(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2007-157723
(P2007-157723A)
(43)公開日　平成19年6月21日(2007.6.21)

(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	
		H01G	9/02	301	

審査請求 有　請求項の数 21　OL　（全 26 頁）

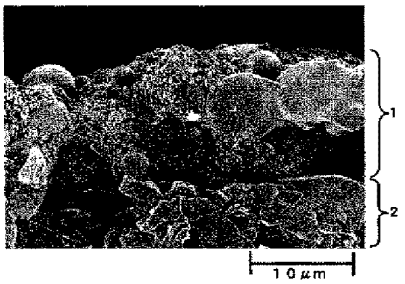
(21)出願番号　特願2006-329646 (P2006-329646)
(22)出願日　平成18年12月6日 (2006.12.6)
(31)優先権主張番号　PCT/JP2005/022540
(32)優先日　平成17年12月8日 (2005.12.8)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

(71)出願人　000005810
日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号
(74)代理人　110000040
特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(72)発明者　片山　秀昭
大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
(72)発明者　阿部　敏浩
大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
(72)発明者　松本　修明
大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電気化学素子用セパレータおよび電気化学素子

(57)【要約】
【課題】短絡や過充電などにより電池の温度が異常に上昇した時の安全性に優れた電気化学素子を提供する。
【解決手段】本発明の電気化学素子用セパレータは、１５０℃以上の耐熱温度を有する多孔質基体５と、フィラー粒子３と、融点が８０～１３０℃の範囲にある樹脂Ａ、および、加熱により電解液を吸収して膨潤しかつ温度上昇とともに膨潤度が増大する樹脂Ｂより選ばれる少なくとも１種のシャットダウン樹脂６とを含む多孔質膜よりなる。フィラー粒子３は、ベーマイトを含むことが好ましく、シャットダウン樹脂６は、前記樹脂Ｂを含むことが好ましい。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項1】
１５０℃以上の耐熱温度を有する多孔質基体と、
ベーマイトを含むフィラー粒子と、
融点が８０～１３０℃の範囲にある樹脂Ａ、および、加熱により電解液を吸収して膨潤しかつ温度上昇とともに膨潤度が増大する樹脂Ｂより選ばれる少なくとも１種の樹脂とを含む多孔質膜よりなることを特徴とする電気化学素子用セパレータ。
【請求項2】
前記多孔質膜は、前記樹脂Ｂを含む請求項１に記載の電気化学素子用セパレータ。
【請求項3】
前記多孔質膜は、前記樹脂Ａおよび前記樹脂Ｂを含む請求項１に記載の電気化学素子用セパレータ
【請求項4】
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種の樹脂は、前記多孔質基体の空孔内に存在するか、または、前記多孔質基体または前記フィラー粒子の表面に積層されて一体化されている請求項１に記載の電気化学素子用セパレータ。
【請求項5】
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選ばれる少なくとも１種である請求項１、３または４のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。
【請求項6】
前記樹脂Ｂは、７５～１２５℃の温度範囲にガラス転移温度を有する樹脂架橋体である請求項１～４のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。
【請求項7】
前記樹脂架橋体は、スチレン樹脂、スチレンブタジエン共重合体、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ばれる少なくとも１種の樹脂の架橋体である請求項６に記載の電気化学素子用セパレータ。
【請求項8】
前記多孔質基体の少なくとも一部が、前記フィラー粒子で構成されている請求項１に記載の電気化学素子用セパレータ。
【請求項9】
前記フィラー粒子は、前記多孔質基体の空孔内に含有されている請求項１に記載の電気化学素子用セパレータ。
【請求項10】
前記フィラー粒子として、Al_2O_3およびSiO_2より選ばれる少なくとも１種の酸化物を含む請求項１または８に記載の電気化学素子用セパレータ。
【請求項11】
前記フィラー粒子は、板状の粒子である請求項１に記載の電気化学素子用セパレータ。
【請求項12】
前記フィラー粒子は、ベーマイトからなる請求項１に記載の電気化学素子用セパレータ。
【請求項13】
前記多孔質基体は、１５０℃以上の耐熱温度を有する繊維状物を含む請求項１、４または９のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。
【請求項14】
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種から構成されている請求項１３に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項15】
前記繊維状物は、織布または不織布を構成している請求項１３に記載の電気化学素子用セパレータ。
【請求項16】
前記多孔質膜は、バインダ樹脂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。
【請求項17】
ガーレー値で表される透気度が、１０～３００（ｓｅｃ／１００ｍＬ）である請求項１～１６のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。
【請求項18】
１５０℃以上の耐熱温度を有する多孔質基体と、
フィラー粒子と、
加熱により電解液を吸収して膨潤しかつ温度上昇とともに膨潤度が増大する樹脂Ｂとを含む多孔質膜よりなることを特徴とする電気化学素子用セパレータ。
【請求項19】
前記フィラー粒子は、無機酸化物からなる請求項１８に記載の電気化学素子用セパレータ。
【請求項20】
正極、負極、非水電解液および請求項１～１９のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータを含むことを特徴とする電気化学素子。
【請求項21】
前記セパレータは、正極および負極より選ばれる少なくとも一方と一体化されている請求項２０に記載の電気化学素子。
【発明の詳細な説明】
【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、充電異常時などにより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、内部短絡による熱暴走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】

しかし、上記耐熱性の樹脂あるいは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、高温時に空孔が閉塞するいわゆる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、例えば、特許文献７には高温時に電解液の含有率が高くなるポリマーからなるセパレータが示されている。また、特許文献８には、マイクロカプセルなどの熱膨張性の粒子を含有するセパレータが提案されている。

【0009】

しかしながら、特許文献７に記載の技術では、セパレータの基体として、電解液を含有するポリマーのフィルムを用いているために、強度の低下を招き易く、例えば、セパレータを薄くして電池を高容量化することが困難である。そもそも、特許文献７には、セパレータの材料およびその機能についての記載はあるものの、いかにすれば当該セパレータを作製することができるかについて一切開示がなく、どの様な形態を有するものであるかさえも不明である。また、特許文献８に記載の技術では、セパレータ中の粒子の熱膨張が不可逆に起こるため、セパレータや電池の製造工程において、熱膨張が生じる温度以上での処理ができず、特に十分な乾燥を行う必要のあるリチウム二次電池においては、乾燥工程における温度管理を厳密に行わなければならないといった問題がある。

【0010】

また、微多孔膜を用いずに、例えば特許文献９に記載されているようなゲル状の電解質を用いる方法も検討されている。しかし、ゲル状電解質は、熱収縮性はないものの機械的強度が弱く、特に高温時の機械的強度低下により短絡などが発生する可能性がある。さらに、シャットダウン機能が付与されていないために、特に円筒形や角形といった缶に封入された形態の電池などにおいては、安全性を十分に確保することができないといった問題がある。また、ゲル状電解質を用いる技術では、たとえ、特許文献１０や特許文献１１に記載されているように、その機械的強度の確保のために粒子や繊維状物で補強した場合であっても、シャットダウン機能が付与されるわけではないので、やはり安全性に関する問題は生じることになる。

【0011】

一方、特許文献１２には、基体となるポリフッ化ビニリデンなどの樹脂を含む溶液に、架橋されたポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）などの微粒子を分散させ、これを塗布・乾燥させることにより、多孔質樹脂膜の空隙内に架橋微粒子を保持させた、保液性に優れるセパレータを形成する技術が示されている。

【0012】

しかしながら、特許文献１２に開示の上記多孔質樹脂膜は、実質的には高分子ゲル電解質膜と同じであり、セパレータ内の電解液は、架橋微粒子および多孔質樹脂膜に吸収され

て保持されるため、高温において電池の反応が抑制されるわけではなく、上記ゲル状電解質と同様に安全性において問題を生じることになる。

【0013】

【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２０００－３４８７０４号公報
【特許文献8】特開２００４－１１１１５７号公報
【特許文献9】特開平８－２８７９４９号公報
【特許文献10】特開平１１－１８５７７３号公報
【特許文献11】特開２００２－２３７３３２号公報
【特許文献12】特開２００４－２４１１３５号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

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に優れた電気化学素子を構成し得るセパレータ、およびそのセパレータを備えた電気化学素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の第１の電気化学素子用セパレータは、１５０℃以上の耐熱温度を有する多孔質基体と、ベーマイトを含むフィラー粒子と、融点が８０～１３０℃の範囲にある樹脂Ａ、および、加熱により電解液を吸収して膨潤しかつ温度上昇とともに膨潤度が増大する樹脂Ｂより選ばれる少なくとも１種の樹脂とを含む多孔質膜よりなることを特徴とする。

【0016】

また、本発明の第２の電気化学素子用セパレータは、１５０℃以上の耐熱温度を有する多孔質基体と、フィラー粒子と、加熱により電解液を吸収して膨潤しかつ温度上昇とともに膨潤度が増大する樹脂Ｂとを含む多孔質膜よりなることを特徴とする。

【0017】

また、本発明の電気化学素子は、正極、負極、非水電解液および上記本発明の電気化学素子用セパレータを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、短絡や過充電などにより電池の温度が異常に上昇した時の安全性に優れた電気化学素子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】

【0019】

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、１５０℃以上の耐熱温度を有する多孔質基体と、フィラー粒子と、融点が８０～１３０℃の範囲にある樹脂Ａ、および、加熱により電解液を吸収して膨潤しかつ温度上昇ととも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、シャットダウン樹脂という。）とを含む多孔質膜よりなる。

【0020】

本発明のセパレータが上記樹脂Ａを含有している場合は、本発明のセパレータが組み込まれたリチウム二次電池の温度が、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。また、本発明のセパレータが上記樹脂Ｂを含有している場合は、電池の温度の上昇により、樹

脂Ｂが電池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ともに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。

【0021】

また、本発明のセパレータは、１５０℃以上の耐熱温度を有する多孔質基体を備えることにより、シャットダウン温度を超える高温状態においても、セパレータの形状を安定に保つことが可能となり、熱収縮に起因する短絡の発生を防止することができる。このため、シャットダウンが生じた後の電池の安全性を向上させることができる。なお、本明細書でいう「耐熱温度」とは、対象物の長さの変化、すなわち、上記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をいう。また、本明細書でいう「耐熱性」とは、軟化などによる実質的な寸法変化が生じないことをいい、耐熱温度がシャットダウン温度よりも十分に高いかどうかで耐熱性を評価する。シャットダウン後の安全性を高めるため、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を１５０℃以上とすることが望ましく、１８０℃以上とすることがより望ましい。多孔質基体の耐熱温度の上限は特に限定されない。

【0022】

さらに、本発明のセパレータでは、内部短絡の防止やセパレータの形状安定性（特に高温時における形状安定性）の確保などのために、フィラー粒子を含有させる。フィラー粒子は、上記多孔質基体の少なくとも一部を構成するものであってもよく、また、多孔質基体の空孔内に含有させてもよい。また、後述するように、多数のフィラー粒子をバインダなどにより一体化して多孔質基体を形成することができ、多孔質基体全体の少なくとも一部がこのような構成であってもよい。フィラー粒子としては、耐熱性および電気絶縁性を有しており、電解液やセパレータの製造の際に使用する溶媒に対して安定であり、さらに、電池の作動電圧範囲において酸化還元されにくい電気化学的に安定な微粒子が用いられる。

【0023】

本発明のセパレータのより具体的な態様としては、例えば、下記（Ｉ）および（ＩＩ）の態様が挙げられる。

【0024】

（Ｉ）の態様のセパレータは、フィラー粒子が多数集合して多孔質基体を形成しているものであり、多数のフィラー粒子が単独であるいは繊維状物などとともに、耐熱樹脂などにより一体化されて多孔質基体となり、シャットダウン樹脂とともに多孔質膜を形成しているものである。

【0025】

また、（ＩＩ）の態様のセパレータは、繊維状物で多孔質基体、例えば織布、不織布（紙を含む）などを構成し、その空孔内にフィラー粒子を含有させ、シャットダウン樹脂とともに多孔質膜を形成しているものである。

【0026】

シャットダウン樹脂の形態は特に限定はされないが、微粒子の形状のものを用いることが好ましく、その大きさは、乾燥時における粒径がセパレータの厚みより小さければ良く、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く、具体的には、平均粒径が０．１～２０μｍであることが好ましい。上記粒径の範囲であれば、シャットダウン樹脂を多孔質膜内に均一分散させやすくなる。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池特性が低下することがある。また、粒径が大きすぎると、隙間が大きくなってリチウムデンドライトなどに起因する短絡が生じることがある。なお、シャットダウン樹脂の平均粒径は、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、シャットダウン樹脂を膨潤させない媒体、例えば水に当該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。

【0027】
また、シャットダウン樹脂は、上記以外の形態で用いてもよく、他の構成要素、例えば、多孔質基体やフィラー粒子の表面に積層されて一体化された状態で用いてもよい。多孔質基体が繊維状物で構成されている場合は、芯材の表面にシャットダウン樹脂を有する複層構造の繊維として用いてもよく、また、フィラー粒子をコアとしシャットダウン樹脂をシェルとするコアシェル構造の粒子として用いてもよい。また、樹脂Ａと樹脂Ｂをともに用いる場合は、樹脂Ｂの表面に樹脂Ａを積層させて一体化したものを用いることもできる。さらに、シャットダウン樹脂は、微粒子で構成され、フィラー粒子とともに多孔質基体の空孔内や多孔質基体の表面に配置されていてもよい。
【0028】
本発明のシャットダウン樹脂は、融点が８０～１３０℃の範囲にある樹脂Ａ、または、加熱により電解液を吸収して膨潤しかつ温度上昇とともに膨潤度が増大する樹脂Ｂであり、その両者を共に用いることもできる。なお、上記融点は、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規定することができる。
【0029】
上記樹脂Ａの構成材料としては、電気絶縁性を有しており、電解液に対して安定であり、さらに、電池の作動電圧範囲において酸化還元されにくい電気化学的に安定な材料が好ましく、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し、上記構成材料の２種以上を有していても構わない。
【0030】
上記材料の中でも、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、構成成分として、上記の構成材料の他に、必要に応じて、樹脂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。
【0031】
一方、上記樹脂Ｂの構成材料としては、通常、電池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、従って膨潤度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かつ温度上昇ととも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。シャットダウン温度より低温側では、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イオンの伝導性が高くなり、良好な負荷特性を有する電池となる。なお、本明細書でいう「負荷特性」とは、高率放電特性をいう。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は、樹脂Ｂは電池内の電解液を吸収して大きく膨潤し、膨潤した粒子がセパレータの空孔を塞ぐとともに、上記流動可能な電解液が減少して電池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池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さらに進行し、電池の反応がさら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ができる。
【0032】
樹脂Ｂが熱膨潤性を示しはじめる温度は、少なくとも７５℃以上であることが好ましい。上記温度を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、熱膨潤性を示す温度の下限は、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、電池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、通常の電池の使用温度域（およそ７０℃以下）におけるリチウムイオンの伝導性が低くなりすぎることがある。

【0033】

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、膨潤が少ないほうが望ましい。これは、電池の使用温度領域、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、負荷特性などの電池特性が良好になるからである。

【0034】

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により評価することができる。

【0035】

$$B_R = (V_0 / V_i) - 1 \qquad (1)$$

【0036】

但し、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。

【0037】

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、２．５以下であることが望ましく、１以下がより望ましい。すなわち、電解液の吸収による膨潤が小さいことが望ましく、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をバインダ樹脂で結着させたセパレータでは、バインダ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。

【0038】

一方、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、温度ととも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、２以上のものがより好ましい。

【0039】

$$B_T = (V_1 / V_0) - 1 \qquad (2)$$

【0040】

但し、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時間保持した後における樹脂Ｂの体積（ｃｍ^3）をそれぞれ表す。

【0041】

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く、５以下がより望ましい。

【0042】

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カメラ等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。

【0043】

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時間保持した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。

【0044】

$$V_i = M_i \times W / P_A \quad (3)$$

$$V_B = (M_0 - M_i) / P_B \quad (4)$$

$$V_C = M_1 / P_C - M_0 / P_B \quad (5)$$

$$V_V = M_i \times (1 - W) / P_V \quad (6)$$

$$V_0 = V_i + V_B - V_V \times (B_B + 1) \quad (7)$$

$$V_D = V_V \times (B_B + 1) \quad (8)$$

$$B_T = \{V_0 + V_C - V_D \times (B_C + 1)\} / V_0 - 1 \quad (9)$$

【0045】

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時間保持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樹脂の膨潤度、

B_C：上記式（１）で定義される昇温時のバインダ樹脂の膨潤度

である。

【0046】

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、さらに、電池の作動電圧範囲において酸化還元されにくい電気化学的に安定な材料が好ましく、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共重合体、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、これらを２種以上用いることもできる。また、樹脂Ｂは、構成成分として、上記のような主要構成材料の他に、必要に応じて、樹脂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。

【0047】

上記の構成材料の中では、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。

【0048】

これらの樹脂架橋体が、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はないが、ガラス転移温度との相関が考えられる。すなわち、樹脂は、一般にそのガラス転移温度（Ｔｇ）まで加熱されたときに柔軟になるため、上記の様な樹脂は、ガラス転移温度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、およそ７５～１２５℃の範囲にガラス転移温度を有する材料を用いることが望ましいと考えられる。同じ樹脂架橋体であっても、市販品には種々のガラス転移温度のものが存在するが、例えば、材料の架橋度を制御することによりガラス転移温度を変化させることができるので、所望のガラス転移温度となるよう調製された材料を用いればよい。

【0049】

上記樹脂架橋体では、電解液を含む前のいわゆる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℃あるい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。また、本発明のセパレータでは、従来のポリエチレン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または全くなく、多孔質基体には根本的に熱収縮が殆ど生じないため、製造方法の面からも高温での安全性向上を図ることができる。

【0050】

上記樹脂Ａおよび樹脂Ｂは、それぞれ単独で用いることもでき、また、両者を共存させることもできる。これらのシャットダウン樹脂の含有量（体積比率）は、シャットダウンの効果をより得やすくするために、セパレータの全構成成分の全体積中、１０体積％以上とするのが好ましく、２０体積％以上とするのがより好ましく、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、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。

【0051】

また、本発明で用いられるフィラー粒子は、前記（Ｉ）の態様のように、セパレータを構成する多孔質基体の少なくとも一部として存在してもよく、また、前記（ＩＩ）の態様のように、多孔質基体の空孔内に存在してもよい。

【0052】

フィラー粒子は、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のが望ましく、安定性などの点から無機微粒子が好ましく用いられる。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が挙げられる。さらに、上記無機酸化物は、ＡｌＯＯＨまたは$Al_2O_3 \cdot H_2O$で示されるアルミニウム化合物（例えばベーマイト）、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビンなどの鉱物資源由来物質あるいはこれらの人造物などであってもよい。上記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。ベーマイトの中でも、粒径、形状を制御しやすく、電気化学素子に悪影響するイオン性不純物の量をコントロールできる合成ベーマイトがさらに望ましい。これらのフィラー粒子は、１種類を単独で用いることもできるが、２種類以上を混合して用いることもできる。

【0053】

また、フィラー粒子は、金属、又はSnO_2、スズ－インジウム酸化物（ＩＴＯ）など

の導電性酸化物、又はカーボンブラック、グラファイトなどの炭素質材料などに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。

【0054】

フィラー粒子の形状としては、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望ましい。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。また、フィラー粒子の粒径は、前記測定法で測定される数平均粒子径として、例えば、０．０１μｍ以上が好ましく、より好ましくは０．１μｍ以上であって、１５μｍ以下が好ましく、５μｍ以下であることがより好ましい。

【0055】

板状の微粒子をセパレータに含有させる場合には、後述する方法などにより、微粒子の板面をセパレータの膜面とできるだけ平行になるよう配向させることができる。これにより、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。板状粒子の場合には、そのアスペクト比（板状粒子中の最大長さと板状粒子の厚みの比）は、例えば、２～１００であることが好ましく、１０～５０がより好ましい。アスペクト比が小さすぎると、粒子が板状であることによる上記効果が小さくなることがあり、大きすぎると、粒子の比表面積が大きくなりすぎるために取り扱いが困難となることがある。また、粒子が板状の場合には、そ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、１以上であって、３以下、より好ましくは２以下であることが望ましい。粒子の平板面の長軸方向長さと短軸方向長さの比が大きすぎると、粒子の形状が針状に近づき、粒子が板状であることによる上記効果が小さくなることがある。

【0056】

また、フィラー粒子の平均粒径は、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。なお、板状の微粒子としては、上記無機微粒子のほかに、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。上記例示の材料は、２種以上を併用することもできる。

【0057】

前記（Ｉ）の態様のセパレータの多孔質基体は、多数のフィラー粒子をバインダなどにより一体化させて形成することができ、上記バインダとしては、ＥＶＡ（酢酸ビニル由来の構造単位が２０～３５モル％のもの）、エチレン－エチルアクリレート共重合体などのエチレン－アクリル酸共重合体、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが用いられる。特に、１５０℃以上の耐熱温度を有する耐熱樹脂が好ましく用いられ、上記バインダは２種以上を併用しても構わない。なお、これらのバインダを使用する場合には、後述するセパレータ形成用の液状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。

【0058】

また、セパレータの形状安定性や柔軟性を確保するため、繊維状物などをフィラー粒子とともに混在させてもよく、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、セパレータの製造の際に使用する溶媒に対して安定であれば、特に材質に制限はない。また、繊維状物の耐熱温度の上限は特に限定されない。なお、本明細書でいう「繊維状物」とは、アスペクト比〔長尺方向の長さ／長尺方向に直交する方向の幅（直径）〕が４以上のものを意味しており、アスペクト比は１０以上であることが好ましい。

【0059】

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、これらの構成材料は２種以上を含有していても構わない。また、繊維状物は、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。

【0060】

一方、前記（ＩＩ）の態様のセパレータの多孔質基体は、上記繊維状物が織布、不織布（紙を含む）などのシート状物を形成してなるものであり、市販の不織布などを基体として用いることができる。この態様のセパレータでは、多孔質基体の空孔内にフィラー粒子を含有させるが、多孔質基体とフィラー粒子を結着させるため、あるいは、シャットダウン樹脂と多孔質基体を結着させるために、前記バインダを用いることもできる。

【0061】

また、繊維状物の直径は、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。直径が大きすぎると、繊維状物同士の絡み合いが不足して、シート状物を形成して多孔質膜の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、直径が小さすぎると、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、電池の負荷特性を低下させてしまうことがある。

【0062】

（ＩＩ）の態様のセパレータにおける繊維状物の含有量は、セパレータの全構成成分の全体積中、例えば、１０体積％以上が好ましく、より好ましくは２０体積％以上であって、９０体積％以下が好ましく、８０体積％以下がより好ましい。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。

【0063】

また、フィラー粒子の含有量は、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く、シャットダウン樹脂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、８０体積％以下に含有量を抑制することが好ましい。

【0064】

一方、（Ｉ）の態様のセパレータにおいては、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％以下となるようにフィラー粒子やバインダの含有量を調整するのが望ましい。

【0065】

電気化学素子の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しつつ、電気化学素子のエネルギー密度をより高める観点から、セパレータの厚みは、例えば、３μｍ以上が望ましく、より望ましくは５μｍ以上であって、一方、３０μｍ以下が望ましく、２０μｍ以下であることがより望ましい。

【0066】

また、セパレータの空隙率としては、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、２０％以上とするのがよく、より好ましくは３０％以上である。一方、セパレータ強度の確保と内部短絡の防止の観点から、セパレータの空隙率は、７０％以下とするのが好ましく、６０％以下であることがより望ましい。なお、セパレータの空隙率：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、次式を用いて各成分ｉについての総和を求めることにより計算できる。

【0067】

$$P=100-(\Sigma a_i/\rho_i)\times(m/t)$$

【0068】

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。

【0069】

なお、樹脂Ｂを含むセパレータでは、電池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、セパレータの空隙率が多少低下しても問題はなく、セパレータの空隙率が１０％以上であれば好適である。

【0070】

また、本発明のセパレータのガーレー値で表される透気度は、１０～３００ｓｅｃであることが望ましい。ここで、ガーレー値とは、ＪＩＳ　Ｐ　８１１７に準拠した方法で測定される、０．８７９ｇ／ｍｍ^{2}の圧力下で１００ｍＬの空気が膜を透過する秒数の値をいう。ガーレー値が大きすぎると、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。

【0071】

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）および（ｂ）の方法を採用できる。（ａ）の製造方法は、セパレータの基体に、シャットダウン樹脂およびフィラー粒子を含む液状組成物（スラリーなど）を塗布または含浸させた後、所定の温度で乾燥する方法である。これにより前記（ＩＩ）の態様のセパレータを製造することができる。この場合の多孔質基体としては、具体的には、前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用いられる。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を例示できる。

【0072】

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

【0073】

上記液状組成物では、シャットダウン樹脂、フィラー粒子およびバインダを含む固形分量を、例えば１０～４０質量％とすることが好ましい。

【0074】

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、フィラー粒子の少なくとも一部が基体の空孔内に存在する構造とすることが好ましい。また、シャットダウン樹脂などフィラー粒子以外の構成物の少なくとも一部も、フィラー粒子とともに基体の空孔内に存在する構造とすることがより好ましい。

【0075】

なお、セパレータ中に板状粒子を含有させる場合に、配向性を高めてその機能を有効に作用させるためには、上記液状組成物を含浸させた基体において、この液状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。

【0076】

また、上記構成物のそれぞれの持つ効果をより有効に発揮させるために、構成物を偏在させて、セパレータの膜面と平行に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、基体の裏表両方向から別々の塗料、例えば、シャットダウン樹脂を主体とした液状組成物と、フィラー粒子を主体とした液状組成物とを別々に塗布し、乾燥する方法が採用できる。

【0077】

本発明のセパレータの（ｂ）の製造方法は、上記液状組成物に、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、この基板から剥離する方法である。（ｂ）の方法によって、前記（Ｉ）の態様のセパレータを製造することができる。（ｂ）の方法で使用する液状組成物は、繊維状物などを含めた固形分量が、例えば１０～４０質量％であることが好ましい。また、（ｂ）の方法によって、電池を構成する正極および負極より選ばれる少なくとも一方の表面にセパレータを形成し、セパレータと電極とを一体化した構造としてもよい。

【0078】

なお、本発明のセパレータは、上記に示した各構造に限定されるものではない。例えば、シャットダウン樹脂は、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、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ほか、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、同じく適用可能なものである。

【0079】

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。

【0080】

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）を具体的に例示することができる。

【0081】

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及びバインダとしてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）などの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集電体の表面に成形体（正極合剤層）が形成される。

【0082】

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。

【0083】

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。但し、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。

【0084】

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。

【0085】

上記負極活物質には、導電助剤としてカーボンブラックなどの炭素材料や、バインダとしてＰＶＤＦなどが適宜添加されて負極合剤が調製され、この負極合剤を用いて集電体の表面に成形体（負極合剤層）が形成される。また、負極活物質として上記各種合金やリチウム金属を用いる場合には、各種合金やリチウム金属の箔を単独で負極として用いることができ、さらにこれらを集電体上に積層して用いることもできる。

【0086】

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。

【0087】

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。

【0088】

非水電解液としては、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≦ｎ≦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。

【0089】

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。なお、より良好な特性の電池とするためには、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒など、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、これらの非水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、シクロヘキシルベンゼン、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。

【0090】

上記リチウム塩の非水電解液中の濃度としては、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。

【実施例】

【0091】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。但し、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、本実施例における樹脂Ｂの膨潤度B_RおよびB_Tは、それぞれ前記式（１）および式（２）に基づき求められた膨潤度である。

【0092】

＜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、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を溶剤として均一になるように混合して負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストを、銅箔からなる厚さ１０μｍの集電体の両面に、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。その後、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。さらに、この負極の銅箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

【0093】

＜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、アルミニウム箔からなる厚さ１５μｍの集電体の両面に、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。その後、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。さらに、この正極のアルミニウム箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

【0094】

なお、上記負極および上記正極は、後述する電池の作製に用いる。

【0095】

＜セパレータの作製と評価＞

（実施例１）

ポリエチレン粉末（樹脂Ａ）の水分散液〔三井化学社製“ケミパールＷ－７００”（商品名）〕：７５０ｇ、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）：２００ｇ、および、バインダとして、ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）〔積水化学社製“エスレックＫＸ－５”（商品名）〕：３７５ｇを容器に入れ、ディスパーで、２８００ｒｐｍの条件で１時間撹拌して分散させた。これに、フィラー粒子として、板状ベーマイト微粒子〔河合石灰社製“ＢＭＭ”（商品名）、平均粒径：１μｍ、アスペクト比：１０〕：３００ｇを加え、３時間撹拌して均一なスラリーとした。このスラリー中に、厚さ１５μｍのＰＰ製不織布（ニッポン高度紙社製）を通し、引き上げ塗布によりスラリーを塗布した後、乾燥して、厚さ２０μｍのセパレータを得た。

【0096】

（実施例２）

架橋ＰＭＭＡ微粒子（樹脂Ｂ）〔ガンツ化成社製“ガンツパール０１０４”（商品名）、平均粒径１μｍ、Ｔｇ＝約１２０℃、B_R＝０．５、B_T＝２．３〕：１ｋｇ、水：８００ｇ、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）：２００ｇ、および、バインダとして、ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）〔積水化学社製“エスレックＫＸ－５”（商品名）〕：３７５

ｇを容器に入れ、ディスパーで、２８００ｒｐｍの条件で１時間撹拌して分散させた。これに、フィラー粒子として、アルミナ（Al_2O_3）微粒子〔住友化学社製“スミコランダムＡＡ０４”（商品名）、耐熱温度：１８０℃以上、平均粒径：０．４μｍ、粒度分布：０．３～０．７μｍ〕：３ｋｇ、上記バインダ（ＰＶＢ）：７５０ｇを加え、３時間撹拌して均一なスラリーとした。このスラリー中に、厚さ２８μｍのＰＢＴ製不織布（タピルス社製）を通し、引き上げ塗布によりスラリーを塗布した後、乾燥して、厚さ３５μｍのセパレータを得た。

【0097】

（実施例３）

バインダとして、ＳＢＲラテックス〔ＪＳＲ社製“ＴＲＤ－２００１”（商品名）〕：３００ｇおよびＣＭＣ〔ダイセル化学社製“２２００”〕：３０ｇと、水：４ｋｇとを容器に入れ、均一に溶解するまで室温にて撹拌した。さらに、架橋ＰＭＭＡ微粒子（樹脂Ｂ）の水分散体〔ガンツ化成社製“スタフィロイド”（商品名）、平均粒径０．３μｍ、B_R＝１．２、B_T＝１．２〕：２．５ｋｇを加え、ディスパーで、２８００ｒｐｍの条件で１時間撹拌して分散させた。これに、フィラー粒子として、実施例１と同じ板状ベーマイト微粒子“ＢＭＭ”：３ｋｇを加え、ディスパーで、２８００ｒｐｍの条件で３時間撹拌して均一なスラリーとした。このスラリーを、アプリケーターを用いて、厚さ２３μｍのＰＰ製不織布（日本バイリーン社製）上に、ギャップを５０μｍにして摺り切り塗布し、乾燥して、厚さ３０μｍのセパレータを得た。

【0098】

（実施例４）

実施例３と同じスラリーに、さらに、樹脂Ａとして、実施例１と同じポリエチレン粉末の水分散液“ケミパールＷ－７００”：１ｋｇを加え、ディスパーで、２８００ｒｐｍの条件で１時間撹拌して分散させた。以下、実施例３と同様にして厚さ３０μｍのセパレータを得た。

【0099】

（実施例５）

実施例２のアルミナ微粒子に代え、板状アルミナ微粒子〔キンセイマテック社製“セラフ”（商品名）〕：３ｋｇを加えてスラリーを作製し、これを、アプリケーターを用いて、厚さ１５μｍのＰＥＴ製不織布（フロイデンベルグ社製）上に、ギャップを５０μｍにして摺り切り塗布した以外は実施例２と同様にして、厚さ２０μｍのセパレータを得た。

【0100】

（実施例６）

実施例２と同じ架橋ＰＭＭＡ微粒子（樹脂Ｂ）“ガンツパール０１０４”の水分散体：１ｋｇに、溶媒として水：２ｋｇ、バインダとして、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）のエマルジョン〔酢酸ビニル由来の構造単位が２０モル％、住化ケムテックス社製“住化フレックスＳ８５０ＨＱ”（商品名）〕：１００ｇを加え、ディスパーで、２８００ｒｐｍの条件で１時間撹拌して分散させた。これに、フィラー粒子として、アルミナ繊維〔電気化学工業社製“デンカアルセンＢ１００”（商品名）〕：１．５ｋｇを加え、均一になるまで室温にて撹拌した。このスラリーを、ダイコーターを用いて、塗布厚さ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、アルミナ繊維により形成された多孔質基体と架橋ＰＭＭＡ微粒子とを有する厚さ１５μｍのセパレータを得た。

【0101】

（実施例７）

バインダとして、実施例３と同じＳＢＲラテックス“ＴＲＤ－２００１”：１００ｇおよびＣＭＣ“２２００”：３０ｇと、水：６ｋｇとを容器に入れ、均一に溶解するまで室温にて撹拌した。さらに、ベーマイト（大明化学社製、平均粒径２μｍ）：１ｋｇを加え、ディスパーで、２８００ｒｐｍの条件で１時間撹拌して分散させた。これに、ＰＥエマルジョン〔三井化学社製“Ｗ－７００”（商品名）〕：１ｋｇ（固形分）を加え、ディス

パーで、２８００ｒｐｍの条件で３時間撹拌して均一なスラリーとした。以下、実施例１と同様にして、厚さ２０μｍのセパレータを得た。

【0102】

（参考例１）

バインダとして、ＥＶＡ〔酢酸ビニル由来の構造単位が３４モル％、日本ユニカー社製〕：１００ｇを、溶媒であるトルエン：６ｋｇとともに容器に入れ、均一に溶解するまで室温にて撹拌してバインダ溶液を得た。次いで、樹脂Ａとして、ポリエチレン粉末〔住友精化社製“フロービーズＬＥ１０８０”（商品名）〕：５００ｇを上記バインダ溶液に加え、ディスパーで、２８００ｒｐｍの条件で１時間撹拌して分散させた。これに、フィラー粒子として、実施例２と同じアルミナ微粒子“スミコランダムＡＡ０４”：２ｋｇを加え、ディスパーで、２８００ｒｐｍの条件で３時間撹拌して分散させ、セパレータ形成用の均一な液状組成物を得た。このスラリーを、アプリケーターを用いて、５０μｍのギャップを通して前述した負極の負極合剤層上に摺り切り塗布した後、乾燥させて、負極の両面に、負極と一体化された厚さ１５μｍのセパレータを形成した。

【0103】

この負極の断面の走査型電子顕微鏡写真を図１に、また、そのセパレータ部分を拡大した走査型電子顕微鏡写真を図２に示す。図１において、１はセパレータであり、２は負極である。また、図２において、３はフィラー粒子、４はバインダ、５は多孔質基体、６はシャットダウン樹脂である。図１および図２の写真より、フィラー粒子３およびバインダ４で構成された多孔質基体５と、シャットダウン樹脂６とからなるセパレータ１とが、負極２上に形成されている様子がわかる。参考例１では、シャットダウン樹脂として、融点が８０～１３０℃の範囲にある樹脂Ａ（ポリエチレン）を用い、フィラー粒子として、アルミナ微粒子を用いたが、樹脂Ｂを用いた場合、あるいは、ベーマイトを用いた場合でも同様に、セパレータを電極上に直接形成することが可能である。

【0104】

（参考例２）

ポリエチレン粉末の量を１ｋｇに変更した以外は参考例１と同様にして、負極の両面にセパレータを形成した。

【0105】

（実施例８）

実施例７と同様のスラリーを、参考例１と同様にして、前述の正極の正極合剤層上に塗布し、乾燥させることにより、正極の両面に、正極と一体化された厚さ１０μｍのセパレータを形成した。

【0106】

（比較例１）

市販の厚さ２０μｍのポリエチレン製微多孔膜を比較例１のセパレータとした。

【0107】

（比較例２）

フィラー粒子として、アルミナ微粒子〔住友化学社製“ＡＫＰ－３０”（商品名）、平均粒径：０．３μｍ〕：１ｋｇ、水：８００ｇ、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）：２００ｇ、および、バインダとして、実施例１と同じＰＶＢ“エスレックＫＸ－５”：３７５ｇを容器に入れ、ディスパーで、２８００ｒｐｍの条件で１時間撹拌して分散させて均一なスラリーとした。このスラリー中に、厚さ１５μｍのＰＰ製不織布（ニッポン高度紙社製）を通し、引き上げ塗布によりスラリーを塗布した後、乾燥して、厚さ２０μｍのセパレータを得た。

【0108】

（比較例３）

アルミナ微粒子に代えて、実施例１と同じポリエチレン粉末（樹脂Ａ）の水分散液“ケミパールＷ－７００”を用いた以外は比較例２と同様にして、厚さ２０μｍのセパレータを得た。

【0109】
（参考例３）
アルミナ微粒子に代えて、実施例１と同様の板状ベーマイト微粒子“ＢＭＭ”を用いた以外は比較例２と同様にして、厚さ２０μｍのセパレータを得た。
上記実施例１～８、参考例１～３および比較例１～３のセパレータの構成を表１に示す。

【0110】
【表1】

セパレータ	シャットダウン樹脂		フィラー粒子	多孔質基体
	樹脂Ａ	樹脂Ｂ		
実施例１	ポリエチレン	－	板状ベーマイト	ＰＰ不織布
実施例２	－	架橋ＰＭＭＡ	アルミナ	ＰＢＴ不織布
実施例３	－	架橋ＰＭＭＡ	板状ベーマイト	ＰＰ不織布
実施例４	ポリエチレン	架橋ＰＭＭＡ	板状ベーマイト	ＰＰ不織布
実施例５	－	架橋ＰＭＭＡ	板状アルミナ	ＰＥＴ不織布
実施例６	－	架橋ＰＭＭＡ	アルミナ繊維	アルミナ繊維
実施例７	ポリエチレン	－	ベーマイト	ＰＰ不織布
実施例８	ポリエチレン	－	ベーマイト	ベーマイト
参考例１	ポリエチレン	－	アルミナ	アルミナ粒子
参考例２	ポリエチレン	－	アルミナ	アルミナ粒子
参考例３	－	－	板状ベーマイト	ＰＰ不織布
比較例１	ポリエチレン	－	－	ＰＥ微多孔膜
比較例２	－	－	アルミナ	ＰＰ不織布
比較例３	ポリエチレン	－	－	ＰＰ不織布

【0111】
作製された各セパレータについて、以下の方法により、収縮率とシャットダウン温度を測定した。

【0112】
上記実施例１～７、参考例３および比較例１～３のセパレータを、それぞれ４ｃｍ×４ｃｍの大きさに切断し、クリップで固定した２枚のステンレス板で挟みこみ、１５０℃の恒温槽内に３０分放置した後に取り出して、各セパレータ片の長さを測定し、試験前の長さと比較してその減少率をセパレータの収縮率として求めた。

【0113】
また、電極と一体化された実施例８および参考例１～２のセパレータについては、電極とともに１５０℃の恒温槽内に６０分放置した後に取り出して、セパレータの長辺の長さを加熱前と比較して収縮率を求めた。各セパレータの収縮率を表２に示す。

【0114】

【表2】

セパレータ	収縮率（％）
実施例１	2
実施例２	1
実施例３	2
実施例４	1
実施例５	2
実施例６	2
実施例７	2
実施例８	0
参考例１	0
参考例２	0
参考例３	2
比較例１	３５
比較例２	1
比較例３	1

【0115】
また、実施例１～７および比較例１～３のセパレータの室温（２５℃）における透気度の測定を、ＪＩＳ　Ｐ　８１１７に準拠した方法で行い、ガーレー値、すなわち、０．８７９ｇ／ｍｍ²（８６２０Ｐａ）の圧力下で１００ｍＬの空気が膜を透過する秒数を求めた。さらに、実施例１、実施例７および比較例１～３のセパレータについて、以下の方法により、８０℃～１５０℃の範囲でガーレー値の変化を測定した。各セパレータを、８０℃の恒温槽中で１０分間保持した後、取り出して室温（２５℃）まで徐冷し、上記方法により８０℃まで昇温後のガーレー値を測定した。以後、５℃刻みで１５０℃まで温度を上昇させ、それぞれの温度でセパレータを１０分間保持した後、上記と同様にしてガーレー値を測定した。求めたガーレー値の温度による変化から、ガーレー値が1×10^{4}ｓｅｃ／１００ｍＬを超えたときの温度を、セパレータのシャットダウン温度とした。なお、シャットダウン樹脂を含まない比較例２のセパレータでは、シャットダウンが生じなかったため、シャットダウン温度は測定できなかった。

【0116】
一方、実施例２～６のセパレータは、以下の方法により、シャットダウン温度を求めた。４ｃｍ×４ｃｍの大きさに切断された各セパレータ片を、端子付きの２枚のステンレス板で挟みこみ、アルミラミネートフィルムの袋に挿入し、非水電解液を注入した後、端子の先を袋の外に出した状態で袋を封止して試験用の試料とした。ここで、非水電解液としては、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用いた。

【0117】
上記試料を恒温槽に入れ、ＨＩＯＫＩ社製の接点抵抗計“３５６０ＡＣミリオームハイテスタ”（商品名）により、上記端子に１ｋＨｚの交流を印加したときの抵抗値を測定しながら、室温（２５℃）から毎分１℃の割合で温度上昇させて加熱し、内部抵抗の温度による変化を求めた。そして、抵抗値が室温（２５℃）での値の１０倍以上となったときの温度を、そのセパレータのシャットダウン温度とした。

【0118】
上記実施例１～７および比較例１～３のセパレータのガーレー値およびシャットダウン温度を表３に示す。

【0119】

【表3】

セパレータ	ガーレー値（ｓｅｃ／１００ｍＬ）	シャットダウン温度（℃）
実施例１	１１０	１２５
実施例２	８０	１２０
実施例３	６０	１０５
実施例４	８０	１０５
実施例５	７０	１２０
実施例６	１００	１２０
実施例７	１００	１２５
比較例１	１５０	１４０
比較例２	９０	測定されず
比較例３	１１０	１２５

【0120】
なお、電極と一体化されたセパレータについては、後述するように、電池の組み立て後に、電池の内部抵抗の温度による変化を測定することにより、当該セパレータのシャットダウン温度を求めた。

【0121】
＜電池の作製と評価＞
実施例１～７、参考例３および比較例１～３のセパレータを、それぞれ、前述の正極および負極とともに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、前述と同じ構成の非水電解液を注入した後、封止を行って、実施例１Ａ～７Ａ、参考例３Ａおよび比較例１Ａ～３Ａのリチウム二次電池を作製した。

【0122】
また、正極あるいは負極と一体化された実施例８および参考例１～２のセパレータは、当該セパレータを介して正極あるいは負極とその対極とを重ね合わせ、上記と同様にしてリチウム二次電池を組み立て、実施例８Ａおよび参考例１Ａ～２Ａのリチウム二次電池とした。

【0123】
まず、電極と一体化されたセパレータのシャットダウン温度の測定例を以下に示す。上記実施例８Ａおよび参考例１Ａ～２Ａのリチウム二次電池を恒温槽に入れ、前記セパレータ単独での内部抵抗の測定と同様にして、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による変化を求めた。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、そのセパレータのシャットダウン温度とした。また、前記ガーレー値の変化によりシャットダウン温度を求める方法と比較するため、比較例１Ａの電池の内部抵抗の温度による変化も上記と同様にして求め、比較例１のセパレータのシャットダウン温度を求めたが、前記ガーレー値の変化によりシャットダウン温度を求める方法とほぼ同じ結果が得られた。さらに、比較例３Ａの電池についても、同様に内部抵抗の温度による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３のセパレータは、フィラー粒子を含まないため、セパレータの強度が弱く、電池作製時に内部短絡を生じたものと思われる。

【0124】
上記測定の結果を表４に示す。また、参考例２Ａおよび比較例１Ａの内部抵抗の温度による変化をそれぞれ図３および図４に示す。

【0125】

【表4】

電池	セパレータ	シャットダウン温度（℃）
実施例８Ａ	実施例８	１１５
参考例１Ａ	参考例１	１０６
参考例２Ａ	参考例２	１０３
比較例１Ａ	比較例１	１３６

【0126】
表３および表４に示すように、本発明の実施例１～８および参考例１～２のセパレータでは、シャットダウン温度が１０３～１２５℃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た。一方、比較例１のセパレータでは、シャットダウン温度は１３０℃を超えており、電池の熱暴走温度により近い温度であった。また、比較例２のセパレータは、シャットダウン樹脂を持たないため、シャットダウンが生じなかった。

【0127】
実施例１、実施例７～８および参考例１～２のセパレータは、樹脂Ａが溶融することにより空孔を塞いでシャットダウンを生じさせるもので、従来のリチウム二次電池で用いられている微多孔膜（比較例１）と同じ機構によるものである。また、実施例２～６のセパレータでは、樹脂Ｂの膨潤および電解液の液枯れによりシャットダウンを生じさせているが、従来の方法と同様のシャットダウン効果を生じさせることができた。なお、実施例４では、樹脂Ｂだけでなく樹脂Ａも有していることから、上記の両方の機構によりシャットダウンが生じるものと思われる。また、樹脂Ａを用いる前者の機構では、フリーの電解液がそのまま残存するが、樹脂Ｂを用いる後者の機構では、電解液が樹脂Ｂに吸収され充放電反応に関わる電解液が枯渇するため、高温安全性の点からは、樹脂Ｂを含有することが望ましいものと思われる。

【0128】
また、表２に示すように、本発明の実施例１～８および参考例１～３のセパレータは、シャットダウン温度を超えて加熱した後のセパレータの収縮がごくわずかであるのに対し、比較例１のセパレータは、シャットダウン温度を超えた後にセパレータが大きく収縮していた。このため、１５０℃以上の耐熱温度を有する多孔質基体を備えた電池（参考例２Ａ）では、図３に示すように、１５０℃に達するまで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るが、比較例１Ａの電池では、図４に示すように、セパレータの収縮により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。

【0129】
次に、実施例１Ａ～２Ａ、参考例１Ａ～２Ａおよび比較例１Ａの電池について、以下の条件で充放電を行い、負荷特性の測定を行った。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、実施例１Ａ～２Ａの電池では１５時間とし、参考例１Ａ～２Ａおよび比較例１Ａの電池では７．５時間とした。充電後の電池は、０．２Ｃおよび２Ｃの放電電流で、それぞれ電池電圧が３．０Ｖになるまで放電を行い、０．２Ｃおよび２Ｃの放電における放電容量をそれぞれ求め、０．２Ｃの放電容量に対する２Ｃの放電容量の割合を負荷特性として評価した。その結果を表５に示す。

【0130】

【表5】

電池	負荷特性〔容量比〕（％）
実施例１Ａ	７２
実施例２Ａ	８０
参考例１Ａ	９０
参考例２Ａ	８５
比較例１Ａ	６０

【0131】
上記実施例１Ａ～２Ａおよび参考例１Ａ～２Ａの電池は、負荷特性が従来のセパレータを用いた比較例１Ａの電池と同等以上であり、電池として問題なく機能していた。
【0132】
さらに、実施例２Ａ～８Ａ、参考例３Ａおよび比較例１Ａ～２Ａの電池について、上記条件にて充電（総充電時間：１５時間）を行い、その後０．２Ｃで３．０Ｖになるまで放電を行い、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。その結果を表６に示す。
【0133】
【表6】

電池	充電効率〔容量比〕（％）
実施例２Ａ	９９．５
実施例３Ａ	９９．９
実施例４Ａ	９９．６
実施例５Ａ	９９．３
実施例６Ａ	９９．５
実施例７Ａ	９９．４
実施例８Ａ	９９．５
参考例３Ａ	９９．３
比較例１Ａ	９９．５
比較例２Ａ	５６

【0134】
実施例２Ａ～８Ａおよび参考例３Ａの電池は、比較例１Ａと同じく充電効率がほぼ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ていた。特に、セパレータに、フィラー粒子としてベーマイトを含む電池では、実施例８Ａ（セパレータ厚み：１０μｍ）に示されるように、セパレータ厚みが薄くてもリチウムデンドライトの生成が抑止され、セパレータの薄膜化に好適な特性を有していた。
【0135】
一方、フィラー粒子としてアルミナ微粒子を用いた比較例２Ａ（セパレータ厚み：２０μｍ）の電池では、リチウムデンドライトの生成による内部短絡のため、充放電効率が低下したことから、フィラー粒子の種類によっては、粒子形状やシャットダウン樹脂粒子の有無により、リチウムデンドライトの生成のしやすさに差が生じるものと思われる。
【産業上の利用可能性】
【0136】
以上説明したように、１５０℃以上の耐熱温度を有する多孔質基体と、フィラー粒子と、融点が８０～１３０℃の範囲にある樹脂Ａ、および、加熱により電解液を吸収して膨潤しかつ温度上昇とともに膨潤度が増大する樹脂Ｂより選ばれる少なくとも１種の樹脂とを含む多孔質膜によりセパレータを構成することにより、従来のセパレータと同等以上の特性を有し、高温での安全性に優れた電気化学素子用セパレータおよびそれを用い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】

【0137】

【図1】参考例１の負極断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図2】図１のセパレータ部分を拡大した走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図3】参考例２Ａの電池の内部抵抗の温度変化を示す図である。

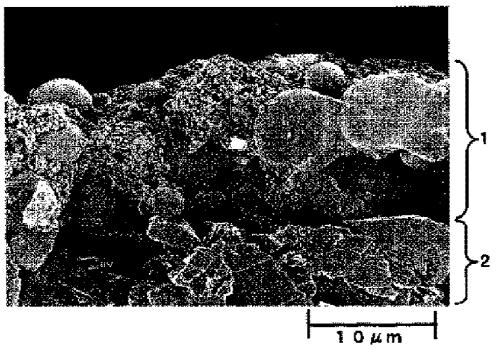
【図4】比較例１Ａの電池の内部抵抗の温度変化を示す図である。

【符号の説明】

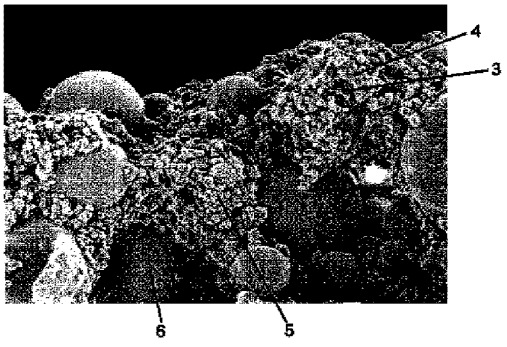
【0138】

１　セパレータ
２　負極
３　フィラー粒子
４　バインダ
５　多孔質基体
６　シャットダウン樹脂

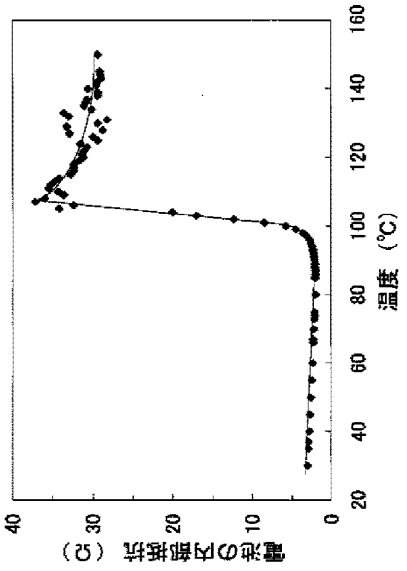
【図1】



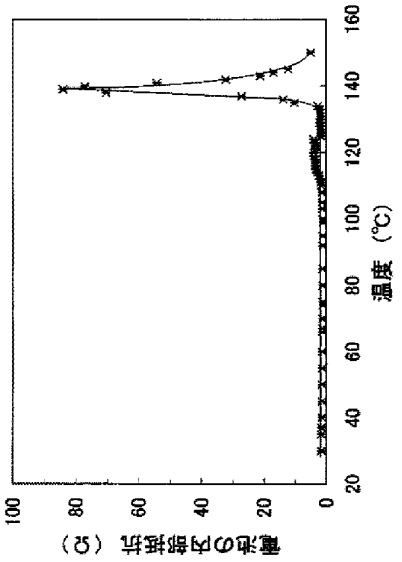
【図2】



【図3】



【図4】



(72)発明者　喜多　房次
大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
(72)発明者　青山　茂夫
大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内

Ｆターム(参考) 5H021 CC02 CC04 CC05 CC08 EE03 EE04 EE06 EE07 EE10 EE16
EE22 HH00 HH06
5H029 AJ12 AK03 AL01 AL02 AL06 AL07 AL11 AM03 AM04 AM07
DJ04 DJ13 DJ17 HJ00 HJ02 HJ14

(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2006-139978
(P2006-139978A)
(43)公開日　平成18年6月1日(2006.6.1)

(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 4/02	(2006.01)	H01M	2/16	Z	5H050
H01M 4/04	(2006.01)	H01M	4/02	B	
		H01M	4/04	A	

審査請求 未請求　請求項の数 24　ＯＬ　（全 19 頁）

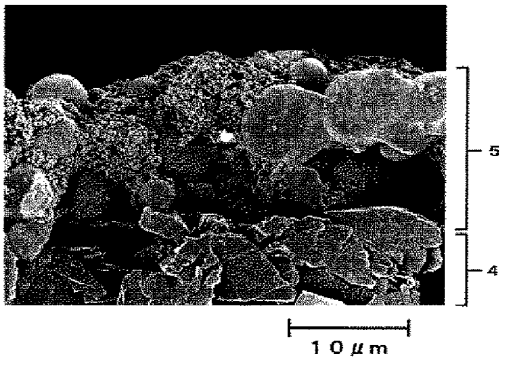
(21)出願番号　特願2004-327326 (P2004-327326)
(22)出願日　平成16年11月11日 (2004.11.11)

(71)出願人　000005810
日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号
(74)代理人　100078064
弁理士　三輪　鐵雄
(74)代理人　100115901
弁理士　三輪　英樹
(72)発明者　阿部　敏浩
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
(72)発明者　岸見　光浩
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電池およびその製造方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】　高温での安全性を確保し得る非水電池を提供すると共に、特にセパレータの薄型化による負荷特性の向上も実現した非水電池と、これらの非水電池の製造方法を提供する。
【解決手段】　正極と、リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料を負極活物質とする負極と、前記正極と負極との間に多孔性の隔離材５を有する非水電池であって、当該電池を３０℃から１５０℃まで１℃／分の速度で昇温させたときに、３０℃、８０℃および１３０℃での電池の内部抵抗を、それぞれR_{30}、R_{80}およびR_{130}としたときに、$R_{80}/R_{30} \leqq 1$かつ、$R_{130}/R_{30} \geqq 5$となることを特徴とする非水電池である。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項1】
正極と、リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料を負極活物質とする負極と、前記正極と負極との間に多孔性の隔離材を有する非水電池であって、
当該電池を３０℃から１５０℃まで１℃／分の速度で昇温させたときに、３０℃、８０℃および１３０℃での電池の内部抵抗を、それぞれR_{30}、R_{80}およびR_{130}としたときに、$R_{80}/R_{30} \leqq 1$かつ、$R_{130}/R_{30} \geqq 5$となることを特徴とする非水電池。
【請求項2】
正極と、リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料を負極活物質とする負極と、前記正極と負極との間に多孔性の隔離材を有する非水電池であって、
当該電池を３０℃から１５０℃まで１℃／分の速度で昇温させたときに、内部抵抗が上昇しはじめる温度が８０℃～１３０℃の範囲にあり、内部抵抗が増加する温度領域において、内部抵抗の温度に対する傾きが１以上であることを特徴とする非水電池。
【請求項3】
正極と、リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料を負極活物質とする負極と、前記正極および負極の少なくとも一方の電極の表面に形成された多孔性の隔離材とを有する非水電池であって、
前記隔離材は、融点が８０～１５０℃の有機微粒子（Ａ）と、１６０℃以上の耐熱温度を有する耐熱微粒子（Ｂ）を含む少なくとも２種類の微粒子が結着されて構成されたことを特徴とする非水電池。
【請求項4】
上記有機微粒子（Ａ）の融点が１２５℃以下である請求項３に記載の非水電池。
【請求項5】
上記隔離材中の上記耐熱微粒子（Ｂ）の割合が４質量%以上である請求項３または４に記載の非水電池。
【請求項6】
上記隔離材中の上記耐熱微粒子（Ｂ）の割合が７４質量%以下である請求項３～５のいずれかに記載の非水電池。
【請求項7】
上記有機微粒子（Ａ）は、ポリオレフィン系樹脂である請求項３～６のいずれかに記載の非水電池。
【請求項8】
上記有機微粒子（Ａ）は、ポリエチレン、またはエチレン－酢酸ビニル共重合体であって酢酸ビニル由来の構造単位が１５モル%未満のもの、もしくはこれらの誘導体である請求項７に記載の非水電池。
【請求項9】
上記耐熱微粒子（Ｂ）は、非電気伝導性の無機微粒子、１６０℃以上の融点を有する有機微粒子、または架橋高分子微粒子である請求項３～８のいずれかに記載の非水電池。
【請求項10】
上記耐熱微粒子（Ｂ）は、酸化鉄、SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、$BaTiO_2$、窒化アルミニウム、窒化珪素、シリコン、ダイヤモンド、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、モンモリロナイト、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、架橋ポリスチレン、架橋ポリジビニルベンゼン、ベンゾグアナミン－ホルムアルデヒド縮合物から選ばれる少なくとも１種の粒子である請求項９に記載の非水電池
【請求項11】

