよび前記樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を主体として含む第1セパレータ層を形成する工程と、前記第2セパレータ層形成用組成物を第2の多孔質基体に塗布して、前記フィラーを主体として含む第2セパレータ層を形成する工程とを含み、前記第1セパレータ層形成用組成物および前記第2セパレータ層形成用組成物の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする。

[0018] また、本発明の電気化学素子の製造方法は、融点が80～130℃である樹脂A、および、加熱により非水電解液を吸収して膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を含むスラリー状の第1セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、耐熱温度が150℃以上のフィラーを含むスラリー状の第2セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、活物質含有層形成用組成物を準備する工程と、前記活物質含有層形成用組成物を集電体に塗布し、塗布した組成物が乾燥する前に前記第1セパレータ層形成用組成物または前記第2セパレータ層形成用組成物を塗布して、前記樹脂Aおよび前記樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を主体として含む第1セパレータ層または前記フィラーを主体として含む第2セパレータ層を形成する工程とを含み、前記第1セパレータ層形成用組成物および

前記第2セパレータ層形成用組成物の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする。

[0019] 本発明によれば、各種原因による内部短絡に対する信頼性に優れ、また、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も優れた電気化学素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、実施例3のリチウム二次電池における内部抵抗の温度変化を示す図である。

[図2]図2は、比較例3のリチウム二次電池における内部抵抗の温度変化を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 本発明の電気化学素子用セパレータ(以下、単に「セパレータ」という。)は、多孔質の第1セパレータ層と、多孔質の第2セパレータ層とを備えた多孔質膜である。上記第1セパレータ層は、融点が80～130℃である樹脂A、および、加熱により非水電解液(以下、単に「電解液」という場合がある。)を吸収して膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂(以下、単に「樹脂Aおよび／または樹脂B」という場合がある。)を主体として含んでいる。また、上記第2セパレータ層は、耐熱温度が150℃以上のフィラーを主体として含んでいる。更に、上記第1セパレータ層および上記第2セパレータ層の少なくとも一方は、板状粒子を含んでいる。

[0022] 本発明のセパレータに係る第1セパレータ層は、シャットダウン機能を確保するためのものである。上記第1セパレータ層が樹脂Aを含有している場合には、本発明のセパレータが組み込まれた電気化学素子の温度が、樹脂Aの融点以上に達したときに、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。他方、上記第1セパレータ層が樹脂Bを含有している場合には、本発明のセパレータが組み込まれた電気化学素子の温度の上昇によって、樹脂Bが電気化学素子内の電解液を吸収して膨潤し、膨潤した粒子がセパレータの空孔を塞ぐと共に、セパレータの空孔内部に存在する流動可能な電解液が減少することにより

、シャットダウンを生じる。なお、本発明のセパレータでは、第1セパレータ層に樹脂Aが含まれる場合、セパレータの空孔を塞ぐことによりシャットダウンを生じるのではなく、セパレータの表面で溶融した樹脂Aが膜を形成してLiイオンの伝導を阻害し、シャットダウンを生じる場合もある。セパレータの表面に、樹脂Aを含む第1セパレータ層が存在し、セパレータ表面での樹脂Aの体積割合が高い場合に、このようなシャットダウン機構を生じやすくなると思われる。この場合、セパレータの空孔を塞いでシャットダウンを生じるよりも、シャットダウンの応答速度が速くなることが期待できる。

[0023] また、本発明のセパレータに係る第2セパレータ層は、セパレータ本来の機能、主に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り、耐熱温度が150℃以上のフィラーによって、その機能を確保している。すなわち、第2セパレータ層により、電気化学素子が通常使用される温度域では、セパレータを介して正極と負極とを押し付けて電極体を構成する場合などにおいて、正極活物質がセパレータを突き抜けて負極と接触することによる短絡の発生を防止することができる。また、電気化学素子が高温となった場合には、第2セパレータ層によって、セパレータの熱収縮を抑えて、その形状を維持できるため、セパレータが熱収縮した場合に発生し得る正負極の直接の接触による短絡を防止することもできる。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する。耐熱温度の上限は特に限定されない。

[0024] 更に、本発明のセパレータでは、第1セパレータ層および第2セパレータ層の少なくとも一方が板状粒子を含有している。第1セパレータ層、第2セパレータ層の少なくとも一方が板状粒子を含有することで、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、本発明のセパレータを用いた電気化学素子では、デンドライトが生成した場合でも、このデンドライトが負極から正極に到達し難くなり、デンドライトに起因する内部短絡に対する信頼性を高めることができる。また、第2セパレータ層が板状粒子を含有する場合は、この板状粒子が「耐熱温度が150℃以上のフィラー」を兼ねることができ、第2セパレータ層に含まれるフィラーの少なくとも一部を板状粒子で構成することができる。

[0025] 本明細書でいう第1セパレータ層における「樹脂Aおよび／または樹脂Bを主体とする」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、樹脂Aおよび／または樹脂Bが50体積％以上であることを意味している。また、本明細書でいう第2セパレータ層における「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する。

[0026] 第1セパレータ層に係る樹脂Aは、融点が80～130℃のものである。樹脂Aの融点は、例えば、日本工業規格（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により求めることができる。

[0027] 樹脂Aとしては、電気絶縁性を有しており、電気化学素子が有する電解液に対して安定であり、更に、電気化学素子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材料が好ましい。具体的には、ポリエチレン（PE）、共重合ポリオレフィン、またはポリオレフィン誘導体（塩素化ポリエチレンなど）、ポリオレフィンワックス、石油ワックス、カルナバワックスなどが挙げられる。上記共重合ポリオレフィンとしては、エチレン－ビニルモノマー共重合体、より具体的には、エチレン－酢酸ビニル共重合体（EVA）、あるいは、エチレン－メチルアクリレート共重合体やエチレン－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が例示できる。上記共重合ポリオレフィンにおけるエチレン由来の構造単位は、85モル％以上であることが望ましい。また、ポリシクロオレフィンなどを用いることもできる。樹脂Aには、上記例示の樹脂を1種単独で用いてもよく、2種以上を用いても構わない。

[0028] 樹脂Aとしては、上記例示の材料の中でも、PE、ポリオレフィンワックス、またはエチレン由来の構造単位が85モル％以上のEVAが好適に用いられる。また、樹脂Aは、必要に応じて、樹脂に一般に添加される各種添加剤、例えば、酸化防止剤などを含有していても構わない。

[0029] 第1セパレータ層に係る樹脂Bとしては、通常、電気化学素子が使用される温度領域（およそ70℃以下）では、電解液を吸収しないかまたは吸収量が限られており、従って膨潤の度合いが一定以下であるが、シャットダウンが必要となる温度まで加熱さ

れたときには、電解液を吸収して大きく膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大するような性質を有する樹脂が用いられる。第1セパレータ層に樹脂Bを含有するセパレータを用いた電気化学素子では、シャットダウン温度より低温側においては、樹脂Bに吸収されない流動可能な電解液がセパレータの空孔内に存在するため、セパレータ内部のLi(リチウム)イオンの伝導性が高くなり、良好な負荷特性を有する電気化学素子となる。一方、温度上昇に伴って膨潤度が増大する性質(以下、「熱膨潤性」という場合がある。)が現れる温度以上に加熱された場合には、樹脂Bは電気化学素子内の電解液を吸収して大きく膨潤し、膨潤した樹脂Bがセパレータの空孔を塞ぐと共に、流動可能な電解液が減少して電気化学素子が液枯れ状態となることにより、シャットダウンが生じて電気化学素子の安全性が確保される。しかも、シャットダウン温度を超える高温となった場合、熱膨潤性により上記液枯れが更に進行し、電気化学素子の反応が更に抑制されることになるため、シャットダウン後の高温安全性をより高めることもできる。

[0030] 樹脂Bが熱膨潤性を示し始める温度は、75℃以上であることが好ましい。樹脂Bが熱膨潤性を示し始める温度を75℃以上とすることにより、Liイオンの伝導性が著しく減少して電池の内部抵抗が上昇する温度(いわゆるシャットダウン温度)を、およそ80℃以上に設定することができるからである。一方、熱膨潤性を示す温度の下限が高くなるほど、セパレータのシャットダウン温度が高くなるので、シャットダウン温度をおよそ130℃以下に設定するために、樹脂Bの熱膨潤性を示し始める温度は、125℃以下とするのが好ましく、115℃以下とするのがより好ましい。熱膨潤性を示す温度が高すぎると、電池内の活物質の熱暴走反応を十分に抑制できず、電気化学素子の安全性向上効果が十分に確保できないことがあり、また、熱膨潤性を示す温度が低すぎると、通常の電気化学素子の使用温度域(およそ70℃以下)におけるLiイオンの伝導性が低くなりすぎることがある。

[0031] また、熱膨潤性を示す温度より低い温度では、樹脂Bは電解液をできるだけ吸収せず、膨潤が少ない方が望ましい。これは、電気化学素子の使用温度領域、例えば室温では、電解液は、樹脂Bに取り込まれるよりもセパレータの空孔内に流動可能な状態で保持される方が、電気化学素子の負荷特性などの特性が良好になるからである

。

[0032] 常温(25℃)において樹脂Bが吸収する電解液量は、樹脂Bの体積変化を表す下記式(1)で定義される膨潤度B_Rにより評価することができる。

[0033] $$B_R = (V_0 / V_i) - 1 \quad (1)$$

ただし、上記式中、V_0は、電解液中に25℃で24時間浸漬後の樹脂Bの体積(cm^3)、V_iは、電解液に浸漬する前の樹脂Bの体積(cm^3)をそれぞれ表す。

[0034] 本発明のセパレータにおいては、常温(25℃)における樹脂Bの膨潤度B_Rは、1以下であることが好ましく、電解液の吸収による膨潤が小さいこと、すなわち、B_Rはできるだけ0に近い小さな値となることが望まれる。また、熱膨潤性を示す温度より低温側では、膨潤度の温度変化ができるだけ小さくなるものが望ましい。樹脂Bをバインダー樹脂で結着させたセパレータでは、バインダー樹脂と共に存在する状態で樹脂Bの膨潤度が小さな値となればよい。

[0035] その一方で、樹脂Bとしては、熱膨潤性を示す温度の下限以上に加熱された時は、電解液の吸収量が大きくなり、熱膨潤性を示す温度範囲において、温度と共に膨潤度が増大するものが用いられる。例えば、120℃において測定される、下記式(2)で定義される膨潤度B_Tが、1以上であるものが好ましく用いられる。

[0036] $$B_T = (V_1 / V_0) - 1 \quad (2)$$

ただし、上記式中、V_0は、電解液中に25℃で24時間浸漬後の樹脂Bの体積(cm^3)、V_1は、電解液中に25℃で24時間浸漬後、電解液を120℃に昇温させ、120℃で1時間経過後における樹脂Bの体積(cm^3)をそれぞれ表す。

[0037] 一方、上記式(2)で定義される樹脂Bの膨潤度は、大きくなりすぎると電気化学素子(例えば、電池)の変形を発生させることもあるため、10以下であるのが望ましい。

[0038] 上記式(2)で定義される膨潤度は、樹脂Bの大きさの変化を、光散乱法やCCDカメラなどにより撮影された画像の画像解析といった方法を用いて、直接測定することにより見積もることができるが、例えば以下の方法を用いてより正確に測定することができる。

[0039] 上記式(1)および式(2)と同様に定義される、25℃および120℃における膨潤度が分かっているバインダー樹脂を用い、その溶液またはエマルジョンに、樹脂Bを混

合してスラリーを調製し、これをポリエチレンテレフタレート(PET)シートやガラス板などの基材上に塗布してフィルムを作製し、その質量を測定する。次に、このフィルムを、25℃の電解液中に24時間浸漬して質量を測定し、更に、電解液を120℃に加熱昇温させ、120℃で1時間経過後における質量を測定し、下記式(3)～(9)によって膨潤度B_Tを算出する。なお、下記式(3)～(9)では、25℃から120℃までの昇温した際の、電解液以外の成分の体積増加は無視できるものとする。

[0040]
$$V_i = M_i \times W / P_A \quad (3)$$
$$V_B = (M_0 - M_i) / P_B \quad (4)$$
$$V_C = M_1 / P_C - M_0 / P_B \quad (5)$$
$$V_V = M_i \times (1 - W) / P_V \quad (6)$$
$$V_0 = V_i + V_B - V_V \times (B_B + 1) \quad (7)$$
$$V_D = V_V \times (B_B + 1) \quad (8)$$
$$B_T = \{V_0 + V_C - V_D \times (B_C + 1)\} / V_0 - 1 \quad (9)$$

[0041] ここで、上記式(3)～(9)中、

V_i:電解液に浸漬する前の樹脂Bの体積(cm^3)、

V_0:電解液中に25℃で24時間浸漬後の樹脂Bの体積(cm^3)、

V_B:電解液中に常温で24時間浸漬後に、フィルムに吸収された電解液の体積(cm^3)、

V_C:電解液中に常温で24時間浸漬した時点から、電解液を120℃まで昇温させ、更に120℃で1時間経過するまでの間に、フィルムに吸収された電解液の体積(cm^3)、

V_V:電解液に浸漬する前のバインダー樹脂の体積(cm^3)、

V_D:電解液中に常温で24時間浸漬後のバインダー樹脂の体積(cm^3)、

M_i:電解液に浸漬する前のフィルムの質量(g)、

M_0:電解液中に常温で24時間浸漬後のフィルムの質量(g)、

M_1:電解液中に常温で24時間浸漬した後、電解液を120℃まで昇温させ、更に120℃で1時間経過した後におけるフィルムの質量(g)、

W:電解液に浸漬する前のフィルム中の樹脂Bの質量比率、

P_A:電解液に浸漬する前の樹脂Bの比重(g／cm^3)、

P_B:常温における電解液の比重(g／cm^3)、

P_C:所定温度での電解液の比重(g／cm^3)、

P_V:電解液に浸漬する前のバインダー樹脂の比重(g／cm^3)、

B_B:電解液中に常温で24時間浸漬後のバインダー樹脂の膨潤度、

B_C:上記式(2)で定義される昇温時のバインダー樹脂の膨潤度

である。

[0042] また、上記の方法により上記式(3)および上記式(7)から求められるV_iおよびV_0から、上記式(1)を用いて常温での膨潤度B_Rを求めることができる。

[0043] なお、本発明のセパレータは、非水電解液を有する電気化学素子に用いられるものであるが、従来の非水電解液を有する電気化学素子では、例えば、リチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液が非水電解液として用いられている(リチウム塩や有機溶媒の種類、リチウム塩濃度などの詳細は後述する。)。よって、樹脂Bとしては、リチウム塩の有機溶媒溶液中で、75～125℃のいずれかの温度に達した時に上記の熱膨潤性を示し始め、好ましくは上記溶液中において膨潤度B_RおよびB_Tが上記の値を満足するように膨潤し得るものが推奨される。

[0044] 樹脂Bとしては、耐熱性および電気絶縁性を有しており、電解液に対して安定であり、更に、電気化学素子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材料が好ましく、そのような材料としては、例えば、樹脂架橋体が挙げられる。より具体的には、スチレン樹脂〔ポリスチレン(PS)など〕、スチレンブタジエンゴム(SBR)、アクリル樹脂〔ポリメチルメタクリレート(PMMA)など〕、ポリアルキレンオキシド〔ポリエチレンオキシド(PEO)など〕、フッ素樹脂〔ポリフッ化ビニリデン(PVDF)など〕およびこれらの誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂の架橋体;尿素樹脂;ポリウレタン;などが例示できる。樹脂Bには、上記例示の樹脂を1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、樹脂Bは、必要に応じて、樹脂に一般に添加される各種添加剤、例えば、酸化防止剤などを含有していても構わない。

[0045] 樹脂Bとしては、例示の材料の中でも、スチレン樹脂架橋体、アクリル樹脂架橋体およびフッ素樹脂架橋体が好ましく、架橋PMMAが特に好ましく用いられる。

[0046] これら樹脂架橋体が、温度上昇により電解液を吸収して膨潤するメカニズムについ

ては明らかでないが、ガラス転移点（Tg）との相関が考えられる。すなわち、樹脂は、一般にそのTgまで加熱されたときに柔軟になるため、上記のような樹脂は、Tg以上の温度で多くの電解液の吸収が可能となり膨潤するのではないかと推定される。従って、樹脂Bとしては、実際にシャットダウン作用が生じる温度が、樹脂Bが熱膨潤性を示し始める温度より多少高くなることを考慮し、75～125℃の範囲にTgを有する樹脂架橋体を用いることが望ましいと考えられる。なお、本明細書でいう樹脂Bである樹脂架橋体のTgは、JIS K 7121の規定に準じて、DSCを用いて測定される値である。

[0047] 上記樹脂架橋体では、電解液を含む前の所謂乾燥状態においては、温度上昇により膨張しても、温度を下げることにより再び収縮するというように、温度変化に伴う体積変化にある程度可逆性があり、また、熱膨潤性を示す温度よりもかなり高い耐熱温度を有するため、熱膨潤性を示す温度の下限が100℃くらいであっても、200℃またはそれ以上まで加熱することが可能な材料を選択することができる。そのため、セパレータの作製工程などで加熱を行っても、樹脂が溶解したり樹脂の熱膨潤性が損なわれたりすることがなく、一般の加熱プロセスを含む製造工程での取り扱いが容易となる。

[0048] 樹脂Aおよび樹脂Bの使用形態については特に制限はなく、微粒子状のまま使用してもよく、その他に、例えば、後記の多孔質基体を構成する繊維状物を芯材として、樹脂Aまたは樹脂Bをその表面に付着させたり、その表面を被覆させたりして、第1セパレータ層に含有させてもよい。また、後記の第2セパレータ層における「耐熱温度が150℃以上のフィラー」などをコアとし、樹脂Aまたは樹脂Bをシェルとするコアシェル構造の形態で、第1セパレータ層に含有させてもよい。更に、樹脂Aと樹脂Bとを共に用いる場合では、例えば樹脂Bの表面に樹脂Aを付着させたり、樹脂Bの表面を樹脂Aで被覆させたりして、一体化して使用することもできる。上記使用形態において、樹脂Aおよび樹脂Bは、特に微粒子状のものを用いることが好ましい。

[0049] 微粒子状の樹脂Aおよび樹脂Bを使用する場合には、乾燥時におけるこれらの樹脂の粒径がセパレータの厚みより小さければ良いが、セパレータの厚みの1／100～1／3の平均粒径を有することが好ましい。具体的には、樹脂Aおよび樹脂Bの平均

粒径が0．1～20μmであることが好ましい。樹脂Aや樹脂Bの粒径が小さすぎる場合は、粒子同士の隙間が小さくなり、イオンの伝導パスが長くなって電気化学素子の特性が低下することがある。また、粒径が大きすぎると、第1セパレータ層の厚みが大きくなり、電気化学素子のエネルギー密度の低下を招くために好ましくない。本明細書でいう微粒子（樹脂A、樹脂B、後記のフィラー、後記の板状粒子）の平均粒径は、例えば、レーザー散乱粒度分布計（例えば、HORIBA社製"LA－920"）を用い、樹脂Aや樹脂Bの場合には、これらの樹脂を膨潤させない媒体（例えば水）に、後記のフィラーや板状粒子の場合には、これら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。

[0050] 樹脂Aおよび樹脂Bは、それぞれ単独で第1セパレータ層に含有させることもでき、また、両者を併用することもできる。

[0051] セパレータにおける樹脂Aおよび樹脂B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、下記のようであることが好ましい。セパレータの全構成成分の全体積中における樹脂Aと樹脂Bとの合計体積は、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と樹脂Bとの合計体積が、第1セパレータ層の全構成成分の全体積中（後記の多孔質基体を用いる場合には、該多孔質基体を除く全構成成分の全体積中）、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%以上であることが特に好ましい。更に、後記の方法により求められる第2セパレータ層の空孔率が10～50%であり、且つ樹脂Aと樹脂Bとの合計体積が、第2セパレータ層の全空孔体積の50%以上であることが好ましい。樹脂Aは、発熱時に溶融して第2セパレータ層の空孔を塞ぐことによりシャットダウン効果を発揮するため、樹脂Aの体積は第2セパレータ層の全空孔体積に対して一定以上であることが望ましい。また、樹脂Bは、発熱時にセパレータに保持されている電解液を吸収して膨潤して液枯れを生じさせることによりシャットダウン効果を発揮し、また第2セパレータ層の全空孔体積が樹脂Bの膨潤に使用できる電解液の量に関係するため、樹脂Bの体積は第2セパレータ層の全空孔体積に対して一定以上であることが望ましい。樹脂Aと樹脂Bとの合計体積の上限は特に限定されない。

[0052] 一方、セパレータの高温時における形状安定性確保の点から、セパレータの全構成成分の全体積中における樹脂Aと樹脂Bとの合計体積は、80体積%以下であることが好ましく、40体積%以下であることがより好ましい。

[0053] 第2セパレータ層に係るフィラーは、耐熱温度が150℃以上で、電気絶縁性を有しており、電解液やセパレータ製造の際に使用する溶媒に対して安定であり、更に電気化学素子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、分散性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。

[0054] 上記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－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好ましく、リチウムデンドライトの発生に起因する内部短絡を防止する効果が最も高いベーマイトが特に好ましく用いられる。上記ベーマイトとしては、粒径や形状を制御しやすく、電気化学素子の特性に悪影響を与えるイオン性の不純物を低減できる合成ベーマイトであることがさらに望ましい。

[0055] また、上記有機微粒子(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－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－ホルムアルデヒド縮合物などの各種架橋高分子微粒子(ただし、樹脂Bに該当しないもの)や、ポリプロピレン(PP)、ポリスルフォン、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微粒子の場合)であってもよい。

[0056] フィラーの形状としては、例えば、球状に近い形状であってもよく、板状であってもよいが、短絡防止の点からは、板状の粒子であることが好ましい。板状粒子の代表的なものとしては、板状のAl_2O_3や板状のベーマイトなどが挙げられる。

[0057] フィラーの粒径は、前述の測定法で測定される数平均粒子径で、例えば、好ましくは0.01μm以上、より好ましくは0.1μm以上であって、好ましくは15μm以下、より好ましくは5μm以下である。

[0058] フィラーの含有量は、内部短絡防止の効果を向上させるためには、セパレータの全構成成分の全体積中、20体積%以上とするのが好ましく、50体積%以上とするのがより好ましい。また、セパレータにおける樹脂Aや樹脂Bの含有量を確保してシャットダウン特性を維持するためには、セパレータの全構成成分中におけるフィラーの含有量は、80体積%以下に抑制することが好ましい。

[0059] フィラーを主体として含む第2セパレータ層には、後記の繊維状物や上記の樹脂A、樹脂B、その他の添加粒子などを含有させることもできるが、上記の通り、第2セパレータ層は主に正負極の短絡を防止するセパレータとしての本来の機能を確保するためのものであり、第2セパレータ層中のフィラーの含有量が少ないと、この機能を確保するのが困難になる。そのため、第2セパレータ層中におけるフィラーの含有量は、全固形分量(後記の多孔質基体を用いる場合には、多孔質基体を除いた全固形分量)の全体積中、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%以上であることが更に好ましい。

[0060] 本発明のセパレータでは、第1セパレータ層および第2セパレータ層の少なくとも一方に板状粒子を含有させる。第2セパレータ層が板状粒子を含有する場合には、前述の通り、板状粒子が第2セパレータ層に係るフィラーを兼ねることができる。

[0061] 板状粒子の形態としては、アスペクト比が2～100であることが好ましく、より好ましくは5以上、最も好ましくは10以上であって、また、50以下であることがより望ましい。また、粒子の平板面の長軸方向長さと短軸方向長さの比(長軸方向長さ／短軸方向長

さ)の平均値は、3以下、より好ましくは2以下で、1に近い値であることが望ましい。

[0062] 板状粒子における上記の平板面の長軸方向長さと短軸方向長さの比の平均値は、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。更に、板状粒子における上記のアスペクト比も、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。

[0063] また、板状粒子の平均粒径としては、セパレータの厚みより小さければよく、一方、セパレータの厚みの1／100以上とするのが好ましい。より具体的には、前述の測定法で測定される数平均粒子径で、例えば、好ましくは0．01μm以上、より好ましくは0．1μm以上であって、好ましくは15μm以下、より好ましくは5μm以下である。

[0064] セパレータ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の面との平均角度が30° 以下であることが好ましく、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粒子の平板面が、セパレータの面に対して平行であることである。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、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。

[0065] 板状粒子の材質としては、板状のフィラーの具体例として上で例示した無機微粒子(代表的には、板状のAl_2O_3や板状のベーマイトなど)の他に、耐熱温度が150℃以上の樹脂材料などを用いることもできる。板状粒子の構成材料は、2種以上を併用することもできる。

[0066] 第1セパレータ層および第2セパレータ層の少なくとも一方に板状粒子を含有させることによる効果をより有効に発揮させるためには、板状粒子の含有量は、セパレータの全構成成分の全体積中(ただし、後記の多孔質基体を用いる場合には、多孔質基体を除いた全構成成分の全体積中)、25%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましく、70%以上であることが更に好ましい。

[0067] 板状粒子は、第2セパレータ層に含有させることがより好ましく、第2セパレータ層に

おいて、フィラーを板状粒子とすることが更に好ましい。

[0068] 本発明のセパレータに係る第1セパレータ層および第2セパレータ層には、セパレータの形状安定性の確保などのために有機バインダーを含有させることが好ましく、一方のみでもよいが、それぞれの層に含有させることが好ましい。有機バインダーとしては、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(EEA)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ーが好ましく用いられる。有機バインダーは、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。

[0069] 上記例示の有機バインダーの中でも、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ーが好ましい。このような柔軟性の高い有機バインダーの具体例としては、三井デュポンポリケミカル社のEVA“エバフレックスシリーズ”、日本ユニカー社のEVA、三井デュポンポリケミカル社のエチレン－アクリル酸共重合体“エバフレックス－EEAシリーズ”、日本ユニカー社のEEA、ダイキン工業社のフッ素ゴム“ダイエルラテックスシリーズ”、JSR社のSBR“TRD－2001”、日本ゼオン社のSBR“BM－400B”などがある。

[0070] 上記の有機バインダーを使用する場合には、後記するセパレータ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。

[0071] 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、繊維状物などをフィラーや樹脂A、樹脂B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。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。

[0072] 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、各種添加剤、例えば、繊維状物が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。

[0073] また、本発明のセパレータでは、上記有機バインダーによりフィラーを固定する場合は、第2セパレータ層が、セパレータの基材としてある程度は機能するため、セパレータを電極と一体化する場合にはその取り扱い性はさほど問題にはならないが、独立膜として用いた場合の取り扱い性を向上させるためには、独立した多孔質基体を基材として用いることが望ましい。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多孔質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や樹脂A、樹脂Bの微粒子を含有させることが好ましい。また、多孔質基体と、フィラーや樹脂A、樹脂Bの微粒子とを結着させるため、前述の有機バインダーを用いることもできる。

[0074] また、本発明のセパレータに係る第1セパレータ層および/または第2セパレータ層を電極と一体化させずに独立膜として扱う場合には、多孔質基体を用いることで強度が増し、より取り扱いが容易となるので望ましい。

[0075] 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。耐熱温度の上限は特に限定されない。

[0076] 多孔質基体は、樹脂Aおよび／または樹脂Bを主体とする第1セパレータ層に用いることもできるし、フィラーを主体として含む第2セパレータ層に用いることもできる。また、第1セパレータ層と第2セパレータ層の両者に多孔質基体を用いることもできる。その場合、第1セパレータ層と第2セパレータ層とが、1つの多孔質基体を共有して一体化していてもよく、第1セパレータ層、第2セパレータ層ごとに別の多孔質基体を有していてもよい。

[0077] 多孔質基体を用いてセパレータを構成する場合には、樹脂A、樹脂B、フィラーおよび板状粒子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、樹脂A、樹脂B、フィラーおよび板状粒子などの作用をより有効に発揮させることができる。

[0078] 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。

[0079] 本発明のセパレータにおける繊維状物の含有量は、全構成成分の全体積中、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。セパレータ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。

[0080] また、繊維状物を多孔質基体として用いる場合には、多孔質基体の占める割合が、セパレータの全構成成分の全体積中、10体積%以上90体積%以下となるように、他の成分の含有量を調整するのが望ましい。

[0081] 電気化学素子における短絡防止効果をより高め、セパレータの強度を確保して取り

扱い性を良好にする観点から、本発明のセパレータの厚みは、3μm以上であることが好ましく、5μm以上であることがより好ましい。他方、電気化学素子のエネルギー密度をより高める観点からは、本発明のセパレータの厚みは、30μm以下であることが好ましく、20μm以下であることがより好ましい。

[0082] また、第1セパレータ層の厚みは、好ましくは1μm以上、より好ましくは3μm以上であって、好ましくは15μm以下、より好ましくは10μm以下である。そして、第2セパレータ層の厚みは、好ましくは2μm以上、より好ましくは4μm以上であって、好ましくは30μm以下、より好ましくは20μm以下である。

[0083] また、本発明のセパレータの空孔率としては、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、15%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、本発明の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く、60%以下であることがより好ましい。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(10)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。

[0084] $$P=100-(\Sigma a_i/\rho_i)\times(m/t) \qquad (10)$$

ここで、上記式中、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。

[0085] また、上記式(10)において、mを第2セパレータ層の単位面積あたりの質量(g/cm^2)とし、tを第2セパレータ層の厚み(cm)とすることで、上記式(10)を用いて第2セパレータ層の空孔率:P(%)を求めることもできる。この方法により求められる第2セパレータ層の空孔率は、前述の通り、10～50%であることが好ましい。

[0086] 樹脂Bを含むセパレータでは、電気化学素子の組み立て後において、樹脂Bが電解液を吸収して膨潤し、セパレータの空孔率が多少低下しても問題はなく、セパレータの空孔率が10%以上であれば好適である。

[0087] また、本発明のセパレータは、JIS P 8117に準拠した方法で行われ、0.879g/mm^{2}の圧力下で100mLの空気が膜を透過する秒数で示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。

[0088] 本発明のセパレータのシャットダウン特性は、例えば、非水電解液の共存下において、電気化学素子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(25℃)から毎分1℃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ることで測定することが可能である。この場合、150℃における電気化学素子の内部抵抗は、室温(25℃)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。上記内部抵抗の上限は特に限定されない。

[0089] 本発明のセパレータは、従来のPE製多孔質フィルムで構成されるセパレータとは異なり、強い応力をかけることなく製造することが可能であるため、製造後の残留応力が殆どないかまたは全くなく、第2セパレータ層の存在と相まって、熱収縮し難い構成となっている。加えて、前述の多孔質基体を用いて構成したセパレータでは、多孔質基体が本質的に殆ど熱収縮しないため、より熱収縮が抑制される。このように本発明のセパレータは、製造方法の面からも、高温下における電気化学素子の安全性向上を図ることができる。

[0090] このような本発明のセパレータでは、上記の各構成を採用することによって、150℃での熱収縮率を1%以下とすることができる。すなわち、電気化学素子の内部が150℃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。熱収縮率の下限値は特に限定されず、0%に近ければ近いほど好ましい。本明細書でいうセパレータにおける「150℃の熱収縮率」とは、セパレータを恒温槽に入れ、温度を150℃まで上昇させて30分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。

[0091] 本発明のセパレータの製造方法としては、例えば、下記の(a)～(d)の方法を採用できる。製造方法(a)は、多孔質基体に、樹脂Aおよび／または樹脂Bを含有する第

1セパレータ層形成用組成物(スラリーなどの液状組成物など)、または耐熱温度が150℃以上のフィラーを含有する第2セパレータ層形成用組成物(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、その後他方の組成物を塗布してから所定の温度で乾燥する製造方法である。こ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。

[0092] 第1セパレータ層形成用組成物は、樹脂Aおよび/または樹脂B(例えば、微粒子状のもの)の他、必要に応じて、フィラー(板状粒子とすることもできる。)、有機バインダーなどを含有し、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、有機バインダーについては溶媒に溶解させることもできる。第1セパレータ層形成用組成物に用いられる溶媒は、樹脂Aや樹脂B、フィラーなどを均一に分散でき、また、有機バインダー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。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サイ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、有機バインダー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。

[0093] 第2セパレータ層形成用組成物は、フィラー(板状粒子とすることもできる)の他、必要に応じて樹脂Aや樹脂B(例えば、微粒子状のもの)、有機バインダーなどを含有し、これらを溶媒に分散させたものである。溶媒には、第1セパレータ層形成用組成物用のものとして例示した各種溶媒と同じものを用いることができ、また、適宜界面張力を制御する成分として第1セパレータ層形成用組成物に関して例示した上記の各種成分を加えてもよい。

[0094] 第1セパレータ層形成用組成物および第2セパレータ層形成用組成物は、樹脂A、樹脂B、フィラーおよび有機バインダー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。

[0095] 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、5μm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、樹脂Aや樹脂B、フィラー、板状粒子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樹脂Aや樹脂B、フィラー、板状粒子などを存在させるには、例えば、これらを含有するセパレータ層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。

[0096] 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セパレータ層形成用組成物を多孔質基体に塗布し含浸させた後、上記組成物にシェ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セパレータ層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、上記組成物にシェアをかけることができる。

[0097] また、樹脂Aや樹脂B、フィラー、板状粒子など、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。このような形態とするには、例えば、ダイコーターやリバースロールコーターのヘッドやロールを2つ用いて、多孔質基体の裏表両方向から別々の組成物、例えば、第1セパレータ層形成用組成物と第2セパレータ層形成用組成物を別々に塗布し、乾燥する方法が採用できる。

[0098] 本発明のセパレータの製造方法(b)は、多孔質基体に第1セパレータ層形成用組成物または第2セパレータ層形成用組成物を塗布し、塗布した組成物が乾燥する前に他方の組成物を塗布し、乾燥させる方法である。

[0099] 本発明のセパレータの製造方法(c)は、第1セパレータ層形成用組成物を多孔質基体に塗布し、乾燥して、樹脂Aおよび／または樹脂Bを主体とする第1セパレータ

層を形成し、別の多孔質基体に第2セパレータ層形成用組成物を塗布し、乾燥して、耐熱温度が150℃以上のフィラーを主体として含む第2セパレータ層を形成し、これら2つのセパレータ層を重ね合わせて1つのセパレータとする方法である。この場合、第1セパレータ層と第2セパレータ層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、電気化学素子の組み立てにより、電気化学素子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。

[0100] 本発明のセパレータの製造方法(d)は、第1セパレータ層形成用組成物および第2セパレータ層形成用組成物に、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。(d)の方法でも、(c)の方法と同様に、樹脂Aおよび／または樹脂Bを主体とする第1セパレータ層とフィラーを主体として含む第2セパレータ層とは、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。第1セパレータ層と第2セパレータ層とが一体化された構成とする場合は、(a)の方法と同様に一方のセパレータ層を形成し乾燥した後に他方のセパレータ層を形成してもよいし、一方のセパレータ層形成用組成物を塗布し、乾燥する前に他方のセパレータ層形成用組成物を塗布してもよいし、両者のセパレータ層形成用組成物を同時に塗布する所謂同時重層塗布方式を用いてもよい。

[0101] また、(d)の方法によって、電気化学素子を構成する正極および負極の少なくとも一方の電極の表面に、第1セパレータ層または第2セパレータ層を形成して、セパレータと電極とを一体化した構造としてもよい。この場合、両方のセパレータ層を正極および負極の少なくとも一方の電極に形成することもできるし、いずれかのセパレータ層を両方の電極に形成することもできるし、第1セパレータ層を正極または負極の一方に形成し、第2セパレータ層を他方の電極に形成することも可能である。

[0102] 本発明のセパレータは、上記(a)～(d)の方法で製造した各構造に限定されるものではない。例えば、(c)の方法と(d)の方法を組み合わせて形成される態様、すなわち第1セパレータ層または第2セパレータ層のいずれか一方に多孔質基体を用い、他方に多孔質基体を用いない構成とすることもできる。また、第1セパレータ層または第2セパレータ層の一方を電極と一体化した構成とし、他方を独立したセパレータ層

とすることもできる。

[0103] また、樹脂Aおよび／または樹脂Bを主体とする第1セパレータ層と、フィラーを主体として含む第2セパレータ層とは、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、第2セパレータ層の両面に第1セパレータ層を形成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、樹脂Aや樹脂Bは、粒子状で個々に独立して存在していてもよく、互いに、または繊維状物などに、一部が融着されていても構わない。また、第1セパレータ層と第2セパレータ層とは、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。さらに、第1セパレータ層と第2セパレータ層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。

[0104] 本発明のセパレータを適用できる電気化学素子は、非水電解液を用いるものであれば特に限定されるものではなく、リチウム二次電池の他、リチウム一次電池やスーパーキャパシタなど、高温での安全性が要求される用途であれば好ましく適用できる。すなわち、本発明の電気化学素子は、上記本発明のセパレータを備えていれば、その他の構成・構造については特に制限はなく、従来の非水電解液を有する各種電気化学素子（リチウム二次電池、リチウム一次電池、スーパーキャパシタなど）が備えている各種構成・構造を採用することができる。

[0105] 以下、本発明の電気化学素子の一例として、リチウム二次電池への適用について詳述する。リチウム二次電池の形態としては、スチール缶やアルミニウム缶などを外装缶として使用した筒形（角筒形や円筒形など）などが挙げられる。また、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池とすることもできる。

[0106] 正極としては、従来のリチウム二次電池に用いられている正極、すなわち、Liイオンを吸蔵放出可能な活物質を含有する正極であれば特に制限はない。例えば、正極

活物質として、$Li_{1+x}MO_2$（－0．1＜x＜0．1、M:Co、Ni、Mn、Al、Mgなど）で表される層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物、$LiMn_2O_4$やその元素の一部を他元素で置換したスピネル構造のリチウムマンガン酸化物、$LiMPO_4$（M:Co、Ni、Mn、Feなど）で表されるオリビン型化合物などを用いることが可能である。上記層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、$LiCoO_2$や$LiNi_{1-x}Co_{x-y}Al_yO_2$（0．1≦x≦0．3、0．01≦y≦0．2）などのほか、少なくともCo、NiおよびMnを含む酸化物（$LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$、$LiMn_{5/12}Ni_{5/12}Co_{1/6}O_2$、$LiMn_{3/5}Ni_{1/5}Co_{1/5}O_2$など）などを例示することができる。

[0107] 上記正極活物質には、導電助剤としてカーボンブラックなどの炭素材料、およびバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）などフッ素樹脂が添加されて正極合剤が調製される。この正極合剤を用いて、例えば集電体の上に正極活物質含有層が形成される。

[0108] また、正極の集電体としては、アルミニウムなどの金属の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、厚みが10～30μmのアルミニウム箔が好適に用いられる。

[0109] 正極側のリード部は、通常、正極作製時に、集電体の一部に正極活物質含有層を形成せずに集電体の露出部を残し、そこをリード部とすることによって設けられる。ただし、リード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたものであることは要求されず、集電体にアルミニウム製の箔などを後から接続することによって設けてもよい。

[0110] 負極としては、従来のリチウム二次電池に用いられている負極、すなわち、Liイオンを吸蔵放出可能な活物質を含有する負極であれば特に制限はない。例えば、負極活物質として、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などの元素およびその合金、リチウム含有窒化物、またはリチウム含有酸化物などのリチウム金属に近い低電圧で充放電できる化合物、もしくはリチウム金属やリチウム／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。

[0111] 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

などのバインダー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。

[0112] 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得るが、通常、銅箔が用いられる。この負極集電体は、高エネルギー密度の電池を得るために負極全体の厚みを薄くする場合、厚みの上限は30μmであることが好ましく、下限は5μm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。

[0113] 電極は、上記正極と上記負極とを、本発明のセパレータを介して積層した電極積層体や、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。

[0114] 非水電解液としては、前述したように、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、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li_2C_2F_4(SO_3)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC_nF_{2n+1}SO_3$（$2 \leqq n \leqq 5$）、$LiN(RfOSO_2)_2$［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。

[0115] 非水電解液に用いる有機溶媒としては、上記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、ジグライム、トリグライム、テトラグライ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。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との混合溶媒など、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。

[0116] 上記リチウム塩の非水電解液中での濃度としては、0．5～1．5mol／Lとすることが好ましく、0．9～1．25mol／Lとすることがより好ましい。

[0117] 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、前述の第1セパレータ層形成用組成物および第2セパレータ層形成用組成物の少なくとも一方を塗布することにより、正極と、第1セパレータ層および／または第2セパレータ層との一体化物を形成することができる。また、負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、第1セパレータ層形成用組成物および第2セパレータ層形成用組成物の少なくとも一方を塗布することにより、負極と、第1セパレータ層および／または第2セパレータ層との一体化物を形成することができる。

[0118] 本発明の電気化学素子（例えば、上記リチウム二次電池）は、上記のように電極とセパレータ層とを一体化することにより製造することができる。また、本発明の電気化学素子は、従来の電気化学素子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。

[0119] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0120] 本実施例における樹脂Bの膨潤度B_RおよびB_Tは、前述の手法により、前述の式（1）～(9)に基づいて求められた膨潤度である。また、各実施例で示す第1セパレータ層および第2セパレータ層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の全体積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）および樹脂BのTgは、いずれもJIS K 7121の規定に準じて、DSCを用いて測定した値である。

[0121] ＜製造例1（負極の作製）＞

負極活物質である黒鉛：95質量部と、バインダーである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、集電体となる厚さ10μmの銅箔の両面に、活物質塗布長が表面320mm、裏面260mm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142μm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330mm、幅45mmの負極を作製した。更に、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。