上記耐熱微粒子（Ｂ）は、ＪＩＳ－Ｋ７１９１法で測定した場合の熱変形温度が１６０℃以上であるか、または熱変形温度が存在しないものである請求項３～１０のいずれかに記載の非水電池。

【請求項12】

上記有機微粒子（Ａ）と耐熱微粒子（Ｂ）とがバインダー樹脂により結着されており、前記バインダー樹脂はエチレン－酢酸ビニル共重合体であって、酢酸ビニル由来の構造単位が１５モル%以上のもの、またはエチレン－アクリレート共重合体である請求項３～１１のいずれかに記載の非水電池。

【請求項13】

上記正極と負極の間に、上記隔離材に加えて、イオン透過性の絶縁性微多孔膜が介在している請求項３～１２のいずれかに記載の非水電池。

【請求項14】

正極と、リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料を負極活物質とする負極と、前記正極および負極の少なくとも一方の電極の表面に形成された多孔性の隔離材とを有する非水電池であって、

前記隔離材は、１６０℃以上の耐熱温度を有する耐熱微粒子（Ｂ）の表面に融点が８０～１５０℃の樹脂の被覆層が形成されてなるコアシェル構造の微粒子を含む少なくとも１種類の微粒子が結着されて構成されたことを特徴とする非水電池。

【請求項15】

上記被覆層を構成する樹脂の融点が１２５℃以下であることを特徴とする請求項１４に記載の非水電池。

【請求項16】

上記コアシェル構造の微粒子が、バインダー樹脂により結着されており、上記隔離材中に、前記コアシェル構造の微粒子（Ｂ）を４～９０質量%含むことを特徴とする請求項１４または１５に記載の非水電池。

【請求項17】

上記被覆層の樹脂が、ポリオレフィン系樹脂である請求項１４～１６のいずれかに記載の非水電池。

【請求項18】

上記被覆層の樹脂が、ポリエチレン、またはエチレン－酢酸ビニル共重合体であって酢酸ビニル由来の構造単位が１５モル%未満のもの、もしくはこれらの誘導体である請求項１７に記載の非水電池。

【請求項19】

上記電池を１５０℃で６０分間保持したときの隔離材の収縮率が５%以下である請求項１～１８のいずれかに記載の非水電池。

【請求項20】

上記隔離材の厚みが、３～３０μｍである請求項１～１９のいずれかに記載の非水電池。

【請求項21】

正極と、リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料を負極活物質とする負極の少なくとも一方の電極の表面に、融点が８０～１５０℃の有機微粒子（Ａ）と、１６０℃以上の耐熱温度を有する耐熱微粒子（Ｂ）とを含む液状組成物を塗布し、乾燥させることにより多孔性の隔離材を形成することを特徴とする非水電池の製造方法。

【請求項22】

上記液状組成物がバインダー樹脂を含むことを特徴とする請求項２１に記載の非水電池の製造方法。

【請求項23】

上記耐熱微粒子（Ｂ）は、その表面に、融点が８０～１５０℃の樹脂の被覆層を有するコアシェル構造の微粒子であることを特徴とする請求項２１または２２に記載の非水電池

の製造方法。
【請求項24】
上記正極または負極の少なくとも一方の電極の表面に、上記液状組成物を塗布した後、乾燥前または乾燥中に両電極を積層させ、さらに乾燥させることにより、正極、隔離材および負極を一体化させることを特徴とする請求項２１～２３のいずれかに記載の非水電池の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【0001】
本発明は、非水電池に関し、さらに詳しくは、特に携帯用電子機器、電気自動車、ロードレベリングなどの電源として使用するのに適した非水電池に関するものである。
【背景技術】
【0002】
非水電池の一種であるリチウムイオン電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノート型パーソナルコンピューターなどの携帯機器の電源として広く用いられている。携帯機器の高性能化に伴ってリチウムイオン電池の高容量化が更に進む傾向にあり、安全性の確保が重要となっている。
【0003】
現行のリチウムイオン電池では、正極と負極の間に介在させるセパレータ（隔離材）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、電池の熱暴走温度以下で隔離材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が適用されることがある。
【0004】
ところで、ポリオレフィン系多孔性フィルムのセパレータは単独で存在する膜であるため、電池製造の際に取り扱いが可能な程度に、強度が要求される。特に電極を巻回体とする場合には、その製造時（巻回時）に、セパレータにテンションがかかるため、引張強度が十分に高い必要がある。
【0005】
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が、かかる延伸によってフィルムにはひずみが生じており、これが高温に曝されると、残留応力によって収縮が起こるという問題がある。収縮温度は、融点、すなわちシャットダウン温度と非常に近いところに存在する。このため、ポリオレフィン系の多孔性フィルムセパレータを使用するときには、充電異常時などに電池の温度がシャットダウン温度に達すると、電流を直ちに減少させて電池の温度上昇を防止しなければならない。空孔が十分に閉塞せず電流を直ちに減少できなかった場合には、電池の温度は容易にセパレータの収縮温度にまで上昇するため、内部短絡による発火の危険性があるからである。
【0006】
また、上記のような単層構成の単独膜ではなく複合膜をセパレータに用いて、電池が高温となった場合のセパレータの収縮による内部短絡の問題の解決を図ることもなされているが、こうした複合膜では薄膜化が困難なため、負荷特性改善への阻害要因となる他、製造工程が複雑になり製造コストの増大を引き起こすといった問題がある。
【0007】
こうした事情を受けて、上記の如く単独で存在し得る膜をセパレータとして用いるのではなく、正極と負極を隔離するための隔離材を電極表面に直接形成することで、セパレータに要求される引張強度（電池製造時の取り扱い性を確保するための引張強度）やセパレータの熱収縮に関する上記の問題の解決を図る試みがなされている（特許文献１～３）。特許文献１～３に開示の電池では、種々の有機微粒子や無機微粒子とバインダー樹脂を用いて形成された隔離材を有している。

【0008】
【特許文献1】特開平１－１６７９４８号公報
【特許文献2】国際公開第９８／３８６８８号パンフレット
【特許文献3】特開２０００－１４９９０６号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【0009】
ところが、上記特許文献１～３に開示の電池では、例えば電池内温度が高温になった場合に内部短絡が生じやすかったり、上記のシャットダウン効果が得られないなど、信頼性の面で満足できるものではない。
【0010】
本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高温での安全性を確保し得る非水電池を提供すると共に、特にセパレータの薄型化による負荷特性の向上も実現した非水電池と、これらの非水電池の製造方法を提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【0011】
高温での安全性を確保し得た本発明の非水電池は、正極と、リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料を負極活物質とする負極と、前記正極と負極との間に多孔性の隔離材を有するものであって、当該電池を３０℃から１５０℃まで１℃／分の速度で昇温させたときに、３０℃、８０℃および１３０℃での電池の内部抵抗を、それぞれR_{30}、R_{80}およびR_{130}としたときに、$R_{80}/R_{30} \leqq 1$、かつ、$R_{130}/R_{30} \geqq 5$となることを特徴とする非水電池である。
【0012】
また、高温での安全性を確保し得た本発明の非水電池の別の態様は、正極と、リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料を負極活物質とする負極と、前記正極と負極との間に多孔性の隔離材を有するものであって、当該電池を３０℃から１５０℃まで１℃／分の速度で昇温させたときに、内部抵抗が上昇しはじめる温度が８０～１３０℃の範囲にあり、内部抵抗が増加する温度領域において、内部抵抗の温度に対する傾きが１（Ω／℃）以上であることを特徴とする非水電池である。
【0013】
高温での安全性を確保することに加えて、負荷特性の向上も実現し得た本発明の非水電池は、正極と、リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料を負極活物質とする負極と、前記正極および負極の少なくとも一方の電極の表面に形成された多孔性の隔離材とを有するものであって、前記隔離材が、融点が８０℃～１５０℃の有機微粒子（Ａ）と、１６０℃以上の耐熱温度を有する耐熱微粒子（Ｂ）とを含む少なくとも２種類の微粒子が結着されて構成されたことを特徴とする非水電池である。
【0014】
また、高温での安全性を確保することに加えて、負荷特性の向上も実現し得た本発明の非水電池の別の態様は、正極と、リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料を負極活物質とする負極と、前記正極および負極の少なくとも一方の電極の表面に形成された多孔性の隔離材とを有するものであって、前記隔離材が、１６０℃以上の耐熱温度を有する耐熱微粒子（Ｂ）の表面に融点が８０℃～１５０℃の樹脂の被覆層が形成されてなるコアシェル構造の微粒子を含む少なくとも１種類の微粒子が結着されて構成されたことを特徴とする非水電池である。
【0015】
更に本発明には、上記本発明の非水電池を製造するに当たり、正極および負極の少なくとも一方の電極の表面に、融点が８０～150℃の有機微粒子（Ａ）と、１６０℃以上の耐熱温度を有する耐熱微粒子（Ｂ）を含む液状組成物を塗布、乾燥することにより、正極と負極の間に、多孔性の隔離材を形成することを特徴とする製造方法も包含される。
【発明の効果】

【0016】
本発明では、正極と負極の間に介在させるための隔離材を、特定の温度範囲において内部抵抗が明確に変化してシャットダウンを生じる構成とすることにより、高温での電池の安全性を確保することができる。
【0017】
特に、融点が８０～１５０℃の有機微粒子（Ａ）と、１６０℃以上の耐熱温度を有する耐熱微粒子（Ｂ）の少なくとも２種類の微粒子で構成するか、または、耐熱微粒子（Ｂ）の表面に融点が８０～１５０℃の樹脂の被覆層が形成されてなるコアシェル構造の微粒子を含む少なくとも１種類の微粒子で構成することにより、従来の単独膜のセパレータのような強度（引張強度など）が要求されないため、その厚みを薄くして電池の負荷筑性を向上させることが可能となる。
【0018】
電池内温度が上昇した場合、上記有機微粒子（Ａ）またはコアシェル構造の微粒子の表面被覆層が溶融して空孔を閉塞するため、シャットダウン機能が発現する一方、耐熱微粒子（Ｂ）の存在により上記隔離材は収縮しにくいため、電池の内部短絡を防止することができる。
【0019】
また、正極および負極の少なくとも一方の電極の表面に直接隔離材を形成することにより、一層の薄型化を実現することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【0020】
本発明の非水電池に係る隔離材は、融点が８０～１５０℃の有機微粒子（Ａ）と、１６０℃以上の耐熱温度を有する耐熱微粒子（Ｂ）の少なくとも２種類の微粒子で構成されている。図１に本発明に係る隔離材の図面代用写真（走査型電池顕微鏡写真）を、図２に図１の隔離材の一部を拡大した写真を示す。図１および図２中、１が有機微粒子（Ａ）、２が耐熱微粒子（Ｂ）、３がバインダー樹脂（Ｃ）、４が電極、５が隔離材である。図１および図２から分かるように、隔離材においては、有機微粒子（Ａ）１および耐熱微粒子（Ｂ）２が、微粒子の形態で存在している。詳しくは後述するが、図１および図２に示す隔離材は、有機微粒子（Ａ）と耐熱微粒子（Ｂ）を含む液状組成物（溶液または分散液）を用いて形成するのが望ましい。
【0021】
有機微粒子（Ａ）は、融点が８０℃～１５０℃の有機樹脂の微粒子である。この有機微粒子（Ａ）は、電池内温度が上昇した際に溶融して、隔離材の空孔を閉塞し、電池の内部抵抗を増大させるといったシャットダウン効果を確保するための成分である。
【0022】
詳しくは後述するが、隔離材は、有機微粒子（Ａ）と耐熱微粒子（Ｂ）を含む液状組成物（溶液または分散液）を用いて形成する。よって、有機微粒子（Ａ）としては、融点が上記範囲内にあり、且つ電気化学的に安定で、更に電解液や上記液状組成物に用いる溶媒（分散媒）に対して安定であれば特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン系の微粒子が好適である。より具体的には、ポリエチレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル由来の構造単位が１５モル％未満）、あるいはこれらの誘導体などの微粒子が好ましく、これらを１種単独で用いる他、２種以上を混合して使用してもよい。また、シャットダウン温度を、電池の実使用温度よりある程度高く設定するためには、有機微粒子（Ａ）の融点は９０℃以上であることがより好ましく、また、より安全な温度領域、例えば１３０℃以下の温度でシャットダウンを生じさせるためには、有機微粒子（Ａ）の融点は１２５℃以下であることがより好ましい。このような材料として、上記材料が好適に用いられる。なお、ここでいう有機微粒子（Ａ）の融点は、ＪＩＳ－Ｋ７１２１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を意味している。
【0023】
有機微粒子（Ａ）の大きさとしては、粒径が隔離材の厚みよりも小さいのが望ましいが

、例えば隔離材の厚みの３／４～１／１００の平均粒径を有していることが好ましく、より具体的には、数平均粒子径で０．１～２０μｍであることが望ましい。有機微粒子（Ａ）が小さすぎると、微粒子同士の隙間が小さくなるために、イオン伝導度が低下して電池特性低下の原因となることがある。他方、有機微粒子（Ａ）が大きすぎると、隔離材を薄くすることが困難となり、やはり電池特性低下（容量低下）の原因となることがある。

【0024】

また、有機微粒子（Ａ）は、その粒径が、できる限り揃っていることが好ましい。粒径が不揃いであると、大粒径の粒子同士の間に小粒径の粒子が入り込んでしまって空孔率が低下しやすいからである。具体的には、粒径が０．１～２０μｍの範囲にあり、平均粒径が０．３～１５μｍであることが好ましい。なお、本明細書で記載する有機微粒子（Ａ）、並びに後記の耐熱微粒子（Ｂ）およびコアシェル構造の微粒子に係る数平均粒子径および粒度分布は、レーザー散乱粒度分布径（ＨＯＲＩＢＡ社製「ＬＡ－９２０」）を用い、微粒子をトルエンに分散させて測定した値である。

【0025】

耐熱微粒子（Ｂ）は、耐熱温度が１６０℃以上の微粒子であり、例えば、ＪＩＳ－Ｋ７１９１法で測定した場合の熱変形温度が１６０℃以上もしくは熱変形温度が存在しない微粒子であり、主に、高温下での隔離材の形状を維持し、電池内温度が上昇した場合の内部短絡を防止する役割を担う成分である。耐熱微粒子（Ｂ）としては、１６０℃より低い温度で流動せず、非電気伝導性で、且つ電気化学的に安定で、更に電解液や上記液状組成物に用いる溶媒（分散媒）に対して安定であれば特に限定されない。例えば、非電気伝導性の無機微粒子（無機粉末）や、１６０℃以上の融点を有する有機微粒子（有機粉末）、架橋高分子微粒子などが挙げられる。なお、ここでいう「１６０℃以上の融点を有する有機微粒子」とは、ＪＩＳ－Ｋ７１２１の規定に準じて、ＤＳＣを用いて測定される融解温度が１６０℃以上となる有機微粒子を意味している。

【0026】

非電気伝導性（電気絶縁性）の無機微粒子としては、例えば、酸化鉄、SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、$BaTiO_2$などの酸化物微粒子；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物微粒子；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；モンモリロナイトなどの粘土微粒子；などが挙げられる。また、金属微粒子；SnO_2、スズ－インジウム酸化物（ＩＴＯ）などの酸化物微粒子；カーボンブラック、グラファイトなどの炭素質微粒子；などの導電性微粒子の表面を、電気絶縁性を有する材料（例えば、上記の非電気伝導性の無機微粒子を構成する材料や、後記の、１６０℃以上の融点を有する有機微粒子や架橋高分子微粒子を構成する材料など）で表面処理することで、電気絶縁性を持たせた微粒子であってもよい。

【0027】

また、１６０℃以上の融点を有する有機微粒子としては、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステルなどの微粒子が挙げられ、架橋高分子微粒子としては、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微粒子が例示できる。また、これらの有機微粒子、架橋高分子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（上記架橋高分子以外の材料について）であってもよい。

【0028】

耐熱微粒子（Ｂ）としては、上記各例示の微粒子を１種単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもかまわない。

【0029】

耐熱微粒子（Ｂ）の大きさは、有機微粒子（Ａ）の大きさと同様に、粒径が隔離材の厚みよりも小さいのが望ましいが、例えば、数平均粒子径で０．００１μｍ以上、より好ま

しくは０．１μｍ以上であって、１５μｍ以下、より好ましくは１μｍ以下であることが望ましい。耐熱微粒子（Ｂ）が小さすぎると、微粒子同士の隙間が小さくなるために、イオン伝導度が低下して電池特性低下の原因となることがある。他方、耐熱微粒子（Ｂ）が大きすぎると、隔離材を薄くすることが困難となり、やはり電池特性低下（容量低下）の原因となることがある。

【0030】

また、耐熱微粒子（Ｂ）の粒径も、有機微粒子（Ａ）と同じ理由から、できる限り揃っていることが好ましい。具体的には、粒径が０．１～２０μｍの範囲にあり、平均粒径が０．３～１５μｍであることがより好ましい。

【0031】

隔離材を構成する有機微粒子（Ａ）、耐熱微粒子（Ｂ）の組成としては、隔離材の材料全量中、耐熱微粒子（Ｂ）を４質量％以上、より好ましくは１０質量％以上であって、７４質量％以下、より好ましくは５０質量％以下とすることが望ましい。

【0032】

耐熱微粒子（Ｂ）を４質量％以上含むことにより、電池内が高温となった際の内部短絡の発生を防ぐ効果が高まり、一方、耐熱微粒子（Ｂ）の割合を７４質量％以下とすることにより、シャットダウン機能がより短時間で発現しやすくなるからである。

【0033】

なお、本発明の隔離材では、有機微粒子（Ａ）と耐熱微粒子（Ｂ）は、融着することにより互いに結着していてもよく、また、有機微粒子（Ａ）または耐熱微粒子（Ｂ）が接着剤を兼ねることにより結着がなされていてもよいが、有機微粒子（Ａ）と耐熱微粒子（Ｂ）の結着を強固に行う目的で、第３成分のバインダー樹脂（Ｃ）を使用してもよい。バインダ樹脂（Ｃ）としては、上記の微粒子を良好に接着でき、電気化学的に安定で、且つ電解液や上記液状組成物に用いる溶媒（分散媒）に対して安定であれば特に限定されないが、例えば、有機微粒子（Ａ）としてポリオレフィン系の微粒子が好適であることから、接着性向上の観点からは、分子内に、ポリエチレン構造（メチレン鎖）を有する樹脂が好適である。具体的には、エチレン－酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル由来の構造単位が１５モル％以上で、より好ましくは３０モル％以下）、エチレン－アクリレート共重合体（エチレン－メチルアクリレート共重合体、エチレン－エチルアクリレート共重合体など）などが挙げられる。また、フッ素系ゴムも用いることができる。バインダー樹脂（Ｃ）には、これらの樹脂を１種単独で、または２種以上を混合して用いることができる。

【0034】

また、バインダー樹脂（Ｃ）の量は、隔離材を構成する全材料中、２質量％以上、より好ましくは５質量％以上であって、３０質量％以下、より好ましくは２０質量％以下とすることが望ましい。バインダー樹脂（Ｃ）を２質量％以上含むことにより、隔離材を構成する微粒子の結着効果が高まり、一方、３０質量％以下とすることにより、隔離材の空孔をふさいで電池特性が損なわれるという問題が生じるのを防ぐことができる。

【0035】

本発明の非水電池に係る隔離材の別の形態として、前記有機微粒子（Ａ）および耐熱微粒子（Ｂ）に代えて、または、前記有機微粒子（Ａ）または耐熱微粒子（Ｂ）とともに、１６０℃以上の耐熱温度を有する耐熱微粒子（Ｂ）の表面に融点が８０～１５０℃の樹脂の被覆層が形成されてなるコアシェル構造の微粒子を用いることもできる。

【0036】

上記被覆層を構成する材料としては、上記有機微粒子（Ａ）と同じものを用いることができ、融点は９０℃以上であることが好ましく、また、１２５℃以下であることが好ましい。

【0037】

上記コアシェル構造の微粒子は、耐熱微粒子（Ｂ）と、融点が８０～１３０℃である樹脂を、当該樹脂を溶解できる溶媒中にて、樹脂の融点以上で混合し、冷却後、噴霧乾燥により前記溶媒を除去することにより得ることができる。

【0038】
上記樹脂を溶解できる溶媒としては、ｎ－ヘキサン、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの炭化水素系のアルカン系あるいはアルキン系溶媒；シクロヘキサノンなどのケトン系；トルエン；キシレン；などが挙げられる。
【0039】
上記コアシェル構造の微粒子の大きさとしては、粒径が隔離材の厚みよりも小さいことが望ましいが、例えば隔離材の厚みの３／４～１／１００の平均粒径を有していることが好ましく、より具体的には、数平均粒子径で０．１～２０μｍであることが望ましい。コアシェル構造の微粒子が小さすぎると、微粒子同士の隙間が小さくなるために、イオン伝導度が低下して電池特性低下の原因となることがある。他方、コアシェル構造の微粒子が大きすぎると、隔離材を薄くすることが困難となり、やはり電池特性低下（容量低下）の原因となることがある。
【0040】
また、コアシェル構造の微粒子は、その粒径が、できる限り揃っていることが好ましい。粒径が不揃いであると、大粒径の粒子同士の間に小粒径の粒子が入り込んでしまって空孔率が低下しやすいからである。具体的には、粒径が０．１～２０μｍの範囲にあり、平均粒径が０．３～１５μｍであることがより好ましい。
【0041】
上記コアシェル構造の微粒子を用いる場合、上記コアシェル構造の微粒子のみで本発明における隔離材を構成することもできるが、前記有機微粒子（Ａ）または耐熱微粒子（Ｂ）とともに用いてもよい。隔離材の全量中における上記コアシェル構造の微粒子の割合は、４質量％以上が好ましく、２６質量％以上がより好ましく、９０質量％以下とすることが望ましい。また、コアシェル構造の微粒子の結着を強固に行う目的で、前述と同様に第３成分のバインダー樹脂（Ｃ）を使用してもよい。
【0042】
本発明の非水電池においては、その隔離材の一成分として用いられている有機微粒子（Ａ）、あるいはコアシェル構造の微粒子の被覆層を構成する樹脂が、それぞれの融点において融解し、隔離材の空孔を閉塞することによって当該電池の内部抵抗が上昇するいわゆるシャットダウン効果を有する。
【0043】
さらに、隔離材が電極上に直接形成されているため、異常時に電極で発生した熱が直接隔離材に伝導するため、上記融解が素早く起こり、シャットダウン機能が短時間で発現する。
【0044】
本発明において、上記シャットダウン機能は、電池の温度変化に対応する内部抵抗の変化で評価することができる、例えば、２０℃から１５０℃まで１℃／分の速度で昇温させたときに、３０℃、８０℃および１３０℃での電池の内部抵抗を、それぞれR_{30}、R_{80}およびR_{130}としたとき、$R_{80}/R_{30} \leqq 1$かつ、$R_{130}/R_{30} \geqq 5$となる電池が、電池の実使用温度でシャットダウンによる内部抵抗の上昇がなく、かつ、より安全な１３０℃以下の温度領域でシャットダウンによる内部抵抗の上昇が生じることから、電池の安全性が充分に確保されるため、本発明においてより好ましいものとされる。また、R_{130}/R_{30}の値は大きいほどよく、１０以上であることが望ましく、３０以上であることがより望ましい。
【0045】
また、上記条件で電池の内部抵抗の変化を測定したときに、内部抵抗が上昇しはじめる温度と、内部抵抗が急激に増加する領域での内部抵抗の温度に対する傾きから、シャットダウン機能を評価することもできる。すなわち、後述する実施例５の電池の内部抵抗変化を表す図３に示されるように、室温付近から内部抵抗が温度と共に漸減する「漸減領域」と、内部抵抗が上昇に転じた後、急に増加する「立ち上がり領域」の内部抵抗変化をそれぞれ直線で近似し、その交点を「内部抵抗が上昇しはじめる温度」としたときに、その温

度が８０℃～１３０℃の範囲であり、上記立ち上がり領域での近似直線の温度に対する傾き（単位：Ω／℃）が1以上であることが望ましい。

【0046】

上記内部抵抗が上昇しはじめる温度は、電池の実用温度範囲を広くするために、９０℃以上であることがより望ましく、一方、シャットダウン温度をより安全な温度とするために、１２０℃以下であることがより望ましく、１１５℃以下であることがさらに望ましい。

【0047】

更に、上記立ち上がり領域での近似直線の温度に対する傾きは、急であるほどシャットダウン効果が明確となるため、２以上であることがより望ましく、３以上であることがさらに望ましい。

【0048】

また、有機微粒子（Ａ）の融点、あるいはコアシェル構造の微粒子表面を被覆する樹脂の融点が１１０℃以下の場合、より安全な１１５℃以下の温度でシャットダウン機能が働くため電池の安全性が大幅に向上する。

【0049】

さらに、昇温後に、上記電池を１５０℃で６０分間保持したときの隔離材の収縮率は、５％以下に抑えられることが望ましい。これにより、シャットダウン機能が働いた後での電池の短絡が起こりにくくなるため、高温での電池の安全性が大幅に向上する。また、隔離材が収縮しないことにより、シャットダウン後の高温保持状態でも、電池の内部抵抗は高く保たれるので、誤って電池が外部短絡したような場合でも、充電状態の電池が徐々に放電し、より安全な状態へと移行させることができる。もちろん、意図的に放電させても安全に放電状態へと変化させることが可能である。ここで、１５０℃まで昇温したときの電池の内部抵抗をR_{150}とすると、R_{150}/R_{30}が4以上となることが望ましく、８以上となることがより望ましく、２５以上となることが最も望ましい。なお、上記収縮率は、セパレータの長さの変化であり、形状が帯状である場合は、長辺の長さの変化から求めればよく、円形である場合は、直径の変化から求めればよい。なお、このような収縮率も、隔離材が上記および後記の構成を有することで確保できる。

【0050】

本発明においては、上記隔離材に加えて、イオン透過性かつ電子絶縁性の微多孔膜など従来公知のセパレータを併用してもよい。このようなセパレータとして、ポリプロピレン、ポリアラミド、ポリエステル、ポリイミドから選ばれる材料を主成分とする微多孔膜が好ましく用いられる。

【0051】

また、上記隔離材には、１５０℃で実質的に変形せず、非水電解液中で実質的に化学変化しない電気絶縁性の繊維状物質を含ませることもできる。このような繊維状物質として、例えば、セルロース、セルロース変成体、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ガラス、アルミナ、シリカなどを例示することができ、これらより選ばれる少なくとも１種を用いることが好ましい。ここでいう「繊維状である」とは、粒子のアスペクト比が４以上ある物質であるということを指す。繊維状物質の径は、セパレータの厚み以下であることが望ましいが、０．０１～５μｍであることがより好ましい。０．０１μｍ以上とすることにより、隔離材の空隙の大きさが適切となり、イオン透過性が良好となるからであり、また、５μｍ以下とすることにより、繊維同士が絡み合い、隔離材の強度を向上させる効果が大きくなるからである。

【0052】

また、隔離材の厚みは、電極の表面粗さに鑑みて決定することが望ましく、好ましくは電極の表面粗さ（凹部と凸部の差）の２倍以上の厚みとすることが推奨される。具体的には、例えば、全厚み（隔離材が正極と負極の両表面に形成されている場合には、その合計厚み）が、３μｍ以上、より好ましくは５μｍ以上であって、５０μｍ以下、より好まし

くは３０μｍ以下、さらに好ましくは２０μｍ以下とすることが望ましい。隔離材が薄すぎると、電極の凸部を十分に覆うことが困難となり、短絡の原因となることがある。他方、隔離材が厚すぎると、電池の高エネルギー密度化が困難となることがある。なお、隔離材の厚みは、隔離材を形成した電極ごと、隔離材の厚み方向に切片を切り出し、Ａｕなどを蒸着して得られた試料について、走査型電子顕微鏡で、倍率５０００～１００００倍で、観察して測定される厚みである。

【0053】

次に、本発明の非水電池を構成する他の要素について説明する。なお、本発明の非水電池には、一次電池と二次電池が含まれるが、以下には、特に主要な用途である二次電池の構成を例示する。正極としては、従来公知の非水電池に用いられている正極であれば特に制限はない。例えば、活物質として、$Li_{1+x}MO_2$で（－０．１＜ｘ＜０．１、Ｍ：Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ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；$LiMn_2O_4$などのリチウムマンガン酸化物；$LiMn_2O_4$のＭｎの一部を他元素で置換した$LiMn_xM_{(1-x)}O_2$；オリビン型$LiMPO_4$（Ｍ：Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｆｅ）；$LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$；$Li_{(1+a)}Mn_xNi_yCo_{(1-x-y)}O_2$（－０．１＜ａ＜０．１、０＜ｘ＜０．５、０＜ｙ＜０．５）；などを適用することが可能であり、これらの正極活物質に公知の導電助剤（カーボンブラックなどの炭素材料など）やポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）などの結着剤などを適宜添加した正極合剤を、集電体を芯材として成形体に仕上げたものなどを用いることができる。

【0054】

中でも、構成元素としてＭｎを含むものが、活物質自身の安全性を高める上で好適であり、ＭｎとＮｉをほぼ１：１で含む上記$Li_{(1+a)}Mn_xNi_yCo_{(1-x-y)}O_2$（ただし、$-0.05 \leqq x-y \leqq 0.05$）や、この化合物と、$LiMn_2O_4$などスピネル構造のリチウム含有遷移金属酸化物、$LiCoNiO_2$など層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物との混合物を好適に用いることができるが、通常汎用されている$LiCoO_2$でも本発明により充分に良好な結果を得ることができる。

【0055】

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。

【0056】

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良い。

【0057】

負極としては、従来公知の非水電池に用いられている負極であれば特に制限はない。例えば、活物質として、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、炭素繊維などの、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料の１種または２種以上の混合物が用いられる。また、Ｓｉ，Ｓｎ、Ｇｅ，Ｂｉ，Ｓｂ、Ｉｎなどの元素およびその合金、リチウム含有窒化物、または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。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などの結着剤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に仕上げたものが用いられる他、上記の各種合金やリチウム金属の箔を単独、若しくは集電体上に形成したものを用いても良い。

【0058】

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、また、下限は５μｍであることが望ましい。

【0059】

負極側のリード部も、正極側のリード部と同様に、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、この負極側のリード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたものであることは要求されず、集電体に銅製の箔などを後から接続することによって設けても良い。

【0060】

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１種のみからなる有機溶媒、あるいは２種以上の混合溶媒に、例えば、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li_2C_2F_4(SO_3)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC_nF_{2n+1}SO_3$（n≧２）、$LiN(RfOSO_2)_2$〔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１種を溶解させることによって調製したものが使用される。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。

【0061】

本発明の非水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材として使用した角形電池や円筒形電池が挙げられ、また、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装材として使用したソフトパッケージ電池とすることもできる。

【0062】

次に、本発明の非水電池の製造方法を説明する。上記の正極および負極の少なくとも一方の電極の表面（電池内において互いに対向する面の少なくとも一方）に、上記隔離材を形成する。隔離材は、有機微粒子（Ａ）、耐熱微粒子（Ｂ）および必要に応じて用いられるバインダー樹脂（Ｃ）を含む液状組成物を調製し、これを正極および負極の少なくとも一方の表面にキャストあるいはスプレーして塗布し、液状組成物中の溶媒（分散媒）を乾燥除去することにより形成される。

【0063】

隔離材を形成するための液状組成物は、有機微粒子（Ａ）や耐熱微粒子（Ｂ）を微粒子のまま含むため、分散体（スラリー）である。この液状組成物に用いる溶媒（分散媒）としては、バインダー樹脂（Ｃ）を均一に溶解または分散し得るものが好ましく、例えば、トルエン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが好適である。

【0064】

隔離材を形成後、該隔離材を介して正極と負極を重ねて積層電極体とするか、重ねた正極と負極を更に巻回して巻回電極体とする（以下、積層電極体と巻回電極体を纏めて「電極体」という）。そして、電極体を外装材に装填し、電解液を注入した後に外装材を封止して非水電池とする。

【0065】

このようにして得られる本発明の非水電池では、内部温度が上昇して熱暴走温度に達する前に、有機微粒子（Ａ）または上記コアシェル構造の微粒子の被覆層が溶融して隔離材の空孔を閉塞し、さらに耐熱微粒子（Ｂ）が存在することも相俟って、極めて良好なシャットダウン効果が得られる。

【0066】

本発明では、従来の単独膜を用いたセパレータと同様に、上記隔離材の膜のみをあらか

じめ形成しておき、これを正極および負極の間に挟みこむこともできるが、上述したように、隔離材は正極および負極の少なくとも一方の電極の表面に直接形成されるのが望ましい。電極とセパレータが分離している場合、電極とセパレータの間に電解液による液層が存在するため、短絡などの異常発生時に電極で生じた熱は、該液層を介して間接的にセパレータに達することとなるが、電極上に直接隔離材が形成されていれば、電極で生じた熱が直接隔離材に伝わるため、シャットダウンの応答性に優れた電池を構成できるからである。

【0067】

しかも、本発明における隔離材は、従来の単独膜で構成されるセパレータのように延伸されていないため、高温下での収縮が生じにくく、本発明の非水電池を１５０℃の温度下で３０分以上保持しても、隔離材が電極表面を覆ったままの状態を維持できる。このため、内部短絡を充分に防止することができる。

【実施例】

【0068】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施をすることは、全て本発明の技術的範囲に包含される。

【0069】

実施例１

＜正極の作製＞

正極活物質である$LiCoO_2$：８０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、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（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２８１ｍｍ、裏面２１２ｍｍ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２８１ｍｍ、幅４３ｍｍの正極を作製した。さらにこの正極のアルミニウム箔の露出部にタブ付けを行った。

【0070】

＜負極の作製＞

負極活物質である黒鉛：９０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、銅箔からなる厚さ１０μｍの集電体の両面に、活物質塗布長が表面２８７ｍｍ、裏面２２８ｍｍ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２８７ｍｍ、幅４５ｍｍの負極を作製した。さらにこの負極の銅箔の露出部にタブ付けを行った。

【0071】

＜隔離材の形成＞

バインダー樹脂（Ｃ）として、エチレン－酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル由来の構造単位が３４モル％、日本ユニカー社製）：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。さらに有機微粒子（Ａ）として、ポリエチレン粉末［住友精化社製「フローセンＬＥ１０８０（商品名）」］：３ｋｇを４回に分けて加え、ディスパーで、２８００ｒｐｍの条件で１時間撹拌して分散させた。さらに耐熱微粒子（Ｂ）として、アルミナ（Al_2O_3）微粒子［住友化学社製「スミコランダムＡＡ０４（商品名）」］：３００ｇを加え、ディスパーで、２８００ｒｐｍの条件で3時間撹拌して分散させて均一なスラリーとし、隔離材形成用の液状組成物を得た。このスラリーを、ギャップ：５０μｍで負極上に摺り切り塗布した後、トルエンを除去して、負極表面に厚み：１５μｍの隔離材を形成した。

【0072】

上記のようにして得られた正極および隔離材を形成した負極を、隔離材を間にして重ね合わせ、大日本印刷製ラミネートフィルム外装材内部に装填し、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１：２の体積比で混合した溶媒に、ＬｉＰＦ$_6$を１．２ｍｏｌ／ｌの濃度で溶解させた溶液）を注入し、真空封止を行って非水電池を作製した。

【0073】

実施例２

添加するアルミナ微粒子の量を３ｋｇに変更した他は、実施例１と同様にして調製した隔離材形成用の液状組成物を用い、実施例１と同様にして非水電池を作製した。

【0074】

実施例３

添加するポリエチレン粉末の量を１ｋｇに変更し、バインダー樹脂（Ｃ）のトルエン溶液への添加を１度で行った他は、実施例２と同様にして調製した隔離材形成用の液状組成物を用い、実施例１と同様にして非水電池を作製した。

【0075】

実施例４

耐熱微粒子（Ｂ）を架橋ポリメチルメタクリレート粉末［積水化成品工業製「ＭＢＸ－５（商品名）」：１ｋｇに変更した他は、実施例３と同様にして調製した隔離材形成用の液状組成物を用い、負極表面に形成する隔離材の厚みを２０μｍに変更した他は、実施例１と同様にして非水電池を作製した。

【0076】

実施例５

耐熱微粒子（Ｂ）を架橋ポリスチレン微粒子［積水化成品工業製「ＳＢＸ－６（商品名）」］：１ｋｇに変更した他は、実施例３と同様にして調製した隔離材形成用の液状組成物を用い、負極表面に形成する隔離材の厚みを２０μｍに変更した他は、実施例１と同様にして非水電池を作製した。

【0077】

実施例６

バインダー樹脂（Ｃ）として、エチレン－エチルアクリレート共重合体［日本ユニカー社製「ＮＵＣ６５７０（商品名）」：２００ｇ、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。さらに有機微粒子（Ａ）として、エチレン－酢酸ビニル共重合体粉末［住友精化社製「フローバックＤ５０２０（商品名）」］：１ｋｇを加え、ディスパーで、２８００ｒｐｍの条件で１時間撹拌して分散させた。更に微粒子（Ｂ）として、アルミナ微粒子［住友化学社製「スミコランダムＡＡ０４（商品名）」］：３００ｇを加え、ディスパーで、２８００ｒｐｍの条件で３時間撹拌して分散させて均一なスラリーとし、隔離材形成用の液状組成物を得た。この液状組成物を用いて、負極表面に形成する隔離材の厚みを２０μｍに変更した他は、実施例１と同様にして非水電池を作製した。

【0078】

実施例７

添加するポリエチレン粉末の量を１ｋｇに変更し、バインダー樹脂（Ｃ）のトルエン溶液への添加を１度で行った他は、実施例１と同様にして調製した隔離材形成用の液状組成物を用い、実施例１と同様にして非水電池を作製した。

【0079】

実施例８

実施例７で用いたものと同じ隔離材形成用の液状組成物を用い、正極および負極の表面に、それぞれ厚み１５μｍの隔離材を形成した他は、実施例１と同様にして非水電池を作製した。

【0080】

実施例９

トルエン１ｋｇに、ポリエチレン粉末［住友精化社製「フローセンＵＦ１．５（商品名）」］：１００ｇ、およびアルミナ微粒子［住友化学社製「スミコランダムＡＡ０４（商品名）」］：３００ｇを加え、１００℃に加熱してポリエチレン粉末を完全に溶解させた。この溶液を氷水にて一気に室温付近まで冷却させ、ポリエチレン樹脂をアルミナ微粒子表面に析出させ、コアシェル構造の微粒子を作製した。コアシェル構造の微粒子が分散したトルエン溶液に、バインダー樹脂（Ｃ）として、エチレン－酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル由来の構造単位が３４モル％、日本ユニカー社製）：１００ｇを入れ、均一に溶解するまで室温にて撹拌して均一なスラリーとし、隔離材形成用の液状組成物を得た。このスラリーを、ギャップ：５０μｍで負極上に摺り切り塗布した後、トルエンを除去して、負極表面に厚み：１５μｍの隔離材を形成した。

【0081】

比較例

隔離材に代えて、厚みが２０μｍのポリエチレン製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池を作製した。

【0082】

上記の各電池について、下記の各特性評価を行った。

【0083】

＜負荷特性＞

上記の各電池について、０．２Ｃの定電流で４．２Ｖになるまで、引き続き４．２Ｖの定電圧で充電を行った。なお、定電流充電開始から、定電圧充電終了までの総時間を７．５時間とした。充電後の各電池について、４．２Ｖから３．０Ｖになるまでの放電を、０．２Ｃの場合と２Ｃの場合で行い、各放電容量を測定して、０．２Ｃでの放電容量に対する．２Ｃでの放電容量の比を求め、これを電池の負荷特性とした。

【0084】

＜シャットダウン特性＞

上記の各電池を、オーブン中に置き、電池の内部抵抗を測定しながら、１℃／分の速度で、３０℃から１５０℃になるまで昇温させ、電池の内部抵抗が上昇し始める温度と、３０℃、８０℃および１３０℃での電池の内部抵抗（以下、それぞれR_{30}、R_{80}およびR_{130}とする）を測定し、R_{80}/R_{30}およびR_{130}/R_{20}を求めた。内部抵抗は、ＨＩＯＫＩ社製接点抵抗計（３５６０　ＡＣミリオームハイテスタ）を用いて測定し、１ｋＨｚの交流を印加したときの測定値をその電池の内部抵抗とした。なお、実施例５の電池では、１５０℃まで電池の内部抵抗は高い値を保ち、１５０℃のときの内部抵抗（R_{150}）とR_{30}との比、R_{150}/R_{30}は１０であったが、比較例の電池では、シャットダウン後に、温度とともに急激に内部抵抗が減少し、前記比の値は３にまで減少した。

【0085】

また、実施例５および比較例の電池の内部抵抗変化を、それぞれ図３および図４に示した。図３より、実施例の電池では、３０℃から温度を上昇させた場合、８０℃近傍までは内部抵抗が温度とともに漸減し（これを「漸減領域」として図中に表示）、その後内部抵抗が上昇に転じ、さらに温度を上げると、内部抵抗が直線的に急激に増加する（これを「立ち上がり領域」として図中に表示）様子を確認することができる。実施例５の電池では、上記漸減領域および立ち上がり領域の近似直線の交点から求まる「内部抵抗が上昇しはじめる温度」は、１００℃であり、立ち上がり領域の近似直線の傾きは、４．８（Ω／℃）であったが、比較例の電池では、それぞれ、１３６℃、２８（Ω／℃）であった。

【0086】

＜安全性評価＞

上記シャットダウン特性評価に引き続いて、電池を１５０℃の温度で６０分放置した後に取り出し、分解して隔離材の大きさの変化を調べた。すなわち、隔離材の長辺の長さについて、元の長さと上記貯蔵後の長さとの差を元の長さで割った値を、隔離材の収縮率（単位：％）として求め、安全性を評価した。隔離材の収縮率が５％以下の場合には、電池

内部が１５０℃に達しても内部短絡が発生しにくく、安全性が確保されていることを意味している。

【0087】

各非水電池の隔離材の構成を表１～表４に、上記の各評価結果を表５に示す。

【0088】

【表1】

	有機微粒子(A)				耐熱微粒子(B)			バインダー樹脂(C)
	種類	融点(℃)	平均粒径(μm)	粒度分布(μm)	種類	平均粒径(μm)	粒度分布(μm)	種類
実施例1	PE	107	6	2-15	アルミナ	0.4	0.3-0.7	EVA
実施例2	PE	107	6	2-15	アルミナ	0.4	0.3-0.7	EVA
実施例3	PE	107	6	2-15	アルミナ	0.4	0.3-0.7	EVA
実施例4	PE	107	6	2-15	PMMA	5	3-7	EVA
実施例5	PE	107	6	2-15	PS	6	3-8	EVA
実施例6	EVA	89	10	5-20	アルミナ	0.4	0.3-0.7	EEA
実施例7	PE	107	6	2-15	アルミナ	0.4	0.3-0.7	EVA
実施例8	PE	107	6	2-15	アルミナ	0.4	0.3-0.7	EVA

【0089】

【表2】

	コアシェル構造粒子							バインダー樹脂(C)
	平均粒径(μm)	粒度分布(μm)	被覆層の樹脂		耐熱微粒子(B)			種類
			種類	融点(℃)	種類	平均粒径(μm)	粒度分布(μm)	
実施例9	6	1-10	PE	107	アルミナ	0.4	0.3-0.7	EVA

【0090】

表１における「ＰＥ」はポリエチレンを、「ＥＶＡ」はエチレン－酢酸ビニル共重合体を、「ＰＭＭＡ」は架橋ポリメチルメタクリレートを、「ＰＳ」は架橋ポリスチレンを、「ＥＥＡ」はエチレン－エチルアクリレート共重合体を、それぞれ意味している。また、表２においても同様である。実施例１～９で用いた耐熱微粒子（Ｂ）については、いずれもＪＩＳ－Ｋ７１９１法で測定した場合の熱変形温度が１６０℃以上であるか、もしくは熱変形温度が存在しないことを確認している。

【0091】

【表3】

	隔離材中の含有割合（質量%）		
	有機微粒子（A）	耐熱微粒子（B）	バインダー樹脂（C）
実施例1	88．2	8．8	2．9
実施例2	49．2	49．2	1．6
実施例3	24．4	73．2	2．4
実施例4	47．6	47．6	4．8
実施例5	47．6	47．6	4．8
実施例6	66．7	20．0	13．3
実施例7	71．4	21．4	7．1
実施例8	71．4	21．4	7．1

【0092】
【表4】

	隔離材中の含有割合（質量%）		
	被覆層の樹脂	耐熱微粒子（B）	バインダー樹脂（C）
実施例9	20．0	60．0	20．0

【0093】
【表5】

	負荷特性（%）	内部抵抗が上昇しはじめる温度（℃）	シャットダウン特性		150℃60分放置後の隔離材の収縮
			R_{80}/R_{30}	R_{130}/R_{30}	
実施例1	80	100	0．7	130	なし
実施例2	85	103	0．7	30	なし
実施例3	90	103	0．7	10	なし
実施例4	82	103	0．7	15	なし
実施例5	80	100	0．7	10	なし
実施例6	80	85	2．8	30	なし
実施例7	80	103	0．7	100	なし
実施例8	72	103	0．7	100	なし
実施例9	70	103	0．7	120	なし
比較例	60	136	0．7	1．1	89%

【0094】
表５から分かるように、実施例１～９の非水電池では、内部抵抗が上昇しはじめる温度が低く、内部抵抗の上昇率も高く、非常に良好なシャットダウン特性を有しており、１５０℃で長時間放置しても隔離材の大きさ（電極表面上での被覆状態）にも変化が見られず、良好な安全性が確保できている。さらに、実施例１～７の電池では、非常に良好な負荷特性も確保できている。
【0095】
これに対し、従来構成のセパレータを用いた比較例の電池では、内部抵抗が上昇する温度が高く、シャットダウンの応答性に劣っており、また、１５０℃で長時間放置した場合

に、セパレータが元の大きさの１１％にまで収縮する（収縮率：８９％）など大きな収縮が見られ、高温下での短絡が発生しやすい状態となっていた。

【図面の簡単な説明】

【0096】

【図1】本発明の実施例２の非水電池に係る隔離材の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】図１の隔離材の一部を拡大した写真である。

【図3】実施例５の非水電池のシャットダウン特性評価における内部抵抗変化を示すグラフである。

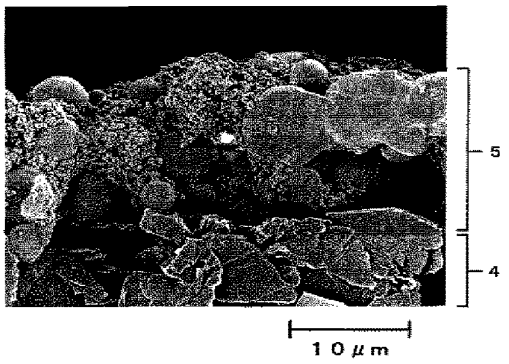
【図4】比較例の非水電池のシャットダウン特性評価における内部抵抗変化を示すグラフである。

【符号の説明】

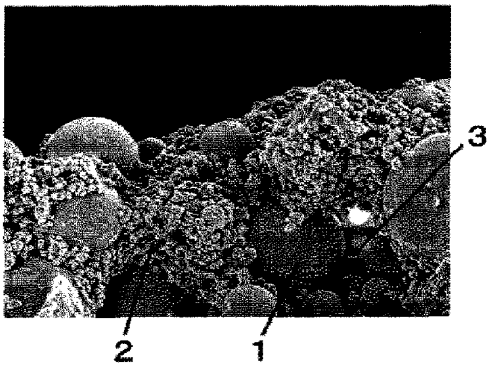
【0097】

１　有機微粒子（Ａ）
２　耐熱微粒子（Ｂ）
３　バインダー樹脂（Ｃ）
４　電極
５　隔離材

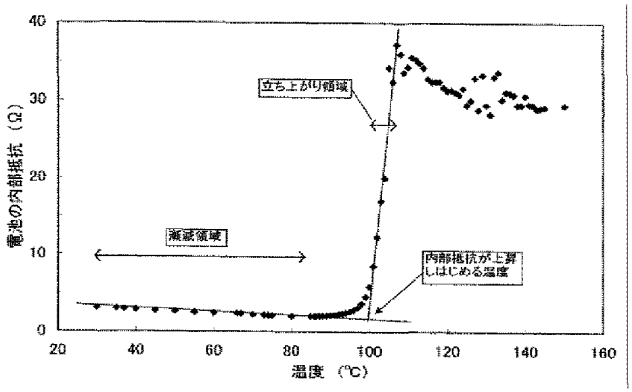
【図1】



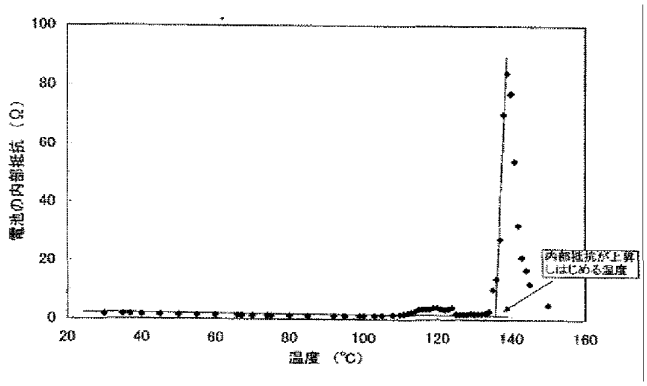
【図2】



【図3】



【図4】



(72)発明者　片山　秀昭
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
(72)発明者　川合　徹夫
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内

Ｆターム(参考) 5H021 BB12 BB13 CC03 CC04 EE02 EE04 EE07 EE08 EE21 EE23
EE31 EE32 HH01 HH03 HH06
5H029 AJ02 AJ12 AK01 AK03 AL01 AL02 AL06 AL07 AL11 AL12
AL18 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ12 BJ13 CJ02 CJ08 CJ22
DJ04 DJ08 DJ13 DJ16 EJ03 EJ12 HJ01 HJ04 HJ14
5H050 AA02 AA15 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB01 CB07 CB08
CB11 CB12 CB29 DA02 DA03 DA09 DA19 EA01 EA23 FA02
FA04 FA17 FA18 GA02 GA10 GA22 HA01 HA04 HA14

(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2008-210541
(P2008-210541A)
(43)公開日　平成20年9月11日(2008.9.11)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 2/16	***(2006.01)***	H01M	2/16	P	5H021
H01M 10/40	***(2006.01)***	H01M	2/16	M	5H029
H01M 4/02	***(2006.01)***	H01M	10/40	Z	5H050
		H01M	4/02	C	
		H01M	4/02	D	

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 23 頁）

(21)出願番号　特願2007-43445 (P2007-43445)
(22)出願日　平成19年2月23日 (2007.2.23)

(71)出願人　000005810
日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号
(74)代理人　100078064
弁理士　三輪　鐵雄
(74)代理人　100115901
弁理士　三輪　英樹
(72)発明者　佐藤　吉宣
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
(72)発明者　阿部　敏浩
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電池用セパレータおよび非水電解質電池

(57)【要約】
【課題】　エネルギー密度の低下を可及的に抑制しつつ異常加熱した際の安全性を向上し、更には負荷特性も良好にした非水電解質電池と、該電池を構成し得る電池用セパレータを提供する。
【解決手段】　少なくとも１５０℃で実質的に変形しない繊維状物と、少なくとも１５０℃で実質的に変形しない無機微粒子を有する多孔質膜からなり、上記無機微粒子の全個数中における粒子径０．３μm以下の粒子の個数および粒子径１μm以上の粒子の個数が、それぞれ１０％以上であることを特徴とする電池用セパレータと、該電池用セパレータを有する非水電解質電池により、上記課題を解決する。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項1】
少なくとも１５０℃で実質的に変形しない繊維状物と、少なくとも１５０℃で実質的に変形しない無機微粒子を有する多孔質膜からなり、
上記無機微粒子の全個数中における粒子径０．３μm以下の粒子の個数および粒子径１μm以上の粒子の個数が、それぞれ１０％以上であることを特徴とする電池用セパレータ。
【請求項2】
無機微粒子が、シリカ、ベーマイトまたはアルミナである請求項１に記載の電池用セパレータ。
【請求項3】
無機微粒子の一部または全部が、繊維状物で構成されたシート状物の空隙内に存在している請求項１または２に記載の電池用セパレータ。
【請求項4】
繊維状物で構成されたシート状物は、織布または不織布である請求項３に記載の電池用セパレータ。
【請求項5】
８０～１３０℃で溶融する粒子を更に有している請求項１～４のいずれかに記載の電池用セパレータ。
【請求項6】
正極、負極、非水電解液および請求項１～５のいずれかに記載の電池用セパレータを有することを特徴とする非水電解質電池。
【請求項7】
電池用セパレータが、正極および負極の少なくとも一方と一体化している請求項６に記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【0001】
本発明は、高温環境下においても安全な非水電解質電池と、該非水電解質電池を構成するための電池用セパレータに関するものである。
【背景技術】
【0002】
非水電解質電池の一種であるリチウムイオン電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノート型パーソナルコンピューターなどの携帯機器の電源として広く用いられている。携帯機器の高性能化に伴ってリチウムイオン電池の高容量化が更に進む傾向にあり、安全性の確保が重要となっている。
【0003】
現行のリチウムイオン電池では、正極と負極の間に介在させるセパレータとして、例えば厚みが２０～３０μm程度のポリオレフィン系の多孔性フィルムが使用されている。また、セパレータの素材としては、電池の熱暴走温度以下でセパレータの構成樹脂を溶融させて空孔を閉塞させ、これにより電池の内部抵抗を上昇させて短絡の際などに電池の安全性を向上させる所謂シャットダウン効果を確保するため、融点の低いポリエチレン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、内部短絡による発火の危険性があるからである。
【0006】
このようなセパレータの熱収縮による短絡を防止し、電池の信頼性を高める技術として、例えば、耐熱性の良好な多孔質基体と、フィラー粒子と、シャットダウン機能を確保するための樹脂成分とを有するセパレータにより電気化学素子を構成することが提案されている（特許文献１）。
【0007】
【特許文献1】国際公開第２００６／６２１５３号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【0008】
特許文献１に開示の技術によれば、異常過熱した際にも熱暴走が生じ難い安全性に優れた電池を提供することができる。
【0009】
しかしながら、リチウムイオン電池などの非水電解質電池に要求される特性は、今後ますます高度になると予測され、かかる電池に利用されるセパレータにおいても、このような要求に十分に応え得るように、更なる改良が求められる。
【0010】
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、エネルギー密度の低下を可及的に抑制しつつ耐短絡性を向上し、更には負荷特性も良好にした非水電解質電池と、該電池を構成し得る電池用セパレータを提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【0011】
上記目的を達成し得た本発明の電池用セパレータは、少なくとも１５０℃で実質的に変形しない繊維状物と、少なくとも１５０℃で実質的に変形しない無機微粒子を有する多孔質膜からなり、上記無機微粒子の全個数中における粒子径０．３μm以下の粒子の個数および粒子径１μm以上の粒子の個数が、それぞれ１０％以上であることを特徴とするものである。
【0012】
なお、上記の「少なくとも１５０℃で実質的に変形しない繊維状物」および「少なくとも１５０℃で実質的に変形しない無機微粒子」とは、１５０℃に加熱した状態における目視観察で、変形が認められない繊維状物および無機微粒子を意味している。
【0013】
また、「粒子径０．３μm以下の粒子」および「粒子径１μm以上の粒子」の粒子径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて、倍率５０００倍でセパレータ表面を観察し、２０μm×１５μmの視野において認められる無機微粒子から測定し、無機微粒子全個数中における「粒子径０．３μm以下の粒子」の割合および「粒子径１μm以上の粒子」の割合は、上記のＳＥＭ観察において、２０μm×１５μmの視野において認められる無機微粒子の全個数、粒子径０．３μm以下の粒子の個数、および粒子径１μm以上の粒子の個数を数えて算出したものである。
【0014】
また、正極、負極、非水電解液、および本発明の電池用セパレータを有する非水電解質