[0122] ＜製造例2（正極の作製）＞

正極活物質である$LiCoO_2$：85質量部、導電助剤であるアセチレンブラック：10質量部、およびバインダーであるPVDF：5質量部を、NMPを溶剤として均一になるように混合して、正極合剤含有ペーストを調製した。このペーストを、集電体となる厚さ15μmのアルミニウム箔の両面に、活物質塗布長が表面319～320mm、裏面258～260mm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150μm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330mm、幅43mmの正極を作製した。更に、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。

[0123] （実施例1）

製造例1で作製した負極の両面に、PE微粒子（平均粒径1μm、融点125℃）の水分散体（固形分濃度40質量%）[液状組成物（1－A）]をブレードコーターにより塗布して乾燥し、厚みが5μmになるように、樹脂AであるPEを主体とする第1セパレータ層を形成した。また、製造例2で作製した正極の両面にも同様に、厚み5μmの、樹脂AであるPE微粒子を主体とする第1セパレータ層を形成した。正極上および負極上に形成した第1セパレータ層は、樹脂AであるPE微粒子のみにより構成されており、第1セパレータ層における樹脂Aの体積含有率は100%である。

[0124] 次に、PE微粒子（平均粒径1μm、融点125℃）の水分散液（固形分濃度40質量%）2000gとエタノール800gとを容器に入れ、ディスパーで、2800rpmの条件で1時間攪拌して分散させ、更に、フィラーとしてシリカ（SiO_2）微粒子（平均粒径：0．4μm、粒度分布：0．3～0．7μm）2400g、バインダーとして自己架橋性アクリル樹脂エマルジョンを固形分量としてフィラー100質量部に対して3質量部になるように加えて3時間撹拌して、均一なスラリー状の液状組成物（2－A）を得た。この液状組成物（2－A）中に、多孔質基体となる厚みが15μmのPP製メルトブロー不織布を通し、引き上げ塗布により液状組成物（2－A）を塗布した後、乾燥することにより、不織布の空隙内に樹脂A（PE）およびフィラー（シリカ微粒子）を含有し、シリカ微粒子を主体とする第2セパレータ層となる多孔質膜（厚み20μm）を得た。

[0125] 本実施例で用いたシリカ微粒子は、SEM観察による結果から板状粒子を25体積%含んでいる。また、PEの比重を1．0g／cm^3、シリカの比重を2．2g／cm^3、アクリル樹脂の比重を1．2g／cm^3として算出した第2セパレータ層中のシリカ微粒子の体積含有率は、58%である。

[0126] 上記第1セパレータ層を有する正極および上記第1セパレータ層を有する負極と共に、第2セパレータ層となる多孔質膜を渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。この巻回電極体を押しつぶして扁平状にし、電池容器内に装填した。また、非水電解液として、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1：2で混合した溶媒に、$LiPF_6$を1．2mol／Lの濃度で溶解させた溶液を準備した。上記非水電解液を上記電池内に注入した後、封止を行って、リチウム二次電池とした。なお、本実施例におけるセパレータは、上記正極上および上記負極上に形成した第1セパレータ層と、不織布を基材とした第2セパレータ層（多孔質膜）の両方を合わせた全体を指す（後記の各実施例においても、同様である。）。

[0127] （実施例2）

シリカ微粒子に代えて、板状アルミナ（Al_2O_3）微粒子（平均粒径2μm、アスペクト比50）を4400g用いた以外は、実施例1の液状組成物（2－A）と同様にして、液状組成物（2－B）を調製した。液状組成物（2－B）と実施例1で使用した液状組成物（1－A）とを、互いに対向する位置にダイを2つ備えたダイコーターを用いて、厚み18

μmのPET製湿式不織布(多孔質基体)の両面に同時に塗布することで、樹脂Aであ るPEを主体とする第1セパレータ層と、フィラーである板状アルミナ微粒子を主体とする第2セパレータ層とを有する多孔質膜を得た。第1セパレータ層および第2セパレータ層の厚みは、それぞれおよそ10μmであった。

[0128] PEの比重を1.0g/cm^3、アルミナの比重を4.0g/cm^{3}として算出した第2セパレータ層中の板状アルミナ微粒子の体積含有率は、58%である。

[0129] 製造例1で作製した負極と、上記多孔質膜と、製造例2で作製した正極とを、上記多孔質膜の第2セパレータ層側が負極側となるように重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。この巻回電極体を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0130] (実施例3)

フィラーとして板状ベーマイト(平均粒径1μm、アスペクト比10)1000gを水1000gに分散させ、更にバインダーとしてSBRラテックス120gを加えて均一に分散させて、液状組成物(2－C)を調製した。液状組成物(2－C)中に厚みが15μmのPP製メルトブロー不織布(多孔質基体)を通し、引き上げ塗布により液状組成物(2－C)を塗布した後、乾燥することにより、不織布の空隙内にフィラー(板状ベーマイト)を含有し、この板状ベーマイトを主体とする第2セパレータ層となる多孔質膜(厚み20μm)を得た。この多孔質膜を、実施例1で使用した液状組成物(1－A)中に通し、引き上げ塗布により液状組成物(1－A)を塗布した後、乾燥することにより、第2セパレータ層の表裏両面に樹脂AであるPE微粒子を主体とする第1セパレータ層を有する多孔質膜を得た。

[0131] SBRの比重を0.97g/cm^3、ベーマイトの比重を3.0g/cm^{3}として算出した第2セパレータ層中の板状ベーマイトの体積含有率は、87%である。

[0132] 上記多孔質膜を用いた以外は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を作製した。なお、本実施例のセパレータについて、単独で、150℃まで加熱して室温まで冷却した後に、その断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、セパレータの表面に、第1セパレータ層のPE微粒子の溶融により形成された薄膜が存在していることを確認した。

[0133] （実施例4）

実施例3で調製した液状組成物（2－C）に、更に架橋PMMA（平均粒径0．4μm、B_R＝0．5、B_T＝4、Tg：105℃）の水分散体（固形分比率40質量％）を330g加え、均一に分散させて液状組成物（2－D）とした。

[0134] 液状組成物（2－C）の代わりに液状組成物（2－D）を用いた以外は、実施例3と同様にして、板状ベーマイトを主体とし更に樹脂Bである架橋PMMAを含有する第2セパレータ層の表裏両面に、樹脂AであるPE微粒子を主体とする第1セパレータ層を有する多孔質膜を得た。この多孔質膜を用いた以外は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0135] SBRの比重を0．97g／cm^3、ベーマイトの比重を3．0g／cm^3、架橋PMMAの比重を1．2g／cm^3として算出した第2セパレータ層中の板状ベーマイトの体積含有率は、68％である。

[0136] （実施例5）

樹脂Bである架橋PMMA微粒子（平均粒径0．1μm、B_R＝1．0、B_T＝5、Tg：85℃）の水分散体（固形分比率40質量％）1000gに、バインダーとして実施例3で用いたものと同じSBRラテックス100gを加え、均一になるように分散させて液状組成物（1－B）とした。

[0137] 液状組成物（1－A）の代わりに液状組成物（1－B）を用いた以外は、実施例3と同様にして、板状ベーマイトを主体とする第2セパレータ層の表裏両面に、樹脂Bである架橋PMMA微粒子を主体とする第1セパレータ層を有する多孔質膜を得た。この多孔質膜を用いた以外は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0138] SBRの比重を0．97g／cm^3、架橋PMMAの比重を1．2g／cm^3として算出した第1セパレータ層中の架橋PMMA微粒子の体積含有率は、89％である。

[0139] （実施例6）

フィラーとして、実施例3で用いたものと同じ板状ベーマイトと、更に別の板状ベーマイト（平均粒径0．8μm、アスペクト比50）とを、質量比で4：1に混合した混合物を用いた以外は、実施例3の液状組成物（2－C）と同様にして液状組成物（2－E）を調製した。この液状組成物（2－E）中に、多孔質基体となる厚みが15μmのPET製

湿式不織布を通し、引き上げ塗布により液状組成物(2－E)を塗布した後、乾燥することにより、不織布の空隙内にフィラー(板状ベーマイト)を含有し、この板状ベーマイトを主体とする第2セパレータ層となる多孔質膜(厚み20μm)を得た。

[0140] SBRの比重を0．97g／cm^3、ベーマイトの比重を3．0g／cm^3として算出した第2セパレータ層中の板状ベーマイトの体積含有率は、87%である。

[0141] また、実施例1と同様にして、製造例1で作製した負極の両面に液状組成物(1－A)を塗布し、乾燥して、樹脂AであるPE微粒子を主体とする第1セパレータ層を形成した。

[0142] 上記負極と製造例2で作製した正極とを上記多孔質膜を介して重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。この巻回電極体を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0143] (実施例7)

フィラーとして、実施例1で用いたものと同じシリカ微粒子1000gを用い、これを水1000g中に分散させた。更に、バインダーとして、実施例3で用いたものと同じSBRラテックスを120g加え、均一に分散させて液状組成物(2－F)とした。この液状組成物(2－F)に厚みが15μmのPP製メルトブロー不織布(多孔質基体)を通し、引き上げ塗布により液状組成物(2－F)を塗布した後、乾燥する前に液状組成物(1－A)をダイコーターを用いて塗布し、乾燥して、樹脂AであるPE微粒子を主体とする第1セパレータ層と、フィラーであるシリカ微粒子(板状のものを含む)を主体とする第2セパレータ層とを有する多孔質膜(厚み23μm)を得た。

[0144] SBRの比重を0．97g／cm^3、シリカの比重を2．2g／cm^3として算出した第2セパレータ層中のシリカ微粒子の体積含有率は、90%である。

[0145] 上記多孔質膜を用いた以外は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0146] (実施例8)

バインダーであるEVA(酢酸ビニル由来の構造単位が34モル%)100g、およびトルエン6kgを容器に入れ、均一に溶解するまで室温にて撹拌した。更に、樹脂Aとして、PE微粒子(平均粒径5μm、融点105℃)1kgを加え、ディスパーで、2800rpm

の条件で1時間攪拌して分散させた。更に、アルミナ微粒子（平均粒径0．4μm）を1kg加え、攪拌して液状組成物（1－C）を調製した。液状組成物（1－C）を、実施例1と同様に製造例1で作製した負極の両面に塗布し、乾燥して、厚みが10μmの、樹脂AであるPEを主体とし更にアルミナ微粒子を含有する第1セパレータ層を負極上に形成した。

[0147] PEの比重を1．0g／cm^3、EVAの比重を0．94g／cm^3、アルミナの比重を4．0g／cm^3として算出した第1セパレータ層中のPE微粒子の体積含有率は、74％である。

[0148] 次に、製造例2で作製した正極の両面に、液状組成物（2－C）をブレードコーターを用いて、乾燥時の厚みが10μmになるように塗布し、乾燥して、フィラーである板状ベーマイトを主体とする第2セパレータ層を正極上に形成した。

[0149] 上記第1セパレータ層を形成した負極と第2セパレータ層を形成した正極とを重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。この巻回電極体を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0150] （実施例9）

液状組成物（1－A）1kgに、更にアルミナ微粒子（平均粒径0．4μm）を400g加え、均一に分散させて液状組成物（1－D）を調製した。

[0151] 液状組成物（2－D）中に、厚みが15μmのPET製湿式不織布（多孔質基体）を通し、引き上げ塗布により液状組成物（2－D）を塗布した後、乾燥する前に、更に液状組成物（1－D）をダイコーターを用いて塗布して乾燥し、樹脂AであるPE微粒子を主体とし更にアルミナ微粒子を含有する第1セパレータ層および板状ベーマイトを主体とし更に樹脂Bである架橋PMMAを含有する第2セパレータ層を有する多孔質膜（厚み20μm）を得た。

[0152] PEの比重を1．0g／cm^3、アルミナの比重を4．0g／cm^3として算出した第1セパレータ層中のPE微粒子の体積含有率は、80％である。

[0153] 上記多孔質膜を用いた以外は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0154] （実施例10）

アルミナ微粒子（平均粒径0．3μm）1kgを水1kg中に分散させてスラリーを調製し

た。このスラリーに、更にバインダーとして自己架橋性アクリル樹脂エマルジョン（固形分比率45質量％）を100g加えて攪拌し、液状組成物（2－G）を調製した。

[0155] 製造例1で作製した負極の両面に、液状組成物（2－G）をブレードコーターにより塗布して乾燥し、厚みが5μmになるように、フィラーであるアルミナ微粒子を主体とする第2セパレータ層を形成した。

[0156] バインダーの比重を1．2g／cm^3、アルミナの比重を4g／cm^3として算出した第2セパレータ層中のアルミナ微粒子の体積含有率は、87％である。

[0157] また、液状組成物（1－A）1kgに、更に実施例3で用いたものと同じ板状ベーマイト1kgを加え、均一に分散させて液状組成物（1－E）を調製した。この液状組成物（1－E）中に厚みが15μmのPP製メルトブロー不織布（多孔質基体）を通し、引き上げ塗布により液状組成物（1－E）を塗布した後、乾燥することにより、不織布の空隙内に樹脂A（PE微粒子）および板状粒子（板状ベーマイト）を含有し、PE微粒子を主体とする第1セパレータ層となる多孔質膜（厚み20μm）を得た。

[0158] PEの比重を1．0g／cm^3、ベーマイトの比重を3．0g／cm^3として算出した第1セパレータ層中のPE微粒子の体積含有率は55％で、板状ベーマイトの体積含有率は45％である。

[0159] 上記負極と製造例2で作製した正極とを上記多孔質膜を介して重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。この巻回電極体を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0160] （実施例11）

液状組成物（2－C）中に厚み15μmのPET製湿式不織布（多孔質基体）を通し、引き上げ塗布により液状組成物（2－C）を塗布した後、乾燥することにより、不織布の空隙内にフィラー（板状ベーマイト）を含有し、板状ベーマイトを主体とする第2セパレータ層となる多孔質膜（厚み20μm）を得た。

[0161] 樹脂Bである架橋PMMA（平均粒径0．1μm、B_T＝1．0、B_R＝5、Tg：85℃）の水分散体（固形分比率40質量％）1kgに、バインダーとして実施例3で用いたものと同じSBRラテックス100gを加えて攪拌し、液状組成物（1－F）を調製した。この液状組成物（1－F）を、製造例1で作製した正極の両面にブレードコーターを用いて塗布し

て乾燥し、厚みが6μmの、樹脂Bである架橋PMMA微粒子を主体とする第1セパレータ層を形成した。

[0162] SBRの比重を0．97g／cm^3、架橋PMMAの比重を1．2g／cm^3として算出した第1セパレータ層中の架橋PMMA微粒子の体積含有率は、89%である。

[0163] 製造例1で作製した負極と第2セパレータ層を形成した正極とを上記多孔質膜を介して重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。この巻回電極体を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0164] （実施例12）

液状組成物（1－A）を用いた以外は、実施例10と同様にして、樹脂AであるPE微粒子を主体とする第1セパレータ層となる多孔質膜（厚み20μm、多孔質膜1）を得た。また、液状組成物（2－C）を用い、実施例11と同様にして、板状ベーマイトを主体とする第2セパレータ層となる多孔質膜（厚み20μm、多孔質膜2）を得た。

[0165] 製造例1で作製した正極と製造例2で作製した負極とを、上記多孔質膜1および多孔質膜2を多孔質膜2が負極側となるように介在させつつ重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を得た。この巻回電極体を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0166] （実施例13）

液状組成物（1－A）の代わりに液状組成物（1－D）を用いた以外は、実施例12における多孔質膜1と同様にして、樹脂AであるPE微粒子を主体とし更にアルミナ微粒子を含有する第1セパレータ層となる多孔質膜3を作製した。また、液状組成物（2－C）の代わりに液状組成物（2－D）を用いた以外は、実施例12における多孔質膜2と同様にして、板状ベーマイトを主体とし更に樹脂Bである架橋PMMA微粒子を含有する第2セパレータ層となる多孔質膜4を作製した。

[0167] 製造例1で作製した正極と製造例2で作製した負極とを、上記多孔質膜3および多孔質膜4を多孔質膜4が負極側となるように介在させつつ重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を得た。この巻回電極体を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0168] （実施例14）

板状アルミナ(平均粒径2μm、アスペクト比50)1kgに、水1kg、バインダーであるEVAのエマルジョン(酢酸ビニル由来の構造単位が20モル%、固形分比率50質量%)100gを加え、ディスパーで、2800rpmの条件で1時間攪拌して分散させ、更に、アルミナ繊維(平均繊維径3μm、平均繊維長10cm)300gを加え、均一になるまで室温にて撹拌して、液状組成物(2－H)を得た。液状組成物(2－H)を、ダイコーターを用いて、塗布厚50μmでPET基材上に塗布し、乾燥した後、PET基材から剥離することにより、フィラーである板状アルミナを主体とする第2セパレータ層となる多孔質膜(厚み15μm)を得た。

[0169] EVAの比重を0.94g／cm^3、アルミナの比重を4.0g／cm^3として算出した第2セパレータ層中の板状アルミナの体積含有率は、66%である。

[0170] また、液状組成物(1－C)を用いて、実施例8と同様にして、厚みが10μmの、樹脂AであるPE微粒子を主体とし更にアルミナ微粒子を含有する第1セパレータ層を負極上に形成した。

[0171] 第1セパレータ層を有する負極と上記多孔質膜と製造例2で作製した正極とを重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体とした。この巻回電極体を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0172] (実施例15)

液状組成物(2－H)を用い、実施例14と同様にPET基材上に塗布し、乾燥する前に、更に液状組成物(1－A)をブレードコーターを用いて塗布厚15μmで塗布し、乾燥した後にPET基材から剥離することにより、樹脂AであるPE微粒子を主体とする第1セパレータ層と、フィラーである板状アルミナを主体とする第2セパレータ層とを有する多孔質膜を得た。

[0173] 製造例1で作製した正極と製造例2で作製した負極とを、上記多孔質膜を第2セパレータ層が負極側となるように重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体とした。この巻回電極体を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0174] (比較例1)

実施例12で作製した多孔質膜2のみをセパレータとして用いた以外は、実施例12と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0175] （比較例2）

実施例12で作製した多孔質膜1のみをセパレータとして用いた以外は、実施例12と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0176] （比較例3）

PE製微多孔膜（厚み20μm）を用い、製造例1で作製した負極と製造例2で作製した正極とを、上記PE製微多孔膜を介在させつつ重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。この巻回電極体を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0177] 実施例1～16および比較例1～3におけるセパレータの構成を表1および表2に示す。表1および表2において、空孔率は前述の式（10）により求めたものであり、また、「樹脂体積／空孔体積」とは、第2セパレータ層の空孔体積を100%としたときの、第1セパレータ層に含まれる樹脂Aと樹脂Bとの合計体積の比率（%）を意味している。更に、各層の構成では、多孔質基体（不織布）やバインダーは省略しており、構成中のサイズは、特に断りが無い限り平均粒径であり、その他のサイズは平均値である。

[0178] [表1]

[0179] [表2]

	第1セパレータ層		第2セパレータ層	
	構成	樹脂体積／空孔体積（%）	構成	空孔率（%）
実施例1	PE微粒子（1μm）	100	シリカ（0．4μm） PE微粒子（1μm）	25
実施例2	PE微粒子（1μm）	143	アルミナ（2μm、アスペクト比50） PE微粒子（1μm）	35
実施例3	PE微粒子（1μm）	93	ベーマイト（1μm、アスペクト比10）	27
実施例4	PE微粒子（1μm）	89	ベーマイト（1μm、アスペクト比10） 架橋PMMA（0．4μm）	28
実施例5	架橋PMMA（0．1μm）	93	ベーマイト（1μm、アスペクト比10）	27
実施例6	PE微粒子（1μm）	38	ベーマイト（1μm、アスペクト比10） ベーマイト（0．8μm、アスペクト比50）	33
実施例7	PE微粒子（1μm）	72	シリカ（0．4μm）	27
実施例8	PE微粒子（5μm） アルミナ（0．4μm）	100	ベーマイト（1μm、アスペクト比10）	40
実施例9	PE微粒子（1μm） アルミナ（0．4μm）	56	ベーマイト（1μm、アスペクト比10） 架橋PMMA（0．4μm）	28

	第1セパレータ層		第2セパレータ層	
	構成	樹脂体積／空孔体積（%）	構成	空孔率（%）
実施例10	PE微粒子（1μm） ベーマイト（1μm、アスペクト比10）	275	アルミナ（0．3μm）	40
実施例11	架橋PMMA（0．1μm）	56	ベーマイト（1μm、アスペクト比10）	27
実施例12	PE微粒子（1μm）	185	ベーマイト（1μm、アスペクト比10）	27
実施例13	PE微粒子（1μm） アルミナ（0．4μm）	143	ベーマイト（1μm、アスペクト比10） 架橋PMMA（0．4μm）	28
実施例14	PE微粒子（5μm） アルミナ（0．4μm）	53	アルミナ（2μm、アスペクト比50） アルミナ（径3μm、繊維長10cm）	50
実施例15	PE微粒子（1μm）	53	アルミナ（2μm、アスペクト比50） アルミナ（径3μm、繊維長10cm）	50
比較例1	なし	—	ベーマイト（1μm、アスペクト比10）	27
比較例2	PE微粒子（1μm）	—	なし	—
比較例3	PE製微多孔膜			

[0180] また、実施例1～15および比較例1～3の各リチウム二次電池について、下記の評価を行った。

[0181] まず、実施例1～15および比較例1、3のリチウム二次電池について、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。電池を恒温槽に入れ、30℃から150℃まで毎分1℃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。また、150℃に達した状態で更に30分間温度を維持し、電池の表面温度および電池電圧を測定した。

[0182] 更に、比較例2の電池についても、同様に内部抵抗の温度変化を測定しようとしたが、電池作製時に内部短絡が生じていることが判明し、電池としての評価を行うことができなかった。すなわち、比較例2のセパレータは、フィラーを含有する第2セパレータ層がないために、両面からの押し付けに対する強度が弱く、電池作製時に正極と負極が押し付けられて内部短絡を生じたものと思われる。

[0183] 上記の評価結果を表3に示す。また、実施例3および比較例3の電池における内部抵抗の温度変化をそれぞれ図1および図2に示す。

[0184] [表3]

	シャットダウン温度（℃）	150℃で30分保持した際の状況
実施例1	122	異常なし
実施例2	122	異常なし
実施例3	122	異常なし
実施例4	122	異常なし
実施例5	135	異常なし
実施例6	122	異常なし
実施例7	122	異常なし
実施例8	105	異常なし
実施例9	122	異常なし
実施例10	122	異常なし
実施例11	135	異常なし
実施例12	122	異常なし
実施例13	122	異常なし
実施例14	105	異常なし
実施例15	122	異常なし
比較例1	—	表面温度上昇
比較例3	137	電圧低下

[0185] 表3に示すように、実施例1～15のセパレータでは、シャットダウン温度が105～135℃の範囲となり、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1～15の電池では、その後150℃で30分保持しても、電池の表面温度が上昇したり、電圧が低下するといった異常は

見られなかった。

[0186] また、実施例3の電池では、図1に示すように、150℃で30分保持しても内部抵抗が低下することなくシャットダウンの状態が保たれ、シャットダウン後の安全性が維持された。

[0187] これに対し、比較例1のセパレータは、シャットダウン機能を確保するための樹脂Aおよび樹脂Bを有していないため、シャットダウンが生じなかった。また、150℃で30分保持することにより、電池の表面温度が異常に上昇した。これは、シャットダウンが働かなかったためと推測される。

[0188] また、比較例3の電池では、図2に示すように、150℃で30分保持することで、内部抵抗が急激に低下して内部短絡を生じやすい状態となることがわかった。これは、セパレータが収縮しているためと推測される。更に、比較例3の電池では、表3に示すように、150℃で30分保持することで、電池電圧が低下する異常が認められた。

[0189] 更に、実施例1～15、比較例3のリチウム二次電池について、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－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1～15の電池は、比較例3の電池と同様に、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。

[0190] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、上記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、これらに限定はされない。本発明の範囲は、上述の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0191] 以上説明したように、本発明によれば、各種原因による内部短絡に対する信頼性に優れ、また、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も

優れた電気化学素子を提供することができる。

請求の範囲

[1] 第1セパレータ層と、第2セパレータ層とを含む多孔質の電気化学素子用セパレータであって、

前記第1セパレータ層は、融点が80～130℃である樹脂A、および、加熱により非水電解液を吸収して膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を主体として含み、

前記第2セパレータ層は、耐熱温度が150℃以上のフィラーを主体として含み、

前記第1セパレータ層および前記第2セパレータ層の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする電気化学素子用セパレータ。

[2] 前記樹脂Aは、ポリエチレン、エチレン－ビニルモノマー共重合体およびポリオレフィンワックスよりなる群から選択される少なくとも1種の樹脂である請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[3] 前記樹脂Bは、75～125℃の範囲にガラス転移点を有する樹脂架橋体である請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[4] 前記樹脂Bは、スチレン樹脂、スチレンブタジエンゴム、アクリル樹脂、ポリアルキレンオキシド、フッ素樹脂およびこれらの誘導体よりなる群から選択される少なくとも1種の樹脂の架橋体である請求項3に記載の電気化学素子用セパレータ。

[5] 前記樹脂Bは、下記式で定義される25℃における膨潤度B_Rが1以下である請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

$$B_R = (V_0 / V_i) - 1$$

ただし、上記式中、V_0は、非水電解液中に25℃で24時間浸漬後の樹脂Bの体積(cm^3)、V_iは、非水電解液に浸漬する前の樹脂Bの体積(cm^3)をそれぞれ表す。

[6] 前記樹脂Bは、下記式で定義される120℃における膨潤度B_Tが1以上である請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

$$B_T = (V_1 / V_0) - 1$$

ただし、上記式中、V_0は、非水電解液中に25℃で24時間浸漬後の樹脂Bの体積(cm^3)、V_1は、非水電解液中に25℃で24時間浸漬後、非水電解液を120℃に昇温させ、120℃で1時間経過後における樹脂Bの体積(cm^3)をそれぞれ表す。

[7] 前記樹脂Aおよび前記樹脂Bは、微粒子である請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[8] 前記第2セパレータ層の空孔率が10～50%であり、前記第1セパレータ層に含まれる前記樹脂Aと前記樹脂Bとの合計体積が、前記第2セパレータ層の全空孔体積の50%以上である請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[9] 前記フィラーは、無機酸化物からなる請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[10] 前記無機酸化物は、ベーマイト、Al_2O_3およびSiO_2よりなる群から選択される少なくとも1種である請求項9に記載の電気化学素子用セパレータ。

[11] 前記フィラーは、板状粒子を含む請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[12] 前記板状粒子のアスペクト比が、5～100である請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[13] 前記第1セパレータ層および前記第2セパレータ層の少なくとも一方が、有機バインダーを含む請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[14] 前記第1セパレータ層および前記第2セパレータ層の少なくとも一方が、耐熱温度が150℃以上の多孔質基体をさらに含む請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[15] 前記第1セパレータ層と前記第2セパレータ層とは、前記多孔質基体を共有して一体化している請求項14に記載の電気化学素子用セパレータ。

[16] 前記多孔質基体は、繊維状物で構成されている請求項14に記載の電気化学素子用セパレータ。

[17] 前記繊維状物は、セルロースおよびその変成体、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミドおよび無機酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種の材料からなる請求項16に記載の電気化学素子用セパレータ。

[18] 前記多孔質基体は、織布または不織布である請求項14に記載の電気化学素子用セパレータ。

[19] 前記電気化学素子用セパレータの150℃における熱収縮率が、1%以下である請

求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[20] 正極、負極、非水電解液および多孔質のセパレータを含む電気化学素子であって、

前記セパレータは、第1セパレータ層と、第2セパレータ層とを含み、

前記第1セパレータ層は、融点が80～130℃である樹脂A、および、加熱により前記非水電解液を吸収して膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を主体として含み、

前記第2セパレータ層は、耐熱温度が150℃以上のフィラーを主体として含み、

前記第1セパレータ層および前記第2セパレータ層の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする電気化学素子。

[21] 前記第1セパレータ層および前記第2セパレータ層の少なくとも一方が、前記正極および前記負極の少なくとも一方の電極と一体化されている請求項20に記載の電気化学素子。

[22] 前記非水電解液の共存下において、150℃での内部抵抗が、25℃における内部抵抗の5倍以上である請求項20に記載の電気化学素子。

[23] 請求項1に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法であって、

融点が80～130℃である樹脂A、および、加熱により非水電解液を吸収して膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を含むスラリー状の第1セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、

耐熱温度が150℃以上のフィラーを含むスラリー状の第2セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、

前記第1セパレータ層形成用組成物を多孔質基体に塗布して、前記樹脂Aおよび前記樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を主体として含む第1セパレータ層を形成する工程と、

前記第2セパレータ層形成用組成物を前記多孔質基体に塗布して、前記フィラーを主体として含む第2セパレータ層を形成する工程とを含み、

前記第1セパレータ層形成用組成物および前記第2セパレータ層形成用組成物の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする電気化学素子用セパレータの製

造方法。

[24] 前記第1セパレータ層形成用組成物および前記第2セパレータ層形成用組成物のいずれか一方の組成物を多孔質基体に塗布し、塗布した組成物が乾燥する前に他方の組成物を前記多孔質基体に塗布する請求項23に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法。

[25] 請求項1に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法であって、

融点が80～130℃である樹脂A、および、加熱により非水電解液を吸収して膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を含むスラリー状の第1セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、

耐熱温度が150℃以上のフィラーを含むスラリー状の第2セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、

前記第1セパレータ層形成用組成物を第1の多孔質基体に塗布して、前記樹脂Aおよび前記樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を主体として含む第1セパレータ層を形成する工程と、

前記第2セパレータ層形成用組成物を第2の多孔質基体に塗布して、前記フィラーを主体として含む第2セパレータ層を形成する工程とを含み、

前記第1セパレータ層形成用組成物および前記第2セパレータ層形成用組成物の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする電気化学素子用セパレータの製造方法。

[26] 前記第1セパレータ層と前記第2セパレータ層とは、電気化学素子内で重ね合わされてセパレータを形成する請求項25に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法。

[27] 請求項20に記載の電気化学素子の製造方法であって、

融点が80～130℃である樹脂A、および、加熱により非水電解液を吸収して膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を含むスラリー状の第1セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、

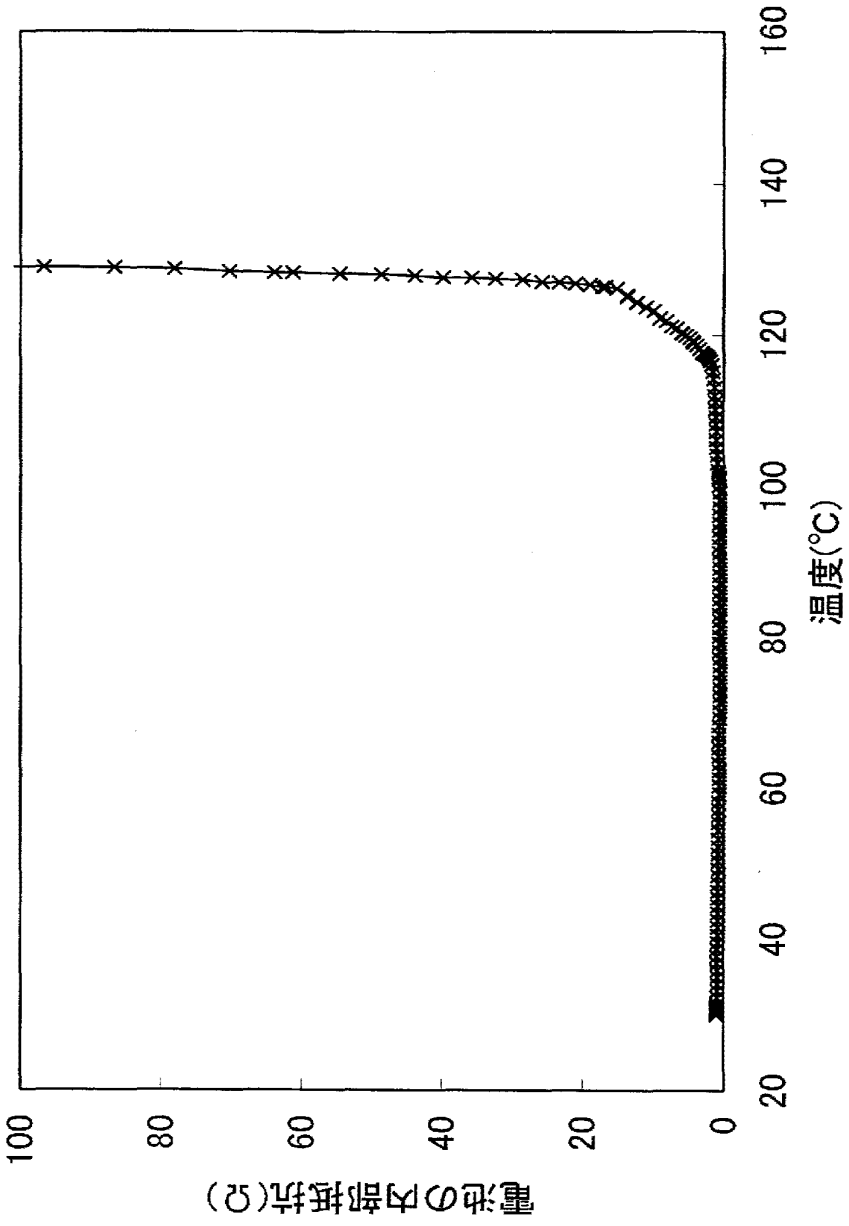
耐熱温度が150℃以上のフィラーを含むスラリー状の第2セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、

活物質含有層形成用組成物を準備する工程と、

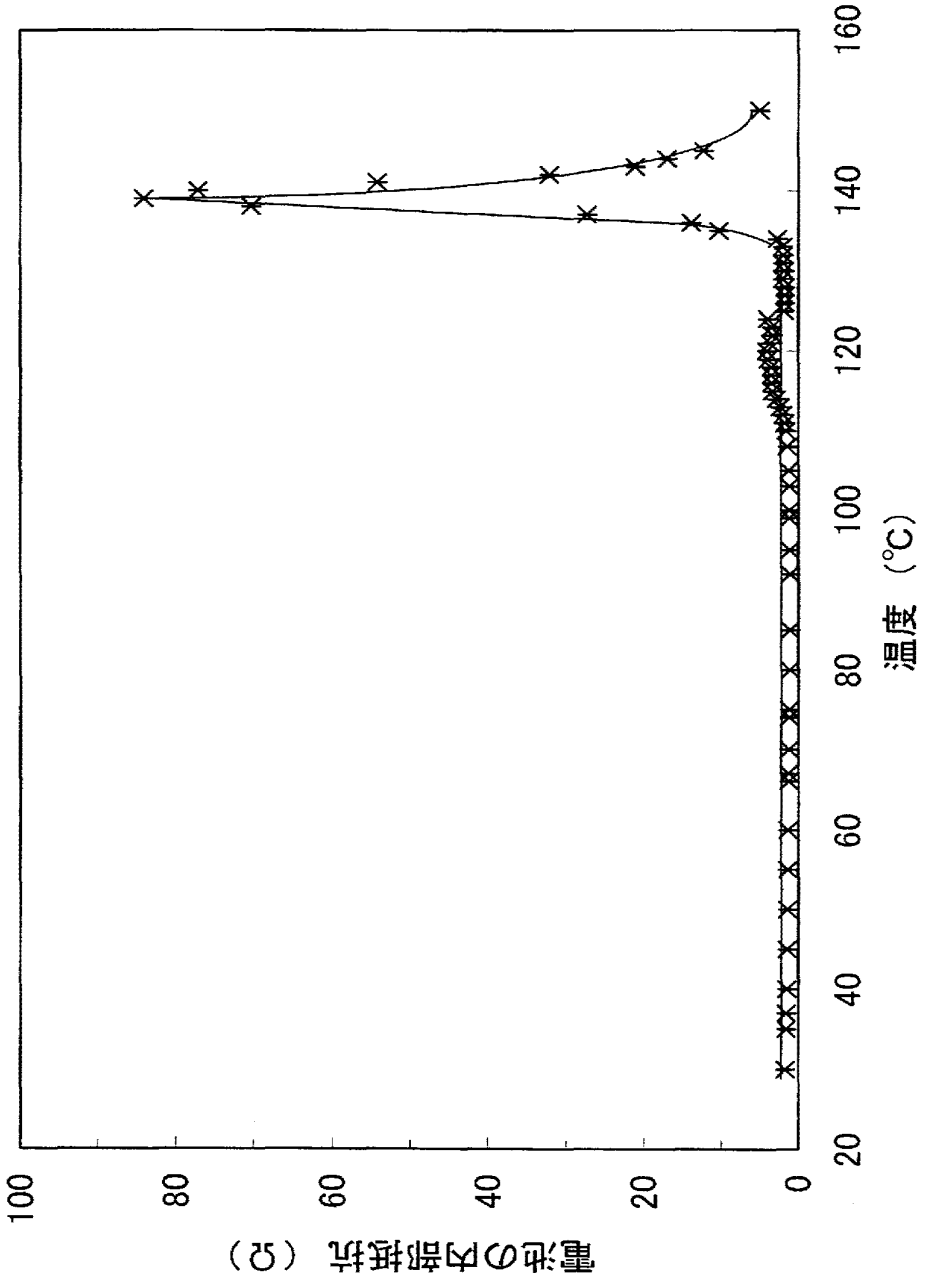
前記活物質含有層形成用組成物を集電体に塗布し、塗布した組成物が乾燥する前に前記第1セパレータ層形成用組成物または前記第2セパレータ層形成用組成物を塗布して、前記樹脂Aおよび前記樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂を主体として含む第1セパレータ層または前記フィラーを主体として含む第2セパレータ層を形成する工程とを含み、

前記第1セパレータ層形成用組成物および前記第2セパレータ層形成用組成物の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする電気化学素子の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/324581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M2/16(2006.01)i, *H01M10/40*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M2/16, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-7279 A (Teijin Ltd.), 10 January, 2003 (10.01.03), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0012] to [0025]; examples (Family: none)	1-27
A	JP 2003-317693 A (Teijin Ltd.), 07 November, 2003 (07.11.03), Claims 1 to 14; Par. Nos. [0010] to [0027]; examples & EP 1359632 A2 & CA 2425750 A & CN 1453888 A	1-27

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 March, 2007 (03.03.07)	13 March, 2007 (13.03.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-241135 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 August, 2004 (26.08.04), Claims 1 to 20; examples (Family: none)	1-27
A	JP 2000-48639 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 February, 2000 (18.02.00), Claims 1 to 4; Par. No. [0021] (Family: none)	1-27
A	JP 2002-151040 A (Kuraray Co., Ltd.), 24 May, 2002 (24.05.02), Claims 1 to 4; Par. No. [0006] (Family: none)	1-27

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３２４５８１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/16(2006.01)i, H01M10/40(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/16, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2003-7279 A (帝人株式会社) 2003.01.10, 請求項 1-7, 段落 0012-0025, 実施例など (ファミリーなし)	1-27
A	JP 2003-317693 A (帝人株式会社) 2003.11.07, 請求項 1-14, 段落 0010-0027, 実施例など & EP 1359632 A2 & CA 2425750 A & CN 1453888A	1-27
A	JP 2004-241135 A (松下電器産業株式会社) 2004.08.26, 請求項 1-20, 実施例など (ファミリーなし)	1-27

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０３．０３．２００７	国際調査報告の発送日 １３．０３．２００７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９４４５ 植前　充司 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００５年４月）

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2000-48639 A（旭化成工業株式会社）2000.02.18, 請求項 1-4, 段落 0021 など（ファミリーなし）	1-27
A	JP 2002-151040 A（株式会社クラレ）2002.05.24, 請求項 1-4, 段落 0006 など（ファミリーなし）	1-27

(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2007-273123
(P2007-273123A)
(43)公開日　平成19年10月18日(2007.10.18)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 2/16	(2006.01)	H01M	2/16	M	5H021
H01M 10/40	(2006.01)	H01M	2/16	L	5H029
H01M 4/58	(2006.01)	H01M	10/40	Z	5H050
H01M 4/48	(2006.01)	H01M	4/58		
H01M 4/02	(2006.01)	H01M	4/48		

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 20 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2006-94003 (P2006-94003)
(22)出願日　平成18年3月30日 (2006.3.30)

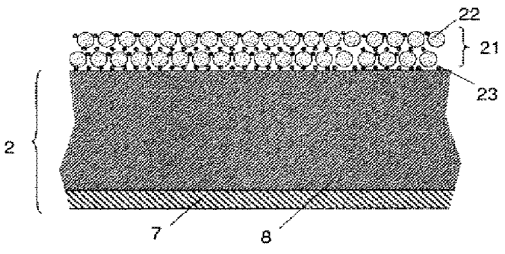
(71)出願人　000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　100097445
弁理士　岩橋　文雄
(74)代理人　100109667
弁理士　内藤　浩樹
(74)代理人　100109151
弁理士　永野　大介
(72)発明者　渡邊　耕三
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内

Ｆターム(参考)　5H021 AA06 BB01 BB12 CC04 EE01 EE02 EE22 EE34 EE35 HH10

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解質二次電池とその製造方法

(57)【要約】
【課題】昇温時にも正極と負極との絶縁を確保する絶縁性多孔質層を均一に設けて電池特性を維持しつつ安全性を向上した非水電解質二次電池を提供する。
【解決手段】非水電解質二次電池では、無機フィラー２２と無機フィラー２２を均一に分散させる活剤２３とを含む絶縁性多孔質層２１を、正極２、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けている。このように活剤２３によって無機フィラー２２の分散性を向上させることにより、均一な厚み、組成の絶縁性多孔質層２１を形成することができ、安全性と優れた電池特性を実現することができる。
【選択図】図３



【特許請求の範囲】
【請求項1】
正極と負極とセパレータとを備えた非水電解質二次電池であって、
無機フィラーと前記無機フィラーを均一に分散させる活剤とを有する絶縁性多孔質層を、前記正極、前記負極、前記セパレータの少なくともいずれかの表面に設けたことを特徴とする非水電解質二次電池。
【請求項2】
前記活剤として、疎水基と親水基を備えた材料を用いたことを特徴とする請求項１に記載の非水電解質二次電池。
【請求項3】
前記活剤として、シランカップリング剤を用いたことを特徴とする請求項２に記載の非水電解質二次電池。
【請求項4】
前記正極の活物質としてニッケルを含む複合酸化物を用い、少なくとも前記正極の表面に前記絶縁性多孔質層を設けたことを特徴とする請求項３に記載の非水電解質二次電池。
【請求項5】
前記負極の活物質として酸化物を用い、少なくとも前記負極の表面に前記絶縁性多孔質層を設けたことを特徴とする請求項３に記載の非水電解質二次電池。
【請求項6】
前記酸化物として、酸化ケイ素を用いたことを特徴とする請求項５に記載の非水電解質二次電池。
【請求項7】
正極と負極との間にセパレータを介在させて電極群を形成し、前記電極群を電解液とともに外装ケースに封入する非水電解質二次電池の製造方法であって、
無機フィラーと前記無機フィラーを均一に分散させる活剤との混合物にバインダーを添加し混練してペーストを調製するステップと、
前記ペーストを、前記正極、前記負極、前記セパレータの少なくともいずれかの表面に塗布し、乾燥するステップと、を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【0001】
本発明は、非水電解質二次電池とその製造方法に関し、特に負極、正極またはセパレータの表面に設ける耐熱性の絶縁性多孔質層に関する。
【背景技術】
【0002】
電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれて、小型・軽量で、かつ高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池への期待は高まりつつある。リチウム二次電池を主流とするこのような電池は、高エネルギー密度を有するために安全性を高める設計にも配慮する必要がある。特にセパレータとしてポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂の微多孔膜を用いている場合、１５０℃以下の温度でも収縮しやすく短絡を引き起こしやすい。また、釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いたとき、瞬時に発生する短絡発熱により短絡箇所が拡大する。そしてさらに反応熱が発生し、電池が異常な高温状態になる可能性がある。
【0003】
そこで正極または負極の表面に無機フィラーとバインダーとを含む多孔膜を設け、異常加熱時などによりセパレータが微小に破膜した場合でも正極と負極との直接的な接触を防ぎ、電池の昇温を防ぐ技術が提案されている。このような多孔膜を形成する際には、無機フィラーとバインダーとを分散媒の存在下で混練し、ペーストを調製して正極または負極の表面に塗布、乾燥させる（例えば、特許文献１）。
【特許文献1】特開２００５－２２２７８０号公報

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【0004】
しかしながら無機フィラーとして用いる酸化アルミニウムや酸化チタン、酸化マグネシウムなどの酸化物はそれ自体、凝集しやすい。しかも表面に水酸基のような親水性の末端基を有するため、水分を吸着しやすいため、さらに凝集しやすい。そのため、このような材料を無機フィラーとして用いると、ペースト調製においても無機フィラーが凝集し、ペースト中における分散性が低下する。このように無機フィラーが凝集した状態で調整されたペーストを用いると、多孔膜の厚みが不均一になる。そのため、正極と負極との距離にバラツキが生じ、電池反応も不均一となり、例えば充放電サイクル特性が低下するなど、電池諸特性に影響を及ぼす。また、不均一な厚みが極端になった場合には、加熱時などによりセパレータが微小に破膜した場合に多孔膜も正極や負極の熱膨張により薄い部分が破壊され正極と負極との直接的な接触を防ぐことができず、多孔膜を設けた本来の目的も達することができない。
【0005】
本発明は、上記の課題を解決するものであり、安全性に優れ、良好な特性を有する非水電解質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】
【0006】
上記目的を達成するために本発明の非水電解質二次電池は、無機フィラーと無機フィラーを均一に分散させる活剤とを有する絶縁性多孔質層を、正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けたことを特徴とする。このように活剤によって無機フィラーの分散性を向上させることにより、均一な厚み、組成の絶縁性多孔質層を形成することができ、安全性と優れた電池特性を実現することができる。
【発明の効果】
【0007】
本発明は正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けた絶縁性多孔質層を正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けることにより、優れた安全性と良好な電池特性とを実現することができる非水電解質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】
【0008】
本発明の第１の発明は、無機フィラーと無機フィラーを均一に分散させる活剤とを含む絶縁性多孔質層を、正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けた非水電解質二次電池である。このように活剤によって無機フィラーの分散性を向上させることにより、均一な厚み、組成の絶縁性多孔質層を形成することができ、安全性と優れた電池特性を実現することができる。
【0009】
本発明の第２の発明は、第１の発明において、活剤として疎水基と親水基を備えた材料を用いた非水電解質二次電池である。親水基は無機フィラーの表面に存在する水酸基などの末端基と親和性を持ち、その結果、活剤で覆われた無機フィラーの最外面には疎水基が配列される。そのため無機フィラー同士が凝集しにくくなる。その結果、無機フィラーの分散性を向上させることができる。
【0010】
本発明の第３の発明は、第２の発明において、活剤としてシランカップリング剤を用いた非水電解質二次電池である。第２の発明における活剤としてシランカップリング剤は有効な材料のひとつである。
【0011】
本発明の第４の発明は、第３の発明において正極の活物質としてニッケルを含む複合酸化物を用い、少なくとも正極の表面に絶縁性多孔質層を設けた非水電解質二次電池である

。シランカップリング剤は上述のように疎水基と親水基とを有し、親水基で無機フィラーに吸着あるいは結合し、活剤で覆われた無機フィラーの最外面には疎水基が配列される。そのため、絶縁性多孔質層に水分が吸着しにくくなる。ニッケルを含む複合酸化物は水分によって分解されやすいため、特に正極の活物質としてニッケルを含む複合酸化物を用いた場合に、雰囲気中の水分が絶縁性多孔質層によって電池内に混入することを防止できる。そのため、正極活物質の分解が抑制される。その結果、組立直後からの充放電容量の低下を抑制できる。

【0012】

本発明の第５の発明は、第３の発明において負極の活物質として酸化物を用い、少なくとも負極の表面に絶縁性多孔質層を設けた非水電解質二次電池である。負極の活物質として酸化物を用いた場合にも第４の発明と同様の現象が起こる。そのため少なくとも負極の表面に絶縁性多孔質層を設けることにより負極から電池内に混入する水分を抑制できる。

【0013】

本発明の第６の発明は、第５の発明において酸化物として、酸化ケイ素を用いた非水電解質二次電池である。酸化ケイ素は炭素材料に比べ高容量密度であるため、このような材料を負極に用いることで電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0014】

本発明の第７の発明は、第１の発明による非水電解質二次電池を製造する方法であって、無機フィラーと、この無機フィラーを均一に分散させる活剤とを乾式で混合した混合物にバインダーを混合してペーストを調製するステップと、このペーストを、正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に塗布し乾燥するステップと、を有する非水電解質二次電池の製造方法である。このように無機フィラーと活剤とを予め混合しておくことにより無機フィラーの分散性が向上し、均一な絶縁性多孔質層を作製できる。

【0015】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、本発明は、本明細書に記載された基本的な特徴に基づく限り、以下に記載の内容に限定されるものではない。

【0016】

（実施の形態１）

図１は、本発明の実施の形態１による非水電解質二次電池の一部切欠斜視図、図２は同非水電解質二次電池の分解斜視図である。図３は、図１に示す非水電解質二次電池の正極の概念断面図である。この角型電池は、負極１と、負極１に対向し放電時にリチウムイオンを還元する正極２と、負極１と正極２との間に介在し負極１と正極２の直接接触を防ぐセパレータ３とを有する。負極１および正極２は、セパレータ３とともに、捲回されて電極体９を形成している。電極体９は、図示しない非水電解液とともにケース６内に収納されている。電極体９の上部には、電極体９と封口板５とを隔離するとともにリード１１とケース６とを隔離する樹脂製の枠体４が配置されている。

【0017】

負極１は集電体とその表面に設けられた負極合剤層とを有し、この集電体にはリード１１が取り付けられている。リード１１の他端は封口板５に設けられた端子１３に接続されている。

【0018】

正極２は集電体７と正極活物質を含む正極合剤層８と、正極合剤層８の表面に設けられた絶縁性多孔質層２１を有し、集電体７にはリード１４が取り付けられている。リード１４の他端は正極端子を兼ねるケース６に接続されている。なお集電体７の両面に正極合剤層８と絶縁性多孔質層２１とが形成されているが、図３ではそのうちの片面の構造のみを示している。

【0019】

負極合剤層は少なくともリチウムイオンの吸蔵放出が可能な活物質を含む。この活物質としては、グラファイトや非晶質カーボンのような炭素材料を用いることができる。ある

いはケイ素（Ｓｉ）やスズ（Ｓｎ）などのように正極活物質材料よりも卑な電位でリチウムイオンを大量に吸蔵放出可能な材料を用いることができる。このような材料であれば、単体、合金、化合物、固溶体および含ケイ素材料や含スズ材料を含む複合活物質のいずれであっても、本発明の効果を発揮させることは可能である。特に含ケイ素材料は容量密度が大きく安価であるため好ましい。すなわち、含ケイ素材料として、Ｓｉ、SiO_x（０．０５＜ｘ＜１．９５）、またはこれらのいずれかにＢ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｔｉ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｃａ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｖ、Ｗ、Ｚｎ、Ｃ、Ｎ、Ｓｎからなる群から選択される少なくとも１つ以上の元素でＳｉの一部を置換した合金や化合物、または固溶体などを用いることができる。含スズ材料としてはNi_2Sn_4、Mg_2Sn、SnO_x（０＜ｘ＜２）、SnO_2、$SnSiO_3$、ＬｉＳｎＯなどを適用できる。

【0020】

これらの材料は単独で負極活物質を構成してもよく、また複数種の材料により構成してもよい。上記複数種の材料により負極活物質を構成する例として、Ｓｉと酸素と窒素とを含む化合物やＳｉと酸素とを含み、Ｓｉと酸素との構成比率が異なる複数の化合物の複合物などが挙げられる。この中でもSiO_x（０．３≦ｘ≦１．３）は、放電容量密度が大きく、かつ充電時の膨張率がＳｉ単体より小さいため好ましい。

【0021】

負極合剤層はさらに結着剤を含む。結着剤としては、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、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが使用可能である。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエンより選択された２種以上の材料の共重合体を用いてもよい。

【0022】

また、必要に応じて鱗片状黒鉛などの天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、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、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅やニッケルなどの金属粉末類、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などの導電剤を負極合剤層に混入させてもよい。

【0023】

負極１の集電体やリード１１、端子１３には、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタンなどの金属箔、炭素や導電性樹脂の薄膜などが利用可能である。さらに、カーボン、ニッケル、チタンなどで表面処理を施してもよい。

【0024】

正極合剤層８は$LiCoO_2$や$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、またはこれらの混合あるいは複合化合物などのような含リチウム複合酸化物を正極活物質として含む。特に$Li_xM_yN_{1-y}O_2$（式中、MおよびNは、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ａｌ、およびＺｎからなる群より選択される少なくとも１種で少なくともＮｉを含み、Ｍ≠Ｎであり、０．９８≦ｘ≦１．１０、０＜ｙ＜１）は容量密度が大きいため好ましい。

【0025】

正極活物質としては上記以外に、$LiMPO_4$（Ｍ＝Ｖ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ）の一般式で表されるオリビン型リン酸リチウム、Li_2MPO_4F（Ｍ＝Ｖ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ）の一般式で表されるフルオロリン酸リチウムなども利用可能である。さらにこれら含リチウム化合物の一部を異種元素で置換してもよい。金属酸化物、リチウム酸化物、導電剤な

どで表面処理してもよく、表面を疎水化処理してもよい。

【0026】

正極合剤層８はさらに導電剤と結着剤とを含む。導電剤としては、天然黒鉛や人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、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、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛やチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、フェニレン誘導体などの有機導電性材料を用いることができる。

【0027】

また結着剤としては、ＰＶＤＦ、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが使用可能である。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエンより選択された２種以上の材料の共重合体を用いてもよい。またこれらのうちから選択された２種以上を混合して用いてもよい。

【0028】

集電体７やリード１４、ケース６としては、アルミニウム（Ａ１）、炭素、導電性樹脂などが使用可能である。またこのいずれかの材料に、カーボンなどで表面処理したものを用いてもよい。

【0029】

非水電解質には有機溶媒に溶質を溶解した非水溶液系の電解質溶液や、これらを含み高分子で非流動化されたいわゆるポリマー電解質層が適用可能である。少なくとも電解質溶液を用いる場合には正極２と負極１との間にポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、アミドイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミドなどからなる不織布や微多孔膜などのセパレータ３を用い、これに電解質溶液を含浸させるのが好ましい。

【0030】

非水電解質の材料は、活物質の酸化還元電位などを基に選択される。非水電解質に用いるのが好ましい溶質としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAlCl_4$、$LiSbF_6$、ＬｉＳＣＮ、$LiCF_3SO_3$、$Li(CF_3CO_2)$、$Li(CF_3SO_2)_2$、$LiAsF_6$、$LiB_{10}Cl_{10}$、低級脂肪族カルボン酸リチウム、ＬｉＦ、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、クロロボランリチウム、ビス（１，２－ベンゼンジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ビス（２，３－ナフタレンジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ビス（２，２’－ビフェニルジオレート（２－）－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウム、ビス（５－フルオロ－２－オレート－１－ベンゼンスルホン酸－Ｏ，Ｏ’）ホウ酸リチウムなどのホウ酸塩類、テトラフェニルホウ酸リチウムなど、一般にリチウム電池で使用されている塩類を適用できる。

【0031】

さらに上記塩を溶解させる有機溶媒には、エチレンカーボネート（ＥＣ）、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、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジプロピルカーボネート、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメトキシメタン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、１，２－ジエトキシエタン、１，２－ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、トリメトキシメタン、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テトラヒドロフラン誘導体、ジメチルス

ルホキシド、１，３－ジオキソラン、４－メチル－１，３－ジオキソランなどのジオキソラン誘導体、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、スルホラン、３－メチルスルホラン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、３－メチル－２－オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、エチルエーテル、ジエチルエーテル、１，３－プロパンサルトン、アニソール、フルオロベンゼンなどの１種またはそれ以上の混合物など、一般にリチウム電池で使用されているような溶媒を適用できる。

【0032】

さらに、ビニレンカーボネート、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、ジアリルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、カテコールカーボネート、酢酸ビニル、エチレンサルファイト、プロパンサルトン、トリフルオロプロピレンカーボネート、ジベンゾフラン、２，４－ジフルオロアニソール、ｏ－ターフェニル、ｍ－ターフェニルなどの添加剤を含んでいてもよい。

【0033】

なお、非水電解質は、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどの高分子材料の１種またはそれ以上の混合物などに上記溶質を混合して、固体電解質として用いてもよい。また、上記有機溶媒と混合してゲル状で用いてもよい。さらに、リチウム窒化物、リチウムハロゲン化物、リチウム酸素酸塩、Li_4SiO_4、Li_4SiO_4－ＬｉＩ－ＬｉＯＨ、Li_3PO_4－Li_4SiO_4、Li_2SiS_3、Li_3PO_4－Li_2S－SiS_2、硫化リン化合物などの無機材料を固体電解質として用いてもよい。

【0034】

正極合剤層８の表面に形成された絶縁性多孔質層２１は、無機フィラー２２と活剤２３とを含む。無機フィラー２２は、例えば酸化アルミニウム（アルミナ）、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウムなどの粉末である。これらは単独で用いても２種類以上を混合して用いてもよい。無機フィラー２２の形状は特に限定されないが、活剤２３は無機フィラー２２を均一に分散させる機能を有する。無機フィラー２２の表面には水酸基などの末端基が存在するため、このような活剤２３の典型例として、疎水基と親水基とを有する材料を用いることができる。すなわち、親水基は無機フィラー２２の表面の末端基と親和性を持ち、その結果、活剤２３で覆われた無機フィラー２２の最外面には疎水基が配列される。そのため無機フィラー２２同士が凝集しにくくなる。その結果、無機フィラー２２の分散性が向上する。このような材料として、シランカップリング剤を適用することができる。これ以外に、チタンカップリング剤なども用いることができると考えられる。しかしながら一般に洗剤として用いられる脂肪酸エステルなどの界面活性剤は、水分を吸着しやすいので好ましくない。

【0035】

次に絶縁性多孔質層２１を正極合剤層８の表面に形成する手順について図４を用いて説明する。まず活剤２３と溶媒３１Ａとを撹拌する（Ｓ０１）。ここで溶媒３１Ａとしては水を０．１ｗｔ％添加したキシレン、メチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサノン、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）などの非水溶媒を用いる。この混合物に無機フィラー２２を添加し、さらに撹拌する（Ｓ０２）。このようにして得られた無機フィラー２２と活剤２３と溶媒３１Ａとの混合物を一旦乾燥させる（Ｓ０３）。この乾燥物に溶媒３１Ａと同様の溶媒３１Ｂとバインダー３２を添加して混練する（Ｓ０４）。このようにしてペーストを調製する。このペーストを正極合剤層８の表面に、ドクターブレード法などで塗布し乾燥させる。以上のようにして絶縁性多孔質層２１を形成する。このように無機フィラー２２と活剤２３とを先に混合して無機フィラー２２の分散性を向上させることにより、絶縁性多孔質層２１の厚みが均一になる。そのため、非水電解質二次電池を構成したと

きに正極２と負極１との距離のバラツキが抑制され、電池反応が均一となり、例えば充放電サイクル特性の低下が抑制される。すなわち絶縁性多孔質層２１を設けても電池諸特性が低下しない。また、異常加熱時などによりセパレータ３が微小に破膜した場合でも正極２と負極１との直接的な接触が防止され、非水電解質二次電池の昇温が防止される。

【0036】

正極２の活物質は上述のように含リチウム複合酸化物やリン酸リチウムである。活剤２３としてシランカップリング剤を用いた場合、酸化物などの活物質の表面の末端基である酸素や水酸基にシランカップリング剤の親水基が吸着あるいは結合する。そのため活剤２３で覆われた無機フィラー２２の最外面には疎水基が配列される。これにより、絶縁性多孔質層２１に水分が吸着しにくくなり、雰囲気中の水分が絶縁性多孔質層２１によって電池内に混入することを防止できる。水分は非水系電解質二次電池にとっては特性を低下させるので、このような水分の混入を抑制することが好ましい。特に、正極２の活物質として高容量密度であるニッケルを主体とするリチウム含有複合酸化物を用いる場合、このような酸化物は水分によって分解されやすい。そのため活剤２３としてシランカップリング剤を用いることにより正極活物質の分解を抑制することができる。その結果、組立直後からの充放電容量の低下が抑制できる。活剤２３としてシランカップリング剤を用いることによってこのような効果も得られる。

【0037】

次に具体的な例を用いて本実施の形態による効果を説明する。まずサンプル１の非水電解質二次電池の作製方法について説明する。

【0038】

正極活物質としてLi_2CO_3とCo_3O_4とを混合し、９００℃で１０時間焼成して$LiCoO_2$を得た。得られた含リチウム複合酸化物は単一相の六方晶層状構造であることが粉末Ｘ線回折により確認された。そして粉砕、分級の処理を経て平均粒径１２μｍとし、含リチウム複合酸化物粉末とした。

【0039】

得られた含リチウム複合酸化物１００重量部を、ＰＶＤＦ（固形分１２重量％のＮＭＰ溶液）５０重量部、アセチレンブラック４重量部、および適量のＮＭＰとともに双腕式練合機にて３０℃で３０分間撹拌し、正極合剤ペーストを調製する。このペーストを集電体７となる厚さ２０μｍのアルミニウム箔の両面に塗布し、１２０℃で１５分間乾燥させた後、総厚が１６０μｍとなるようにロールプレスする。その後、高さ５０ｍｍ、幅３４ｍｍ、厚み１０ｍｍの角型のケース６に挿入可能な幅にスリットし正極２を得た。なお、正極合剤層８の一部を剥離して集電体７にリード１４を接続した。

【0040】

一方、以下のようにして活剤２３であるシランカップリング剤と無機フィラー２２であるアルミナとを含み、絶縁性多孔質層２１を形成するためのペーストを調製する。サンプル１では活剤２３としてメチルトリメトキシシラン（ＭＴＭＳ）１重量部を溶媒３１ＡであるＮＭＰ９９重量部とを撹拌する（Ｓ０１）。この撹拌物に平均粒径０．３μｍのアルミナ３００重量部を添加し、さらに撹拌する（Ｓ０２）。このようにして得られた無機フィラー２２と活剤２３と溶媒３１Ａとの混合物を１２０℃で乾燥させる（Ｓ０３）。この乾燥物３０１重量部に溶媒３１ＢであるＮＭＰ１００重量部とバインダー３２であるＰＶＤＦ（固形分８重量％のＮＭＰ溶液）１５０重量部とを添加して混練する（Ｓ０４）。このようにしてペーストを調製する。このペーストを正極合剤層８の表面に、ドクターブレード法などで塗布し乾燥させる。以上のようにして厚さ０．５μｍの絶縁性多孔質層２１を形成する。

【0041】

次に、負極１の作製方法について説明する。人造黒鉛１００重量部、固形分４０重量％の変性スチレンーブタジエンゴム（ＳＢＲ）の分散液７重量部、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）１．６重量部を適量の水とともに双腕式練合機にて撹拌し、負極合剤ペーストを調製した。この負極合剤ペーストを負極１の集電体である厚さ１２μｍの銅箔の両

面に塗布、乾燥し、総厚が１６０μｍとなるように圧延した。その後、高さ５０ｍｍ、幅３４ｍｍ、厚み１０ｍｍのケース６に挿入可能な幅にスリットし、負極１を得た。なお、負極合剤層の一部を剥離して集電体にリード１１を接続した。

【0042】

以上のようにして得られた正極２と負極１とを、セパレータ３を介して捲回し、渦巻状の電極体９を構成した。セパレータ３には、厚さ２５μｍの、ポリエチレンとポリプロピレンとの複合微多孔性フィルムを用いた。

【0043】

その後、周囲に絶縁ガスケットを配した封口板５とリード１１とを導通させ、一方、ケース６とリード１４とを導通させ、電解質溶液を注入し、ケース６の開口部を封口板５で封口した。電解質溶液としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを体積比１：３で混合した混合溶媒に$LiPF_6$を１．２ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解して用いた。このようにして得られた電池に、３００ｍＡの定電流で充電終止電圧４．１Ｖ、放電終止電圧３．０Ｖの充放電を３回繰り返した。こうして、高さ５０ｍｍ、幅３４ｍｍ、厚み５ｍｍの角型電池を作製した。電池の設計容量は１０００ｍＡｈとした。

【0044】

サンプル２では、サンプル１の非水電解質二次電池の作製手順において、正極活物質として組成式$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$で表されるリチウム含有複合酸化物を用いた。このリチウム含有複合酸化物は以下のようにして調製した。

【0045】

硫酸ニッケル水溶液に、所定比率の硫酸コバルトと硫酸マンガンとを加え、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を低速で撹拌しながら水酸化ナトリウムを溶解したアルカリ溶液を滴下し中和した。このようにして三元系の水酸化物$Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)_2$の沈殿を共沈法により生成させた。この沈殿物をろ過、水洗し、８０℃で乾燥した。この水酸化物を大気中３８０℃で１０時間の熱処理を行い、三元系の酸化物$Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O$を得た。この酸化物は粉末Ｘ線回折により確認すると単一相であった。次に、得られた酸化物に、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎの原子数の和とＬｉの原子数との比が１：１になるように水酸化リチウム１水和物を加えた。その後、乾燥空気中１０００℃で１０時間の熱処理を行った。このようにして、目的とする$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$を得た。得られた含リチウム複合酸化物は単一相の六方晶層状構造であるとともに、ＣｏおよびＭｎが固溶していることが粉末Ｘ線回折により確認された。そして粉砕、分級の処理を経て平均粒径１２μｍとし、含リチウム複合酸化物粉末とした。

【0046】

このようにして調整した含リチウム複合酸化物を用いた以外はサンプル１と同様にしてサンプル２の非水電解質二次電池を作製した。

【0047】

サンプル３では、サンプル１の非水電解質二次電池の作製手順において、正極活物質として組成式$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$で表されるリチウム含有複合酸化物を用いた。このリチウム含有複合酸化物は以下のようにして調製した。

【0048】

硫酸ニッケル水溶液に、硫酸コバルトと硫酸アルミニウムとを添加し、飽和水溶液を調製した。この飽和水溶液を中和することによって三元系の水酸化物$Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}(OH)_2$の沈殿を共沈法により生成させた。この沈殿物をろ過、水洗し、８０℃で乾燥した。得られた三元系の水酸化物を大気中６００℃で１０時間の熱処理を行い、三元系の酸化物$Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O$を得た。次に、得られた$Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O$に、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌの原子数の和とＬｉの原子数の比が１：１になるように水酸化リチウム１水和物を加え、乾燥空気中８００℃で１０時間の熱処理を行うことにより、目的とする$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$を得た。得られた含リチウム複合酸化物は粉末Ｘ線回折により単一相の六方晶層状構造であるとともに、ＣｏおよびＡｌが固溶していることが確認された。そして粉砕、

分級の処理を経て含リチウム複合酸化物粉末とした。

【0049】

このようにして調整した含リチウム複合酸化物を用いた以外はサンプル１と同様にしてサンプル３の非水電解質二次電池を作製した。

【0050】

これらサンプル１～３と比較するために、活剤を用いずに絶縁性多孔質層を形成した以外はサンプル１～３と同様にしてサンプルＣ１～Ｃ３の非水電解質二次電池を作製した。

【0051】

次にこれらの非水電解質二次電池の評価方法について説明する。２５℃環境において、４．２Ｖで定電圧（最大電流１Ａ、最小電流１００ｍＡ）充電し、３０分後に１０００ｍＡの定電流で終止電圧３．０Ｖまで放電して初期容量を求めた。また、上と同じ条件で充放電を５００回繰り返し、充放電サイクル特性の指標として初期容量に対する容量の維持率を求めた。

【0052】

また安全性評価として、過充電試験を以下の要領で行った。２５℃温度制御下の恒温槽にて、１２Ｖ定電圧充電（最大電流１０００ｍＡ）にて充電を開始し、通電電流は電池温度が１０５℃に達したときに停止した。このときの電池温度を電池の最大平面部の中央部にて温度を測定した。電池温度の記録は試験終了後３０分間まで、電池の最高温度を比較した。

【0053】

各サンプルの諸元と評価結果を（表１）に示す。

【0054】

【表1】

	正極活物質	絶縁性多孔質層		初期容量(mAh)	容量維持率(%)	過充電最高温度(℃)
		無機フィラー	活剤			
サンプル１	$LiCoO_2$	アルミナ	ＭＴＭＳ	1005	85	107
サンプル２	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	アルミナ	ＭＴＭＳ	1001	86	111
サンプル３	$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	アルミナ	ＭＴＭＳ	1000	82	110
サンプルＣ１	$LiCoO_2$	アルミナ	なし	1003	80	132
サンプルＣ２	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	アルミナ	なし	995	82	135
サンプルＣ３	$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	アルミナ	なし	988	79	131

【0055】

（表１）から明らかなように、絶縁性多孔質層に活剤２３を用いていないサンプルＣ１～Ｃ３では、５００サイクル後の容量維持率が小さく、また過充電試験における最高温度がサンプル１～３と比較して高い。これは絶縁性多孔質層を形成する際に、無機フィラー２２であるアルミナが凝集したため、絶縁性多孔質層の厚みが不均一になっているためと考えられる。このため、正極と負極との距離にバラツキが生じ、電池反応も不均一となり、充放電サイクル特性が低下している。また、過充電試験において正極と負極との直接的な接触を防ぐことができず、二次発熱していると考えられる。一方、サンプル１～３では活剤２３を用いた絶縁性多孔質層２１を形成している。そのため絶縁性多孔質層２１の厚みが均一になり、充放電サイクル特性の低下が抑制されている。また、過充電試験において正極２と負極１との直接的な接触が防止され、比較的温度上昇が小さくなっている。

【0056】

また、初期容量に注目すると、サンプル１とサンプルＣ１とは同等であるが、サンプル２とサンプルＣ２、サンプル３とサンプルＣ３ではいずれも実施例であるサンプル２、３の方が大きく、さらに実施例と比較例との差はサンプル３とサンプルＣ３の方が大きい。これは、サンプル２、３が正極活物質にニッケルを含み、ニッケルの含有率がサンプル３の方が大きいことと関連している。正極活物質として用いたニッケルを含む含リチウム複

合酸化物は水分によって分解されやすい。この傾向はニッケル含有率が大きいほど顕著である。そのため活剤２３としてシランカップリング剤を用いることにより、正極合剤層８への水分の吸着が抑制され、正極活物質の分解を抑制することができる。その結果、初期容量の低下が抑制されている。

【0057】

以上のように、正極合剤層８の表面に、無機フィラー２２と活剤２３とを含む絶縁性多孔質層２１を形成することにより、電池特性の劣化と安全性の低下を抑制できる。しかも活剤２３としてシランカップリング剤を用い、正極活物質としてニッケルを含む含リチウム複合酸化物を用いることで、活物質の分解が抑制され、高容量密度を有する非水電解質二次電池が得られる。

【0058】

次に活剤２３に用いるシランカップリング剤の種類と無機フィラー２２の種類とを検討した結果について説明する。

【0059】

サンプル４～１０では活剤２３としてそれぞれ、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（ＴＦＰＴＭＳ）、ジメチルジメトキシシラン（ＤＭＤＭＳ）、メチルトリエトキシシラン（ＭＴＥＳ）、デシルトリメトキシシラン（ＤＴＭＳ）、ヘキシルトリメトキシシラン（ＨＴＭＳ）、ヘキシルトリエトキシシラン（ＨＴＥＳ）、ヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）を用いた。これ以外はサンプル３と同様にしてサンプル４～１０の非水電解質二次電池を作製した。

【0060】

サンプル１１、１２では無機フィラー２２として平均粒径０．３μｍの二酸化ケイ素、酸化マグネシウムを用いた。これ以外はサンプル３と同様にしてサンプル１１、１２の非水電解質二次電池を作製した。各サンプルの諸元と評価結果をサンプル３の結果と合わせて（表２）に示す。

【0061】

【表2】

	絶縁性多孔質層		初期容量 (mAh)	容量維持率 (%)	過充電最高温度 (℃)
	無機フィラー	活剤			
サンプル３	アルミナ	ＭＴＭＳ	1000	82	110
サンプル４	アルミナ	ＴＦＰＴＭＳ	995	87	108
サンプル５	アルミナ	ＤＭＤＭＳ	1000	82	111
サンプル６	アルミナ	ＭＴＥＳ	1008	84	111
サンプル７	アルミナ	ＤＴＭＳ	1001	88	108
サンプル８	アルミナ	ＨＴＭＳ	1010	82	107
サンプル９	アルミナ	ＨＴＥＳ	999	84	107
サンプル１０	アルミナ	ＨＭＤＳ	1003	87	110
サンプル１１	二酸化ケイ素	ＭＴＭＳ	1000	82	111
サンプル１２	酸化マグネシウム	ＭＴＭＳ	1002	85	107

【0062】

（表２）から明らかなように、いずれの場合も初期容量、容量維持率、過充電における安全性とも良好であり、活剤２３としてシランカップリング剤を用い、無機フィラー２２を用いる場合に効果が得られることがわかる。

【0063】

（実施の形態２）

図５は、本発明の実施の形態２における非水電解質二次電池の負極の概念断面図である。本実施の形態における非水電解質二次電池の基本的な構成は実施の形態１で図１、図２を用いて説明したものと同様である。本実施の形態では正極２の表面に絶縁性多孔質層２

１を形成せず、負極１の負極合剤層１２の表面に絶縁性多孔質層２４を形成している。絶縁性多孔質層２４もまた、無機フィラー２２と活剤２３とを含む。なお集電体１０の両面に負極合剤層１２と絶縁性多孔質層２４とが形成されているが、図５ではそのうちの片面の構造のみを示している。

【0064】

この構成でも実施の形態１と同様の効果が得られる。特に、負極１の活物質として酸化物を用い、活剤２３としてシランカップリング剤を用いた場合、酸化物表面の末端基は酸素や水酸基にシランカップリング剤の親水基が吸着あるいは結合する。そのため活剤２３で覆われた無機フィラー２２の最外面には疎水基が配列される。これにより、絶縁性多孔質層２４に水分が吸着しにくくなり、雰囲気中の水分が絶縁性多孔質層２４によって電池内に混入することを防止できる。水分は非水系電解質二次電池にとっては特性を低下させるので、このような水分の混入を抑制することが好ましい。活剤２３としてシランカップリング剤を用いることによってこのような効果も得られる。

【0065】

またこのような酸化物として酸化ケイ素を用いることが好ましい。酸化ケイ素は炭素材料に比べ高容量密度であるため、このような材料を活物質として負極１に用いることで電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0066】

次に具体的な例を用いて本実施の形態による効果を説明する。まずサンプルＡ１の非水電解質二次電池の作製方法について説明する。サンプルＡ１は、実施の形態１のサンプル１の作製手順において絶縁性多孔質層２１を正極合剤層８の表面に形成せずに、Ｓ０３まで同じ処方でペーストを調製し、サンプル１と同様の負極合剤層１２の表面に絶縁性多孔質層２４を形成した。その際、Ｓ０４にて添加されるバインダー３２には変性スチレン－ブタジエンゴムを用いた。これ以外はサンプル１と同様にしてサンプルＡ１の非水電解質二次電池を作製した。

【0067】

サンプルＡ２は、サンプルＡ１の作製手順において負極１の活物質として単体ケイ素を用いた。これ以外はサンプルＡ１と同様にしてサンプルＡ２の非水電解質二次電池を作製した。サンプルＡ３は、サンプルＡ１の作製手順において負極１の活物質として酸化ケイ素（ＳｉＯｘ、０．３≦ｘ≦１．３）を用いた。これ以外はサンプルＡ１と同様にしてサンプルＡ３の非水電解質二次電池を作製した。

【0068】

サンプルＡ４は、サンプルＡ３の作製手順において正極２の活物質としてサンプル２と同様の$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$を用いた。これ以外はサンプルＡ３と同様にしてサンプルＡ４の非水電解質二次電池を作製した。サンプルＡ５は、サンプルＡ３の作製手順において正極２の活物質としてサンプル３と同様の$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$を用いた。これ以外はサンプルＡ３と同様にしてサンプルＡ５の非水電解質二次電池を作製した。

【0069】

これらサンプルＡ１～Ａ５と比較するために、活剤を用いずに絶縁性多孔質層を形成した以外はサンプルＡ１～Ａ５と同様にしてサンプルＣ６～Ｃ１０の非水電解質二次電池を作製した。各サンプルの諸元と評価結果を（表３）に示す。

【0070】

【表3】

	正極活物質	負極		初期容量(mAh)	容量維持率(%)	過充電最高温度(℃)
		活物質	活剤			
サンプルＡ１	$LiCoO_2$	黒鉛	ＭＴＭＳ	1001	84	111
サンプルＡ２	$LiCoO_2$	Ｓｉ	ＭＴＭＳ	1003	72	118
サンプルＡ３	$LiCoO_2$	SiO_x	ＭＴＭＳ	1001	75	115
サンプルＡ４	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	SiO_x	ＭＴＭＳ	1000	72	118
サンプルＡ５	$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	SiO_x	ＭＴＭＳ	998	70	113
サンプルＣ６	$LiCoO_2$	黒鉛	なし	1002	76	125
サンプルＣ７	$LiCoO_2$	Ｓｉ	なし	1001	58	130
サンプルＣ８	$LiCoO_2$	SiO_x	なし	991	54	132
サンプルＣ９	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	SiO_x	なし	987	54	130
サンプルＣ10	$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	SiO_x	なし	984	52	131

【0071】
（表３）から明らかなように、絶縁性多孔質層に活剤を用いていないサンプルＣ６～Ｃ１０では、５００サイクル後の容量維持率が小さく、また過充電試験における最高温度がサンプルＡ１～Ａ５と比較して高い。これは絶縁性多孔質層を形成する際に、無機フィラー２２であるアルミナが凝集したため、絶縁性多孔質層の厚みが不均一になっているためと考えられる。このため、正極と負極との距離にバラツキが生じ、電池反応も不均一となり、充放電サイクル特性が低下している。また、過充電試験において正極と負極との直接的な接触を防ぐことができず、二次発熱していると考えられる。一方、サンプルＡ１～Ａ５では活剤２３を用いた絶縁性多孔質層２４を形成している。そのため絶縁性多孔質層２４の厚みが均一になり、充放電サイクル特性の低下が抑制されている。また、過充電試験において正極２と負極１との直接的な接触が防止され、比較的温度上昇が小さくなっている。ただし、サンプルＡ２～Ａ５における容量維持率の絶対値については小さくなっている。これは負極活物質自体のサイクル劣化が黒鉛を用いたサンプルＡ１に比べて大きいためである。

【0072】
また、初期容量に注目すると、サンプルＡ１とサンプルＣ６、サンプルＡ２とサンプルＣ７では同等であるが、サンプルＡ３とサンプルＣ８ではややサンプルＡ３の方が大きく、サンプルＡ４とサンプルＣ９、サンプルＡ５とサンプルＣ１０では、この順に初期容量の差が大きくなっている。これは、サンプルＡ３～Ａ５が負極活物質として酸化ケイ素を用いていることと関係し、さらにサンプルＡ４、Ａ５が正極活物質にニッケルを含み、ニッケルの含有率がサンプルＡ５の方が大きいことと関連している。

【0073】
負極活物質として酸化物を用いると水分を吸着しやすい。この水分が電池内に侵入すると、充電時に負極１で還元されたリチウムイオンと反応し、不可逆容量が増大する。そのため初期容量が低下する。さらに充放電サイクル特性にも影響する。また正極活物質にニッケルを含むサンプルＡ４、Ａ５ではこの水分により正極活物質も分解する。この傾向はニッケル含有率が大きいほど顕著である。そのため活剤２３としてシランカップリング剤を用いることにより負極合剤層１２への水分の吸着が抑制され、電池内への水分の侵入を抑制することができる。その結果、初期容量の低下が抑制されている。

【0074】
以上のように、負極合剤層１２の表面に、無機フィラー２２と活剤２３とを含む絶縁性多孔質層２４を形成することにより、電池特性の劣化と安全性の低下を抑制できる。しかも活剤２３としてシランカップリング剤を用い、負極活物質に酸化ケイ素を用いることで、高容量密度を有する非水電解質二次電池が得られる。なお、例示していないが無機フィラー２２やシランカップリング剤として実施の形態１におけるサンプル４～１２と同様の

材料を用いることができる。

【0075】

（実施の形態３）

図６は、本発明の実施の形態３における非水電解質二次電池のセパレータの概念断面図である。本実施の形態における非水電解質二次電池の基本的な構成は実施の形態１で図１、図２を用いて説明したものと同様である。本実施の形態では正極２の表面に絶縁性多孔質層２１を形成せず、セパレータ３の表面に絶縁性多孔質層２５を形成している。絶縁性多孔質層２５もまた、無機フィラー２２と活剤２３とを含む。なお絶縁性多孔質層２５は図６に示すようにセパレータ３の片面にのみ形成しても、両面に形成してもよい。また絶縁性多孔質層２５に用いるバインダー３２としては、絶縁性多孔質層２５が接する電極（負極１または正極２）の合剤層に含まれるバインダーと同質か親和性のある材料を用いることが好ましい。これによってセパレータ３が熱収縮した場合でも絶縁性多孔質層２５が電極に支持されて膜形状を維持することができ、確実に負極１と正極２との接触を防止することができる。あるいは、バインダー３２として負極１あるいは正極２に用いたバインダーとは異なる耐熱性の樹脂を用いることも好ましい。この場合、セパレータ３のどちらかの面に絶縁性多孔質層２５を設けてもその面と正極２あるいは負極１との重ねあわせを考慮する必要がないため作業性が向上する。

【0076】

この構成でも実施の形態１と同様の効果が得られる。特に、絶縁性多孔質層２５のバインダー３２として繊維状のポリイミド、芳香族ポリアミド（アラミド）樹脂などの耐熱性樹脂を用いてもよい。このような耐熱樹脂が雰囲気中の水分を吸収して膨潤する材料である場合でも、活剤２３としてシランカップリング剤を用いた場合には、シランカップリング剤の撥水性のために耐熱樹脂への水分の吸収が抑制される。ポリイミド、アラミド樹脂は耐熱性に優れるため、バインダー３２として絶縁性多孔質層２５の膜形状を維持するばかりでなく、無機フィラー２２の助剤としても機能するため好ましい。しかしながらポリイミド、アラミド樹脂は吸湿膨潤性であるため、次のような課題を有する。

【0077】

絶縁性多孔質層２５が膨潤すると、電解液の注液性が著しく低下する。また、電解液の保持能力が小さくなるため、充放電サイクル試験中にセパレータ３中の電解液保持量が減少し、充放電における容量維持率が著しく低下する。