電池も、本発明に含まれる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、エネルギー密度の低下を可及的に抑制しつつ耐短絡性を向上し、更には負荷特性も良好にした非水電解質電池と、該電池を構成し得る電池用セパレータを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明のセパレータは、少なくとも１５０℃で実質的に変形しない繊維状物と、少なくとも１５０℃で実質的に変形しない無機微粒子を有する多孔質膜からなるものである。本発明のセパレータは、上記のように熱収縮し難い材料で形成されており、また、従来のポリオレフィン製の多孔質フィルムセパレータのような製造時のひずみが、セパレータに残り難い製法により製造できる。よって電池内の温度が上昇した場合でも、セパレータの熱収縮が抑制され、正極と負極との接触による短絡が防止される。そのため、電池内が異常過熱した際にも、その熱暴走などが抑えられるため、安全性の高い電池となる。

【0017】

また、本発明のセパレータでは、セパレータを薄くしても、正極と負極とを良好に隔離でき、更に、特に無機微粒子の存在によって、リチウムデンドライトが発生した場合に生じ得る短絡も良好に防止できる。そのため、本発明のセパレータは、エネルギー密度の低下を可及的に抑制することができる。

【0018】

そして、本発明のセパレータは、特定の粒度分布を有する無機微粒子を用いることで、優れた耐短絡性を確保できる他、電池の負荷特性も良好なものとすることができる。

【0019】

本発明のセパレータに係る無機微粒子は、粒子径が０．３μｍ以下の粒子を、無機微粒子全個数中、１０％以上、好ましくは１５％以上、より好ましくは２０％以上含んでいる。粒子径が０．３μｍ以下の粒子の個数が少なすぎると、セパレータ中における無機微粒子の充填性が低下して、セパレータの耐短絡性が低下する。他方、粒子径が０．３μｍ以下の粒子が多すぎると、このセパレータを用いた電池の抵抗が高くなる傾向にあることから、粒子径が０．３μｍ以下の粒子は、無機微粒子全個数中、９０％以下であることが好ましく、８０％以下であることがより好ましい。

【0020】

粒子径が０．３μｍ以下の粒子の粒子径は、０．３μｍ以下であればよいが、０．０３μｍ以上であることが好ましく、０．１μｍ以上であることがより好ましい。粒子径の小さすぎる粒子は、製造が困難であったり、セパレータのイオン伝導の阻害要因となる虞がある。

【0021】

また、本発明のセパレータに係る無機微粒子は、粒子径が１μｍ以上の粒子を、無機微粒子全個数中、１０％以上、より好ましくは１５％以上含んでいる。粒子径が１μｍ以下の粒子の個数が少なすぎると、このセパレータを用いた電池の抵抗が高くなり、負荷特性が低下する虞がある。他方、粒子径が１μｍ以上の粒子が多すぎると、セパレータの耐短絡性が低下することがあるため、粒子径が１μｍ以上の粒子は、無機微粒子全個数中、９０％以下であることが好ましく、８０％以下であることがより好ましい。

【0022】

粒子径が１μｍ以上の粒子の粒子径は、１μｍ以上であればよいが、１０μｍ以下であることが好ましく、６μｍ以下であることがより好ましい。粒子径の大きすぎる粒子では、製造するセパレータの厚みの調整を難しくする虞がある。

【0023】

本発明に係る無機微粒子は、１５０℃で実質的に変形せず、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に後述する非水電解液や、セパレータ製造の際に使用する液状組

成物に用いる溶媒に安定であり、高温状態で電解液に溶解しないものであれば、特に制限はない。高温状態とは具体的には１５０℃以上の温度であり、このような温度の電解液中で変形、化学的組成変化の起こらない安定な粒子であればよい。

【0024】

このような無機粒子の具体例としては、以下の粒子が挙げられ、これらを１種単独で用いてよく、２種以上を併用してもよい。例えば、酸化鉄、SiO_2（シリカ）、Al_2O_3（アルミナ）、TiO_2、$BaTiO_2$、ＺｒＯなどの酸化物微粒子；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物微粒子；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；タルク、モンモリロナイトなどの粘土微粒子；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、セリサイト、ベントナイト、マイカなどの鉱物資源由来物質またはそれらの人造物；などが挙げられる。また、金属微粒子；SnO_2、スズーインジウム酸化物（ＩＴＯ）などの酸化物微粒子；カーボンブラック、グラファイトなどの炭素質微粒子；などの導電性微粒子の表面を、電気絶縁性を有する材料（例えば、上記の非電気伝導性の無機微粒子を構成する材料）でコーティングすることで、電気絶縁性を持たせた微粒子であってもよい。これらの無機微粒子の中でも、シリカ、アルミナ、アルミナ－シリカ複合酸化物、ベーマイトが好適である。

【0025】

また、無機微粒子の形状は、球状（真球状、略球状）、ラグビーボール状、板状などのいずれでもよいが、セパレータの耐短絡性をより高める観点から、板状であることが好ましい。なお、板状の無機微粒子の場合、板の長軸方向の径がその粒子径となる。

【0026】

板状粒子の形態としては、アスペクト比が、５以上、より好ましくは１０以上であって、１００以下、より好ましくは５０以下であることが望ましい。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。

【0027】

なお、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。

【0028】

これら無機微粒子の具体的な例としては、昭和電工製の微粒アルミナ「Ａ－４３－Ｍ（製品名）」、キンセイマテック社製の塊状シリカ「ＳＱＰＬ２（製品名）」、アドマテックス社製の球状アルミナ「アドマファイン　ＡＯ－８０２（製品名）」、アドマッテクス社製の球状シリカ「アドマファイン　ＳＯ－Ｅ３（製品名）」、河合石灰社製の板状ベーマイト「ＢＭＭ（製品名）」、日本軽金属社製のアルミナ「Ａ３３Ｆ（製品名）」などが入手可能である。

【0029】

本発明に係る繊維状物は、１５０℃で実質的に変形せず、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非水電解液や、セパレータ製造の際に使用する液状組成物に用いる溶媒に安定であれば、特に制限はない。なお、本発明でいう「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いる。本発明に係る繊維状物のアスペクト比は、１０以上であることが好ましい。

【0030】

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、セルロース変成体（カルボキシメチルセルロースなど）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエステル［ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）など］、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリビニルアルコール（

ＰＶＡ）、ポリアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどの樹脂；ガラス、アルミナ、シリカなどの無機材料（無機酸化物）；などが挙げられる。繊維状物は、これらの構成材料の１種を含有していてもよく、２種以上を含有していても構わない。また、繊維状物は、構成成分として、上記の構成材料の他に、必要に応じて、公知の各種添加剤（例えば、樹脂である場合には酸化防止剤など）を含有していても構わない。

【0031】

繊維状物の直径は、セパレータの厚み以下であれば良いが、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して、これらで構成されるシート状物の強度、延いてはセパレータ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して、電池の負荷特性が低下する傾向にある。

【0032】

本発明のセパレータは、上記の繊維状物が多数集合して、これらの繊維状物のみによりシート状物を形成している形式のもの、例えば織布、不織布、紙といった形態のものを用い、このシート状物中に無機微粒子が含有された構成のセパレータとしてもよいし、繊維状物と無機微粒子とが均一に分散された形で含有されている構成のセパレータとしてもよい。また、上記の両者の構成を合わせた構成とすることもできる。

【0033】

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。特に、繊維状物が、織布、不織布などのシート状物を形成している場合には、繊維状物が上記の状態で存在していることが好ましい。

【0034】

また、セパレータにシャットダウン機能を付与するために、８０～１３０℃で溶融する熱溶融性微粒子、または、非水電解液中で膨潤でき、かつ温度の上昇により膨潤度が増大する膨潤性微粒子を添加することが可能である。上記の熱溶融性微粒子や膨潤性微粒子を用いてセパレータを構成することで、高温に曝されたときにセパレータ中のイオンの透過性が低下する所謂シャットダウン機能を付与することができる。

【0035】

本発明のセパレータにおける上記のシャットダウン機能は、例えば、モデルセルの温度による抵抗上昇により測定することが可能である。すなわち、正極、負極、セパレータ、および非水電解液を備えたモデルセルを作製し、該モデルセルを恒温槽中に保持し、５℃／分の速度で昇温しながら上記モデルセルの内部抵抗値を測定し、測定された内部抵抗値が、加熱前（室温で測定した抵抗値）の１０倍以上となる温度を、シャットダウン温度として評価することができる。

【0036】

８０～１３０℃で溶融する熱溶融性微粒子、すなわち、ＪＩＳ　Ｋ　７１２１の規定に準じて、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定される融解温度が８０～１３０℃である熱溶融性微粒子を含有しているセパレータでは、該セパレータが８０～１３０℃（またはそれ以上の温度）に曝されたときに、熱溶融性微粒子が溶融してセパレータの空隙が閉塞されるため、上記のシャットダウン機能がより確実に確保できる。よって、この場合、上記の内部抵抗上昇により評価される本発明のセパレータにおける空隙閉塞現象が発現する温度（内部抵抗値が加熱前の５倍以上となる温度）は、粒子の融点以上１３０℃以下となる。

【0037】

熱溶融性微粒子の構成材料の具体例としては、ポリエチレン（ＰＥ）、エチレン由来の構造単位が８５モル％以上の共重合ポリオレフィン、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリオレフィン誘導体（塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなど）、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）、エチレン－メチルアクリレート共重合体、またはエチレン－エチルアクリレート共重合体が例示できる。また、ポリシクロオレフィンなどを用いることもできる。熱溶融性粒子は、これらの構成材料の１種のみを有していてもよく、２種以上を有していても構わない。これらの中でも、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が好適である。また、熱溶融性微粒子は、構成成分として、上記の構成材料の他に、必要に応じて、樹脂に添加される公知の各種添加剤（例えば、酸化防止剤など）を含有していても構わない。

【0038】

なお、熱溶融性微粒子は、セパレータ内部に含まれるのみならず、セパレータの正極側面若しくは負極側面、または両面に存在することによっても、シャットダウン機能の付与が可能となる。

【0039】

熱溶融性微粒子の粒径［レーザー散乱粒度分布径（ＨＯＲＩＢＡ社製「ＬＡ－９２０」）を用いて測定される数平均粒子径］としては、例えば、０．００１μｍ以上、より好ましくは０．１μｍ以上であって、１５μｍ以下、より好ましくは１μｍ以下であることが推奨される。

【0040】

これら熱溶融性微粒子の具体的な例としては、三井化学社製のＰＥエマルジョン「ケミパール（製品名）」、中京油脂社製のＰＥエマルジョン「Ｋ１４３（製品名）」、岐阜セラック社製のＰＥワックスエマルジョン、住友精化社製のＰＥ「フローセン（製品名）」、東洋ペトロライト社製のワックスエマルジョン「アクアペトロ（製品名）」などが入手可能である。

【0041】

非水電解液中で膨潤でき、かつ温度の上昇により膨潤度が増大する膨潤性微粒子をセパレータが有する場合には、電池内で高温に曝されたときに、膨潤性微粒子の膨潤によって非水電解液を吸収して大きく膨張する（以下、膨潤性微粒子における温度の上昇に伴って膨潤度が増大する機能を「熱膨潤性」という）ことにより、セパレータ内のＬｉ（リチウム）イオンの伝導性を著しく低下させるため、電池の内部抵抗が上昇し、上記のシャットダウン機能を確実に確保することが可能となる。膨潤性微粒子としては、上記の熱膨潤性を示す温度が、７５～１２５℃であるものが好ましい。

【0042】

このような熱膨潤性を有する膨潤性微粒子としては、例えば、架橋ポリスチレン（ＰＳ）、架橋アクリル樹脂［例えば、架橋ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）］、架橋フッ素樹脂［例えば、架橋ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）］などが好適であり、架橋ＰＭＭＡが特に好ましい。

【0043】

膨潤性微粒子の粒径は、レーザー散乱粒度分布計（例えば、ＨＯＲＩＢＡ社製「ＬＡ－９２０」）を用い、微粒子を膨潤しない媒体（例えば水）に分散させて測定した数平均粒子径で、０．１～２０μｍであることが好ましい。

【0044】

膨潤性微粒子の具体的な例として、ガンツ化成社製の架橋ＰＭＭＡ「ガンツパール（製品名）」、東洋インキ社製の架橋ＰＭＭＡ「ＲＳＰ１０７９（製品名）」などが入手可能である。

【0045】

本発明のセパレータにおいて、シャットダウン機能を確保するにあたっては、上記熱溶融性微粒子および上記膨潤性微粒子のいずれか一方を含有していてもよく、両者を含有していてもよい。更に、熱溶融性微粒子と熱膨潤性微粒子とを複合させた複合体をセパレータに含有させることで、シャットダウン機能を確保してもよい。

【0046】

本発明のセパレータには、無機微粒子同士を結着したり、繊維状物と無機微粒子やその

他の各種粒子（上記の熱溶融性微粒子や膨潤性微粒子など）などとを結着したりする目的で、バインダを用いてもよい。

【0047】

バインダとしては、電気化学的に安定且つ非水電解液に対して安定で、良好に接着できるものであればよいが、例えば、ＥＶＡ（酢酸ビニル由来の構造単位が２０～３５モル％のもの）、エチレン－エチルアクリレート共重合体などのエチレン－アクリレート共重合体、各種ゴムおよびその誘導体［スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、フッ素ゴム、ウレタンゴム、エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ＥＰＤＭ）など］、セルロース誘導体［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、ヒドロキシプロピルセルロースなど］、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）、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ＰＶＤＦ、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＰＶＤＦ－ＨＦＰ）、アクリル樹脂などが挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、または２種以上を併用してもよい。なお、これらバインダを使用する場合には、後記するセパレータ形成用の液状組成物の溶媒に溶解するか、または分散させたエマルジョンの形態で用いることができる。

【0048】

これらバインダの具体的な例としては、ＪＳＲ社製のＳＢＲ「ＴＲＤ２００１（製品名）」、日本ゼオン社製のＳＢＲ「ＢＭ４００Ｂ（製品名）」などが入手可能である。

【0049】

本発明のセパレータは、独立の多孔質膜の形態を有していてもよく、電池に用いられる正極および負極の少なくとも一方と一体化した形態を有していてもよい。

【0050】

セパレータの厚みは、３μｍ以上、より好ましくは５μｍ以上であって、５０μｍ以下、より好ましくは３０μｍ以下であることが望ましい。セパレータが薄すぎると、短絡防止効果が小さくなったり、セパレータの強度が不十分で取り扱いが困難になることがあり、他方、厚すぎると、電池としたときのエネルギー密度が小さくなる傾向にある。

【0051】

また、セパレータの空隙率としては、乾燥した状態で１５％以上、より好ましくは２０％以上であって、７０％以下、より好ましくは６０％以下であることが望ましい。セパレータの空隙率が小さすぎると、イオン透過性が小さくなることがあり、また、空隙率が大きすぎると、セパレータの強度が不足することがある。なお、セパレータの空隙率：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、次式を用いて各成分ｉについての総和を求めることにより計算できる。

$$P = \Sigma a_i \rho_i / (m/t)$$

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。

【0052】

更に、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で示されるセパレータの透気度は、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。また、セパレータが独立膜の場合、その強度としては、直径が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虞がある。

【0053】

セパレータにおける無機微粒子は、セパレータ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、３０体積％以上であることがより好ましい。無機微粒子の体積比率を上記のようにすることで、無機微粒子の使用による作用をより有効に発揮させること

ができる。

【0054】

他方、セパレータにおける無機微粒子の体積比率の上限は、セパレータの構成成分の全体積中、例えば８０体積％であることが好ましい。無機微粒子の体積比率が上記上限値を超えると、セパレータを、短絡防止機能を十分に確保しつつシャットダウン機能も十分に確保できる構成とすることが困難となる。なお、セパレータにシャットダウン機能を付与しない構成とする場合には、セパレータの構成成分の全体積中における無機微粒子の体積比率は、更に高い比率、例えば９５体積％以下であれば問題ない。

【0055】

また、セパレータにおける繊維状物は、セパレータ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、３０体積％以上であることがより好ましい。繊維状物の体積比率を上記のようにすることで、繊維状物の使用による作用をより有効に発揮させることができる。

【0056】

他方、セパレータ中の繊維状物の体積比率が大きすぎると、無機微粒子やその他の粒子（熱溶融性微粒子、膨潤性微粒子など）の比率が小さくなって、これらによる作用を十分に発揮させ得ない虞があるため、セパレータの構成成分の全体積中における繊維状物の体積比率は、７０体積％以下であることが好ましく、６０体積％以下であることがより好ましい。

【0057】

更に、セパレータにおいて、熱溶融性微粒子および膨潤性微粒子は、これらの合計体積が、セパレータの構成成分の全体積中、１０～５０体積％であることが好ましい。熱溶融性微粒子や膨潤性微粒子を上記の範囲で含有させることで、無機微粒子および繊維状物による作用を損なうことなく、良好なシャットダウン機能を確保することができる。また、バインダは、セパレータの構成成分の全体積中、１～１０体積％であることが好ましい。

【0058】

本発明のセパレータの製造方法としては、例えば、下記（Ｉ）、（II）および（III）の方法が採用できる。（Ｉ）の方法は、イオン透過性のシート状物に、無機微粒子を含む液状組成物（スラリーなど）を塗布または含浸させた後、所定の温度で乾燥する製造方法である。

【0059】

（Ｉ）の方法でいう「シート状物」には、上述の、繊維状物で構成されたシート状物（各種、織布、不織布など）が該当する。すなわち、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、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、ＰＶＡ不織布などの不織布などが例示できる。

【0060】

セパレータに用いる織布や不織布の厚みとしては、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。また、織布や不織布の目付けとしては、１５ｇ／ｍ^2 以下であることが好ましく、１０ｇ／ｍ^2 以下であることがより好ましい。なお、織布や不織布の厚みは、５μｍ以上であることが好ましく、その目付けは、２ｇ／ｍ^2 以上であることが好ましい。織布や不織布の製法としては、従来公知の方法を用いることができ、例えば不織布であれば、具体的には湿式、乾式、メルトブロー、スパンボンド、電荷溶融紡糸といった手法を用いることができる。

【0061】

本発明のセパレータを形成するための上記液状組成物は、無機微粒子や、必要に応じて、バインダ、熱溶融性微粒子などを含有し、これらを溶媒（分散媒を含む、以下同じ）に分散または溶解させたものである。液状組成物に用いられる溶媒は、無機微粒子や、熱溶融性微粒子などを均一に分散でき、また、バインダを均一に溶解または分散できるもので

あればよいが、例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素；テトラヒドロフランなどのフラン類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；などの有機溶媒が好適である。なお、これらの溶媒に、界面張力を制御する目的で、アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコールなど）、または、モノメチルアセテートなどの各種プロピレンオキ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、バインダが水溶性である場合、エマルジョンとして使用する場合などでは、水を溶媒としてもよく、この際にもアルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど）を適宜加えて界面張力を制御することもできる。

【0062】

上記液状組成物では、無機微粒子や、熱溶融性微粒子、バインダなど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く、２０～７０質量％とすることがより好ましい。

【0063】

なお、熱溶融性微粒子が単独で接着性を有する場合には、これらがバインダを兼ねることもできる。

【0064】

上記シート状物を有するセパレータの場合には、無機微粒子や熱溶融性微粒子、膨潤性微粒子などの微粒子の一部または全部が、シート状物の空隙内に存在する構造とすることが好ましい。セパレータがこのような構造を有する場合には、含有する微粒子の作用がより有効に発揮される。また、上記のシート状物が、紙、ＰＰ不織布、ポリエステル不織布などの不織布のように、繊維状物で構成されるものであって、特にその空隙の開口径が比較的大きい場合（例えば、空隙の開口径が５μｍ以上の場合）には、これが電池の短絡の要因となりやすい。よって、特にこの場合には、混合される微粒子の一部または全部がシート状物の空隙内に存在する構造とすることが好ましい。

【0065】

シート状物の空隙内に無機微粒子などの各種微粒子を存在させるには、例えば、上記の液状組成物をシートに含浸させた後、一定のギャップを通し、余分の液状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。

【0066】

また、無機微粒子として板状粒子を用いる場合には、セパレータ中での板状粒子の配向性を高め、板状粒子をセパレータ面に平行または略平行に配向させることで、デンドライトによるセパレータの突き抜けを防止して、これによる短絡の発生を良好に抑制することができる。セパレータ中での板状粒子の配向性を高めて、その機能を有効に作用させるためには、上記液状組成物を含浸させた基体において、該液状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、液状組成物をシート状物に含浸させた後、一定のギャップを通すことで、液状組成物にシェアをかけることができる。

【0067】

セパレータの（II）の製造方法は、上記液状組成物に更に繊維状物を含有させ、これをフィルムや金属箔などの基材上に塗布し、所定の温度で乾燥した後に、該基材から剥離する方法である。すなわち、繊維状物のシート化と無機微粒子を含有させる操作を同時に行う方法である。なお、（II）の方法で使用する液状組成物は、繊維状物を含有させることが必須である点を除き、（I）の方法で用いる液状組成物と同じである。また、（II）の方法で得られるセパレータにおいても、繊維状物で形成されるシート状物の空隙内に、無機微粒子の一部または全部が存在する構造とすることが望ましい。

【0068】

セパレータの（III）の製造方法は、例えば、上記の無機微粒子および繊維状物に、更に必要に応じて熱溶融性微粒子やバインダを用いて、水または適当な溶媒に分散させたスラリー状などの液状組成物を調製し、ブレードコーター、ロールコーター、ダイコーター、スプレーコーターなどの従来公知の塗布装置を用いて、上記液状組成物を電極（正極または負極）上に塗布し、乾燥する方法である。これにより、電極と一体化した構造のセパ

レータを得ることができる。上記液状組成物には、例えば、（Ｉ）や（II）の製造方法について説明した液状組成物と同じものが使用できる。

【0069】

なお、本発明のセパレータは、上記の構造に限定されるものではない。例えば、無機微粒子は、個々に独立して存在していなくてもよく、互いに、または、繊維状物に、一部が融着されていても構わない。

【0070】

上記（Ｉ）～（III）の方法によって作製されたセパレータは、乾燥後に熱処理を施し、セパレータ中に含有されている水分や、溶媒（分散媒）といった揮発成分を除去することが望ましい。これらの揮発成分を除去することで、非水電解質電池において、充放電を繰り返した際の電池特性の劣化を抑制できるため、長期信頼性に優れた非水電解質電池を提供できるようになる。水分や溶媒の残留量としては、セパレータに対して１００ｐｐｍ以下であることが望ましい。

【0071】

上記熱処理の温度は、セパレータ中に熱溶融性微粒子を含む場合には、多孔質層のシャットダウン温度未満の温度とする。シャットダウン温度以上の温度で熱処理を施すと、多孔質層の空孔が閉塞してしまうため、このような電極を使用した非水電解質電池は、その特性が劣るものとなる。セパレータ中に熱溶融性微粒子を含まず、膨潤性微粒子の使用によってシャットダウン機能を付与したセパレータの場合には、喩えセパレータを加熱して高温に曝しても、その後に冷却すれば膨潤性微粒子が加熱前の状態に戻るため、セパレータの特性（イオン透過性など）は損なわれない。そのため、膨潤性微粒子を有するセパレータでは、膨潤性微粒子や繊維状物を構成する樹脂の熱分解温度以下の温度であれば熱処理温度に特に制限は無い。また、熱溶融性微粒子を使用せず、シャットダウン機能を付与していないセパレータについても、熱処理温度は、例えば繊維状物の熱分解温度以下であればよい。

【0072】

具体的な熱処理温度としては、例えば、７０～１４０℃、また、熱処理の時間としては、例えば、１時間以上、より好ましくは３時間以上であって、７２時間以下、より好ましくは２４時間以下とすることが望ましい。このような熱処理は、例えば、温風循環型の恒温槽中で行うことができる。また、必要に応じて真空乾燥機を用いて減圧乾燥を行なってもよい。

【0073】

このようにして得られるセパレータは、例えば１５０℃での熱収縮率を５％未満とすることができ、高温下での熱収縮が生じ難いため、電池内が高温になった場合でも、正極と負極とを良好に隔離して短絡の発生を抑制することができる。なお、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。

【0074】

本発明の非水電解質電池は、本発明のセパレータを有していれば特に制限はなく、従来公知の構成、構造が採用できる。なお、本発明の非水電解質電池には、一次電池と二次電池が含まれるが、以下には、特に主要な用途である二次電池の構成を例示する。

【0075】

非水電解質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。

【0076】

正極としては、従来公知の非水電解質電池に用いられている正極であれば特に制限はない。例えば、活物質として、$Li_{1+x}MO_2$（－０．１＜ｘ＜０．１、Ｍ：Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎなど）で表されるリチウム含有遷移金属酸化物；$LiMn_2O_4$などのリチウムマ

ンガン酸化物；$LiMn_2O_4$のMnの一部を他元素で置換した$LiMn_xM_{(1-x)}O_2$；オリビン型$LiMPO_4$（M：Co、Ni、Mn、Fe）；$LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$；$Li_{(1+a)}Mn_xNi_yCo_{(1-x-y)}O_2$（$-0.1<a<0.1$、$0<x<0.5$、$0<y<0.5$）；などを適用することが可能であり、これらの正極活物質に公知の導電助剤（カーボンブラックなどの炭素材料など）やＰＶＤＦなどの結着剤などを適宜添加した正極合剤を、集電体を芯材として成形体に仕上げたものなどを用いることができる。

【0077】

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。

【0078】

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。

【0079】

負極としては、従来公知の非水電解質電池に用いられている負極であれば特に制限はない。例えば、活物質として、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、炭素繊維などの、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料の１種または２種以上の混合物が用いられる。また、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｇｅ、Ｂｉ、Ｓｂ、Ｉｎなどの元素およびその合金、リチウム含有窒化物、または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。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などの結着剤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に仕上げたものが用いられる他、上記の各種合金やリチウム金属の箔を単独、もしくは集電体上に形成したものを用いてもよい。

【0080】

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、また、下限は５μｍであることが望ましい。

【0081】

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

【0082】

電極は、上記の正極と上記の負極とを、本発明のセパレータを介して積層した積層体や、更にこれを巻回した巻回電極体の形態で用いることができる。なお、巻回電極体においては、セパレータに割れや無機微粒子などの微粒子の脱落などの欠陥が生じ易く、また、ラミネートフィルム外装体や角形の外装缶を用いる場合などでは、巻回電極体を更に扁平状に押しつぶしたような形状にして用いるため、セパレータの欠陥が特に生じ易い。セパレータに上記のような欠陥が生じた巻回電極体を用いて構成した電池では、その特性が劣るものとなる。しかし、本発明のセパレータでは、喩え上記のような扁平状の巻回電極体を構成しても、上記の欠陥が生じ難いため、信頼性に優れた非水電解質電池を構成することができる。

【0083】

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１種のみからなる有機溶媒、あるいは２種以上の混合溶媒に、例えば、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li_2C_2F_4(SO_3)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC_nF_{2n+1}SO_3$（n≧２）、$LiN(RfOSO_2)_2$〔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１種を溶解させることによって調製したものが使用される。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。

【0084】

また、上記の有機溶媒の代わりに、エチル－メチルイミダゾリウムトリフルオロメチルスルホニウムイミド、ヘプチル－トリメチルアンモニウムトリフルオロメチルスルホニウムイミド、ピリジニウムトリフルオロメチルスルホニウムイミド、グアジニウムトリフルオロメチルスルホニウムイミドといった常温溶融塩を用いることもできる。

【0085】

更に、上記の非水電解液にＰＶＤＦ、ＰＶＤＦ－ＨＥＰ、ＰＡＮ、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド－プロピレンオキシド共重合体、主鎖あるいは側鎖にエチレンオキシド鎖を含む架橋ポリマー、架橋したポリ（メタ）アクリル酸エステルといった公知のゲル電解質形成可能なホストポリマーを用いてゲル化した電解質を用いることもできる。

【0086】

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

【実施例】

【0087】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施をすることは、全て本発明の技術的範囲に包含される。

【0088】

実施例１

水１０００ｇ、無機微粒子としてシリカ粉砕品１０００ｇ、およびバインダとしてＳＢＲラテックス（無機微粒子１００質量部に対してＳＢＲ固形分が３質量部）を容器入れ、スリーワンモーターで１時間撹拌して分散させ、均一なスラリーを得た。なお、シリカ粉砕品の粒度分布は、D_{10}＝０．２８４μｍ、D_{50}＝０．５８９μｍ、D_{90}＝１．３４３μｍであった。このスラリー中に、厚みが１５μｍのＰＥＴ製不織布を通し、引き上げ塗布によりスラリーを塗布した後、乾燥して、厚みが２０μｍのセパレータを作製した。

【0089】

作製したセパレータ表面を倍率５０００倍にてＳＥＭ観察した。このとき、２０μｍ×１５μｍの視野において確認できる粒子径０．３μｍ以下の無機微粒子および粒子径１μｍ以上の無機微粒子の、無機微粒子全個数中の割合は、それぞれ、２０％、１５％であった。

【0090】

上記のセパレータについて、無機微粒子であるシリカの比重を２．２ｇ／ｃｍ^3、バインダの比重を１ｇ／ｃｍ^3、ＰＥＴの比重を１．３８ｇ／ｃｍ^{3}として算出した無機微粒子の体積含有率は、３３．８％である。

【0091】

実施例２

無機微粒子を、大粒子径の板状ベーマイト（D_{10}＝０．３９３μｍ、D_{50}＝０．９５９μｍ、D_{90}＝１．７６７μｍ、アスペクト比１０）５００ｇと、小粒子径の板状ベーマイト（D_{10}＝０．１３２μｍ、D_{50}＝０．３５５μｍ、D_{90}＝１．０３０μｍ、アスペクト比２０）５００ｇとを混合したものに変更した以外は、実施例１と同様にしてセパレータを作製した。なお、ＳＥＭ観察により、大粒子径の板状ベーマイトおよび小粒子径の板状ベーマイトについて、その形状が板状であることを確認した。

【0092】

また、上記のセパレータについて、実施例１と同じ条件でのＳＥＭ観察により求めた粒子径０．３μｍ以下の無機微粒子および粒子径１μｍ以上の無機微粒子の、無機微粒子全個数中の割合は、それぞれ１３％、３１％であった。

【0093】

上記のセパレータについて、無機微粒子であるベーマイトの比重を３．０ｇ／ｃｍ^3、バインダの比重を１ｇ／ｃｍ^3、ＰＥＴの比重を１．３８ｇ／ｃｍ^{3}として算出した無機微粒子の体積含有率は、３２．６％である。

【0094】

実施例３

無機微粒子を、大粒子径の板状ベーマイト（D_{10}＝０．３９３μｍ、D_{50}＝０．９５９μｍ、D_{90}＝１．７６７μｍ、アスペクト比１０）８００ｇと、小粒子径の板状ベーマイト（D_{10}＝０．１３２μｍ、D_{50}＝０．３５５μｍ、D_{90}＝１．０３０μｍ、アスペクト比２０）５００ｇとを混合したものに変更した以外は、実施例１と同様にしてセパレータを作製した。

【0095】

上記のセパレータについて、実施例１と同じ条件でのＳＥＭ観察により求めた粒子径０．３μｍ以下の無機微粒子および粒子径１μｍ以上の無機微粒子の、無機微粒子全個数中の割合は、それぞれ１１％、４２％であった。

【0096】

また、上記のセパレータについて、無機微粒子であるベーマイトの比重を３．０ｇ／ｃｍ^3、バインダの比重を１ｇ／ｃｍ^3、ＰＥＴの比重を１．３８ｇ／ｃｍ^{3}として算出した無機微粒子の体積含有率は、３３．１％である。

【0097】

実施例４

無機微粒子を、大粒子径の板状ベーマイト（D_{10}＝０．３９３μｍ、D_{50}＝０．９５９μｍ、D_{90}＝１．７６７μｍ、アスペクト比１０）２００ｇと、小粒子径の板状ベーマイト（D_{10}＝０．１３２μｍ、D_{50}＝０．３５５μｍ、D_{90}＝１．０３０μｍ、アスペクト比２０）８００ｇとを混合したものに変更した以外は、実施例１と同様にしてセパレータを作製した。

【0098】

上記のセパレータについて、実施例１と同じ条件でのＳＥＭ観察により求めた粒子径０．３μｍ以下の無機微粒子および粒子径１μｍ以上の無機微粒子の、無機微粒子全個数中の割合は、それぞれ２０％、２８％であった。

【0099】

また、上記のセパレータについて、無機微粒子であるベーマイトの比重を３．０ｇ／ｃｍ^3、バインダの比重を１ｇ／ｃｍ^3、ＰＥＴの比重を１．３８ｇ／ｃｍ^{3}として算出した無機微粒子の体積含有率は、３１．３％である。

【0100】

実施例５

無機微粒子を、板状アルミナ（D_{10}＝０．４２６μｍ、D_{50}＝１．４１２μｍ、D_{90}＝２．１０７μｍ、アスペクト比２５）５７０ｇと、小粒子径の板状ベーマイト（D_{10}＝０．１３２μｍ、D_{50}＝０．３５５μｍ、D_{90}＝１．０３０μｍ、アスペクト

比２０）４３０ｇとを混合したものに変更した以外は、実施例１と同様にしてセパレータを作製した。

【0101】

上記のセパレータについて、実施例１と同じ条件でのＳＥＭ観察により求めた粒子径０．３μｍ以下の無機微粒子および粒子径１μｍ以上の無機微粒子の、無機微粒子全個数中の割合は、それぞれ１１％、５６％であった。

【0102】

また、上記のセパレータについて、無機微粒子であるαアルミナの比重を３．９８ｇ／ｃｍ^3、ベーマイトの比重を３．０ｇ／ｃｍ^3、バインダの比重を１ｇ／ｃｍ^3、ＰＥＴの比重を１．３８ｇ／ｃｍ^{3}として算出した板状アルミナの体積含有率は２５．６％、板状ベーマイトの体積含有率は６．４％であり、以上より全無機微粒子の体積含有率は３２．０％である。

【0103】

実施例６

無機微粒子を、球状アルミナ（D_{10}＝０．２４２μｍ、D_{50}＝０．４８７μｍ、D_{90}＝１．０６μｍ）２４９ｇと、大粒子径の板状ベーマイト（D_{10}＝０．３９３μｍ、D_{50}＝０．９５９μｍ、D_{90}＝１．７６７μｍ、アスペクト比１０）７５１ｇとを混合したものに変更した以外は、実施例１と同様にしてセパレータを作製した。

【0104】

上記のセパレータについて、実施例１と同じ条件でのＳＥＭ観察により求めた粒子径０．３μｍ以下の無機微粒子および粒子径１μｍ以上の無機微粒子の、無機微粒子全個数中の割合は、それぞれ１１％、４０％であった。

【0105】

また、上記のセパレータについて、無機微粒子であるアルミナの比重を３．９８ｇ／ｃｍ^3、ベーマイトの比重を３．０ｇ／ｃｍ^3、バインダの比重を１ｇ／ｃｍ^3、ＰＥＴの比重を１．３８ｇ／ｃｍ^{3}として算出した球状アルミナの体積含有率は６．２％、板状ベーマイトの体積含有率は２４．９％であり、以上より全無機微粒子の体積含有率は３１．１％である。

【0106】

実施例７

無機微粒子を、球状アルミナ（D_{10}＝０．２４２μｍ、D_{50}＝０．４８７μｍ、D_{90}＝１．０６μｍ）４０６ｇと、塊状シリカ（D_{10}＝０．２８４μｍ、D_{50}＝０．５８９μｍ、D_{90}＝１．３４３μｍ）５９４ｇとを混合したものに変更した以外は、実施例１と同様にしてセパレータを作製した。

【0107】

上記のセパレータについて、実施例１と同じ条件でのＳＥＭ観察により求めた粒子径０．３μｍ以下の無機微粒子および粒子径１μｍ以上の無機微粒子の、無機微粒子全個数中の割合は、それぞれ１８％、１１％であった。

【0108】

また、上記のセパレータについて、無機微粒子であるアルミナの比重を３．９８ｇ／ｃｍ^3、シリカの比重を２．２ｇ／ｃｍ^3、バインダの比重を１ｇ／ｃｍ^3、ＰＥＴの比重を１．３８ｇ／ｃｍ^{3}として算出した球状アルミナの体積含有率は６．６％、シリカの体積含有率は２６．５％であり、以上より全無機微粒子の体積含有率は３３．１％である。

【0109】

実施例８～１４

スラリー調製時に、熱溶融性微粒子としてＰＥ微粒子（平均粒子径０．６μｍ、融点１１８℃）２５０ｇを更に加えた以外は、実施例１～７と同様にしてセパレータを作製した。

【0110】

実施例８～１４のセパレータについて、実施例１と同じ条件でのＳＥＭ観察により求め

た粒子径０．３μｍ以下の無機微粒子および粒子径１μｍ以上の無機微粒子の、無機微粒子全個数中の割合を、表１に示す。また、実施例８～１４のセパレータについて、ＰＥ微粒子の比重を１ｇ／ｃｍ^{3}とした以外は、実施例１～７のセパレータと同様にして求めた無機微粒子の体積含有率も、表１に併記する。

【0111】

比較例１

水１０００ｇ、無機微粒子として球状シリカ１０００ｇ、およびバインダとしてＳＢＲラテックス（無機微粒子１００質量部に対してＳＢＲ固形分が３質量部）を容器入れ、スリーワンモーターで１時間撹拌して分散させ、均一なスラリーを得た。なお、球状シリカの粒度分布は、D_{10}＝０．３９６μｍ、D_{50}＝０．８７４μｍ、D_{90}＝１．２０５μｍであった。また、球状シリカをＳＥＭ観察し、その形状が球状であることを確認した。

【0112】

上記のスラリー中に、厚みが１５μｍのＰＥＴ製不織布を通し、引き上げ塗布により、スラリーを塗布した後、乾燥して、厚みが２０μｍのセパレータを作製した。

【0113】

上記のセパレータについて、実施例１と同じ条件でのＳＥＭ観察により求めた粒子径０．３μｍ以下の無機微粒子および粒子径１μｍ以上の無機微粒子の、無機微粒子全個数中の割合は、それぞれ、７％、２８％であった。

【0114】

上記のセパレータについて、無機微粒子であるシリカの比重を２．２ｇ／ｃｍ^3、バインダの比重を１ｇ／ｃｍ^3、ＰＥＴの比重を１．３８ｇ／ｃｍ^{3}として算出した無機微粒子の体積含有率は、２８．５％である。

【0115】

比較例２

無機微粒子を球状アルミナ（D_{10}＝０．２４２μｍ、D_{50}＝０．４８７μｍ、D_{90}＝１．０６μｍ）１０００ｇに変更した以外は、比較例１と同様にしてセパレータを作製した。

【0116】

上記のセパレータについて、実施例１と同じ条件でのＳＥＭ観察により求めた粒子径０．３μｍ以下の無機微粒子および粒子径１μｍ以上の無機微粒子の、無機微粒子全個数中の割合は、それぞれ１３％、８％であった。

【0117】

また、上記のセパレータについて、無機微粒子であるアルミナの比重を４．０ｇ／ｃｍ^3、バインダの比重を１ｇ／ｃｍ^3、ＰＥＴの比重を１．３８ｇ／ｃｍ^{3}として算出した無機微粒子の体積含有率は、２８．２％である。

【0118】

比較例３

無機微粒子を、実施例１で用いたシリカ粉砕品から、沈降分離により微粉を分離したもの（D_{10}＝０．４８７μｍ、D_{50}＝０．９５９μｍ、D_{90}＝１．５８７μｍ、アスペクト比１０）１０００ｇに変更した以外は、比較例１と同様にしてセパレータを作製した。

【0119】

上記のセパレータについて、実施例１と同じ条件でのＳＥＭ観察により求めた粒子径０．３μｍ以下の無機微粒子および粒子径１μｍ以上の無機微粒子の、無機微粒子全個数中の割合は、それぞれ３％、５３％であった。

【0120】

また、上記のセパレータについて、無機微粒子であるシリカの比重を２．２ｇ／ｃｍ^3、バインダの比重を１ｇ／ｃｍ^3、ＰＥＴの比重を１．３８ｇ／ｃｍ^{3}として算出した無機微粒子の体積含有率は、２８．６％である。

【0121】
表１に、実施例１～１４および比較例１～３のセパレータの構成を示す。また、実施例１～１４および比較例１～３のセパレータについて、下記の方法により透気度を測定し、更に、熱溶融性微粒子を含有させた実施例８～１４のセパレータについて、下記のシャットダウン特性評価を行った。これらの結果を、セパレータの空隙率と合わせて表２に示す。

【0122】
＜セパレータの透気度＞
ＪＩＳ　Ｐ　８１１７に準拠した方法で測定され、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によりセパレータの透気度を評価した。

【0123】
＜セパレータのシャットダウン特性＞
４ｃｍ×４ｃｍの大きさに切断された各セパレータ片を、端子付きの２枚のステンレス板で挟み込みアルミラミネートフィルムの袋に挿入し、非水電解液を注入した後、端子の先を袋の外に出した状態で袋を封止して試験用の試料とした。ここで、非水電解液としては、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用いた。上記試料を恒温槽に入れ、接点抵抗計により、上記端子に１ｋＨｚの交流を印加したときの抵抗値を測定しながら、室温から毎分１℃の割合で温度上昇させて加熱し、内部抵抗の温度変化を求めた。そして、抵抗値が室温での値の１０倍以上となった時の温度を、セパレータのシャットダウン温度とした。

【0124】

【表1】

	無機微粒子			
	種類	体積含有率（%）	粒子径0．３μｍ以下の粒子の個数割合（%）	粒子径1μｍ以上の粒子の個数割合（%）
実施例1	塊状シリカ	33．8	20	15
実施例2	板状ベーマイト(50:50)	32．6	13	31
実施例3	板状ベーマイト(80::20)	33．1	11	42
実施例4	板状ベーマイト(20:80)	31．3	20	28
実施例5	板状アルミナ 板状ベーマイト	32	11	56
実施例6	球状アルミナ 板状ベーマイト	31．1	11	40
実施例7	球状アルミナ 塊状シリカ	33．1	18	11
実施例8	塊状シリカ	26．3	20	14
実施例9	板状ベーマイト(50:50)	25．1	12	31
実施例10	板状ベーマイト(80:20)	26	12	40
実施例11	板状ベーマイト(20:80)	24．2	19	28
実施例12	板状アルミナ 板状ベーマイト	25．4	10	55
実施例13	球状アルミナ 板状ベーマイト	23．5	11	37
実施例14	球状アルミナ 塊状シリカ	24．6	20	11
比較例1	球状シリカ	28．5	7	26
比較例2	球状アルミナ	28．2	13	8
比較例3	塊状シリカ	28．6	3	53

【0125】

【表2】

	空隙率（%）	透気度（sec／100ml）	シャットダウン温度（℃）
実施例1	23．1	95	—
実施例2	23．9	153	—
実施例3	23．2	165	—
実施例4	24．9	140	—
実施例5	23．3	152	—
実施例6	24．9	138	—
実施例7	23．9	91	—
実施例8	21．6	100	120
実施例9	22．9	156	121
実施例10	22．1	165	120
実施例11	23．8	153	122
実施例12	22．9	142	123
実施例13	23	167	120
実施例14	22．3	103	121
比較例1	28．6	78	—
比較例2	30．3	66	—
比較例3	25．7	90	—

【0126】
更に、実施例１～１４および比較例１～３のセパレータについて、下記の方法により耐短絡性を評価した。これらの結果は表３に示す。

【0127】
＜耐短絡性＞
実施例１～１４または比較例１～３のセパレータを直径２３ｍｍの円形に打ち抜き、該セパレータ片を、１８ｍｍの円形に打ち抜いた金属リチウムを貼り付けたステンレス板の金属リチウム側と１８ｍｍの円形に打ち抜いた銅箔とで挟み込み、ステンレス製のセル中央に設置した。ここで、セル内部に非水電解液として、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注入し、ステンレス板上部より巻きばねで均一に加重した状態で完全に蓋をした。なお、このセルについて、銅箔側と金属リチウム側とは、電気的に絶縁された状態にあり、金属リチウム側を正極、銅箔側を負極として、それぞれに端子を接続し

た。
【0128】
このように作成されたモデルセルについて、電流値の上限を６０ｍＡとして、０ｍＡから６ｍＡ／６ｍｉｎの割合で上昇させながら銅箔上へＬｉ電析を行い、短絡が確認された時点の電流を短絡電流とした。すなわち、短絡電流が大きいほど、セパレータの耐短絡性が優れているといえる。
【0129】
実施例１５
＜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ＰＶＤＦ５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整した。この負極合剤含有ペーストを、銅箔からなる厚さ１０μｍの集電体の両面に、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の負極を作成した。さらにこの負極の銅箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。
【0130】
＜正極の作製＞
正極活物質である$LiCoO_2$：８５質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック１０質量部と、バインダであるＰＶＤＦ５質量部とを、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整した。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１５０μｍになるように正極合剤層の厚みを調整し、その後裁断して、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。
【0131】
＜電池の組み立て＞
上記のようにして得られた正極と負極とを、幅４７ｍｍにスリットした実施例１のセパレータを介して渦巻状に巻回して巻回電極体とした。この巻回電極体を押しつぶして扁平状にし、ラミネートフィルム外装材内に装填し、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１：２の体積比で混合した溶媒に、$LiPF_6$を１ｍｏｌ／ｌの濃度で溶解させた溶液）を注入し、真空封止を行って非水電解質電池を作製した。
【0132】
実施例１６～２８および比較例４～６
セパレータを実施例２～１４または比較例１～３のものに変更した他は、実施例１５と同様にして非水電解質電池を作製した。
【0133】
実施例１５～２８および比較例４～６の非水電解質電池について、下記の充放電効率評価、負荷特性評価および耐短絡性評価を行った。結果を表３に示す。
【0134】
＜充放電効率＞
実施例１５～２８および比較例４～６の非水電解質電池について、０．２Ｃでの定電流充電（４．２Ｖまで）と４．２Ｖでの定電圧充電による充電（定電流充電と定電圧充電の合計時間１５時間）の後、３．０Ｖまで０．２Ｃで放電を行い、充放電効率（充電容量に対する放電容量の割合を百分率で示したもの）を求めた。なお、充放電効率はそれぞれ電池１０個の平均値として求めた。
【0135】
＜負荷特性＞
０．２Ｃでの定電流充電（４．２Ｖまで）と４．２Ｖでの定電圧充電による充電（定電

流充電と定電圧充電の合計時間１５時間）の後、３．０Ｖまで所定電流値で放電を行い、そのときの放電容量を、充放電効率評価の際に求めた０．２Ｃ放電での放電容量で除したものを百分率で表して、電池の負荷特性を評価した。なお、放電時の電流値は、１Ｃと２Ｃとした。

【0136】

【表3】

	セパレータ		電池特性		
	種類	短絡電流（mA）	充放電効率（%）	1C放電容量／0．2C放電容量（%）	2C放電容量／0．2C放電容量（%）
実施例15	実施例1	＞60	99．7	98	92
実施例16	実施例2	＞60	99．2	98	90
実施例17	実施例3	＞60	99．6	98	88
実施例18	実施例4	＞60	99．4	99	86
実施例19	実施例5	＞60	99．5	98	88
実施例20	実施例6	＞60	99．3	98	90
実施例21	実施例7	＞60	99．4	99	89
実施例22	実施例8	＞60	99	98	90
実施例23	実施例9	＞60	99．1	98	90
実施例24	実施例10	＞60	99	99	86
実施例25	実施例11	＞60	98．8	99	85
実施例26	実施例12	＞60	99．2	97	89
実施例27	実施例13	＞60	98．7	98	90
実施例28	実施例14	＞60	99．3	98	90
比較例4	比較例1	30	99．5	99	87
比較例5	比較例2	24	99．5	98	89
比較例6	比較例3	18	98．9	98	91

【0137】

表３より次のことが分かる。実施例１５～２８の非水電解質電池では、負荷特性はいずれも２Ｃでの放電容量が０．２Ｃでの放電容量の８５～９２％と高い値であり、かつ、これらの非水電解質電池に用いたセパレータ（実施例１～１４のセパレータ）は、短絡電流がいずれも６０ｍＡを超えており、高い耐短絡性を備えていることが確認できた。

【0138】

なお、実施例１～１４のセパレータでは、上記の通り、短絡電流が６０ｍＡを超えているが、これらの結果から、実施例１～１４のセパレータを用いた非水電解質電池（例えば、実施例１５～２８の非水電解質電池）では、１０Ｃの電流値で充電しても短絡が生じないと推測される。

【0139】
　また、実施例１５～２８の非水電解質電池は、正極、負極およびセパレータを重ね合わせて渦巻状に巻回し、更に扁平状に押しつぶした形状の巻回電極体を有しているが、実施例１５～２８の非水電解質電池では、充放電効率および負荷特性が良好に評価できており、上記のような形態の巻回電極体であっても、セパレータの欠陥に基づく短絡が生じていない。よって、本発明のセパレータは、巻回電極体（特に扁平状の巻回電極体）を有する電池に用いても、優れた信頼性を確保できることが分かる。
【0140】
　一方、比較例４～６の非水電解質電池においては、２Ｃでの放電容量が０．２Ｃでの放電容量の８７～９１％であり負荷特性は良好であるものの、これらの電池に用いたセパレータ（比較例１～３のセパレータ）は、短絡電流が１８～３０ｍＡと低く、このようなセパレータを有する電池も、実施例１～１４の電池に比べると耐短絡性が劣っているといえ、負荷特性と耐短絡性とが、良好に両立できていない。

(72)発明者　児島　映理
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
(72)発明者　青山　茂夫
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
(72)発明者　片山　秀昭
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内

Ｆターム(参考) 5H021 BB12 CC02 CC04 EE04 EE21 EE22 EE23 EE31 HH03 HH06
5H029 AJ02 AJ03 AJ12 AK01 AK03 AL01 AL02 AL06 AL07 AL11
AL12 AL18 AM03 AM04 AM05 AM07 AM09 AM16 CJ06 CJ22
DJ04 DJ15 DJ16 EJ03 EJ06 EJ08 EJ12 HJ05 HJ14
5H050 AA02 AA08 AA15 BA15 CA01 CA07 CA08 CA09 CB01 CB02
CB07 CB08 CB11 CB12 CB29 DA02 DA03 DA09 DA19 EA01
EA13 EA14 EA23 FA04 FA16 FA17 FA18 GA08 GA22 GA23
HA05 HA14

(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2008-27634
(P2008-27634A)
(43)公開日　平成20年2月7日(2008.2.7)

(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	M	5H029

審査請求 未請求　請求項の数 4　OL　（全 16 頁）

(21)出願番号　特願2006-196361 (P2006-196361)
(22)出願日　平成18年7月19日 (2006.7.19)

(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　福本　友祐
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内
(72)発明者　林　徹也
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウムイオン二次電池

(57)【要約】
【課題】良好な物性を有するフィラーを活用することによって、筋引きなどの課題を排除した良質な多孔質耐熱層を有するリチウムイオン二次電池を安定かつ大量に生産する。
【解決手段】本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する活物質を主成分とする正極板および負極板と、この正極板と負極板とが相対向する面に設けた多孔質耐熱層と、非水電解質とからなり、多孔質耐熱層のフィラーとして、５．０μm以下に粒度分布を有し、粒度分布測定におけるＤ１０が０．２～０．６μmでありかつモード径が０．８０～１．２５μmの金属酸化物を用いたことを特徴とする。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項1】
リチウムイオンを吸蔵・放出する活物質を主成分とする正極板および負極板と、この正極板と負極板とが相対向する面に設けた多孔質耐熱層と、非水電解質とからなるリチウムイオン二次電池であって、
前記多孔質耐熱層のフィラーとして、最大粒子径が５．０μｍ以下に粒度分布を有し、粒度分布測定におけるＤ１０が０．２～０．６μｍでありかつモード径が０．８０～１．２５μｍの金属酸化物を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。
【請求項2】
前記正極板と負極板とが相対向する面に、微多孔質フィルムからなるセパレータをさらに設けたことを特徴とする、請求項１記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項3】
前記多孔質耐熱層の厚みを２～２０μｍとしたことを特徴とする、請求項２記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項4】
前記金属酸化物として酸化マグネシウムを用いたことを特徴とする、請求項１記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【0001】
本発明はリチウムイオン二次電池に関し、より詳しくはセラミックス粒子を主体とする多孔質耐熱層を用いた場合に生産性を向上させる技術に関する。
【背景技術】
【0002】
リチウムイオン二次電池は、正極活物質（リチウム含有酸化物など）、負極活物質（炭素質材料やＳｉ化合物など）ともに容量密度が高いので、あらゆる機器の電源として用途が拡大している。近年、さらなる高容量、高出力、大型化が求められる一方、このような電池が不慮の事態により異常短絡が発生した場合の過熱が懸念されている。
【0003】
現在、正極板と負極板とを電子的に絶縁するセパレータとして、主にポリオレフィンなどの樹脂からなる微多孔質フィルムが用いられている。この微多孔質フィルムは非水電解質を保持する能力に優れる反面、高温下で変形しやすいので、電池内部で異常短絡が発生すると、過熱によって短絡箇所を中心に欠損が拡大し、さらなる過熱を招く虞がある。
【0004】
そこで特許文献１のように、負極板の表面に酸化マグネシウムの粉末を含む多孔質耐熱層を形成することにより、高熱が発生してセパレータが溶融しても、正極板と負極板とが直接接触することを防ぐ短絡防止技術が提案されている。
【特許文献1】特開２００３－１４２０７８号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【0005】
上述した多孔質耐熱層は、酸化マグネシウムなどの金属酸化物をフィラーとして、添加物や溶媒とともに混合してスラリーにし、塗布工法で負極板などの対象物の表面に設けることになる。しかしながら一般的に酸化マグネシウム粉末をはじめとする無機酸化物は、形状によっては凝集しやすい性質を有する。よって無作為にこれら無機酸化物を選択し、グラビアロールなどを用いて負極板などの上に塗布することによって多孔質耐熱層を形成すると、凝集した無機酸化物の塊が塗布手段（例えばグラビアロール、ニップロール、ダイノズルなど）に引っ掛り、この箇所だけ多孔質耐熱層が形成されない筋引き現象が発生する。この筋引き箇所には多孔質耐熱層が存在しないので、万一この箇所に導電性の高い異物が存在した場合、上述した多孔質耐熱層の効果は発揮されなくなる。また何らかの手