【0078】

これについて、図７を用いて説明する。図７はシランカップリング剤を用いずに絶縁性多孔質層を形成した場合の水分による絶縁性多孔質層の変化を示す概念図である。なお単純化のため、絶縁性多孔質層２６として無機フィラー２２のみを図示している。

【0079】

図７（ａ）に示すように、セパレータ３上にシランカップリング剤を含まない絶縁性多孔質層２６を設けた場合、雰囲気中の水分が無機フィラー２２に吸着する。これは仮に絶縁性多孔質層２６を設けたセパレータ３を露点－５０℃の雰囲気中で取り扱った場合でも起こりうる。そして図７（ｂ）に示すように、水分を吸着した無機フィラー２２は膨張する。時間が経過すると絶縁性多孔質層２６全体において無機フィラー２２は膨張する。その結果、図７（ｃ）に示すように、絶縁性多孔質層２６は初期の厚みＴ１がＴ２のように厚くなる。そのため上述のような注液性の低下や電池特性低下が生じる。さらにバインダー３２としてポリイミド、アラミド樹脂のように吸湿膨潤性の耐熱樹脂を用いた場合、この樹脂もまた水分を吸収して膨張する。そのため、この現象がさらに顕著になる。これに対し、本実施の形態では絶縁性多孔質層２５にシランカップリング剤を用いることでこのような不具合が解消される。

【0080】

次に具体的な例を用いて本実施の形態による効果を説明する。まずサンプルＢ１の非水電解質二次電池の作製方法について説明する。サンプルＢ１は、実施の形態１のサンプル３の作製手順において絶縁性多孔質層２１を正極合剤層８の表面に形成せずに、セパレー

タ３の正極２と接する側にはサンプル３と同様のペーストを用いて絶縁性多孔質層２５を形成した。すなわち正極２と接する側に設けられた絶縁性多孔質層２５はバインダー３２としてＰＶＤＦを含む。これ以外はサンプル３と同様にしてサンプルＢ１の非水電解質二次電池を作製した。

【0081】

サンプルＢ２は、実施の形態１のサンプル３の作製手順において絶縁性多孔質層２１を正極合剤層８の表面に形成せずに、セパレータ３の負極１と接する側にはサンプルＡ１と同様のペーストを用いて絶縁性多孔質層２５を形成した。すなわち負極１と接する側に設けられた絶縁性多孔質層２５はバインダー３２としてＳＢＲを含む。これ以外はサンプル３と同様にしてサンプルＢ２の非水電解質二次電池を作製した。

【0082】

サンプルＢ３は、実施の形態１のサンプル３の作製手順において絶縁性多孔質層２１を正極合剤層８の表面に形成せずに、セパレータ３の正極２と接する側にはサンプル３と同様のペーストを用いてセパレータ３の両面に絶縁性多孔質層２５を形成した。ただし、バインダー３２には繊維状のアラミド樹脂を用いた。これ以外はサンプル３と同様にしてサンプルＢ３の非水電解質二次電池を作製した。

【0083】

サンプルＢ４は、実施の形態１のサンプル３の作製手順において絶縁性多孔質層２１を正極合剤層８の表面に形成せずに、セパレータ３の正極２と接する側にサンプル３と同様のペーストを用いてセパレータ３の両面に絶縁性多孔質層２５を形成した。ただし、バインダー３２には可溶性ポリイミドを用いた。これ以外はサンプル３と同様にしてサンプルＢ４の非水電解質二次電池を作製した。

【0084】

これらサンプルＢ１～Ｂ４と比較するために、活剤を用いずに絶縁性多孔質層２６を形成した以外はサンプルＢ１～Ｂ４と同様にしてサンプルＣ１１～Ｃ１４の非水電解質二次電池を作製した。

【0085】

【表4】

	絶縁性多孔質層		初期容量(mAh)	容量維持率(%)	過充電最高温度(℃)
	活剤	バインダー			
サンプルＢ１	ＭＴＭＳ	ＰＶＤＦ	1001	87	109
サンプルＢ２	ＭＴＭＳ	ＳＢＲ	1003	88	112
サンプルＢ３	ＭＴＭＳ	アラミド	1000	84	111
サンプルＢ４	ＭＴＭＳ	ポリイミド	999	85	113
サンプルＣ１１	なし	ＰＶＤＦ	990	75	131
サンプルＣ１２	なし	ＳＢＲ	989	71	131
サンプルＣ１３	なし	アラミド	985	60	121
サンプルＣ１４	なし	ポリイミド	985	62	125

正極活物質：$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$
負極活物質：黒鉛
絶縁性多孔質層の無機フィラー：アルミナ

【0086】
（表４）から明らかなように、絶縁性多孔質層２６に活剤２３を用いていないサンプルＣ１１～Ｃ１４では、５００サイクル後の容量維持率が小さく、また過充電試験における最高温度がサンプルＢ１～Ｂ４と比較して高い。これは絶縁性多孔質層２６を形成する際に、無機フィラー２２であるアルミナが凝集したため、絶縁性多孔質層２６の厚みが不均一になっているためと考えられる。このため、正極２と負極１との距離にバラツキが生じ、電池反応も不均一となり、充放電サイクル特性が低下している。また、過充電試験において正極２と負極１との直接的な接触を防ぐことができず、二次発熱していると考えられる。一方、サンプルＢ１～Ｂ４では活剤２３を用いた絶縁性多孔質層２５を形成している。そのため絶縁性多孔質層２５の厚みが均一になり、充放電サイクル特性の低下が抑制されている。また、過充電試験において正極２と負極１との直接的な接触が防止され、比較的温度上昇が小さくなっている。特にサンプルＢ３についてはバインダー３２である繊維状のアラミド樹脂が無機フィラー２２の助剤として機能するためサンプルＢ１、Ｂ２よりさらに安全性が高い。

【0087】
また初期容量についても、正極活物質に$LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$を用いているために、サンプルＣ１１～Ｃ１４ではセパレータ３上に形成された絶縁性多孔質層２６に吸着あるいは吸収されて電池内に侵入する水分の影響を受けやすい。特にサンプルＣ１３ではバインダー３２として繊維状のアラミド樹脂を用いているため、この影響がより顕著に現れている。これに対しサンプルＢ１～Ｂ４では設計どおりの初期容量が得られている。

【0088】
Ｃ１１～Ｃ１４の容量維持率は、Ｂ１～Ｂ４と比較し、電池内に侵入する水分の影響を受けて低下している。また、Ｃ１３の容量維持率は、Ｃ１１、Ｃ１２と比較して、約１０％低下している。これは、バインダー３２であるアラミド樹脂が水分により膨張し、電解液の保持量が低下したため、セパレータ３内の電解液が不足し、リチウムイオンの拡散が

不充分となったためである。また、Ｃ１４でもポリイミド樹脂が吸湿性を有するので、Ｃ１３のアラミド樹脂を用いた場合と同様に容量維持率が低下している。

【0089】

このように、シランカップリング剤は、耐熱層である絶縁性多孔質層２５を形成する無機フィラー２２やバインダー３２である繊維状のアラミド樹脂の吸水を防止する。

【0090】

以上のように、セパレータ３の表面に、無機フィラー２２と活剤２３とを含む絶縁性多孔質層２５を形成することにより、電池特性の劣化と安全性の低下を抑制できる。しかも活剤２３としてシランカップリング剤を用い、バインダー３２に繊維状のアラミド樹脂を用いることで、より安全性の高い非水電解質二次電池が得られる。なお、例示していないが無機フィラー２２やシランカップリング剤として実施の形態１におけるサンプル４～１２と同様の材料を用いることができる。

【0091】

なお、各実施の形態では、絶縁性多孔質層を正極２、負極１、セパレータ３のいずれかに設けているが、このうちの２つ以上に設けてもよい。そのようにすればより安全性が向上する。

【0092】

なお、各実施の形態では捲回タイプの電極体を有する角型電池について説明したが、本発明に係わる電池の形状は、これに限定するものではなく、平型電池、捲回式の円筒型電池または積層構造の角型電池にも適用することができる。

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明では、無機フィラーと無機フィラーを均一に分散させる活剤とを含む絶縁性多孔質層を、正極、負極、セパレータの少なくともいずれかの表面に設けている。このような構成により、電池特性を維持しながら安全性を向上することができる。そのため、今後大きな需要が期待されるリチウム二次電池の安全性向上に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図1】本発明の実施の形態１による非水電解質二次電池の一部切欠斜視図

【図2】同非水電解質二次電池の分解斜視図

【図3】同非水電解質二次電池の正極の断面図

【図4】本発明の実施の形態１における絶縁性多孔質層を形成するためのペーストの調製手順を示すフローチャート

【図5】本発明の実施の形態２における非水電解質二次電池の負極の断面図

【図6】本発明の実施の形態３における非水電解質二次電池のセパレータの断面図

【図7】（ａ）本発明の実施の形態とは異なるセパレータの断面図（ｂ）上記セパレータ上に設けられた絶縁性多孔質層の変化を示す断面図（ｃ）上記セパレータ上に設けられた絶縁性多孔質層のさらなる変化を示す断面図

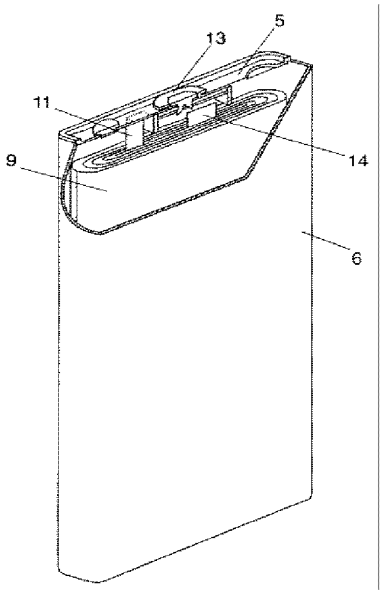
【符号の説明】

【0095】

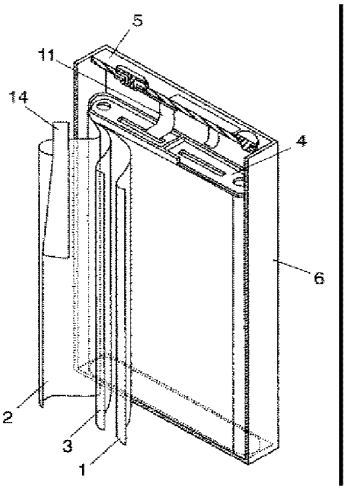
１　負極
２　正極
３　セパレータ
４　枠体
５　封口板
６　ケース
７　集電体
８　正極合剤層
９　電極体
１０　集電体

１１　　リード
１２　　負極合剤層
１３　　端子
１４　　リード
２１，２４，２５　　絶縁性多孔質層
２２　　無機フィラー
２３　　活剤
２６　　絶縁性多孔質層
３１Ａ，３１Ｂ　　溶媒
３２　　バインダー

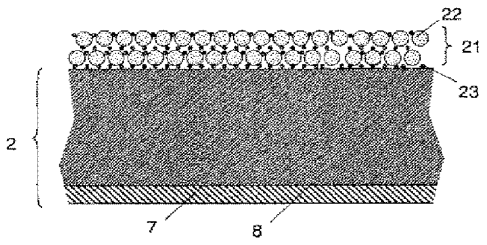
【図1】



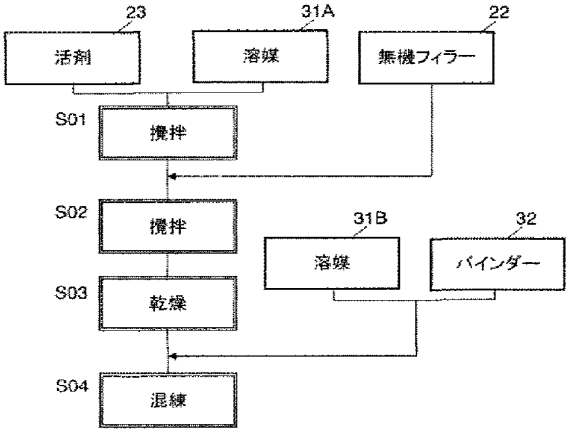
【図2】



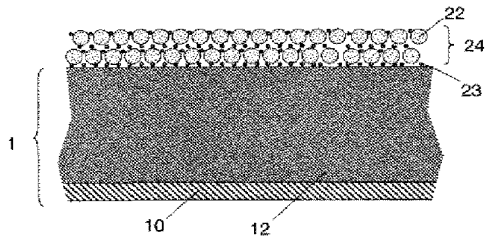
【図3】



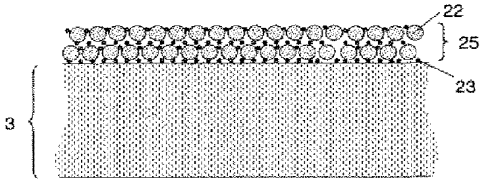
【図4】


23
31A
22
活剤
溶媒
無機フィラー
S01
攪拌
S02
攪拌
31B
32
溶媒
バインダー
S03
乾燥
S04
混練

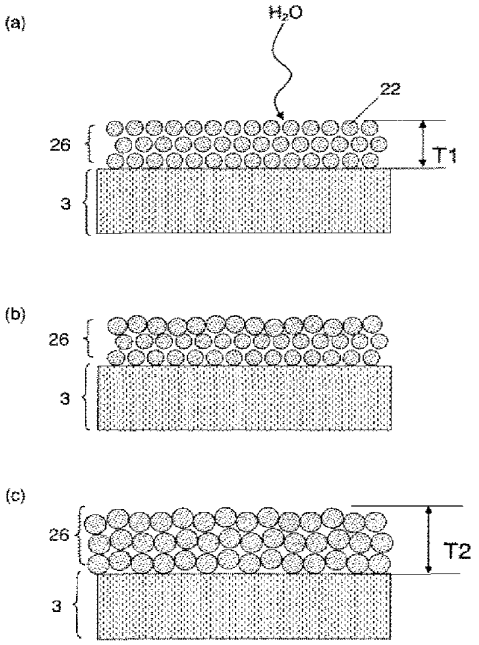
【図5】


22
24
23
1
10
12

【図6】


22
25
23
3

【図7】


(a)
H2O
22
26
T1
3
(b)
26
3
(c)
26
T2
3

(51)Int.Cl.		F I								テーマコード（参考）
		Ｈ０１Ｍ　4/02　　Ｂ								
Ｆターム(参考)	5H029	AJ02	AJ12	AK03	AL02	AL06	AL07	AL11	AL12	AM03	AM05
		AM07	BJ02	BJ04	BJ14	BJ27	CJ02	CJ08	CJ22	DJ04	DJ16
		EJ01	EJ04	EJ07	EJ12	EJ13	EJ14	HJ12			
	5H050	AA02	AA15	BA17	CA07	CA08	CA09	CB02	CB07	CB08	CB11
		CB12	EA02	EA08	EA09	EA10	EA15	EA23	EA24	EA26	EA28
		FA16	FA17	GA02	GA10	GA22	HA12				

(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2007-273443
(P2007-273443A)
(43)公開日　平成19年10月18日(2007.10.18)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 2/16	(2006.01)	H01M	2/16	L	5H021
H01M 10/40	(2006.01)	H01M	2/16	P	5H029
H01G 9/02	(2006.01)	H01M	10/40	Z	
		H01G	9/00	301C	

審査請求 未請求　請求項の数 9　OL　（全 21 頁）

(21)出願番号　特願2006-344480 (P2006-344480)
(22)出願日　平成18年12月21日 (2006.12.21)
(31)優先権主張番号　特願2005-370764 (P2005-370764)
(32)優先日　平成17年12月22日 (2005.12.22)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)
(31)優先権主張番号　特願2006-61108 (P2006-61108)
(32)優先日　平成18年3月7日 (2006.3.7)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

(71)出願人　303046314
旭化成ケミカルズ株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(72)発明者　村田　博
滋賀県守山市小島町５１５番地　旭化成ケミカルズ株式会社内

Ｆターム(参考)　5H021 BB05 BB12 BB13 CC04 EE04 EE21 HH02 HH03 HH06
5H029 AJ12 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07 DJ04 EJ03 EJ12 HJ00 HJ04 HJ14

(54)【発明の名称】多層多孔膜およびその製造方法

(57)【要約】
【課題】耐熱性と高透過性を同時に有することで、特に非水電解液電池用セパレータとして高い安全性と実用性を兼ね備えた多層多孔膜の提供。
【解決手段】ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に、無機フィラー又は融点及び／又はガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂を含有する厚さ０．２μｍ以上１００μｍ以下の多孔層を備え、透気度が１～６５０秒／１００ｃｃである多層多孔膜及びその製造方法、それを用いた非水電解液電池用セパレータ及び非水電解液電池。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項1】
ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に、無機フィラー又は融点及び／又はガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂を含有する厚さ０．２μｍ以上１００μｍ以下の多孔層を備え、透気度が１～６５０秒／１００ｃｃである多層多孔膜。
【請求項2】
前記多孔層が無機フィラーに加えてバインダー樹脂を含有する、請求項１に記載の多層多孔膜
【請求項3】
前記多孔層が、無機フィラー又は融点及び／又はガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂を含有する溶液を塗布することによって形成されてなる、請求項１又は２に記載の多層多孔膜。
【請求項4】
前記ポリオレフィン樹脂多孔膜が無機充填材を含有する、請求項１～３のいずれか１項に記載の多層多孔膜。
【請求項5】
ポリオレフィン樹脂と可塑剤とを含むシート状成形体の少なくとも片面に、無機フィラー含有樹脂溶液、又は融点および／またはガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂を含有する溶液を塗布した後、可塑剤を抽出する、多層多孔膜の製造方法。
【請求項6】
前記シート状成形体が、更に無機充填材を含有する、請求項５に記載の多層多孔膜の製造方法。
【請求項7】
請求項５又は６に記載の製造方法を用いて作製された多層多孔膜。
【請求項8】
請求項１～４、および７のいずれか１項に記載の多層多孔膜を用いた非水電解液電池用セパレータ。
【請求項9】
請求項８に記載の電池用セパレータを用いた非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【0001】
本発明は、電池やコンデンサー等における隔離材や物質の分離等に好適に用いられる多孔膜及びその製造方法に関する。更に、それを用いた非水電解液電池用セパレータ及び非水電解液電池に関する。
【背景技術】
【0002】
ポリオレフィン多孔膜は優れた電気絶縁性、イオン透過性を示すことから電池やコンデンサー等におけるセパレータとして広く利用されている。特に近年では携帯機器の多機能化、軽量化に伴いその電源として高出力密度、高容量密度のリチウムイオン二次電池が使用されており、このような電池用セパレータにも主としてポリオレフィン多孔膜が用いられている。
リチウムイオン二次電池は高い出力密度、容量密度を持つ反面、電解液に有機溶媒を用いているために短絡や過充電などの異常事態に伴う発熱によって電解液が分解し、最悪の場合には発火に至ることがある。このような事態を防ぐためリチウムイオン二次電池にはいくつかの安全機能が組み込まれており、その中の一つにセパレータのシャットダウン機能がある。シャットダウン機能とは電池が異常発熱を起こした際、セパレータの微多孔が熱溶融等により閉塞して電解液内のイオン伝導を抑制し電気化学反応の進行をストップさせる機能のことである。一般的にシャットダウン温度が低いほど安全性が高いとされ、ポリエチレンがセパレータの成分として用いられている理由の一つに適度なシャットダウン

温度を持つという点が挙げられる。しかし、高いエネルギーを有する電池においては熱暴走時の発熱量が大きく、シャットダウン温度を超えても温度が上昇し続けた場合、セパレータの熱収縮に伴う破膜により両極が短絡し、さらなる発熱を引き起こす危険性がある。

【0003】

このような問題を解決するために、セパレータと電極の間に絶縁性無機フィラーを主成分とする層を形成する方法が提案されている。（特許文献１、２、３、４）この方法ではシャットダウン温度を超えて温度が上昇し続けてセパレータが破膜しても、無機フィラー層が絶縁層として存在するために両極の短絡を防止できるため、安全性に優れている。また、セパレータの細孔が閉塞するのを防ぐため、真空蒸着法やスパッタリング法、ＣＶＤ法等の真空製膜法を用いて無機フィラー層を形成する方法（特許文献５）も提案されている。

【特許文献1】特開２００１－２６６８２８号公報
【特許文献2】特開２００５－２７６５０３号公報
【特許文献3】国際公開第００／７９６１８号パンフレット
【特許文献4】特開平１１－８０３９５号公報
【特許文献5】特開２００１－３５４６８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、無機フィラー層含有樹脂溶液を多孔膜であるセパレータ表面に塗布することによって無機フィラー層をセパレータ表面に形成すると、無機フィラーおよび無機フィラーを結着するためのバインダー樹脂がどうしてもセパレータの細孔に入り込むため、多くの細孔が閉塞してしまい、セパレータの透過性を大幅に低下させてしまい、充放電特性に劣るという問題が生じていた。この問題は、セパレータ自体の透過性が高ければ高いほど、無機フィラーに対するバインダー樹脂の比率が多いほど顕著に現れていた。また、短絡防止効果を確実に得るために０．２μｍ以上の層厚の無機フィラー層を真空蒸着法やスパッタリング法、ＣＶＤ法等の真空製膜法を用いて形成しようとすると、生産性が著しく低下するという問題がある。

本発明は、耐熱性と透過性に優れた多孔膜、特に非水電解液電池用セパレータとして有用な多孔膜を提供することを目的とする。また、そのような多孔膜を高い生産性にて提供できる製造方法、高い安全性と実用性を備えた非水電解液電池用セパレータ及び非水電解液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】

【0005】

本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は下記の通りである。

［１］ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に、無機フィラー又は融点及び／又はガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂を含有する厚さ０．２μｍ以上１００μｍ以下の多孔層を備え、透気度が１～６５０秒／１００ｃｃである多層多孔膜。

［２］前記多孔層が無機フィラーに加えてバインダー樹脂を含有する、上記［１］の多層多孔膜

［３］前記多孔層が、無機フィラー又は融点及び／又はガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂を含有する溶液を塗布することによって形成されてなる、上記［１］又は［２］の多層多孔膜。

［４］前記ポリオレフィン樹脂多孔膜が無機充填材を含有する、上記［１］～［３］のいずれかの多層多孔膜。

［５］ポリオレフィン樹脂と可塑剤とを含むシート状成形体の少なくとも片面に、無機フィラー含有樹脂溶液、又は融点および／またはガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂を含有する溶液を塗布した後、可塑剤を抽出する、多層多孔膜の製造方法。

［６］前記シート状成形体が、更に無機充填材を含有する、上記［５］の多層多孔膜の製

造方法。
［７］上記［５］又は［６］の製造方法を用いて作製された多層多孔膜。
［８］上記［１］～［４］、および［７］のいずれかの多層多孔膜を用いた非水電解液電池用セパレータ。
［９］上記［８］の電池用セパレータを用いた非水電解液電池。
【発明の効果】
【0006】
本発明によれば、優れた耐熱性と透過性を示し、リチウムイオン二次電池などの非水電解液二次電池および電気二重層キャパシタ等の蓄電池用セパレータ等として有用な多層多孔膜、その製造方法、それを用いた非水電解液電池用セパレータ及び非水電解液電池を提供できる。
【発明を実施するための最良の形態】
【0007】
以下に、本発明について詳細に説明する。
本発明の多層多孔膜は、ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に、無機フィラー又は融点及び／又はガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂を含有する厚さ０．２μｍ以上１００μｍ以下の多孔層を備えており、透気度が１～６５０秒／１００ｃｃである。
ポリオレフィン樹脂多孔膜は、電池用セパレータとして用いた場合のシャットダウン性等の点から、多孔膜を構成する樹脂成分の質量分率の５０％以上をポリオレフィン樹脂が占める多孔膜であることが好ましく、更には５５％以上がより好ましく、６０％以上であることが最も好ましい。
【0008】
ポリオレフィン樹脂とは、通常の押出、射出、インフレーション、及びブロー成形等に使用するポリオレフィン樹脂をいい、エチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、及び１－オクテン等のホモ重合体及び共重合体、多段重合体等を使用することができる。また、これらのホモ重合体及び共重合体、多段重合体の群から選んだポリオレフィンを単独、もしくは混合して使用することもできる。前記重合体の代表例としては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、アタクティックポリプロピレン、エチレン－プロピレンランダム共重合体、ポリブテン、エチレンプロピレンラバー等が挙げられる。本発明の微多孔膜を電池セパレータとして使用する場合、低融点であり、かつ高強度の要求性能から、特に高密度ポリエチレンを主成分とする樹脂を使用することが好ましい。
【0009】
ポリオレフィン樹脂の粘度平均分子量は、５万以上１２００万以下が好ましく、さらに好ましくは５万以上２００万未満、最も好ましくは１０万以上１００万未満である。粘度平均分子量が５万以上であれば、溶融成形の際のメルトテンションが大きくなり成形性が向上しやすい上に、十分な絡み合いを付与しやすく高強度となりやすい。粘度平均分子量が１２００万以下であれば、均一な溶融混練を得やすい傾向があり、シートの成形性、特に厚み安定性に優れる傾向がある。さらに粘度平均分子量が１００万未満であれば、電池用セパレータとして使用した場合に、温度上昇時に孔を閉塞しやすく良好なシャットダウン機能が得られやすい。使用するポリオレフィン樹脂は、例えば、単独で粘度平均分子量１００万未満のポリオレフィンを使用する代わりに、粘度平均分子量が２００万のポリエチレンと２７万の混合物とし、混合物の粘度平均分子量を１００万未満としてもよい。
ポリオレフィン樹脂は、後述の無機充填材を含有することも可能であり、本発明の利点を損なわない範囲で必要に応じて、フェノール系やリン系やイオウ系等の酸化防止剤、ステアリン酸カルシウムやステアリン酸亜鉛等の金属石鹸類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、着色顔料等の添加剤を混合して使用できる。
【0010】
本発明の多層多孔膜は、上記ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に、無機フィ

ラー又は融点及び／又はガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂を含有する多孔層を備えており、これにより優れた耐熱性を示す。

多孔層の層厚は０．２μｍ以上１００μｍ以下であり、好ましくは０．５μｍ以上５０μｍ以下、より好ましくは０．７μｍ以上３０μｍ以下、さらに好ましくは１μｍ以上２０μｍ以下である。層厚が０．２μｍ未満だと耐熱性向上の効果が小さくなり、層厚が１００μｍを越えるとセパレータ全体の占有体積が大きくなるため高容量化の点で不利になる。

多孔層中の無機フィラーの占める質量分率は、耐熱性の点から、５０％以上１００％未満であることが好ましく、５５％以上９９．９９％以下であることがより好ましく、６０％以上９９．９％以下であることが更に好ましく、６５％以上９９％以下であることが特に好ましい。

【0011】

多孔層に使用する無機フィラーは、２００℃以上の融点を有し、電気絶縁性が高く、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックス、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレー、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス、ガラス繊維などが挙げられ、これらを単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。

【0012】

多孔層は、上記無機フィラーと共に無機フィラーを結着できるバインダー樹脂を含有することが好ましい。このようなバインダー樹脂は、リチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であり、かつ後述の可塑剤抽出時に用いる溶媒に不溶な樹脂であることが好ましい。例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素樹脂、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やエチレン－テトラフルオロエチレン共重合体などの含フッ素ゴム、スチレン－ブタジエン共重合体およびその水素化物、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体およびその水素化物、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体およびその水素化物、メタクリル酸エステル－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル－アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルなどのゴム類、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステルなどの融点および／またはガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂が挙げられる。なお、バインダー樹脂に使用するポリオレフィンの粘度平均分子量は、１０００以上１２００万未満が好ましく、より好ましくは２０００以上２００万未満、さらに好ましくは５０００以上１００万未満である。

【0013】

多孔層は、上記無機フィラー、必要に応じてバインダー樹脂を溶媒に溶解または分散させた無機フィラー含有樹脂溶液を、ポリオレフィン樹脂多孔膜に塗布することによって形成されることが好ましい。上記溶媒としては、無機フィラーとバインダー樹脂が均一かつ安定に溶解または分散できるものが好ましく、例えば、Ｎ－メチルピロリドンやＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、水、エタノール、トルエン、熱キシレン、ヘキサンなどを挙げることが出来る。また、無機フィラー含有樹脂溶液を安定化させるため、あるいは後述の多孔膜前駆体表面への塗工性を向上させるために、界面活性剤等の分散剤、増粘剤、湿潤剤、消泡剤等の各種添加剤を加えてもよい。これらの添加剤は、溶媒除去や可塑剤抽出の際に除去できるものが好ましいが、リチウムイオン二次電

池の使用範囲において電気化学的に安定で、電池反応を阻害せず、かつ２００℃程度まで安定ならば、電池内に残存してもよい。

【0014】

多孔層は、上記無機フィラーに代えて又は上記無機フィラーと共に、融点および／またはガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂（以下、「耐熱樹脂」と略記することがある）を含有してもよい。耐熱樹脂は、リチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であり、可溶な溶剤が存在し、かつ後述の可塑剤抽出時に用いる溶媒に不溶な樹脂が好ましく、例えば、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステル等を用いることができる。

多孔層は、耐熱樹脂を溶媒に溶解させて耐熱樹脂溶液を、ポリオレフィン樹脂多孔膜に塗布することによって形成されることが好ましい。作製するのであるが、該溶媒としては、使用する耐熱樹脂を溶解できるものであれば特に限定することなく使用することが出来る。例えば、Ｎ－メチルピロリドンやＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、クロロナフタレン、トルエン、塩化メチレン、熱キシレン、ヘキサンなどを挙げることが出来る。

【0015】

本発明の多層多孔膜の最終的な膜厚は、２μｍ以上２００μｍ以下の範囲が好ましく、５μｍ以上１００μｍ以下の範囲がより好ましく、７μｍ以上５０μｍ以下の範囲がさらに好ましい。膜厚が２μｍ以上であれば機械強度が十分であり、また、２００μｍ以下であればセパレータの占有体積が減るため、電池の高容量化の点において有利となる傾向がある。

本発明の多層多孔膜の透気度は１秒／１００ｃｃ以上６５０秒／１００ｃｃ以下、好ましくは２０秒／１００ｃｃ以上５００秒／１００ｃｃ以下、より好ましくは３０秒／１００ｃｃ以上４５０秒／１００ｃｃ以下、特に好ましくは５０秒／１００ｃｃ以上４００秒／１００ｃｃ以下の範囲である。透気度が１秒／１００ｃｃ以上では電池用セパレータとして使用した際に自己放電が少なく、６５０秒／１００ｃｃ以下では良好な充放電特性が得られる。

【0016】

多層多孔膜のシャットダウン温度は、１２０℃以上１６０℃以下が好ましく、より好ましくは１２０℃以上１５０℃以下の範囲である。１６０℃以下であれば、電池が発熱した場合などにおいても、電流遮断を速やかに促進し、良好な安全性能が得られる傾向にあるので好ましい。一方、１２０℃以上であれば例えば１００℃前後での高温化の使用、熱処理等を実施できるので好ましい。

多層多孔膜のショート温度は、１８０℃以上が好ましく、２００℃以上がより好ましい。１８０℃以上であれば電池異常発熱においても放熱するまで正負極間の接触を抑制し得る傾向があるので好ましい。

【0017】

本発明の多層多孔膜は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤とを含むシート状成形体の少なくとも片面に、無機フィラー含有樹脂溶液、又は融点および／またはガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂を含有する溶液を塗布した後、可塑剤を抽出する方法により、好適に製造できる。

ポリオレフィン樹脂としては前述のものが好適に使用できる。ポリオレフィン樹脂には、本発明の利点を損なわない範囲で必要に応じて、フェノール系やリン系やイオウ系等の酸化防止剤、ステアリン酸カルシウムやステアリン酸亜鉛等の金属石鹸類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、着色顔料等の添加剤を混合して使用できる。

【0018】

可塑剤としては、 ポリオレフィン樹脂と混合した際にポリオレフィン樹脂の融点以上において均一溶液を形成しうる不揮発性溶媒であれば良い。例えば、流動パラフィンやパラフィンワックス等の炭化水素類、フタル酸ジオクチルやフタル酸ジブチル等のエステル

類、オレイルアルコールやステアリルアルコール等の高級アルコール等が挙げられる。特にポリオレフィン樹脂がポリエチレンの場合、流動パラフィンは、ポリエチレンと相溶性が高く延伸時に樹脂と可塑剤の界面剥離が起こりにくいために均一な延伸を実施しやすく好ましい。

ポリオレフィン樹脂と可塑剤とを含むシート状成形体は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤とを溶融混練して得られる溶融物を冷却固化させることにより好適に得られる。

【0019】

この場合、ポリオレフィン樹脂および可塑剤と一緒に無機充填材を溶融混練することが出来る。この際に使用する無機充填材は、200℃以上の融点をもち、電気絶縁性が高く、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。無機充填材としては、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックスや窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレー、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス、ガラス繊維等のセラミックスなどが挙げられ、これらを単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。

【0020】

上記の無機充填材のうち、可塑剤吸油量が１５０ｍｌ／１００ｇ以上であるものが好ましく用いられる。１５０ｍｌ／１００ｇ以上１０００ｍｌ／１００ｇ以下がより好ましく、１５０ｍｌ／１００ｇ以上５００ｍｌ／１００ｇ以下が特に好ましい。特に、無機充填材含有量が２０質量％以上かつ可塑剤が多量に含まれる場合は、吸油量が１５０ｍｌ／１００ｇ以上であると、ポリオレフィン樹脂、無機充填材、可塑剤を溶融混練、押出しシート化してもシート中に凝集物が生じにくく高倍率の延伸が可能となり、高強度かつ薄膜を達し得るので好ましい。さらに、非水蓄電池用セパレータとして使用した場合、非水電解液の含浸性、保液性に優れるため、電池生産性や長期使用における性能維持が期待されるので好ましい。また１０００ｍｌ／１００ｇ以下の場合、無機充填材の嵩密度が大きいために生産時における扱いが容易である。さらにこれらの無機充填材は、一次粒子内部に内部表面積を実質的に有さない、すなわち、一次粒子自身に微細な細孔を実質的に有さないものが好ましい。

【0021】

このような無機充填材を用いると、例えば非水電解液電池用セパレータとして用いた場合に容量低下を起こし難い傾向がある。理由は定かではないが、一次粒子内部に微細な細孔を実質的に有していなければ、通常の乾燥工程において容易に吸着水等を除去できるために、水分混在による容量低下を引き起こし難いと推測している。また同様の理由により、粒子形状は、層状よりも球状の方が好ましい。このような無機充填材は、化学炎法やプラズマ法等の気相反応にて得ることが出来、例えば、四塩化珪素や四塩化チタンを酸素及び水素等存在下の気相中で反応（燃焼）させることで内部細孔を有さない酸化珪素粒子や酸化チタン粒子を得ることが出来る。一方、燃焼合成法等の固相反応、沈殿法等の液相反応により得られる無機粒子、または天然鉱物などは一次粒子内部に微細な細孔を有する構造や層状形状になり得やすい。内部表面積または内部細孔の有無はガス吸着による孔径分布測定や分子サイズの異なる分子を用いて求めた比表面積を比較することで確認できる。

【0022】

ポリオレフィン樹脂に対する無機充填材の含有量は、可塑剤を加えた状態で、均一な溶融製膜が可能であり、シート状の多孔膜前駆体を形成でき、かつ生産性を損なわない程度であることが好ましく、ポリオレフィン樹脂と無機充填材とからなる組成物中に占める無機充填材の質量分率で０％以上９０％以下であることが好ましく、１％以上８０％以下がより好ましく、３％以上７０％以下が特に好ましく、５％以上６０％以下が最も好ましい。無機充填材を添加すると、電解液との親和性が向上するため、電解液の含浸性を向上で

きるので好ましい。また無機充填材の質量分率が９０％以下であれば、生産性を損なわずに、均一かつシート状の多孔膜前駆体を溶融製膜にて形成することが可能であるので好ましい。

【0023】

ポリオレフィン樹脂と可塑剤、あるいはポリオレフィン樹脂と無機充填材と可塑剤との比率については、均一な溶融混練が可能な比率であり、シート状の微多孔膜前駆体を成形しうるのに充分な比率であり、かつ生産性を損なわない程度とするのが好ましく、ポリオレフィン樹脂と可塑剤からなる組成物、あるいはポリオレフィン樹脂と無機充填材と可塑剤とからなる組成物中に占める可塑剤の質量分率は、好ましくは３０～８０質量％、更に好ましくは４０～７０質量％である。可塑剤の質量分率が８０質量％以下の場合、溶融成形時のメルトテンションが不足しにくく成形性が向上する傾向があるので好ましい。一方、質量分率が３０質量％以上の場合は、延伸倍率の増大に伴い厚み方向に薄くなり、薄膜を得ることが可能であるので好ましい。また可塑化効果が十分なために結晶状の折り畳まれたラメラ晶を効率よく引き伸ばすことができ、高倍率の延伸ではポリオレフィン鎖の切断が起こらず均一かつ微細な孔構造となり強度も増加しやすい。さらに押出し負荷が低減され、生産性が向上する。

【0024】

ポリオレフィン樹脂と可塑剤、あるいはポリオレフィン樹脂と無機充填材と可塑剤を溶融混練する方法としては、ポリオレフィン樹脂単独、あるいはポリオレフィン樹脂と無機充填材を押出機、ニーダー、ラボプラストミル、混練ロール、バンバリーミキサー等の樹脂混練装置に投入し、樹脂を加熱溶融させながら任意の比率で可塑剤を導入し、更にポリオレフィン樹脂と可塑剤、あるいはポリオレフィン樹脂と無機充填材と可塑剤よりなる組成物を混練することにより、均一溶液を得る方法が好ましい。さらに好ましい方法としては予めポリオレフィン樹脂と可塑剤、あるいはポリオレフィン樹脂と無機充填材と可塑剤とをヘンシェルミキサー等を用い所定の割合で事前混練する工程を経て、該混練物を押出機に投入し、加熱溶融させながら任意の比率で可塑剤を導入し更に混練することが挙げられる。具体的には、ポリオレフィン樹脂と可塑剤、あるいはポリオレフィン樹脂と無機充填材と可塑剤とをヘンシェルミキサー等で事前混練したものを二軸押出機に投入し、所定可塑剤添加量の残り分をサイドフィードすることで、より分散性が良好なシートを得ることができ、高倍率の延伸を破膜することなく実施することができる。

【0025】

上記溶融混練物はシート状に成形される。溶融物を押出して冷却固化させシート状成形体（後述の延伸工程を経たものも含めて「多孔膜前駆体」と略記することがある）を製造する方法は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤、あるいはポリオレフィン樹脂と無機充填材と可塑剤の均一溶融物を、Ｔダイ等を介してシート状に押出し、熱伝導体に接触させて樹脂の結晶化温度より充分に低い温度まで冷却することにより行うことが好ましい。冷却固化に用いられる熱伝導体としては、金属、水、空気、あるいは可塑剤自身等が使用できるが、特に金属製のロールに接触させて冷却する方法が最も熱伝導の効率が高く好ましい。また、金属製のロールに接触させる際に、ロール間で挟み込むと、更に熱伝導の効率が高まり、またシートが配向して膜強度が増し、シートの表面平滑性も向上するためより好ましい。Ｔダイよりシート状に押出す際のダイリップ間隔は４００μｍ以上３０００μｍ以下が好ましく、５００μｍ以上２５００μｍ以下がさらに好ましい。ダイリップ間隔が４００μｍ以上の場合には、メヤニ等が低減され、スジや欠点など膜品位への影響が少なく、その後の延伸工程に於いて膜破断などを防げる。３０００μｍ以下の場合は、冷却速度が速く冷却ムラを防げるほか、厚みの安定性を維持できる。

【0026】

次いで、シート状成形体の少なくとも片面に、無機フィラー含有樹脂溶液又は耐熱樹脂含有溶液を塗布した後、可塑剤が抽出する。この場合、シート状成形体は、無機フィラー含有樹脂溶液等の塗布に先立ち、あるいは塗布後に延伸処理してもよい。更に、後述の可塑剤抽出後に延伸処理してもよい。

延伸処理としては一軸延伸または二軸延伸のいずれも好適に用いることが出来るが、得られる膜強度等の観点から二軸延伸がより好ましい。二軸方向に高倍率延伸した場合、面方向に分子配向するため裂けにくく安定な構造となり高い突刺強度が得られる。延伸方法は同時二軸延伸、逐次二軸延、多段延伸、多数回延伸等のいずれの方法を単独もしくは併用することも構わないが、延伸方法が同時二軸延伸であることが突刺強度の増加や均一延伸、シャットダウン性の観点から最も好ましい。ここでいう同時二軸延伸とはＭＤ方向（機械方向）の延伸とＴＤ方向（機械方向と垂直方向）の延伸が同時に施される手法であり、各方向の変形率は異なっても良い。逐次二軸延伸とは、ＭＤ方向、またはＴＤ方向の延伸が独立して施される手法であり、ＭＤ方向、またはＴＤ方向に延伸がなされている際は、他方向が非拘束状態、または定長に固定されている状態にある。延伸倍率は、面倍率で２０倍以上１００倍以下の範囲が好ましく、２５倍以上５０倍以下の範囲がさらに好ましい。各軸方向の延伸倍率はＭＤ方向に４倍以上１０倍以下、ＴＤ方向に４倍以上１０倍以下の範囲が好ましく、ＭＤ方向に５倍以上８倍以下、ＴＤ方向に５倍以上８倍以下の範囲がさらに好ましい。総面積倍率が２０倍以上の場合は、膜に十分な強度を付与でき、１００倍以下では膜破断を防ぎ、高い生産性が得られる。

【0027】

圧延工程を二軸延伸工程と併用しても構わない。圧延はダブルベルトプレス機等を使用したプレス法にて実施できる。圧延は特に表層部分の配向を増すことが出来る。圧延面倍率は１倍より大きく３倍以下が好ましく、１倍より大きく２倍以下がさらに好ましい。１倍より大きければ、面配向が増加し膜強度が増加する。３倍以下では、表層部分と中心内部の配向差が小さく、延伸工程で表層部と内部で均一な多孔構造を発現するために好ましいし、また工業生産上も好ましい。

また、この時点での多孔膜前駆体の膜厚は、膜強度の面から１μｍ以上が好ましく、電池の高容量化の面から１００μｍ以下が好ましい。より好ましい膜厚は３～５０μｍであり、さらに好ましい膜厚は５～３０μｍである。

【0028】

次いで、無機フィラー（必要に応じてバインダー樹脂）を適当な溶媒中に溶解または分散させた無機フィラー含有樹脂溶液か、耐熱樹脂を適当な溶媒中に溶解または分散させた溶液（以下、耐熱樹脂溶液と略記することもある）を、前記の多孔膜前駆体、すなわち可塑剤を抽出していない状態の膜の表面に塗布した後、溶媒を除去することで多孔層を多孔膜前駆体の表面に形成する。

可塑剤を抽出した後の多孔膜の表面に無機フィラー含有樹脂溶液または耐熱樹脂溶液を塗布すると、微多孔膜の細孔内にバインダー樹脂や無機フィラーが侵入するため、細孔の閉塞が起こり、膜の透過性が悪化してしまう。多孔膜自体の透過性が高ければ高いほど、または無機フィラーに対するバインダー樹脂の比率が多いほど細孔の閉塞による透過性の悪化が顕著に現れるため、高い透過性を要求される場合には、無機フィラー含有樹脂溶液または耐熱樹脂溶液の塗布によって無機フィラーを主成分とする多孔層を形成することは非常に困難である。また、耐熱性の確実な向上を狙い、無機フィラーを主成分とする多孔層または耐熱樹脂多孔層を厚くするために、無機フィラー含有樹脂溶液または耐熱樹脂溶液を厚く塗布すればするほど、多孔膜の細孔の閉塞は起こり易くなる。

【0029】

一方、可塑剤抽出前の多孔膜前駆体の状態は細孔が存在しないため、無機フィラー含有樹脂溶液または耐熱樹脂溶液を塗布しても細孔内への侵入は起こらないので、無機フィラー含有樹脂層または耐熱樹脂多孔層を形成した後に可塑剤を抽出すれば、細孔の大部分を維持した状態で多層多孔膜を得ることが出来る。すなわち、透過性が高く、耐熱性も優れた多層多孔膜が得られるのである。

上記無機フィラー含有樹脂溶液または耐熱樹脂溶液を多孔膜前駆体表面に塗布する方法については、必要とする層厚や塗布面積を実現できる方法であれば特に限定しない。例えば、グラビアコーター法、リバースロールコーター法、トランスファロールコーター法、キスコーター法、ディップコーター法、ナイフコーター法、エアドクタコーター法、ブレ

ードコーター法、ロッドコーター法、スクイズコーター法、キャストコーター法、ダイコーター法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法等が挙げられる。また、用途に応じて無機フィラー含有樹脂溶液を多孔膜前駆体の片面だけに塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。なお、塗布に先立ち、多孔膜前駆体の最表面に付着あるいは浮上した可塑剤や異物等を拭き取り除去すると、無機フィラー含有樹脂溶液または耐熱樹脂溶液がより均一に塗布し易くなるので好ましい。この拭き取り除去は、については、可塑剤の種類に応じて溶剤を選定し、拭き取り用ローラーや布などに含浸させて行ってもよい。

【0030】

さらに、塗布に先立ち、多孔膜前駆体表面を積極的に表面処理すると、無機フィラー含有樹脂溶液または耐熱樹脂溶液がより均一に塗布し易くなる上に、塗布後の無機フィラー含有樹脂層または耐熱樹脂溶液と多孔体前駆体表面との接着性が向上するため、より好ましい。表面処理の方法は、多孔体前駆体の多孔質構造が著しく損なわれなければ特に限定しないが、例えばコロナ放電処理法、機械的粗面化法、溶剤処理法、酸処理法、紫外線酸化法などが挙げられる。

多孔膜前駆体表面に塗布した無機フィラー含有樹脂溶液から溶媒を除去することで無機フィラーを主成分とする多孔層が形成されるのだが、溶媒を除去する方法としては、多孔膜前駆体に悪影響を及ぼさない方法であれば、特に限定することなく採用することが出来る。例えば、多孔膜前駆体を固定しながらその融点以下の温度にて乾燥する方法、低温で減圧乾燥する方法、バインダー樹脂に対する貧溶媒に浸漬してバインダー樹脂を凝固させると同時に溶媒を抽出する方法などが挙げられる。特に、溶媒抽出法については、バインダー樹脂に対して貧溶媒だが、該溶媒および可塑剤に対して良溶媒になるような抽出溶媒を選定するか、あるいは予めバインダー樹脂と溶媒と可塑剤との組み合わせを上記のように設計してやれば、可塑剤抽出工程で同時に多孔層を形成することが出来るので工程を増やす必要がなく、工業生産上も好ましい。

【0031】

耐熱樹脂溶液を多孔膜前駆体表面に塗布後、一般的な相分離方法を適用することで耐熱樹脂多孔層を得ることが出来る。例えば、耐熱樹脂溶液を多孔膜前駆体表面に塗布後、耐熱樹脂に対する貧溶媒に浸漬させ、耐熱樹脂を凝固させると同時に溶剤を除去することで多孔層を得ることが出来る。また、例えば、高温で溶解させた耐熱樹脂溶液を多孔膜前駆体表面に塗布後に冷却して耐熱樹脂を析出させた後、溶剤を除去することで多孔層を得ることが出来る。また、例えば、耐熱樹脂溶液にあらかじめ該耐熱樹脂の可塑剤を溶解させたものを多孔膜前駆体表面に塗布後、乾燥等により溶剤を除去してから、可塑剤を抽出させることで多孔層を得ることも出来る。なお、該耐熱樹脂の可塑剤に、多孔膜前駆体に使用される可塑剤を抽出するのに用いる溶剤に可溶なものを選べば、耐熱樹脂層と多孔膜前駆体を同時に多孔化できるので工程を増やす必要がなく、工業生産上も好ましい。

【0032】

次に可塑剤抽出について説明する。可塑剤を抽出する方法はバッチ式、連続式のいずれでもよいが、抽出溶剤に多層多孔膜前駆体を浸漬することにより可塑剤を抽出し、充分に乾燥させ、可塑剤を多層多孔膜から実質的に除去することが好ましい。多層多孔膜の収縮を抑えるために、浸漬、乾燥の一連の工程中に多層多孔膜の端部を拘束することは好ましい。また、抽出後の多層多孔膜中の可塑剤残存量は１質量％未満にすることが好ましい。

抽出溶剤は、ポリオレフィン樹脂、無機フィラーおよびバインダー樹脂または耐熱樹脂に対して貧溶媒であり、かつ可塑剤に対して良溶媒であり、沸点がポリオレフィン多孔膜の融点より低いことが望ましい。このような抽出溶剤としては、 例えば、ｎ－ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレンや１，１，１－トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ハイドロフルオロエーテルやハイドロフルオロカーボン等の非塩素系ハロゲン化溶剤、エタノールやイソプロパノール等のアルコール類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類が挙げられる。またこれらの蒸留等の操作により、回収した抽出溶剤も使用してよいのは言うまでもない。

【0033】
本発明の多層多孔膜において、本発明の利点を損なわない範囲で各延伸過程に引き続いて、または後に熱固定及び熱緩和等の熱処理工程を加えることは、多層多孔膜の収縮をさらに抑制する効果があり好ましい。
また、本発明の利点を損なわない範囲で後処理を行っても良い。後処理としては、例えば、界面活性剤等による親水化処理、及び電離性放射線等による架橋処理等が挙げられる。
本発明の多層多孔膜は、耐熱性、透過性に優れるため、非水電解液電池用セパレータとして用いた場合に特に有用である。本発明の多層多孔膜を用いた非水電解液電池は例えば以下の方法により製造できる。
【実施例】
【0034】
次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。実施例における試験方法は次の通りである。
＜多孔膜の評価＞
（１）膜厚
ダイヤルゲージ（尾崎製作所：商標、ＰＥＡＣＯＣＫ　Ｎｏ．２５）にて測定した。ＭＤ１０ｍｍ×ＴＤ１０ｍｍのサンプルを多孔膜から切り出し、格子状に９箇所（３点×３点）の膜厚を測定した。得られた平均値を膜厚（μｍ）とした。
（２）透気度（秒／１００ｃｃ）
ＪＩＳ　Ｐ－８１１７準拠のガーレー式透気度計（東洋精機製）にて測定した。
【0035】
（３）シャットダウン温度、ショート温度
ａ．正極
正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物（$LiCoO_2$）を９２．２質量％、導電材としてリン片状グラファイトとアセチレンブラックをそれぞれ２．３質量％、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）３．２質量％をＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）中に分散させてスラリーを調製する。このスラリーを正極集電体となる厚さ２０μｍのアルミニウム箔の片面にダイコーターで塗布し、１３０℃で３分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。この時、正極の活物質塗布量は２５０ｇ／m^2、活物質嵩密度は３．００ｇ／cm^3になるようにする。
【0036】
ｂ．負極の作成
負極活物質として人造グラファイト９６．６質量％、バインダーとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩１．４質量％とスチレン－ブタジエン共重合体ラテックス１．７質量％を精製水中に分散させてスラリーを調製する。このスラリーを負極集電体となる厚さ１２μｍの銅箔の片面にダイコーターで塗布し、１２０℃で３分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。この時、負極の活物質塗布量は１０６ｇ／m^2、活物質嵩密度は１．３５ｇ／cm^3になるようにする。
ｃ．非水電解液
プロピレンカーボネート：エチレンカーボネート：γ－ブチルラクトン＝１：１：２（体積比）の混合溶媒に、溶質として$LiBF_4$を濃度１．０ｍｏｌ／Ｌとなるように溶解させて調製する。
【0037】
ｄ．評価
熱電対を繋いだセラミックスプレート上に、６５ｍｍ×２０ｍｍに切り出し非水電解液に１分以上浸漬した負極を載せ、この上に中央部に直径１６ｍｍの穴をあけた５０ｍｍ×５０ｍｍに切り出した厚さ９μｍのアラミドフィルムを載せ、この上に４０ｍｍ×４０ｍｍに切り出し非水電解液に１時間以上浸漬した試料の微多孔膜をアラミドフィルムの穴部を覆うように載せ、この上に６５ｍｍ×２０ｍｍに切り出し非水電解液に１分以上浸漬し

た正極を負極に接触しないように載せ、その上にカプトンフィルム、更に厚さ約４ｍｍのシリコンゴムを載せる。

これをホットプレート上にセットした後、油圧プレス機にて４．１ＭＰａの圧力をかけた状態で、１５℃／ｍｉｎの速度で昇温し、この際の正負極間のインピーダンス変化を交流１Ｖ、１ｋＨｚの条件下で２００℃まで測定した。この測定において、インピーダンスが１０００Ωに達した時点の温度をシャットダウン温度とし、孔閉塞状態に達した後、再びインピーダンスが１０００Ωを下回った時点の温度をショート温度とした。

【0038】

（４）電池評価

ａ．正極

（３）のａで作製した正極を面積２．００ｃｍ^2 の円形に打ち抜いた。

ｂ．負極

（３）のｂで作製した負極を面積２．０５ｃｍ^2 の円形に打ち抜いた。

ｃ．非水電解液

エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート＝１：２（体積比）の混合溶媒に、溶質として$LiPF_6$を濃度１．０ｍｌ／Ｌとなるように溶解させて調製した。

ｄ．電池組立と評価

正極と負極の活物質面が対向するように、下から負極、セパレータ、正極の順に重ね、蓋付きステンレス金属製容器に収納する。容器と蓋とは絶縁されており、容器は負極の銅箔と、蓋は正極のアルミ箔と接している。この容器内に前記した非水電解液を注入して密閉する。

【0039】

上記のようにして組み立てた簡易電池を２５℃雰囲気下、電流値３ｍＡ（約０．５Ｃ）で電池電圧４．２Ｖまで充電し、さらに４．２Ｖを保持するようにして電流値を３ｍＡから絞り始めるという方法で、合計約６時間、電池作成後の最初の充電を行い、そして　電流値３ｍＡで電池電圧３．０Ｖまで放電した。

次に、２５℃雰囲気下、電流値６ｍＡ（約１．０Ｃ）で電池電圧４．２Ｖまで充電し、さらに４．２Ｖを保持するようにして電流値を６ｍＡから絞り始めるという方法で、合計約３時間充電を行い、そして電流値６ｍＡで電池電圧３．０Ｖまで放電して、その時の放電容量を１Ｃ放電容量（ｍＡｈ）とした。

【0040】

次に、２５℃雰囲気下、電流値６ｍＡ（約１．０Ｃ）で電池電圧４．２Ｖまで充電し、さらに４．２Ｖを保持するようにして電流値を６ｍＡから絞り始めるという方法で、合計約３時間充電を行い、そして電流値１２ｍＡ（約２．０Ｃ）で電池電圧３．０Ｖまで放電して、その時の放電容量を２Ｃ放電容量（ｍＡｈ）とした。

１Ｃ放電容量に対する２Ｃ放電容量の割合を算出し、この値をレート特性とした。

レート特性（％）＝２Ｃ放電容量／１Ｃ放電容量　×１００

さらに、６０℃雰囲気下、電流値６ｍＡ（約１．０Ｃ）で電池電圧４．２Ｖまで充電し、さらに４．２Ｖを保持するようにして電流値を６ｍＡから絞り始めるという方法で、合計約３時間充電を行い、そして電流値６ｍＡで電池電圧３．０Ｖまで放電するというサイクルを繰り返した。

このサイクルにおける１サイクル目の放電容量に対する所定サイクル後の放電容量の割合（％）でサイクル特性を判断した。

【0041】

［実施例１］

粘度平均分子量（Ｍｖ）２７万ポリエチレンを５０重量部、可塑剤として流動パラフィン（ＬＰ）を３０重量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル－テトラキス－［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］を０．３重量部添加したものをヘンシェルミキサーにて予備混合した。得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリュー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し押し出される全混

合物（１００重量部）中に占める流動パラフィン量比が５０重量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。溶融混練条件は、設定温度２００℃、スクリュー回転数１８０ｒｐｍ、吐出量１２ｋｇ／ｈで行った。続いて、溶融混練物をＴダイを経て表面温度２５℃に制御された冷却ロール間に押出し、厚み１０００μｍのシート状のポリオレフィン組成物を得た。次に連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に７倍、横方向に７倍に同時二軸延伸を行った。この時同時二軸テンターの設定温度は１２３℃である。

この微多孔膜前駆体の表面に、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学製ＫＦポリマーＬ＃１１２０）１０重量部とアルミナ粒子（平均粒径０．７μｍ）９０重量部をＮ－メチルピロリドンに均一分散させた溶液を、バーコーターを用いて塗布した後、室温にて真空乾燥してＮ－メチルピロリドンを除去し、アルミナを主成分とする厚さ５μｍの層を微多孔膜前駆体上に形成させた。この膜をステンレスの枠で四方を固定した状態で塩化メチレン中にて可塑剤を除去した後、室温で乾燥し、総膜厚２５μｍの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度４００秒／１００ｃｃ、突刺強度５．０Ｎ、シャットダウン温度１３４℃、ショートは２００℃でも観察されなかった。膜特性は表１に示した。

この多層多孔膜の電池評価を実施したところ、レート特性は８０％以上を示し、また、５０サイクル後の放電容量の割合は８０％以上と良好であった。

【0042】

［実施例２］

実施例１において、アルミナ粒子の代わりにシリカ粒子（平均粒径０．２μｍ）を用いて、シリカを主成分とする厚さ３μｍの層を膜上に形成させた以外は、実施例１と同様にして総膜厚２３μｍの積層多層膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度３９０秒／１００ｃｃ、シャットダウン温度１３３℃、ショートは２００℃でも観察されなかった。

【0043】

［実施例３］

粘度平均分子量（Ｍｖ）２７万の高密度ポリエチレンを５０重量部、可塑剤として流動パラフィン（ＬＰ）を５０重量部、無機充填材としてシリカ粒子を１．５重量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル－テトラキス－［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］を０．３質量部の割合で添加したものを、東洋精機製作所社製プラストミルを用いて、温度２００℃、回転数５０ｒｐｍに設定して５分間加熱混合した。溶融した混合物をプラストミルから取り出して冷却し、得られた固化物をポリイミドフィルムを介して金属板の間に挟み、２００℃に設定した熱プレス機を用い１０ＭＰａで圧縮し、厚さ１０００μｍのシートを作成した。得られたシートを岩本製作所社製二軸延伸機を用いて１２３℃で縦方向に７倍、横方向に７倍に同時二軸延伸した。

この微多孔膜前駆体の表面に、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学製ＫＦポリマーＬ＃１１２０）１０重量部とシリカ粒子（平均粒径０．２μｍ）９０重量部をＮ－メチルピロリドンに均一分散させた溶液を、ドクターブレードを用いて塗布した後、室温にて真空乾燥してＮ－メチルピロリドンを除去し、シリカを主成分とする厚さ２μｍの層を微多孔膜前駆体上に形成させた。この膜をステンレスの枠で四方を固定した状態で塩化メチレン中にて可塑剤を除去した後、室温で乾燥し、総膜厚２２μｍの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度２２０秒／１００ｃｃ、シャットダウン温度１３８℃、ショートは２００℃でも観察されなかった。

【0044】

［実施例４］

粘度平均分子量（Ｍｖ）２７万ポリエチレンを５０重量部、可塑剤として流動パラフィン（ＬＰ）を３０重量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル－テトラキス－［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］を０．３重量部添加したものをヘンシェルミキサーにて予備混合した。得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリュー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し押し出される全混

合物（１００重量部）中に占める流動パラフィン量比が５０重量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。溶融混練条件は、設定温度２００℃、スクリュー回転数１８０ｒｐｍ、吐出量１２ｋｇ／ｈで行った。続いて、溶融混練物をＴダイを経て表面温度２５℃に制御された冷却ロール間に押出し、厚み１０００μｍのシート状のポリオレフィン組成物を得た。次に連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に７倍、横方向に７倍に同時二軸延伸を行い、微多孔膜前駆体を得た。なお、この時の同時二軸テンターの設定温度は１２３℃であった。

前記微多孔膜前駆体の表面にコロナ放電処理（放電量５０Ｗ）を実施した後、当該処理面側に、アルミナ粒子（平均粒径０．７μｍ）９５重量部、ＳＢラテックス（最低成膜温度０℃以下）５重量部、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノプコ製ＳＮディスパーサント５４６８）１重量部、ポリオキシアルキレン系界面活性剤（サンノプコ製ＳＮウェット９８０）１重量部をそれぞれ均一に分散させた水溶液を、バーコーターを用いて塗布した後、６０℃にて乾燥して水を除去し、アルミナを主成分とする厚さ２μｍの層を微多孔膜前駆体上に形成させた。この膜をステンレスの枠で四方を固定した状態で塩化メチレン中にて可塑剤を除去した後、室温で乾燥し、総膜厚２２μｍの多層多孔膜を得た。
得られた多層多孔膜は、透気度３８０秒／１００ｃｃ、シャットダウン温度１３４℃、ショートは２００℃でも観察されなかった。

【0045】

［実施例５］

粘度平均分子量（Ｍｖ）２７万ポリエチレンを５０重量部、可塑剤として流動パラフィン（ＬＰ）を３０重量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル－テトラキス－［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］を０．３重量部添加したものをヘンシェルミキサーにて予備混合した。得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリュー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し押し出される全混合物（１００重量部）中に占める流動パラフィン量比が５０重量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。溶融混練条件は、設定温度２００℃、スクリュー回転数１８０ｒｐｍ、吐出量１２ｋｇ／ｈで行った。続いて、溶融混練物をＴダイを経て表面温度２５℃に制御された冷却ロール間に押出し、厚み１０００μｍのシート状のポリオレフィン組成物を得た。次に連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に７倍、横方向に７倍に同時二軸延伸を行い、微多孔膜前駆体を得た。なお、この時の同時二軸テンターの設定温度は１２３℃であった。

チタニア粒子（平均粒径０．４μｍ）９０重量部、ポリビニルアルコール（平均重合度１７００）１０重量部をそれぞれ均一に分散させた水溶液を、前記微多孔膜前駆体の表面にグラビアコーターを用いて塗布した後、６０℃にて乾燥して水を除去し、チタニアを主成分とする厚さ４μｍの層を微多孔膜前駆体上に形成させた。この膜をステンレスの枠で四方を固定した状態で塩化メチレン中にて可塑剤を除去した後、室温で乾燥し、総膜厚２４μｍの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度３９０秒／１００ｃｃ、シャットダウン温度１３１℃、ショートは２００℃でも観察されなかった。

【0046】

［実施例６］

粘度平均分子量（Ｍｖ）２７万ポリエチレンを５０重量部、可塑剤として流動パラフィン（ＬＰ）を３０重量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル－テトラキス－［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］０．３重量部添加したものをヘンシェルミキサーにて予備混合した。得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリュー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し押し出される全混合物（１００重量部）中に占める流動パラフィン量比が５０重量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。溶融混練条件は、設定温度２００℃、スクリュー回転数１８０ｒｐｍ、吐出量１２ｋｇ／ｈで行った。続いて、溶融混練物をＴダイを経て表面温度２５℃に制御された冷却ロール間に押出し、厚み１０００μｍの

シート状のポリオレフィン組成物を得た。次に連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に７倍、横方向に７倍に同時二軸延伸を行い、微多孔膜前駆体を得た。なお、この時の同時二軸テンターの設定温度は１２３℃であった。

アルミナ粒子（平均粒径０．７μｍ）８０重量部、ポリビニルアルコール（平均重合度１７００、ケン化度９９％以上）２０重量部をそれぞれ均一に分散させた水溶液を、前記微多孔膜前駆体の表面にグラビアコーターを用いて塗布した後、６０℃にて乾燥して水を除去し、アルミナを主成分とする厚さ３μｍの層を微多孔膜前駆体上に形成させた。この膜をステンレスの枠で四方を固定した状態で塩化メチレン中にて可塑剤を除去した後、室温で乾燥し、総膜厚２３μｍの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度４１０秒／１００ｃｃ、シャットダウン温度１３６℃、ショートは２００℃でも観察されなかった。

【0047】

［実施例７］

粘度平均分子量（Ｍｖ）２７万ポリエチレンを５０重量部、可塑剤として流動パラフィン（ＬＰ）を３０重量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル－テトラキス－［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］を０．３重量部添加したものをヘンシェルミキサーにて予備混合した。得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリュー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し押し出される全混合物（１００重量部）中に占める流動パラフィン量比が５０重量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。溶融混練条件は、設定温度２００℃、スクリュー回転数１８０ｒｐｍ、吐出量１２ｋｇ／ｈで行った。続いて、溶融混練物をＴダイを経て表面温度２５℃に制御された冷却ロール間に押出し、厚み１０００μｍのシート状のポリオレフィン組成物を得た。次に連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に７倍、横方向に７倍に同時二軸延伸を行い、微多孔膜前駆体を得た。なお、この時の同時二軸テンターの設定温度は１２３℃であった。

前記微多孔膜前駆体の表面に、アルミナ粒子（平均粒径０．７μｍ）５０重量部、ポリフェニレンエーテル（２，６－キシレノールを酸化重合して得た、還元粘度０．５１のもの、ガラス転移温度２０９℃）５０重量部をトルエンに均一分散させた溶液を、バーコーターを用いて塗布した後、６０℃にて乾燥してトルエンを除去し、アルミナを主成分とする厚さ４μｍの層を微多孔膜前駆体上に形成させた。この膜をステンレスの枠で四方を固定した状態でメチルエチルケトン中にて可塑剤を除去した後、室温で乾燥し、総膜厚２４μｍの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度４２０秒／１００ｃｃ、シャットダウン温度１３６℃、ショートは２００℃でも観察されなかった。

【0048】

［実施例８］

粘度平均分子量（Ｍｖ）２７万ポリエチレンを５０重量部、可塑剤として流動パラフィン（ＬＰ）を３０重量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル－テトラキス－［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］を０．３重量部添加したものをヘンシェルミキサーにて予備混合した。得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリュー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し押し出される全混合物（１００重量部）中に占める流動パラフィン量比が５０重量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。溶融混練条件は、設定温度２００℃、スクリュー回転数１８０ｒｐｍ、吐出量１２ｋｇ／ｈで行った。続いて、溶融混練物をＴダイを経て表面温度２５℃に制御された冷却ロール間に押出し、厚み１０００μｍのシート状のポリオレフィン組成物を得た。次に連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に７倍、横方向に７倍に同時二軸延伸を行い、微多孔膜前駆体を得た。なお、この時の同時二軸テンターの設定温度は１２３℃であった。

前記微多孔膜前駆体の表面に、アルミナ粒子（平均粒径０．２μｍ）６０重量部、ポリスルホン（数平均分子量２６，０００、ガラス転移温度１９０℃）４０重量部をＮ－メチ

ルピロリドンに均一分散させた溶液を、バーコーターを用いて塗布した後、室温にて真空乾燥してＮ－メチルピロリドンを除去し、アルミナを主成分とする厚さ５μｍの層を微多孔膜前駆体上に形成させた。この膜をステンレスの枠で四方を固定した状態でメチルエチルケトン中にて可塑剤を除去した後、室温で乾燥し、総膜厚２５μｍの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度４２０秒／１００ｃｃ、シャットダウン温度１３５℃、ショートは２００℃でも観察されなかった。

【0049】

［実施例９］

粘度平均分子量（Ｍｖ）２７万ポリエチレンを５０重量部、可塑剤として流動パラフィン（ＬＰ）を３０重量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル－テトラキス－［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］を０．３重量部添加したものをヘンシェルミキサーにて予備混合した。得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリュー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し押し出される全混合物（１００重量部）中に占める流動パラフィン量比が５０重量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。溶融混練条件は、設定温度２００℃、スクリュー回転数１８０ｒｐｍ、吐出量１２ｋｇ／ｈで行った。続いて、溶融混練物をＴダイを経て表面温度２５℃に制御された冷却ロール間に押出し、厚み１０００μｍのシート状のポリオレフィン組成物を得た。次に連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に７倍、横方向に７倍に同時二軸延伸を行い、微多孔膜前駆体を得た。なお、この時の同時二軸テンターの設定温度は１２３℃であった。

前記微多孔膜前駆体の表面にコロナ放電処理（放電量５０Ｗ）を実施した後、当該処理面側に、ポリスルホン（数平均分子量２６，０００、ガラス転移温度１９０℃）５０重量部、可塑剤としてポリエチレングリコール（数平均分子量３５，０００）５０重量部をＮ－メチルピロリドンに均一分散させた溶液をバーコーターを用いて塗布し、それから水／エタノール溶液に浸漬させてポリスルホンを凝固させるとともにＮ－メチルピロリドンを除去し除去した後、６０℃にて乾燥して水／エタノールを除去し、厚さ５μｍのポリスルホン多孔層を微多孔膜前駆体上に形成させた。この膜をステンレスの枠で四方を固定した状態でメチルエチルケトン中にて可塑剤を除去した後、室温で乾燥し、総膜厚２５μｍの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度４５０秒／１００ｃｃ、シャットダウン温度１３８℃、ショートは２００℃でも観察されなかった。

【0050】

［比較例１］

粘度平均分子量（Ｍｖ）２７万ポリエチレンを５０重量部、可塑剤として流動パラフィン（ＬＰ）を３０重量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチル－テトラキス－［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］を０．３重量部添加したものをヘンシェルミキサーにて予備混合した。得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリュー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し押し出される全混合物（１００重量部）中に占める流動パラフィン量比が５０重量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。溶融混練条件は、設定温度２００℃、スクリュー回転数１８０ｒｐｍ、吐出量１２ｋｇ／ｈで行った。続いて、溶融混練物をＴダイを経て表面温度２５℃に制御された冷却ロール間に押出し、厚み１０００μｍのシート状のポリオレフィン組成物を得た。次に連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に７倍、横方向に７倍に同時二軸延伸を行った。この時同時二軸テンターの設定温度は１２３℃である。次にステンレスの枠で四方を固定した状態で塩化メチレン中にて可塑剤を除去した後、室温で乾燥し、膜厚２０μｍの多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度３７０秒／１００ｃｃ、シャットダウン温度１３３℃であったが、ショート温度は１５０℃と低かった。

この多層多孔膜の電池評価を実施したところ、レート特性は８０％以上を示し、また、

５０サイクル後の放電容量の割合は８０％以上と良好であった。

【0051】

［比較例２］

比較例１で得た多孔膜の表面に、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学製ＫＦポリマーＬ＃１１２０）１０重量部とアルミナ粒子（平均粒径０．７μｍ）９０重量部をＮ－メチルピロリドンに均一分散させた溶液を、ドクターブレードを用いて塗布した後、室温にて真空乾燥してＮ－メチルピロリドンを除去し、アルミナを主成分とする厚さ５μｍの層を膜上に形成させ、総膜厚２５μｍの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、シャットダウン温度１３６℃、ショートは２００℃でも観察されなかったが、透気度が１３５０秒／１００ｃｃと大きかった。

この多層多孔膜の電池評価を実施したところ、レート特性は５０％以下と低く、また、５０サイクル後の放電容量の割合は６０％以下であった。

【0052】

［比較例３］

比較例２において、アルミナ粒子の代わりにシリカ粒子（平均粒径０．２μｍ）を用いて、シリカを主成分とする厚さ３μｍの層を膜上に形成させた以外は、比較例２と同様にして総膜厚２３μｍの積層多層膜を得た。

得られた多層多孔膜は、シャットダウン温度１３６℃、ショートは２００℃でも観察されなかったが、透気度が１４１０秒／１００ｃｃと大きかった。

【0053】

［比較例４］

粘度平均分子量（Ｍｖ）２７万の高密度ポリエチレンを５０重量部、可塑剤として流動パラフィン（ＬＰ）を５０重量部、無機フィラーとしてシリカ粒子を１．５重量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチルーテトラキスー［３－（３，５－ジーｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］を０．３質量部の割合で添加したものを、東洋精機製作所社製プラストミルを用いて、温度２００℃、回転数５０ｒｐｍに設定して５分間加熱混合した。溶融した混合物をプラストミルから取り出して冷却し、得られた固化物をポリイミドフィルムを介して金属板の間に挟み、２００℃に設定した熱プレス機を用い１０ＭＰａで圧縮し、厚さ１０００μｍのシートを作成した。得られたシートを岩本製作所社製二軸延伸機を用いて１２３℃で縦方向に７倍、横方向に７倍に同時二軸延伸した。次にステンレスの枠で四方を固定した状態で塩化メチレン中にて可塑剤を除去した後、室温で乾燥し、膜厚２０μｍの多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、透気度２００秒／１００ｃｃ、シャットダウン温度１３７℃だが、ショート温度は１６２℃と低かった。

【0054】

［比較例５］

比較例４で得た多孔膜の表面に、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学製ＫＦポリマーＬ＃１１２０）１０重量部とシリカ粒子（平均粒径０．２μｍ）９０重量部をＮ－メチルピロリドンに均一分散させた溶液を、ドクターブレードを用いて塗布した後、室温にて真空乾燥してＮ－メチルピロリドンを除去し、シリカを主成分とする厚さ２μｍの層を膜上に形成させ、総膜厚２２μｍの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、シャットダウン温度１４１℃、ショートは２００℃でも観察されなかったが、透気度が９１０秒／１００ｃｃと大きかった。

【0055】

［比較例６］

比較例１で得た多孔膜の表面に、チタニア粒子（平均粒径０．４μｍ）９０重量部、ポリビニルアルコール（平均重合度１７００）１０重量部をそれぞれ均一に分散させた水溶液を、グラビアコーターを用いて塗布した後、６０℃にて乾燥して水を除去し、チタニアを主成分とする厚さ４μｍの層を膜上に形成させ、総膜厚２４μｍの多層多孔膜を得た。

得られた多層多孔膜は、シャットダウン温度１３５℃、ショートは２００℃でも観察さ

れなかったが、透気度が１８２０秒／１００ｃｃと大きかった。
【0056】
［比較例７］
比較例１で得た多孔膜の表面に、アルミナ粒子（平均粒径０．７μｍ）８０重量部、ポリビニルアルコール（平均重合度１７００）２０重量部をそれぞれ均一に分散させた水溶液を、グラビアコーターを用いて塗布した後、６０℃にて乾燥して水を除去し、アルミナを主成分とする厚さ３μｍの層を膜上に形成させ、総膜厚２３μｍの多層多孔膜を得た。
得られた多層多孔膜は、シャットダウン温度１４１℃、ショートは２００℃でも観察されなかったが、透気度が３００００秒／１００ｃｃ以上と大きかった。
【0057】
［比較例８］
比較例１で得た多孔膜の表面に、アルミナ粒子（平均粒径０．７μｍ）５０重量部、ポリフェニレンエーテル（２，６－キシレノールを酸化重合して得た、還元粘度０．５１のもの、ガラス転移温度２０９℃）５０重量部をトルエンに均一分散させた溶液を、バーコーターを用いて塗布した後、６０℃にて乾燥してトルエンを除去し、アルミナを主成分とする厚さ４μｍの層を膜上に形成させ、総膜厚２４μｍの多層多孔膜を得た。
得られた多層多孔膜は、シャットダウン温度が観測されず、しかも透気度が３００００秒／１００ｃｃ以上と大きかった。
【0058】
［比較例９］
比較例１で得た多孔膜の表面に、アルミナ粒子（平均粒径０．２μｍ）６０重量部、ポリスルホン（数平均分子量２６，０００、ガラス転移温度１９０℃）４０重量部をＮ－メチルピロリドンに均一分散させた溶液を、バーコーターを用いて塗布した後、室温にて真空乾燥してＮ－メチルピロリドンを除去し、アルミナを主成分とする厚さ５μｍの層を膜上に形成させ、総膜厚２５μｍの多層多孔膜を得た。
得られた多層多孔膜は、シャットダウン温度が観測されず、しかも透気度が３００００秒／１００ｃｃ以上と大きかった。
【0059】
［比較例１０］
比較例１で得た多孔膜の表面に、コロナ放電処理（放電量５０Ｗ）を実施した後、当該処理面側に、ポリスルホン（数平均分子量２６，０００、ガラス転移温度１９０℃）５０重量部、可塑剤としてポリエチレングリコール（数平均分子量３５，０００）５０重量部をＮ－メチルピロリドンに均一分散させた溶液をバーコーターを用いて塗布し、それから水／エタノール溶液に浸漬させてポリスルホンを凝固させるとともにＮ－メチルピロリドンを除去した後、６０℃にて乾燥して水／エタノールを除去し、厚さ５μｍのポリスルホン多孔層を膜上に形成させ、総膜厚２５μｍの多層多孔膜を得た。
得られた多層多孔膜は、シャットダウン温度が観測されず、しかも透気度が３００００秒／１００ｃｃ以上と大きかった。
以上の実施例、比較例における物性を表１および表２にまとめて示した。
【0060】

【0061】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
元膜	組成	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤＋シリカ	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤＋シリカ	PE＋可塑剤＋シリカ
	可塑剤	LP	LP	LP	LP	LP	LP	LP	LP	LP
	無機充填材	—	—	シリカ(3%)	—	—	—	—	シリカ(3%)	シリカ(3%)
	延伸方法	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸
	延伸倍率(縦×横 倍)	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7
	膜厚(μm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
無機層	無機フィラー	アルミナ	シリカ	シリカ	アルミナ	—	アルミナ	シリカ	—	シリカ
	バインダ	PVDF	PVDF	PVDF	SBラテックス	—	PVDF	PVDF	—	PVDF
	バインダ量(%)	10	10	10	5	—	10	10	—	10
	層厚(μm)	5	3	2	2	—	5	3	—	2
	塗布タイミング	抽出前	抽出前	抽出前	抽出前	—	抽出後	抽出後	—	抽出後
多層多孔膜	総膜厚(μm)	25	23	22	22	20	25	23	20	22
	透気度(s/100cc)	400	390	220	380	370	1350	1410	200	910
	シャットダウン温度(℃)	134	133	138	134	133	136	136	137	141
	ショート温度(℃)	>200	>200	>200	>200	150	>200	>200	162	>200

LP:流動パラフィン

特開2007-273443(P2007-273443A)

【表2】

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
元膜	組成	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤	PE＋可塑剤
	可塑剤	LP	LP	LP	LP	LP	LP	LP	LP	LP	LP
	無機充填材	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	延伸方法	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸	同時2軸
	延伸倍率(縦×横 倍)	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7	7×7
	膜厚(μm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
無機層	無機フィラー	チタニア	アルミナ	アルミナ	アルミナ	—	チタニア	アルミナ	アルミナ	アルミナ	—
	バインダ	PVA	PVA	PPE	ポリスルホン	ポリスルホン	PVA	PVA	PPE	ポリスルホン	ポリスルホン
	バインダ量(%)	10	20	50	50	100	10	20	50	50	100
	層厚(μm)	4	3	4	5	5	4	3	4	5	5
	塗布タイミング	抽出前	抽出前	抽出前	抽出前	抽出前	抽出後	抽出後	抽出後	抽出後	抽出後
多層多孔膜	総膜厚(μm)	24	23	24	25	25	24	23	24	25	25
	透気度(s/100cc)	390	410	420	420	450	1820	>30000	>30000	>30000	>30000
	シャットダウン温度(℃)	131	136	136	135	138	135	141	なし	なし	なし
	ショート温度(℃)	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	-	-	-

LP:流動パラフィン

【産業上の利用可能性】

特開2007-273443(P2007-273443A)

【0062】
本発明の多層多孔膜は優れた耐熱性と透過性を示すため、安全性および信頼性に優れることが要求される非水電解液二次電池および電気二重層キャパシタ等の蓄電池用セパレータ等として特に有用である。

【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第１区分
【発行日】平成21年4月2日(2009.4.2)

【公開番号】特開2007-280911(P2007-280911A)
【公開日】平成19年10月25日(2007.10.25)
【年通号数】公開・登録公報2007-041
【出願番号】特願2006-171450(P2006-171450)
【国際特許分類】
H01M 10/40 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01)
【ＦＩ】
H01M 10/40 Z
H01M 4/62 Z
H01M 2/16 L
H01M 4/02 C
H01M 4/58

【手続補正書】
【提出日】平成21年2月16日(2009.2.16)
【手続補正1】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項1】
正極活物質を含む正極活物質層を有する正極、負極活物質を有する負極、及びこれら両極間に介装されたセパレータから成る電極体と、この電極体に含浸された非水電解質とを備えた非水電解質電池において、
上記正極活物質には、少なくともコバルト又はマンガンが含まれると共に、上記セパレータは多孔質のセパレータ本体と、このセパレータ本体の負極側の表面に形成された被覆層とから成り、且つ、この被覆層にはフィラー粒子と非水溶性バインダーと水溶性バインダーとが含まれていることを特徴とする非水電解質電池。
【請求項2】
上記フィラー粒子に対する非水溶性バインダーの濃度が５０質量％以下である、請求項１記載の非水電解質電池。
【請求項3】
上記非水溶性バインダーが、アクリロニトリル単位を含む共重合体及び／又はポリアクリル酸誘導体から成る、請求項１又は２記載の非水電解質電池。
【請求項4】
上記非水溶性バインダーが非フッ素含有ポリマーから成り、上記水溶性バインダーがセルロース系ポリマー又はこのアンモニウム塩、アルカリ金属塩、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩から成る群から選択される少なくとも１種から成る、請求項１記載の非水電解質電池。
【請求項5】

上記被覆層には界面活性剤が含まれている、請求項１記載の非水電解質電池。
【請求項6】
固形分の総量に対する上記非水溶性バインダーの割合が１０質量％以下である、請求項１記載の非水電解質電池。
【請求項7】
フィラー粒子の量に対するフィラー粒子を除く固形分の総量が３０質量％以下である、請求項１記載の非水電解質電池。
【請求項8】
上記セパレータ本体の厚みをｘ（μｍ）とし、上記セパレータ本体の空孔率をｙ（％）とした場合に、ｘとｙとを乗じた値が１５００（μｍ・％）以下となるように規制される、請求項１～７記載の非水電解質電池。
【請求項9】
上記ｘとｙとを乗じた値が８００（μｍ・％）以下となるように規制される、請求項８記載の非水電解質電池。
【請求項10】
上記フィラー粒子が無機粒子から成る、請求項１～９記載の非水電解質電池。
【請求項11】
上記無機粒子がルチル型のチタニア及び／又はアルミナから成る、請求項１０記載の非水電解質電池。
【請求項12】
上記フィラー粒子の平均粒径が上記セパレータ本体の平均孔径より大きくなるように規制される、請求項１～１１記載の非水電解質電池。
【請求項13】
上記被覆層の厚みが４μｍ以下である、請求項１～１２記載の非水電解質電池。
【請求項14】
上記正極活物質層の充填密度が３．４０ｇ／ｃｃ以上である、請求項１～１３記載の非水電解質電池。
【請求項15】
リチウム参照極電位に対して４．３０Ｖ以上となるまで上記正極が充電される、請求項１～１４記載の非水電解質電池。
【請求項16】
リチウム参照極電位に対して４．４０Ｖ以上となるまで上記正極が充電される、請求項１～１４記載の非水電解質電池。
【請求項17】
リチウム参照極電位に対して４．４５Ｖ以上となるまで上記正極が充電される、請求項１～１４記載の非水電解質電池。
【請求項18】
上記正極活物質には、少なくともアルミニウム或いはマグネシウムが固溶されたコバルト酸リチウムが含まれており、且つ、このコバルト酸リチウム表面には、コバルト酸リチウムと電気的に接触したジルコニウムが固着されている、請求項１～１７記載の非水電解質電池。
【請求項19】
５０℃以上の雰囲気下で使用されることがある、請求項１～１８記載の非水電解質電池。
【請求項20】
多孔質のセパレータ本体における一方の表面に、フィラー粒子と非水溶性バインダーと水溶性バインダーと水とを含むスラリーを塗布、乾燥し、セパレータ本体における一方の表面に被覆層を形成することにより、セパレータを作製するステップと、
少なくともコバルト又はマンガンとリチウムとを含む正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極との間に、上記被覆層が負極側に配置された状態で両極間にセパレー