段で凝集した無機酸化物の塊を取り除いたとしても、多量にこの塊が発生すると、前駆体であるスラリーの濃度が小さくなるので、所望する物性を有する多孔質耐熱層を得ることが困難になる。

【0006】

本発明は上述した課題を解決するためのものであり、良好な物性を有するフィラーを活用することによって、筋引きなどの課題を排除した良質な多孔質耐熱層を有するリチウムイオン二次電池を安定かつ大量に生産することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する活物質を主成分とする正極板および負極板と、この正極板と負極板とが相対向する面に設けた多孔質耐熱層と、非水電解質とからなり、多孔質耐熱層のフィラーとして、５．０μｍ以下に粒度分布を有し、粒度分布測定におけるＤ１０が０．２～０．６μｍでありかつモード径が０．８０～１．２５μｍの金属酸化物を用いたことを特徴とする。

【0008】

上述した物性を有する金属酸化物は凝集性が極めて低いので、これをフィラーとすることにより、所望の厚みを有し筋引きがない良質な多孔質耐熱層を、塗布工程で安定に作製することが可能になる。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、所望の厚みを有し筋引きがない良質な多孔質耐熱層を、塗布工程で安定に作製することが可能になるので、耐熱性が高いリチウムイオン二次電池を安定かつ大量に生産することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下に、発明を実施するための最良の形態について、図を用いて詳細に説明する。

【0011】

第１の発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出する活物質を主成分とする正極板および負極板と、この正極板と負極板とが相対向する面に設けた多孔質耐熱層と、非水電解質とからなり、多孔質耐熱層のフィラーとして、５．０μｍ以下に粒度分布を有し、粒度分布測定におけるＤ１０が０．２～０．６μｍでありかつモード径が０．８０～１．２５μｍの金属酸化物を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池に関する。

【0012】

図１は本発明のリチウムイオン二次電池の極板群の一部を示す概略断面図である。正極板１と負極板２とが相対向する面に多孔質耐熱層３を設け、この多孔質耐熱層３に非水電解質を含浸させることにより、リチウムイオン二次電池の極板群が構成される。この極板群を外装缶に挿入することにより、本発明のリチウムイオン二次電池が構成される。本発明ではこの多孔質耐熱層３のフィラーとして、５．０μｍ以下に粒度分布を有し、粒度分布測定におけるＤ１０が０．２～０．６μｍでありかつモード径が０．８０～１．２５μｍの金属酸化物を用いたことを特徴とする。

【0013】

以下に、各々のパラメータが有する意義について説明する。まず粒度分布を５．０μｍ以下にすることにより、混在する粗粉による沈降を抑えることができる。

【0014】

また粒度分布測定におけるＤ１０を０．６μｍ以下にすることにより、粒子どうしの相互作用によりスラリーに構造性を持たせて増粘性を付与し、凝集を抑えることができる。ただしＤ１０が０．２μｍ未満だと上述した相互作用が過度になってかえって凝集の発生を促すことになる。なおＤ１０とは、粒度分布の累積グラフにおける１０体積％での粒子径を指す。

【0015】
さらに粒度分布測定におけるモード径を０．８０～１．２５μｍにすることにより、多孔質耐熱層を形成した際の多孔度を適正化できるので、電池の放電特性を向上できる。ここでモード径が０．８０μｍ未満の場合は多孔質耐熱層３を形成した際の多孔度が過小になり、逆に１．２５μｍを超える場合はこの多孔度が過度となり、ともに放電特性が低下する。なおモード径とは、粒度分布の中で最も粒子頻度が高い部分の粒子径のことを指す。
【0016】
以上のパラメータを全て満たすことにより、総合的に適度な凝集力により前駆体であるスラリーに構造粘性を持たせて沈降性を抑制しつつ、筋引きなどに直結する大きな凝集塊を発生させないようにできる。ここで粒度分布測定として、マイクロトラック社粒度分布測定装置ＨＲＡ（商品名）などの湿式測定を用いた場合でも、マイクロトラック社粒度分布測定装置エアロトラックＳＰＲ（商品名）などの乾式測定を用いた場合でも、フィラーである金属酸化物がほぼ定形（球状、塊状など）を示すため、本発明が規定するパラメータとしては同様の値を得ることができる。
【0017】
ここで多孔質耐熱層３は、正極板１の上に塗布工法で設けてもよく、負極板２の上に塗布工法で設けてもよい。さらにアラミドなどの樹脂をフィラーである金属酸化物と併用して多孔質耐熱層３を構成する場合は、独立膜として形成した後で正極板１と負極板２とが相対向する面に配置してもよい。この多孔質耐熱層３を単独で正極板１と負極板２とが相対向する面に設ける場合、好適な厚みの範囲は５～２０μｍである。
【0018】
第２の発明は、第１の発明において、正極板１と負極板２とが相対向する面に、微多孔質フィルムからなるセパレータをさらに設けたことを特徴とする。上述のように多孔質耐熱層３は塗布工法で作製するために機械的強度が低いので、これのみを正極板１と負極板２とが相対向する面に設けたリチウムイオン二次電池に落下などの衝撃を与えた場合、多孔質耐熱層３が部分的に崩壊する虞がある。ここで微多孔質フィルムからなるセパレータを併用すると、セパレータが衝撃を和らげて多孔質耐熱層３を保護できるので好ましい。この場合セパレータである微多孔質フィルムとしてはポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）などのポリオレフィンを延伸加工したもの（好適な厚みの範囲は３～１８μｍ）を用いることができる。
【0019】
第３の発明は、第２の発明において、多孔質耐熱層３の厚みを２～２０μｍとしたことを特徴とする。セパレータを併用することを勘案しつつ電池容量と高耐熱性とを確保しようとすれば、多孔質耐熱層３の好適な厚みの範囲は２～２０μｍとなる。この好適範囲は筋引き不良の根源である凝集塊の一般的な粒径とほぼ同等なので、本発明の効果が顕著に発揮できる範囲である。なお多孔質耐熱層３の厚みが２μｍ未満であると耐熱性が若干低下し、２０μｍを超えると電池容量を確保できない（若しくは同等の電池容量を確保するために極板群の体積が増加して外装缶への挿入性が低下する）ために好ましくない。
【0020】
第４の発明は、第１の発明において、金属酸化物として酸化マグネシウムを用いたことを特徴とする。酸化マグネシウムは他の金属酸化物（Al_2O_3、ZrO_2など）と比べて硬度が低いので、スラリー形成過程において各種機具を磨耗しないという利点を有する。さらには原料が海水中のMg^{2+}イオンであり、粒径を制御するなどの工数を追加しても他の金属酸化物より安価に供給できるので好ましい。
【0021】
金属酸化物のＢＥＴ測定法における比表面積は５～１２m^2／ｇであるのが好ましい。上述したように、粒度分布測定で得られる金属酸化物の諸パラメータを好適範囲にすることにより、適度な凝集力により前駆体であるスラリーに構造粘性を持たせて沈降性を抑制しつつ、筋引きなどに直結する大きな凝集塊を発生させないようにできる。これに加えて

金属酸化物のＢＥＴ測定法における比表面積を上述した好適範囲に制御することにより、上述した効果をさらに精度よく発揮できる。ここで比表面積が５m^2／ｇ未満であると、適度な凝集力により前駆体であるスラリーに構造粘性を持たせるのがやや困難になり、沈降性が若干高くなる。逆に比表面積が１２m^2/ｇを超えると、筋引きなどに直結する大きな凝集塊がやや発生しやすくなる。

【0022】

本発明で用いる正極板１は、正極集電体および正極集電体の表面に担持された正極合剤層を含む。正極集電体および正極合剤層の形態は、特に限定されない。典型的な形態として、シート状もしくは帯状の正極集電体の片面もしくは両面に、薄膜状の正極合剤層が担持されている。

【0023】

シート状もしくは帯状の正極集電体は、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金などからなる。正極集電体には、穿孔、メッシュ加工、ラス加工、表面処理などが施される場合がある。表面処理には、メッキ処理、エッチング処理、被膜形成などが挙げられる。正極集電体の厚みは、例えば１０～６０μｍである。

【0024】

正極合剤層は、正極活物質を含む。正極活物質には、例えば、リチウムイオンをゲストとして受け入れ得るリチウム含有酸化物が用いられる。このようなリチウム含有酸化物には、例えば、コバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムから選ばれる少なくとも１種の遷移金属と、リチウムとの複合金属酸化物が挙げられる。なかでも、遷移金属の一部が、Ａｌ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｃａなどで置換されているものが望ましい。

【0025】

リチウム含有酸化物のなかでも、Li_xCoO_2、Li_xMnO_2、Li_xNiO_2、Li_xCrO_2、αLi_xFeO_2、Li_xVO_2、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xCo_yM_{1-y}O_z$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$、$Li_xMn_2O_4$、$Li_xMn_{2-y}M_yO_4$（ここで、Ｍ＝Ｎａ、Ｍｇ、Ｓｃ、Ｙ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｐｂ、ＳｂおよびＢよりなる群から選ばれる少なくとも１種、ｘ＝０～１．２、ｙ＝０～０．９、ｚ＝２～２．３）、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物のリチウム化物、ニオブ酸化物のリチウム化物等が好ましい。これらは単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、上記のｘ値は、充放電により増減する。正極活物質の平均粒径は、１～３０μｍであることが好ましい。

【0026】

正極合剤層は、結着剤、導電剤などを含むことができる。結着剤、導電剤などには、例えば負極合剤層に含ませることのできる上述の結着剤や導電剤と同様の材料を用いることができる。

【0027】

一般的な正極板１の製造法では、まず、正極合剤ペーストが調製される。正極合剤ペーストは、正極合剤を、液状成分（分散媒）と混合して調製される。正極合剤は、正極活物質を必須成分として含み、結着剤、導電剤などを任意成分として含む。

【0028】

正極合剤ペーストは、正極集電体の片面または両面に塗着され、乾燥される。この際、正極集電体には、負極合剤ペーストを塗着しない無地部が設けられる。無地部は正極リードの溶接に利用される。正極集電体に担持された乾燥状態の正極合剤は、圧延ロールにより、圧延され、厚みが制御された正極合剤層が形成される。

【0029】

負極板２は、負極集電体および負極集電体の表面に担持された負極合剤層を含む。負極集電体および負極合剤層の形態は、特に限定されない。典型的な形態では、シート状もしくは帯状の負極集電体の片面もしくは両面に、薄膜状の負極合剤層が担持されている。

【0030】

シート状もしくは帯状の負極集電体は、例えば、銅、銅合金などからなる。負極集電体

には、穿孔、メッシュ加工、ラス加工、表面処理などが施される場合がある。表面処理には、メッキ処理、エッチング処理、被膜形成などが挙げられる。

【0031】

負極合剤層は、負極活物質を含む。負極活物質には、炭素材料、金属単体、合金、金属化合物などが用いられる。炭素材料には、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、メソフェーズ炭素などが挙げられる。金属単体には、例えば、ケイ素、スズなどが挙げられる。合金には、例えば、ケイ素合金（Ｓｉ－Ｔｉ合金、Ｓｉ－Ｃｕ合金など）が挙げられる。金属化合物には、酸化ケイ素（SiO_x（０＜ｘ＜２））、酸化スズ（ＳｎＯ、SnO_2）などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0032】

特に好ましい負極活物質には、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素が挙げられる。これらは、平均粒径（体積基準のメディアン径：Ｄ５０）が５～３５μｍであることが望ましく、１０～２５μｍであることが更に望ましい。

【0033】

負極合剤層は、負極活物質１００重量部あたり、０．５重量部～５重量部の結着剤を含むことが好ましく、０．８～２重量部の結着剤を含むことが更に好ましい。

【0034】

負極合剤層に含ませる結着剤には、例えばポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）やポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）のようなフッ素樹脂、ゴム粒子などが挙げられる。これらのうちでは、特にゴム粒子が好ましい。

【0035】

ゴム粒子には、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、スチレンブタジエンゴムの変性体（変性ＳＢＲ）などが挙げられる。これらのうちでは、特に変性ＳＢＲが好ましい。

【0036】

変性ＳＢＲは、アクリロニトリル単位、アクリレート単位、アクリル酸単位、メタクリレート単位およびメタクリル酸単位よりなる群から選ばれる少なくとも１種を含むことが望ましく、アクリロニトリル単位とアクリレート単位とアクリル酸単位を含むことが特に好ましい。アクリレート単位には、２－エチルヘキシルアクリレートなどが好適である。商業的に入手可能な好ましい結着剤には、日本ゼオン（株）製のＢＭ－４００Ｂ（商品名）などが挙げられる。なお変性ＳＢＲがアクリロニトリル単位とアクリレート単位とアクリル酸単位を含む場合、ＦＴ－ＩＲ測定で得られる吸収スペクトルにおいて、Ｃ＝Ｏ伸縮振動に基づく吸収強度は、Ｃ≡Ｎ伸縮振動に基づく吸収強度の３～５０倍であることが好ましい。

【0037】

負極合剤層は、さらに、負極活物質１００重量部あたり、０．５～３重量部の増粘剤を含むことができる。増粘剤には、例えば、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、メチルセルロース（ＭＣ）、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド（ＰＥＯ）、ポリアクリル酸（ＰＡＮ）などが挙げられる。これらのうちでは、ＣＭＣが特に好ましい。

【0038】

負極合剤層は、さらに、少量の導電剤を含むことができる。導電剤には、例えば、様々なカーボンブラックを用いることができる。

【0039】

一般的な負極板２の製造法では、まず、負極合剤ペーストが調製される。負極合剤ペーストは、負極合剤を、液状成分（分散媒）と混合して調製される。負極合剤は、負極活物質を必須成分として含み、結着剤、導電剤、増粘剤などを任意成分として含む。

【0040】

負極合剤ペーストは、負極集電体の片面または両面に塗着され、乾燥される。この際、負極集電体には、負極合剤ペーストを塗着しない無地部が設けられる。無地部は負極リードの溶接に利用される。負極集電体に担持された乾燥状態の負極合剤は、圧延ロールによ

り、圧延され、厚みが制御された負極合剤層が形成される。

【0041】

多孔質耐熱層３は、金属酸化物１００重量部あたり、１～５重量部の結着剤を含むことが好ましく、２～４重量部の結着剤を含むことが更に好ましく、２．２～４重量部の結着剤を含むことが特に好ましい。結着剤の量が、金属酸化物１００重量部あたり、１重量部未満では、多孔質耐熱層３の強度が十分に得られない場合がある。一方、結着剤の量が、金属酸化物１００重量部あたり、５重量部を超えると、放電特性が低下することがある。ただし、多孔質耐熱層３の厚みによって、結着剤の好適量は変化する。多孔質耐熱層３の厚みが薄いほど、結着剤の量が放電特性に与える影響は小さくなるからである。

【0042】

多孔質耐熱層３に含ませる結着剤は、特に限定されないが、例えば負極合剤層に含ませることのできる上述の結着剤と同様の樹脂材料を用いることができる。なかでも、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ゴム粒子などが多孔質耐熱層３に含ませる結着剤として適している。

【0043】

ゴム粒子やＰＶＤＦは、適度な弾性を有する。適度な弾性を有する結着剤は、負極合剤層よりも、多孔質耐熱層３に豊富に存在することが望ましい。負極合剤層が圧延による応力を吸収するため、多孔質耐熱層３に印加される応力が低減するからである。よって、多孔質耐熱層３の空隙率や細孔径分布の変化は顕著に抑制される。

【0044】

多孔質耐熱層３を負極板２に担持させる場合、まず前駆体としてスラリーが調製される。スラリーは、酸化マグネシウム粒子などの金属酸化物を、液状成分（分散媒）と混合して調製される。スラリーには、金属酸化物を複数種用いてもよく、さらには金属酸化物の他に、結着剤、増粘剤、樹脂フィラーなどを任意成分として含めてもよい。液状成分には、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、シクロヘキサノンなどの有機溶媒、水などが用いられるが、特に限定されない。なお金属酸化物を液状成分と混合する装置には、メディアレス分散機を用いることが望ましい。特に酸化マグネシウムは硬度が低いため、せん断力を受けると割れや変形を起こしやすいが、メディアレス分散機によれば、金属酸化物の割れや変形を抑制することができる。

【0045】

非水電解質には、リチウム塩を溶解した非水溶媒が好ましく用いられる。非水電解質におけるリチウム塩の溶解量は、特に限定されないが、リチウム塩濃度は０．２～２ｍｏｌ／Ｌが好ましく、０．５～１．５ｍｏｌ／Ｌが更に好ましい。

【0046】

非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジプロピルカーボネート（ＤＰＣ）などの鎖状カーボネート類、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などの脂肪族カルボン酸エステル類、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等のラクトン類、１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）、１，２－ジエトキシエタン（ＤＥＥ）、エトキシメトキシエタン（ＥＭＥ）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、１，３－ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、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、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、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、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、１，３－プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを用いることができる。これらは単独で用いてもよいが、２種以上を混合して用いることが好ましい。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混

合溶媒、または、環状カーボネートと鎖状カーボネートと脂肪族カルボン酸エステルとの混合溶媒が好ましい。

【0047】

非水溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiAlCl_4$、$LiSbF_6$、LiSCN、LiCl、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li(CF_3SO_2)_2$、$LiAsF_6$、$LiN(CF_2SO_2)_2$、$LiB_{10}Cl_{10}$、低級脂肪族カルボン酸リチウム、LiCl、LiBr、LiI、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、リチウムイミド塩等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、少なくとも$LiPF_6$を用いることが好ましい。

【0048】

非水電解質には、電池の充放電特性を改良する目的で、種々の添加剤を添加することができる。添加剤としては、例えばビニレンカーボネート、ビニルエチルカーボネートおよびフルオロベンゼンよりなる群から選択される少なくとも１種を用いることが好ましい。他にも種々の添加剤、例えばトリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、ｎ－グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を用いることができる。

【0049】

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるわけではない。

【実施例】

【0050】

（実施例１）

（ｉ）正極板の作製

正極活物質であるコバルト酸リチウム（平均粒径１０μｍ）１００重量部と、結着剤であるＰＶＤＦ（呉羽化学工業（株）製１３２０）を固形分として４重量部と、導電剤であるアセチレンブラック３重量部と、分散媒である適量ＮＭＰとを、双腕式練合機で撹拌し、正極合剤ペーストを調製した。正極合剤ペーストを、厚み１５μｍのアルミニウム箔からなる帯状の正極集電体の両面に塗布した。塗布された正極合剤ペーストを乾燥させ、圧延ロールで圧延し、正極合剤層を形成した。正極集電体とその両面に担持された正極合剤層との合計厚みは１６０μｍであった。これを直径１８ｍｍ、高さ６５０ｍｍの円筒型の電池ケースに挿入可能な幅に裁断して、正極板を得た。なお正極合剤層の活物質密度は３．６ｇ／ｍｌであった。

【0051】

（ｉｉ）負極の作製

負極活物質である人造黒鉛（平均粒径２０μｍ）１００重量部と、結着剤である変性ＳＢＲ（日本ゼオン（株）製のＢＭ－４００Ｂの固形分）１重量部と、増粘剤であるＣＭＣ１重量部と、分散媒である適量の水とを、双腕式練合機で撹拌し、負極合剤ペーストを調製した。負極合剤ペーストを、厚み１０μｍの銅箔からなる帯状の負極集電体の両面に塗布した。塗布された負極合剤ペーストを乾燥させ、圧延ロールで圧延し、負極合剤層を形成した。負極集電体とその両面に担持された負極合剤層との合計厚みは１８０μｍ（合剤層の厚みは片面あたり８５μｍ）であった。これを直径１８ｍｍ、高さ６５０ｍｍの円筒型の電池ケースに挿入可能な幅に裁断して、負極板を得た。負極合剤層の活物質密度は１．８ｇ／ｍｌであった。

【0052】

（ｉｉｉ）多孔質耐熱層の形成

第１の酸化マグネシウム粒子として、Ｄ５０（粒度分布の累積グラフにおける５０体積％での粒子径）が０．３２μｍ、モード径が０．３０μｍ、最大粒子径が０．７２μｍのものを用意し、一方で第２の酸化マグネシウム粒子として、Ｄ５０が１．０５μｍ、モー

ド径が０．９１μｍ、最大粒子径が４．５２μｍのものを用意した。第１の酸化マグネシウム粒子と、第２の酸化マグネシウム粒子とを重量比１：５で混合することにより、レーザー回折式の粒度分析装置であるマイクロトラックＨＲＡ（日揮装（株））で測定した場合の最大粒子径が４．５２μｍ、Ｄ１０が０．４１μｍ、モード径が０．９１μｍの混合物を得た。この混合物に結着剤であるＰＶＤＦを固形分として３重量部と、分散媒である適量のＮＭＰとを、メディアレス分散機（エムテクニック製クレアミクス）で撹拌し、スラリーを調製した。このスラリーを負極板に塗布して負極合剤層の表面をスラリーで覆った後、乾燥し、多孔質耐熱層を形成した。

【0053】

なおこの混合物のＢＥＴ比表面積は、ＡＳＡＰ２０１０（マイクロメリテックス、（株）島津製作所）を用いて、窒素吸着多点法で測定したところ、８．８m^2／ｇであった。また検量線を用いて蛍光Ｘ線分析装置（（株）ＲＩＧＡＫＵ）で測定した重量から多孔質耐熱層の厚みを求めたところ、５μｍであった。

【0054】

（ｉｖ）電池の作成

以下の方法で、円筒型のリチウムイオン二次電池を作製した。まず、上述した正極板および負極板に、それぞれニッケル製の正極リードおよび負極リードを取り付けた。正極板と負極板とを、セパレータ（厚み２０μｍのポリプロピレン製多孔膜）を介して捲回し、極板群を得た。この極板群を、直径１８ｍｍ、高さ６５ｍｍの円筒型電池ケース（有底金属缶）に挿入した。極板群の上面には上部絶縁板を配置し、下面には下部絶縁板を配置した。その後、電池ケースの内部に、エチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）との重量比１：３の混合溶媒に、$LiPF_6$を１モル／リットルの濃度で溶解させた非水電解質を注液した。

【0055】

非水電解質を注液した後、電池ケースの開口部を、周囲に絶縁ガスケットを配置した封口板で封口した。封口前に、封口板と正極リードとを電気的に接続させた。こうして公称容量２Ａｈのリチウムイオン二次電池を完成した。これを実施例１とする。

【0056】

（実施例２）

第１の酸化マグネシウム粒子としてＤ５０が０．１５μｍ、モード径が０．１３μｍ、最大粒子径が０．３４μｍのものを用い、実施例１と同様の第２の酸化マグネシウムを重量比１：５で混合し、その混合物の最大粒子径を４．５２μｍ、Ｄ１０を０．２μｍ、モード径を０．９１μｍ、ＢＥＴ比表面積を１１．９m^2／ｇとしたこと以外、実施例１と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例２とする。

【0057】

（実施例３）

第１の酸化マグネシウム粒子としてＤ５０が０．５０μｍ、モード径が０．３８μｍ、最大粒子径が０．９５μｍのものを用い、実施例１と同様の第２の酸化マグネシウムを重量比１：５で混合し、その混合物の最大粒子径を４．５２μｍ、Ｄ１０を０．６μｍ、モード径を０．９１μｍ、ＢＥＴ比表面積を１０．６m^2／ｇとしたこと以外、実施例１と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例３とする。

【0058】

（比較例１）

第１の酸化マグネシウム粒子としてＤ５０が０．０８μｍ、モード径が０．０９μｍ、最大粒子径が０．２１μｍのものを用い、実施例１と同様の第２の酸化マグネシウムを重量比１：５で混合し、その混合物の最大粒子径を４．５２μｍ、Ｄ１０を０．１６μｍ、モード径を０．９１μｍ、ＢＥＴ比表面積を２０．０m^2／ｇとしたこと以外、実施例１と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを比較例１とする。

【0059】

（比較例２）

第１の酸化マグネシウム粒子としてＤ５０が０．６３μｍ、モード径が０．５２μｍ、最大粒子径が１．０５μｍのものを用い、実施例１と同様の第２の酸化マグネシウムを重量比１：５で混合し、その混合物の最大粒子径を４．５２μｍ、Ｄ１０を０．６７μｍ、モード径を０．９１μｍ、ＢＥＴ比表面積を９．４m^2／ｇとしたこと以外、実施例１と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを比較例２とする。

【0060】

（実施例４）

第１の酸化マグネシウム粒子としてＤ５０が０．４４μｍ、モード径が０．３２μｍ、最大粒子径が０．７５μｍのものを用い、第２の酸化マグネシウム粒子としてＤ５０が０．８５μｍ、モード径が０．８０μｍ、最大粒子径が４．３８μｍのものを用い、これらを重量比１：５で混合し、その混合物の最大粒子径を４．３８μｍ、Ｄ１０を０．４０μｍ、モード径を０．７８μｍ、ＢＥＴ比表面積を７．４m^2／ｇとしたこと以外、実施例１と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例４とする。

【0061】

（実施例５）

実施例４と同様の第１の酸化マグネシウム粒子を用い、第２の酸化マグネシウムとしてＤ５０が１．２０μｍ、モード径が１．２５μｍ、最大粒子径が４．７５μｍのものを用い、これらを重量比１：５で混合し、その混合物の最大粒子径を４．７５μｍ、Ｄ１０を０．４１μｍ、モード径を１．０５μｍ、ＢＥＴ比表面積を５．５m^2／ｇとしたこと以外、実施例４と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例５とする。

【0062】

（比較例３）

実施例４と同様の第１の酸化マグネシウム粒子を用い、第２の酸化マグネシウムとしてＤ５０が０．７２μｍ、モード径が０．７０μｍ、最大粒子径が３．８１μｍのものを用い、これらを重量比１：５で混合し、その混合物の最大粒子径を３．８１μｍ、Ｄ１０を０．４２μｍ、モード径を０．７０μｍ、ＢＥＴ比表面積を８．３m^2／ｇとしたこと以外、実施例４と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを比較例３とする。

【0063】

（比較例４）

実施例４と同様の第１の酸化マグネシウム粒子を用い、第２の酸化マグネシウムとしてＤ５０が１．３１μｍ、モード径が１．２８μｍ、最大粒子径が４．９８μｍのものを用い、これらを重量比１：５で混合し、その混合物の最大粒子径を４．９８μｍ、Ｄ１０を０．４２μｍ、モード径を１．２８μｍ、ＢＥＴ比表面積を４．０m^2／ｇとしたこと以外、実施例４と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを比較例４とする。

【0064】

（実施例６）

セパレータを用いない代わりに多孔質耐熱層の厚みを１０μｍとしたこと以外、実施例１と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例６とする。

【0065】

（実施例７）

多孔質耐熱層の膜厚を１．０μｍにした以外、実施例１と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例７とする。

【0066】

（実施例８）

多孔質耐熱層の膜厚を２．０μｍにした以外、実施例１と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例８とする。

【0067】

（実施例９）

多孔質耐熱層の膜厚を２０．０μｍにした以外、実施例１と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例９とする。

【0068】
（実施例１０）
多孔質耐熱層の膜厚を２５．０μｍにした以外、実施例１と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例１０とする。
【0069】
（実施例１１）
Ｄ１０が０．４２μｍ、モード径が１．０２μｍ、最大粒子径が５．０μｍ、ＢＥＴ比表面積８．８m^2／ｇの第１の酸化マグネシウム粒子のみを使用したこと以外、実施例１と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを実施例１１とする。
【0070】
（比較例５）
Ｄ１０が０．４４μｍ、モード径が１．０５μｍ、最大粒子径が６．０μｍ、ＢＥＴ比表面積９．５m^2／ｇの第１の酸化マグネシウム粒子のみを使用したこと以外、実施例１１と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。これを比較例５とする。
【0071】
上述した各例の多孔質耐熱層の前駆体であるスラリーの塗料性を、以下の条件で評価した。結果を（表１）に示す。
【0072】
（７日静置保管後のＮＶ変化率）
塗料の安定性の尺度の１つとして、以下の方法に従って測定した分散直後のスラリーの固形分（ＮＶ）と７日間静置保管後のスラリーのＮＶとから、ＮＶ変化率を求めた。
【0073】
まず、分散直後のスラリーのＮＶを測定した後、高さ１０ｃｍ、直径１ｃｍのチューブに取り分け、７日間静置した。続いてチューブの下部１ｃｍの部分のみを切り取り、その箇所のスラリーを採取し、ＮＶを測定した。
【0074】
（スジの有無）
スラリーを塗布した負極板の表面を観察し、幅径１ｍｍ以上のスジ（多孔質耐熱層が直線状に塗布されていない箇所）の有無を観察した。
【0075】
さらに上述した各例の電池を、以下の条件で評価した。結果を（表１）に示す。
【0076】
（４Ａ放電特性）
各電池を４０℃環境下で２日間保存した後、以下のパターンで充放電を行い、０℃での４Ａ放電容量を求めた。
（１）定電流充電（２０℃）：１．４Ａ（終止電圧４．２Ｖ）
（２）定電圧充電（２０℃）：４．２Ｖ（終止電流０．１Ａ）
（３）定電流放電（０℃）：４Ａ（終止電圧３Ｖ）
次に、各電池について、以下のパターンで充放電を行い、２０℃での４Ａ放電容量を求めた。
（１）定電流充電（２０℃）：１．４Ａ（終止電圧４．２Ｖ）
（２）定電圧充電（２０℃）：４．２Ｖ（終止電流０．１Ａ）
（３）定電流放電（２０℃）：４Ａ（終止電圧３Ｖ）
２０℃での４Ａ放電容量に対する、０℃での４Ａ放電容量の割合を、百分率で求めた。
【0077】
（安全性）
充放電特性を評価後の電池について、２０℃環境下において、以下の充電を行った。
（１）定電流充電（２０℃）：１．４Ａ（終止電圧４．２５Ｖ）
（２）定電圧充電（２０℃）：４．２５Ｖ（終止電流０．１Ａ）
２０℃環境下において、充電後の電池の側面から、２．７ｍｍ径の鉄製丸釘を、５ｍｍ

／秒の速度で貫通させた。電池の貫通箇所の近傍における９０秒後の到達温度を測定した
。

【0078】

【表1】

	第1の酸化マグネシウム粒子			第2の酸化マグネシウム粒子			酸化マグネシウム粒子比率	多孔質耐熱層酸化マグネシウム粒子			その他構成条件			塗料性		安全性	放電特性
	D50（μm）	モード径（μm）	最大粒子径（μm）	D50（μm）	モード径（μm）	最大粒子径（μm）	第1:第2	最大粒子径（μm）	D10（μm）	モード径（μm）	セパレータ	多孔質耐熱層厚(μm)	BET（m^2/g）	7日静置保管NV変化(%)	スジの有無	釘刺し最高到達温度(℃)	0℃/20℃ 4A放電容量比(%)
実施例1	0.32	0.30	0.72	1.05	0.91	4.52	1:5	4.52	0.41	0.91	あり	5.0	8.8	3%	なし	86	91
比較例1	0.08	0.09	0.21	1.05	0.91	4.52	1:5	4.52	0.16	0.91	あり	5.0	32.0	10%	あり	90	85
実施例2	0.15	0.13	0.34	1.05	0.91	4.52	1:5	4.52	0.20	0.91	あり	5.0	15.3	4%	なし	88	89
実施例3	0.5	0.38	0.95	1.05	0.91	4.52	1:5	4.52	0.60	0.91	あり	5.0	10.6	4%	なし	86	87
比較例2	0.63	0.52	1.05	1.05	0.91	4.52	1:5	4.52	0.67	0.91	あり	5.0	9.4	5%	あり	84	84
比較例3	0.44	0.32	0.75	0.72	0.70	3.81	1:5	3.81	0.42	0.70	あり	5.0	11.3	3%	なし	101	93
実施例4	0.44	0.32	0.75	0.85	0.80	4.38	1:5	4.38	0.40	0.80	あり	5.0	10.8	4%	なし	87	92
実施例5	0.44	0.32	0.75	1.20	1.25	4.75	1:5	4.75	0.41	1.25	あり	5.0	9.9	4%	なし	85	85
比較例4	0.44	0.32	0.75	1.31	1.28	4.98	1:5	4.98	0.42	1.28	あり	5.0	8.5	10%	なし	82	65
実施例6	0.32	0.30	0.72	1.05	0.91	4.52	1:5	4.52	0.41	0.91	なし	10.0	8.8	3%	なし	86	85
実施例7	0.32	0.30	0.72	1.05	0.91	4.52	1:5	4.52	0.41	0.91	あり	1.0	8.8	3%	なし	95	95
実施例8	0.32	0.30	0.72	1.05	0.91	4.52	1:5	4.52	0.41	0.91	あり	2.0	8.8	3%	なし	88	93
実施例9	0.32	0.30	0.72	1.05	0.91	4.52	1:5	4.52	0.41	0.91	あり	20.0	8.8	3%	なし	85	82
実施例10	0.32	0.30	0.72	1.05	0.91	4.52	1:5	4.52	0.41	0.91	あり	25.0	8.8	3%	なし	90	78
実施例11	–	–	–	–	–	–	単独	5.00	0.42	1.02	あり	5.0	8.8	3%	なし	87	87
比較例7	–	–	–	–	–	–	単独	6.00	0.44	1.05	あり	5.0	9.5	15%	あり	87	55

Ｄ１０が０．２～０．６μｍの実施例１～３は粒子どうしの相互作用によりスラリーに構造性を持たせて増粘性を付与し、凝集さらには凝集物の沈降を抑えることができたため

、７日静置保管後のＮＶ変化が３％～４％と少なく、スジも観察されなかった。しかしＤ１０が０．１６μｍの比較例１は上述した相互作用が過度になってかえって凝集の発生を促し、粗大な凝集塊が生成してスラリーの沈降が激しくなり、ＮＶ変化が１０％を超えるとともにスジも多くなった。またＤ１０が０．６７μｍの比較例２は上述した相互作用が働かないため、ＮＶ変化が大きくなるとともにスジも観察された。

【0079】

モード径が０．８～１．２５μｍの実施例４、５は多孔質耐熱層を形成した際の多孔度が最適なため、電池の放電特性と安全性を高いレベルで維持する結果となった。しかしモード径が０．７μｍと小さい比較例３は多孔度が高いので放電特性は良好なものの、多孔質耐熱層の機能が低下して釘刺しの最高到達温度が高くなった。逆にモード径が１．２８μｍの比較例４は高い安全性を示すものの、多孔質耐熱層の多孔度が低いので十分な放電特性が得られない上に、全体的に粒子径が大きすぎるためにスラリーの安定性が悪化した。

【0080】

粒度分布の最大粒子径が６．０μｍの比較例７はＮＶ変化が１５％と非常に大きくなった。これは最大粒子径に該当する粗粉がスラリー作製直後から沈降したためと考えられる。加えて多孔質耐熱層の多孔度も低下するため、放電特性も著しく低下する結果となった。

【0081】

微多孔膜セパレータを使用せずに、１０μｍ厚の多孔質耐熱層のみを用いた実施例６は、多孔質耐熱層の物性（多孔度など）が適正なため、微多孔質フィルムからなるセパレータを用いた場合と代わらない安全性や放電特性を確保できた。

【0082】

多孔質耐熱層の厚みが２．０～２０．０μｍの実施例１、８および９は放電特性と安全性のバランスは高いレベルで確保できているものの、厚みが１．０μｍの実施例７は安全性が若干低下し、厚みが２５μｍの実施例１０は放電特性が若干低下した。

【0083】

本実施例では、２種類の酸化マグネシウムを配合した混合物を用いた多孔質耐熱層を中心に説明したが、単独の酸化マグネシウムで本発明の粒度分布を満たす実施例１１であっても、スラリーの塗料性や安全性および放電特性を高いレベルで保つことができる。

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明のリチウムイオン二次電池は、安全性と放電特性とを高次にバランスできるので、電気自転車、電気自動車、電動工具などの電源として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図1】本発明のリチウムイオン二次電池の極板群の一部を示す概略断面図

【符号の説明】

【0086】

１　正極板
２　負極板
３　多孔質耐熱層

【図1】



(72)発明者　久保田　和典
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内

Ｆターム(参考) 5H021 AA06 BB12 CC04 EE22 HH03
5H029 AJ12 AK03 AK05 AK18 AL02 AL07 AL08 AL11 AL18 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ03 BJ12 DJ04 EJ03 HJ04 HJ05

(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2008-123996
(P2008-123996A)
(43)公開日　平成20年5月29日(2008.5.29)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01M 2/16	(2006.01)	H01M 2/16	L	5H021

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2007-214272 (P2007-214272)
(22)出願日　平成19年8月21日 (2007.8.21)
(31)優先権主張番号　特願2006-281076 (P2006-281076)
(32)優先日　平成18年10月16日 (2006.10.16)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

(71)出願人　000005810
日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号
(74)代理人　100078064
弁理士　三輪　鐵雄
(74)代理人　100115901
弁理士　三輪　英樹
(72)発明者　片山　秀昭
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
(72)発明者　阿部　敏浩
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解質電池用セパレータおよび非水電解質電池

(57)【要約】
【課題】　異常発熱した際の安全性に優れた非水電解質電池を構成し得るセパレータと、該セパレータを有する非水電解質電池を提供する。
【解決手段】　熱可塑性樹脂を主成分とし、かつ１５０℃における熱収縮率が１０％以上の樹脂多孔質膜と、前記樹脂多孔質膜表面に形成されてなり、耐熱性微粒子を７０体積％以上含有する耐熱多孔質層とを有することを特徴とする非水電解質電池用セパレータ、および該セパレータを有する非水電解質電池により、前記課題を解決する。前記非水電解質電池用セパレータにおいては、樹脂多孔質膜の厚みＡ（μｍ）と耐熱多孔質層の厚みＢ（μｍ）との比Ａ／Ｂが、１～５であることが好ましい。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項1】
熱可塑性樹脂を主成分とし、かつ１５０℃における熱収縮率が１０％以上の樹脂多孔質膜と、前記樹脂多孔質膜表面に形成されてなり、耐熱性微粒子を７０体積％以上含有する耐熱多孔質層とを有することを特徴とする非水電解質電池用セパレータ。
【請求項2】
樹脂多孔質膜の厚みＡ（μｍ）と耐熱多孔質層の厚みＢ（μｍ）との比Ａ／Ｂが、１～５である請求項１に記載の非水電解質電池用セパレータ。
【請求項3】
耐熱性微粒子が、電気絶縁性の無機微粒子である請求項１または２に記載の非水電解質電池用セパレータ。
【請求項4】
電気絶縁性の無機微粒子が、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３に記載の非水電解質電池用セパレータ。
【請求項5】
電気絶縁性の無機微粒子が、板状粒子である請求項３または４に記載の非水電解質電池用セパレータ。
【請求項6】
電気絶縁性の無機微粒子が、一次粒子が凝集した二次粒子構造を有している請求項３または４に記載の非水電解質電池用セパレータ。
【請求項7】
耐熱多孔質層が、有機バインダを更に含有している請求項１～６のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。
【請求項8】
樹脂多孔質膜の主成分である熱可塑性樹脂が、ポリオレフィンである請求項１～７のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。
【請求項9】
１００～１４０℃において、樹脂多孔質膜の孔が閉塞する性質を有している請求項１～８のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。
【請求項10】
１５０℃における熱収縮率が５％以下である請求項９に記載の非水電解質電池用セパレータ。
【請求項11】
請求項１～１０のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータを有することを特徴とする非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【0001】
本発明は、高温時の寸法安定性に優れた非水電解質電池用セパレータと、該セパレータを有し、高温環境下に置かれても安全な非水電解質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質電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノート型パーソナルコンピューターなどの携帯機器の電源として広く用いられている。携帯機器の高性能化に伴って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】
現行の非水電解質電池では、正極と負極の間に介在させるセパレータとして、例えば厚みが２０～３０μｍ程度のポリオレフィン系の多孔質フィルムが使用されている。また、セパレータの素材としては、電池の熱暴走温度以下でセパレータの構成樹脂を溶融させて

空孔を閉塞させ、これにより電池の内部抵抗を上昇させて短絡の際などに電池の安全性を向上させる所謂シャットダウン効果を確保するため、融点の低いポリエチレン（ＰＥ）が適用されることがある。

【0004】

ところで、こうしたセパレータとしては、例えば、多孔質化と強度向上のために一軸延伸また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、これを前記延伸によって確保している。そのため、前記のセパレータには延伸による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質フィルムセパレータを使用するときには、充電異常時などに電池の温度がシャットダウン温度に達すると、電流を直ちに減少させて電池の温度上昇を防止しなければならない。空孔が十分に閉塞せず電流を直ちに減少できなかった場合には、電池の温度は容易にセパレータの収縮温度にまで上昇するため、内部短絡による発火の危険性があるからである。

【0005】

前記のようなセパレータの熱収縮に伴う電池の安全性や、各種原因による内部短絡に対する信頼性を高めるべく、本発明者らは、シャットダウン機能を確保するための樹脂を主体として含む第１セパレータ層と、耐熱温度が１５０℃以上のフィラーを主体として含む第２セパレータ層とを有する多孔質の電気化学素子用セパレータを開発し、既に特許出願を済ませている（特許文献１）。

【0006】

特許文献１に開示のセパレータにおいては、前記第２セパレータ層が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確保するための層であり、第２セパレータ層の有する耐熱温度が１５０℃以上のフィラーによって、前記の機能を確保することに加えて、セパレータの熱収縮も防止している。そして、第２セパレータ層では保持し得ないシャットダウン機能を、前記の第１セパレータ層を併設することで確保している。

【0007】

【特許文献1】国際公開第２００７／０６６７６８号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献１に開示の電気化学素子用セパレータを用いて構成した非水電解質電池であれば、セパレータの熱収縮による問題を良好に解消でき、しかも優れたシャットダウン機能も確保できる。

【0009】

しかし、その一方で、従来から使用されているポリオレフィンなどの耐熱性の比較的低い熱可塑性樹脂で構成された多孔質フィルム製のセパレータを使用しつつ、前記の熱収縮による問題を解消する技術の開発に対する要望もある。

【0010】

本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、異常発熱した際の安全性に優れた非水電解質電池を構成し得るセパレータと、該セパレータを有する非水電解質電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記目的を達成し得た本発明の非水電解質電池用セパレータは、熱可塑性樹脂を主成分とし、かつ１５０℃における熱収縮率が１０％以上の樹脂多孔質膜と、前記樹脂多孔質膜表面に形成されてなり、耐熱性微粒子を７０体積％以上含有する耐熱多孔質層とを有することを特徴とするものである。

【0012】
また、本発明の非水電解質電池は、本発明の非水電解質電池用セパレータを有するものである。
【発明の効果】
【0013】
本発明によれば、異常発熱した際の安全性に優れた非水電解質電池を構成し得るセパレータと、該セパレータを有する非水電解質電池を提供することができる。すなわち、本発明の非水電解質電池は、異常発熱した際の安全性が優れている。
【発明を実施するための最良の形態】
【0014】
本発明の非水電解質電池用セパレータ（以下、単に「セパレータ」という場合がある）は、熱可塑性樹脂を主成分とし、かつ１５０℃における熱収縮率が１０％以上の樹脂多孔質膜（以下、単に「樹脂多孔質膜」という場合がある）と、耐熱性微粒子を７０体積％以上含有する耐熱多孔質層（以下、単に「耐熱多孔質層」という場合がある）とを有することを特徴としている。
【0015】
本発明のセパレータのうち、樹脂多孔質膜は、セパレータ本来の機能、すなわち、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有するものであり、また、シャットダウン機能を確保するための構成要素でもある。すなわち、電池の温度が樹脂多孔質膜を構成する熱可塑性樹脂の融点以上に達したときには、かかる熱可塑性樹脂が溶融してセパレータの空孔を塞ぎ、電気化学反応の進行を抑制するシャットダウンを生じる。
【0016】
しかしながら、樹脂多孔質膜は、１５０℃における熱収縮率が１０％以上であり、従来公知のポリオレフィン製多孔質フィルムセパレータと同様に、高温下では熱収縮し得る。
【0017】
そこで、本発明のセパレータでは、耐熱性微粒子を７０体積％以上含有する耐熱多孔質層を、樹脂多孔質膜の表面に形成して、セパレータ全体の熱収縮を抑制している。耐熱多孔質層では、耐熱性微粒子の量が多くこれらが密に存在しているため、喩え高温下において樹脂多孔質膜が収縮しようとしても、耐熱多孔質層中の耐熱性微粒子同士が衝突することでセパレータ全体の収縮を抑制すると考えられる。
【0018】
このように、本発明では、熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂多孔質膜と耐熱多孔質層とでセパレータを構成し、樹脂多孔質膜により良好なシャットダウン機能を確保しつつ、耐熱多孔質層を、セパレータの形状を保持する骨格として機能させることで、熱収縮の抑制も達成している。
【0019】
本発明のセパレータを構成する樹脂多孔質膜は、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に後で詳述する電解液や、セパレータ製造の際に使用する溶媒（これも後述する）に安定であれば、その材質である熱可塑性樹脂について特に制限は無いが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレートや共重合ポリエステルなどのポリエステル；などで構成された多孔質膜であることが好ましい。なお、本発明のセパレータは、１００～１４０℃において、その孔が閉塞する性質（すなわちシャットダウン機能）を有していることが好ましい。そのため、樹脂多孔質膜は、融点、すなわち、ＪＩＳ　Ｋ　７１２１の規定に準じて、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定される融解温度が、１００～１４０℃の熱可塑性樹脂を素材とするものがより好ましく、ポリエチレンを主成分とする単層の多孔質膜であるか、ポリエチレンとポリプロピレンとを２～５層積層した積層多孔質膜などの、ポリエチレンを主成分とする多孔質膜を構成要素とする積層多孔質膜であることが更に好ましい。
【0020】
樹脂多孔質膜としては、例えば、従来公知の非水電解質電池などで使用されている前記

例示の熱可塑性樹脂で構成された多孔質膜、すなわち、溶剤抽出法、乾式または湿式延伸法などにより作製されたイオン透過性の多孔質膜を用いることができる。

【0021】

なお、樹脂多孔質膜において、「熱可塑性樹脂を主成分とする」や「ポリエチレンを主成分とする」とは、樹脂多孔質膜を構成する成分のうち、主成分である成分（熱可塑性樹脂またはポリエチレン）が８０質量%以上であることを意味している。

【0022】

前記のような樹脂多孔質膜を使用することで、電池の内部温度が上昇した際に樹脂多孔質膜の孔が閉塞する所謂シャットダウン機能を付与することが容易となり、電池の内部温度上昇時における安全性確保を容易に達成することが可能となる。シャットダウン機能が有効に働く状態の目安としては、加熱によりシャットダウンを生じた後の樹脂多孔質膜について、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表される透気度が、加熱前（シャットダウンを生じる前）の透気度の、５倍以上であることが好ましく、１０倍以上であることがより好ましく、１００倍以上であることが更に好ましい。

【0023】

また、樹脂多孔質膜の１５０℃における熱収縮率の上限値は、８０％であることが好ましい。

【0024】

なお、本明細書でいう樹脂多孔質膜およびセパレータの熱収縮率は、所定の大きさに切り出した試料（樹脂多孔質膜またはセパレータ）を、所定温度（測定温度）に調節した恒温槽中で３時間保持した後、試料を取り出して室温に放冷してから、恒温槽での保持前の試料の大きさと保持後の試料の大きさとを比較することで測定した値である。なお、試料に方向性のある場合には、それぞれの方向（長手方向、幅方向）について、加熱前と加熱後との長さを測定して熱収縮率を計算し、値の大きな方を樹脂多孔質膜およびセパレータの熱収縮率とする。

【0025】

本発明のセパレータを構成する耐熱多孔質層は、耐熱性微粒子を含有することで、その耐熱性を確保している。なお、本明細書でいう「耐熱性」とは、少なくとも１５０℃において変形などの形状変化が目視で確認されないことを意味している。耐熱性微粒子の有する耐熱性は、２００℃以上であることが好ましい。

【0026】

耐熱性微粒子としては、電気絶縁性を有する無機微粒子であることが好ましく、具体的には、酸化鉄、シリカ（SiO_2）、アルミナ（Al_2O_3）、TiO_2、$BaTiO_2$などの無機酸化物微粒子；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの無機窒化物微粒子；フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶微粒子；シリコン、ダイヤモンドなどの共有結合性結晶微粒子；モンモリロナイトなどの粘土微粒子；などが挙げられる。ここで、前記無機酸化物微粒子は、ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、マイカなどの鉱物資源由来物質またはこれらの人造物などの微粒子であってもよい。また、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、前記の無機酸化物など）で被覆することにより電気絶縁性を持たせた粒子であってもよい。

【0027】

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

合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体）、架橋体（前記の耐熱性高分子の場合）であってもよい。

【0028】

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

【0029】

耐熱性微粒子の粒径は、平均粒径で、好ましくは０．００１μｍ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１μｍ以下である。なお、耐熱性微粒子の平均粒径は、例えば、レーザー散乱粒度分布計（例えば、ＨＯＲＩＢＡ社製「ＬＡ－９２０」）を用い、耐熱性微粒子を溶解しない媒体に分散させて測定した数平均粒子径として規定することができる。

【0030】

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

【0031】

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

【0032】

耐熱多孔質層における耐熱性微粒子の量は、耐熱多孔質層の構成成分の全体積中、７０体積％以上であり、８０体積％以上であることが好ましく、９０体積％以上であることがより好ましい。耐熱多孔質層中の耐熱性微粒子を前記のように高含有量とすることで、セパレータ全体の熱収縮を良好に抑制することができる。また、耐熱多孔質層には、耐熱性微粒子同士を結着したり耐熱多孔質層と樹脂多孔質膜とを結着したりするために有機バインダを含有させることが好ましく、このような観点から、耐熱多孔質層における耐熱性微粒子量の好適上限値は、例えば、耐熱多孔質層の構成成分の全体積中、９９体積％である。なお、耐熱多孔質層における耐熱性微粒子の量を７０体積％未満とすると、例えば、耐熱多孔質層中の有機バインダ量を多くする必要が生じるが、その場合には耐熱多孔質層の空孔が有機バインダによって埋められてしまい、セパレータとしての機能を喪失する虞があり、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。

【0033】

耐熱多孔質層に用いる有機バインダとしては、例えば、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ、酢酸ビニル由来の構造単位が２０～３５モル％のもの）、エチレン－エチルアクリレート共重合体などのエチレン－アクリル酸共重合体、フッ素樹脂［ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）など］、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挙げられる。これらの有機バインダは１種単独で使用してもよく、２種以上を併用しても構わない。

【0034】

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

【0035】

なお、これら有機バインダを使用する場合には、後記する耐熱多孔質層形成用の組成物（スラリーなど）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。

【0036】

本発明のセパレータの厚みは、正極と負極とをより確実に隔離する観点から、６μｍ以上であることが好ましく、１０μｍ以上であることがより好ましい。他方、セパレータの厚みが大きすぎると、電池としたときのエネルギー密度が低下してしまうことがあるため、その厚みは、５０μｍ以下であることが好ましく、３０μｍ以下であることがより好ましい。

【0037】

また、セパレータを構成する樹脂多孔質膜の厚みをＡ（μｍ）、耐熱多孔質層の厚みを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以上であることが好ましく、２以上であることがより好ましい。本発明のセパレータでは、前記のように、樹脂多孔質膜の厚み比率を大きくし耐熱多孔質層を薄くしても、セパレータ全体の熱収縮を抑制することが可能であり、良好なシャットダウン機能を確保しつつ、セパレータの熱収縮による短絡の発生を高度に抑制することができる。なお、セパレータにおいて、樹脂多孔質膜が複数存在する場合には、厚みＡはその総厚みであり、耐熱多孔質層が複数存在する場合には、厚みＢはその総厚みである。

【0038】

なお、具体的な値で表現すると、樹脂多孔質膜の厚み（樹脂多孔質膜が複数存在する場合には、その総厚み）は、５μｍ以上であることが好ましく、また、３０μｍ以下であることが好ましい。そして、耐熱多孔質膜の厚み（耐熱多孔質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く、６μｍ以下であることがより好ましい。樹脂多孔質膜が薄すぎると、シャットダウン機能が弱くなる虞があり、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、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、耐熱多孔質層が薄すぎると、セパレータ全体の熱収縮を抑制する効果が小さくなる虞があり、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。

【0039】

セパレータ全体の空孔率としては、電解液の保液量を確保してイオン透過性を良好にするために、乾燥した状態で、３０％以上であることが好ましい。一方、セパレータ強度の確保と内部短絡の防止の観点から、セパレータの空孔率は、乾燥した状態で、７０％以下であることが好ましい。なお、セパレータの空孔率：Ｐ（％）は、セパレータの厚み、面積あたりの質量、構成成分の密度から、下記（１）式を用いて各成分ｉについての総和を求めることにより計算できる。

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

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

【0040】

また、前記（１）式において、ｍを樹脂多孔質膜の単位面積あたりの質量（ｇ／ｃｍ^2）とし、ｔを樹脂多孔質膜の厚み（ｃｍ）とすることで、前記（１）式を用いて樹脂多孔質膜の空孔率：Ｐ（％）を求めることもできる。この方法により求められる樹脂多孔質膜の空孔率は、３０～７０％であることが好ましい。

【0041】

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

【0042】

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。前記の構成を採用することにより、前記の透気度や突き刺し強度を有するセパレータとすることができる。

【0043】

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、樹脂多孔質膜の平均孔径は、０．０１μｍ～０．５μｍであることが好ましく、耐熱多孔質膜の平均孔径は、０．０５～１μｍであることが好ましい。

【0044】

非水電解質電池においては、シート状の正極とシート状の負極とをセパレータを介して積層し、渦巻状に巻回した巻回体電極群を使用する場合があるが、このような電池においては、巻回に伴ってセパレータが屈曲するため、耐熱多孔質層に割れが発生する虞がある。かかる場合には、前記の各平均孔径（特に樹脂多孔質膜における平均孔径）が前記好適値であれば、耐熱多孔質層に割れが生じた部分において、リチウムデンドライトの貫通を防止することができ、より信頼性の高い電池を構成できるようになる。なお、巻回体電極群を使用せず、正極と負極とをセパレータを介して積層することにより構成される所謂積層型の電極群を使用する電池においては、セパレータ、樹脂多孔質膜および耐熱多孔質層の各平均孔径には特に制限は無いが、この場合においても前記の各平均孔径を満足することが好ましい。

【0045】

本明細書でいうセパレータ、樹脂多孔質膜および耐熱多孔質層の平均孔径は、ＪＩＳ　Ｋ　３８３２の規定に準拠した方法により求められる値を指す。

【0046】

また、セパレータの曲路率は、リチウムデンドライトの貫通による内部短絡の発生をより良好に防止して、電池の信頼性をより高める観点からは、3以上であることが好ましい。他方、セパレータの曲路率が大きすぎると、リチウムイオンの移動が妨げられて電池の負荷特性が低下する虞があることから、その曲路率は１０以下であることが好ましい。