タを配置して電極体を作製するステップと、
　上記電極体に非水電解質を含浸させるステップと、
　を有することを特徴とする非水電解質電池の製造方法。
【請求項21】
　上記スラリー中には、更に界面活性剤が含まれている、請求項２０記載の非水電解質電池の製造方法。
【請求項22】
　上記セパレータを作製するステップにおいて、被覆層の形成方法としてドクターブレード法、グラビアコート法、転写法又はダイコート法を用いる、請求項２０又は２１記載の非水電解質電池の製造方法。
【手続補正2】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【発明の詳細な説明】
【発明の名称】非水電解質電池及びその製造方法
【技術分野】
【0001】
　本発明は、リチウムイオン電池或いはポリマー電池等の非水電解質電池及びその製造方法の改良に関し、特に高温におけるサイクル特性及び保存特性に優れ、高容量を特徴とする電池構成においても高い信頼性を発揮できる電池構造等に関するものである。
【背景技術】
【0002】
　近年、携帯電話、ノートパソコン、ＰＤＡ等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての電池にはさらなる高容量化が要求されている。充放電に伴い、リチウムイオンが正、負極間を移動することにより充放電を行うリチウムイオン電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。
【0003】
　ここで、上記移動情報端末は、動画再生機能、ゲーム機能といった機能の充実に伴って、更に消費電力が高まる傾向にあり、その駆動電源であるリチウムイオン電池には長時間再生や出力改善等を目的として、更なる高容量化や高性能化が強く望まれるところである。
【0004】
　こうした背景の中で、リチウムイオン電池の高容量化を図るために、発電要素に関与しない電池缶、セパレータ、正負両極の集電体(アルミ箔や銅箔)の薄型化（例えば、下記特許文献１参照）や、活物質の高充填化(電極充填密度の向上)を中心に研究、開発がなされてきたが、これらの対策もほぼ限界に近づきつつあり、今後の高容量化対策には材料の変更等の本質的な改良が必要となってきている。しかしながら、正負両活物質の変更による高容量化において、負極活物質ではＳｉやＳｎ等の合金系負極が期待されるものの、正極活物質では、現状のコバルト酸リチウムを超える容量を有し、且つ、性能も同等以上である材料は殆ど見当たらない。
【0005】
　このような状況の中で、我々はコバルト酸リチウムを正極活物質として用いた電池の充電終止電圧を、現状の４．２Ｖ更に上の領域に利用深度（充電深度）を高めることによって高容量化が可能な電池を開発した。このように利用深度を高めることによって高容量化できる理由を簡単に説明すると、コバルト酸リチウムの理論容量は約２７３ｍＡｈ／ｇであるが、４．２Ｖ仕様の電池（充電終止電圧が４．２Ｖの電池）ではこのうち１６０ｍＡｈ／ｇ程度しか利用しておらず、４．４Ｖまで充電終止電圧を引き上げることにより約２

００ｍＡｈ／ｇまで使用することが可能であるという理由による。このように、４．４Ｖまで充電終止電圧を引き上げることにより、電池全体として１０％程度の高容量化を達成できる。

【0006】

しかしながら、コバルト酸リチウムを上記の如く高電圧で使用した場合には、充電された正極活物質の酸化力が強まり、電解液の分解が加速されるばかりでなく、脱リチウムされた正極活物質自体の結晶構造の安定性が失われ、結晶の崩壊によるサイクル劣化や保存劣化が最大の課題であった。我々が検討したところ、コバルト酸リチウムにジルコニア、アルミニウム、マグネシウムを添加することによって高電圧の室温条件下では４．２Ｖと類似の性能を出せることが解かっているが、前述したように、近年の起動端末は消費電力が大きく、高温環境下での連続使用に耐え得る等の高温駆動条件下での性能確保が必須であり、その意味では室温に限らず、高温での信頼性を確保できる技術の開発が急務であった。

【0007】

【特許文献1】特開２００２－１４１０４２号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述の如く、充電終止電圧を向上させた電池の正極では、結晶構造の安定性が失われて、特に高温での電池性能の劣化が顕著であることが解かった。このような現象について、詳細な原因は不明であるが、分析結果を見る限りでは、電解液の分解物や正極活物質からの元素の溶出(コバルト酸リチウムを用いた場合にはコバルトの溶出)が認められており、これが高温でのサイクル特性や保存特性が悪化する主要因となっているものと推測される。

【0009】

特に、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、或いは、ニッケル－コバルト－マンガンのリチウム複合酸化物等の正極活物質を用いた電池系では、高温保存すると、コバルトやマンガンがイオンとなって正極から溶出し、これらの元素が負極で還元されることにより、負極やセパレータへ析出し、電池内部抵抗の増加やそれに伴う容量低下等が問題となっている。更に、上述の如く、リチウムイオン電池の充電終止電圧を上昇させた場合には、結晶構造の不安定さが増加し、上記問題点が一層顕在化し、これまで４．２Ｖ仕様の電池系で問題のなかった５０℃付近の温度でもこれらの現象が強まる傾向にある。また、セパレータの膜厚が薄く、空孔率の低いセパレータを用いた場合には、これらの現象がより強まる傾向にある。

【0010】

例えば４．４Ｖ仕様の電池において、正極活物質としてコバルト酸リチウム、負極活物質として黒鉛を用い、保存試験（試験条件は、充電終止電圧４．４Ｖ、保存温度６０℃、保存期間５日間）を行った場合には、保存後の残存容量が大幅に低下し、時には略ゼロまで低下する。そこで、この電池を解体したところ、負極、セパレータから多量のコバルトが検出されていることから、正極から溶出したコバルト元素により、劣化のモードが加速されていると考えられる。これは、コバルト酸リチウムの如く層状の正極活物質は、リチウムイオンの引き抜きにより価数が増加するが、４価のコバルトは不安定であることから結晶そのものが安定せず、安定な構造に変化しようとするため、コバルトイオンが結晶から溶出し易くなるということに起因するものと推測される。また、正極活物質としてスピネル型マンガン酸リチウムを用いた場合においても、一般に、マンガンの３価が不均化して２価のイオンで溶出し、正極活物質としてコバルト酸リチウムを用いた場合と同様の問題が生じることが知られている。

【0011】

このように、充電された正極活物質の構造が不安定な場合には、特に高温での保存劣化やサイクル劣化が顕著になる傾向がある。そして、この傾向は正極活物質層の充填密度が

高いほど起こり易いことも判明していることから、高容量設計の電池での問題が顕著となる。尚、負極のみならず、セパレータの物性にまで関与する理由としては、正負極での反応副生成物がセパレータを通じて反対側の電極に移動し、更にそこで２次的な反応を生じるなど、セパレータ中の移動のし易さ、距離が大きく関与しているものと推測される。

【0012】

これらの対策として、正極活物質粒子表面を無機物で物理的に被覆したり、正極活物質粒子表面を有機物で化学的に被覆したりして、コバルト等が正極から溶出するのを抑制する試みがなされている。しかしながら、正極活物質は多少なりとも充放電に伴い膨張収縮を繰り返すために、上記の如く物理的に被覆した場合は、無機物等が脱落して被覆効果の消失が懸念される。一方、化学的に被覆した場合には、被覆膜の厚み制御が困難であって、被覆層の厚みが大きいときには、電池の内部抵抗の増加により本来の性能が出し難くなって電池容量の低下を招き、しかも、粒子全体を完全に被覆処理することが困難であるため、被覆効果が限定的となるといった課題が残る。したがって、これらに変わる手法が必要であった。

【0013】

したがって、本発明は、高温におけるサイクル特性及び保存特性に優れ、高容量を特徴とする電池構成においても高い信頼性を発揮できる非水電解質電池及びその製造方法の提供を目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記目的を達成するために本発明は、正極活物質を含む正極活物質層を有する正極、負極活物質を有する負極、及びこれら両極間に介装されたセパレータから成る電極体と、この電極体に含浸された非水電解質とを備えた非水電解質電池において、上記正極活物質には、少なくともコバルト又はマンガンが含まれると共に、上記セパレータは多孔質のセパレータ本体と、このセパレータ本体の負極側の表面に形成された被覆層とから成り、且つ、この被覆層にはフィラー粒子と非水溶性バインダーと水溶性バインダーとが含まれていることを特徴とする。

【0015】

上記構成であれば、セパレータ本体の表面に配置された被覆層に含まれるバインダーが電解液を吸収して膨潤することにより、膨潤したバインダーによってフィラー粒子間が適度に埋められ、フィラー粒子とバインダーとを含む被覆層が適度なフィルター機能を発揮する。したがって、正極で反応した電解液の分解物や正極活物質から溶出したコバルトイオンやマンガンイオンが被覆層でトラップされて、コバルトやマンガンがセパレータ及び／又は負極で析出するのを抑制できる。これにより、負極やセパレータが受けるダメージが軽減されるので、高温でのサイクル特性の劣化や高温での保存特性の劣化を抑制することができる。また、バインダーにより、フィラー粒子同士及び被覆層とセパレータ本体とが強固に接着されているので、セパレータ本体から被覆層が脱落するのを抑制でき、上記の効果が長期間にわたって持続される。

【0016】

ところで、非水電解質電池においては、その性質上、微多孔の閉塞による電流遮断機構（所謂、シャットダウン機構）をセパレータが有することは安全性の確保上必須であり、この機構は、セパレータ（例えばポリエチレン）の融点を利用している。したがって、被覆層を形成する際に、所定温度以上にまでセパレータを加熱すると、当該機能が損なわれることがある。

【0017】

ここで、被覆層を形成する際のバインダー（結着剤）としては、ＰＶＤＦやアクリル系ポリマーを始めとする非水溶性バインダーのみを用いることも可能である。しかしながら、このような非水溶性バインダーのみを用いた場合の溶剤としては、一般的に、沸点が２００℃以上のＮＭＰ（Ｎメチルピロリドン）が用いられることが多く、この結果、溶剤の除去乾燥工程でセパレータが収縮するという問題を生じることがある。このようなことを

考慮して、汎用的な溶剤であるエルソルブ等の比較的低沸点なアルコール系の溶剤、シクロペンタノン等を使用することもできるが、これらの溶剤は引火性を有し保管量が制限される等、取扱が困難で、設備コストが高騰するという問題がある。

【0018】

これに対して、上記構成の如く、溶剤としての水に水溶性バインダーと非水溶性バインダーとを混合して分散させる場合には、水の乾燥温度は比較的低いので、セパレータの物性(収縮等)に対する影響が少なくなる。加えて、水は取扱が極めて容易であり、しかも、設備コストも最小限で済むので電池の製造コストを低減できる。更に、水に分散した非水溶性バインダーはエマルジョンで存在するため、フィラー粒子全体を覆うような接着形態ではなく、点接着のようなイメージに近い（接触面積が小さい）。したがって、適度な柔軟性と接着強度とを少量で確保できる点でも優れている。

【0019】

但し、このような被覆層を有するセパレータを用いた電池において、被覆層を正極側に配置すると、高温で保存した場合や、充電深度を高めた場合には、正極による高酸化雰囲気により、被覆層に含まれるバインダー等の分解が生じ、電池特性が著しく低下する。したがって、上述の被覆層を有するセパレータを用いた電池においては、被覆層を負極側に配置する必要がある。

【0020】

上記フィラー粒子に対する非水溶性バインダーの濃度が５０質量％以下、望ましくは１０質量％以下、更に望ましくは５質量％以下となるように規制するのが好ましい。

このように規制するのが好ましいのは、非水溶性バインダーの濃度が余り高くなると、リチウムイオンの透過性が極端に低下し、電極間の抵抗が増加することにより、充放電容量の低下を招くからである。

【0021】

上記非水溶性バインダーが、アクリロニトリル単位を含む共重合体及び／又はポリアクリル酸誘導体から成ることが望ましい。

上記アクリロニトリル単位を含む共重合体等は、電解液を吸収した後の膨潤によってフィラー粒子間の隙間を充填することができる他、フィラー粒子との結着力が強く、且つ、フィラー粒子の分散性を十分に確保してフィラー粒子の再凝集を防止することができ、しかも、非水電解質への溶出が少ないという特性を有するので、バインダーとして要求される機能を十分に備えているからである。

【0022】

上記非水溶性バインダーが非フッ素含有ポリマーから成り、上記水溶性バインダーがセルロース系ポリマー又はこのアンモニウム塩、アルカリ金属塩、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩から成る群から選択される少なくとも１種から構成されることが好ましい。

非水溶性バインダーが非フッ素含有ポリマーから構成されていれば、少量添加での結着力と柔軟性とを発揮でき、また、水溶性バインダーがセルロース系ポリマー等から構成されていれば、分散能を十分に発揮することができる。

【0023】

上記被覆層には界面活性剤が含まれていることが望ましい。

現状では、セパレータとしてポリエチレン（ＰＥ）が用いられており、このポリエチレンは水を弾く。したがって、界面活性作用を発揮させる界面活性剤を被覆層に添加しておくことが望ましい。但し、セパレータとして水を弾かない材質のものを用いたり、上記バインダーに界面活性作用を発揮させるものを用いた場合には、界面活性剤の添加は不要である。

【0024】

固形分の総量に対する上記非水溶性バインダーの割合が１０質量％以下、好ましくは５質量％以下、更に好ましくは３質量％以下であることが望ましい。

このように規制するのが好ましいのは、非水溶性バインダーの濃度が余り高くなると、

リチウムイオンの透過性が極端に低下し、電極間の抵抗が増加することにより、充放電容量の低下を招くからである。尚、固形分とは、フィラー粒子と非水溶性バインダーと水溶性バインダーとをいい、また、界面活性剤が含まれている場合には界面活性剤を含むものである。

また、同様の理由により、フィラー粒子の量に対するフィラー粒子を除く固形分の総量は３０質量%以下であることが望ましい。

【0025】

上記セパレータ本体の厚みをｘ（μｍ）とし、上記セパレータ本体の空孔率をｙ（％）とした場合に、ｘとｙとを乗じた値が１５００（μｍ・％）以下となるように規制されることが望ましい。

このように規制するのは、セパレータ本体の空孔体積が小さいものほど析出物や副反応物の影響を受けやすく、特性劣化が著しくなるため、このように規制されたセパレータ本体を有する電池に本発明を適用することにより、顕著な効果を発揮しうるからである。

【0026】

上記ｘとｙとを乗じた値が８００（μｍ・％）以下となるように規制されることが望ましい。

このようなセパレータ本体を用いた電池では、特性劣化が一層著しくなるため、このように規制されたセパレータ本体を有する電池に本発明を適用することにより、より顕著な効果を発揮しうるからである。

尚、このような電池ではセパレータの薄型化を達成できるので、電池のエネルギー密度の向上を図ることもできる。

【0027】

上記フィラー粒子が無機粒子から成り、特にルチル型のチタニア及び／又はアルミナから構成されるのが望ましい。

このように、フィラー粒子として無機粒子、特にルチル型のチタニア及び／又はアルミナに限定するのは、これらのものは、電池内での安定性に優れ（リチウムとの反応性が低く）、しかもコストが安価であるという理由によるものである。また、ルチル構造のチタニアとするのは、アナターゼ構造のチタニアはリチウムイオンの挿入離脱が可能であり、環境雰囲気、電位によっては、リチウムを吸蔵して電子伝導性を発現するため、容量低下や、短絡の危険性があるからである。

【0028】

但し、フィラー粒子の種類による本作用効果への影響は非常に小さいので、フィラー粒子としては上述のものの他に、ジルコニア、マグネシア等の無機粒子の他、ポリイミド、ポリアミド、或いは、ポリエチレン等の有機物から成るサブミクロン粒子等を用いても良い。

【0029】

上記フィラー粒子の平均粒径が上記セパレータ本体の平均孔径より大きくなるように規制されるのが望ましい。

このように規制するのは、フィラー粒子の平均粒径が上記セパレータ本体の平均孔径より小さい場合には、電池を作成する際の巻き潰し時にセパレータ本体が一部貫通して、セパレータ本体に大きなダメージを与えることがあり、しかも、セパレータ本体の微多孔内へフィラー粒子が侵入して、電池の諸特性を低下させることがあるため、これらの不都合を回避するためである。

尚、フィラー粒子の平均粒径は１μｍ以下のものが好ましく、また、スラリーの分散性を考慮すると、アルミニウム、シリコン、チタンで表面処理がなされているものが好ましい。

【0030】

上記被覆層の厚みが４μｍ以下、特に２μｍ以下であることが望ましい。

上述した作用効果は、被覆層の厚みが大きい程発揮されるとはいうものの、被覆層の厚みが大きくなり過ぎると、電池内部抵抗の増大により負荷特性が低下したり、正負両極の

活物質量が少なくなることによる電池エネルギー密度の低下を招来したりすることになる。したがって、被覆層の厚みが４μｍ以下、特に２μｍ以下であることが望ましい。尚、被覆層は複雑に入り組んでいるため、厚みが小さい場合であっても上記トラップ効果は十分に発揮される。また、上記被覆層の厚みとは、被覆層がセパレータの片面に形成されている場合には当該厚みをいい、被覆層がセパレータの両面に形成されている場合には片面側の厚みをいうものとする。

【0031】

上記正極活物質層の充填密度が３．４０ｇ／ｃｃ以上であるのが望ましい。

このように規制するのは、充填密度が３．４０ｇ／ｃｃ未満である場合には、正極での反応は局所的な反応でなく全体的に反応するため、正極での劣化も均一に進行し、保存後の充放電反応に対してもさほど大きな影響はない。これに対して、充填密度が３．４０ｇ／ｃｃ以上である場合には、正極での反応は最表面層での局所的な反応に限定されるため、正極での劣化も最表面層での劣化が中心となる。このため、放電時の正極活物質中へのリチウムイオンの侵入、拡散が律速となるため、劣化の程度が大きくなる。このことから、正極活物質層の充填密度が３．４０ｇ／ｃｃ以上の場合に、本発明の作用効果が十分に発揮されることになる。

【0032】

リチウム参照極電位に対して４．３０Ｖ以上、好ましくは４．４０Ｖ以上、特に好ましくは４．４５Ｖ以上となるまで上記正極が充電されるような構成であることが好ましい。

これは、正極がリチウム参照極電位に対して４．３０Ｖ未満で充電されるような構成の電池では、被覆層の有無によって高温特性の差異は余りないが、正極がリチウム参照極電位に対して４．３０Ｖ以上で充電されるような電池では、被覆層の有無によって高温特性の差異が顕著に現れるからである。特に、正極がリチウム参照極電位に対して４．４０Ｖ以上、或いは４．４５Ｖ以上で充電されるような電池では、この差異が顕著に出現する。

【0033】

また、上記正極活物質には、少なくともアルミニウム或いはマグネシウムが固溶されたコバルト酸リチウムが含まれており、且つ、このコバルト酸リチウム表面には、コバルト酸リチウムと電気的に接触したジルコニアが固着されていることが望ましい。

このような構造とするのは、以下に示す理由による。即ち、正極活物質としてコバルト酸リチウムを用いた場合には、充電深度が高まるにつれて、結晶構造は不安定になり、高温雰囲気ではより劣化が早まることになる。そこで、アルミニウム或いはマグネシウムを正極活物質（結晶内部）に固溶させることで、正極における結晶歪みの緩和を図っている。但し、これらの元素は結晶構造の安定化には大きく寄与するものの、初回充放電効率の低下や放電作動電圧の低下等を招来する。そこで、このような問題を緩和すべく、コバルト酸リチウム表面にコバルト酸リチウムと電気的に接触したジルコニアを固着している。

【0034】

更に、５０℃以上の雰囲気下で使用されることがある電池に適用することが望ましい。

これは、５０℃以上の雰囲気下で使用された場合に電池の劣化が早くなるため、本発明を適用する効果が大きいからである。

【0035】

また、本発明は上記目的を達成するために、多孔質のセパレータ本体における一方の表面に、フィラー粒子と非水溶性バインダーと水溶性バインダーと水とを含むスラリーを塗布、乾燥し、セパレータ本体における一方の表面に被覆層を形成することにより、セパレータを作製するステップと、少なくともコバルト又はマンガンとリチウムとを含む正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極との間に、上記被覆層が負極側に配置された状態で両極間にセパレータを配置して電極体を作製するステップと、上記電極体に非水電解質を含浸させるステップと、を有することを特徴とする。

このような製造方法により、セパレータの被覆層を形成する際のバインダーとして非水溶性バインダーと水溶性バインダーとを用いた非水電解質電池を作製することができる。

【0036】

上記スラリー中には、更に界面活性剤が含まれているのが望ましい。
これは上述した理由と同様の理由によるものである。
【0037】
上記セパレータを作製するステップにおいて、被覆層の形成方法としてドクターブレード法、グラビアコート法、転写法又はダイコート法を用いるのが望ましい。
ディップコート法ではセパレータの両面塗工をせざるを得ないが、ドクターブレード法等であればセパレータの片面塗工を容易にできるからである。
【発明の効果】
【0038】
本発明によれば、セパレータ本体の表面に配置された被覆層が適度なフィルター機能を発揮するので、正極で反応した電解液の分解物や正極活物質から溶出するコバルトイオンやマンガンイオンが被覆層でトラップされて、コバルトやマンガンが負極やセパレータで析出するのを抑制できる。これにより、負極やセパレータが受けるダメージが軽減されるので、高温でのサイクル特性の劣化や高温での保存特性の劣化を抑制することができるという優れた効果を奏する。
【発明を実施するための最良の形態】
【0039】
以下、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の最良の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。
【0040】
（第１の参考形態）
本第１の参考形態では、セパレータの被覆層のバインダーとして非水溶性バインダーのみを用いた場合の形態について説明する。なお、バインダーとして非水溶性バインダーを用いれば、非水溶性バインダー、フィラー粒子、及び有機溶媒を用いるだけで、フィラー粒子の分散性を確保できるので、被覆層を容易に作製することができる。
【0041】
〔正極の作製〕
先ず、正極活物質であるコバルト酸リチウム（Ａｌ及びＭｇがそれぞれ１．０ｍｏｌ％固溶されており、且つＺｒが０．０５ｍｏｌ％表面に存在している)と、炭素導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのＰＶＤＦとを、９５：２．５：２．５の質量比で混合した後、ＮＭＰを溶剤として特殊機化製コンビミックスを用いてこれらを撹拌し、正極合剤スラリーを調製した。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体であるアルミニウム箔の両面に塗着し、更に、乾燥、圧延することにより、アルミニウム箔の両面に正極活物質層が形成された正極を作製した。尚、正極活物質層の充填密度は３．６０ｇ／ｃｃとした。
【0042】
〔負極の作製〕
炭素材料（人造黒鉛）と、ＣＭＣ（カルボキシメチルセルロースナトリウム）と、ＳＢＲ（スチレンブタジエンゴム）とを、９８：１：１の質量比で水溶液中にて混合して負極スラリーを作製した後、負極集電体である銅箔の両面に負極スラリーを塗着し、更に、乾燥、圧延することにより負極を作製した。尚、負極活物質層の充填密度は１．６０ｇ／ｃｃとした。
【0043】
〔非水電解液の調製〕
エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とが容積比で３：７の割合で混合された混合溶媒に、主として$LiPF_6$を１．０モル／リットルの割合で溶解させて調製した。
【0044】
〔セパレータの作製〕

先ず、溶剤としてアセトンに、フィラー粒子であるTiO_2〔ルチル型であって粒径０．３８μｍ、チタン工業（株）製ＫＲ３８０〕をアセトンに対して１０質量％、アクリロニトリル構造（単位）を含む共重合体（ゴム性状高分子）をTiO_2に対して１０質量％混合し、特殊機化製Ｆｉｌｍｉｃｓを用いて混合分散処理を行い、TiO_2が分散されたスラリーを調製した。次に、ポリエチレン（以下、ＰＥと略すことがある）製微多孔膜（膜厚：１８μｍ、平均孔径０．６μｍ、空孔率４５％）から成るセパレータ本体の両面に、上記スラリーをディップコート法を用いて塗布し、スラリーの溶剤を乾燥、除去することにより、セパレータ本体の両面に被覆層を形成した。尚、この被覆層の厚みは両面で２μｍであり、また、上述の如くセパレータ本体の膜厚は１８μｍであるということから、セパレータの総膜厚は２０μｍである。

【0045】

〔電池の組立〕

正、負極それぞれにリード端子を取り付け、セパレータを介して渦巻状に巻き取ったものをプレスして、扁平状に押し潰した電極体を作製した後、電池外装体としてのアルミニウムラミネートフィルムの収納空間内に電極体を装填し、更に、当該空間内に非水電解液を注液した後に、アルミニウムラミネートフィルム同士を溶着して封止することにより電池を作製した。尚、この電池設計においては、正負両極の活物質量を調整することにより、充電終止電圧が４．４Ｖになるように規定し、且つ、この電位で正負極の容量比(負極の初回充電容量／正極の初回充電容量)が１．０８になるように規定した。また、上記電池の設計容量は７８０ｍＡｈである。

【0046】

（第１の最良の形態）

第１の最良の形態では、セパレータの被覆層のバインダーとして非水溶性バインダーと水溶性バインダーとを用いた場合の形態について説明する。

以下のようにしてセパレータ作製し、且つ、下記セパレータの被覆層を負極側に配置する以外は、上記第１の参考形態と同様にして電池を作製した。

先ず、フィラー粒子であるTiO_2〔ルチル型であって粒径０．３８μｍ、チタン工業（株）製ＫＲ３８０〕を１０質量％と、結着剤であるアクリロニトリル構造（単位）を含む共重合体（非水溶性ポリマー）を１質量％と、増粘剤であるＣＭＣ（カルボキシメチルセルロースナトリウムであり、水溶性ポリマー）を１質量％と、ポリアルキレン型非イオン性界面活性剤を１質量％と、溶剤としての水を８７質量％とを混合し、特殊機化製Ｆｉｌｍｉｃｓを用いて混合分散処理を行い、TiO_2が分散されたスラリーを調製した。次に、ポリエチレン（以下、ＰＥと略すことがある）製微多孔膜（膜厚：１８μｍ、平均孔径０．６μｍ、空孔率４５％）から成るセパレータ本体の一方の面に、上記スラリーをドクターブレード法を用いて塗布し、スラリーの溶剤を乾燥、除去することにより、セパレータ本体の片面に被覆層を形成した。尚、この被覆層の厚みは２μｍであり、また、セパレータ本体の膜厚は１８μｍであるということから、セパレータの総膜厚は２０μｍである。

【実施例】

【0047】

〔予備実験１－１〕

セパレータの被覆層を作製する際に用いる非水溶性バインダー（結着剤）の種類と分散処理方法とを変更して、どのような非水溶性バインダー及び分散処理方法を用いればスラリーの分散性に優れるのかを検討したので、その結果を表１に示す。本実験においては、スラリー作製時の溶剤として有機溶剤（具体的にはアセトン）を用いた。

【0048】

（使用した非水溶性バインダー及び分散処理方法）

［１］使用した非水溶性バインダー

ＰＶＤＦ（呉羽化学工業製ＫＦ１１００であって、通常、リチウムイオン電池用正極に用いられるもの。以下、正極用ＰＶＤＦと略すときがある）と、ゲルポリマー電解質用Ｐ

ＶＤＦ（ＰＶＤＦ－ＨＦＰ－ＰＴＦＥ共重合体。以下、ゲル電解質用ＰＶＤＦと略すときがある）と、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子との３種類を用いた。

【0049】

［２］分散処理方法

ディスパー分散処理方法（３０００ｒｐｍで３０分)と、特殊機化製Ｆｉｌｍｉｃｓによる分散処理方法（４０ｍ／ｍｉｎで３０秒)と、ビーズミル分散処理方法（１５００ｒｐｍで１０分)とを用いた。尚、参考として、未処理のものについても調べた。

【0050】

（具体的な実験内容）

上記非水溶性バインダーの種類と添加濃度とを変えつつ、上記分散処理方法にて処理を行い、１日経過後のフィラー粒子（ここでは酸化チタン〔TiO_2〕粒子）の沈殿状況を判定した。

【0051】

【0052】

（実験結果）

［１］非水溶性バインダーの種類に関する実験結果

【表1】

バインダー		分散方法			
種類	量 (質量%)	ディスパー分散	Filmics	ビーズミル	未処理
正極用 ＰＶＤＦ	１	×	×	×	×
	３	×	○	○	×
	５	×	○	○	×
	１０	×	○	○	×
ゲル電解質用 ＰＶＤＦ	１	×	×	×	×
	３	×	○	○	×
	５	×	○	○	×
	１０	×	○	○	×
アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子	１	×	○	○	×
	３	×	○	○	×
	５	○	○	○	×
	１０	○	○	○	×

○は「沈殿無し」を示し、×は「沈殿有り」を示す。

表１から明らかなように、両ＰＶＤＦ（正極用ＰＶＤＦとゲル電解質用ＰＶＤＦ）では、両ＰＶＤＦの添加量が増加するにつれて沈殿し難くなる傾向はあるものの、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子に比べて沈殿し易い傾向にあるということが認められた。このことから、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子を非水溶性バインダーとして用いるのが好ましい。この理由を以下に述べる。

【0053】

本発明の作用効果を発揮するためには、可能な限り緻密な被覆層をつくることが好ましく、その意味では、サブミクロン以下のフィラー粒子を使用することが好ましい。但し、粒径に依存するとはいうものの、フィラー粒子は凝集し易く、粒子を解砕(分散)した後に再凝集を防止する必要がある。

【0054】

一方、本作用効果を発揮するためには、非水溶性バインダーとして、以下の機能或いは特性が要求される。

（Ｉ）電池の製造工程に耐え得る結着性を確保する機能

（ＩＩ）電解液を吸収した後の膨潤によるフィラー粒子間の隙間を充填する機能

（ＩＩＩ）フィラー粒子の分散性を確保(再凝集防止)する機能

（ＩＶ）電解液への溶出が少ないという特性

【0055】

ここで、フィラー粒子として用いるチタニア、アルミナ等から成る無機粒子を用いた場合には、アクリロニトリル系の分子構造を有するものとの親和性が高く、これらの基（分子構造）を有する非水溶性バインダーの方が分散能が高い。したがって、少量の添加でも上記（Ｉ）（ＩＩ）の機能を満たし、且つ、（ＩＶ）の特性をも兼ね備えると共に、（ＩＩＩ）の機能を満足させることができるアクリロニトリル単位を含む共重合体が望ましい。また、セパレータ本体へ接着した後の柔軟性等を考慮すると（簡単に割れたりしないような強度を確保するためには）、ゴム性状高分子であることが好ましい。以上より、アクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子であることが最も好ましい。

【0056】

［２］分散方法に関する実験結果

表１から明らかなように、サブミクロン単位の粒子の解砕（分散）を行う場合には、ディスパー分散法では殆どの場合に沈殿が生じているのに対して、Ｆｉｌｍｉｃｓ法やビーズミル法等の解砕（分散）方法（塗料業界で一般に用いられる分散方法）では、殆どの場合に沈殿が生じていないことが認められる。特に、セパレータ本体への均一な塗工を行うためにはスラリーの分散性の確保は極めて重要であることを考慮すれば、Ｆｉｌｍｉｃｓ法やビーズミル法等の分散処理法を用いるのが望ましい。尚、表１には示していないが、超音波法による分散を行なった場合には、十分な分散性能を有していないことを確認した。

【0057】

〔予備実験１－２〕

セパレータの被覆層を作製する際に用いる非水溶性バインダーの種類と分散処理方法とを変更して、どのような非水溶性バインダー及び分散処理方法を用いればスラリーの分散性に優れるのかを検討したので、その結果を表２に示す。本実験においては、スラリー作製時の溶剤として水を用いた点で、上記予備実験１－１とは大きく異なる。

【0058】

（使用した非水溶性バインダー及び分散処理方法）

［１］使用した非水溶性バインダー

非水溶性バインダー(具体的には非水溶性ポリマーであり、結着剤としての機能を有する)として、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）と、ＳＢＲ（スチレンブタジエンゴム）と、アクリロニトリル構造(単位)を含む共重合体との３種類を用いた。

【0059】

［２］分散処理方法

ディスパー分散処理方法（３０００ｒｐｍで３０分)と、特殊機化製Ｆｉｌｍｉｃｓによる分散処理方法（４０ｍ／ｍｉｎで３０秒)と、ビーズミル分散処理方法（１５００ｒｐｍで１０分)とを用いた。尚、参考として、未処理のものについても調べた。

【0060】

（具体的な実験内容）

上記非水溶性バインダーの種類と添加濃度とを変えつつ、上記分散処理方法にて処理を行い、１日経過後のフィラー粒子（ここでは酸化チタン〔TiO_2〕粒子）の沈殿状況を判定した。尚、上記分散処理を行なうに際し、水溶性バインダー（増粘剤）としてのＣＭＣ（カルボキシメチルセルロースナトリウムであって、添加割合はスラリーの総量に対して１質量％）と、界面活性剤としてのポリアルキレン型非イオン性界面活性剤（添加割合はスラリーの総量に対して１質量％）とを用いた。

【0061】

【表2】

バインダー		分散方法			
種類	量（質量%）	ディスパー分散	Filmics	ビーズミル	未処理
PTFE	1	×	○	○	×
	3	○	○	○	×
	5	○	○	○	×
	10	○	○	○	×
SBR	1	×	○	○	×
	3	○	○	○	×
	5	○	○	○	×
	10	○	○	○	×
アクリロニトリル単位を含む共重合体	1	○	○	○	×
	3	○	○	○	×
	5	○	○	○	×
	10	○	○	○	×

○は「沈殿無し」を示し、×は「沈殿有り」を示す。

【0062】

（実験結果）

［１］非水溶性バインダーの種類に関する実験結果

表２から明らかなように、前述の予備実験１－１とは異なり、非水溶性バインダーの種類に依らず比較的分散性の確保はなされていることが認められる。これは、本実験においては、上述の如く水溶性バインダー（増粘剤）を添加していることに起因しているものと考えられる。

【0063】

その中でも特に、アクリロニトリル構造を含む共重合体を用いた場合には優れた分散性を示すことが認められる。これはアクリロニトリルの構造上、親水性の部分と親油性の部分とが適度にポリマー分子内に存在するため、フィラー粒子の再凝集を抑制する効果を発揮するためと推測される。したがって、アクリロニトリル構造を含む共重合体は前記予備実験１－１で示した（ＩＩＩ）の機能を満たし、且つ、前述の如く前記予備実験１－１で示した（Ｉ）（ＩＩ）の機能と（ＩＶ）の特性とを兼ね備えるということに起因するものと考えられる。尚、スラリーの放置日数を延ばした場合の沈殿の有無についても調べたところ、アクリロニトリル構造を含む共重合体はＳＢＲやＰＴＦＥに比べて沈殿が少ないことも確認した。

【0064】

また、分散性には直接関係しないが、ＳＢＲやアクリロニトリル構造を含む共重合体はＰＴＦＥに比べて乾燥後の柔軟性に優れており、特に、薄膜で自由度の高さを要求されるセパレータ上でのハンドリング性を確保する上では、塗工後の被覆層の柔軟性や強度は重要である。その意味ではゴム性状のような柔軟性が必須であり、このような点からはＳＢＲやアクリロニトリル構造を含む共重合体が望ましい。但し、ＳＢＲは正極の電位で分解することが公知であり、正極に接する面に被覆層は配置されない（即ち、被覆層はセパレータの負極側の面に配置される）ものの、電気化学的に不安定なものを非水溶性バインダーとして用いることは好ましくない。これらのことから、非水溶性バインダーとしてはアクリロニトリル構造を含む共重合体が最も望ましい。

【0065】

［２］分散方法に関する実験結果

表１から明らかなように、ディスパー分散法では若干の沈殿が生じているのに対して、Ｆｉｌｍｉｃｓ法やビーズミル法等の解砕（分散）方法（塗料業界で一般に用いられる分散方法）では、全く沈殿が生じていないことが認められる。特に、本発明では使用する無機粒子の粒径が小さく、ある程度機械的に分散処理を施さないとスラリーの沈降が激しく、均質な膜を作製することができないため、Ｆｉｌｍｉｃｓ法やビーズミル法等の解砕（分散）方法等、機械的応力をかけてセラミックス等の粒子を解砕できる分散方法が好ましい。尚、ディスパー分散方法ではセラミックス等の小粒径粒子を解砕できる能力は低いため、上記のような結果となったものと考えられる。

【0066】

〔予備実験２〕

セパレータ本体にスラリーを塗工して被覆層を形成する際の塗工方法を変更して、どのような塗工方法であれ良いのかを検討した。尚、本実験においては、スラリー作製時の溶剤として水を用い場合と、有機溶剤を用い場合とについて調べた。

（使用した塗工方法）

ディップコート法、グラビアコート法、ダイコート法、ドクターブレード法、転写法を用いて、セパレータ本体の両面にスラリーを塗工した。

【0067】

（実験結果）

（ａ）溶剤として有機溶剤を用いた場合（バインダーとして非水溶性バインダーのみを用いた場合）

ディップコート法を除く方法では、微多孔膜から成るセパレータ本体の片面ずつスラリーを塗工しなければならないため、一方の面にスラリーを塗工する際に裏面方向へ非水溶性バインダーが浸透する。このため、被覆層において非水溶性バインダー濃度が変化(希薄化)したり、両面塗工時にセパレータ本体内部の非水溶性バインダー濃度が増加して、

透気度が悪化する等の問題が生じる。こうした問題を回避するためには、ディップコート法を採用することが望ましい。

【0068】

この方式では、上記問題を抑制できる他、一度に両面塗工が可能であるので、塗工工程を簡素化でき、しかも、スラリー濃度及び塗工スピードを変更することで、両面に均一な被覆層を形成できるといった利点も発揮できる。尚、均一な被覆層が形成されなかった場合に、セパレータを圧縮することも考えられるが、圧縮した場合にはピンホールの発生等の危険性も高いため好ましくない。

【0069】

加えて、電池性能を十分に確保するためには、適度にフィラー粒子の充填性が確保されていることが好ましくが、ディップコート法は塗布密度が低くなるように制御できるので、その意味でも当該方法を用いるのが好ましい。

【0070】

尚、ディップコート法を採用した場合、円滑に塗工するためにはスラリー中の固形分濃度（フィラー粒子と非水溶性バインダーとの濃度）が低いことが好ましいが、スラリー中の固形分濃度がある程度高くても、掻き落とし等により塗工厚みを制御できる。したがって、スラリー中の固形分濃度としては、最大で６０質量％程度までのものを用いることができる。

【0071】

ここで、セパレータ本体はＰＥ（ポリエチレン）やＰＰ（ポリプロピレン）で構成されることが多く、乾燥時に加える温度により収縮等を生じることがあるということを考慮すれば、使用する設備やスラリーの条件によっても異なるものの、一般的には、スラリーの乾燥温度は６０℃以下であることが望ましい。また、過熱する際に、セパレータ本体に全く負荷がかかっていなければ収縮が生じ易いということを考慮すれば、セパレータ本体に一定のテンションを加えつつ乾燥するのが有効である。更に、こうした状況を鑑みれば、フィラー粒子を分散させる溶剤は揮発性の高いものが良く、一般に電池に用いられるＮＭＰよりも揮発性の高いもの、沸点の低いものが好ましい。このようなものとしては、アセトンやシクロヘキサン等が例示される。

また、加熱以外の方式としては乾燥空気による揮発や、風量制御による乾燥等が挙げられる。

【0072】

（ａ）溶剤として水を用いた場合（バインダーとして非水溶性バインダーと水溶性バインダーとを用いた場合）

前述の如く、溶剤として水を用いた被覆層では、当該被覆層をセパレータにおける負極側に配置すると良好な電池特性を得られるが、当該被覆層をセパレータにおける正極側に配置した場合には電池特性が極めて低下する。したがって、溶剤として水を用いた被覆層を作製する場合には、セパレータの両両塗工をせざるを得ないディップコート法は望ましくなく、セパレータの片面塗工を容易にできるドクターブレード法、ダイコート法、グラビアコート法、転写法を用いるのが望ましい。

【0073】

尚、これらの塗工方法を採用した場合、薄膜形成が必要な関係上、スラリー中の固形分濃度（フィラー粒子と非水溶性バインダーと水溶性バインダーとの濃度）が低いことが好ましいが、スラリー中の固形分濃度がある程度高くても、掻き落とし等により塗工厚みを制御できる。したがって、スラリー中の固形分濃度としては、最大で６０質量％程度までのものを用いることができる。

【0074】

また、上記塗工方法により均一な被覆層が形成されなかった場合に、セパレータを圧縮することも考えられるが、圧縮した場合にはピンホールの発生等の危険性も高いため好ましくない。

【0075】

〔予備実験３〕

セパレータ本体にスラリーを塗工して被覆層を形成する際に、セパレータ本体の孔径を変更して、スラリー中のフィラー粒子（ここでは酸化チタン〔ＴｉＯ２〕粒子）がどのような粒子サイズであれ良いのかを検討したので、その結果を表３に示す。尚、参考のため、表３には、被覆層を形成していないものの結果も併せて示す。尚、本実験においては、スラリー作製時の溶剤として有機溶剤を用いた。

（使用したセパレータ本体）

平均孔径が、各０．１μｍ、０．３μｍ、０．６μｍのセパレータ本体を用いた。

【0076】

（具体的な実験内容）

セパレータ本体の両面に、ディップコート法を用いてスラリーを塗工した後、セパレータの断面をＳＥＭ観察した。尚、スラリー中の酸化チタン粒子の平均粒径は０．３８μｍである。

また、各セパレータ本体にスラリーを塗工して被覆層を形成したセパレータを用いてラミネート型電池を作製し（但し、非水電解液は注入せず）、各電池に２００Ｖを印加して電池内部でのショートの有無を確認するという耐圧検査も実施した。

（実験結果）

【0077】

【表3】

セパレータの平均孔径		０．１μｍ	０．３μｍ	０．６μｍ
被覆層の有無	有	０／１０	０／１０	３／１０
	無	０／１０	０／１０	０／１０

【0078】

各セパレータの断面をＳＥＭ観察したところ、フィラー粒子の平均粒径がセパレータ本体の平均孔径よりも大きいもの（セパレータ本体の平均孔径が、各０．１μｍ、０．３μｍのもの）では、全体的にセパレータ本体の微多孔を塞ぐことなく、セパレータ本体内部へのフィラー粒子の侵入も殆どみられないのに対して、フィラー粒子の平均粒径がセパレータ本体の平均孔径よりも小さいもの（セパレータの平均孔径が０．６μｍのもの）では、セパレータ本体の表層から内部方向へ、フィラー粒子がかなり侵入していることが確認された。

【0079】

また、表３から明らかなように、耐圧検査を実施した結果、フィラー粒子の平均粒径がセパレータ本体の平均孔径よりも小さいものは、被覆層が形成されていないものと比べて不良率が高い傾向にあるのに対して、フィラー粒子の平均粒径がセパレータの平均孔径よりも大きいものは、被覆層が形成されていないものと比べて不良率が同等であることが判明した。これは、前者の場合には、巻取りテンションの影響や、巻き潰し時にセパレータ

本体を一部貫通して抵抗が小さい箇所が部分的に形成されるのに対して、後者の場合には、セパレータ本体の表面に均一な被覆層が形成されており、セパレータ本体内部へフィラー粒子が殆ど侵入しないため、セパレータ本体の貫通が抑制されるという理由によるものと推測される。

【0080】

以上のことから、フィラー粒子の平均粒径は、セパレータ本体の平均孔径より大きいことが望ましいことがわかる。

尚、フィラー粒子の平均粒径はＢＥＴ法にて測定した値である。

また、本実験においては、スラリー作製時の溶剤として有機溶剤を用いたが、スラリー作製時の溶剤として水を用いた場合であっても、同様の効果を得られるものと考えられる。

【0081】

〔予備実験４〕

被覆層の有無、被覆層の厚み等により、セパレータの透気度がどの程度異なるかを調べるために、透気度測定を行なった。尚、本実験においては、スラリー作製時の溶剤として有機溶剤を用いた。

（使用したセパレータ）

この実験をするにあたり、ＰＥ製の微多孔膜のみから成るセパレータ（セパレータＣＳ１～ＣＳ６であって、平均孔径と、膜厚と、空孔率とを変化させている）、及び、ＰＥ製の微多孔膜から成るセパレータ本体（上記セパレータＣＳ１、ＣＳ２、ＣＳ５から選択）の表面に被覆層を形成したセパレータ（セパレータＩＳ１～ＩＳ６であって、被覆層の膜厚を変化させている）を用いた。

【0082】

（具体的な実験内容）

［１］セパレータの空孔率の測定

下記セパレータの透気度測定に先立って、以下のようにしてセパレータ（セパレータＩＳ１～ＩＳ６においてはセパレータ本体）の空孔率を測定した。

先ず、フィルム（セパレータ又はセパレータ本体）を一辺の長さが１０ｃｍとなるような正方形状に切り取り、質量（Ｗg)と厚み（Ｄcm)を測定する。更に、サンプル中の各材料の質量を計算で割り出し、それぞれの材質の質量〔Ｗｉ（ｉ＝１～ｎ)〕を真比重で除し、それぞれの材質の体積を仮定して、下記（１）式により空孔率（％)を算出する。

空孔率（％）＝１００－｛(Ｗ１／真比重１)＋(Ｗ２／真比重２)＋…＋(Ｗｎ／真比重ｎ)｝１００／(１００Ｄ)・・・（１）

【0083】

但し、本発明におけるセパレータ（セパレータ本体）は、ＰＥのみから構成されているので、下記（２）式により算出することができる。

空孔率（％）＝　１００－｛(ＰＥの質量／ＰＥの真比重)｝１００／(１００Ｄ)・・・（２）

【0084】

［２］セパレータの透気度測定

本測定は、ＪＩＳ　Ｐ８１７７に準じて測定し、また測定装置としてはＢ型ガーレーデンソーメータ（東洋精機社製）を用いた。

具体的には、内筒（質量５６７ｇ）の円孔（直径２８．６ｍｍ、面積６４５ｍｍ^2）に試料片を締め付け、外筒内の空気（１００ｃｃ）が試験管円孔部から筒外へ透過させるのに要する時間を測定し、これを透気度とした。

（実験結果）

【0085】

【表4】

セパレータの種類(セパレータ本体の種類)	総膜厚［セパレータ本体の膜厚＋被覆層の膜厚］(μm)	セパレータ本体（ＣＳ１～ＣＳ６ではセパレータ）			被覆層		透気度[air](s/100cc)	適用電池
		平均孔径(μm)	膜厚(μm)	空孔率(%)	有無	膜厚［両面］(μm)		
セパレータＩＳ１（ＣＳ１）	２０	０．６	１８	４５	有	２	１３０	参考電池Ａ１、Ｂ１、Ｂ３、Ｂ５
セパレータＩＳ２（ＣＳ１）	１９	０．６	１８	４５	有	１	１１５	参考電池Ｃ１
セパレータＩＳ３（ＣＳ１）	２２	０．６	１８	４５	有	４	１５０	参考電池Ｃ２
セパレータＩＳ４（ＣＳ２）	１４	０．１	１２	３８	有	２	３０５	参考電池Ａ２、Ｂ２、Ｂ４、Ｂ６、Ｄ１、Ｄ２
セパレータＩＳ５（ＣＳ５）	２５	０．６	２３	４８	有	２	１１０	参考電池Ａ３
セパレータＣＳ１	１８	０．６	１８	４５	無	—	１１０	比較電池Ｚ１、Ｙ１、Ｙ３、Ｙ５
セパレータＣＳ２	１２	０．１	１２	３８	無	—	２９０	比較電池Ｚ２、Ｙ２、Ｙ４、Ｙ６、Ｘ１～Ｘ３
セパレータＣＳ３	１６	０．１	１６	４７	無	—	１９０	比較電池Ｚ３
セパレータＣＳ４	２０	０．０５	２０	３８	無	—	５００	比較電池Ｚ４
セパレータＣＳ５	２３	０．６	２３	４８	無	—	８５	比較電池Ｚ５
セパレータＣＳ６	２７	０．６	２７	５２	無	—	９０	比較電池Ｚ６

・セパレータＣＳ１～ＣＳ６では被覆層が存在せず、セパレータ本体のみから構成されるので、セパレータ本体の膜厚とセパレータの総膜厚との値が同一となっている。

・セパレータＩＳ１～ＩＳ５の括弧内は、セパレータ本体に用いたセパレータ種（セパレータＣＳ１、ＣＳ２、ＣＳ５から選択）を示す。

【0086】

表４から明らかなように、同一の平均孔径、膜厚、空孔率を有するセパレータ同士を比較した場合に、被覆層を有するセパレータは被覆層を有しないセパレータに比べて透気度が低下していることが認められる（セパレータＣＳ１とセパレータＩＳ１～ＩＳ３との比較、セパレータＣＳ２とセパレータＩＳ４との比較、及び、セパレータＣＳ５とセパレー

タＩＳ５との比較）。また、被覆層を有するセパレータ同士を比較した場合に、被覆層の厚みが大きくなるほど透気度が低下していることが認められる（セパレータＩＳ１～ＩＳ３の比較）。

【0087】

また、被覆層を有しないセパレータにおいて、セパレータの平均孔径が小さくなると、透気度が低下していることが認められる（例えば、セパレータＣＳ２、ＣＳ４）。但し、セパレータの平均孔径が小さくても、空孔率が大きくなれば透気度の低下が抑制される（セパレータＣＳ２とセパレータＣＳ３との比較）。更に、セパレータの膜厚が大きくなれば、透気度が低下することも認められる（セパレータＣＳ５とセパレータＣＳ６との比較）。

【0088】

尚、溶剤として水を用いた被覆層を有するセパレータ（バインダーとして非水溶性バインダーと水溶性バインダーとを用いた被覆層を有するセパレータ）については、被覆層を形成した後の透気度は測定していないが、後述の実施例および参考例において各電池がどのようなセパレータを用いたかの理解を容易とするために、表５に各セパレータと各電池との対応関係を示す。尚、表５における透気度はセパレータ本体のみ（被覆層が形成されていない状態）での透気度である。

【0089】

【0090】

【表5】

セパレータの種類（セパレータ本体の種類）	セパレータ										セパレータ本体の透気度【air】(s/100cc)	適用電池
	総膜厚［セパレータ本体の膜厚＋被覆層の膜厚］（μm）	セパレータ本体			被覆層							
		平均孔径(μm)	膜厚（μm）	空孔率(%)	有無（配置位置）	スラリーの総量に対する酸化チタンの濃度（質量%）	スラリーの総量に対する共重合体濃度（質量%）	スラリーの総量に対するCMC濃度（質量%）	スラリーの総量に対する界面活性剤濃度（質量%）	厚み（μm）		
セパレータＩＳ１１(ＣＳ１)	２０	０．６	１８	４５	有（負極側）	１０	１	１	１	２	１１０	本発明電池Ｅ１、Ｆ１、Ｆ３
セパレータＩＳ１２(ＣＳ１)							０．５					本発明電池Ｇ１
セパレータＩＳ１３(ＣＳ１)							２					本発明電池Ｇ２
セパレータＩＳ１４(ＣＳ１)	２１						５			３		本発明電池Ｇ３
セパレータＩＳ１５(ＣＳ２)	１４	０．１	１２	３８			１			２	２９０	本発明電池Ｅ２、Ｈ１、Ｈ２、Ｆ２、Ｆ４、Ｆ５
セパレータＩＳ１６(ＣＳ５)	２５	０．６	２３	４８			１				８５	本発明電池Ｅ３
セパレータＣＳ１１(ＣＳ１)	２０	０．６	１８	４５	有（正極側）		１				１１０	比較電池Ｗ１
セパレータＣＳ１２(ＣＳ２)	１４	０．１	１２	３８			１０				２９０	比較電池Ｗ２、Ｖ１、Ｖ２、Ｖ３

・セパレータＩＳ１１～ＩＳ１６、セパレータＣＳ１１、ＣＳ１２の括弧内は、セパレータ本体に用いたセパレータ種（セパレータＣＳ１、ＣＳ２、ＣＳ５から選択）を示す。

・共重合体とは、アクリロニトリル構造（単位）を含む共重合体をいう。

〔予備実験５〕

上記背景技術の項で説明したように、電池の高容量化を図るためには正極活物質としてコバルト酸リチウムを用いることが好ましいが、問題点もある。そこで、当該問題点を解決、緩和すべく、コバルト酸リチウムに種々の元素を添加し、いかなる元素が好ましいかを検討した。

【0091】

（添加元素選定における前提）

添加元素を選定するにあたり、先ず、コバルト酸リチウムの結晶構造を解析したので、その結果を図１〔参考文献：Ｔ．Ｏｚｕｋｕ ｅｔ．ａｌ，Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｖｏｌ．１４１，２９７２（１９９４）〕に示す。

図１から明らかなように、リチウム参照極電位に対して約４．５Ｖ（電池電圧はリチウム参照極電位より０．１Ｖ低いので４．４Ｖ）以上にまで正極が充電されると結晶構造（特に、ｃ軸における結晶構造）が大きく崩壊することがわかった。したがって、コバルト酸リチウムにおいては、充電深度が高まるにつれて結晶構造は不安定になることが認められ、更に、高温雰囲気に晒された場合には、より劣化が早まることもわかった。

【0092】

（添加元素選定の具体的内容）

上記結晶構造の崩壊を緩和すべく、鋭意検討した結果、Ｍｇ或いはＡｌを結晶内部に固溶させることが非常に有効であることがわかった。尚、両者の効果は略同じであるが、後述する他の特性面の低下割合はＭｇの方が影響が小さい。したがって、Ｍｇを固溶させる方がより好ましい。

【0093】

しかし、これらの元素は結晶構造の安定化には大きく寄与するものの、初回充放電効率の低下や放電作動電圧の低下等を招くことがある。そこで、これらの問題を緩和すべく、本発明者が鋭意実験を行ったところ、Ｚｒ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｎｂ等の４価又は５価の元素を添加することで、放電作動電圧が大きく改善されることがわかった。そこで、４価又は５価の元素が添加されたコバルト酸リチウムを分析したところ、これらの元素はコバルト酸リチウム粒子の表面に存在し、基本的にはコバルト酸リチウムと固溶しておらず、電気的に直接接触した状態を保持していた。詳細は不明な点も多いが、これらの元素はコバルト酸リチウムと電解液との界面の抵抗である界面電荷移動抵抗を大幅に低下させており、これが放電作動電圧の向上に寄与しているものと推測される。

【0094】

ただ、コバルト酸リチウムと上記元素とが電気的に直接接触している状態を確保するためには、上記元素材料を添加した後に焼成する必要がある。この場合、通常、上記元素のうちＳｎ、Ｔｉ、Ｎｂ等は、コバルト酸リチウムの結晶成長を阻害するように働くため、コバルト酸リチウム自体の安全性が低下する傾向にある（結晶子が小さいと安全性は低下傾向にある）。こうした中で、Ｚｒはコバルト酸リチウムの結晶成長を阻害させることなく、しかも、放電作動電圧の改善が出来る点で優れていることがわかった。

【0095】

以上のことから、リチウム参照極電位で４．３Ｖ以上、特に４．４Ｖ以上でコバルト酸リチウムを使用する際には、Ａｌ或いはＭｇをコバルト酸リチウムの結晶内部に固溶させてコバルト酸リチウムの結晶構造を安定化し、且つ、これらの元素を固溶させることに起因する特性低下を補完するために、Ｚｒがコバルト酸リチウムの粒子表面に電気的に直接接触しうる構造であることが好ましいことがわかった。

尚、Ａｌ、Ｍｇ、及びＺｒ添加比率は特に限定するものではない。

【0096】

〔後述の実験を行う前提（動作環境について）〕

前記背景技術の項で説明したように、近年、携帯機器は高容量化と高出力化とが進展している。特に、携帯電話では、カラー映像化や動画、ゲームに使用できる等の高機能化が要求されており、消費電力は一層増加する傾向にある。現在、こうした高機能携帯電話の

機能の充実に伴って、これらの電源である電池の高容量化等が望まれるところであるが、そこまでは電池性能が向上していないため、ユーザーは充電をしながらテレビを見たり、ゲームをしたり等の使用することが多い。このような状況下では、電池は常にフル充電で使用されることになり、また、消費電力が大きくなる等の影響で５０～６０℃の仕様環境になることが多い。

【0097】

このように、従来の通話やメールだけの使用環境から、動画、ゲーム等の携帯機器の高機能化に伴って使用環境が大きく変化したため、電池においては、室温から５０～６０℃付近まで幅広い作動温度域を保障することが必要になってきている。特に、高容量化、高出力化は電池内部で発生する熱量も多く、電池の動作環境も高温化しつつあり、高温での信頼性を確保する必要がある。

【0098】

このようなことを考慮して、我々は４０～６０℃環境下でのサイクル試験や６０℃雰囲気での保存試験による性能の改善に力を入れている。具体的には、従来の保存試験は、室温放置の加速度的な試験の意味合いが強かったが、電池の高性能化に伴い、材料の限界レベルまで能力を引き出すこともあって、室温放置の加速試験的意味合いは徐々に薄れており、実使用レベルの耐久性試験に近い試験へと移行しつつある。こうした状況を鑑み、今回は、充電保存試験（作製した電池の充電終止電圧が高いほど劣化の条件は厳しくなるため、４．２Ｖ設計の電池は８０℃で４日間、それ以上の設計の電池は６０℃で５日間）での比較を重視して従来技術との差異を検討することとした。

【0099】

尚、本発明の効果を具体的にわかり易く説明するために、４つの参考例と４つの実施例に分けて、以下で説明する。尚、第１参考例～第４参考例はバインダーとして非水溶性バインダーのみを用いた場合（溶剤として有機溶剤を用いた場合であって、第１の参考形態に対応する場合）、第１実施例～第４実施例はバインダーとして非水溶性バインダーと水溶性バインダーとを用いた場合（溶剤として水を用いた場合であって、第１の最良の形態に対応する場合）である。

【0100】

〔第１参考例〕

充電終止電圧を４．４０Ｖ、正極活物質層の充填密度を３．６０ｇ／ｃｃ、セパレータ本体の表面に形成された被覆層の物性（酸化チタンに対する非水溶性バインダー濃度及び被覆層の厚み）を固定する一方、セパレータ（第１参考例に係る電池の場合にはセパレータ本体）を変化させ、セパレータの物性と充電保存特性との関係を調べたので、その結果を以下に示す。

【0101】

（参考例１）

参考例１としては、第１の参考形態で示した電池を用いた。

このようにして作製した電池を、以下、参考電池Ａ１と称する。

【0102】

（参考例２）

セパレータ本体として、平均孔径０．１μｍ、膜厚１２μｍ、空孔率３８％のものを用いた他は、参考例１と同様にして電池を作製した。尚、被覆層の厚みは両面で２μｍであるので、セパレータの総膜厚は１４μｍとなっている。

このようにして作製した電池を、以下、参考電池Ａ２と称する。

【0103】

（参考例３）

セパレータ本体として、平均孔径０．６μｍ、膜厚２３μｍ、空孔率４８％のものを用いた他は、参考例１と同様にして電池を作製した。尚、被覆層の厚みは両面で２μｍであるので、セパレータの総膜厚は２５μｍとなっている。

このようにして作製した電池を、以下、参考電池Ａ３と称する。

【0104】
（比較例１）
セパレータに被覆層を設けない他は、上記参考例１と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、比較電池Ｚ１と称する。
【0105】
（比較例２）
セパレータとして、平均孔径０．１μｍ、膜厚１２μｍ、空孔率３８％のものを用いた他は、上記比較例１と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、比較電池Ｚ２と称する。
【0106】
（比較例３）
セパレータとして、平均孔径０．１μｍ、膜厚１６μｍ、空孔率４７％のものを用いた他は、上記比較例１と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、比較電池Ｚ３と称する。
【0107】
（比較例４）
セパレータとして、平均孔径０．０５μｍ、膜厚２０μｍ、空孔率３８％のものを用いた他は、上記比較例１と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、比較電池Ｚ４と称する。
【0108】
（比較例５）
セパレータとして、平均孔径０．６μｍ、膜厚２３μｍ、空孔率４８％のものを用いた他は、上記比較例１と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、比較電池Ｚ５と称する。
【0109】
（比較例６）
セパレータとして、平均孔径０．６μｍ、膜厚２７μｍ、空孔率５２％のものを用いた他は、上記比較例１と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、比較電池Ｚ６と称する。
【0110】
（実験）
参考電池Ａ１～Ａ３及び比較電池Ｚ１～Ｚ６の充電保存特性（充電保存後の残存容量）について調べたので、その結果を表６に示す。また、ここで得られた結果をもとに、セパレータ（セパレータ本体）の物性と充電保存後の残存容量の相関について検討したので、その結果を図２に示す。尚、充放電条件及び保存条件は、下記の通りである。
【0111】
［充放電条件］
・充電条件
１．０Ｉｔ（７５０ｍＡ）の電流で、電池電圧が設定電圧（電池の設計電圧であり、本実験では全ての電池において４．４０Ｖ）となるまで定電流充電を行なった後、設定電圧で電流値が１／２０Ｉｔ（３７．５ｍＡ）になるまで充電を行うという条件。
・放電条件
１．０Ｉｔ（７５０ｍＡ）の電流で、電池電圧が２．７５Ｖまで定電流放電を行なうという条件。
尚、充放電の間隔は１０分である。
【0112】
［保存条件］
上記充放電条件で充放電を１回行い、再度、上記充電で設定電圧まで充電した電池を６０℃で５日間放置するという条件である。
［残存容量の算出］

上記電池を室温まで冷却し、上記放電条件と同一の条件で放電を行って残存容量を測定し、保存試験後１回目の放電容量と保存試験前の放電容量とを用いて、下記（３）式より、残存容量を算出した。

残存容量（％）＝保存試験後１回目の放電容量／保存試験前の放電容量×１００・・・（３）

【0113】

【0114】

【表6】

電池の種類(セパレータの種類)	セパレータ									充電終止電圧(リチウム参照極電位に対する正極電位)(V)	正極活物質層の充填密度(g／cc)	残存容量(%)
	総膜厚(μm)	セパレータ本体				被覆層						
		平均孔径(μm)	膜厚(μm)	空孔率(%)	空孔体積[膜厚×空孔率](μm%)	有無	アセトンに対する酸化チタンの濃度(質量%)	酸化チタンに対するバインダー濃度(質量%)	厚み[両面](μm)			
参考電池Ａ１(ＩＳ１)	２０	０．６	１８	４５	８１０	有	１０	１０	２	４．４０(４．５０)	３．６０	６８．９
参考電池Ａ２(ＩＳ４)	１４	０．１	１２	３８	４５６							６９．６
参考電池Ａ３(ＩＳ５)	２５	０．６	２３	４８	１１０４							７０．２
比較電池Ｚ１(ＣＳ１)	１８	０．６	１８	４５	８１０	無	—	—	—			４５．５
比較電池Ｚ２(ＣＳ２)	１２	０．１	１２	３８	４５６							０．１
比較電池Ｚ３(ＣＳ３)	１６	０．１	１６	４７	７５２							１２．２
比較電池Ｚ４(ＣＳ４)	２０	０．０５	２０	３８	７６０							３０．２
比較電池Ｚ５(ＣＳ５)	２３	０．６	２３	４８	１１０４							４７．３
比較電池Ｚ６(ＣＳ６)	２７	０．６	２７	５２	１４０４							５０．２

比較電池Ｚ１～Ｚ６では、被覆層が存在しないので、セパレータ本体のみがセパレータを構成している。

［考察］

（１）被覆層を設けたことの利点に関する考察

表６の結果から明らかなように、全ての電池において、電池の設計電圧を４．４０Ｖ、正極活物質層の充填密度を３．６０ｇ／ｃｃとしているにも関わらず、被覆層が形成された参考電池Ａ１～Ａ３は、比較電池Ｚ１～Ｚ６に比べて残存容量が大きく改善されることがわかる。このような実験結果となった理由を、以下、詳述する。

【0115】

充電保存特性が低下する要因としてはいくつか考えられるが、リチウム参照極基準で正極活物質を４．５Ｖ（電池電圧はこれより０．１Ｖ低いため、４．４Ｖ）付近まで使用していることを考慮すれば、

（Ｉ）正極の充電電位が高くなることによる強酸化雰囲気での電解液の分解

（ＩＩ）充電された正極活物質の構造が不安定化することによる劣化

といった点が主たる要因として考えられる。

【0116】

これらは、単に、正極や電解液が劣化するという問題を引き起こすだけではなく、特に、（Ｉ）や（ＩＩ）により起こると考えられる電解液の分解物や正極活物質からの元素の溶出等に起因して、セパレータの目詰まりや負極への堆積による負極活物質の劣化等にも影響するものと考えられる。詳細は後述するが、特に本結果を考慮すると、後者のセパレータや負極に関する影響が大きいと考えられる。

【0117】

特に、空孔体積が小さいセパレータを用いた電池（比較電池Ｚ２、Ｚ３）においては、これらの副反応物が少量でも目詰まりすると、セパレータの性能が大きく低下する他、セパレータを介して正極から負極へこれらの反応物が移動する割合が速く、多くなると考えられ、この結果、劣化の程度が大きくなったものと考えられる。したがって、電池の劣化の程度は、セパレータの空孔体積に依存するものと考えられる。

【0118】

被覆層が形成されたセパレータを有する参考電池Ａ１～Ａ３で充電保存性能が改善する理由は、正極上で分解された電解液や正極から溶出したＣｏ等が被覆層でトラップされるので、セパレータ本体や負極へ移動し、堆積→反応(劣化)、目詰まりすることを抑制している、即ち、被覆層がフィルター機能を発揮しているためと推測される。

【0119】

被覆層の非水溶性バインダーは、セパレータ作製時には透気性を阻害するほどではないが、電解液注液後に約２倍以上に膨潤するものが多く、これにより、適度に被覆層のフィラー粒子間が充填される。この被覆層は、複雑に入り組んでおり、また、非水溶性バインダー成分により粒子同士が強固に接着されているため、強度が向上すると共に、フィルター効果が十分に発揮される（厚みが小さくても入り組んだ構造であり、トラップ効果が高くなる）。電解液の吸液性については、判断指標が難しいが、ＰＣを一滴滴下して消失するまでの時間でおおよそ把握できる。

【0120】

尚、単にポリマー層のみでフィルター層を形成した場合でも充電保存特性はある程度改善するが、この場合、フィルター効果はポリマー層の厚みに依存するため、ポリマー層の厚みを大きくしなければ効果が十分に発揮されず、しかも、ポリマーの膨潤で完全に無多孔の構造になっていないとフィルターの機能は小さくなる。更に、セパレータ本体の全面を覆うことになるので、そのセパレータ本体への電解液の浸透性が悪化し、負荷特性が低下する等の悪影響が大きくなる。したがって、フィルター効果を発揮しつつ、他の特性への影響を最小限にするためには、単にポリマーのみでフィルター層を形成するよりも、フィラー粒子（本例では、酸化チタン）を含むフィルター層を形成することが有利である。

【0121】

上記のことを考慮すると、被覆層が形成されたセパレータを備えた電池では、セパレータ本体の種類には殆ど関係なく、劣化の程度は同等であり、その劣化要因としては、電解

液の変質や正極そのもののダメージによるものと考えることができる。
【0122】
・充電保存特性の改善効果が上記フィルター効果である根拠
上記試験終了後に電池を解体し、セパレータ（セパレータ本体）および負極面の変色等を観察したところ、被覆層が形成されていない比較電池では、充電保存後はセパレータが茶色っぽく変色しており、負極にも同様に堆積物が確認できたのに対して、被覆層が形成された本発明電池では、セパレータ本体および負極表面への堆積物、変色は観測されず、被覆層に変色がみられた。この結果より、正極での反応物が被覆層で移動抑制されることにより、セパレータ本体および負極のダメージが軽減されているものと推測される。
【0123】
また、これらの反応物は負極へ移動することにより還元され、さらに次の反応が進行する自己放電などの循環的な副反応に発展する可能性が高いが、正極近傍でトラップされることにより、反応物の循環反応を抑制できる他、反応物自身が皮膜形成剤的な効果を示している可能性も考えられる。
【0124】
（２）セパレータ本体に関する考察
また、上述の如く、被覆層を有するセパレータを用いた参考電池Ａ１～Ａ３では充電保存特性が改善されるが、その改善率は、セパレータ（セパレータ本体）の膜厚が薄いものほど高い。更に、セパレータの物性の一つであって膜厚が大きく関与する空孔体積(膜厚×空孔率)を指標にした場合、図２に示すように、約８００(単位：μｍ・％)を境に本発明の効果が顕著に現れることがわかった。
【0125】
ここで、全体的に、被覆層が形成されていないセパレータを用いた比較電池Ｚ１～Ｚ６では、セパレータの膜厚との相関は完全には一致するものではないが、傾向として、セパレータの膜厚を薄くしていった場合に保存劣化の程度が非常に大きくなる。一般に、セパレータは電池内部での絶縁性の確保の他に、電池作製上の工程に耐え得る程度の強度が必要となる。セパレータの膜厚を小さくすると、電池のエネルギー密度は向上するが、膜の強度（引張強度や突き刺し強度）が低下するため、微多孔の平均孔径は小さくせざるを得ず、その結果、空孔率は減少する。これに対して、セパレータの膜厚が大きい場合には、膜の強度はある程度確保できるため、微多孔の平均孔径や空孔率は比較的自由に選択できる。
【0126】
但し、前述したように膜厚を増加させた場合は電池のエネルギー密度の低下に直結するため、ある程度の厚み(一般的には２０μｍ前後)を保持して、平均孔径を大きくすることにより、空孔率を上げることが一般的に好まれる。しかしながら、微多孔の平均孔径を増加させつつ被覆層を設けた場合は、前述したように、微多孔内部へのフィラー粒子の侵入により電池の不良率が増加する傾向にあるため、実質的には孔径は小さくしつつ、空孔率を上げていく必要がある。
【0127】
我々は、こうした状況を鑑み、鋭意検討した結果、被覆層を設置できるセパレータは、
（Ｉ）エネルギー密度が確保できる程度の膜厚であること
（ＩＩ）フィラー粒子の微多孔内部への侵入による電池不良の削減可能な微多孔の平均孔径を有することを
（ＩＩＩ）セパレータ本体の強度が保持可能な空孔率を有すること
という３点から、本発明が適用できるセパレータ本体の空孔体積は、膜厚×空孔率で算出して１５００(単位：μｍ・％)以下であることを見出した。
【0128】
（３）まとめ
以上の結果から、４．４Ｖ仕様の電池において、セパレータ本体の材質に関係なく、被覆層が形成されたセパレータを有する電池では充電保存特性は大きく向上し、特に、セパ

レータ本体の空孔体積（膜厚×空孔率）が１５００（単位：μｍ・％）以下、その中でも８００（単位：μｍ・％）以下であるとその効果を顕著に発揮できる。

【0129】

〔第２参考例〕

セパレータ（第２参考例に係る電池の場合にはセパレータ本体）を２種類用い、正極活物質層の充填密度を３．６０ｇ／ｃｃとし、セパレータ本体の表面に形成された被覆層の物性（酸化チタンに対する非水溶性バインダー濃度及び被覆層の厚み）を固定する一方、充電終止電圧を変化させ、充電終止電圧と充電保存特性との関係を調べたので、その結果を以下に示す。

【0130】

（参考例１）

充電終止電圧が４．２０Ｖとなるように電池設計を行い、この電位で正負極の容量比が１．０８になるように設計した他は、前記第１参考例の参考例１と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、参考電池Ｂ１と称する。

【0131】

（参考例２）

充電終止電圧が４．２０Ｖとなるように電池設計を行い、この電位で正負極の容量比が１．０８になるように設計した他は、前記第１参考例の参考例２と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、参考電池Ｂ２と称する。

【0132】

（参考例３）

充電終止電圧が４．３０Ｖとなるように電池設計を行い、この電位で正負極の容量比が１．０８になるように設計した他は、前記第１参考例の参考例１と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、参考電池Ｂ３と称する。

【0133】

（参考例４）

充電終止電圧が４．３０Ｖとなるように電池設計を行い、この電位で正負極の容量比が１．０８になるように設計した他は、前記第１参考例の参考例２と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、参考電池Ｂ４と称する。

【0134】

（参考例５）

充電終止電圧が４．３５Ｖとなるように電池設計を行い、この電位で正負極の容量比が１．０８になるように設計した他は、前記第１参考例の参考例１と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、参考電池Ｂ５と称する。

【0135】

（参考例６）

充電終止電圧が４．３５Ｖとなるように電池設計を行い、この電位で正負極の容量比が１．０８になるように設計した他は、前記第１参考例の参考例２と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、参考電池Ｂ６と称する。

【0136】

（比較例１～６）

セパレータに被覆層を形成しない他は、それぞれ、上記参考例１～６と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下それぞれ、比較電池Ｙ１～Ｙ６と称する。

【0137】
（実験）
参考電池Ｂ１～Ｂ６及び比較電池Ｙ１～Ｙ６の充電保存特性（充電保存後の残存容量）について調べたので、その結果を表７及び表８に示す。尚、同表には、前記参考電池Ａ１、Ａ２及び前記比較電池Ｚ１、Ｚ２の結果についても示す。
また、代表的な例として、比較電池Ｚ２及び参考電池Ａ２における充放電特性の比較を行なったので、前者の特性を図３に、後者の特性を図４に示す。
尚、充放電条件及び保存条件は、下記の通りである。
【0138】
［充放電条件］
前記第１参考例の実験と同様の条件である。
［保存条件］
参考電池Ａ１、Ａ２、Ｂ３～Ｂ６及び比較電池Ｚ１、Ｚ２、Ｙ３～Ｙ６については前記第１参考例の実験と同様の条件であり、参考電池Ｂ１、Ｂ２及び比較電池Ｙ１、Ｙ２については、８０℃で４日間放置するという条件である。
【0139】
［残存容量の算出］
前記第１参考例の実験と同様にして算出した。
【0140】

【0141】

【表7】

電池の種類(セパレータの種類)	セパレータ									充電終止電圧(リチウム参照極電位に対する正極電位)(V)	正極活物質層の充填密度(g／cc)	残存容量(%)	異常充電の挙動の有無
	総膜厚(μm)	セパレータ本体				被覆層							
		平均孔径(μm)	膜厚(μm)	空孔率(%)	空孔体積[膜厚×空孔率](μm%)	有無	アセトンに対する酸化チタンの濃度(質量%)	酸化チタンに対するバインダー濃度(質量%)	厚み[両面](μm)				
参考電池B1(IS1)	20	0.6	18	45	810	有	10	10	2	4.20(4.30)	3.60	82.1	無
比較電池Y1(CS1)	18					無	—	—	—			76.5	無
参考電池B2(IS4)	14	0.1	12	38	456	有	10	10	2			80.3	無
比較電池Y2(CS2)	12					無	—	—	—			73.3	無
参考電池B3(IS1)	20	0.6	18	45	810	有	10	10	2	4.30(4.40)		85.9	無
比較電池Y3(CS1)	18					無	—	—	—			74.2	無
参考電池B4(IS4)	14	0.1	12	38	456	有	10	10	2			82.5	無
比較電池Y4(CS2)	12					無	—	—	—			70.0	有

比較電池Y1～Y4では、被覆層が存在しないので、セパレータ本体のみがセパレータを構成している。

【0142】

【表8】

電池の種類(セパレータの種類)	セパレータ									充電終止電圧(リチウム参照極電位に対する正極電位)(V)	正極活物質層の充填密度(g／cc)	残存容量(%)	異常充電の挙動の有無
	総膜厚(μm)	セパレータ本体				被覆層							
		平均孔径(μm)	膜厚(μm)	空孔率(%)	空孔体積[膜厚×空孔率](μm%)	有無	アセトンに対する酸化チタンの濃度(質量%)	酸化チタンに対するバインダー濃度(質量%)	厚み[両面](μm)				
参考電池Ｂ５（ＩＳ１）	２０	０．６	１８	４５	８１０	有	１０	１０	２	４．３５（４．４５）	３．６０	８３．３	無
比較電池Ｙ５（ＣＳ１）	１８					無	—	—	—			７０．４	無
参考電池Ｂ６（ＩＳ４）	１４	０．１	１２	３８	４５６	有	１０	１０	２			７４．４	無
比較電池Ｙ６（ＣＳ２）	１２					無	—	—	—			０．１	有
参考電池Ａ１（ＩＳ１）	２０	０．６	１８	４５	８１０	有	１０	１０	２	４．４０（４．５０）		６８．９	無
比較電池Ｚ１（ＣＳ１）	１８					無	—	—	—			４５．５	有
参考電池Ａ２（ＩＳ４）	１４	０．１	１２	３８	４５６	有	１０	１０	２			６９．６	無
比較電池Ｚ２（ＣＳ２）	１２					無	—	—	—			０．１	有

比較電池Ｚ１、Ｚ２、Ｙ５、Ｙ６では、被覆層が存在しないので、セパレータ本体のみがセパレータを構成している。

［考察］

表７及び表８から明らかなように、充電保存試験において、セパレータ（本発明電池の場合はセパレータ本体）が同一であるにも関わらず、セパレータ本体の表面に被覆層が形成された参考電池は、被覆層が形成されていない比較電池に比べて充電保存後の残存容量が大幅に改善されることが認められる（例えば、参考電池Ｂ１と比較電池Ｙ１を比較した場合や、参考電池Ｂ２と比較電池Ｙ２を比較した場合）。特に、セパレータの空孔体積が８００μｍ・％よりも小さく、充電終止電圧が４．３０Ｖ以上の比較電池Ｙ４、Ｙ６、Ｚ２では、充電保存特性の劣化の程度が非常に大きくなる傾向があるのに対して、これらの電池のセパレータに被覆層を設けた参考電池Ｂ４、Ｂ６、Ａ２では、充電保存特性の劣化が抑制されていることが認められる。

【0143】

また、表７から明らかなように、セパレータの空孔体積が８００μｍ・％よりも小さく、充電終止電圧が４．３０Ｖ以上の比較電池Ｙ４、Ｙ６、Ｚ２では、残存容量確認後の再充電の際に、充電カーブが蛇行し、充電量が大幅に増加する挙動が確認された（比較電池Ｚ２の充放電特性を示す図３における蛇行部１参照）。一方、これらの電池のセパレータ（セパレータ本体）に被覆層を設けた参考電池Ｂ４、Ｂ６、Ａ２では、上記挙動は確認されなかった（参考電池Ａ２の充放電特性を示す図４参照）。

【0144】

更に、セパレータ（セパレータ本体）の空孔体積が８００μｍ・％を超える場合についても調べたところ、充電終止電圧が４．３０Ｖ及び４．３５Ｖの比較電池Ｙ３、Ｙ５では上記挙動は確認されなかったが、充電終止電圧が４．４０Ｖの比較電池Ｚ１では上記挙動が確認された。一方、これらの電池のセパレータ本体に被覆層を設けた参考電池Ｂ３、Ｂ５、Ａ１では、上記挙動は確認されなかった。尚、充電終止電圧が４．２０Ｖの場合は、セパレータの空孔体積の大小に関わらず（比較電池Ｙ１のみならず比較電池Ｙ２の場合であっても）、上記挙動は確認されなかった。

【0145】

上記の結果は、セパレータ（セパレータ本体）の空孔体積が小さいものほど劣化の程度が大きいことを示している。また、電池の充電保存電圧が高いほど劣化の程度は顕著になることも示しているが、充電終止電圧が４．２０Ｖと充電終止電圧が４．３０Ｖとの挙動を比較する限りでは、両者の劣化モードは大きく異なり、劣化の程度は明らかに充電終止電圧が４．３０Ｖで顕著になっていることがわかる。

【0146】

これは推測の範囲を出ないが、充電終止電圧が４．２０Ｖの保存試験では、正極の構造はさほど負荷がかかっておらず、その影響で電解液の分解に起因する影響はあるものの、正極からのＣｏの溶出等の影響は小さいものと推測される。したがって、被覆層の有無による改善効果の程度はある程度低いものに留まる。これに対して、電池の充電終止電圧（保存電圧）が高くなるほど、充電された正極の結晶構造の安定性は低下するばかりでなく、一般にリチウムイオン電池に用いられる環状カーボネートや鎖状カーボネートの耐酸化電位の限界にも近づくため、これまでにリチウムイオン電池が使用されてきた電圧で予想される以上の副反応物や電解液の分解が進行し、その影響で負極やセパレータのダメージが増加したためと推測される。

【0147】

また異常充電の挙動については、その詳細は不明であるが、数サイクル経過すると全く挙動が消失すること等を考慮すると、ＬｉやＣｏ、Ｍｎ等の析出による導通やセパレータの破損によるものではなく、高酸化雰囲気に起因する一種のシャトル反応(副反応物としてシャトル物質の生成)やセパレータの目詰まりによる充放電不良等が原因と推測される（４．３０Ｖ以上の電池電圧で生成される副反応物の酸化還元反応)。この挙動の根本は、正極と負極間の酸化還元反応で生じるものと推測され、被覆層がフィルター効果を発揮することにより、正極から負極への生成物等の移動を抑制することで、異常が発生しないように改善できる。