【0047】

本明細書でいうセパレータの曲路率は、以下の方法で求められる値である。セパレータを２枚のステンレス鋼板で挟みこんでモデルセルを作製し、導電率が既知である電解液中

での抵抗値を交流インピーダンス法により求める。セパレータの枚数を１枚、２枚、３枚と変化させて抵抗値の変化を求め、下記（２）式により曲路率ｂを計算する。

ｂ＝（Ｐ／１００）・ａ・σ・Ｒ／ｌ　　（２）

ここで、Ｐ：セパレータの空孔率（％）、ａ：セパレータの面積（ｃｍ^2）、σ：電解液の導電率（Ｓ／ｃｍ）、Ｒ：セパレータ１枚あたりの抵抗（Ω）、ｌ：セパレータの厚み（μｍ）である。

【0048】

例えば、セパレータの耐熱多孔質層において、耐熱性微粒子として、前記の板状粒子や一次粒子が凝集した二次粒子構造のものを使用することで、セパレータの曲路率を容易に前記好適値に調節することができる。

【0049】

本発明のセパレータは、前記の各構成を採用することで、例えば、長手方向に直交する方向（ＴＤ方向）での熱収縮率を、好ましくは１５０℃で５％以下、より好ましくは１５０℃で３％以下、更に好ましくは１６５℃で５％以下とすることができることから、電池の異常発熱時においても、セパレータの熱収縮によって正極と負極とが直接接触することによる短絡が抑制でき、樹脂多孔質膜により確保されるシャットダウン機能と相俟って、高温での安全性および信頼性に優れた電池を構成することができる。

【0050】

本発明のセパレータを作製する方法としては、例えば、耐熱性微粒子を有機溶剤または水に分散させた耐熱多孔質層形成用の組成物（スラリーなど）を調製し、これを樹脂多孔質膜上に塗布した後、有機溶剤または水を乾燥などにより除去することで耐熱多孔質層を形成する方法が挙げられる。なお、耐熱多孔質層に有機バインダを含有させる場合には、有機バインダを有機溶剤などに均一に溶解した溶液または有機バインダのエマルジョンを、耐熱性微粒子と予め混合し、その後この混合物を有機溶剤または水と混合して調製した耐熱多孔質層形成用の組成物を用いればよい。

【0051】

前記の方法によりセパレータを作製した場合には、耐熱多孔質層形成用の組成物を樹脂多孔質膜に塗布し、有機溶剤または水を乾燥などにより除去することで、耐熱多孔質層が多孔質となるため、特別に孔を開けるプロセスが不要であり、簡便に耐熱多孔質層を形成することができる。

【0052】

耐熱多孔質層形成用の組成物の調製に使用する有機溶剤としては、樹脂多孔質膜を溶解したり膨潤させたりするなどして樹脂多孔質膜にダメージを与えないものであり、また、有機バインダを使用する場合にあっては有機バインダを均一に溶解可能であるものであれば特に制限は無いが、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）などのフラン類；メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）などのケトン類；などが好適である。なお、高沸点の有機溶剤は、耐熱多孔質層形成用の組成物を樹脂多孔質膜に塗布した後に、乾燥などによって有機溶剤を除去する際に、樹脂多孔質膜に熱溶融などのダメージを与える虞があるので好ましくない。また、界面張力を制御するため、これらの有機溶剤に多価アルコールなどを適宜加えてもよい。

【0053】

ただし、本発明のセパレータは、前記の作製方法で作製されたものに限定される訳ではなく、他の方法で作製しても構わない。

【0054】

なお、本発明のセパレータにおいて、耐熱多孔質層と樹脂多孔質膜とは、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、樹脂多孔質膜の両面に耐熱多孔質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、セパレータを構成する層（耐熱多孔質層および樹脂多孔質膜）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。

【0055】
本発明の非水電解質電池は、前記本発明のセパレータを有していればよく、その他の構成・構造については特に制限は無く、従来公知の非水電解質一次電池および非水電解質二次電池で採用されている各種構成・構造を適用することができる。以下に、一例として、非水電解質二次電池について詳述する。
【0056】
非水電解質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。
【0057】
正極としては、従来公知の非水電解質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、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。前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。
【0058】
導電助剤としては、カーボンブラックなどの炭素材料が用いられ、バインダとしては、ＰＶＤＦなどのフッ素樹脂が用いられ、これらの材料と活物質とが混合された正極合剤により正極活物質含有層が、例えば集電体上に形成される。
【0059】
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。
【0060】
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。
【0061】
負極としては、従来公知の非水電解質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、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。これらの負極活物質に導電助剤（カーボンブラックなどの炭素材料など）やＰＶＤＦなどのバインダなどを適宜添加した負極合剤を、集電体を芯材として成形体（負極活物質含有層）に仕上げたもの、または、前記の各種合金やリチウム金属の箔を単独、もしくは集電体上に積層したものなどが用いられる。
【0062】
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。

【0063】

電極は、前記の正極と前記の負極とを、本発明のセパレータを介して積層した積層型の電極群や、更にこれを巻回した巻回体電極群の形態で用いることができる。

【0064】

なお、本発明のセパレータが、最外層の一方が耐熱多孔質層であり他方が樹脂多孔質膜である構成の場合、電極群を構成するに当たっては、耐熱多孔質層が正極側となり、樹脂多孔質膜が負極側となるように配置することが好ましい。詳細な理由は不明であるが、樹脂多孔質膜を負極側に配置した場合には、正極側に配置した場合よりも、シャットダウンを生じた場合に、樹脂多孔質膜から溶融した樹脂のうち、活物質含有層に吸収される割合が少なくなり、溶融した樹脂がセパレータの孔を閉塞するのに、より有効に利用されるからである。また、耐熱多孔質層が無機酸化物などの耐酸化性に優れた材料で構成されている場合には、セパレータの酸化による劣化を防止する観点からも、耐熱多孔質層が正極側となり、樹脂多孔質膜が負極側となるように配置することが好ましい。

【0065】

非水電解液としては、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、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li_2C_2F_4(SO_3)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC_nF_{2n+1}SO_3$（ｎ≧２）、$LiN(RfOSO_2)_2$〔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。

【0066】

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

【0067】

このリチウム塩の電解液中の濃度としては、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。

【0068】

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

【実施例】

【0069】

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

【0070】

実施例１

有機バインダであるＰＶＤＦのＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）溶液（固形分比率１５質量％）：６００ｇと、ＮＭＰ：１０００ｇとを容器に入れ、均一に溶解するまで室温で撹拌した。この溶液に耐熱性微粒子であるアルミナ粉末（平均粒径０．４μｍ）：３０００ｇを４回に分けて加え、ディスパーにより２８００ｒｐｍで１時間撹拌して均一なスラリーを調製した。ポリエチレン製多孔質膜（厚み１２μｍ、空孔率４０％、平均孔径０．４μｍ、１５０℃での熱収縮率６８％）上に、前記のスラリーをナイフコーターによって塗布し、乾燥して耐熱多孔質層を形成することで、厚みが２０μｍのセパレータを得た。このセパレータの耐熱多孔質層における耐熱性微粒子の体積比率は８８体積％、耐熱多孔質層の空孔率は５１％であった。

【0071】

実施例２

有機バインダであるＳＢＲのエマルジョン（固形分比率４０質量％）：１００ｇと、水：４０００ｇとを容器に入れ、均一に分散するまで室温で撹拌した。この分散液に耐熱性微粒子であるベーマイト粉末（板状、平均粒径１μｍ、アスペクト比１０）：４０００ｇを４回に分けて加え、ディスパーにより２８００ｒｐｍで５時間撹拌して均一なスラリーを調製した。ポリエチレン製多孔質膜（厚み１６μｍ、空孔率４０％、平均孔径０．４μｍ）上に、前記のスラリーをマイクログラビアコーターによって塗布し、乾燥して耐熱多孔質層を形成することで、厚みが２０μｍのセパレータを得た。このセパレータの耐熱多孔質層における耐熱性微粒子の体積比率は９１体積％、耐熱多孔質層の空孔率は４８％であった。

【0072】

実施例３

有機バインダである自己架橋型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、均一に分散するまで室温で撹拌した。この分散液に耐熱性微粒子であるベーマイト粉末（二次粒子状、二次粒子の平均粒径０．６μｍ、）：４０００ｇを４回に分けて加え、ディスパーにより２８００ｒｐｍで５時間撹拌して均一なスラリーを調製した。ポリエチレン製多孔質膜（厚み１６μｍ、空孔率４０％、平均孔径０．４μｍ）上に、前記のスラリーをマイクログラビアコーターによって塗布し、乾燥して耐熱多孔質層を形成することで、厚みが２０μｍのセパレータを得た。このセパレータの耐熱多孔質層における耐熱性微粒子の体積比率は８２体積％、耐熱多孔質層の空孔率は４６％であった。

【0073】

実施例４

耐熱性微粒子を、ベーマイト粉末に代えて架橋アクリル樹脂微粒子（平均粒径０．４μｍ）：４０００ｇとした以外は、実施例３と同様にしてセパレータを作製した。このセパレータの耐熱多孔質層における耐熱性微粒子の体積比率は９４体積％、耐熱多孔質層の空孔率は４９％であった。

【0074】

比較例１

実施例２～４のセパレータに用いたポリエチレン製多孔質膜のみを比較例１として用いた。

【0075】

実施例１～４および比較例１のセパレータについて、加熱特性測定を行った。実施例１～４および比較例１のセパレータを１５０℃の恒温槽に３時間放置し、セパレータの熱収縮率およびガーレー値を測定した。熱収縮率およびガーレー値の測定は、それぞれ前記の方法により行った。また、セパレータのガーレー値については、恒温槽に入れる前（加熱

前のガーレー値）も測定した。これらの結果を、セパレータにおける樹脂多孔質膜の厚みＡ（μｍ）と耐熱多孔質層の厚みＢ（μｍ）との比Ａ／Ｂの値と併せて、表１に示す。

【0076】

【表1】

	A／B	ガーレー値(sec)		熱収縮率(%)
		加熱前	加熱後	
実施例1	1．5	340	＞10000	2
実施例2	4	240	＞10000	2
実施例3	4	214	＞10000	3
実施例4	4	230	＞10000	4
比較例1	—	200	＞10000	73

【0077】

実施例５

＜正極の作製＞

正極活物質である$LiCoO_2$：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、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になるように正極活物質含有層の厚みを調整し、幅４３ｍｍになるように切断して正極を作製した。その後、正極におけるアルミニウム箔の露出部にタブ付けを行った。

【0078】

＜負極の作製＞

負極活物質である黒鉛：９５質量部とＰＶＤＦ：５質量部とを、ＮＭＰを溶剤として均一になるように混合して負極合剤含有ペーストを調製した。このペーストを銅箔からなる厚さ１０μｍの集電体の両面に、活物質塗布長が表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になるように負極活物質含有層の厚みを調整し、幅４５ｍｍになるように切断して負極を作製した。その後、負極における銅箔の露出部にタブ付けを行った。

【0079】

＜電池の組み立て＞

前記のようにして得た正極と負極とを、実施例１のセパレータを樹脂多孔質膜が負極側に向くように介在させつつ重ね、渦巻状に巻回して巻回体電極群を作製した。得られた巻回体電極群を押しつぶして扁平状にし、厚み４ｍｍ、高さ５０ｍｍ、幅３４ｍｍのアルミニウム製外装缶に入れ、電解液（エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比で１対２に混合した溶媒に$LiPF_6$を濃度１．２ｍｏｌ／１で溶解したもの）を注入した後に封止を行って、非水電解質電池を作製した。

【0080】

実施例６～８および比較例２

セパレータを実施例２～４または比較例１のものに変更した以外は、実施例５と同様にして非水電解質電池を作製した。

【0081】

実施例５～８および比較例２の非水電解質電池について、下記のオーブンテストを行った。実施例５～８および比較例２の電池について、０．２Ｃの電流で４．２５Ｖまで定電

流充電し、その後４．２５Ｖでの定電圧充電を行った。なお、総充電時間は、８時間とした。次に、１５０℃に加熱した恒温槽中に各電池を３時間放置し、電池表面の温度を観察した。結果を表２に示す。

【0082】

また、前記のオーブンテストを行ったものとは別の実施例５～８および比較例２の非水電解質電池について、前記のオーブンテストと同じ条件で充電を行った後に、恒温槽中で３０℃から１５０℃まで１℃／分の速度で昇温し、電池の内部抵抗変化からシャットダウン温度を測定した。なお、シャットダウン温度は電池の内部抵抗が、３０℃での内部抵抗の１０倍以上となった時点での温度とした。これらの結果を表２に併記する。

【0083】

【表2】

	セパレータ	150℃加熱時の様子	シャットダウン温度（℃）
実施例5	実施例1	異常なし	137
実施例6	実施例2	異常なし	133
実施例7	実施例3	異常なし	132
実施例8	実施例4	異常なし	134
比較例2	比較例1	60分で温度上昇	133

【0084】

表２に示すように、実施例５～８の電池は、比較例２の電池と同等程度のシャットダウン温度を有しており、また、１５０℃でのオーブンテストにおいて異常が認められなかった。このように、実施例５～８の電池は、比較例２の電池に比較して高温放置時の安全性に優れた電池であることが分かる。

【0085】

なお、実施例５～８および比較例２の非水電解質電池について、０．２Ｃの電流で４．２Ｖまで定電流充電し、その後４．２Ｖでの定電圧充電を行い（総充電時間８時間）、０．２Ｃの電流で放電した結果、いずれの電池も７８０～７９０ｍＡｈの放電容量を示し、電池として良好に機能することが確認できた。

(72)発明者　佐藤　吉宣
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
(72)発明者　黒木　康好
大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
Ｆターム(参考) 5H021 CC03　CC04　EE04　EE22　EE23　EE24　HH00　HH03　HH06

(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2007-335294
(P2007-335294A)
(43)公開日　平成19年12月27日(2007.12.27)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 10/40	(2006.01)	H01M	10/40	ZHVZ	5H021
H01M 4/02	(2006.01)	H01M	4/02	C	5H029
H01M 2/16	(2006.01)	H01M	2/16	P	5H050

審査請求 未請求　請求項の数 10　OL　（全 31 頁）

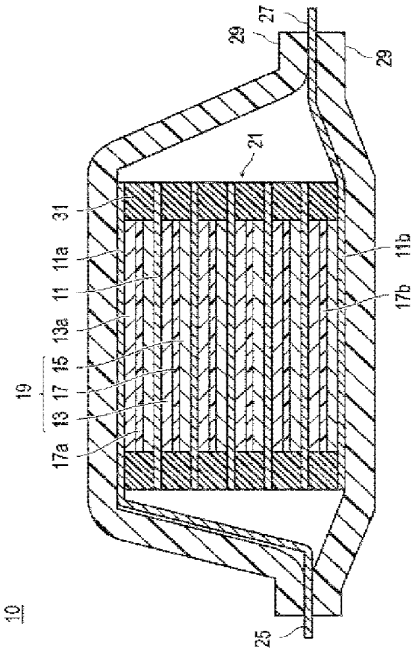
(21)出願番号　特願2006-167498 (P2006-167498)
(22)出願日　平成18年6月16日 (2006.6.16)

(71)出願人　000003997
日産自動車株式会社
神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地
(74)代理人　100072349
弁理士　八田　幹雄
(74)代理人　100110995
弁理士　奈良　泰男
(74)代理人　100114649
弁理士　宇谷　勝幸
(72)発明者　宮竹　一希
神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地　日産自動車株式会社内
(72)発明者　嶋村　修
神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地　日産自動車株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】積層型電池

(57)【要約】　（修正有）
【課題】耐久性及び耐熱性に優れる積層型リチウムイオン二次電池を提供する。
【解決手段】集電体の表面に正極活物質層が形成されてなる正極、セパレータ、及び集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極がこの順で積層されてなる電池要素を有する積層型電池であって、少なくとも一の正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含む事を特徴とする。正極活物質層及びセパレータに耐熱性の高い材料を配置する事によって、短絡等による発熱・温度上昇を十分抑制する事が可能となる。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項1】
集電体の表面に正極活物質層が形成されてなる正極、セパレータ、及び集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極がこの順で積層されてなる電池要素を有する積層型電池であって、少なくとも一の正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含む、積層型電池。
【請求項2】
前記積層型電池は単電池層が３層以上積層されてなる電池要素を有し、かつ最上下層以外の単電池層の少なくとも一における正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含む、請求項１に記載の積層型電池。
【請求項3】
前記積層型電池は単電池層が３層以上積層されてなる電池要素を有し、かつ電池要素の少なくとも中央の単電池層における正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含む、請求項２に記載の積層型電池。
【請求項4】
電池要素の中央の単電池層に向かって正極活物質層及びセパレータの耐熱性が高くなる、請求項１～３のいずれか１項に記載の積層型電池。
【請求項5】
前記積層型電池は単電池層が３層以上積層されてなる電池要素を有し、かつ最上下層以外のすべての単電池層における正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含む、請求項３または４に記載の積層型電池。
【請求項6】
前記正極活物質層で使用される耐熱性材料は、２００℃以上の熱分解温度を有する、請求項１～５のいずれか１項に記載の積層型電池。
【請求項7】
前記セパレータで使用される耐熱性材料は、１００～２００℃の温度範囲で１時間加熱した際の熱収縮率が前記温度範囲内のすべての領域において０～２５％である、請求項１～６のいずれか１項に記載の積層型電池。
【請求項8】
バイポーラ型リチウムイオン二次電池である、請求項１～７のいずれか１項に記載の積層型電池。
【請求項9】
請求項１～８のいずれか１項に記載の積層型電池を用いた組電池。
【請求項10】
請求項１～８のいずれか１項に記載の積層型電池、または請求項９に記載の組電池をモータ駆動用電源として搭載した車両。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【0001】
本発明は、積層型電池、特にリチウムイオン二次電池に関するものである。特に、本発明は、内部短絡や外部短絡時の電池温度上昇を抑制して、耐久性及び耐熱性に優れる積層型電池、特にリチウムイオン二次電池に関するものである。
【背景技術】
【0002】
近年、大気汚染や地球温暖化に対処するという環境の観点、さらには燃費の観点から、ハイブリッド自動車、電気自動車や燃料電池自動車が製造・販売され、新たな開発が続けられている。これらのいわゆる電動車両においては、放電・充電ができる電源装置の活用が不可欠である。しかしながら、これらの自動車用の大型機器用電池は、電池内部で発生した熱の放熱効果が小さいため、電池内部での温度上昇が激しく、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大に

より引き起こされる抵抗の増大などにより、耐久性が著しく低下するという問題がある。また、内部短絡時または外部短絡時に電池内に流れる電流により電池温度が上昇し、上記したようなセパレータの溶融、電解液や正極からのガス発生により電池内部の温度はさらに上昇するため、上記問題はさらに加速されてしまう。

【0003】

従来の電池では、低コストで捲回可能なポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）微多孔膜がセパレータとして用いられている。これらのセパレータは、異常発熱時に１５０℃ぐらいで収縮するという特性があり、異常発熱時に電極周縁部が剥き出しになり、これが電極間ショートを誘発するという問題があった。

【0004】

また、従来の捲回型電池では、セパレータに対して捲回時に破れない強度が必要とされており、引っ張り強度の弱い不織布を用いる事は出来なかった。そこで、非水系二次電池用セパレータとして、不織布状シートと多孔性無機フィラーを含み、電解液に膨潤しこれを保持することができる有機高分子からなる多孔膜が提案されている（例えば、特許文献１参照）。しかしながら、上記特許文献１に開示されている多孔膜などの従来のセパレータにおいては、電解液の保持性能、短絡防止性、機械物性などが考慮されているものの、上記したような異常発熱時に収縮してしまう恐れがあった。なお、従来のＰＥやＰＰ微多孔膜セパレータを、これまでのものよりも収縮することを想定して大きくすることは可能であるが、これらのセパレータの収縮率が２０％程度と大きいため、これまでのものよりも収縮することを想定して大きいものを用いると電池のエネルギー密度が格段に低下してしまうという問題があった。

【0005】

上記問題を解消するために、セパレータを融点が１５０℃以上である繊維集合体で構成した電池が報告された（例えば、特許文献２参照）。

【特許文献1】特開２００３－７２７９号公報

【特許文献2】特開２００６－５９７１７号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献２に開示されたセパレータを有する電池を用いると、電池内部温度が２００℃程度にまで達してもセパレータの収縮は防止できるものの、電池内部の温度上昇自体を十分抑えるには至らず、特に大型の電池では、内部の過度の温度上昇により、セパレータの構成部材が溶けたり、電解液や活物質が劣化・分解するという問題が生じる。上記問題に加え、上記したような現象は発熱反応であるため、上記現象は内部の温度上昇を加速してしまい、悪循環が生じる。このため、特許文献２に記載の電池がハイブリッド自動車、電気自動車や燃料電池自動車用の大型機器用電池に適用された場合には、電池内部での温度上昇を十分抑制しきれず、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの現象が生じるという問題を十分回避できない。このため、電池の耐久性の問題が依然として残っているのが現状である。

【0007】

しがって、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、電池耐久性に優れた積層型電池を提供することを目的とする。

【0008】

本発明の他の目的は、電池内部短絡、電池外部短絡時の発熱による温度上昇を抑制することが可能でかつ電池特性に優れた積層型電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意研究を行なった結果、積層型電池の構成部材のうち、セパレータに加えて、さらに正極活物質層に耐熱性材料を使用することによっ

て、電池内部の温度上昇を相乗的に抑制することができ、これによりこのような積層型電池をハイブリッド自動車、電気自動車などの大型の電池に使用しても、内部の過度の温度上昇を有効に抑制でき、ゆえにセパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの現象を軽減・防止することができることを知得し、これにより本発明を完成した。

【0010】

すなわち、上記目的は、集電体の表面に正極活物質層が形成されてなる正極、セパレータ、及び集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極がこの順で積層されてなる電池要素を有する積層型電池であって、少なくとも一の正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含む、積層型電池によって達成される。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、正極活物質層及びセパレータに耐熱性の高い電池材料を配置することによって、電池内部短絡、電池外部短絡時の発熱による温度上昇を十分抑制することが可能となる。したがって、本発明の積層型電池は優れた耐久性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0013】

本発明の第一は、集電体の表面に正極活物質層が形成されてなる正極、セパレータ、及び集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極がこの順で積層されてなる電池要素を有する積層型電池であって、少なくとも一の正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含む、積層型電池である。本発明は、正極活物質層及びセパレータの双方に耐熱性材料を使用することを特徴とする。これにより、電池内部の温度上昇を抑制・防止することにより、セパレータの構成部材が溶けたり、電解液や活物質が劣化・分解したりすることを効果的に抑制・防止する。同時に、従来、上記現象により誘発される内部の温度上昇のさらなる加速をも有効に抑制・防止する。したがって、本発明の積層型電池は、電池内部の過度の温度上昇を引き起こさないので、ハイブリッド自動車、電気自動車や燃料電池自動車用の大型機器用電池に適用する場合であっても、電池内部での温度上昇を十分抑制・防止して、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの現象が解消されうる。また、本発明の積層型電池は、内部短絡、外部短絡時の電池温度上昇をも有効に抑制・防止するため、耐久性、耐熱性に優れた電池であり、上記問題により従来適用するにいたらなかった大型の電池への適用が期待できる。

【0014】

以下、本発明の実施の形態を、図１のバイポーラ型の積層型ラミネート外装リチウムイオン二次電池（バイポーラ電池）を例にとって詳細に説明する。しかしながら、本発明の技術的範囲はかような形態のみに制限されない。

【0015】

図１は、本発明の積層型電池の好ましい実施形態であるバイポーラ電池の全体構造を模式的に表わした概略断面図である。図１に示されるように、バイポーラ電池１０は、実際に充放電反応が進行する略矩形の電池要素２１が、外装であるラミネートシート２９の内部に封止された構造を有する。この電池要素２１は、正極活物質層１３と、負極活物質層１５とが集電体１１のそれぞれの面に形成されたバイポーラ電極が、セパレータを用いて形成した電解質層１７（本明細書中では、本発明の特徴をより明確に記載するために、電解質層を「セパレータ」とも称する）を介して積層される構造を有する。この際、一のバイポーラ電極の正極活物質層１３と前記一のバイポーラ電極に隣接する他のバイポーラ電極の負極活物質層１５とが電解質層１７を介して向き合うように、各バイポーラ電極および電解質層１７が積層されている。

【0016】

そして、隣接する正極活物質層１３、セパレータ１７及び負極活物質層１５は、一つの単電池層１９を構成する。したがって、バイポーラ電池１０は、単電池層１９が積層されてなる構成を有するともいえる。また、単電池層１９の外周には、隣接する集電体１１間を絶縁するための絶縁層３１が設けられている。なお、電池要素２１の最外層に位置する集電体（最外層集電体）（１１ａ、１１ｂ）には、片面のみに、正極活物質層１３（正極側最外層集電体１１ａ）または負極活物質層１５（負極側最外層集電体１１ｂ）のいずれか一方が形成されており、本明細書中では、これらは「単電池層」に包含される。

【0017】

さらに、図１に示されるバイポーラ電池１０では、正極側最外層集電体１１ａが延長されて正極タブ２５とされ、外装であるラミネートシート２９から導出している。一方、負極側最外層集電体１１ｂが延長されて負極タブ２７とされ、同様にラミネートシート２９から導出している。

【0018】

本発明の積層型電池は、図１に示されるように、集電体１１の表面に正極活物質層１３が形成されてなる正極、セパレータ１７、及び集電体１１の表面に負極活物質層１５が形成されてなる負極から構成される単電池層１９が複数積層されてなる構造を有し、単電池層１９中、少なくとも一の正極活物質層及び少なくとも一のセパレータに耐熱性材料が使用される。この際、単電池層の積層数は、特に制限されず、所望の用途（例えば、ハイブリッド自動車、電気自動車等の自動車用途など）や所望の容量などによって適宜選択される。例えば、ハイブリッド自動車、電気自動車等の自動車用途の場合には、積層数は、通常、１～１００であり、好ましくは５～５０、より好ましくは１０～３０である。また、耐熱性材料が使用される正極活物質層（本明細書中では、「耐熱性正極活物質層」とも称する）と、耐熱性材料が使用されるセパレータ（本明細書中では、「耐熱性セパレータ」とも称する）は、同一の単電池層に存在する場合であってもあるいは異なる単電池層に存在する場合であってもいずれでもよいが、好ましくは同一の単電池層中に存在する。

【0019】

また、本発明の積層型電池において、耐熱性正極活物質層及び耐熱性セパレータのそれぞれの配置位置は、特に制限されないが、電池内部の温度上昇、特に電池内部短絡、電池外部短絡時の発熱による温度上昇を有効に抑制できる位置であることが好ましい。例えば、本発明の積層型電池が正極、セパレータ及び負極がこの順でそれぞれ３層以上積層されてなる電池要素を有する場合、すなわち、本発明の積層型電池は単電池層が３層以上積層されてなる電池要素を有する場合には、最上下層以外の単電池層の少なくとも一における正極活物質層及びセパレータ、即ち、図１中の最上層正極活物質層１３ａ以外の少なくとも一の正極活物質層、および最上下層電解質層（セパレータ）１７ａ，１７ｂ以外の少なくとも一のセパレータが、耐熱性材料を含むことが好ましい。一般に、積層型電池を構成する電池要素では、内部短絡や外部短絡時に電池温度が上昇するが、このような場合でも、最上下層の単電池層付近では、ラミネートシート２９を介して外部に効率よく放熱が行なわれ、熱上昇が起こりにくいが、中央付近の単電池層では、最上下層付近に比して、熱が中にこもりやすく放熱が起こりにくい。このため、特に中央付近で熱の上昇が顕著に起こる。したがって、最上下層以外の単電池層の正極活物質層及びセパレータに耐熱性材料を使用することによって、セパレータの構成部材の溶解；電解液や活物質の劣化・分解；これらの現象により誘発される内部の温度上昇のさらなる加速が有効に抑制・防止できる。上記したような構造を有する積層型電池は、耐熱性が向上し、特に高温保存時での耐久性が向上して、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの諸問題を有効に抑制・防止できるため、電池寿命に優れかつ電池特性に優れた電池が構築できる。

【0020】

上述したように、最上下層以外の単電池層の少なくとも一の正極活物質層及び少なくとも一のセパレータに耐熱性材料を使用する場合の、耐熱性材料を使用する正極活物質層及びセパレータの位置は、特に制限されないが、電池要素の少なくとも中央の単電池層にお

ける正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含むことが好ましい。これは、中央付近で熱の上昇が起こりやすいことを考慮したものであり、放熱効果が最も少なく熱上昇が最も起こりやすい中央付近の単電池層の正極活物質層及びセパレータに耐熱性材料を使用することによって、セパレータの構成部材の溶解；電解液や活物質の劣化・分解；これらの現象により誘発される内部の温度上昇のさらなる加速をより有効に抑制・防止できる。したがって、上記したような構造を有する積層型電池は、耐熱性がより向上し、特に高温保存時での耐久性がより向上して、内部短絡や外部短絡時の電池温度上昇をより有効に抑制できる。また、特に高温保存時での耐久性が向上して、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの諸問題を有効に抑制・防止できる。このため、電池寿命に優れかつ電池特性により優れた電池が構築できる。なお、本明細書において、「電池要素の中央の単電池層における正極活物質層及びセパレータ」とは、電池要素の厚み方向の真ん中に位置する単電池層の正極活物質層及びセパレータを意味する。例えば、電池要素が５つの単電池層から構成される場合には、真ん中の単電池層、即ち、最上層から３番目の単電池層の正極活物質層及びセパレータとなる。また、６つの単電池層から構成される場合には、最上層から３及び４番目の単電池層の正極活物質層及びセパレータが電池要素の中央の単電池層における正極活物質層及びセパレータに該当する。

【0021】

このため、耐熱性材料は、電池要素の中央の単電池層における正極活物質層及びセパレータでは少なくとも使用され、当該位置付近の正極活物質層及びセパレータでも使用されることが好ましい。より好ましくは、本発明の積層型電池がｎ（ｎは５以上の整数である）以上の単電池層から構成される場合には、最上層を１層目として、耐熱性材料は、ｎ／４（小数点は繰り上げ）層目から３ｎ／４（小数点繰り上げ）層目までの単電池層の正極活物質層及びセパレータに少なくとも使用されることが好ましく、３ｎ／１０（小数点は繰り上げ）層目から７ｎ／１０（小数点繰り上げ）層目までの単電池層の正極活物質層及びセパレータに少なくとも使用されることがより好ましく、７ｎ／２０（小数点は繰り上げ）層目から１３ｎ／２０（小数点繰り上げ）層目までの単電池層の正極活物質層及びセパレータに少なくとも使用されることが最も好ましい。このような温度上昇が特に大きい位置の正極活物質層及びセパレータに耐熱性材料が使用されていれば、セパレータの構成部材の溶解；電解液や活物質の劣化・分解；これらの現象により誘発される内部の温度上昇のさらなる加速をより有効に抑制・防止できる。その結果、上記したような構造を有する積層型電池は、耐熱性が向上し、特に高温保存時での耐久性が向上して、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの諸問題を有効に抑制・防止できるため、電池寿命に優れかつ電池特性に優れた電池となりうる。なお、ｎ／４（小数点繰り上げ）層目から３ｎ／４（小数点繰り上げ）層目までの単電池層が複数存在する場合、耐熱性材料は、上記複数の単電池層の正極活物質層および／またはセパレータすべてに使用されてもあるいは上記複数の単電池層の正極活物質層および／またはセパレータの一部に使用されてもよいが、好ましくはすべてである。また、上記場合において、耐熱性材料は、同一の単電池層の正極活物質層及びセパレータに使用されてもあるいは異なる単電池層の正極活物質層及びセパレータに使用されてもいずれでもよいが、好ましくは同一の単電池層の正極活物質層及びセパレータに使用される。

【0022】

上記に代えてまたは上記に加えて、本発明では、電池要素の中央の単電池層に向かって正極活物質層及びセパレータの耐熱性が高くなるように、耐熱性材料を正極活物質層及びセパレータに配置することが好ましい。上述したように、電池要素の中央付近で特に熱の上昇が起こり、最上下層は放熱効果が高いため最上下層に向かって温度の上昇が起きにくい。このため、上記したような配置によると、温度上昇の起こりやすさに比例して耐熱性材料を配置できるため、電池の耐熱性をより有意に向上させて、セパレータの構成部材の溶解；電解液や活物質の劣化・分解；これらの現象により誘発される内部の温度上昇のさ

らなる加速；ならびに内部短絡や外部短絡時の電池温度上昇をより有効に抑制できる。その結果、上記したような構造を有する積層型電池は、耐熱性が向上し、特に高温保存時での耐久性が向上して、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの諸問題を有効に抑制・防止できる。したがって、本発明の積層型電池は、電池寿命に優れかつ電池特性に優れた電池となりうる。この際、正極活物質層及びセパレータへの、耐熱性材料の各配置量の勾配は、温度上昇の起こりやすさなどを勘案して適宜設定されればよいが、例えば、電池要素がｎ（ｎは５以上の整数である）以上の単電池層から構成される場合には、中央（ｎが奇数である場合には、（ｎ＋１）／２層目；ｎが偶数である場合には、ｎ／２及び（ｎ／２）＋１層目）の正極活物質層での耐熱性材料を１００質量部とすると、次の２層（ｎが奇数である場合には、［（ｎ＋１）／２］－１及び［（ｎ＋１）／２］＋１層目；ｎが偶数である場合には、（ｎ／２）－１及び（ｎ／２）＋２層目）中の正極活物質層への添加量が５０～９９質量部、より好ましくは８０～９０質量部となるように、耐熱性材料の量を最上下層側に向かって段階的に減らしていくことが好ましい。この際、ｎが偶数である場合には、ｎ／２層目及び（ｎ／２）＋１層目における正極活物質層への耐熱性材料の添加量は、それぞれ、同じであってもあるいは異なる量であってもよく、また、異なる場合においては、それぞれが上記したような割合で、耐熱性材料の量を最上下層側に向かって段階的に減らしていけばよく、この場合においても、耐熱性材料の添加量の減少度合いは上下方向それぞれにおいて、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。また、上記場合におけるセパレータへの耐熱性材料の添加量に関しては、中央のセパレータでの耐熱性材料を１００質量部とすると、次の２層（ｎが奇数である場合には、［（ｎ＋１）／２］－１及び［（ｎ＋１）／２］＋１層目；ｎが偶数である場合には、（ｎ／２）－１及び（ｎ／２）＋２層目）中のセパレータへの添加量が８０～９９質量部、より好ましくは８５～９９質量部となるように、耐熱性材料の量を最上下層側に向かって段階的に減らしていくことが好ましい。この際、ｎが偶数である場合には、ｎ／２層目及び（ｎ／２）＋１層目におけるセパレータへの耐熱性材料の添加量は、それぞれ、同じであってもあるいは異なる量であってもよく、また、異なる場合においては、それぞれが上記したような割合で、耐熱性材料の量を最上下層側に向かって段階的に減らしていけばよく、この場合においても、耐熱性材料の添加量の減少度合いは上下方向それぞれにおいて、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。上記場合において、正極活物質層及びセパレータ中の耐熱性材料の勾配は、次の２層への耐熱性材料の添加量が、それぞれ、前の２層を１００質量部としたときに、上記範囲内であることが好ましい。

【0023】

または、本発明では、最上下層以外のすべての電池要素における正極活物質層及びセパレータが耐熱性材料を含むこともまた好ましい。上述したように、最上下層は図１に示されるように外部と近接しているため電池使用時または短絡時の放熱効果が高いものの、電池内部は放熱効果が少ないため、高温状態に保持され、これにより上記したような現象が起こり、電池耐久性が劣化してしまう。しかしながら、本発明によるように、最上下層以外のすべての電池要素における正極活物質層及びセパレータに耐熱性材料を配置すれば、上記電池使用時または短絡時の電池内部の熱上昇を抑えられるため、電池耐久性を向上することができる。ゆえに、上記したような構造を有する積層型電池は、耐熱性が向上し、特に高温保存時での耐久性が向上して、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの諸問題を有効に抑制・防止できるため、電池寿命に優れかつ電池特性に優れた電池となりうる。この際、各単電池層における正極活物質層の耐熱性材料の存在量は、同一であってもあるいは異なる量であってもいずれでもよいが、後者の場合には、上述したように電池要素の中央の単電池層における正極活物質層及びセパレータに向かって耐熱性が高くなるように耐熱性材料が配置されることが好ましく、この場合の各層中の耐熱性材料の量は上述と同様の量が適用できる。同様にして、セパレータについても、各単電池層のセパレータに存在する耐熱性材料の量は、同一であってもあるいは異なるものであって

もよく、後者の場合には、上述したように、電池要素の中央におけるセパレータに向かって耐熱性が高くなるように耐熱性材料が配置されることが好ましく、この場合の各層中の耐熱性材料の量は上述と同様の量が適用できる。

【0024】

本発明において、正極活物質層に使用できる耐熱性材料は、上記したように、電池内部での温度上昇を抑制・防止できるものである。本明細書では、正極活物質層に使用できる耐熱性材料とは、２００℃以上の熱分解温度を有するものが好ましい。内部短絡、外部短絡時の電池温度上昇の抑制効果を考慮すると、正極活物質層に使用できる耐熱性材料は、２００℃以上であり、好ましくは２５０℃以上、より好ましくは３００℃以上の熱分解温度を有することが好ましい。このような熱分解温度を有する耐熱性材料であれば、放熱効果の小さい中央付近の正極活物質層であっても、温度上昇を有効に抑制・防止できるからである。なお、本明細書において、熱分解温度は、ＤＳＣ（示差走査熱分析：Differential Scanning Calorimetry）法を用いて正極満充電状態でかつ電解液共存下で正極材料について測定した値であり、具体的には下記方法によって測定した値を意味する。

【0025】

＜熱分解温度の測定方法＞

正極（集電体Ａｌ箔）、対極Ｌｉ金属、電解液１Ｍ　$LiPF_6$／ＰＣ＋ＥＣを用いコイン型セルを作製する。電池作製後満充電状態の電圧で１２時間保持し、セルを解体する。解体後、集電箔から上記正極を剥がしとり、正極材料をアルミ缶に封入する。上記アルミ缶を示差走査熱量計で熱分解温度を測定する。測定条件は窒素雰囲気条件で昇温速度は１０℃／ｍｉｎで行なう。

【0026】

本発明において使用される正極活物質層に使用できる耐熱性材料は、上記したように２００℃以上の熱分解温度を有し電池内部での温度上昇を抑制・防止できるものであれば特に制限されないが、上記熱分解温度を有するものであるものが好ましく、より好ましくは上記熱分解温度を有する正極活物質である。具体的には、$LiFePO_4$（熱分解温度：４００℃以上）、$LiMnPO_4$（熱分解温度：４００℃以上）、$LiNiPO_4$（熱分解温度：４００℃以上）、$LiCoPO_4$（熱分解温度：４００℃以上）等の、遷移金属燐酸化物；$LiMn_2O_4$（熱分解温度：３００℃）等の、遷移金属酸化物；$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$（熱分解温度：２５０℃）等の、複合遷移金属酸化物などが挙げられる。これらのうち、$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$、$LiFePO_4$が好ましく使用される。これらの耐熱性材料は、単独で使用されてもあるいは２種以上の混合物の形態で使用されてもよい。また、複数の正極活物質層に耐熱性材料が使用される場合には、耐熱性材料は、各正極活物質層で同一のものが使用されてもあるいは異なるものが使用されてもよい。

【0027】

正極活物質層への耐熱性材料の配合量は、上記したように電池内部での温度上昇を抑制・防止できるものであれば特に制限されない。通常、耐熱性材料の配合量は、正極活物質層を形成する材料全量（固形分換算）に対して、１０～６０質量％が好ましく、より好ましくは１５～５０質量％、最も好ましくは２５～４５質量％である。このような範囲にあれば、耐熱性材料は、正極活物質層中で十分耐熱性を発揮できる。複数の正極活物質層に耐熱性材料が使用される場合には、耐熱性材料の量は、各正極活物質層で同一のものが使用されてもあるいは異なるものが使用されてもよい。

【0028】

本発明において、耐熱性材料の形状は、その種類や製造方法等によって取り得る形状が異なり、例えば、球状（粉末状）、板状、針状、柱状、角状などが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、いずれの形状であれ問題なく使用できる。好ましくは、電池内部での温度上昇の抑制・防止効果を考慮して、適当な形状を選択するのが望ましい。なお、上記でいう正極活物質の平均粒径を測定する際には、粒子の形状が一様でないこともあることから、絶対最大長で表すものとし、篩い分けする場合には篩い目（メッシュスルー

サイズまたはメッシュパスサイズ）を用いてもよい。ここで、絶対最大長とは、粒子の輪郭線上の任意の２点間の距離のうち、最大の長さをとるものをいう。

【0029】

本発明に係る耐熱性材料の大きさは、上記したように電池内部での温度上昇を抑制・防止できるものであれば特に制限されない。例えば、耐熱性材料が粒状である場合には、電池内部での温度上昇の抑制・防止効果を考慮すると、耐熱性材料の平均粒径は、０．０１～５０μｍ、より好ましくは１～２０μｍの範囲であるのが好ましいが、必ずしもこれらの範囲に制限されるものではない。なお、耐熱性材料が２次粒子である場合には該２次粒子を構成する１次粒子の平均粒径は、特に制限されるものではないが、通常０．０１～１μｍの範囲であるのが望ましい。ただし、製造方法にもよるが、耐熱性材料が凝集、塊状などにより２次粒子化したものでなくても良いことはいうまでもない。かかる正極活物質の平均粒径および１次粒子の粒径は、例えば、ＳＥＭ（走査電子顕微鏡）観察、ＴＥＭ（透過電子顕微鏡）観察により測定することができる。

【0030】

以下、耐熱性材料を用いて本発明に係る正極活物質層を製造する好ましい方法を記載する。しかしながら、本発明は、下記方法に限定されるものではない。

【0031】

正極活物質層の構成材料（正極材料ともいう）としては、上記耐熱性材料（正極活物質）のほか、電子伝導性を有する導電材、バインダ等を含有するものであってもよい。上記耐熱性材料として好適に使用される遷移金属とリチウムとの複合酸化物（リチウム－遷移金属複合酸化物）自体は電子伝導性を有するものでないことから、電子伝導性を有する導電材およびバインダが通常用いられる。

【0032】

本発明では、上記耐熱性材料に加えて、通常使用されている公知の正極活物質を併用して、正極活物質層を製造してもよい。併用することによって、反応性の向上、容量の増大などが達成できる。このような場合の上記他の正極活物質の混合比は、本発明に係る正極活物質層の耐熱性が損なわれない程度であることが好ましく、通常、合計重量（耐熱性材料と他の正極活物質との合計重量）に対して、５０重量％以下であることが好ましい。

【0033】

上記したように耐熱性材料と公知の正極活物質とを併用する場合に使用できる他の正極活物質としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のリチウムイオン電池で使用される正極活物質を用いることができる。具体的には、$LiCoO_2$などのＬｉ・Ｃｏ系複合酸化物；$LiNiO_2$などのＬｉ・Ｎｉ系複合酸化物；$Li_2Cr_2O_7$、Li_2CrO_4などのＬｉ・Ｃｒ系複合酸化物；$LiFeO_2$などのＬｉ・Ｆｅ系複合酸化物；遷移金属とリチウムの硫酸化合物；V_2O_5、MnO_2、TiS_2、MoS_2、MoO_3などの遷移金属酸化物や硫化物；PbO_2、ＡｇＯ、ＮｉＯＯＨ、ならびにこれらの遷移金属の一部を他の元素により置換したものなどが併用できるなど、Ｌｉ金属酸化物から選択し使用できるが、これらの材料に限定されるものではない。これら他の正極活物質は、反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料である。そのためこれらの材料を電極に用いることにより、電池に優れた出力特性を付与することができる。また、上記場合の他の正極活物質の平均粒径としては、その製造方法にもよるが、正極活物質の高容量化、反応性、サイクル耐久性の観点からは、０．１～２０μｍの範囲であるのが望ましいといえるが、必ずしもこれらの範囲に制限されるものではない。なお、該正極活物質が２次粒子である場合には該２次粒子を構成する１次粒子の平均粒径は、特に制限されるものではないが、通常０．１～５μｍの範囲であるのが望ましい。ただし、製造方法にもよるが、正極活物質が凝集、塊状などにより２次粒子化したものでなくても良いことはいうまでもない。かかる正極活物質の平均粒径および１次粒子の粒径は、例えば、ＳＥＭ（走査電子顕微鏡）観察、ＴＥＭ（透過電子顕微鏡）観察により測定することができる。また、他の正極活物質の形状は、その種類や製造方法等によって取り得る形状が異なり、例えば、球状（粉末状）、板状、針状、柱状、角状などが挙げられるがこれらに限定されるものではな

く、いずれの形状であれ問題なく使用できる。好ましくは、充放電特性などの電池特性を向上し得る最適の形状を適宜選択するのが望ましい。なお、上記でいう正極活物質の平均粒径を測定する際には、粒子の形状が一様でないこともあることから、絶対最大長で表すものとし、篩い分けする場合には篩い目（メッシュスルーサイズまたはメッシュパスサイズ）を用いてもよい。ここで、絶対最大長とは、粒子の輪郭線上の任意の２点間の距離のうち、最大の長さをとるものをいう。また、上記他の正極活物質の密度は、正極活物質の種類（組成）や形状（構造）等によって決定されるものであり、例えば、ピクノメータにより測定することができる。

【0034】

本発明に係る正極活物質層の形成に用いることのできる導電材としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のリチウムイオン電池で使用される導電材を用いることができる。具体的には、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボンファイバー（ＶＧＣＦ）、金属粉末材料等が挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0035】

導電材の平均粒径は、特に制限されるべきものではない。高出力化、高容量化を達成するには、０．１μｍ以下とするのが望ましい。なお下限値に関しては特に規定されないが、製造容易性などの点から、１ｎｍ以上とするのがよい。取り扱い容易性の観点からは２５～５０ｎｍ程度の範囲である。かかる導電材の平均粒径は、例えば、ＳＥＭ観察、ＴＥＭ観察により測定することができる。なお、上記でいう導電材の平均粒径を測定する際には、粒子の形状が一様でないこともあることから、絶対最大長で表すものとし、篩い分けする場合には篩い目（メッシュスルーサイズまたはメッシュパスサイズ）を用いてもよい。また、導電材の形状は、その種類や製造方法等によって取り得る形状が異なり、例えば、球状（粉末状）、板状、針状、柱状、角状などが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、いずれの形状であれ問題なく使用できる。好ましくは、充放電特性などの電池特性を向上し得る最適の形状を適宜選択するのが望ましい。また、上記導電材の密度は、導電材の種類（組成）や形状（構造）等によって決定されるものであり、例えば、ピクノメータにより測定することができる。

【0036】

上記導電材の正極材料全量に対する配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して、最適比の活物質と導電材量となるように決定すべきである。

【0037】

また、本発明に係る正極活物質層の形成に用いることのできるバインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、ＳＢＲ、ポリイミドなどが挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。上記バインダの正極材料全量に対する配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。

【0038】

本発明に係る正極活物質層の形成に、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩（リチウム塩）、高分子ゲル電解質（ホストポリマー、電解液など）などをさらに使用してもよい。

【0039】

上記高分子ゲル電解質は、イオン伝導性を有する固体高分子電解質に、従来公知の非水電解質リチウムイオン電池で用いられる電解液を含んだものであるが、さらに、リチウムイオン伝導性を持たない高分子の骨格中に、同様の電解液を保持させたものも含まれるものである。

【0040】

ここで、高分子ゲル電解質に含まれる電解液（電解質支持塩および可塑剤）としては、特に制限されるべきものではなく、従来既知の各種電解液を適宜使用することができるものである。例えば、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiTaF$

$_6$、ＬｉＡｌＣｌ$_4$、Ｌｉ$_2$Ｂ$_{10}$Ｃｌ$_{10}$等の無機酸陰イオン塩、ＬｉＣＦ$_3$ＳＯ$_3$、Ｌｉ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$Ｎ、Ｌｉ（Ｃ$_2$Ｆ$_5$ＳＯ$_2$）$_2$Ｎ等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも１種類のリチウム塩（電解質支持塩）を含み、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジブトキシエタン等のエーテル類；γ－ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくともから１種類または２種以上を混合した、非プロトン性溶媒等の可塑剤（有機溶媒）を用いたものなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0041】

イオン伝導性を有する固体高分子電解質としては、例えば、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）、ポリプロピレンオキシド（ＰＰＯ）、これらの共重合体のような公知の固体高分子電解質が挙げられる。

【0042】

高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン伝導性を持たない高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、ポリビニルクロライド（ＰＶＣ）、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。なお、ＰＡＮ、ＰＭＭＡなどは、どちらかと言うとイオン伝導性がほとんどない部類に入るものであるため、上記イオン伝導性を有する高分子とすることもできるが、ここでは高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン伝導性を持たない高分子として例示したものである。

【0043】

上記イオン伝導性を高めるための電解質支持塩としては、例えば、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＣｌＯ$_4$、ＬｉＡｓＦ$_6$、ＬｉＴａＦ$_6$、ＬｉＡｌＣｌ$_4$、Ｌｉ$_2$Ｂ$_{10}$Ｃｌ$_{10}$等の無機酸陰イオン塩、Ｌｉ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$Ｎ、Ｌｉ（Ｃ$_2$Ｆ$_5$ＳＯ$_2$）$_2$Ｎ等の有機酸陰イオン塩、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0044】

高分子ゲル電解質中のホストポリマーと電解液との比率（質量比）は、使用目的などに応じて決定すればよく、好ましくは２：９８～９０：１０の範囲であるが、かかる範囲を外れる場合でも適用し得る。

【0045】

本発明の正極材料における高分子電解質（ホストポリマー、電解液など）、リチウム塩等の配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。

【0046】

正極活物質層の厚さは、特に限定するものではなく、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。一般的な正極活物質層の塗膜厚さは１０～２００μｍ程度であり、この範囲であれば本発明でも十分に利用可能であるが、本発明の正極材料の持つ機能を有効に発現するには、好ましくは２０～１５０μｍ、より好ましくは５０～１２０μｍである。これは、一般的な民生用のリチウムイオン電池は、単位体積当たりのエネルギー量の向上を競っており、電極活物質層の厚さは厚くなる傾向にある一方、電極集電体や本発明のセパレータを有する電解質層はどんどん薄くする方向に進んでいる（如何に活物質を多く入れ、他の成分は取り除くかという方向に進んでいる）が、本発明では、これらを踏まえたうえで、更に異常時安全性を備えてなる電池を提供する観点から、発熱する電極活物質層の厚さを決定すればよい。

【0047】

また、本発明において、セパレータに使用できる耐熱性材料は、上記したように、電池

内部での温度上昇を抑制・防止できるものである。本明細書では、セパレータに使用できる耐熱性材料とは、１００～２００℃の温度範囲で１時間加熱した際の熱収縮率が前記温度範囲内のすべての領域において０～３０％であることが好ましい。内部短絡、外部短絡時の電池温度上昇の抑制効果を考慮すると、セパレータに使用できる耐熱性材料は、１００～２００℃の温度範囲で１時間加熱した際の熱収縮率が、前記温度範囲内のすべての領域において、０～３０％であり、０～２５％、０～２０％、０～１０％、０～５％である材料の順で好ましい。このような熱収縮率を有する耐熱性材料であれば、異常発熱時の収縮を防止して電池の電極間ショートの誘発を効果的に防ぎ、また、放熱効果の小さい中央付近のセパレータであっても、温度上昇を有効に抑制・防止できるからである。なお、本明細書において、熱収縮率は、１００～２００℃の温度範囲で１時間加熱した際の縦方向熱収縮率及び縦方向熱収縮率双方を意味し、具体的には下記方法によって測定した縦方向熱収縮率及び縦方向熱収縮率双方が上記所定の範囲に入ることを意味する。

【0048】

＜熱収縮率の測定方法＞

セパレータを縦横１０ｃｍ角に切断し、熱風循環型オーブンで１００～２００℃間の所定温度（１００、１２０、１５０、１８０、２００℃）に2時間保持し、その後、上記セパレータを十分冷却し、セパレータ縦横の寸法測定を行った。熱収縮率は以下のように定義した。

【0049】

【数1】

$$\text{縦方向熱収縮率}\,[\%] = (L^{0}_{1} - L_{1}) / L^{0}_{1} \times 100$$

$$\text{横方向熱収縮率}\,[\%] = (L^{0}_{2} - L_{2}) / L^{0}_{2} \times 100$$

【0050】

ただし、L^{0}_{1}は、乾燥前のセパレータ縦寸法であり；L_{1}は、乾燥後のセパレータ縦寸法であり；L^{0}_{2}は、乾燥前のセパレータ横寸法であり；およびL_{2}は、乾燥後のセパレータ横寸法である。

【0051】

本発明において使用されるセパレータに使用できる耐熱性材料は、上記したように電池内部での温度上昇を抑制・防止できるものであれば特に制限されないが、上記熱収縮率を有するものであるものが好ましい。このような耐熱性材料としては、アラミド（熱収縮率：１％以下）、ポリイミド（ＰＩ）（熱収縮率：１％以下）、アラミドとポリイミドとの共重合体（熱収縮率：１％以下）、セラミック（熱収縮率：１％以下）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）（熱収縮率：３％）、セルロース材料（熱収縮率：１％以下）、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系セパレータに絶縁性粒子（例えば、アルミナ）を担持させたもの（熱収縮率：１％以下）などが使用できる。これらのうち、アラミド、セラミックが好ましく使用される。これらの耐熱性材料は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。また、複数のセパレータに耐熱性材料が使用される場合には、耐熱性材料は、各セパレータで同一のものが使用されてもあるいは異なるものが使用されてもよい。

【0052】

セパレータへの耐熱性材料の配合量は、上記したように電池内部での温度上昇を抑制・防止できるものであれば特に制限されない。通常、耐熱性材料の配合量は、セパレータを形成する材料全量に対して、０．５～３０質量%が好ましく、より好ましくは１～２０質量%、最も好ましくは２～１０質量%である。このような範囲にあれば、耐熱性材料は、セパレータ中で十分耐熱性を発揮できる。複数のセパレータに耐熱性材料が使用される場合には、耐熱性材料の量は、各セパレータで同一のものが使用されてもあるいは異なるものが使用されてもよい。

【0053】

セパレータに使用できる耐熱性材料は、いずれの形態で使用されてもよく、その種類や

製造方法等によって取り得る形状が異なる。例えば、繊維状、球状（粉末状）、板状、針状、柱状、角状などが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、いずれの形状であれ問題なく使用できる。好ましくは、繊維状、球状（粉末状）であり、繊維状が最も好ましい。以下、耐熱性材料による繊維集合体から本発明に係るセパレータを製造する好ましい方法を記載する。しかしながら、本発明は、下記方法に限定されるものではない。

【0054】

上記形態において、セパレータに用いることのできる繊維集合体としては、特に制限されるものではなく、不織布、織布、編布、さらにこれらを組み合わせたものなどが挙げられる。上記繊維集合体の形態（形状）としては、電池用セパレータとして利用できる形態（形状）であれば、特に制限されるものではなく、例えば、シート状、袋状などが挙げられる。すなわち、不織布シート、織布シート、編布シート、袋状不織布（不織布袋）、袋状織布（織布袋）、袋状編布（編布袋）などの繊維集合体が利用できる。とりわけ、生産性が良く、安価で大量に生産できる点で、不織布シート、袋状不織布（不織布袋）が有利である。袋状不織布（不織布袋）では、ハンドリング性が向上するほか、電池要素の電極、セパレータ間のずれ防止効果の面でも優れている。