【0148】
以上の結果から、本作用効果は、セパレータ（セパレータ本体）の空孔体積が８００μｍ・％以下である場合に特に有効であり、更に充電保存電圧が４．３０Ｖ以上（リチウム参照極電位に対する正極電位が４．４０Ｖ以上）、特に４．３５Ｖ以上（リチウム参照極電位に対する正極電位が４．４５Ｖ以上）の場合に、放電作動電圧の改善、残存・復帰率の改善、異常充電挙動の撲滅が出来る点で有効である。
【0149】
〔第３参考例〕
充電終止電圧を４．４０Ｖ、正極活物質層の充填密度を３．６０ｇ／ｃｃ、セパレータ（第３参考例に係る電池の場合にはセパレータ本体）をＣＳ１に固定する一方、セパレータ本体の表面に形成された被覆層の物性（酸化チタンに対する非水溶性バインダー濃度及び被覆層の厚み）を変化させ、被覆層の物性と充電保存特性との関係を調べたので、その結果を以下に示す。
【0150】
（参考例１）
セパレータの被覆層形成時に用いるスラリーとして、アセトンに対する酸化チタンの固形分濃度が１０質量％で、酸化チタンに対する非水溶性バインダー濃度が２質量％のものを用いると共に、被覆層の厚みを両面で１μｍとした他は、前記第１参考例の参考例１と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、参考電池Ｃ１と称する。
【0151】
（参考例２）
セパレータの被覆層形成時に用いるスラリーとして、アセトンに対する酸化チタンの固形分濃度が１０質量％で、酸化チタンに対する非水溶性バインダー濃度が３０質量％のものを用いると共に、被覆層の厚みを両面で４μｍとした他は、前記第１参考例の参考例１と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、参考電池Ｃ２と称する。
【0152】
（実験）
参考電池Ｃ１、Ｃ２の充電保存特性（充電保存後の残存容量）について調べたので、その結果を表９に示す。尚、同表には、前記参考電池Ａ１及び前記比較電池Ｚ１の結果についても示す。
尚、充放電条件、保存条件、及び残存容量の算出方法については、前記第１参考例の実験と同様の条件である。
【0153】

【0154】

【表9】

電池の種類(セパレータの種類)	セパレータ									充電終止電圧(リチウム参照極電位に対する正極電位)(V)	正極活物質層の充填密度(g／cc)	残存容量(%)
	総膜厚(μm)	セパレータ本体				被覆層						
		平均孔径(μm)	膜厚(μm)	空孔率(%)	空孔体積[膜厚×空孔率](μm%)	有無	アセトンに対する酸化チタンの濃度(質量%)	酸化チタンに対するバインダー濃度(質量%)	厚み[両面](μm)			
参考電池C1(IS2)	19	0.6	18	45	810	有	10	2	1	4.40(4.50)	3.60	69.6
参考電池A1(IS1)	20					有	10	10	2			68.9
参考電池C2(IS3)	22					有	10	30	4			69.4
比較電池Z1(CS1)	18					無	—	—	—			45.5

比較電池Z1では、被覆層が存在しないので、セパレータ本体のみがセパレータを構成している。

［考察］

表９から明らかなように、充電保存試験において、セパレータ本体の表面に被覆層が形成された参考電池Ａ１、Ｃ１、Ｃ２は、被覆層が形成されていない比較電池Ｚ１に比べて充電保存後の残存容量が大幅に改善されることが認められる。また、参考電池Ａ１、Ｃ１、Ｃ２を比べると、充電保存後の残存容量は被覆層内部に含まれる非水溶性バインダーの量で効果は多少変動するが、被覆層の厚みには殆ど影響されないことが認められた。

【0155】

第３参考例に係る電池についての作用効果を考慮した場合、被覆層の厚みが大きいほど、また、非水溶性バインダーの濃度が高いほど、フィルターの機能は高まるものと推測されるが、電極間の抵抗増加（距離が長くなり且つリチウムイオン透過性が悪化することに起因）とのトレードオフの関係にあると考えられ、表９には示していないが、酸化チタンに対する非水溶性バインダー濃度が５０質量％を超える場合には、電池は設計容量の半分程度しか充放電できず、電池としての機能が大幅に低下することがわかった。これは、被覆層の粒子間を非水溶性バインダーが充填しており、リチウムイオンの透過性が極端に低下したためと推測される。このように非水溶性バインダーの量が多いと、電解液を吸収して膨潤する以前でも、透気度は大きく低下していることが認められる。

【0156】

経験的には、透気度測定の経過時間に関して、被覆層を有さないセパレータの２．０倍以下、好ましくは１．５倍以下、特に好ましくは１．２倍以下となるように非水溶性バインダー量を調整することが好ましい。また、非水溶性バインダー量は１質量％でも、前述のＦｉｌｍｉｃｓ法等の分散処理法により、非水溶性バインダーは被覆層にかなり均一に分散しており、わずか２質量％の添加量でも、接着強度の他、フィルターとしての機能も非常に高く発揮することがわった。非水溶性バインダー量は可能な限り少ないことが好ましいが、電池作製時の加工に耐え得る物理的強度やフィルターの効果、スラリー中の無機粒子の分散性の確保等を考慮すると、フィラー粒子に対して１～５０質量％、好ましくは１～１０質量％、特に好ましくは２～５質量％の範囲に規制することが好ましい。

一方、被覆層の厚みとしては、電池の負荷特性の低下やエネルギー密度の低下を抑制するために、片面で２μｍ以下（両面で４μｍ以下）に規制することが好ましく、特に、片面で１μｍ以下（両面で２μｍ以下）に規制することが望ましい。

【0157】

〔第４参考例〕

充電終止電圧を４．４０Ｖ、被覆層の厚みを２μｍ、セパレータとして、第４参考例に係る電池ではＩＳ４を、比較電池ではＣＳ２を用い、正極活物質層の充填密度を変化させ、正極活物質層の充填密度と充電保存特性との関係を調べたので、その結果を以下に示す。

【0158】

（参考例１）

正極活物質層の充填密度を３．２０ｇ／ｃｃとした他は、前記第１参考例の参考例２と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、参考電池Ｄ１と称する。

【0159】

（参考例２）

正極活物質層の充填密度を３．４０ｇ／ｃｃとした他は、前記第１参考例の参考例２と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、参考電池Ｄ２と称する。

【0160】

（比較例１）

正極活物質層の充填密度を３．２０ｇ／ｃｃとした他は、前記第１参考例の比較例２と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、比較電池Ｘ１と称する。

【0161】
（比較例２）
　正極活物質層の充填密度を３．４０ｇ／ｃｃとした他は、前記第１参考例の比較例２と同様にして電池を作製した。
　このようにして作製した電池を、以下、比較電池Ｘ２と称する。
【0162】
（比較例３）
　正極活物質層の充填密度を３．８０ｇ／ｃｃとした他は、前記第１参考例の比較例２と同様にして電池を作製した。
　このようにして作製した電池を、以下、比較電池Ｘ３と称する。
【0163】
（実験）
　参考電池Ｄ１、Ｄ２及び比較電池Ｘ１～Ｘ３の充電保存特性（充電保存後の残存容量）について調べたので、その結果を表１０に示す。尚、同表には、前記参考電池Ａ２及び前記比較電池Ｚ２の結果についても示す。
　尚、充放電条件、保存条件、及び残存容量の算出方法については、前記第１参考例の実験と同様の条件である。
【0164】

【0165】

【表10】

電池の種類(セパレータの種類)	セパレータ									充電終止電圧(リチウム参照極電位に対する正極電位)(V)	正極活物質層の充填密度(g／cc)	残存容量(%)
	総膜厚(μm)	セパレータ本体				被覆層						
		平均孔径(μm)	膜厚(μm)	空孔率(%)	空孔体積[膜厚×空孔率](μm%)	有無	アセトンに対する酸化チタンの濃度(質量%)	酸化チタンに対するバインダー濃度(質量%)	厚み[両面](μm)			
参考電池D1(IS4)	14	0.1	12	38	456	有	10	10	2	4.40(4.50)	3.20	74.3
比較電池X1(CS2)	12					無	—	—	—			45.5
参考電池D2(IS4)	14					有	10	10	2		3.40	71.2
比較電池X2(CS2)	12					無	—	—	—			0.1
参考電池A2(IS4)	14					有	10	10	2		3.60	69.6
比較電池Z2(CS2)	12					無	—	—	—			0.1
比較電池X3(CS2)	12					無	—	—	—		3.80	0.1

比較電池Z2、X1～X3では、被覆層が存在しないので、セパレータ本体のみがセパレータを構成している。

表１０から明らかなように、正極活物質層の充填密度が３．２０ｇ／ｃｃの場合には、参考電池Ｄ１のみならず、比較電池Ｘ１においてもある程度の残存容量であることが認められるが、正極活物質層の充填密度が３．４０ｇ／ｃｃ以上の場合には、参考電池Ａ２、Ｄ２ではある程度の残存容量であることが認められるものの、比較電池Ｚ２、Ｘ２、Ｘ３では残存容量が極めて低下していることが認められる。これは電解液に接する表面積の問題と、副反応の生じる箇所の劣化の程度に起因した現象と推測される。

【0166】

具体的には、正極活物質層の充填密度が低い場合（３．４０ｇ／ｃｃ未満の場合）には、局所的な反応でなく、全体的に均一に劣化が進行するため、保存後の充放電反応に対してもさほど大きな影響は出ない。したがって、参考電池Ｄ１のみならず、比較電池Ｘ１においても容量劣化が抑制される。これに対して、充填密度が高い場合（３．４０ｇ／ｃｃ以上の場合）には最表面層での劣化が中心となり、比較電池Ｚ２、Ｘ２、Ｘ３では、放電時の正極活物質中へのリチウムイオンの侵入・拡散が律速になって劣化の程度が大きくなる一方、参考電池Ａ２、Ｄ２では被覆層の存在により、最表面層での劣化が抑制されるので、放電時の正極活物質中へのリチウムイオンの侵入・拡散が律速とならず、劣化の程度が小さくなるものと推測される。

【0167】

尚、正極活物質層の充填密度を固定して、負極活物質層の充填密度を１．３０ｇ／ｃｃから１．８０ｇ／ｃｃまで変更したところ、正極活物質層の充填密度ほどの差は見られず、また、セパレータの種類に依存していなかった。本質的には、正極上で生成した副反応物や溶解物は、本被覆層でトラップされ、セパレータや負極へ移動することが阻害されているため、負極活物質層の充填密度には効果が依存しない。負極は副生成物や溶解物の還元反応に寄与するのみであり、黒鉛に限らず、酸化還元反応を起こしうる物質であれば特に制約はない。

以上の結果から、特に正極活物質層の充填密度が３．４０ｇ／ｃｃ以上である場合に特に効果的に発揮される。負極活物質層の充填密度や活物質の種類については特に限定するものではない。

【0168】

〔第１実施例〕

充電終止電圧を４．４０Ｖ、正極活物質層の充填密度を３．６０ｇ／ｃｃ、セパレータ本体の表面に形成された被覆層の物性（スラリーの総量に対する酸化チタンの濃度、ポリマー濃度、ＣＭＣ濃度、界面活性剤濃度、及び、被覆層の厚み）を固定する一方、セパレータ（本発明電池の場合にはセパレータ本体）を変化させ、セパレータの物性と充電保存特性との関係を調べたので、その結果を以下に示す。

【0169】

（実施例１）

実施例１としては、第１の最良の形態で示した電池を用いた。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Ｅ１と称する。

【0170】

（実施例２）

セパレータ本体として、平均孔径０．１μｍ、膜厚１２μｍ、空孔率３８％のものを用いた他は、実施例１と同様にして電池を作製した。尚、被覆層の厚みは２μｍであるので、セパレータの総膜厚は１４μｍとなっている。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Ｅ２と称する。

【0171】

（実施例３）

セパレータ本体として、平均孔径０．６μｍ、膜厚２３μｍ、空孔率４８％のものを用いた他は、実施例１と同様にして電池を作製した。尚、被覆層の厚みは２μｍであるので、セパレータの総膜厚は２５μｍとなっている。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Ｅ３と称する。

【0172】
（比較例１）
セパレータの被覆層を正極側に配置した他は、上記実施例１と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、比較電池Ｗ１と称する。
【0173】
（比較例２）
セパレータの被覆層を正極側に配置した他は、上記実施例２と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、比較電池Ｗ２と称する。
【0174】
（実験）
本発明電池Ｅ１～Ｅ３及び比較電池Ｗ１、Ｗ２の充電保存特性（充電保存後の残存容量）について調べたので、その結果を表１１に示す。尚、同表には、前記比較電池Ｚ１～比較電池Ｚ６の結果についても示す。また、ここで得られた結果をもとに、セパレータ（セパレータ本体）の物性と充電保存後の残存容量の相関について検討したので、その結果を図５に示す。尚、充放電条件及び保存条件は、前記第１参考例の実験と同様の条件である。
【0175】

【0176】

【表11】

電池の種類(セパレータの種類)	セパレータ										充電終止電圧(リチウム参照極電位に対する正極電位)(V)	正極活物質層の充填密度(g／cc)	残存容量(%)
	総膜厚(μm)	セパレータ本体				被覆層							
		平均孔径(μm)	膜厚(μm)	空孔率(%)	空孔体積[膜厚×空孔率](μm%)	有無(配置位置)	スラリーの総量に対する酸化チタンの濃度(質量%)	スラリーの総量に対する共重合体濃度(質量%)	スラリーの総量に対するCMC濃度(質量%)	スラリーの総量に対する界面活性剤濃度(質量%)	厚み[片面](μm)			
本発明電池E1(IS11)	20	0.6	18	45	810	有(負極側)	10	1	1	1	2	4.40(4.50)	3.60	80.2
本発明電池E2(IS15)	14	0.1	12	38	456									80.8
本発明電池E3(IS16)	25	0.6	23	48	1104									80.3
比較電池W1(CS11)	20	0.6	18	45	810	有(正極側)								1.5
比較電池W2(CS12)	14	0.1	12	38	456									0.0
比較電池Z1(CS1)	18	0.6	18	45	810	無	—	—			—			45.5
比較電池Z2(CS2)	12	0.1	12	38	456									0.1
比較電池Z3(CS3)	16	0.1	16	47	752									12.2
比較電池Z4(CS4)	20	0.05	20	38	760									30.2
比較電池Z5(CS5)	23	0.6	23	48	1104									47.3
比較電池Z6(CS6)	27	0.6	27	52	1404									50.2

・比較電池Z1～Z6では、被覆層が存在しないので、セパレータ本体のみがセパレータを構成している。
・共重合体とは、アクリロニトリル構造（単位）を含む共重合体をいう。

［考察］

（１）被覆層を設けたことの利点に関する考察

表１１の結果から明らかなように、全ての電池において、電池の設計電圧を４．４０Ｖ、正極活物質層の充填密度を３．６０ｇ／ｃｃとしているにも関わらず、負極側に被覆層が形成された本発明電池Ｅ１～Ｅ３は、被覆層が形成されていない比較電池Ｚ１～Ｚ６に比べて残存容量が大きく改善されることがわかる。このような実験結果となった理由は、前記第１参考例の実験で示したように、正極上で分解された電解液や正極から溶出したＣｏ等が被覆層でトラップされるので、セパレータ本体や負極へ移動することによる堆積→反応(劣化)、目詰まりすることを抑制している、即ち、被覆層がフィルター機能を発揮しているためと推測される。

【0177】

一方、正極側に被覆層を配置した比較電池Ｗ１、Ｗ２では、負極側に被覆層を配置した本発明電池Ｅ１～Ｅ３のみならず、被覆層を配置していない比較電池Ｚ１～Ｚ６に比べても残存容量が小さくなっていることが認められる。これは、被覆層に含まれる界面活性剤や増粘剤（ＣＭＣ）の電気化学的な安定性に起因する現象であり、正極による高酸化雰囲気でこれらの材質が分解したためと推測される。

【0178】

尚、今回用いた非水溶性バインダーはＣＶ特性で電気化学的に安定なことを確認しているが、総じて溶剤として水を用いると酸化に対して弱い傾向にある。溶剤として水を用いたときには、上記の結着剤と増粘剤と界面活性剤とが必要となる場合が多いが、酸化（分解）原因については、３種の物質のうちどの物質が強く影響しているかは現時点では不明であり、組合せによる影響である可能性も大きい。また、具体的な分解電位については不明であるが、種々の材料や条件を振った限りでは、温度に関しては５０℃付近、電位的なものではＬｉ参照極電位で正極電位が４．４０Ｖ以上になるとこの傾向が強くなることがわかった。

【0179】

更に、保存特性の他に４５℃や６０℃でのサイクル特性による安定性も評価を行ったが、同様の傾向を示した。即ち、負極側に被覆層を形成したセパレータを用いた電池では、被覆層を形成しないセパレータを用いた電池と同等以上の性能を示すが、正極側に被覆層を形成したセパレータを用いた電池では、数サイクルで分解によるガス発生や容量劣化が認められた。但し、正極側に被覆層を形成した場合であっても、通常の電池性能の評価(例えば２５℃条件下の性能評価や４．２Ｖ設計電池での性能評価)では、特に異常は見られなかった。

【0180】

（２）セパレータ本体に関する考察

また、上述の如く、被覆層を有するセパレータを用いた本発明電池Ｅ１～Ｅ３では充電保存特性が改善されるが、その改善率は、セパレータ（セパレータ本体）の膜厚が薄いものほど高い。更に、セパレータの物性の一つであって膜厚が大きく関与する空孔体積(膜厚×空孔率)を指標にした場合、図５に示すように、約１５００(単位：μｍ・％)以下で本発明の効果が十分に現れ、特に、約８００(単位：μｍ・％)を境に本発明の効果が顕著に現れることがわかった。これは、前記第１参考例の実験で示した理由と同様の理由によるものと考えられる。

したがって、セパレータ本体の空孔体積（膜厚×空孔率）は１５００（単位：μｍ・％)以下であることが望ましく、特に８００（単位：μｍ・％)以下であることが望ましい。

【0181】

〔第２実施例〕

セパレータ（本発明電池の場合にはセパレータ本体）を２種類用い、正極活物質層の充填密度を３．６０ｇ／ｃｃとし、セパレータ本体の表面に形成された被覆層の物性（スラリーの総量に対する、酸化チタン、アクリロニトリル構造（単位）を含む共重合体、ＣＭＣ、及び、界面活性剤の各濃度及び被覆層の厚み）を固定する一方、充電終止電圧を変化

させ、充電終止電圧と充電保存特性との関係を調べたので、その結果を以下に示す。
【0182】
（実施例１）
充電終止電圧が４．２０Ｖとなるように電池設計を行い、この電位で正負極の容量比が１．０８になるように設計した他は、前記第１実施例の実施例１と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Ｆ１と称する。
【0183】
（実施例２）
充電終止電圧が４．２０Ｖとなるように電池設計を行い、この電位で正負極の容量比が１．０８になるように設計した他は、前記第１実施例の実施例２と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Ｆ２と称する。
【0184】
（実施例３）
充電終止電圧が４．３０Ｖとなるように電池設計を行い、この電位で正負極の容量比が１．０８になるように設計した他は、前記第１実施例の実施例１と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Ｆ３と称する。
【0185】
（実施例４）
充電終止電圧が４．３０Ｖとなるように電池設計を行い、この電位で正負極の容量比が１．０８になるように設計した他は、前記第１実施例の実施例２と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Ｆ４と称する。
【0186】
（実施例５）
充電終止電圧が４．３５Ｖとなるように電池設計を行い、この電位で正負極の容量比が１．０８になるように設計した他は、前記第１実施例の実施例２と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Ｆ５と称する。
【0187】
（比較例１）
セパレータの被覆層を正極側に配置した他は、上記実施例２と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、比較電池Ｖ１と称する。
【0188】
（比較例２）
セパレータの被覆層を正極側に配置した他は、上記実施例４と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、比較電池Ｖ２と称する。
【0189】
（比較例３）
セパレータの被覆層を正極側に配置した他は、上記実施例５と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、比較電池Ｖ３と称する。
【0190】
（実験）
本発明電池Ｆ１～Ｆ５及び比較電池Ｖ１～Ｖ３の充電保存特性（充電保存後の残存容量）について調べたので、その結果を表１２及び表１３に示す。尚、同表には、前記本発明

電池Ｅ１、Ｅ２及び前記比較電池Ｙ１～Ｙ６、Ｗ１、Ｗ２、Ｚ１、Ｚ２の結果についても示す。

尚、充放電条件及び保存条件は、前記第２参考例の実験と同様の条件である。

【0191】

【0192】

【表12】

電池の種類(セパレータの種類)	セパレータ											充電終止電圧(リチウム参照極電位に対する正極電位)(V)	正極活物質層の充填密度(g/cc)	残存容量(%)	異常充電の挙動の有無
	総膜厚(μm)	セパレータ本体				被覆層									
		平均孔径(μm)	膜厚(μm)	空孔率(%)	空孔体積[膜厚×空孔率](μm%)	有無(配置位置)	スラリーの総量に対する酸化チタンの濃度(質量%)	スラリーの総量に対する共重合体濃度(質量%)	スラリーの総量に対するCMC濃度(質量%)	スラリーの総量に対する界面活性剤濃度(質量%)	厚み[片面](μm)				
本発明電池F1(IS11)	20	0.6	18	45	810	有(負極側)	10	1	1	1	2	4.20(4.30)	3.60	83.6	無
比較電池Y1(CS1)	18					無	—	—	—	—	—			76.5	無
本発明電池F2(IS15)	14	0.1	12	38	456	有(負極側)	10	1	1	1	2			82.4	無
比較電池V1(CS12)						有(正極側)								23.4	無
比較電池Y2(CS2)	12					無	—	—	—	—	—			73.3	無
本発明電池F3(IS11)	20	0.6	18	45	810	有(負極側)	10	1	1	1	2	4.30(4.40)		88.8	無
比較電池Y3(CS1)	18					無	—	—	—	—	—			74.2	無
本発明電池F4(IS15)	14	0.1	12	38	456	有(負極側)	10	1	1	1	2			86.4	無
比較電池V2(CS12)						有(正極側)								7.4	無
比較電池Y4(CS2)	12					無	—	—	—	—	—			70.0	有

・比較電池Y1～Y4では、被覆層が存在しないので、セパレータ本体のみがセパレータを構成している。
・共重合体とは、アクリロニトリル構造（単位）を含む共重合体をいう。

【0193】

【表13】

電池の種類(セパレータの種類)	セパレータ											充電終止電圧(リチウム参照極電位に対する正極電位)(V)	正極活物質層の充填密度(g/cc)	残存容量(%)	異常充電の挙動の有無
	総膜厚(μm)	セパレータ本体				被覆層									
		平均孔径(μm)	膜厚(μm)	空孔率(%)	空孔体積[膜厚×空孔率](μm%)	有無(配置位置)	スラリーの総量に対する酸化チタンの濃度(質量%)	スラリーの総量に対する共重合体濃度(質量%)	スラリーの総量に対するCMC濃度(質量%)	スラリーの総量に対する界面活性剤濃度(質量%)	厚み[片面](μm)				
比較電池Y5(CS1)	18	0.6	18	45	810	無	—	—	—	—	—	4.35(4.45)	3.60	70.4	無
本発明電池F5(IS15)	14	0.1	12	38	456	有(負極側)	10	1	1	1	2			81.9	無
比較電池V3(CS12)						有(正極側)								0.1	無
比較電池Y6(CS2)	12					無	—	—	—	—	—			0.1	有
本発明電池E1(IS11)	20	0.6	18	45	810	有(負極側)	10	1	1	1	2	4.40(4.50)		80.2	無
比較電池W1(CS11)						有(正極側)								1.5	無
比較電池Z1(CS1)	18					無	—	—	—	—	—			45.5	有
本発明電池E2(IS15)	14	0.1	12	38	456	有(負極側)	10	1	1	1	2			80.8	無
比較電池W2(CS12)						有(正極側)								0.0	無
比較電池Z2(CS2)	12					無	—	—	—	—	—			0.1	有

・比較電池Y5、Y6、Z1、Z2では、被覆層が存在しないので、セパレータ本体のみがセパレータを構成している。
・共重合体とは、アクリロニトリル構造（単位）を含む共重合体をいう。

［考察］

表１２及び表１３から明らかなように、充電保存試験において、セパレータ（本発明電池Ｆ１～Ｆ５、Ｅ１、Ｅ２及び比較電池Ｖ１～Ｖ３、Ｗ１、Ｗ２の場合はセパレータ本体）が同一であるにも関わらず、セパレータ本体の負極側に被覆層が形成された本発明電池Ｆ１～Ｆ５、Ｅ１、Ｅ２は、被覆層が形成されていない比較電池Ｙ１～Ｙ６、Ｚ１、Ｚ２に比べて充電保存後の残存容量が大幅に改善されることが認められる（例えば、本発明電池Ｆ１と比較電池Ｙ１を比較した場合や、本発明電池Ｆ２と比較電池Ｙ２を比較した場合）。特に、セパレータの空孔体積が８００μｍ・％よりも小さく、充電終止電圧が４．３０Ｖ以上の比較電池Ｙ４、Ｙ６、Ｚ２では、充電保存特性の劣化の程度が非常に大きくなる傾向があるのに対して、これらの電池のセパレータ本体の負極側に被覆層を設けた本発明電池Ｆ４、Ｆ５、Ｅ２では、充電保存特性の劣化が抑制されていることが認められる。

【0194】

また、表１２及び表１３から明らかなように、セパレータの空孔体積が８００μｍ・％よりも小さく、充電終止電圧が４．３０Ｖ以上の比較電池Ｙ４、Ｙ６、Ｚ２では、残存容量確認後の再充電の際に、充電カーブが蛇行し、充電量が大幅に増加する挙動（異常充電挙動）が確認された（比較電池Ｚ２の充放電特性を示す前記図３における蛇行部１参照）。更に、セパレータ（セパレータ本体）の空孔体積が８００μｍ・％を超える場合についても調べたところ、充電終止電圧が４．４０Ｖの比較電池Ｚ１では上記挙動が確認された。一方、これらの電池のセパレータ本体の負極側に被覆層を設けた本発明電池Ｆ１～Ｆ５、Ｅ１、Ｅ２では、上記挙動は確認されなかった。これは、前記第２参考例の実験で示した理由と同様の理由によるものと考えられる。

【0195】

更に、表１２及び表１３から明らかなように、セパレータ本体の負極側に被覆層が形成された本発明電池Ｆ２、Ｆ４、Ｆ５、Ｅ１、Ｅ２は、セパレータ本体の正極側に被覆層が形成された比較電池Ｖ１～Ｖ３、Ｗ１、Ｗ２に比べて充電保存後の残存容量が大幅に改善されることが認められる（例えば、本発明電池Ｆ２と比較電池Ｖ１とを比較した場合や、本発明電池Ｆ４と比較電池Ｖ２とを比較した場合）。特に、充電終止電圧が４．３０Ｖ以上の比較電池Ｖ２、Ｖ３、Ｗ１、Ｗ２では、充電保存特性の劣化の程度が非常に大きくなる傾向があるのに対して、本発明電池Ｆ４、Ｆ５、Ｅ１、Ｅ２では、充電保存特性の劣化が抑制されていることが認められる。これは、前記第２実施例の実験で示した理由と同様の理由によるものと考えられる。

【0196】

以上の結果から、本作用効果は、セパレータ（セパレータ本体）の空孔体積が８００μｍ・％以下である場合に特に有効であり、更に充電保存電圧が４．３０Ｖ以上（リチウム参照極電位に対する正極電位が４．４０Ｖ以上）、特に４．３５Ｖ以上（リチウム参照極電位に対する正極電位が４．４５Ｖ以上）の場合に、放電作動電圧の改善、残存・復帰率の改善、異常充電挙動の撲滅が出来る点で有効である。

【0197】

〔第３実施例〕

充電終止電圧を４．４０Ｖ、正極活物質層の充填密度を３．６０ｇ／ｃｃ、セパレータ（本発明電池の場合にはセパレータ本体）をＣＳ１に固定する一方、セパレータ本体の表面に形成された被覆層の物性（スラリーの総量に対するアクリロニトリル構造を含む共重合体濃度）を変化させ、被覆層の物性と充電保存特性との関係を調べたので、その結果を以下に示す。

【0198】

（実施例１）

セパレータの被覆層形成時に用いるスラリーとして、スラリーの総量に対するアクリロニトリル構造を含む共重合体濃度が０．５質量％のものを用いた他は、前記第１実施例の実施例１と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Ｇ１と称する。

【0199】
（実施例２）
セパレータの被覆層形成時に用いるスラリーとして、スラリーの総量に対するアクリロニトリル構造を含む共重合体濃度が２質量％のものを用いた他は、前記第１実施例の実施例１と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Ｇ２と称する。
【0200】
（実施例３）
セパレータの被覆層形成時に用いるスラリーとして、スラリーの総量に対するアクリロニトリル構造を含む共重合体濃度が５質量％のものを用い、且つ、被覆層の厚みを３μｍとした他は、前記第１実施例の実施例１と同様にして電池を作製した。
このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Ｇ３と称する。
【0201】
（実験）
本発明電池Ｇ１～Ｇ３の充電保存特性（充電保存後の残存容量）について調べたので、その結果を表１４に示す。尚、同表には、前記本発明電池Ｅ１及び前記比較電池Ｚ１の結果についても示す。
尚、充放電条件、保存条件、及び残存容量の算出方法については、前記第１参考例の実験と同様の条件である。
【0202】

【0203】

【表14】

電池の種類（セパレータの種類）	セパレータ											充電終止電圧(リチウム参照極電位に対する正極電位)(V)	正極活物質層の充填密度(g／cc)	残存容量(%)
	総膜厚（μm）	セパレータ本体				被覆層								
		平均孔径（μm）	膜厚（μm）	空孔率（%）	空孔体積［膜厚×空孔率］（μm%）	有無（配置位置）	スラリーの総量に対する酸化チタンの濃度（質量%）	スラリーの総量に対する共重合体濃度（質量%）	スラリーの総量に対するCMC濃度（質量%）	スラリーの総量に対する界面活性剤濃度（質量%）	厚み［片面］（μm）			
本発明電池G1（ＩＳ１２）	２０	０．６	１８	４５	８１０	有（負極側）	１０	０．５	１	１	２	４．４０（４．５０）	３．６０	７９．８
本発明電池E1（ＩＳ１１）								１						８０．２
本発明電池G2（ＩＳ１３）								２						８０．１
本発明電池G3（ＩＳ１４）								５			３			７９．４
比較電池Z1（ＣＳ１）	１８					無	—	—	—	—	—			４５．５

・比較電池Ｚ１では、被覆層が存在しないので、セパレータ本体のみがセパレータを構成している。
・共重合体とは、アクリロニトリル構造（単位）を含む共重合体をいう。

［考察］

表１４から明らかなように、充電保存試験において、セパレータ本体の負極側に被覆層が形成された本発明電池Ｅ１、Ｇ１～Ｇ３は、被覆層が形成されていない比較電池Ｚ１に比べて充電保存後の残存容量が大幅に改善されることが認められる。また、本発明電池Ｅ１、Ｇ１～Ｇ３を比べると、充電保存後の残存容量は、スラリーの総量に対するアクリロニトリル構造を含む共重合体（非水溶性バインダー）の濃度や、被覆層の厚みには殆ど影響されないことが認められた。

【0204】

ここで、被覆層の厚みが大きいほど、また、非水溶性バインダーの濃度が高いほど、電極間の抵抗増加（距離が長くなり且つリチウムイオン透過性が悪化することに起因）が生じるため、固形分の総量（酸化チタン、アクリロニトリル構造を含む共重合体、ＣＭＣ、及び界面活性剤の総量）に対するアクリロニトリル構造を含む共重合体（非水溶性バインダー）の濃度が１０質量％以下であることが好ましく、望ましくは５質量％以下、特に望ましくは３質量％以下であることが好ましい。

【0205】

一方、被覆層の厚みとしては、電池の負荷特性の低下やエネルギー密度の低下を抑制するために、４μｍ以下に規制することが好ましく、特に、２μｍ以下に規制することが望ましい。尚、被覆層の厚みが１μｍ程度あれば、本発明の作用効果を発揮することを確認している。

【0206】

〔第４実施例〕

充電終止電圧を４．４０Ｖ、被覆層の厚みを２μｍ、セパレータとして、本発明電池ではＩＳ１５を、比較電池ではＣＳ２を用い、正極活物質層の充填密度を変化させ、正極活物質層の充填密度と充電保存特性との関係を調べたので、その結果を以下に示す。

【0207】

（実施例１）

正極活物質層の充填密度を３．２０ｇ／ｃｃとした他は、前記第１実施例の実施例２と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Ｈ１と称する。

【0208】

（実施例２）

正極活物質層の充填密度を３．４０ｇ／ｃｃとした他は、前記第１実施例の実施例２と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下、本発明電池Ｈ２と称する。

【0209】

（実験）

本発明電池Ｈ１、Ｈ２の充電保存特性（充電保存後の残存容量）について調べたので、その結果を表１５に示す。尚、同表には、前記本発明電池Ｅ２及び前記比較電池Ｚ２、Ｘ１～Ｘ３、Ｗ２の結果についても示す。

尚、充放電条件、保存条件、及び残存容量の算出方法については、前記第１参考例の実験と同様の条件である。

【0210】

【0211】

【表15】

電池の種類(セパレータの種類)	セパレータ											充電終止電圧(リチウム参照極電位に対する正極電位)(V)	正極活物質層の充填密度(g／cc)	残存容量(%)
	総膜厚(μm)	セパレータ本体				被覆層								
		平均孔径(μm)	膜厚(μm)	空孔率(%)	空孔体積[膜厚×空孔率](μm%)	有無(配置位置)	スラリーの総量に対する酸化チタンの濃度(質量%)	スラリーの総量に対する共重合体濃度(質量%)	スラリーの総量に対するCMC濃度(質量%)	スラリーの総量に対する界面活性剤濃度(質量%)	厚み[片面](μm)			
本発明電池H1(ＩＳ１５)	１４	０．１	１２	３８	４５６	有(負極側)	１０	１	１	１	２	４．４０(４．５０)	３．２０	８０．４
比較電池X1(ＣＳ２)	１２					無	—	—	—	—	—			４５．５
本発明電池H2(ＩＳ１５)	１４					有(負極側)	１０	１	１	１	２		３．４０	８１．２
比較電池X2(ＣＳ２)	１２					無	—	—	—	—	—			０．１
本発明電池E2(ＩＳ１５)	１４					有(負極側)	１０	１	１	１	２		３．６０	８０．８
比較電池W2(ＣＳ１２)	１４					有(正極側)								０．０
比較電池Z2(ＣＳ２)	１２					無	—	—	—	—	—			０．１
比較電池X3(ＣＳ２)	１２					無	—	—	—	—	—		３．８０	０．１

・比較電池Ｘ１～Ｘ３、Ｚ２では、被覆層が存在しないので、セパレータ本体のみがセパレータを構成している。
・共重合体とは、アクリロニトリル構造（単位）を含む共重合体をいう。

表１５から明らかなように、正極活物質層の充填密度が３．２０ｇ／ｃｃの場合には、本発明電池Ｈ１のみならず、比較電池Ｘ１においてもある程度の残存容量であることが認められるが、正極活物質層の充填密度が３．４０ｇ／ｃｃ以上の場合には、本発明電池Ｈ２、Ｅ２ではある程度の残存容量であることが認められるものの、比較電池Ｚ２、Ｘ２、Ｘ３では残存容量が極めて低下していることが認められる。これは電解液に接する表面積の問題と、副反応の生じる箇所の劣化の程度に起因した現象と推測される。具体的な理由は、前記第４参考例の実験で示した理由と同様の理由によるものと考えられる。

以上の結果から、特に正極活物質層の充填密度が３．４０ｇ／ｃｃ以上である場合に特に効果的に発揮される。但し、負極活物質層の充填密度や活物質の種類については特に限定するものではない。

【0212】

〔その他の事項〕

［ａ］溶剤として有機溶剤を用いた場合（バインダーとして非水溶性バインダーを用いた場合）に特有の事項

（１）非水溶性バインダーの材質としては、アクリロニトリル単位を含む共重合体に限定するものではなく、ＰＴＦＥ(ポリテトラフルオロエチレン)やＰＶＤＦ(ポリフッ化ビニリデン)、ＰＡＮ（ポリアクリロニトリル）、ＳＢＲ（スチレンブタジエンゴム)等やその変性体及び誘導体、ポリアクリル酸誘導体等であっても良い。ただし、少量添加で非水溶性バインダーとしての効果を発揮するには、アクリロニトリル単位を含む共重合体やポリアクリル酸誘導体が好ましい。

【0213】

（２）被覆層は、セパレータ本体の両面に形成することに限定するものではなく、片面にのみ形成しても良い。このように、片面にのみ形成した場合には、セパレータの厚みが小さくなって、電池容量が低下するのを抑制できる。また、片面にのみ形成する場合には、よりトラップ効果を高めるために、正極側のセパレータ本体に形成することが望ましい。すなわち、被覆層は正極側のセパレータ本体の表面に形成されていれば、正極で反応した電解液の分解物や正極活物質から溶出するコバルトイオンやマンガンイオンが、即座に（セパレータに移動する前に）トラップされるので、上記効果を一層発揮できるからである。

【0214】

［ｂ］溶剤として水を用いた場合（バインダーとして非水溶性バインダーと水溶性バインダーとを用いた場合）に特有の事項

（１）非水溶性バインダーの材質としては、アクリロニトリル単位を含む共重合体に限定するものではなく、その他のアクリル系ポリマー、ニトリル系ポリマー、ジエン系ポリマー、またこれらの共重合体等の非フッ素含有ポリマーが望ましい。ＰＶＤＦやＰＴＦＥ等のフッ素含有ポリマーも用いることはできるが、少量添加で結着力を発揮できること、柔軟性に富んでいることという機能を十分発揮するためには、非フッ素含有ポリマーを用いることが望ましく、特に、アクリル系ポリマーを用いることが好ましい。尚、非水溶性ポリマーの添加量は、固形分の総量（多孔質層を形成する粒子であって、上記実施例ではフィラー粒子、非水溶性バインダー、水溶性バインダー、及び界面活性剤の総量）に対して１０質量％以下、好ましくは５質量％以下、更に好ましくは３質量％以下であることが望ましい。また、結着性を十分に発揮するには０．５質量％以上であることが望ましい。また、被覆層はセパレータの負極側に配置されるので、正極とは直接接触せず、正極電位に対する安定性は特段の配慮は必要ない。但し、４．１Ｖ程度で電気化学的に不安定なＳＢＲ等、正極電位で分解することが予めわかっている材料を使用することは好ましくない。

【0215】

（２）水溶性ポリマーとしてはＣＭＣをはじめとするセルロース系ポリマー、及び、これらのアンモニウム塩、アルカリ金属塩、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩などが挙げられる。これらの水溶性ポリマーの添加量は、固形分の総量に対して、１０質量％以下、好ましくは０．５質量％以上３質量％以下であることが望まし

い。

【0216】

（３）界面活性剤の種類には特に制約はないが、リチウムイオン電池内部での電池性能への影響等を考慮すると非イオン性の界面活性剤が好ましい。また、これらの界面活性剤の添加量は、固形分の総量に対して、３質量％以下、好ましくは０．５質量％以上１質量％以下であることが望ましい。

【0217】

（４）固形分の総量に対するフィラー粒子を除く固形分の総量（上記実施例では非水溶性バインダー、水溶性バインダー、及び界面活性剤の総量）は３０質量％以下であることが望ましい。

【0218】

［ｃ］両者に共通の事項

（１）正極活物質としては、上記コバルト酸リチウムに限定するものではなく、コバルト－ニッケル－マンガンのリチウム複合酸化物、アルミニウム－ニッケル－マンガンのリチウム複合酸化物、アルミニウム－ニッケル－コバルトの複合酸化物等のコバルト或いはマンガンを含むリチウム複合酸化物や、スピネル型マンガン酸リチウム等でも構わない。好ましくはリチウム参照極電位で４．３Ｖの比容量に対して、それ以上の充電により容量増加する正極活物質であり、且つ層状構造であることが好ましい。また、これらの正極活物質は単独で用いても良く、他の正極活物質と混合されていても良い。

【0219】

（２）正極合剤の混合方法としては、湿式混合法に限定するものではなく、事前に正極活物質と導電剤を乾式混合した後に、ＰＶＤＦとＮＭＰを混合、攪拌するような方法であっても良い。

【0220】

（３）負極活物質としては、上記黒鉛に限定されるものではなく、グラファイト、コークス、酸化スズ、金属リチウム、珪素、及びそれらの混合物等、リチウムイオンを挿入脱離できうるものであればその種類は問わない。

【0221】

（４）電解液のリチウム塩としては、上記$LiPF_6$に限定されるものではなく、$LiBF_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiPF_{6-x}(C_nF_{2n+1})_x$〔但し、$1<x<6$、$n=1$又は2〕等でも良く、これら２種以上を混合して使用することもできる。リチウム塩の濃度は特に限定されないが、電解液１リットル当り０．８～１．５モルに規制するのが望ましい。また、電解液の溶媒としては上記エチレンカーボネート（ＥＣ）やジエチルカーボネート（ＤＥＣ）に限定するものではないが、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）等のカーボネート系溶媒が好ましく、更に好ましくは環状カーボネートと鎖状カーボネートの組合せが望ましい。

【0222】

（５）本発明は液系の電池に限定するものではなく、ゲル系のポリマー電池にも適用することができる。この場合のポリマー材料としては、ポリエーテル系固体高分子、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、オキセタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー及びこれらの２種以上からなる共重合体もしくは架橋した高分子若しくはＰＶＤＦが例示され、このポリマー材料とリチウム塩と電解質を組合せてゲル状にした固体電解質を用いることができる。

【産業上の利用可能性】

【0223】

本発明は、例えば携帯電話、ノートパソコン、ＰＤＡ等の移動情報端末の駆動電源で、特に高容量が必要とされる用途に適用することができる。また、高温での連続駆動が要求される高出力用途で、ＨＥＶや電動工具といった電池の動作環境が厳しい用途にも展開が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0224】

【図1】コバルト酸リチウムの結晶構造の変化と電位との関係を示すグラフである。

【図2】充電保存後の残存容量とセパレータの空孔体積との関係を示すグラフである。

【図3】比較電池Ｚ２における充放電容量と電池電圧との関係を示すグラフである。

【図4】本発明電池Ａ２における充放電容量と電池電圧との関係を示すグラフである。

【図5】充電保存後の残存容量とセパレータの空孔体積との関係を示すグラフである。