【0055】

本発明では、上記耐熱性材料に加えて、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリアミド（ナイロン）などの従来公知のセパレータ用の樹脂材料を併用して、セパレータを製造してもよい。併用することによって、セパレータの材質に求められる化学的な反応安定性（反応不活性）、耐薬品性、電位をかけた時の耐性、機械的特性、電解液の保持性能、短絡防止性などを付与できる。このような場合の上記他の樹脂材料の混合比は、本発明に係るセパレータの耐熱性が損なわれない程度であることが好ましく、通常、合計重量（耐熱性材料と他の樹脂材料との合計重量）に対して、５０重量％以下であることが好ましい。

【0056】

上記繊維集合体を構成する繊維の太さ（繊維径）としては、十分な耐熱性が発揮できる太さであれば特に制限されるものではない。通常、繊維の太さ（繊維径）は、５～１０μｍ程度であれば使用可能であるが、セパレータを薄膜化して電池出力の向上に寄与することを特に目的とする場合には、繊維径（φ）が５μｍ以下、より好ましくは１～５μｍの極細繊維を用いることが望ましい。すなわち、φ５μｍ以下の極細繊維を用いる事によって、従来繊維（φ５μｍ程度）で作製した不織布（厚さ２０μｍ～３０μｍ）よりも薄い不織布（φ１μｍで厚さ５μｍ程度）などの繊維集合体を作製することができ、電池の出力が大幅に向上する。また、太さの異なる、φ５μｍ以下の極細繊維（例えば、ポリイミド繊維）と、φ５μｍ以上の従来繊維（ＰＥ、ＰＰ系繊維）とを適当な配合比率で用いて繊維集合体を作製してもよい。

【0057】

上記繊維集合体により構成されるセパレータの厚さとしては、電池の種類や用途などに応じて適宜決定されるものであり、特に制限されるべきものではなく、通常５～２００μｍ程度であれば使用可能である。また、電気自動車（ＥＶ）やハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ）や燃料電池自動車などのモータ駆動用二次電池などの用途においては、５～２００μｍ、好ましくは２０μｍ以下であることが望ましい。セパレータの厚さが、かかる範囲にあることで、保持性、抵抗が増大するのを抑制することができる。また、セパレータに微粒が食い込むことによって発生する短絡の防止と、高出力のために電極間を狭くすることが望ましいという理由から、厚さ方向の機械的強度と高出力性の確保という効果がある。また電池を複数接続する場合には、電極面積が増大することから、電池の信頼性を高めるために上記範囲のなかでも厚形のセパレータを用いることが望ましい。一方、よりセパレータを薄膜化し、電極間距離を狭めることで、この間の抵抗をより小さくすることができ、ひいては電池出力の向上に寄与することを目的とする場合には、セパレータの厚さは、２０μｍ以下、好ましくは１０～２０μｍである。こうした薄膜化セパレータでは、電極にゴミやバリがあるとショートを誘発し易いことが分かったが、これらは、電極表面

をブラシすることで簡単かつ確実に予防することができることできることがわかった。すなわち、薄膜化セパレータを用いても、ゴミやバリによるショートなどの問題なく使用することができる。なお、セパレータの厚さの下限値は、特に規定されないが、ハンドリングの観点から、上記したように１０μｍ程度であることが望ましい。一方、セパレータの厚さが２０μｍを超える場合には、電池出力が低下する。ただし、２０μｍを超える場合でも、上記したように電池の用途によっては利用できる場合もある。

【0058】

ここで、繊維集合体により構成されるセパレータとしては、以下に例示するような、シート状などの各種形態（形状）に加工された繊維集合体により、シート状、袋状などの各種形態（形状）に構成されたセパレータが挙げられるが、これらに何ら制限されるものではない。（１）シート状の繊維集合体をそのままセパレータとして用いる形態、（２）シート状の繊維集合体を２枚以上積層ないし貼り合せてセパレータとして用いる形態、（３）図３Ａ～Ｃに示すように、２枚の方形のシート状の繊維集合体１０１ａ、１０１ｂを周縁部の一部、例えば、その４辺の内のコーナー部のみを熱溶着ないし熱融着（アラミド繊維やポリイミド繊維が熱融着可能なように４００～６００℃程度とするのがよい。）するなどして熱溶着点１０３にて接合して袋状のセパレートとして用いる形態、（４）２枚の方形のシート状の繊維集合体の周縁部同士の４辺の内の３辺の周縁部全体を貼り合せたり、熱溶着ないし熱融着するなどして接合して袋状のセパレートとして用いる形態、（５）袋状に加工した繊維集合体をそのまま袋状のセパレータとして用いる形態、などが挙げられる。なお、図３Ａ～Ｇに示すように、セパレータ１０１を袋状にして（図３Ｂ、Ｃ参照）、電極（非バイポーラ電極の正極若しくは負極、またはバイポーラ電極；図３Ｄは、集電体１０５の両面に正極活物質層１０７を形成した正極１０９を例示した。）を収納している場合には、当該袋状のセパレータ１０１は、電極（非バイポーラ電極の正極若しくは負極、またはバイポーラ電極）１０９を挟んで両面に位置するため、こうした場合のセパレータ１０１の厚さや目付けは、電極の片面側のセパレータ部分１０１ａ、１０１ｂごとに適用するものとする（図３Ｇ参照のこと）。

【0059】

繊維集合体により構成されるセパレータの目付けは、セパレータの単位面積あたりの重さで表される物性値の１つである。かかるセパレータの目付けとしては、電池の異常発熱時におけるセパレータの収縮を防止するという本発明の効果に影響を及ぼさない範囲内であれば特に制限されるものではなく、通常１０ｇ／ｍ^2 以下あることが望ましい。セパレータの目付けが１０ｇ／ｍ^2 を超える場合には、電解液、ゲル電解質ないし固体電解質の保持性能が低下するおそれがある。なお、ここで目付けに関してはセパレータ厚さ及び後述する空孔率を満たしていれば必ずしも上記数値を満たす必要はなく、目安としての数値である。

【0060】

繊維集合体により構成されるセパレータの空孔率は、セパレータにどれだけ孔が空いているかを示す物性値の１つである。かかるセパレータの空孔率としては、電池の異常発熱時におけるセパレータの収縮を防止するという本発明の効果に影響を及ぼさない範囲内であれば特に制限されるものではないが、イオン伝導性の観点から、好ましくは４０％以上である。空孔率が大きく透気度が非常に小さい（≒０）不織布などの繊維集合体をセパレータとして用いる事で、電池の出力が向上する。また、空孔率が上記範囲内であれば、電解質（電解液）の抵抗による出力低下の防止と、微粒がセパレータの空孔（微細孔）を貫くことによる短絡の防止という理由から出力と信頼性の両方を確保するという効果がある。セパレータの空孔率が４０％未満の場合には、電解質の保持性が悪化し、電解液、ゲル電解質ないし固体電解質の保持性能や電池の出力が低下するおそれがある。また、セパレータの空孔率の上限は、短絡防止性、機械物性などの観点から、６０％以下であることが望ましい。ただし、セパレータの空孔率が上記範囲を外れる場合であっても、電池の用途等によっては十分な電池の出力が得られるため利用できる場合もある。なお、セパレータの空孔率は、原材料樹脂の密度と最終製品のセパレータの密度から体積比として求められ

る値である。

【0061】

上記繊維集合体により構成されるセパレータのガーレー値は、セパレータの透気度を示す物性値の１つである。かかるセパレータのガーレー値としては、電池の異常発熱時におけるセパレータの収縮を防止するという本発明の効果に影響を及ぼさない範囲内であれば特に制限されるものではなく、通常１０秒以下であることが望ましい。セパレータのガーレー値が高い場合、前述の空孔率が４０％以上であっても、例えば空孔の形状が複雑な為イオンの移動が阻害されている恐れがある、前述の空孔率６０％以下で機械強度が十分保たれていれば、下限値に制限はない。ただし、セパレータのガーレー値が上記範囲を外れる場合であっても、電池の用途によっては利用できる場合もある。すなわち、現行のＰＥないしＰＰ多孔膜製セパレータは、機械的特性や短絡防止の観点から、ガーレー値が通常２００～３００秒程度（但し、多孔膜セパレータの孔の大きさによっても異なる）であり、透過度が低くなっている。なお、セパレータのガーレー値は、ＪＩＳ　Ｐ８１１７に準拠し、０．８７９ｇ／ｍｍ^{2}圧で１００ｃｃの空気が膜を透過する秒数を示す。

【0062】

上記繊維集合体により構成されるセパレータ（特に不織布セパレータ）のかさ密度は、含浸させる電解質（液体電解液、ゲル電解質、固体電解質）により十分な電池特性を得られるものであればよく、特に制限されるべきものではない。すなわち、あまり不織布セパレータ等のかさ密度が大きすぎると、電解質層中の非電解質材料が占める割合が大きくなりすぎ、電解質層におけるイオン伝導度などを損なうおそれがある。

【0063】

本発明の上記セパレータを構成する繊維集合体の製造方法としては、公知の不織布、織布、編布の製造方法により製造可能であり、織布、編布では、織機・編み機にかけて織ったり、編んだりする方法が広く適用できる。織り方により、平織・綾織・模沙織、編物はジャガード・トリコットなどにすることができる。また、不織布では、例えば、湿式（例えば、湿式の抄紙方式）、乾式、スパンボンド法、ウオーターニードル法などで製造できる。かかる不織布は、紡口から押し出された糸が数万本幅広く並べ、重ねられ、強度を出すためと繊維の固定に熱プレス・高圧水流法などにより、シート状に出来上がったものであり、基本的には長繊維不織布の場合、繊維はほぼ縦方向に並んでおり、横糸に相当する糸はない。短繊維の不織布の場合も繊維を色々な製法によりほぼ縦方向に繊維は並べられ、貼布剤用など一部にはクロスレイヤー方式で縦と横糸を混ぜ合わせたものも製造可能である。このように、不織布とは正に生産性が良く、安価で大量に生産できる点で有利である。また、短繊維不織布の場合は接着剤が不織布の強度を上げるのに有用である。

【0064】

上述したように、本発明に係る正極活物質層及びセパレータは、セパレータの構成部材の溶解；電解液や活物質の劣化・分解；これらの現象により誘発される内部の温度上昇のさらなる加速が有効に抑制・防止できる。したがって、上記したような構造を有する積層型電池は、耐熱性が向上し、特に高温保存時での耐久性が向上して、セパレータのシャットダウン、正極活物質の分解によるガスの発生、及び電解液のガス化による極間距離増大により引き起こされる抵抗の増大などの諸問題を有効に抑制・防止できるため、電池寿命に優れかつ電池特性に優れた電池が構築でき、当該電池は、異常発熱時であっても高い安全性が求められる各種電池に幅広く利用できるものである。

【0065】

よって、本発明に係る電池は、上述した正極活物質層及びセパレータを用いてなることを特徴とする電池であればよく、他の構成要件に関しては、何ら制限されるべきものではない。本発明の正極活物質層及びセパレータを用いることで、上記したような効果が達成できる。また、セパレータに耐熱性材料を使用することによって、特に電池が異常発熱した際のセパレータの収縮を効果的に抑制・防止できるため、かかるセパレータ収縮による電極間ショートを防止することもできる。

【0066】

かかる電池としては、例えば、電池を使用形態で区別する場合には、１次電池および２次電池のいずれの使用形態にも適用し得るものである。例えば、車両搭載用電源として用いるような場合には、２次電池が適している。

【0067】

本発明の電池の形態・構造は、積層型（扁平型）電池であるが、積層型（扁平型）電池構造を採用することで簡単な熱圧着などのシール技術により長期信頼性を確保でき、コスト面や作業性の点では有利である。本発明では、従来、引っ張り強度の問題や異常発熱時の収縮の問題で使用できなかった不織布セパレータを電池用セパレータとして適用することができる。積層型電池では、捲回型電池のような引っ張り強度が必要とされないため、耐熱性が高い熱硬化性樹脂繊維による繊維集合体で構成された不織布セパレータを積層型電池用セパレータとして用いることで、製造段階でセパレータが引っ張られて裂ける恐れもなく、生産性（歩留まり）が高く、異常時信頼性が高い電池となる。

【0068】

電池外装材で区別した場合、使用用途や上記形態・構造などに応じて、積層型電池によく使われる高分子－金属を複合したラミネートフィルム（例えば、アルミラミネートフィルム外装材）に代表されるラミネート外装電池など、従来公知のいずれの形態・構造にも適用し得るものである。特に、電池の薄型、軽量化などの観点からは、ラミネート外装電池が望ましい。一方、電池強度の観点からは、円筒缶（外装）電池が優れているが、ラミネート外装電池でも、例えば、車両に搭載した場合に受ける振動や衝撃に対して十分な耐振動・衝撃性を備えることができるようになっている。

【0069】

また、電池内の電解質層で区別した場合、電解液（液体電解質）型電池、ゲル電解質型電池、固体（固体高分子）電解質型電池のいずれにも適用し得るものである。本発明では、上述した本発明のセパレータに、こうした各種電解質ないし電解質溶液（架橋前の前駆体溶液を含む）を含浸、塗布、スプレー（吹き付け）などの手法を用いて、セパレータに保持、積層等させることができる。ゲル電解質型電池及び固体電解質型電池を称してポリマー電池というが、こうしたポリマー電池では、液漏れが生じにくいので、液絡の問題が無く信頼性が高く、かつ簡易な構成で出力特性に優れた電池を形成することができる点では有利である。この点は、ポリマー電池の中でも、特に固体電解質型電池で顕著である。

【0070】

電池の電極材料ないし電極間を移動する金属イオンで見た場合には、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、カリウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池、ラニッケルカドミウム二次電池、ニッケル水素電池など特に制限されるべきものではなく、従来公知のいずれの電極材料等にも適用し得るものである。好ましくは、リチウムイオン二次電池である。これは、リチウムイオン二次電池では、セル（単電池層）の電圧が大きく、高エネルギー密度、高出力密度が達成でき、車両の駆動電源用や補助電源用等として好適に利用できるほか、携帯電話などの携帯機器向けのリチウムイオン電池にも十分に適用可能なためである。更に、正極活物質としてリチウム－遷移金属複合酸化物を用いた電池では、反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料であるから、これらの材料を正極電極に用いることにより、出力特性により優れた電池を形成することができる点では有利である。

【0071】

したがって、以下の説明では、本発明に係る正極活物質層及びセパレータを用いてなるバイポーラ型の積層型ラミネート外装リチウムイオン二次電池（以下、単にバイポーラ電池とも略記する）につき図面を用いてごく簡単に説明するが、決してこれらに制限されるべきものではない。すなわち、上述した正極活物質層及びセパレータ以外の構成要件に関しては何ら制限されるべきものではない。

【0072】

まず、バイポーラ電池では、共に、正極（例えば、正極集電体アルミ箔＋正極活物質層の塗膜）と負極（例えば、負極集電体銅箔＋負極活物質層の塗膜）とを、セパレータを用

いて形成した電解質層を介して対峙するように積層した発電要素（積層型）を、ラミネート外装（例えば、アルミラミネートフィルムパック）に収納し封止した電池の形態が一般的である。ただし、これらに何ら制限されるものではなく、例えば、正極集電体アルミ箔及び負極集電体銅箔の正極及び負極タブ部分の取り出し方向は、同じ辺（方向）から取り出してもよいし、正極タブと負極タブとをそれぞれ対峙する辺（方向）から取り出してもよい。

【0073】

なお、バイポーラ電極（最上下層の単電池層を含む）の積層回数は、所望する電圧に応じて調節する。また、バイポーラ電池では、よりセパレータを薄膜化して電池出力の向上に寄与することができることから、電池全体の厚みを極力薄くしても十分な出力が確保でき易く、バイポーラ電極の積層回数を少なくして、より薄型化を図ることができる点で有利である。また、本発明のバイポーラ電池では、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、電極積層体部分を電池外装材（好ましくは高分子ー金属を複合したラミネートフィルム）に減圧封入し、電極リードを電池外装材の外部に取り出した構造とするのがよい。このバイポーラ電池の基本構成は、複数積層した単電池層（単セル）が直列に接続された構成ともいえるものである。以下、各構成要素につきまとめて説明する。

【0074】

［電極集電体］

本発明で用いることのできる電極集電体としては、特に制限されるものではなく、従来公知のものを利用することができる。例えば、アルミニウム箔、ステンレス（ＳＵＳ）箔、ニッケルとアルミニウムのクラッド材、銅とアルミニウムのクラッド材、ＳＵＳとアルミニウムのクラッド材あるいはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく使える。また、金属表面に、アルミニウムを被覆させた集電体であってもよい。また、場合によっては、２つ以上の金属箔を張り合わせた集電体を用いてもよい。複合集電体を用いる場合、正極集電体の材料としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ＳＵＳ、チタンなどの導電性金属を用いることができるが、アルミニウムが特に好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えば、銅、ニッケル、銀、ＳＵＳなどの導電性金属を用いることができるが、ＳＵＳ及びニッケル等が特に好ましい。また、複合集電体においては、正極集電体と負極集電体とは、互いに直接あるいは第三の材料からなる導電性を有する中間層を介して電気的に接続していれば良い。また、正極集電体及び負極集電体には、平板（箔）のほか、ラスプレート、すなわちプレートに切目を入れたものをエキスパンドすることにより網目空間が形成されるプレートにより構成されているものを用いることもできる。

【0075】

集電体の厚さは共に、特に限定されないが、通常は５～５０μｍ程度である。集電体を薄くすると、同じ体積内にたくさんのセルを詰め込むことができるため、電池体積当たりの容量及び出力を高めることができる。このことから、集電体厚さを上記範囲内で薄くするのが、安全性と電池性能の双方に優れた電池を提供することができる。

【0076】

［負極活物質層］

負極活物質層に関しては、負極材料活物質を含む。この他にも、電子伝導性を高めるための導電材、バインダ、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩（リチウム塩）、高分子ゲルないし固体電解質（ホストポリマー、電解液など）などが含まれ得る。負極活物質の種類以外は、基本的に上記正極活物質層について既に説明した内容と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【0077】

負極活物質としては、従来公知の溶液系のリチウムイオン電池でも使用される負極活物質を用いることができる。具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、アモルファスカーボン、コークスおよびメソフェーズピッチ系炭素繊維、グラファイト、非晶質炭素であるハードカーボンなどの炭素材料から選ばれてなる少なくとも１種を主材料とする負極活物質を用い

ることが望ましいが、特に限定されない。この他にも金属酸化物（特に遷移金属酸化物、具体的にはチタン酸化物）、金属（特に遷移金属、具体的にはチタン）とリチウムとの複合酸化物などを用いることもできる。

【0078】

さらに、負極活物質層に含まれる電解質には、被膜形成材が含まれていてもよい。これにより、電池の充放電サイクルに伴う容量低下を抑制することができる。被膜形成材としては、特に限定されず、例えば、特開２０００－１２３８８０号公報に記載されているような被膜形成材など従来公知のものを用いることができる。

【0079】

負極活物質層の塗膜厚さは、特に限定するものではなく、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。一般的な負極活物質層の塗膜厚さは２０～２００μｍ程度であり、この範囲であれば本発明でも十分に利用可能であるが、好ましくは３０μｍ以下である。これは、一般的な民生用のリチウムイオン電池は、単位体積当たりのエネルギー量の向上を競っており、活物質層の塗膜厚さは厚くなる傾向にある一方、集電体や本発明のセパレータを有する電解質層はどんどん薄くする方向に進んでいる（如何に活物質を多く入れ、他の要素は取り除くかという方向に進んでいる）が、本発明では、これらを踏まえたうえで、更に異常時安全性を備えてなる電池を提供する観点から、発熱する電極活物質層の厚さを決定すればよい。

【0080】

なお、本発明では、少なくとも一の正極活物質層に耐熱性材料を使用することが必須の構成要件であるが、負極活物質層にも、耐熱性材料が使用されてよい。

【0081】

［電解質層］

電解質層に関しては、本発明のセパレータを用いて形成されているものであれば、特に制限されるものではなく、その使用目的に応じて、イオン伝導性に優れる電解液含有セパレータを電解質層として用いることができるほか、ポリマー電解質と称される高分子ゲル電解質等をセパレータに含浸、塗布、スプレーなどして形成した電解質層も好適に利用することができる。

【0082】

（ａ）電解液含有セパレータ

本発明のセパレータに染み込ませることのできる電解液としては、既に説明した本発明の正極活物質層の項の高分子ゲル電解質に含まれる電解液（電解質塩および可塑剤）と同様のものを用いることができるため、ここでの説明は省略するが、電解液の好適な１例を示せば、電解質として、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_5$、ＬｉＢＯＢ、$LiCF_3SO_3$および$Li(CF_3SO_2)_2$の少なくとも１種類を用い、溶媒として、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソランおよびγ－ブチルラクトンよりなるエーテル類から少なくとも１種類を用い、前記電解質を前記溶媒に溶解させることにより、電解質の濃度が０．５～２モル／リットルに調整されているものであるが、本発明はこれらに何ら制限されるべきものではない。

【0083】

本発明では、上記した本発明に係るセパレータが少なくとも一の単電池層で使用されるが、セパレータを複数枚重ねて使用する場合には、本発明の作用効果を損なわない範囲内であれば、本発明のセパレートと従来公知のＰＥやＰＰなどのセパレータとを重ねて利用してもよい。例えば、上記電解液を吸収保持する本発明のセパレータと、電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性シート（例えば、ポリオレフィン系微多孔質セパレータなど）や既存の不織布セパレータなどを併用することもできる。有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質を持つ上記ポリオレフィン系微多孔質セパレータは、電解質（電解液）との反応性を低く抑えることができるという優れた効果を有するためである。上記ポ

リオレフィン系微多孔質セパレータなどの多孔性シートの材質としては、例えば、ＰＥ、ＰＰ、ＰＰ／ＰＥ／ＰＰの３層構造をした積層体などが挙げられる。既存の不織布セパレータの材質としては、例えば、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンなど従来公知のものを用いることができる。

【0084】

上記セパレータに含浸などにより保持させる電解液量は、セパレータの保液能力範囲まで含浸、塗布などさせればよいが、当該保液能力範囲を超えて含浸させてもよい。これは、例えば、バイポーラ電池の場合、電解質シール部に樹脂を注入して電解質層からの電解液の染み出しを防止できるため、該電解質層のセパレータに保液できる範囲であれば含浸可能である。同様に、非バイポーラ電池の場合、電池要素を電池外装材に封入して電池外装材内部からの電解液の染み出しを防止できるため、該電池外装材内部に保液できる範囲であれば含浸可能である。該電解液は、真空注液法などにより注液した後、完全にシールすることができるなど、従来公知の方法でセパレータに電解液を含浸させることができる。

【0085】

（ｂ）ゲル電解質層

本発明のゲル電解質層では、本発明のセパレータに高分子ゲル電解質を含浸、塗布などにより保持させてなるものである。

【0086】

高分子ゲル電解質としては、既に説明した正極活物質層の項の高分子ゲル電解質と同様のものを用いることができるため、ここでの説明は省略する。

【0087】

また、高分子ゲル電解質は、電解質層のほか、正極活物質層、負極活物質層にも含まれ得るが、その際には、同一の高分子ゲル電解質を使用してもよく、層によって異なる高分子ゲル電解質を用いてもよい。

【0088】

ところで、現在好ましく使用される高分子ゲル電解質用のホストポリマーは、ＰＥＯ、ＰＰＯのようなポリエーテル系高分子である。このため、高温条件下における正極側での耐酸化性が弱い。従って、酸化還元電位の高い正極材料を使用する場合には、負極活物質層の容量が、高分子ゲル電解質層を介して対向する正極活物質層の容量より少ないことが好ましい。負極活物質層の容量が対向する正極活物質層の容量より少ないと、充電末期に正極電位が上がり過ぎることを防止できる。ここでいう正極活物質層および負極活物質層の容量は、正極活物質層および負極活物質層を製造する際の理論容量として、製造条件から求めることができる。完成品の容量を測定装置で直接測定してもよい。ただし、負極活物質層の容量を対向する正極活物質層の容量と比べて少ないと、負極電位が下がりすぎて電池の耐久性が損なわれる恐れがあるので充放電電圧に注意する必要がある。例えば、一のセル（単電池層）の平均充電電圧を使用する正極活物質の酸化還元電位に対して適切な値に設定して、耐久性が低下しないように注意する。

【0089】

電池を構成する電解質層の厚さは、特に限定するものではないが、基本的には本発明のセパレータの厚さと略同等かあるいは若干厚い程度であり、通常５～３０μｍ程度であれば使用可能である。コンパクトな電池を得るためには、電解質層としての機能が確保できる範囲で極力薄くすることが好ましく、セパレータと同様に薄膜化して電池出力の向上に寄与するためには、電解質層の厚さは、１５μｍ以下、好ましくは５～１０μｍである。

【0090】

尚、本発明では、上記電解質層の電解液中には、本発明の作用効果を損なわない範囲内であれば、従来公知の各種添加剤を含有していてもよい。

【0091】

［絶縁層］

絶縁層は、主にバイポーラ型電池の場合に用いられる。この絶縁層は、電池内で隣り合う集電体同士が接触したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こるのを防止する目的で、各電極の周囲に形成されてなるものである。本発明では、必要に応じて、電極の周囲に絶縁層を設けてもよい。これは、車両駆動用ないし補助用電源として利用するような場合には、電解液による短絡（液絡）を完全に防止する必要がある。さらに、電池への振動や衝撃が長期にわたり負荷される。そのため、電池寿命の長期化の観点からは、絶縁層を設置することがより長期間の信頼性、安全性を確保する上で望ましく、高品質の大容量電源を提供できる点で望ましいためである。

【0092】

該絶縁層としては、絶縁性、固体電解質の脱落に対するシール性や外部からの水分の透湿に対するシール性（密封性）、電池動作温度下での耐熱性などを有するものであればよく、例えば、エポキシ樹脂、ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミドなどが使用できるが、耐蝕性、耐薬品性、作り易さ（製膜性）、経済性などの観点からは、エポキシ樹脂が好ましい。

【0093】

［正極および負極端子板］

正極および負極端子板は、必要に応じて使用すればよい。例えば、バイポーラ型のリチウムイオン電池の場合では、積層（ないし捲回）構造によっては、最外部の集電体から電極端子を直接取り出しても良く、この場合には正極および負極端子板は用いなくともよい。

【0094】

正極および負極端子板を用いる場合には、端子としての機能を有するほか、薄型化の観点からは極力薄い方がよいが、積層されてなる電極、電解質および集電体はいずれも機械的強度が弱いため、これらを両側から挟示し支持するだけの強度を持たせることが望ましい。さらに、端子部での内部抵抗を抑える観点から、正極および負極端子板の厚さは、通常０．１～２ｍｍ程度が望ましいといえる。

【0095】

正極および負極端子板の材質は、従来公知のリチウムイオン電池で用いられる材質を用いることができる。例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（ＳＵＳ）、これらの合金などを利用することができる。耐蝕性、作り易さ、経済性などの観点からは、アルミニウムを用いることが好ましい。

【0096】

正極端子板と負極端子板との材質は、同一の材質を用いてもよいし、異なる材質のものを用いてもよい。さらに、これら正極および負極端子板は、材質の異なるものを多層に積層したものであってもよい。

【0097】

［正極および負極リード］

正極および負極リードに関しては、従来公知のリチウムイオン電池で用いられるリードと同様のものを用いることができる。なお、電池外装材（電池ケース）から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品（例えば、自動車部品、特に電子機器等）に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆しておくのが好ましい。

【0098】

［電池外装材（電池ケース）］

リチウムイオン電池では、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、電池の発電要素である電池積層体を電池外装材ないし電池ケースに収容するのが望ましい。軽量化の観点からは、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅などの金属（合金を含む）の両面をポリプロピレンフィルム等の絶縁体（好ましく耐熱性の絶縁体）で被覆した高分子－金属複合ラミネートフィルムなど、従来公知の電池外装材を用いて、その周辺部の一部または全部を熱融着にて接合することにより、電池積層体を収納し密封した構成と

するのが好ましい。この場合、上記正極および負極リードは、上記熱融着部に挟まれて上記電池外装材の外部に露出される構造とすればよい。また熱伝導性に優れた高分子－金属複合ラミネートフィルムなどを用いることが、自動車の熱源から効率よく熱を伝え、電池内部を電池動作温度まですばやく加熱することができる点で好ましい。高分子－金属複合ラミネートフィルムとしては、特に制限されるべきものではなく、高分子フィルム間に金属フィルムを配置し全体を積層一体化してなる従来公知のものを使用することができる。具体例としては、例えば、高分子フィルムからなる外装保護層（ラミネート最外層）、金属フィルム層、高分子フィルムからなる熱融着層（ラミネート最内層）のように配置し全体を積層一体化してなるものが挙げられる。詳しくは、外装材に用いられる高分子－金属複合ラミネートフィルムは、上記金属フィルムの両面に、高分子フィルムとして、まず耐熱絶縁樹脂フィルムを形成し、少なくとも片面側の耐熱絶縁樹脂フィルム上に熱融着絶縁性フィルムが積層されたものである。かかるラミネートフィルムは、適当な方法にて熱融着させることにより、熱融着絶縁性フィルム部分が融着して接合し熱融着部が形成される。上記金属フィルムとしては、アルミニウムフィルム等が例示できる。また、上記絶縁性樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテトラフタレートフィルム（耐熱絶縁性フィルム）、ナイロンフィルム（耐熱絶縁性フィルム）、ポリエチレンフィルム（熱融着絶縁性フィルム）、ポリプロピレンフィルム（熱融着絶縁性フィルム）等が例示できる。ただし、本発明の外装材は、これらに制限されるべきものではない。こうしたラミネートフィルムでは、超音波溶着等により熱融着絶縁性フィルムを利用して１対ないし１枚（袋状）のラミネートフィルムの熱融着による接合を、容易かつ確実に行うことができる。なお、電池の長期信頼性を最大限高めるためには、ラミネートシートの構成要素である金属フィルム同士を直接接合してもよい。金属フィルム間にある熱融着性樹脂を除去もしくは破壊して金属フィルム同士を接合するには超音波溶着を用いることができる。

【0099】

次に、本発明の電池の用途としては、様々な用途に幅広く利用可能である。例えば、服ポケットや鞄等に入れて持ち歩くなど、比較的身近に所持することが多いことからその安全性が求められる携帯電話や携帯パソコンなどの携帯電子機器用電源として好適に利用することができる。更に、電気自動車（ＥＶ）やハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ）や燃料電池自動車やハイブリッド燃料電池自動車などの大容量電源として、高エネルギー密度、高出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。この場合には、本発明の非バイポーラまたはバイポーラ型のリチウムイオン二次電池を複数個接続して構成した組電池とすることが望ましい。すなわち、本発明では、上記リチウムイオン電池を複数個、並列接続または直列接続または並列－直列接続または直列－並列接続の少なくとも一つを用いて組電池（車両用サブモジュール）とすることができる。これにより、種々の車両用ごとの容量・電圧の要望を基本の電池の組み合わせで対応が可能になる。その結果、必要エネルギー、出力の設計選択性を容易にすることが可能になる。そのため種々の車両用ごとに異なる電池を設計、生産する必要がなく、基本となる電池の大量生産が可能となり、量産化によるコスト削減が可能となる。以下に、当該組電池（車両用サブモジュール）の代表的な実施形態につき、図面を用いて簡単に説明する。

【0100】

図４に、本発明のバイポーラ電池（２４Ｖ、５０ｍＡｈ）を２直２０並に接続した組電池（４２Ｖ１Ａｈ）の模式図を示す。並列部分のタブは銅のバスバー５６、５８で接続し、直列部分はタブ４８、４９同士を振動溶着して接続した。直列部分の端部を端子６２、６４に接続して、正負の端子を構成している。電池の両側には、バイポーラ電池４１の各層の電圧を検知する検知タブ６０を取り出し、それらの検知線５３を組電池５１の前部に取り出している。詳しくは、図４に示す組電池５１を形成するには、バイポーラ電池４１を５枚並列にバスバー５６で接続し、５枚並列にしたバイポーラ電池４１をさらに電極タブ同士を接続して２枚直列にし、これらを４層積層して並列にバスバー５８で接続して金属製の組電池ケース５５に収納する。このように、バイポーラ電池４１を任意の個数直並列に接続することによって、所望の電流、電圧、容量に対応できる組電池５１を提供する

ことができる。該組電池５１には、正極端子６２、負極端子６４が金属製の組電池ケース５５の側面前部に形成されており、電池を直並列に接続後、例えば、各バスバー５６と各正極端子６２、負極端子６４とが端子リード５９で接続されている。また、該組電池５１には、電池電圧（各単電池層、更にはバイポーラ電池の端子間電圧）を監視するために検知タブ端子５４が金属製の組電池ケース５５の正極端子６２及び負極端子６４が設けられている側面前部に設置されている。そして、各バイポーラ電池４１の電圧検知タブ６０が全て検知線５３を介して検知タブ端子５４に接続されている。また、組電池ケース５５の底部には、外部弾性体５２が取り付けられており、組電池５１を複数積層して複合組電池を形成するような場合に、組電池５１間距離を保ち、防振性、耐衝撃性、絶縁性、放熱性などを向上することができる。

【0101】

また、この組電池５１には、使用用途に応じて、上記検知タブ端子５４以外にも各種計測機器や制御機器類を設けてもよい。さらにバイポーラ電池１の電極タブ（４８、４９）同士や検知タブ６０と検知線５３とを連結するためには、超音波溶接、熱溶接、レーザ溶接または電子ビーム溶接により、または、リベットのようなバスバー５６、５８を用いて、またはカシメの手法を用いて、連結するようにしてもよい。さらにバスバー５６、５８と端子リード５９等とを連結するためにも、超音波溶接、熱溶接、レーザ溶接または電子ビーム溶接を用いてもよいなど、特に制限されるものではない。

【0102】

上記外部弾性体５２にも、本発明の電池で用いた樹脂群と同様の材料を用いることができるが、これらに制限されるものではない。

【0103】

また、本発明の組電池では、本発明のバイポーラ電池と、該バイポーラ電池と正負極電極材料を同一とし該バイポーラ電池の構成単位数を直列することにより電圧を同一にした本発明の非バイポーラ電池とを並列に接続したものであってもよい。すなわち、組電池を形成する電池は、本発明のバイポーラ電池と非バイポーラ電池（但し、全ての電池が必ずしも本発明の電池でなくともよい）とを混在させても良い。これにより、出力重視のバイポーラ電池と、エネルギー重視のバイポーラ型でない電池の組み合わせでお互いの弱点を補う組電池ができ、組電池の重量・サイズを小さくすることができる。それぞれのバイポーラ電池とバイポーラ型でない電池をどの程度の割合で混在させるかは、組電池として要求される安全性能、出力性能に応じて決める。

【0104】

以上のように、本発明の幾つかの好適な実施形態について示したが、本発明は、以上の実施形態に限られるものではなく、当業者によって種々の変更、省略、および追加が可能である。例えば、上記では、バイポーラ型（内部直列接続タイプ）のリチウムイオン二次電池（バイポーラ電池）を例にとって説明してきたが、本発明の電池の技術的範囲がバイポーラ電池のみに制限されることはなく、例えば、本発明は、図２に示されるようなバイポーラ型ではない（内部並列接続タイプ）リチウムイオン二次電池（非バイポーラ電池）３０についても同様にして適用しうる。バイポーラ型電池では、通常の電池に比べて単電池の電圧が高く、容量、出力特性に優れた電池を構成できるため、バイポーラ型リチウムイオン二次電池が本発明において特に好ましい。または、本発明の組電池は、バイポーラ電池と非バイポーラ電池を並列に連結した組電池であってもあるいは記の組電池（車両用サブモジュール）を少なくとも２以上直列、並列、または直列と並列の複合接続した複合組電池（車両用組電池）であってもよい。

【0105】

また、本発明の車両は、本発明の積層型電池および組電池を搭載することを特徴とするものである。これにより、高出力でかつ耐久性に優れた自動車が得られ、また、軽く小さい電池にすることでスペース要望の大きな車両要望に合致できる。電池のスペースを小さくすることで、車両の軽量化も達成できる。積層型電池および組電池を、例えば自動車ならばハイブリット車、電気自動車に用いることによりとなる

図５に示したように、複合組電池７０を、車両（例えば、電気自動車等）に搭載するには、電気自動車８０の車体中央部の座席（シート）下に搭載する。座席下に搭載すれば、車内空間およびトランクルームを広く取ることができるからである。なお、電池を搭載する場所は、座席下に限らず、車両の床下、シートバック裏、後部トランクルームの下部でも良いし、車両前方のエンジンルームでも良い。

【0106】

なお、本発明では、複合組電池だけではなく、使用用途によっては、組電池を車両に搭載するようにしてもよいし、これら複合組電池と組電池を組み合わせて搭載するようにしてもよい。また、本発明の複合組電池または組電池を駆動用電源や補助電源として搭載することのできる車両としては、上記の電気自動車、燃料電池自動車やこれらのハイブリッド車が好ましいが、これらに制限されるものではない。また、本発明の組電池および／または複合組電池を、例えば、駆動用電源や補助電源等として搭載することのできる車両としては、ハイブリッド車（ガソリンエンジンと本発明の組電池および／または複合組電池とをハイブリッド化したもの）、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、燃料電池自動車、ハイブリッド燃料電池自動車等が好ましいが、これらに制限されるものではない。

【実施例】

【0107】

本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

【0108】

実施例１

１．正極（１）の作製

粒径２０μｍのニッケル－マンガン－コバルト酸リチウム（$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$）（熱分解温度：２５０℃）、アセチレンブラック、バインダとしてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を重量比で８０：１０：１０となるように混合した。さらに、この混合物に、粘度が４０００ｃＰになるように、溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を加えて、正極用スラリーを作製した。

【0109】

正極集電体であるＡｌ箔（厚さ２０μｍ）の両面に、上記で調製された正極用スラリーを自走型ドクターブレードで塗布し、ホットプレートにて１２０℃程度で加熱乾燥した後、塗布膜厚６５μｍになるようにプレスを行ない、正極を作製した。

【0110】

２．負極の作製

粒径２０μｍのハードカーボン、ＰＶｄＦを重量比９０：１０となるように混合して、これにＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を加えて、負極用スラリーを作製した。負極集電体であるＣｕ箔（膜厚１０μｍ）の両面に、上記で調製された負極用スラリーを自走型ドクターブレードで塗布し、塗布膜厚７５μｍになるようにプレスを行ない、負極を作製した。

【0111】

３．電解液の作製

ＥＣ（エチレンカーボネート）＋ＰＣ（プロピレンカーボネート）の混合溶媒（体積比＝１：１）に、１Ｍの$LiPF_6$を溶かして、これを電解液として用いた。

【0112】

４．電池の作製

上記１．で作製した正極（１）と上記２．で作製した負極とを、リチウムイオン電池用アラミド製セパレータ（熱収縮率：１％以下）（膜厚３０μｍ）を介して対面させて電池素子を形成し、この電池素子を５層積層して、電池要素を得た。

【0113】

このようにして得られた電池要素を三方シール済みの外装材アルミラミネートに挿入した。次に、このアルミネート内に、上記３．で調製したリチウムイオン電池用電解液を注

入し、外装材からタブが出るように真空シールを行ない、密封積層型ラミネート外装リチウムイオン二次電池を得た。

【0114】

実施例２

１．正極（１）の作製

実施例１の１．に記載の方法と同様にして、正極（１）を作製した。

【0115】

２．正極（２）の作製

粒径２０μｍのコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）、アセチレンブラック、バインダとしてポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を重量比で８０：１０：１０となるように混合した。さらに、この混合物に、粘度が４０００ｃＰになるように、溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を加えて、正極用スラリーを作製した。なお、本工程で使用されたコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）の熱分解温度は、１９０℃である。

【0116】

正極集電体であるＡｌ箔（厚さ２０μｍ）の両面に、上記で調製された正極用スラリーを自走型ドクターブレードで塗布し、ホットプレートにて１２０℃程度で加熱乾燥した後、塗布膜厚６５μｍになるようにプレスを行ない、正極（２）を作製した。

【0117】

３．負極の作製

実施例１の２．に記載の方法と同様にして、負極を作製した。

【0118】

４．電解液の作製

実施例１の３．に記載の方法と同様にして、電解液を作製した。

【0119】

５．電池の作製

上記１．及び２．で作製した正極（１）及び（２）、ならびに上記３．で作製した負極とを、リチウムイオン電池用のアラミド製セパレータ（膜厚３０μｍ）及びリチウムイオン電池用のポリエチレン（ＰＥ）製セパレータ（膜厚３０μｍ）を介して、以下のように対面させて電池素子を形成し、この電池素子を５層積層して、電池要素を得た：

１，５層目の電池素子に、正極（２）、ＰＥ製セパレータ；

２，４層目の電池素子に、正極（２）、アラミド製セパレータ；および

３層目の電池素子に、正極（１）、アラミド製セパレータ。

【0120】

このようにして得られた電池要素を三方シール済みの外装材アルミラミネートに挿入した。次に、このアルミネート内に、上記４．で調製したリチウムイオン電池用電解液を注入し、外装材からタブが出るように真空シールを行ない、密封積層型ラミネート外装リチウムイオン二次電池を得た。

【0121】

比較例１

１．正極（２）の作製

実施例２の２．に記載の方法と同様にして、正極（２）を作製した。

【0122】

２．負極の作製

実施例１の２．に記載の方法と同様にして、負極を作製した。

【0123】

３．電解液の作製

実施例１の３．に記載の方法と同様にして、電解液を作製した。

【0124】

４．電池の作製

上記１．で作製した正極（２）と上記２．で作製した負極とを、リチウムイオン電池用

のポリエチレン（ＰＥ）製セパレータ（膜厚３０μｍ）を介して対面させて電池素子を形成し、この電池素子を５層積層して、電池要素を得た。

【0125】

このようにして得られた電池要素を三方シール済みの外装材アルミラミネートに挿入した。次に、このアルミネート内に、上記３．で調製したリチウムイオン電池用電解液を注入し、外装材からタブが出るように真空シールを行ない、密封積層型ラミネート外装リチウムイオン二次電池を得た。

【0126】

比較例２

１．正極（２）の作製

実施例２の２．に記載の方法と同様にして、正極（２）を作製した。

【0127】

２．負極の作製

実施例１の２．に記載の方法と同様にして、負極を作製した。

【0128】

３．電解液の作製

実施例１の３．に記載の方法と同様にして、電解液を作製した。

【0129】

４．電池の作製

上記１．で作製した正極（２）及び上記２．で作製した負極とを、リチウムイオン電池用のアラミド製セパレータ（膜厚３０μｍ）及びリチウムイオン電池用のポリエチレン（ＰＥ）製セパレータ（膜厚３０μｍ）を介して、以下のように対面させて電池素子を形成し、この電池素子を５層積層して、電池要素を得た：

１，２，４，５層目の電池素子に、ＰＥ製セパレータ；

３層目の電池素子に、アラミド製セパレータ。

【0130】

このようにして得られた電池要素を三方シール済みの外装材アルミラミネートに挿入した。次に、このアルミネート内に、上記３．で調製したリチウムイオン電池用電解液を注入し、外装材からタブが出るように真空シールを行ない、密封積層型ラミネート外装リチウムイオン二次電池を得た。

【0131】

評価方法

実施例１及び２、ならびに比較例１及び２でそれぞれ得られた電池について、０．５Ｃで初回充電放電後、満充電状態（４．２Ｖ）で１週間エージングした。１週間エージング後の容量を、２５℃で１Ｃの電流で確認した（初期容量）。次に、保存試験を、満充電（４．２Ｖ）で６０日間行ない、上記６０日目の容量を、２５℃で１Ｃの電流で同様にして確認した（６０日目の容量）。６０日目の容量を初期容量で除した割合（％）を、「初期に対する容量利用率（％）」（下記表１中では、「耐久試験の容量維持率（％）」）として、算出した。結果を下記表１及び図７に示す。また、下記表１において、比較例１の容量利用率を１とした場合の各実施例及び比較例の相対維持率を合わせて示す。

【0132】

Page 416 of 946

【表1】

層	比較例1			実施例1			実施例2			比較例2		
	正極	セパ	電解質	正極	セパ	電解質	正極	セパ	電解質	正極	セパ	電解質
1(最上部層)	LiCoO2	PE	LiPF6 /EC+PC	Li(Ni-Mn-Co)O2	アラミド	LiPF6 /EC+PC	LiCoO2	PE	LiPF6 /EC+PC	LiCoO2	PE	LiPF6 /EC+PC
2							Li(Ni-Mn-Co)O2	アラミド			アラミド	
3												
4							LiCoO2	PE			PE	
5(最下部層)												
耐久試験の容量維持率	63			78			76			68		
比較例1に対する相対維持率	1			1.24			1.21			1.08		

【0133】

上記表１中、実施例１及び２の結果と、比較例２の結果とを比較することによって、正

極活物質層及びセパレータの双方に耐熱性材料が配置された本発明の積層型電池は、セパレータにのみ耐熱性材料が配置された比較例２の積層型電池に比して、高温保存時の容量利用率が有意に向上することが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図1】バイポーラ電池である、第１実施形態の電池の概要を示す断面図である。

【図2】バイポーラ型でないリチウムイオン二次電池の概要を示す断面図である。

【図3A】袋状のセパレータを作製するために用意した２枚の方形シート状の繊維集合体（不織布）を一部重ねて表した平面概略図である。

【図3B】図３Ａで用意した２枚の方形シート状の繊維集合体（不織布）を重ねて熱融着して作製した袋状のセパレータの様子を模式的に表した平面概略図である。

【図3C】図３ＢのＸ－Ｘ線断面概略図である。

【図3D】図３Ｂ、Ｃの袋状のセパレータに収納するために用意した正極の様子を模式的に表した平面概略図である。

【図3E】図３ＤのＹ－Ｙ線断面概略図である。

【図3F】図３Ｂ、Ｃの袋状のセパレータに図３Ｄ、Ｅの正極を収納した様子を模式的に表した平面概略図である。

【図3G】図３ＦのＺ－Ｚ線断面概略図である。

【図4】本発明のバイポーラ電池を２直２０並に接続した組電池の一例を示す模式図である。図４（ａ）は組電池の平面図であり、図４（ｂ）は組電池の正面図であり、図４（ｃ）は組電池の右側面図であって、これら図４（ａ）～（ｃ）では、いずれもバイポーラ電池を直列と並列の混合に接続した様子がわかるように外部ケースを透過して組電池内部を表わしたものである。

【図5】本発明の組電池を搭載する自動車の概略図である。

【図6】評価法において、実施例１，２ならびに比較例１，２の電池の初期に対する容量利用率（％）を示すグラフである。

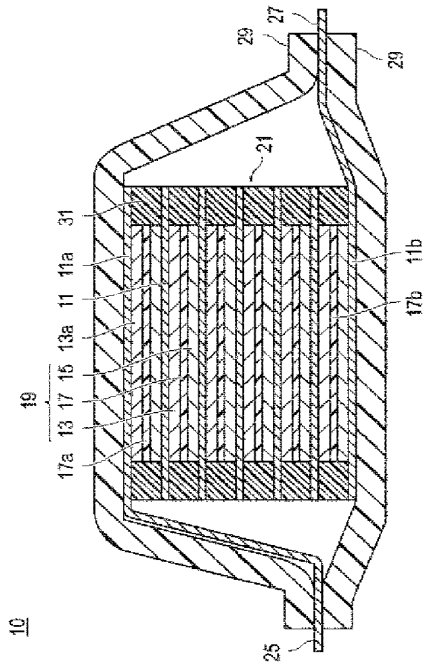
【符号の説明】

【0135】

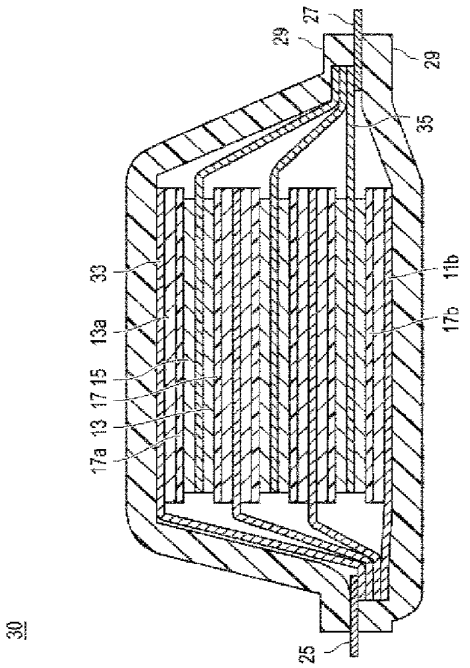
１０　バイポーラ電池、
１１　集電体、
１３　正極活物質層、
１３ａ　最上層正極活物質層、
１５　負極活物質層、
１７　電解質層（セパレータ）、
１７ａ，１７ｂ　最上下層電解質層（セパレータ）、
１９　単電池層、
２１　電池要素、
２５　正極タブ、
２７　負極タブ、
２９　ラミネートシート、
３０　バイポーラ型でないリチウムイオン二次電池、
３１　絶縁層、
３３　正極集電体、
３５　負極集電体、
４１　バイポーラ電池、
４２　集電体、
４３　正極活物質層、
４４　負極活物質層、
４５　バイポーラ電極、
４５ａ　電極積層体の最上層の電極、

４５ｂ　電極積層体の最下層の電極、
５０　電池外装材（外装パッケージ）、
５１　組電池、
５２　外部弾性体、
５３　検知線、
５４　検知タブ端子、
５５　組電池ケース、
５６、５８　バスバー、
５９　端子リード、
６２　正極端子、
６４　負極端子、
７０　複合組電池、
８０　電気自動車。

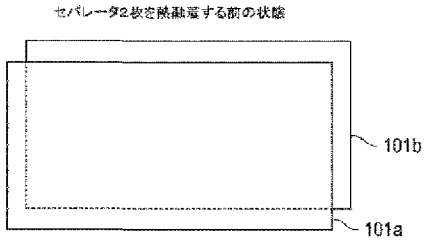
【図1】



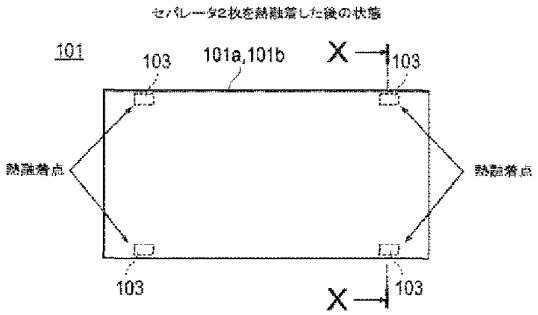
【図2】



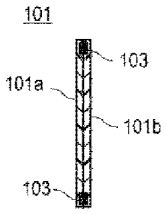
【図3A】



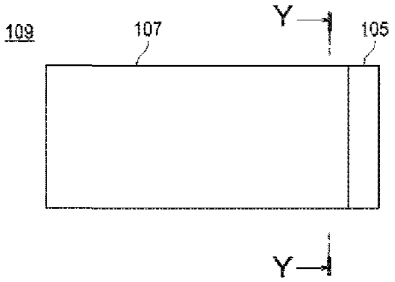
【図3B】



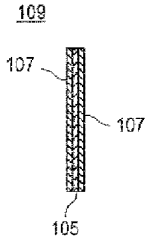
【図3C】



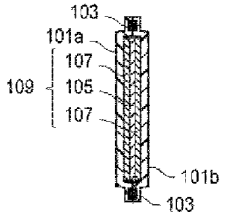
【図3D】



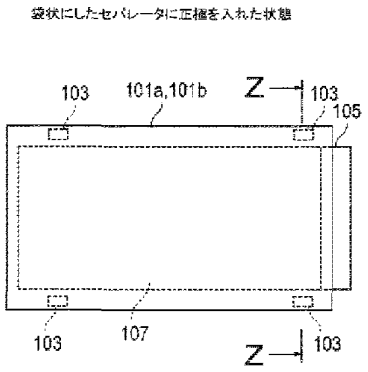
【図3E】



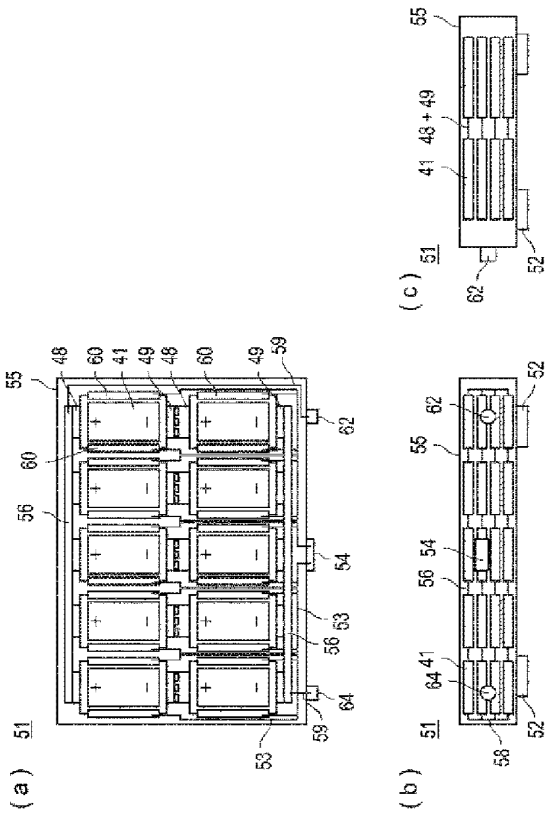
【図3G】



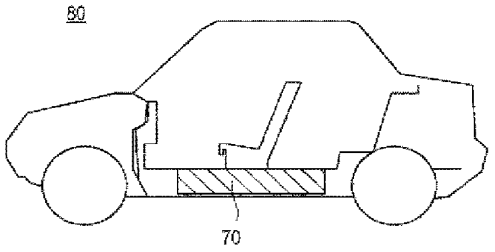
【図3F】



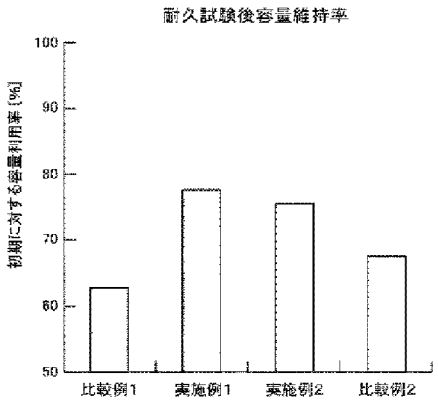
【図4】


(a)
(b)
(c)
51
52
53
54
55
56
58
59
60
62
63
64
41
46
48
49

【図5】


80
70

【図6】


耐久試験後容量維持率
初期に対する容量利用率 [%]
100
90
80
70
60
50
比較例1
実施例1
実施例2
比較例2

(72)発明者　堀江　英明
神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地　日産自動車株式会社内
(72)発明者　渡辺　茂雄
神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地　日産自動車株式会社内

Ｆターム(参考)　5H021　CC02　CC04　CC08　EE02　EE04　EE11　EE21　EE31　HH01　HH06
HH10
5H029　AJ01　AJ12　AK03　AL02　AL03　AL06　AL07　AL08　AM03　AM04
AM05　AM07　AM16　BJ04　BJ06　BJ17　DJ04　DJ12　EJ03　EJ12
HJ00　HJ12　HJ14
5H050　AA01　AA05　AA15　BA17　CA07　CA08　CA09　CA29　CB02　CB03
CB07　CB08　CB09　DA02　DA19　FA03　FA12　HA00　HA12　HA14

(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2006-269359
(P2006-269359A)
(43)公開日　平成18年10月5日(2006.10.5)

(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
		H01M	10/40	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2005-89130 (P2005-89130)
(22)出願日　平成17年3月25日 (2005.3.25)

(71)出願人　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝五丁目３３番８号
(74)代理人　100086911
弁理士　重野　剛
(72)発明者　中島　聡
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目３番１号
株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(72)発明者　鈴木　仁
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目３番１号
株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(72)発明者　重松　保行
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目３番１号
株式会社三菱化学科学技術研究センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水系電解液二次電池用セパレータおよび非水系電解液二次電池

(57)【要約】
【課題】非水系電解液二次電池に用いられるセパレータであって、耐酸化還元性に優れ、さらに、高温での形状維持とシャットダウン特性のバランスに優れたセパレータと、このようなセパレータを備える、安全性の高い非水系電解液二次電池を提供する。
【解決手段】少なくとも二つの層が積層された積層体よりなり、該少なくとも二つの層のうち、少なくとも一層が１４０℃以下のシャットダウン温度を有しており、少なくとも一層の熱変形温度（ＪＩＳ　Ｋ　７２０７Ａ法）が１００℃以上であり、正極と対向する層の酸素指数（ＪＩＳ　Ｋ　７２０１）が２６以上である非水系電解液二次電池用セパレータ。好ましくは、負極に対向する層が、Ａｒ気流中で金属Ｌｉと１時間密着させても変色しない材料によって構成されている。このセパレータを備える非水系電解液二次電池。

【特許請求の範囲】
【請求項1】
非水系電解液二次電池に用いるセパレータであって、少なくとも二つの層が積層された積層体よりなり、該少なくとも二つの層のうち、少なくとも一層が１４０℃以下のシャットダウン温度を有しており、少なくとも一層の熱変形温度（ＪＩＳ　Ｋ　７２０７Ａ法）が１００℃以上であり、正極と対向する層の酸素指数（ＪＩＳ　Ｋ　７２０１）が２６以上であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。
【請求項2】
請求項１に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、負極に対向する層が、Ａｒ気流中で金属Ｌｉと１時間密着させても変色しない材料によって構成されていることを特徴とするリチウム電池用セパレータ。
【請求項3】
請求項１または２に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、負極に対向する層がポリオレフィンを主体とする材料より構成されていることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。
【請求項4】
請求項１ないし３のいずれか１項に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、正極に対向する層がフッ素系樹脂、無機化合物、および難燃剤よりなる群から選ばれる少なくとも一つを含有することを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。
【請求項5】
請求項１ないし４のいずれか１項に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、少なくとも一つの層が１４０℃での熱収縮率が１％以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。
【請求項6】
請求項５に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、１４０℃での熱収縮率が１％以下である層が、セルロース系材料、ポリイミド系材料、ポリフェニレンサルファイド系材料、ポリエーテルエーテルケトン系材料、ポリサルホン系材料、ポリエーテルサルホン系材料、ポリアリレート系材料、および芳香族ポリアミド系材料よりなる群から選ばれる少なくとも１種よりなることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。
【請求項7】
リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極および負極、非水系電解液、並びに、セパレータを備えるリチウム二次電池であって、該セパレータが請求項１ないし６のいずれか１項に記載のセパレータであることを特徴とする非水系電解液二次電池。
【請求項8】
請求項７に記載の非水系電解液二次電池において、充電時の負極電位がＬｉ基準で０．１Ｖ以下であり、充電時の正極電位がＬｉ基準で４．１Ｖ以上である非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【0001】
本発明は非水系電解液二次電池に用いられるセパレータであって、耐酸化還元性に優れ、さらに、高温での形状維持とシャットダウン特性のバランスに優れたセパレータと、このセパレータと、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極および正極と、非水系溶媒およびリチウム塩を含有する非水系電解液とを備えてなる、安全性の高い非水系電解液二次電池に関する。
【背景技術】
【0002】
電気製品の軽量化、小型化に伴ない高いエネルギー密度を持ち、且つ軽量な非水系電解液二次電池であるリチウム二次電池が広い分野で使用されている。
【0003】

リチウム二次電池は、通常、コバルト酸リチウムに代表されるリチウム化合物などの正極活物質を含有する活物質層を集電体上に形成させた正極と、黒鉛などに代表されるリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料などの負極活物質を含有する活物質層を集電体上に形成させた負極と、ＬｉＰＦ$_6$等のリチウム塩等の電解質を通常非プロトン性の非水系溶媒に溶解した非水系電解液と、高分子多孔質膜からなるセパレータとから主として構成される。

【0004】

リチウム二次電池は高いエネルギー密度を持つため、短絡等が生じた場合は一度に電流が流れて大きな発熱を生じ、電解液の分解・発火等を起こして非常に危険である。このような異常事態を防止するため、セパレータには、シャットダウン特性と高温形状維持の２つの安全特性が求められている。シャットダウン特性とは、異常電流により電池が発熱した場合に、多孔質構造が閉塞して、電池内での電気の流れを遮断するものである。高温形状維持とは、高温異常時にも形状を維持することで絶縁性を維持することに有効である。

【0005】

しかしながら、近年、自動車用途など高容量・高出力に向けての開発が進められているため、短絡時の危険性は一層増しており、セパレータにもより高いレベルでの安全性が求められている。

また、正・負極での酸化還元によるセパレータの劣化とそれに伴う機械的強度の低下も大きな問題であり、解決が求められている。

【0006】

しかしながらシャットダウン特性と高温形状維持は相反する特性であり、これらを高いレベルで両立させるのは難しく、セパレータに関する大きな課題となっている。また、耐熱性を有する樹脂は、耐酸化還元性で問題があるものが多く、これらをバランスよく達成するための適切な材料の組合せが重要である。

【0007】

シャットダウン特性と高温形状維持とを両立させるための技術として、特許文献１および特許文献２には、シャットダウンを担うポリオレフィン層と高温形状維持を担うフッ素樹脂層からなる多層セパレータに関する技術が開示されている。

【0008】

また、特許文献３では、セルロース繊維を主成分とする紙と、ポリエチレン多孔質膜の複合体からなるセパレータに関する技術が開示されており、特許文献１および特許文献２と同様に、それぞれの機能を異なる層で分担することで相反する特性の両立を図ろうとしている。

【特許文献1】特開平５－２０５７２１号公報
【特許文献2】特開平１１－２０７８８８号公報
【特許文献3】特開平７－２２０７１０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献１および特許文献２で開示される多層セパレータにおいて、高温形状維持を担う層を構成するフッ素樹脂は、融点は確かに高いものの、熱変形温度は概して低いため、異常時に電池の温度が急上昇した場合、活物質による突き破りが生じる場合があり、安全性が充分に確保できているとは言い難かった。

【0010】

これに対して、特許文献３における複合セパレータは、高温形状維持を担う層として紙を用いているためフッ素樹脂のような活物質による突き破りの可能性も低く、高温形状維持の観点からは優れたセパレータである。しかしながら、紙を構成するセルロースはヒドロキシル基を持ち、これは酸化・還元のいずれにも弱いため、長期耐久性の観点から安全性が充分に確保できているとは言い難かった。

【0011】

前述の如く、近年、非水電解質二次電池の高容量・高出力化が進む中で、電池の安全性を高める技術が強く求められている。

しかしながら、従来技術によるセパレータでは充分に電池の安全性を確保できるとは言い難く、耐酸化還元性に優れ、かつ高温での形状維持とシャットダウン特性に優れたセパレータの開発が求められている。

【0012】

従って、本発明は非水系電解液二次電池に用いられるセパレータであって、耐酸化還元性に優れ、さらに、高温での形状維持とシャットダウン特性のバランスに優れたセパレータと、このようなセパレータと、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極および正極と、非水系溶媒およびリチウム塩を含有する非水系電解液とを備えてなる、安全性の高い非水系電解液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】

【0013】

本発明者らは鋭意研究の結果、少なくとも二層からなる積層体であり、少なくとも一層が１４０℃以下のシャットダウン温度を有しており、少なくとも一層の熱変形温度（ＪＩＳ　Ｋ　７２０７Ａ法）が１００℃以上であり、正極と対向する層の酸素指数（ＪＩＳ　Ｋ　７２０１）が２６以上である多孔質積層体をセパレータとして用いることで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

【0014】

即ち、本発明は以下を要旨とする。

【0015】

（１）　非水系電解液二次電池に用いるセパレータであって、少なくとも二つの層が積層された積層体よりなり、該少なくとも二つの層のうち、少なくとも一層が１４０℃以下のシャットダウン温度を有しており、少なくとも一層の熱変形温度（ＪＩＳ　Ｋ　７２０７Ａ法）が１００℃以上であり、正極と対向する層の酸素指数（ＪＩＳ　Ｋ　７２０１）が２６以上であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

【0016】

（２）　（１）に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、負極に対向する層が、Ａｒ気流中で金属Ｌｉと１時間密着させても変色しない材料によって構成されていることを特徴とするリチウム電池用セパレータ。

【0017】

（３）　（１）又は（２）に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、負極に対向する層がポリオレフィンを主体とする材料より構成されていることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

【0018】

（４）　（１）～（３）に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、正極に対向する層がフッ素系樹脂、無機化合物、および難燃剤よりなる群から選ばれる少なくとも一つを含有することを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

【0019】

（５）　（１）～（４）に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、少なくとも一つの層が１４０℃での熱収縮率が１％以下であることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

【0020】

（６）　（５）に記載の非水系電解液二次電池用セパレータにおいて、１４０℃での熱収縮率が１％以下である層が、セルロース系材料、ポリイミド系材料、ポリフェニレンサルファイド系材料、ポリエーテルエーテルケトン系材料、ポリサルホン系材料、ポリエーテルサルホン系材料、ポリアリレート系材料、および芳香族ポリアミド系材料よりなる群から選ばれる少なくとも１種よりなることを特徴とする非水系電解液二次電池用セパレータ。

【0021】

（７）　リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極および負極、非水系電解液、並びに、セパレータを備えるリチウム二次電池であって、該セパレータが（１）～（６）に記載のセパレータであることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【0022】

（８）　（７）に記載の非水系電解液二次電池において、充電時の負極電位がＬｉ基準で０．１Ｖ以下であり、充電時の正極電位がＬｉ基準で４．１Ｖ以上である非水系電解液二次電池。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、耐酸化還元性に優れ、さらに、高温での形状維持とシャットダウン特性のバランスに優れた非水系電解液二次電池用セパレータと、このセパレータと、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極および正極と、非水系溶媒およびリチウム塩を含有する非水系電解液とを備えてなる、安全性の高い非水系電解液二次電池が提供される。

【0024】

即ち、１４０℃以下のシャットダウン性と熱変形温度（ＪＩＳ　Ｋ　７２０７Ａ法）１００℃以上の耐熱性を有し、正極と対向する層が酸素指数（ＪＩＳ　Ｋ　７２０１）２６以上の耐酸化性を有する積層体であることにより、非水系電解液二次電池用セパレータとして、シャットダウン、耐熱性・高温形状維持、耐酸化・還元性のそれぞれについてバランスのよい性能を得ることができ、安全性に優れた非水系電解液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】

【0025】

以下に、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの内容に特定はされない。

【0026】

［非水系電解液二次電池用セパレータ］

本発明の非水系電解液二次電池用セパレータは、少なくとも二つの層が積層された積層体よりなり、以下の３つの特徴を備える。

（１）少なくとも一層は、１４０℃以下のシャットダウン温度を有する（シャットダウン性）

（２）少なくとも一層は、熱変形温度（ＪＩＳ　Ｋ　７２０７Ａ法）が１００℃以上である（高温形状維持、耐熱性）

（３）正極と対向する層（以下「正極対向層」ということがある。）の酸素指数（ＪＩＳ　Ｋ　７２０１）が２６以上である（耐酸化性）

【0027】

本発明のセパレータを構成する積層体は、上記３つの特徴を満たすものであれば、その層数は、２以上において特に制限はない。層数が２の場合、シャットダウン性と耐熱性、耐熱性と耐酸化性、耐酸化性とシャットダウン性のいずれかを同じ層で実現することができるが、特に、耐熱性と耐酸化性を同じ層で実現する場合が好ましい。

また、上記３つの機能をそれぞれ一つの層で満たすようにすることも好ましい。

【0028】

本発明のセパレータの好ましい例としては、正極対向層から、負極に対向する層（以下「負極対向層」ということがある。）に向かって、以下の層構成であるものが挙げられる。なお、本発明のセパレータは、更に上記シャットダウン性、高温形状維持、耐熱性、耐酸化性のいずれにも関与しないその他の層を有していても良い。

（２層の場合）

耐酸化性および耐熱性を持つ層と、シャットダウン性を持つ層との積層体

（３層の場合）

耐酸化性を持つ層と、耐熱性を持つ層と、シャットダウン性を持つ層との積層体

【0029】
以下、それぞれの特徴を満たす層について説明する。
【0030】
（シャットダウン性を持つ層）
シャットダウン性を持つ層（以下、「シャットダウン層」ということがある）について、特に層の構造や組成、厚みなどに制約はなく、１４０℃以下のシャットダウン温度を有するものであれば良い。
【0031】
本発明において、１４０℃以下のシャットダウン温度を有するとは、内寸５０ｍｍ四方の枠で固定したサンプルフィルムを所定温度に１０分保持した後、ＪＩＳ　Ｐ８１１７に準拠して透気度の測定を行い、厚み２５μｍ当たりの透気度が３０００秒／１００ｃｃ以上である温度が、１４０℃以下であることを差す。
【0032】
異常時に速やかに層の孔が閉塞して電池内部での反応を抑制するためには、シャットダウン温度は１４０℃以下、好ましくは１３５℃以下、さらに好ましくは１３０℃以下である。
【0033】
シャットダウン層は、積層体のどの部分に位置する層であってもよいが、負極対向層であることが好ましい。
【0034】
シャットダウン層が正極対向層である場合は、この層は、酸素指数（ＪＩＳ　Ｋ　７２０１）が２６以上の耐酸化性を有することが必要である。また、シャットダウン層が負極対向層である場合は、後述の如く、Ａｒ気流中で金属Ｌｉと１時間密着させても変色しない材料よりなることが好ましい（耐還元性）。
【0035】
シャットダウン層の構成材料としては、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィンが好ましい。これらの樹脂材料は１種を単独で用いても良く２種以上を併用しても良い。また、これらの樹脂に無機粒子の１種又は２種以上を配合したものであっても構わない。
【0036】
（耐熱性（高温形状維持）を有する層）
本発明においては、セパレータの積層体を構成する層のうちの少なくとも一層が、熱変形温度（ＪＩＳ　Ｋ　７２０７Ａ法）が１００℃以上の耐熱性を持つ層（以下、「耐熱層」ということがある）であることが必要であるが、この耐熱層の構造や組成、厚みなどに制約はなく、ＪＩＳ　Ｋ　７２０７Ａ法に基づく熱変形温度が１００℃以上を満たしていればよい。
【0037】
この熱変形温度は、通常１００℃以上、好ましくは１３０℃以上、さらに好ましくは１５０℃以上、特に好ましくは１７０℃以上である。
【0038】
さらに、この耐熱層は、１４０℃での熱収縮率が１％以下であることが好ましい。
【0039】
このような条件を満たす耐熱層の構成材料としては、セルロース系材料、ポリイミド系材料、ポリフェニレンサルファイド系材料、ポリエーテルエーテルケトン系材料、ポリサルホン系材料、ポリエーテルサルホン系材料、ポリアリレート系材料、芳香族ポリアミド系材料が挙げられる。これらの材料は１種を単独で用いても良く、２種以上を併用しても良い。
【0040】
また、耐熱層は無機粒子を用いて形成された層であっても構わない。耐熱層が無機粒子からなる場合、その形成方法としては、例えば少量のバインダと溶媒に無機粒子を混合・

分散して得られたスラリーを他の層上に塗布した後、乾燥などの方法で溶媒を除去する方法が挙げられる。

【0041】

（正極対向層（耐酸化性を有する層））

本発明においては、正極と対向する層が耐酸化性を持つ層であることが必要であり、この耐酸化性としては、酸素指数（ＪＩＳ　Ｋ　７２０１）２６以上が必要である。この酸素指数が２６より小さいと正極による酸化が起こりやすく長期耐久性の観点から好ましくない。

【0042】

このような耐酸化性を持つ正極対向層は、酸素指数（ＪＩＳ　Ｋ　７２０１）が２６以上であれば、層の構造や組成、厚みなどに特に制約はないが、正極による酸化反応を抑制するために、正極と対向する位置にあることが重要である。

【0043】

このような耐酸化性を満たす層の構成材料としては、フッ素系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリフェニレンオキサイド系樹脂、無機化合物、難燃剤の少なくとも一つを含有するものが好ましい。

正極対向層の構成としては、フッ素系樹脂による多孔質膜でもよく、無機化合物や難燃剤を含む多孔質膜でもよく、他の層にフッ素系樹脂や無機化合物や難燃剤の粒子等を塗ったコーティング層でもよい。

【0044】

酸素指数が２６以上の材質の例として、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、ポリフェニレンオキサイドなどが挙げられる。

【0045】

なお、酸素指数が２６より小さいものとしてはポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエステル、セルロースなどが挙げられる。これらは正極対向層の材料としては不適当である。

【0046】

正極対向層の形成方法としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレンを例に取れば、ポリテトラフルオロエチレンのファインパウダーを溶媒に混合・分散したスラリーを他の層上に塗布した後、乾燥などの方法で溶媒を除去する方法などが挙げられる。あるいは下記公知文献にある公知の方法で形成した多孔質膜を他の層に積層してもよい。

特開昭５３－５５３７８号公報
特開昭６２－７４４１１号公報
特開平５－２２０３５９号公報
特開２００３－５３１６７号公報

【0047】

（負極対向面（耐還元性を有する層））

セパレータを構成する積層体の負極と対向する層は、Ａｒ気流中で金属Ｌｉと１時間密着させても変色しない耐還元性材料で構成されていることが好ましい。なお、この変色は目視で確認する。以下において、Ａｒ気流中で金属Ｌｉと１時間密着させた場合の変色性を「Ｌｉ変色性」ということがある。

【0048】

このような耐還元性を満たす、Ｌｉ変色性のない負極対向層の構成材料としてはポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンが挙げられる。

【0049】

一方、Ｌｉ変色性のあるものとしてはポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂やポリエステルなどが挙げられ、これらは負極対向層の材料としては不適当である。

【0050】

負極対向層の形成方法としては、特に制限はないが、ポリエチレンを例に取れば、（１）抽出法、（２）延伸法、（３）界面剥離法などが挙げられる。

【0051】
なお、正極対向層、負極対向層共に耐酸化還元性のある無機物で構成してもよい。このような無機物の例としては例えば硫酸バリウムや酸化アルミニウムなどが挙げられる。無機物を正極または負極対向層とする場合、その形成方法としては例えば少量のバインダと溶媒に無機粒子を混合・分散して得られたスラリーを他の層上に塗布した後、乾燥などの方法で溶媒を除去する方法が挙げられる。
【0052】
（セパレータの物性）
上述のような層の積層体よりなる本発明のセパレータの好ましい物性は、次の通りである。
厚み：通常１０μｍ以上、好ましくは２０μｍ以上、さらに好ましくは３０μｍ以上で、通常２００μｍ以下、好ましくは１００μｍ以下、さらに好ましくは５０μｍ以下である。厚みが１０μｍ未満では機械的強度が低くなりすぎて好ましくない。また厚みが２００μｍを超えると電池内でのセパレータの体積が大きくなり、相対的に電極面積が小さくなり、電池の容量が減るので好ましくない。
透気度：通常１０００秒／１００ｃｃ以下、好ましくは５００秒／１００ｃｃ以下、さらに好ましくは３００秒／１００ｃｃ以下、より好ましくは１５０秒／１００ｃｃ以下である。透気度が１０００秒／１００ｃｃより大きいとセパレータによるイオン伝導抵抗が大きくなりすぎるため、電池として充分に機能する事ができない。透気度の下限は特にないが、通常は２０秒／１００ｃｃ以上である。
【0053】
［非水系電解液二次電池］
上述の本発明のセパレータは、非水系電解液二次電池に用いられる。
以下、本発明のセパレータが適用される本発明の非水系電解液二次電池について説明する。
【0054】
本発明の非水系電解液二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極および負極、非水系電解液、並びに、セパレータを備え、このセパレータとして上述の本発明のセパレータを有するものである。
【0055】
〈非水系電解液〉
（非水系溶媒）
本発明の非水系電解液二次電池に使用される電解液の非水系溶媒としては、非水系電解液二次電池の溶媒として公知の任意のものを用いることができる。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等のアルキレンカーボネート等の環状カーボネート（好ましくは炭素数３～５のアルキレンカーボネート）；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ－ｎ－プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のジアルキルカーボネート（好ましくは炭素数１～４のアルキル基を有するジアルキルカーボネート）等の鎖状カーボネート；テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル；ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル；γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル；酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。これらは１種を単独で用いても良く、２種類以上を併用しても良い。
【0056】
上記例示溶媒の中でも、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非水系溶媒が、充放電特性、電池寿命等の電池性能全般を高める観点から好ましい。また、上記混合非水系溶媒は、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートをそれぞれ非水系溶媒全体の１５体積%以上含み、且つ、それらの体積の合計が非水系溶媒全体の７０体積%以上となるように混合することが好ましい。
【0057】

上記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合した混合非水系溶媒に用いられる環状カーボネートとしては、アルキレン基の炭素数が２以上４以下のアルキレンカーボネートが好ましい。その具体例としては、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等が挙げられる。中でも、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートが好ましい。

【0058】

また、上記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合した混合非水系溶媒に用いられる鎖状カーボネートとしては、炭素数が１以上４以下のアルキル基を有するジアルキルカーボネートが好ましい。その具体例としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ－ｎ－プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル－ｎ－プロピルカーボネート、エチル－ｎ－プロピルカーボネートなどが挙げられる。中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートが好ましい。

【0059】

これらの環状カーボネートおよび鎖状カーボネートは各々独立に、１種のみを単独で使用しても良く、複数種を任意の組み合わせおよび比率で併用しても良い。

【0060】

混合非水系溶媒中の環状カーボネートの割合は１５体積%以上、特に２０～５０体積%で、鎖状カーボネートの割合は３０体積%以上、特に４０～８０体積%で、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの含有比率は、環状カーボネート：鎖状カーボネート＝１：１～４（体積比）であることが好ましい。

【0061】

さらに、上記の混合非水系溶媒は、製造されるリチウム電池の電池性能を低下させない範囲であれば、環状カーボネートおよび鎖状カーボネート以外の溶媒を含んでいても良い。混合非水系溶媒中における環状カーボネートおよび鎖状カーボネート以外の溶媒の割合は、通常３０体積%以下、好ましくは１０体積%以下である。

【0062】

（リチウム塩）

非水系電解液の溶質であるリチウム塩としては、任意のものを用いることができる。例えば、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$等の無機リチウム塩；$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_4(C_2F_5)_2$、$LiPF_4(CF_3SO_2)_2$、$LiPF_4(C_2F_5SO_2)_2$、$LiBF_2(CF_3)_2$、$LiBF_2(C_2F_5)_2$、$LiBF_2(CF_3SO_2)_2$、$LiBF_2(C_2F_5SO_2)_2$等の含フッ素有機リチウム塩などが挙げられる。これらのうち、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等の含フッ素リチウム塩、特に$LiPF_6$、$LiBF_4$が好ましい。なお、リチウム塩についても１種を単独で用いても良く、２種以上を併用しても良い。

【0063】

これらのリチウム塩の非水系電解液中の濃度の下限値としては、通常０．５ｍｏｌ／ｌ以上、中でも０．７５ｍｏｌ／ｌ以上、上限値としては、通常２ｍｏｌ／ｌ以下、中でも１．５ｍｏｌ／ｌ以下である。リチウム塩の濃度がこの上限値を超えると非水系電解液の粘度が高くなり、電気伝導率も低下する。また、この下限値を下回ると電気伝導率が低くなるので、上記濃度範囲内で非水系電解液を調製することが好ましい。

【0064】

（被膜形成剤）

非水系電解液は被膜形成剤を含有することができる。

【0065】

被膜形成剤としては、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボ

ネートおよびエリスリタンカーボネート等のエチレン性不飽和結合を有するカーボネート化合物や、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、フェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物等が挙げられる。特に、良好なサイクル特性向上効果と、被膜抵抗の温度依存性の観点から、被膜形成剤としてはビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、無水コハク酸が好ましく、特に良質な被膜を形成しうることから、ビニレンカーボネートを用いることが更に好ましい。なお、これらの被膜形成剤は１種を単独で用いても良く、２種以上を混合して用いても構わない。

【0066】

非水系電解液中の被膜形成剤の含有量は、０．０１重量％以上、好ましくは０．１重量％以上、より好ましくは０．３重量％以上であり、１０重量％以下、好ましくは８重量％以下、より好ましくは７重量％以下である。被膜形成剤の含有量が上記範囲の下限を下回ると電池のサイクル特性向上効果が得られ難い一方で、上限を超えると低温におけるレート特性の低下を招く虞がある。

【0067】

（その他の添加剤）

本発明で用いる非水系電解液には、非水系溶媒、リチウム塩および被膜形成剤以外に、必要に応じて他の有用な成分、例えば従来公知の過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤、正極保護剤等の各種の添加剤を含有させても良い。

【0068】

〈正極〉

正極としては、通常、正極活物質とバインダーを含有する活物質層を集電体上に形成させたものが用いられる。

【0069】

正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、その種類に制限はない。好ましい例としては、リチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

【0070】

リチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、$LiCoO_2$などのリチウム・コバルト複合酸化物、$LiNiO_2$などのリチウム・ニッケル複合酸化物、$LiMnO_2$などのリチウム・マンガン複合酸化物等が挙げられる。これらのリチウム遷移金属複合酸化物は、主体となる遷移金属原子の一部をＡｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｌｉ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｇａ、Ｚｒ、Ｓｉ等の他の金属で置き換えると、安定化させることができるので好ましい。これらの正極活物質は、何れか１種を単独で用いても良く、２種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用しても良い。

【0071】

バインダーとしては、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としてはポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ＥＰＤＭ（エチレン－プロピレン－ジエン三元共重合体）、ＳＢＲ（スチレン－ブタジエンゴム）、ＮＢＲ（アクリロニトリル－ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等が挙げられる。これらは１種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。

【0072】

正極活物質層中のバインダーの割合は、下限値が通常０．１重量％以上、好ましくは１重量％以上、より好ましくは５重量％以上であり、上限値が通常８０重量％以下、好ましくは６０重量％以下、より好ましくは４０重量％以下、更に好ましくは１０重量％以下である。バインダーの割合が少ないと、活物質を十分に保持できないので、正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させることがあり、逆に多すぎると電池容

量や導電性を下げることになる。
【0073】
正極活物質層は、通常、導電性を高めるため導電剤を含有する。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛の微粒子や、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素微粒子等等の炭素質材料を挙げることができる。これらは１種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。
【0074】
正極活物質層中の導電剤の割合は、下限値が通常０．０１重量％以上、好ましくは０．１重量％以上、更に好ましくは１重量％以上であり、上限値が通常５０重量％以下、好ましくは３０重量％以下、更に好ましくは１５重量％以下である。導電剤の割合が少ないと導電性が不十分になることがあり、逆に多すぎると電池容量が低下することがある。
【0075】
正極活物質層には、その他、増粘剤等の通常の活物質層の添加剤を含有させることができる。
【0076】
増粘剤は電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、カルボキシルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。これらは１種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。
【0077】
正極の集電体には、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。
【0078】
正極は、前述の正極活物質とバインダーと導電剤、必要に応じて添加されるその他の添加剤とを溶媒でスラリー化したものを集電体に塗布して乾燥することにより形成することができる。
【0079】
スラリー化のために用いる溶媒としては、通常、バインダーを溶解する有機溶剤が使用される。例えば、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が用いられるがこれらに限定されない。これらは１種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてＳＢＲ等のラテックスで活物質をスラリー化することもできる。
【0080】
このようにして形成される正極活物質層の厚さは、通常１０～２００μｍ程度である。
【0081】
なお、塗布・乾燥によって得られた活物質層は、活物質の充填密度を上げるために、ローラープレス等により圧密化するのが好ましい。
【0082】
〈負極〉
負極としては、通常、負極活物質とバインダーを含有する活物質層を集電体上に形成させたものが用いられる。
【0083】
負極活物質としては様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化珪素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金などを用いることができる。これらの負極活物質は、１種を単独で用いても良く、２種類以上を混合して用いても良い。
特に、上記の中で、負極活物質としては炭素質材料が好ましい。
【0084】

バインダーとしては、電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。これらは１種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。

【0085】

負極活物質層中の上述のバインダーの割合は、下限値が通常０．１重量％以上、好ましくは１重量％以上、より好ましくは５重量％以上であり、上限値が通常８０重量％以下、好ましくは６０重量％以下、より好ましくは４０重量％以下、更に好ましくは１０重量％以下である。バインダーの割合が少ないと、活物質を十分に保持できないので負極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させることがあり、逆に多すぎると電池容量や導電性を下げることになる。

【0086】

負極活物質層には、その他、増粘剤等の通常の活物質層の添加剤を含有させることができる。

【0087】

増粘剤は電極製造時に使用する溶媒や電解液、電池使用時に用いる他の材料に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、カルボキシルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。これらは１種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。

【0088】

負極の集電体には、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

【0089】

負極は、前述の負極活物質とバインダー、必要に応じて添加されるその他の添加剤とを溶媒でスラリー化したものを集電体に塗布して乾燥することにより形成することができる。

【0090】

スラリー化のために用いる溶媒としては、通常、バインダーを溶解する有機溶剤が使用される。例えば、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が用いられるがこれらに限定されない。これらは１種を単独で用いても、複数種を併用しても良い。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてＳＢＲ等のラテックスで活物質をスラリー化することもできる。

【0091】

このようにして形成される負極活物質層の厚さは、通常１０～２００μｍ程度である。

【0092】

なお、塗布・乾燥によって得られた活物質層は、活物質の充填密度を上げるために、ローラープレス等により圧密化するのが好ましい。

【0093】

［電池構成］

本発明の非水系電解液二次電池は、上述した正極と、負極と、非水系電解液と、セパレータとを、適切な形状に組み立てることにより製造される。更に、必要に応じて外装ケース等の他の構成要素を用いることも可能である。

【0094】

その電池形状は特に制限されず、一般的に採用されている各種形状の中から、その用途に応じて適宜選択することができる。一般的に採用されている形状の例としては、シート電極およびセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極およびセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極およびセ

パレータを積層したコインタイプ、シート電極およびセパレータを積層したラミネートタイプなどが挙げられる。また、電池を組み立てる方法も特に制限されず、目的とする電池の形状に合わせて、通常用いられている各種方法の中から適宜選択することができる。

【0095】

以上、本発明のリチウム二次電池の一般的な実施形態について説明したが、本発明のリチウム二次電池は上記実施形態に制限されるものではなく、その要旨を超えない限りにおいて、各種の変形を加えて実施することが可能である。

【実施例】

【0096】

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0097】

なお、以下において、セパレータ以外の電池構成要素および電池は次のようにして得たものである。

【0098】

〈非水系電解液の調製〉

乾燥アルゴン雰囲気下、精製したエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比３：７で混合し、混合溶媒を作製した。この混合溶媒に対し、十分に乾燥した$LiPF_6$を１．０ｍｏｌ／ｌの割合となるように溶解した後、非水系電解液中の濃度として２重量％の割合となるようにビニレンカーボネートを混合し、非水系電解液とした。

【0099】

〈正極の作製〉

正極活物質として$LiCoO_2$を用い、$LiCoO_2$８５重量部にカーボンブラック６重量部およびポリフッ化ビニリデン（呉羽化学社製商品名「ＫＦ－１０００」）９重量部を加えて混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドンで分散し、スラリー状とした。これを、正極集電体である厚さ２０μｍのアルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、プレス機により正極活物質層の密度が３．０ｇ／ｃｍ^{3}になるようにプレスして正極とした。

【0100】

〈負極の作製〉

負極活物質として天然黒鉛粉末を用い、天然黒鉛粉末９４重量部にポリフッ化ビニリデン６重量部を混合し、Ｎ－メチル－２－ピロリドンで分散させてスラリー状とした。これを負極集電体である厚さ１８μｍの銅箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、プレス機により負極活物質層の密度が１．５ｇ／ｃｍ^{3}になるようにプレスして負極とした。

【0101】

〈電池の組立〉

上記のように作製した負極板と正極板を、セパレータとともに重ねて巻き取り、最外周をテープで止めて渦巻き状電極体とした。この電極体を円筒状に成形したステンレス製の電池ケースに、開口部から挿入した。その後、電極体の負極と接続されている負極リードを電池ケースの内底部に溶接するとともに、電極体の正極と接続されている正極リードを、電池内部のガス圧が上昇して所定以上になると作動する電流遮断装置の底部と溶接した。また、封口板の底部には、防爆弁、電流遮断装置を取り付けた。そして、上記電解液を注入した後、電池ケースを開口部で、封口板とポリプロピレン製の絶縁ガスケットにより密封し、リチウム二次電池とした。

【0102】

また、以下においてセパレータの構成材料として用いた各材料の特性は次の通りである。

・ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）：

酸素指数（ＪＩＳ　Ｋ　７２０１）＝９５．０

シャットダウン温度＝３２７℃

熱変形温度（ＪＩＳ　Ｋ　７２０７Ａ法）＝８４℃

Ｌｉ変色性：有
・紙：
酸素指数（ＪＩＳ　Ｋ　７２０１）＝１９．８
Ｌｉ変色性：無
・ポリエチレン（ＰＥ）：
酸素指数（ＪＩＳ　Ｋ　７２０１）＝１７．４
シャットダウン温度＝１３２℃
熱変形温度（ＪＩＳ　Ｋ　７２０７Ａ法）＝５０℃
Ｌｉ変色性：無
・ポリイミド（ＰＩ）：
酸素指数（ＪＩＳ　Ｋ　７２０１）＝４５
熱変形温度（ＪＩＳ　Ｋ　７２０７Ａ法）＝３６０℃
Ｌｉ変色性：有

【0103】
［実施例１：ＰＴＦＥ／紙／ＰＥの積層セパレータ］
厚さ１５μｍ、透気度１４０秒／１００ｃｃのＰＴＦＥ多孔質膜、厚さ３０μｍ、透気度１秒／１００ｃｃの紙、厚さ１５μｍ、透気度６５秒／１００ｃｃのＰＥ多孔質膜をＰＴＦＥ／紙／ＰＥの順に積層してセパレータを作成した。
得られた積層セパレータの厚みは６０μｍ、透気度は２１０秒／１００ｃｃであった。
この積層セパレータのＰＴＦＥ層を正極側、ＰＥ層を負極側として電池を作成した。

【0104】
［実施例２：ＰＩ／ＰＥの積層セパレータ］
厚さ２０μｍ、透気度８０秒／１００ｃｃのＰＩ多孔質膜、厚さ１５μｍ、透気度６５秒／１００ｃｃのＰＥ多孔質膜を積層してセパレータを作成した。
得られた積層セパレータの厚みは３５μｍ、透気度は１５０秒／１００ｃｃであった。
この積層セパレータのＰＩ層を正極側、ＰＥ層を負極側として電池を作成した。

【0105】
［比較例１：ＰＴＦＥ／ＰＥの積層セパレータ］
実施例１で使用したＰＴＦＥ多孔質膜とＰＥ多孔質膜を積層してセパレータを作成した。
得られた積層セパレータの厚みは３０μｍ、透気度は２１０秒／１００ｃｃであった。
この積層セパレータのＰＴＦＥ層を正極側、ＰＥ層を負極側として電池を作成した。

【0106】
［評価］
実施例１、２、比較例１の電池を４．２Ｖで満充電した後、１５０℃のオーブン内で１時間保持した。その後、室温まで冷却した後、取り出して電池電圧の測定を行った。
その結果、実施例１、２は電圧の低下が認められなかったのに対して、比較例１では電圧が低下しており微短絡が発生していた。これは、温度上昇により、ＰＴＦＥが軟化して正極活物質による局所的な突き破りがあったことによる。

【産業上の利用可能性】

【0107】
耐酸化還元性に優れ、さらに、高温での形状維持とシャットダウン特性のバランスに優れた本発明の非水系電解液二次電池用セパレータを備える本発明の非水系電解液二次電池は、安全性に優れ、公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルＣＤ、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ等の小型機器、および、電気自動車、ハイブリッド自動車等の大型機器などを挙げることができるが、何らこ

れらに限定されるものではない。

Ｆターム(参考)　5H021　CC04　EE02　EE04　EE07　EE11　EE21　HH00　HH06
5H029　AJ12　AK03　AK18　AL02　AL06　AL07　AL12　AL18　AM03　AM05
AM07　DJ04　EJ12　HJ00　HJ14　HJ18

(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
2000 年12 月28 日 (28.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/79618 A1

(51) 国際特許分類[6]: H01M 2/16

(21) 国際出願番号: PCT/JP99/03321

(22) 国際出願日: 1999 年6 月22 日 (22.06.1999)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱電機株式会社 (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田育弘 (YOSHIDA, Yasuhiro) [JP/JP]. 廣井 治 (HIROI, Osamu) [JP/JP]. 浜野浩司 (HAMANO, Kouji) [JP/JP]. 竹村大吾 (TAKEMURA, Daigo) [JP/JP]. 相原 茂 (AIHARA, Sigeru) [JP/JP]. 塩田 久 (SHIOTA, Hisashi) [JP/JP]. 荒金 淳 (ARAGANE, Jun) [JP/JP]. 漆畑広明 (URUSHIBATA, Hiroaki) [JP/JP]. 村井道雄 (MURAI, Michio) [JP/JP]. 犬塚隆之 (INUZUKA, Takayuki) [JP/JP]; 〒100-8310 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 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士 宮田金雄, 外(MIYATA, Kaneo et al.); 〒100-8310 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 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

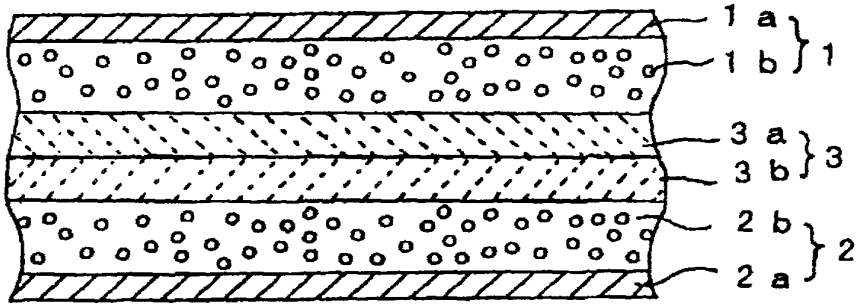
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

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。

(54) **Title:** SEPARATOR FOR CELL, CELL, AND METHOD FOR PRODUCING SEPARATOR

(54) 発明の名称: 電池用セパレータ、電池、及びセパレータの製造方法



(57) **Abstract:** Conventionally, a separator has a function of losing its ion conductivity because melt takes place if the temperature rises when a failure such as short-circuit occurs and accordingly the sizes of pores in the separator decreases. However, the pores clog if the temperature rises to an extent and the separator itself melts, resulting in deformation such as shrinkage, making holes because of dissolution, and thereby causing dielectric breakdown. A separator (3) for a cell according to the invention free from the above problem, comprises a first porous layer (3a) mainly containing thermoplastic resin and a second porous layer (3b) formed over the first porous layer (3a) and having a heat resistance higher than that of the first porous layer (3a).

[続葉有]

WO 00/79618 A1

(57) 要約:

従来のセパレータでは、短絡等の異常発生時に温度上昇した場合、溶融することでセパレータ内の微細孔が小さくなり、イオン伝導性を遮断するという機能を有していたが、ある程度以上の高温時には微細孔が塞がるばかりでなく、セパレータ自体が溶融してしまい、セパレータの収縮等の変形、溶解による穴あき等が生じて絶縁が破れるという問題点があった。

この発明の電池用セパレータは、上述の問題を解決するためになされたものであり、セパレータ（３）を、熱可塑性樹脂を主成分とする第１の多孔層（３ａ）と、第１の多孔層（３ａ）に積層され、第１の多孔層（３ａ）より高い耐熱性を有する第２の多孔層（３ｂ）とで構成したものである。

明　細　書

電池用セパレータ、電池、及びセパレータの製造方法

技術分野

この発明は、電池用セパレータに関するものであり、詳しくは、電池用の高い安全性を有するセパレータ、及びそれを用いた電池、及び上記セパレータの製造方法に関するものである。

背景技術

携帯電子機器の小型・軽量化への要望は非常に大きく、その実現は電池の性能向上に大きく依存する。これに対応すべく多様な電池の開発、改良が進められてきた。電池に要求されている特性は、高電圧、高エネルギー密度、安全性、形状の任意性等がある。非水電解液の電池であるリチウムイオン電池は、高電圧かつ高エネルギー密度が実現されることが期待される二次電池であり、現在でもその改良が盛んに進められている。また、さらに高エネルギー密度が期待されるリチウムメタル電池に関する研究も行われている。

このような非水電解液電池はその主要な構成要素として、正極と、負極と、上記両電極間に挟まれるイオン伝導層とを有する。現在実用化されているリチウムイオン電池においては、正極には活物質としてのリチウムコバルト酸化物等の粉末を集電体に塗布し板状としたもの、負極には同様に活物質として炭素系材料の粉末を集電体に塗布し板状としたものが用いられている。これらの電極を電池として機能させるためには、両電極の間にリチウムイオンが移動でき、かつ電子伝導性がない層が存在することが必要である。一般にこのイオン伝導層には、ポリエチレン

等の多孔質フィルムであるセパレータが用いられており。これを両電極間に挟み、非水系の電解液で満たすことによりイオン伝導層が構成される。

上記セパレータは両極を電子的に絶縁する機能の他に、短絡等の異常発生時に温度上昇した場合、溶融することでセパレータ内の微細孔が小さくなり、イオン伝導性を遮断するという安全性向上のための機能も有している。しかしながら、上記セパレータでは、ある程度以上の高温時には微細孔が塞がるばかりでなく、セパレータ自体が溶融してしまい、セパレータの収縮等の変形、溶解による穴あき等が生じて絶縁が破れるという問題点があった。また、この時、正極と負極との間に大きな短絡電流が発生するため、発熱により電池の温度が更に上昇し、短絡電流が更に増大するといった問題があった。

一方、特開平１０－２４１６５５号公報には、セパレータとして、絶縁性無機粒子をバインダーで固めたものが開示されているが、このようなセパレータの場合には高温時のイオン伝導性の抑制がなく、また電池製造も煩雑になるという問題があった。

本発明はかかる課題を解決するためになされたものであり、高温時に効率的にイオン伝導性を遮断することができ、かつ溶融して絶縁性が損なわれる恐れがない、安全性の高いセパレータ、及びそれを用いた電池、及び上記セパレータの製造方法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

この発明に係る第１の電池用セパレータは、熱可塑性樹脂を主成分とする第１の多孔層と、第１の多孔層に積層され、第１の多孔層より高い耐熱性を有する第２の多孔層とで構成されたものである。

これによれば、高温時に効率的にイオン伝導性を遮断することができ、

かつ溶融して絶縁性が損なわれる恐れがない、安全性の高いセパレータが得られる効果がある。

この発明に係る第２の電池用セパレータは、熱可塑性樹脂を主成分とする第１の多孔層により、第１の多孔層より高い耐熱性を有する第２の多孔層が挟まれた構造のものである。

これによれば、高温時に効率的にイオン伝導性を遮断することができ、かつ溶融して絶縁性が損なわれる恐れがない、安全性の高いセパレータが得られる効果がある。また、セパレータとして取り扱いが容易なものが得られる効果がある。

この発明に係る第３の電池用セパレータは、第１の電池用セパレータにおいて、第２の多孔層が、第１の多孔層より高い耐熱性を示す微粒子よりなる多孔層であるものである。

これによれば、薄膜で緻密な多孔層が容易に形成でき、また、第２の多孔層に柔軟性を付与することができるという効果がある。

この発明に係る第１の電池は、正極と負極との間にセパレータを狭持する電池であって、上記セパレータは、熱可塑性樹脂を主成分とする第１の多孔層と、第１の多孔層に積層され、第１の多孔層より高い耐熱性を有する第２の多孔層とで構成されたものである。

これによれば、短絡等による発熱により温度が上昇したとき、電極間に流れる電流の増大が抑制できるため、安全性の高い電池が得られる効果がある。

この発明に係る第２の電池は、正極と負極との間にセパレータを狭持する電池であって、上記セパレータは、熱可塑性樹脂を主成分とする第１の多孔層により、第１の多孔層より高い耐熱性を有する第２の多孔層が挟まれた構造のものである。

これによれば、温度が上昇したときにも安全性の高い電池が容易に得

られる効果がある。

この発明に係る第１のセパレータの製造方法は、熱可塑性樹脂を主成分とする第１の多孔層に、第１の多孔層より高い耐熱性を有する微粒子を塗布して第２の多孔層を形成したものである。

これによれば、高温時に効率的にイオン伝導性を遮断することができ、かつ溶融して絶縁性が損なわれる恐れがない、安全性の高いセパレータが容易に製造できる効果がある。

図面の簡単な説明

第１図は本発明の一実施の形態による電池の構成を示す断面図、第２図は本発明の他の実施の形態による電池の構成を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

一般にセパレータは、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂からなる多孔質膜が使用されている。このようなセパレータでは、短絡等の異常が発生し、温度が上昇した時に、上記熱可塑性樹脂が溶融し、セパレータ内の微細孔が小さくなり、イオン伝導性を遮断する機能があるが、ある程度以上の高温時にはセパレータ自体が溶融してしまい、絶縁が破れてしまう。本発明におけるセパレータはこれらの熱可塑性樹脂を主成分とする多孔質膜（以下、第１の多孔層と記す）に、それより高い耐熱性を有する多孔層（以下、第２の多孔層と記す）を積層したものである。このような構成とすることにより、熱可塑性樹脂が溶融する温度以上になった場合にも、それより高い耐熱性を有する第２の多孔層は融解することがないため、セパレータの収縮等の変形、溶解による穴あき等が抑制できる。

第１図は本発明の一実施の形態による電池を示す断面図である。図に

おいて、１は正極集電体１ａ表面に正極活物質層１ｂを形成した正極、２は負極集電体２ａ表面に負極活物質層２ｂを形成した負極、３は正極１と負極２との間に設けられたセパレータであり、セパレータ３は、熱可塑性樹脂を主成分とする第１の多孔層３ａと、第１の多孔層３ａより高い耐熱性を有する第２の多孔層３ｂとを積層したものであり、例えばリチウムイオンを含有する電解液を保持する。

第１の多孔層３ａの主成分である熱可塑性樹脂は、加熱によって軟化し微細孔が収縮する温度が６０℃から１５０℃の間にあれば良く、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンのほか、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、脂肪族、芳香族等の置換基を有するモノマーの共重合体、単独重合体であっても良い。

第２の多孔層３ｂは、上記熱可塑性樹脂が軟化し微細孔が収縮する温度においても、溶融しないものであればよい。望ましくは、熱可塑性樹脂単独で作製したセパレータより収縮が起こりにくいものであればよい。第２の多孔層３ｂが溶融しなければ、第１の多孔層自体の形状が維持されていなくとも熱可塑性樹脂からなるセパレータの変形、穴あきは抑制できる。第２の多孔層３ｂの収縮が起こらなければその効果はさらに大きい。

なお、第２の多孔層３ｂを形成する成分としては、有機、無機の粉末（微粒子）、有機、無機の繊維であってもよく、あるいは有機、無機の平板等であって、軟化温度が１２０℃以上のものであればよい、また、無機塩や有機高分子であって、第２の多孔層３ｂを形成する他の成分と混合して多孔層自体の熱変形温度が、第１の多孔層３ａより高くなるものであってもよい。この成分は、電池に用いる電解液に溶解しにくいものが望ましいが、混合する他の成分によって高温時の溶解が抑制されておれば問題はない。

第２の多孔層３ｂを形成する成分として、高い耐熱性を有する微粒子を用いた場合には、薄膜で緻密な多孔層を形成しやすいという利点がある。この微粒子は導電性が無く電解液に対して不溶であれば良く、特に限定するわけではないが、シリカ、アルミナ、酸化チタン、粘土等の無機、有機のものが使用できる。

上記微粒子の粒径は平均粒径が０．５μｍ以下であることが望ましい。これ以上の粒径では、凝集が効率よく起こりにくく、また、凝集粒子を混合したときに十分に電解質ゲルのイオン伝導性を向上する効果が期待できない。凝集体としての平均粒径は０．２μｍ以上、２．０μｍ以下であることが望ましい。０．２μｍより小さければ、混合したときに十分に電解質ゲルのイオン伝導性を向上する効果が期待できない。２．０μｍより大きければ電解質層の膜厚が大きくなりすぎ好ましくない。

なお、本発明のセパレータ３を製造する際に、第１の多孔層３ａ上に、上記微粒子を塗布して第２の多孔層３ｂを形成すれば、量産性に優れ、低コストのセパレータ製造法となる。この微粒子の塗布を行う場合、微粒子と各種の溶剤バインダーを混合し、スラリーとして塗布できる。溶剤は微粒子を溶解せず、蒸発乾燥できるものであれば各種のものが使用可能である。バインダーは溶剤に溶解し、電池の電解液に溶解しないものであれば各種のものが使用可能である。塗布方法は、ドクターブレード法、ローラ塗布、スクリーン印刷、スプレー塗布など各種の方法が適用可能である。

第２図は本発明の他の実施の形態による電池を示す断面図である。図において、３ｃは熱可塑性樹脂を主成分とする第３の多孔層であり、第１の多孔層３ａと同じもので構成されている。第２図に示す電池におけるセパレータ３は、第２の多孔層３ｂの両面に、熱可塑性樹脂を主成分とする第１および第３の多孔層が形成されている。このようなセパレー

タ３は、第２の多孔層３ｂが２つの第１の多孔層３ａを接着する機能も有し、かつ両面が第１の多孔層であるため、取り扱いの容易なセパレータとなる効果がある。

なお、第１図、第２図に示す本実施の形態による電池は、電池体の形状が単一の電極積層体からなる電池であるが、例えば、複数の切り離されたセパレータ間に正極と負極を交互に配置した構造の電池体、巻き上げられた帯状のセパレータ間に正極と負極を交互に配置した構造の電池体、折りたたまれた帯状のセパレータ間に正極と負極を交互に配置した構造の電池体よりなる積層型電池に対しても、本実施の形態と同様のセパレータの構成としてもよい。

以下、さらに具体的な本発明の実施例を示すが、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

実施例１．

（セパレータの製造方法）

アルミナ短繊維（繊維径２～３μｍ、ニチアス社製ＴＦＡ－０５）にポリフッ化ビニリデンを重量比１０％混合したものを、Ｎメチルピロリドンに対し重量比２０％加えて混合した。これを多孔性のポリプロピレンシート（ヘキストセラニーズ社製、商品名：セルガード＃２４００）に、ドクターブレードを用いて塗布して乾燥することで、第１の多孔層３ａに、アルミナ短繊維からなる第２の多孔層３ｂを積層したセパレータ３を完成した。

（正極の製造方法）

$LiCoO_2$を８７重量％、黒鉛粉ＫＳ－６を８重量％、バインダ樹脂としてポリフッ化ビニリデンを５重量％に調整した正極活物質ペーストを、正極集電体１ａとなる厚さ２０μｍのアルミ箔上にドクターブレード法で厚さ約１００μｍに塗布し、正極１を形成した。

（負極の製造方法）

メソフェーズマイクロビーズカーボン（大阪ガス社製）を９５重量％、バインダとしてポリフッ化ビニリデンを５重量％に調整した負極活物質ペーストを、負極集電体２ａとなる厚さ１２μｍの銅箔上にドクターブレード法で厚さ約１００μｍに塗布し、負極２を形成した。

（電池の製造方法）

正極１及び負極２を各々５０ｍｍ×２００ｍｍ に切断し、集電用の端子を取り付けた。作製したセパレータ３を５２ｍｍ×２１０ｍｍ に切断したものを、正極１の両面に重ね、さらにその上に負極２を重ね合わせた。これを幅が約５ｃｍになるように巻き取りカプトンテープで固定した。この後、巻き取った電極を筒型に加工したアルミラミネートフィルムに挿入し、十分に乾燥した後、エチレンカーボネートと１，２－ジメトキシエタンとを溶媒として、六フッ化リン酸リチウムを電解質とする電解液を注入した後、アルミラミネートフィルムを封口して電池を完成させた。

（電池の評価）

形成した電池の電池特性は、重量エネルギー密度で７０Ｗｈ／ｋｇが得られた。

電池を１２０℃に加熱した場合、第２の多孔層３ｂの厚さによって値は大きく異なるが、電池のインピーダンスの値が３桁程度上昇し、セパレータ３のポリプロピレン部分（第１の多孔層３ａ）の溶融によりイオン伝導のシャットダウンの効果があることがわかった。充電状態の電池を１５０℃に加熱した場合にも、セパレータ３が溶融して電極間が短絡するといった異常は認められなかった。

比較例１．

実施例１の電池において、セパレータ３が多孔性のポリプロピレンシ

ート（ヘキストセラニーズ社製、商品名：セルガード＃２４００）のみよりなり、アルミナ短繊維からなる第２の多孔層３ｂを形成しない状態で電池を作製した。

充電した状態で電池を１５０℃に加熱した場合、セパレータの溶融が起こり、電極間の短絡が生じた。

実施例２．

（セパレータの製造方法）

ガラス繊維（繊維径約５μｍ）をマイクロメータで測定し、厚さが２０μｍ以下になる程度にできるだけ均質に広げた。これにポリビニルアルコールの１０％水溶液をスプレーで吹きつけ、多孔性のポリプロピレンシート（ヘキストセラニーズ社製、商品名：セルガード＃２４００）に張り付けた。十分乾燥することで、第１の多孔層３ａに、ガラス繊維からなる第２の多孔層３ｂを積層したセパレータ３を完成した。

（電池の評価）

これを用い、実施例１と同様に電池を作製した。電池性能は重量エネルギー密度で６０Ｗｈ／ｋｇが得られた。

充電状態の電池を１５０℃に加熱した場合にも、セパレータ３が溶融して電極間が短絡するといった異常は認められなかった。

実施例３．

（セパレータの製造方法）

アルミナ超微粒子（デグッサ社製）にポリフッ化ビニリデンを重量比３０％混合したものを、コロイドミルを用いて撹拌し、Ｎメチルピロリドンに対し重量比１５％程度の混合物とした。これを多孔性のポリプロピレンシート（ヘキストセラニーズ社製、商品名：セルガード＃２４００）に、スクリーン印刷法で塗布して乾燥することで、第１の多孔層３ａに、アルミナ超微粒子からなる第２の多孔層３ｂを積層したセパレー

タ３を完成した。

（電池の評価）

これを用い、実施例１と同様に電池を作製した。電池性能は重量エネルギー密度で７０Ｗｈ／ｋｇが得られた。

充電状態の電池を１７０℃まで加熱した場合にも、セパレータ３が溶融して電極間が短絡するといった異常は認められなかった。

実施例４．

（セパレータの製造方法）

架橋アクリル超微粒子（ＭＰ３００Ｆ　綜研化学（株）製）にポリフッ化ビニリデンを重量比３０％混合したものを、コロイドミルを用いて撹拌し、Ｎメチルピロリドンに対し重量比１０％程度の混合物とした。これを多孔性のポリプロピレンシート（ヘキストセラニーズ社製、商品名：セルガード＃２４００）に、スクリーン印刷法で塗布して乾燥することで、第１の多孔層３ａに、架橋アクリル超微粒子からなる第２の多孔層３ｂを積層したセパレータ３を完成した。

（電池の評価）

これを用い、実施例１と同様に電池を作製した。電池性能は重量エネルギー密度で７５Ｗｈ／ｋｇが得られた。

充電状態の電池を１５０℃に加熱した場合にも、セパレータ３が溶融して電極間が短絡するといった異常は認められなかった。

実施例５．

架橋アクリル超微粒子（ＭＰ３００Ｆ　綜研化学（株）製）にポリフッ化ビニリデンを重量比３０％混合したものを、コロイドミルを用いて撹拌し、Ｎメチルピロリドンに対し重量比１０％程度の混合物とした。これを多孔性のポリプロピレンシート（ヘキストセラニーズ社製、商品名：セルガード＃２４００）に、スクリーン印刷法で塗布し、さらに塗

布面に、多孔性のポリプロピレンシート（ヘキストセラニーズ社製、商品名：セルガード＃２４００）を張り付けた、これを乾燥することで、アクリル超微粒子からなる第２の多孔層３ｂが第１の多孔層３ａ、３ｃで挟まれたセパレータ３を完成した。

（電池の評価）

これを用い、実施例１と同様に電池を作製した。電池性能は重量エネルギー密度で５５Ｗｈ／ｋｇが得られた。

充電状態の電池を１７０℃に加熱した場合にも、セパレータ３が溶融して電極間が短絡するといった異常は認められなかった。

なお、上述した実施例に示したセパレータは、リチウムイオン二次電池のみならず、リチウム／二酸化マンガン電池などの一次電池、その他二次電池において用いることが可能である。

更には、電池体の形状が積層型、巻き型、折りたたみ型、ボタン型などの一次、二次電池にも用いることが可能である。

産業上の利用可能性

この発明による電池用セパレータ、電池、及びセパレータの製造方法は、リチウムイオン二次電池のみならず、リチウム／二酸化マンガン電池などの一次電池、その他二次電池において用いることが可能である。

更には、電池体の形状が積層型、巻き型、折りたたみ型、ボタン型などの一次、二次電池にも用いることが可能である。

請　求　の　範　囲

1．熱可塑性樹脂を主成分とする第１の多孔層と、第１の多孔層に積層され、第１の多孔層より高い耐熱性を有する第２の多孔層とで構成されたことを特徴とする電池用セパレータ。

2．熱可塑性樹脂を主成分とする第１の多孔層により、第１の多孔層より高い耐熱性を有する第２の多孔層が挟まれた構造であることを特徴とする電池用セパレータ。

3．第２の多孔層が、第１の多孔層より高い耐熱性を示す微粒子よりなる多孔層であることを特徴とする請求の範囲第１項に記載の電池用セパレータ。

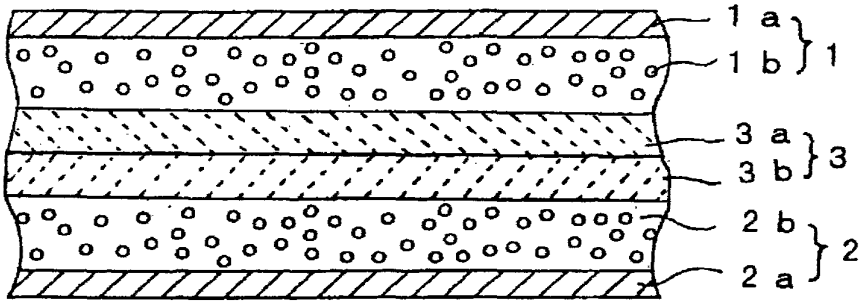
4．正極と負極との間にセパレータを狭持する電池であって、上記セパレータは、熱可塑性樹脂を主成分とする第１の多孔層と、第１の多孔層に積層され、第１の多孔層より高い耐熱性を有する第２の多孔層とで構成されたことを特徴とする電池。

5．正極と負極との間にセパレータを狭持する電池であって、上記セパレータは、熱可塑性樹脂を主成分とする第１の多孔層により、第１の多孔層より高い耐熱性を有する第２の多孔層が挟まれた構造であることを特徴とする電池。

6．熱可塑性樹脂を主成分とする第１の多孔層に、第１の多孔層より高い耐熱性を有する微粒子を塗布して第２の多孔層を形成したことを特徴とするセパレータの製造方法。

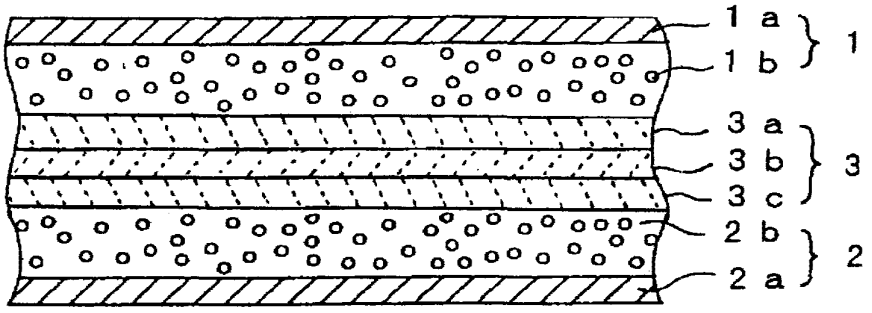
1 / 2

第 1 図



2 / 2

第 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/03321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] H01M2/16

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)
Int.Cl[6] H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1960-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

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, 09-161757, A (Sony Corp.), 20 June, 1997 (20. 06. 97), Claims & US, 5741608 & KR, 97054759	1-6
X	JP, 08-236093, A (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 September, 1996 (13. 09. 96), Claim 1 (Family: none)	1, 2, 4, 5
X	JP, 08-87995, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 2 April, 1996 (02. 04. 96), Par. Nos. [0007], [0008] (Family: none)	1, 2, 4, 5
X	JP, 60-74341, A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 26 September, 1985 (26. 09. 85), Full text (Family: none)	3, 6

☐ 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 document 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
9 September, 1999 (09. 09. 99)	21 September, 1999 (21. 09. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９９／０３３２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Cl[6]　Ｈ０１Ｍ２／１６

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[6]　Ｈ０１Ｍ２／１６

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　　１９６０－１９９６年
日本国公開実用新案公報　　１９７１－１９９９年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－１９９９年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－１９９９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	JP09-161757A（ソニー株式会社）20.6月.1997(20.06.97), 請求項 &ＵＳ５７４１６０８　&ＫＲ９７０５４７５９	１－６
X	JP08-236093A（三菱化学株式会社）13.9月.1996(13.09.96), 請求項１（ファミリーなし）	１，２，４，５
X	JP08-87995A（日本電池株式会社）2.4月.1996(02.04.96), 【０００７】【０００８】（ファミリーなし）	１，２，４，５
X	JP60-74341A（新神戸電機株式会社）26.9月.1985(26.09.85), 全文（ファミリーなし）	３，６

☐ 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
０９．０９．９９	21.09.99

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｘ	９２７５
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	高木　康晴　印		
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

MULTIPLE DEPENDENT CLAIM FEE CALCULATION SHEET

(FOR USE WITH FORM PTO-875)

SERIAL NO. 18/673,961

FILING DATE

APPLICANT(S)

CLAIMS

	AS FILED		AFTER 1st AMENDMENT		AFTER 2nd AMENDMENT	
	IND.	DEP.	IND.	DEP.	IND.	DEP.
1	/					
2		/				
3		/				
4		/				
5		/				
6		/				
7		/				
8		/				
9		/				
10	/					
11		/				
12		/				
13		/				
14		/				
15		/				
16		/				
17		/				
18		/				
19		/				
20		/				
21						
22						
23						
24						
25						
26						
27						
28						
29						
30						
31						
32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						
39						
40						
41						
42						
43						
44						
45						
46						
47						
48						
49						
50						
TOTAL IND.	2	⬇		⬇		⬇
TOTAL DEP.	18	⬅		⬅		⬅
TOTAL CLAIMS	20					

	AS FILED		AFTER 1st AMENDMENT		AFTER 2nd AMENDMENT	
	IND.	DEP.	IND.	DEP.	IND.	DEP.
51						
52						
53						
54						
55						
56						
57						
58						
59						
60						
61						
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69						
70						
71						
72						
73						
74						
75						
76						
77						
78						
79						
80						
81						
82						
83						
84						
85						
86						
87						
88						
89						
90						
91						
92						
93						
94						
95						
96						
97						
98						
99						
100						
TOTAL IND.		⬇		⬇		⬇
TOTAL DEP.		⬅		⬅		⬅
TOTAL CLAIMS						

PTO - 1360 (REV. 04/2007)

U.S. DEPARTMENT of COMMERCE
Patent and Trademark Office

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD
Effective October 2, 2008

Application or Docket Number: 12/673,961

CLAIMS AS FILED - PART I

	(Column 1)	(Column 2)	SMALL ENTITY RATE	SMALL ENTITY FEE	OR	LARGE ENTITY RATE	LARGE ENTITY FEE
U.S. NATIONAL STAGE FEES							
BASIC FEE	$330/ $165		BASIC FEE		OR	BASIC FEE	330
EXAMINATION FEE	$220/ $110		EXAM. FEE			EXAM. FEE	220
SEARCH FEE	$430/ $215		SEARCH FEE			SEARCH FEE	430
FEE FOR EXTRA SPEC. PGS.	minus 100 =	/ 50 =	X $ 135 =			X $ 270 =	
TOTAL CHARGEABLE CLAIMS	20 minus 20 =		X $ 26 =		OR	X $ 52 =	
INDEPENDENT CLAIMS	2 minus 3 =		X $ 110 =		OR	X $ 220 =	
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT		☐	+ $ 195 =		OR	+ $ 390 =	
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2			TOTAL		OR	TOTAL	

CLAIMS AS AMENDED - PART II

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE
AMENDMENT A	Total		Minus	**		X $ 26 =		OR	X $ 52 =	
	Independent		Minus	***		X $ 110 =		OR	X $ 220 =	
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM ☐					+ $ 195 =		OR	+ $ 390 =	
						TOTAL ADDIT. FEE		OR	TOTAL ADDIT. FEE	

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	RATE	ADDITIONAL FEE	OR	RATE	ADDITIONAL FEE
AMENDMENT B	Total		Minus	**		X $ 26 =		OR	X $ 52 =	
	Independent		Minus	***		X $ 110 =		OR	X $ 220 =	
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM ☐					+ $ 195 =		OR	+ $ 390 =	
						TOTAL ADDIT. FEE		OR	TOTAL ADDIT. FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.
** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than "20", enter "20".
*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than "3", enter "3".
The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.

日　本　国　特　許　庁
JAPAN PATENT OFFICE

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

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

出　願　年　月　日
Date of Application: ２００８年　２月２１日

出　願　番　号
Application Number: 特願２００８－０３９５２７

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is ＪＰ２００８－０３９５２７

出　願　人
Applicant(s): 日立マクセル株式会社

２００８年１１月１１日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 鈴木隆

【書類名】　特許願
【整理番号】　2907-462
【あて先】　特許庁長官殿
【国際特許分類】　H01M 10/00
【発明者】
　【住所又は居所】　大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
　【氏名】　岸見　光浩
【発明者】
　【住所又は居所】　大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
　【氏名】　片山　秀昭
【発明者】
　【住所又は居所】　大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内
　【氏名】　枝元　俊之
【特許出願人】
　【識別番号】　000005810
　【氏名又は名称】　日立マクセル株式会社
【代理人】
　【識別番号】　100091708
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　稲毛　諭
　【電話番号】　0297-20-5127
【手数料の表示】
　【予納台帳番号】　041911
　【納付金額】　16,000円
【提出物件の目録】
　【物件名】　特許請求の範囲　1
　【物件名】　明細書　1
　【物件名】　要約書　1
　【包括委任状番号】　0404941

【書類名】特許請求の範囲
【請求項１】
正極、負極、非水電解質およびセパレータを備えた非水二次電池であって、
前記正極は、一般組成式$Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-y+b)/2}Mn_{(1-x-y-b)/2}M_yO_2$（ただし、MはＴｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｍｇ及びＺｒからなる群より選択された少なくとも１種の元素を含む１種以上の元素を表し、－０．１≦ｘ≦０．１、－０．０５≦ａ≦０．０５、０≦ｙ≦０．４、－０．１≦ｂ≦０．６および１－ｘ－ｙ－ｂ＞０である）で表されるリチウム含有複合酸化物を含み、
前記セパレータは、融点が１００℃～１４０℃の熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層と、耐熱温度が１５０℃以上のフィラーを主体として含む多孔質層とを有し、
前記熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層を負極側に配置したことを特徴とする非水二次電池。
【請求項２】
前記フィラーの少なくとも一部が、板状粒子である請求項１に記載の非水二次電池。
【請求項３】
前記フィラーの少なくとも一部が、一次粒子が凝集した二次粒子形状であることを特徴とする請求項１に記載の非水二次電池。
【請求項４】
前記フィラーが、アルミナ、シリカおよびベーマイトより選ばれる少なくとも一種である請求項１～３のいずれかに記載の非水二次電池。
【請求項５】
前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィンを含む請求項１～４のいずれかに記載の非水二次電池。
【請求項６】
前記セパレータは、耐熱温度が１５０℃以上の多孔質基体を有している請求項１～５のいずれかに記載の非水二次電池。
【請求項７】
前記セパレータの１５０℃における熱収縮率が、５％以下である請求項１～６のいずれかに記載の非水二次電池。
【請求項８】
前記熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層、および、前記フィラーを主体として含む多孔質層の少なくとも一方が、電極と一体化されている請求項１～７のいずれかに記載の非水二次電池。
【請求項９】
前記熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層と、前記フィラーを主体として含む多孔質層は、電池内で重ね合わされてセパレータを構成している請求項１～８のいずれかに記載の非水二次電池。
【請求項１０】
前記正極は、前記一般組成式で表されるリチウム含有複合酸化物と、他の活物質とを含む請求項１～９のいずれかに記載の非水二次電池。
【請求項１１】
前記他の活物質は、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、スピネル構造のリチウム含有複合酸化物およびオリビン構造のリチウム含有複合化合物より選ばれる少なくとも１種である請求項１０に記載の非水二次電池。
【請求項１２】
前記一般組成式で表されるリチウム含有複合酸化物と、前記他の活物質とは、一体化され複合粒子を構成している請求項１０または１１に記載の非水二次電池。

【書類名】明細書
【発明の名称】非水二次電池
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高容量で、高温環境下においても安全性の高い非水二次電池に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
非水二次電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノート型パーソナルコンピューターなどの携帯機器の電源として広く用いられている。携帯機器の高性能化に伴って電池の高容量化が更に進む傾向にあり、安全性の確保が重要となっている。
【０００３】
現行の非水二次電池では、正極と負極の間に介在させるセパレータとして、例えば厚みが２０～３０μｍ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、内部短絡による発火の危険性があるからである。
【０００６】
このような熱収縮による短絡を防ぐために、耐熱性の樹脂を用いた微多孔膜や不織布をセパレータとして用いる方法が提案されている。例えば特許文献１には、全芳香族ポリアミドの微多孔膜を用いたセパレータが、特許文献２にはポリイミド多孔膜を用いたセパレータが開示されている。また、特許文献３にはポリアミド不織布を用いたセパレータ、特許文献４にはアラミド繊維を用いた不織布を基材としたセパレータ、特許文献５にはポリプロピレン（ＰＰ）不織布を用いたセパレータ、特許文献６にはポリエステル不織布を用いたセパレータに関する技術が開示されている。
【０００７】
上記のような耐熱性の樹脂や耐熱性の繊維を用いたセパレータは、高温での寸法安定性に優れ、薄型化が可能であるが、高温時に孔が閉塞する所謂シャットダウン特性を持たないために、外部短絡や内部短絡といった電池の温度が急激に上昇する異常時の安全性を十分に確保することができない。
【０００８】
このような問題を解決する技術として、特許文献７や特許文献８には、不織布を基材とし、これに熱溶融性のポリオレフィンを含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。こういった構成のセパレータでは、確かに高温時に熱収縮することなく、また

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

【０００９】

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

【００１０】

【特許文献１】特開平５－３３５００５号公報
【特許文献２】特開２０００－３０６５６８号公報
【特許文献３】特開平９－２５９８５６号公報
【特許文献４】特開平１１－４０１３０号公報
【特許文献５】特開２００１－２９１５０３号公報
【特許文献６】特開２００３－１２３７２８号公報
【特許文献７】特開昭６０－１３６１６１号公報
【特許文献８】特開平５－７４４３６号公報
【特許文献９】特開２００１－２６６９４９号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

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

【課題を解決するための手段】

【００１２】

上記目的を達成し得た本発明の非水二次電池は、正極、負極、非水電解質およびセパレータを備えた非水二次電池であって、前記正極は、一般組成式$Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-y+b)/2}Mn_{(1-x-y-b)/2}M_yO_2$（ただし、MはＴｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｍｇ及びＺｒからなる群より選択された少なくとも１種の元素を含む１種以上の元素を表し、－０．１≦ｘ≦０．１、－０．０５≦ａ≦０．０５、０≦ｙ≦０．４、－０．１≦ｂ≦０．６および$1-x-y-b>0$である）で表されるリチウム含有複合酸化物を含み、前記セパレータは、融点が１００℃～１４０℃の熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層と、耐熱温度が１５０℃以上のフィラーを主体として含む多孔質層とを有し、前記熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層を負極側に配置したことを特徴とする。

【発明の効果】

【００１３】

本発明によれば、短絡や過充電などにより電池の温度が異常に上昇したときの安全性に優れた非水二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

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

【００１５】
本発明の非水二次電池に用いるセパレータに係る多孔質層（I）は、主にシャットダウン機能を確保するためのものである。本発明の非水二次電池の温度が多孔質層（I）の主体となる成分である熱可塑性樹脂（以下樹脂（Ａ）と称する）の融点以上に達したときには、多孔質層（I）に係る樹脂（Ａ）が溶融してセパレータの空孔を塞ぎ、電気化学反応の進行を抑制するシャットダウンを生じる。
【００１６】
また、本発明の非水二次電池に用いられるセパレータに係る多孔質層（II）は、電池の内部温度が上昇した場合でも、正極と負極との直接の接触による短絡を防止する機能を備えたものである。すなわち、電池が高温となった場合には、たとえ多孔質層（I）が収縮しても、多孔質層（II）の主体となる耐熱温度が１５０℃以上のフィラーによって、正負極の短絡を防止することができる。さらに、後述するように、多孔質層（I）と多孔質層（II）が一体化された構成の場合には、この耐熱性の多孔質層（II）が多孔質層（I）の熱収縮を抑制する効果を発揮する。なお、後記の多孔質基体を除き、本明細書でいう「耐熱温度が１５０℃以上」とは、少なくとも１５０℃において軟化などの変形が見られないことを意味している。
【００１７】
さらに、本発明では、多孔質層（II）のフィラーの少なくとも一部が板状粒子であることが望ましい。すなわち、多孔質層（II）が板状粒子を含有することにより、多孔質層（II）が多孔質層（I）と一体化された場合に、多孔質膜（I）が収縮しようとする力を、板状粒子同士の衝突によって抑制することが可能となる。また、板状粒子を用いることで、セパレータにおける正極負極間の経路、すなわち所謂曲路率が大きくなる。そのため、充電末期などデンドライトが生成しやすい場合でも、該デンドライトが負極から正極に到達し難くなり、デンドライトによる短絡の問題が生じにくくなり、電池の信頼性を高めることができる。
【００１８】
また、多孔質層（II）に含まれるフィラーの少なくとも一部が、一次粒子が凝集した二次粒子形状である場合には、前述した板状粒子を用いた場合と同様に熱収縮抑制や、デンドライトによる短絡を抑制する効果を得ることができる。
【００１９】
本明細書でいう多孔質層（I）における「熱可塑性樹脂を主成分とする」とは、多孔質層（I）を構成する微多孔膜中の固形分比率で、熱可塑性樹脂である樹脂（Ａ）が５０体積%以上であることを意味している。また、本明細書でいう多孔質層（II）における「耐熱温度が１５０℃以上のフィラーを主体として含む」とは、層内の固形分比率（ただし、後記の多孔質基体を有する場合においては、多孔質基体を除いた固形分比率）で、耐熱温度が１５０℃以上のフィラーが５０体積%以上であることを意味している。
【００２０】
多孔質層（I）に係る樹脂（Ａ）は、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に後で詳述する電解液や、セパレータ製造の際に使用する溶媒（これも後述する）に安定であれば、その材質である熱可塑性樹脂について特に制限は無いが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレートや共重合ポリエステルなどのポリエステル；などで構成された多孔質膜であることが好ましい。なお、本発明のセパレータは、１００～１４０℃において、その孔が閉塞する性質（すなわちシャットダウン機能）を有していることが好ましい。そのため、多孔質層（I）は、融点、すなわち、ＪＩＳ　Ｋ　７１２１の規定に準じて、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定される融解温度が、１００～１４０℃の熱可塑性樹脂を成分とするものがより好ましく、ポリエチレンを主成分とする単層の多孔質膜であるか、ポリエチレンとポリプロピレンとを２～５層積層した積層多孔質膜などの多孔質膜を構成要素とする積層多孔質膜であることが好ましい。ポリエチレンとポリプロピレン等のポリエチレンより融点の高い樹脂を混合、あるいは積層して用いる場合には、樹脂多孔質膜を構成す

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

【００２１】

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

【００２２】

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

【００２３】

無機粒子の構成材料の具体例としては、例えば、酸化鉄、SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、$BaTiO_2$、ZrO_2などの無機酸化物；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの無機窒化物；フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶；シリコン、ダイヤモンドなどの共有結合性結晶；モンモリロナイトなどの粘土；などが挙げられる。ここで、上記無機酸化物は、ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、マイカなどの鉱物資源由来物質またはこれらの人造物などであってもよい。また、金属、SnO_2、スズ－インジウム酸化物（ＩＴＯ）などの導電性酸化物、カーボンブラック、グラファイトなどの炭素質材料などで例示される導電性材料の表面を、電気絶縁性を有する材料（例えば、上記の無機酸化物など）で被覆することにより電気絶縁性を持たせた粒子であってもよい。上記の無機酸化物の中でも、Al_2O_3、SiO_2およびベーマイトが特に好ましく用いられる。

【００２４】

また、有機微粒子（有機粉末）としては、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレン、架橋ポリジビニルベンゼン、スチレン－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や、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の場合）であってもよい。

【００２５】

フィラーの粒径は、平均粒径で、例えば、好ましくは０．０１μｍ以上、より好ましくは０．１μｍ以上であって、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは１μｍ以下である。なお、本明細書でいう平均粒径は、例えば、レーザー散乱粒度分布計（例えば、ＨＯＲＩＢＡ社製「ＬＡ－９２０」）を用い、フィラーを溶解しない媒体に、これら微粒子を分散させて測定した数平均粒子径として規定することができる。

【００２６】

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

【００２７】

本発明の電池に用いるセパレータのシャットダウン特性は、例えば、電池の内部抵抗の温度変化により求めることができる。具体的には、電気化学素子を恒温槽中に設置し、温度を室温から毎分１℃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、室温の５倍以上であることが好ましく、１０倍以上であることが更に好ましい。

【００２８】
多孔質膜（I）における樹脂（Ａ）の含有量は、シャットダウンの効果をより得やすくするために、例えば、下記のようであることが好ましい。セパレータの全構成成分中における樹脂（Ａ）の体積は、１０体積％以上であることが好ましく、２０体積％以上であることがより好ましい。また、樹脂（Ａ）の体積が、セパレータ層（I）の全構成成分中、５０体積％以上であることが好ましく、７０体積％以上であることがより好ましく、８０体積％以上であることがより好ましい。更に、後記の方法により求められるセパレータ層（II）の空孔率が１０～５０％であり、且つ樹脂（Ａ）体積が、セパレータ層（II）の空孔体積の５０％以上であることが好ましい。
【００２９】
多孔質層（II）に係るフィラーは、前記多孔質層（Ｉ）に含有可能なフィラーと同様の物を用いることができる。
【００３０】
また、フィラーの形態としては、例えば、球状に近い形状を有していてもよく、板状の形状を有していてもよいが、短絡防止の点からは、板状の粒子や、一次粒子が凝集した二次粒子構造の粒子であることが好ましい。耐熱性微粒子が、板状あるいは一次粒子が凝集した二次粒子構造を有する場合には、前記の耐熱多孔質層によるセパレータの骨格としての作用（セパレータの熱収縮を抑える作用）がより良好となる。板状の粒子は、セパレータの熱収縮を抑える作用が特に良好であることから好適である。前記の板状粒子や二次粒子の代表的なものとしては、板状のアルミナや板状のベーマイト、二次粒子状のアルミナや二次粒子状のベーマイトなどが挙げられる。
【００３１】
フィラーの粒径は、平均粒径で、例えば、好ましくは０．０１μｍ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。なお、本明細書でいう平均粒径は、例えば、レーザー散乱粒度分布計（例えば、ＨＯＲＩＢＡ社製「ＬＡ－９２０」）を用い、フィラーを溶解しない媒体に、これら微粒子を分散させて測定した数平均粒子径として規定することができる。
【００３２】
板状粒子の形態としては、アスペクト比が５以上、より好ましくは１０以上であって、１００以下、より好ましくは５０以下であることが望ましい。板状粒子におけるアスペクト比は、例えば、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により撮影した画像を画像解析することにより求めることができる。
【００３３】
多孔質層（II）における耐熱性微粒子の量は、耐熱多孔質層の構成成分の全体積中、７０体積％以上であり、８０体積％以上であることが好ましく、９０体積％以上であることがより好ましい。耐熱多孔質層中の耐熱性微粒子を前記のように高含有量とすることで、セパレータ全体の熱収縮を良好に抑制することができる。また、耐熱多孔質層には、耐熱性微粒子同士を結着したり耐熱多孔質層と樹脂多孔質膜とを結着したりするために、有機バインダを含有させることが好ましく、このような観点から、耐熱多孔質層における耐熱性微粒子量の好適上限値は、例えば、耐熱多孔質層の構成成分の全体積中、９９体積％である。なお、耐熱多孔質層における耐熱性微粒子の量を７０体積％未満とすると、例えば、耐熱多孔質層中の有機バインダ量を多くする必要が生じるが、その場合には耐熱多孔質層の空孔が有機バインダによって埋められてしまい、セパレータとしての機能を喪失するおそれがあり、また、開孔剤などを用いて多孔質化した場合には、耐熱性微粒子同士の間隔が大きくなりすぎて、熱収縮を抑制する効果が低下するおそれがある。
【００３４】
板状粒子を用いる場合、多孔質層（II）中での板状粒子の存在形態は、平板面がセパレータの面に対して略平行であることが好ましく、より具体的には、セパレータの表面近傍における板状粒子について、その平板面とセパレータ面との平均角度が３０°以下であることが好ましい［最も好ましくは、当該平均角度が０°、すなわち、セパレータの表面近

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

【００３５】

多孔質層（II）には、セパレータの形状安定性の確保、多孔質層（II）と多孔質層（I）との一体化などのために有機バインダを含有させることが好ましい。有機バインダとしては、ＥＶＡ（酢酸ビニル由来の構造単位が２０～３５モル％のもの）、エチレンーエチルアクリレート共重合体などのエチレンーアクリル酸共重合体、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、架橋アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが挙げられるが、特に、１５０℃以上の耐熱温度を有する耐熱性のバインダが好ましく用いられる。有機バインダは、上記例示のものを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００３６】

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

【００３７】

なお、上記の有機バインダを使用する場合には、後記する多孔質層（II）形成用の組成物の溶媒に溶解させるか、または分散させたエマルジョンの形態で用いればよい。

【００３８】

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

【００３９】

繊維状物の具体的な構成材料としては、例えば、セルロースおよびその変成体［カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ヒドロキシプロピルセルロース（ＨＰＣ）など］、ポリオレフィン［ポリプロピレン（ＰＰ）、プロピレンの共重合体など］、ポリエステル［ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）など］、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどの樹脂；ガラス、アルミナ、ジルコニア、シリカなどの無機酸化物；などを挙げることができ、これらの構成材料を２種以上併用して繊維状物を構成してもよい。また、繊維状物は、必要に応じて、公知の各種添加剤（例えば、樹脂である場合には酸化防止剤など）を含有していても構わない。

【００４０】

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

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

【００４１】

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

【００４２】

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

【００４３】

繊維状物（多孔質基体を構成する繊維状物、その他の繊維状物を含む）の直径は、セパレータ層（II）の厚み以下であればよいが、例えば、０．０１～５μｍであることが好ましい。径が大きすぎると、繊維状物同士の絡み合いが不足するため、例えばシート状物を形成して多孔質基体を構成する場合に、その強度が小さくなって取り扱いが困難となることがある。また、径が小さすぎると、セパレータの空隙が小さくなりすぎて、イオン透過性が低下する傾向にあり、電気化学素子の負荷特性を低下させてしまうことがある。

【００４４】

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

【００４５】

本発明の非水二次電池におけるセパレータの厚みは、正極と負極とをより確実に隔離する観点から、６μｍ以上であることが好ましく、１０μｍ以上であることがより好ましい。他方、セパレータの厚みが大きすぎると、電池としたときのエネルギー密度が低下してしまうことがあるため、その厚みは、５０μｍ以下であることが好ましく、３０μｍ以下であることがより好ましい。

【００４６】

また、セパレータを構成する多孔質層（I）の厚みをＡ（μｍ）、多孔質層（II）の厚みをＢ（μｍ）としたとき、ＡとＢとの比率Ａ／Ｂは、１０以下であることが好ましく、５以下であることがより好ましく、４以下であることがさらに好ましい。また、１／８以上であることが好ましく、１／５以上であることがより好ましい。本発明のセパレータでは、前記のように、樹脂多孔質膜の厚み比率を大きくし耐熱多孔質層を薄くしても、セパレータ全体の熱収縮を抑制することが可能であり、良好なシャットダウン機能を確保しつつ、セパレータの熱収縮による短絡の発生を高度に抑制することができる。なお、セパレータにおいて、多孔質層（I）を構成する樹脂多孔質膜が複数存在する場合には、厚みＡはその総厚みであり、多孔質層（II）を構成する耐熱多孔質層が複数存在する場合には、厚みＢはその総厚みである。

【００４７】

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

好ましく、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く、６μｍ以下であることがより好ましい。樹脂多孔質膜が薄すぎると、シャットダウン機能が弱くなるおそれがあり、厚すぎると、電池のエネルギー密度の低下を引き起こす虞があることに加えて、熱収縮しようとする力が大きくなり、多孔質層（I）と多孔質層（II）が一体化した構成では、セパレータ全体の熱収縮を抑える効果が小さくなる虞がある。また、耐熱多孔質層が薄すぎると、セパレータ全体の熱収縮を抑制する効果が小さくなるおそれがあり、厚すぎると、セパレータ全体の厚みの増大を引き起こしてしまう。

【００４８】

セパレータ全体の空孔率としては、電解液の保液量を確保してイオン透過性を良好にするために、乾燥した状態で、３０％以上であることが好ましい。一方、セパレータ強度の確保と内部短絡の防止の観点から、セパレータの空孔率は、乾燥した状態で、７０％以下であることが好ましい。なお、セパレータの空孔率：Ｐ（％）は、セパレータの厚み、面積あたりの質量、構成成分の密度から、下記（１）式を用いて各成分ｉについての総和を求めることにより計算できる。

【００４９】

$$Ｐ ＝ １００－（\Sigma ａｉ／\rho ｉ）×（ｍ／ｔ） \quad （１）$$

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

【００５０】

また、前記（１）式において、ｍを多孔質層（I）の単位面積あたりの質量（ｇ／ｃｍ^2）とし、ｔを多孔質層（I）の厚み（ｃｍ）とすることで、前記（１）式を用いて多孔質層（I）の空孔率：Ｐ（％）を求めることもできる。この方法により求められる多孔質層（I）の空孔率は、３０～７０％であることが好ましい。

【００５１】

更に、前記（１）式において、ｍを多孔質層（II）の単位面積あたりの質量（ｇ／ｃｍ^2）とし、ｔを多孔質層（II）の厚み（ｃｍ）とすることで、前記（１）式を用いて多孔質層（II）の空孔率：Ｐ（％）を求めることもできる。この方法により求められる多孔質層（II）の空孔率は、２０～６０％であることが好ましい。

【００５２】

また、本発明のリチウム電池に用いるセパレータは、前述した方法で測定されるガーレー値が、１０～３００ｓｅｃであることが望ましい。透気度が大きすぎると、イオン透過性が小さくなり、他方、小さすぎると、セパレータの強度が小さくなることがある。さらに、セパレータの強度としては、直径１ｍｍのニードルを用いた突き刺し強度で５０ｇ以上であることが望ましい。かかる突き刺し強度が小さすぎると、リチウムのデンドライト結晶が発生した場合に、セパレータの突き破れによる短絡が発生する場合がある。前記の構成を採用することにより、前記の透気度や突き刺し強度を有するセパレータとすることができる。

【００５３】

セパレータの平均孔径は、好ましくは０．０１μｍ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、多孔質層（I）の平均孔径は、０．０１μｍ～０．５μｍであることが好ましく、多孔質層（II）の平均孔径は、０．０５～１μｍであることが好ましい。

【００５４】

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

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

【００５５】

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

【００５６】

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

【００５７】

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

【００５８】

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

【００５９】

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

【００６０】

上記多孔質基体の空孔の開口径が比較的大きい場合、例えば、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、フィラーなどの全部または一部が、多孔質基体の空隙内に存在する構造とすることが好ましい。多孔質基体の空隙内にフィラーなどを存在させるには、例えば、これらを含有する多孔質層（II）

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

【００６１】

なお、セパレータに含有させる板状粒子の配向性を高めてその機能をより有効に作用させるためには、板状粒子を含有する多孔質層（II）形成用組成物を多孔質基体に塗布し含浸させた後、上記組成物にシ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多孔質層（II）形成用組成物を多孔質基体に塗布した後、一定のギャップを通すことで、上記組成物にシェアをかけることができる。

【００６２】

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

【００６３】

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

【００６４】

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

【００６５】

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

【００６６】

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

【００６７】

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

【００６８】

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

【００６９】

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

【００７０】

本発明では、電池の高温での安全性をより優れたものとするために、正極には、一般組成式$Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-y+b)/2}Mn_{(1-x-y-b)/2}M_yO_2$（ただし、MはＴｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｍｇ及びＺｒからなる群より選択された少なくとも１種の元素を含む１種以上の元素を表し、－０．１≦ｘ≦０．１、－０．０５≦ａ≦０．０５、０≦ｙ≦０．４、－０．１≦ｂ≦０．６および１－ｘ－ｙ－ｂ＞０である）で表されるリチウム含有複合酸化物を含有させることが望ましい。上記リチウム含有複合酸化物は、$LiCoO_2$や$LiNiO_2$に比べて熱的安定性が高く、短絡や過充電などにより電池の温度が異常に上昇したときでも、上記活物質を用いた場合よりも安全性を高めることができるだけでなく、高容量の活物質であり、電池の高容量化を実現することもできる。

【００７１】

正極は、上記一般組成式で表されるリチウム含有複合酸化物を単独で活物質とすることもできるが、他の活物質を１種以上含んでもよい。他の活物質としては、例えば、$LiCoO_2$などのリチウムコバルト酸化物、$LiMnO_2$などのリチウムマンガン酸化物、$LiNiO_2$などのリチウムニッケル酸化物、$LiCo_{1-x}Ni_xO_2$などに代表される層状構造のリチウム含有複合酸化物や、$LiMn_2O_4$、$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$などに代表されるスピネル構造のリチウム含有複合酸化物、$LiFePO_4$などに代表されるオリビン構造のリチウム含有複合化合物、および、これらの複合化合物を基本組成とし各種元素で置換したものなどを用いることができる。

【００７２】

一般組成式$Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-y+b)/2}Mn_{(1-x-y-b)/2}M_yO_2$（ただし、MはＴｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｍｇ及びＺｒからなる群より選択された少なくとも１種の元素を含む１種以上の元素を表し、－０．１≦ｘ≦０．１、－０．０５≦ａ≦０．０５、０≦ｙ≦０．４、－０．１≦ｂ≦０．６および１－ｘ－ｙ－ｂ＞０である）で表されるリチウム含有複合酸化物と他の活物質とを用いる場合、両者を単に混合して用いてもよいが、それぞれの粒子が造粒などにより一体化され複合粒子を形成したものを活物質とすることにより、活物質の充填密度が向上し、活物質相互間の接触を確実にすることができる。これにより、電極の活物質密度が向上するため容量が増加し、活物質相互間の電子伝導性が向上するため負荷特性が向上する。

【００７３】

さらに、上記一般組成式$Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-y+b)/2}Mn_{(1-x-y}$

－ｂ）／２M_yO_2（ただし、ＭはＴｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｍｇ及びＺｒからなる群より選択された少なくとも１種の元素を含む１種以上の元素を表し、－０．１≦ｘ≦０．１、－０．０５≦ａ≦０．０５、０≦ｙ≦０．４、－０．１≦ｂ≦０．６および１－ｘ－ｙ－ｂ＞０である）で表されるリチウム含有複合酸化物は、必ずＭｎを含むものであるが、上記リチウム含有複合酸化物の表面に上記リチウムコバルト酸化物が存在する場合は、上記複合粒子から溶出したＭｎとＣｏとが、速やかに複合粒子の表面に析出して被膜を形成し、複合粒子が化学的に安定化する効果が期待できる。これにより、活物質による電解液の分解を抑制し、また、さらなるＭｎの溶出を防止して、貯蔵性およびサイクル特性に優れた電池を構成することができる。

【００７４】

上記複合粒子を形成する場合、一般組成式$Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-y+b)/2}Mn_{(1-x-y-b)/2}M_yO_2$（ただし、ＭはＴｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｍｇ及びＺｒからなる群より選択された少なくとも１種の元素を含む１種以上の元素を表し、－０．１≦ｘ≦０．１、－０．０５≦ａ≦０．０５、０≦ｙ≦０．４、－０．１≦ｂ≦０．６および１－ｘ－ｙ－ｂ＞０である）で表されるリチウム含有複合酸化物と、他の活物質のいずれかの数平均粒子径が、もう一方の数平均粒子径の１／２以下となるようにすることにより、小粒子が、大粒子の周囲に分散、定着しやすくなり、均一な混合比の複合粒子を形成することができる。このため、正極内での不均一な反応を低減することができ、その結果、電池のサイクル特性および安全性を向上させることができる。

【００７５】

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

【００７６】

また、上記複合粒子のＢＥＴ比表面積は、０．１～０．５m^2／ｇが好ましく、上記複合粒子の空孔率は、５～１５％が好ましい。この範囲内であれば電解液と複合粒子との接触および電解液の複合粒子への浸透が適度となるからである。

【００７７】

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

【００７８】

他の活物質として用いるリチウムコバルト酸化物は、例えば、一般組成式$LiCoO_2$で表されるコバルト酸リチウムの他、Ｃｏの一部を、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、ＭｇおよびＺｒからなる群より選択された少なくとも１種の元素で置換した化合物が好ましく用いられる。これらは、その導電率が$1.0\times10^{-3}S\cdot cm^{-1}$以上と高く、電極の負荷特性を確実に向上できるからである。また、スピネル構造のリチウム含有複合酸化物は、例えば、一般組成式$LiMn_2O_4$で表されるマンガン酸リチウムの他、Ｍｎの一部を、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、ＭｇおよびＺｒからなる群より選択された少なくとも１種の元素で置換した化合物が好ましく用いられる。これらは、リチウム引抜き可能量が、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウム等のリチウム含有酸化物の１／２であるため、過充電や他の安全性に優れており、電池の安全性をさらに向上させることができるからである。

【００７９】

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

ｙ＋ｂ）／２Ｍｎ（１－ｘ－ｙ－ｂ）／２ＭｙＯ２（ただし、ＭはＴｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｍｇ及びＺｒからなる群より選択された少なくとも１種の元素を含む１種以上の元素を表し、－０．１≦ｘ≦０．１、－０．０５≦ａ≦０．０５、０≦ｙ≦０．４、－０．１≦ｂ≦０．６および１－ｘ－ｙ－ｂ＞０である）で表されるリチウム含有複合酸化物の粒子と、他の活物質の粒子とを、一般的な一軸混練機や二軸混練機等の種々の混練機を用いて混合し、粒子同士を擦り合わせてシェアをかける方法が挙げられる。また、上記混練は、生産性を考慮すれば、原料を連続的に供給する連続混練方式が好ましい。

【００８０】

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

【００８１】

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

【００８２】

上記結着剤の添加量としては、複合粒子を安定化できれば添加量は少ないほどよく、全活物質１００重量部に対して０．０３～２重量部が好ましい。

【００８３】

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

【００８４】

上記導電助剤の添加量としては、活物質の導電性と吸液性が満足できればよく、全活物質１００重量部に対して０．１～２重量部が好ましい。また、使用する導電助剤の形態としては、特に１次粒子に限定するものではなく、２次凝集体や、チェーンストラクチャー等の形態のものも用いることができる。このような集合体の方が、取り扱いが容易であり、生産性が良い。

【００８５】
上記のように作製した複合粒子は、そのまま集電体に定着させてもよいが、適宜、複合粒子に結着剤と溶剤を添加して合剤ペーストを調製し、その合剤ペーストを種々の塗工方法によって集電体に塗布して、これを所定の寸法に裁断することにより、電極（正極）としてもよい。正極の合剤の密度は、圧縮成型後において３．５２ｇ／ｃｍ^{3}以上に高めることができる。一方、正極の空孔率を考慮すれば、正極の合剤の密度は３．８ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが望ましい。
【００８６】
上記集電体の材質は、構成された電池において化学的に安定な電子伝導体であれば特に限定されない。例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、炭素、導電性樹脂等の他に、アルミニウム、アルミニウム合金又はステンレス鋼の表面に炭素層又はチタン層を形成した複合材等を用いることができる。これらの中でも、アルミニウム又はアルミニウム合金が特に好ましい。これらは、軽量で電子伝導性が高いからである。上記集電体は、例えば、上記材質からなるフォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体等が使用される。また、集電体の表面に、表面処理を施して凹凸を付けることもできる。集電体の厚さは特に限定されないが、通常１～５００μｍである。
【００８７】
上記合剤ペーストの調製時に添加する結着剤としては、前述の複合粒子の製造時に添加する結着剤と同様のものを使用できる。この結着剤の添加量としては、電極の高密度化のためには、活物質１００重量部に対して２重量部以下であることが好ましい。
【００８８】
上記合剤ペーストの調製時に添加する溶剤としては、結着剤を溶解させるのに適当な溶剤を使用することが好ましい。このような溶剤としては、例えば、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、トルエン、蒸留水等を単独又は２種以上混合して用いることができる。
【００８９】
上記塗工方法としては、例えば、ドクターブレードを用いた基材引き上げ方式、ダイコータ、コンマコータ、ナイフコータ等を用いたコータ方式、スクリーン印刷、凸版印刷等の印刷方式を採用することができる。
【００９０】
一方、負極としては、従来公知の非水二次電池に用いられている負極であれば特に制限はなく、Ｌｉイオンを吸蔵放出可能な炭素材料、リチウム合金、リチウムと合金可能な金属材料、酸化物などから選ばれる少なくとも１種を活物質として用いることができる。例えば、活物質として、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、炭素繊維などの、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料の１種または２種以上の混合物が用いられる。また、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｇｅ，Ｂｉ，Ｓｂ、Ｉｎなどの元素、その合金、あるいはその酸化物、もしくはリチウム金属やリチウム／アルミニウム合金も負極活物質として用いることができる。また、リチウムチタン酸化物のようなリチウム含有複合酸化物であってもよい。
【００９１】
これらの負極活物質に導電助剤（カーボンブラックなどの炭素材料など）やＰＶＤＦなどのバインダなどを適宜添加した負極合剤を、集電体を芯材として成形体（負極活物質含有層）に仕上げたもの、あるいは、上記の各種合金やリチウム金属の箔を単独、もしくは集電体上に積層したものなどが負極として用いられる。
【００９２】
負極に集電体を用いる場合には、集電体としては、銅製やニッケル製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、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。

【００９３】

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

【００９４】

非水電解液としては、上述したように、リチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液が用いられる。リチウム塩としては、溶媒中で解離してＬｉイオンを形成し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こしにくいものであれば特に制限は無い。例えば、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$などの無機リチウム塩、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li_2C_2F_4(SO_3)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC_nF_{2n+1}SO_3$（ｎ≧２）、$LiN(R_fOSO_2)_2$〔ここでＲｆはフルオロアルキル基〕などの有機リチウム塩などを用いることができる。

【００９５】

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

【００９６】

このリチウム塩の電解液中の濃度としては、０．５～１．５ｍｏｌ／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。

【００９７】

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

【００９８】

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

【実施例】

【００９９】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更をすることは、全て本発明の技術的範囲に包含される。

【０１００】
また、各実施例で示す多孔質層（I）および多孔質層（II）における各成分の体積含有率は、多孔質基体（不織布）を使用している場合には、この多孔質基体を除く全構成成分中の体積含有率である。更に、各実施例で示す樹脂（Ａ）の融点（融解温度）は、ＪＩＳＫ　７１２１の規定に準じて、ＤＳＣを用いて測定した値である。
【０１０１】
（実施例１）
＜負極の作製＞
負極活物質である黒鉛：９５質量部と、バインダであるＰＶＤＦ：５質量部とを、ＮＭＰを溶剤として均一になるように混合して負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストを、銅箔からなる厚さ１０μｍの集電体の両面に、活物質塗布長が表面５００ｍｍ、裏面４４０ｍｍになるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って全厚が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５１０ｍｍ、幅４５ｍｍの負極を作製した。さらにこの負極の銅箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。
【０１０２】
＜正極の作製＞
一般組成式$Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-y+b)/2}Mn_{(1-x-y-b)/2}M_yO_2$において、ｘ＝０、ａ＝０、ｙ＝０．２、ｂ＝０．５であり、ＭをＣｏとした層状の結晶構造を有するリチウム含有複合酸化物（$Li_{1.0}Ni_{0.65}Mn_{0.15}Co_{0.2}O_2$）の粉末（数平均粒子径：１７μｍ）９０重量部と、コバルト酸リチウムの粉末（数平均粒子径：５μｍ）１０重量部とを乾式混合し、これに結着剤であるＰＶＤＦを１０重量％含むＮＭＰ溶液２０重量部を添加してさらに混合した。この混合物に、導電助剤として人造黒鉛１重量部及びケッチェンブラック１重量部を添加して二軸混練機を用いて混練し、さらにＮＭＰを加えて粘度調整し、正極合剤ペーストを作製した。
【０１０３】
このペーストを、集電体となる厚さ１５μｍのアルミニウム箔の両面に、活物質塗布長が表面５００ｍｍ、裏面４２５ｍｍになるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、全厚が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５２０ｍｍ、幅４３ｍｍの正極を作製した。さらにこの正極のアルミニウム箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。
【０１０４】
＜セパレータの作製＞
有機バインダであるＳＢＲのエマルジョン（固形分比率４０質量％）：１００ｇと、水：４０００ｇとを容器に入れ、均一に分散するまで室温で攪拌した。この分散液に耐熱性微粒子であるベーマイト粉末（板状、平均粒径１μｍ、アスペクト比１０）：４０００ｇを４回に分けて加え、ディスパーにより２８００ｒｐｍで５時間攪拌して均一なスラリーを調製した。ポリエチレン製多孔質膜（多孔質層（I）：厚み１６μｍ、空孔率４０％、平均孔径０．０２μｍ、融点１３５℃）上に、前記のスラリーをマイクログラビアコーターによって塗布し、乾燥して耐熱多孔質層（多孔質層（II））を形成することで、厚みが２２μｍのセパレータを得た。このセパレータの耐熱多孔質層における耐熱性微粒子の体積比率は９１体積％、耐熱多孔質層の空孔率は４８％であった。
【０１０５】
＜電池の組み立て＞
前記のようにして得た正極と負極とセパレータを樹脂多孔質膜（多孔質層（I））が負極側に向くように介在させつつ重ね、渦巻状に巻回して巻回体電極群を作製した。得られた巻回体電極群を押しつぶして扁平状にし、厚み６ｍｍ、高さ５０ｍｍ、幅３４ｍｍでのアルミニウム製外装缶に入れ、電解液（エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比で１対２に混合した溶媒に$LiPF_6$を濃度１．２ｍｏｌ／ｌで溶解したもの）を注入した後に封止を行って、非水二次電池を作製した。なお、この電池は、缶の上部

に内圧が上昇した場合に圧力を逃がすための開裂ベントを備えている。
【０１０６】
（実施例２）
実施例１のセパレータ作製に用いたフィラーを、一次粒子が凝集した二次粒子形状のベーマイト（平均粒径０．６μｍ）に替えた以外は実施例１と同様にして非水二次電池を作製した。
【０１０７】
（実施例３）
実施例１のセパレータ作製に用いたフィラーを、粒状のアルミナ（平均粒径０．４μｍ）に替えた以外は実施例１と同様にして非水二次電池を作製した。
【０１０８】
（実施例４）
実施例１のセパレータ作製に用いた多孔質膜（I）を、ＰＥ／ＰＰ／ＰＥの三層構造の微多孔膜（厚さ１６μｍ、空孔率４３％、平均孔径０．０８μｍ、ＰＥの融点１３５℃）に替えた以外は実施例１と同様にして非水二次電池を作製した。
【０１０９】
（実施例５）
実施例１で作製した正極の表面に、実施例１で作製した多孔質層（II）形成用の塗料をマイクログラビアコーターにて、塗布し、正極の両面上に多孔質層（II）が一体化させた。多孔質層（II）の厚みは５μｍであった。また、多孔質層（I）として、実施例１で用いたのと同じ、ＰＥ製微多孔膜を用い、多孔質層（I）と多孔質層（II）を一体化せずに重ね合わせてセパレータとして用いた以外は実施例１と同様にして、非水二次電池を作製した。
【０１１０】
（実施例６）
ＰＥＴ製不織布（厚み１２μｍ、目付け８ｇ／ｍ^2）を基材とし、実施例１で作製した多孔質層（II）形成用の塗料中に通し、引き上げ塗布を行い、乾燥することで、多孔質層（II）を作製した。多孔質層（I）として、実施例１で用いたのと同じ、ＰＥ製微多孔膜を用い、多孔質層（I）と多孔質層（II）を一体化せずに重ね合わせてセパレータとして用いた以外は実施例１と同様にして、非水二次電池を作製した。
【０１１１】
（実施例７）
実施例６において、多孔質層（II）形成用塗料にＰＥＴ不織布を通し、引き上げ塗布を行い、乾燥する前に、多孔質層（II）を重ね合わせて乾燥することにより、多孔質層（I）と多孔質層（II）を一体化したセパレータを作製した。このセパレータを用いた以外は実施例１と同様にして非水二次電池を作製した。
【０１１２】
（実施例８）
実施例１の正極において、コバルト酸リチウムの粉末の代わりに、マンガン酸リチウムの粉末を用いた以外は実施例１と同様にして非水二次電池を作製した。
【０１１３】
（実施例９）
実施例１の正極において、コバルト酸リチウムの粉末の代わりに、ニッケル酸リチウムの粉末を用いた以外は実施例１と同様にして非水二次電池を作製した。
【０１１４】
（比較例１）
セパレータとして、ＰＥ製微多孔膜（厚み２２μｍ、空孔率４９％、平均孔径０．０９μｍ、融点１３５℃）を用いた以外は実施例１と同様にして非水二次電池を作製した。
【０１１５】
（比較例２）

ＰＥＴ製不織布（厚み１５μｍ、目付け１２ｇ／ｍ^2）を基材とし、実施例１で作製した多孔質層（II）形成用の塗料中に通し、引き上げ塗布を行い、乾燥することで、多孔質層（II）を作製した。セパレータとして、この多孔質膜（II）のみを用いた以外は実施例１と同様にして非水二次電池を作製した。

【０１１６】

（比較例３）

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

【０１１７】

（比較例４）

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

【０１１８】

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

【０１１９】

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

【０１２０】

【表１】

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

【０１２１】

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

【０１２２】

次に、実施例１～７および比較例１～３の非水二次電池について、以下の条件で充電を行い、充電容量および放電容量をそれぞれ求め、充電容量に対する放電容量の割合を充電効率として評価した。充電は、０．２Ｃの電流値で電池電圧が４．２Ｖになるまで定電流充電を行い、次いで、４．２Ｖでの定電圧充電を行う定電流－定電圧充電とした。充電終了までの総充電時間は１５時間とした。充電後の電池は、０．２Ｃの放電電流で、電池電圧が３．０Ｖになるまで放電を行ったところ、実施例１～７の電池および比較例１～３の電池ともに、充電効率がほぼ１００％となり、充電時のリチウムデンドライトの生成が抑止され電池として良好に作動することが確認できた。

【０１２３】

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

【０１２４】

また、０．２Ｃの電流値で電池電圧が４．２５Ｖになるまで定電流充電を行い、次いで、４．２５Ｖでの定電圧充電を行う定電流－定電圧充電とした。充電終了までの総充電時間は１５時間とした。上記条件で充電した電池を、３０℃から１５０℃まで、毎分５℃の割合で昇温し、さらに引き続き１５０℃で３時間放置して高温貯蔵試験を行い、電池の表面温度および電池電圧を測定した。更に電池の１００ｍΩの抵抗を介して正負極を短絡させる外部短絡試験を行い、電池表面の最高温度を測定した。これらの評価結果を表２に示す。

【０１２５】

【表２】

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

【０１２６】

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

【０１２７】

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

【０１２８】

次に、実施例１、実施例８、実施例９、比較例１および比較例４の電池について、下記の条件で容量を測定し、さらに１５０℃を超える温度下での安全性を確認した。１Ｃの電流値で電池電圧が４．２Ｖになるまで定電流充電を行い、次いで、４．２Ｖでの定電圧充電を行う定電流－定電圧充電とした。充電終了までの総充電時間は３時間とした。充電後

の電池は、１Ｃの放電電流で電池電圧が２．５Ｖになるまで放電を行い、放電容量を測定した。

【０１２９】

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

【０１３０】

【表３】

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

【０１３１】

表３に示すように、本発明では、正極に一般組成式$Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-y+b)/2}Mn_{(1-x-y-b)/2}M_yO_2$（ただし、ＭはＴｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｍｇ及びＺｒからなる群より選択された少なくとも１種の元素を含む１種以上の元素を表し、$-0.1 \leqq x \leqq 0.1$、$-0.05 \leqq a \leqq 0.05$、$0 \leqq y \leqq 0.4$、$-0.1 \leqq b \leqq 0.6$および$1-x-y-b>0$である）で表されるリチウム含有複合酸化物を用いることにより、一般的な高容量活物質であるコバルト酸リチウムを用いた比較例４の電池と同等以上の容量を確保することができた。特に、リチウムニッケル酸化物との複合粒子とした実施例９では、５％の容量アップを図ることができた。

【０１３２】

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

【０１３３】

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

【書類名】要約書
【要約】
【課題】　短絡や過充電などにより電池の温度が異常に上昇したときの安全性に優れ、高容量の非水二次電池を提供する。
【解決手段】　正極、負極、非水電解質およびセパレータを備えた非水二次電池において、正極活物質として、一般組成式$Li_{1+x+a}Ni_{(1-x-y+b)/2}Mn_{(1-x-y-b)/2}M_yO_2$（ただし、MはＴｉ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｍｇ及びＺｒからなる群より選択された少なくとも１種の元素を含む１種以上の元素を表し、$-0.1 \leqq x \leqq 0.1$、$-0.05 \leqq a \leqq 0.05$、$0 \leqq y \leqq 0.4$、$-0.1 \leqq b \leqq 0.6$および$1-x-y-b>0$である）で表されるリチウム含有複合酸化物を用い、融点が１００℃～１４０℃の熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層と、耐熱温度が１５０℃以上のフィラーを主体として含む多孔質層とを有するセパレータを用い、前記熱可塑性樹脂を主体とする多孔質層を負極側に配置する。
【選択図】　なし

出願人履歴

０００００５８１０

20020610

住所変更

大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号

日立マクセル株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2008/067757

International filing date: 30 September 2008 (30.09.2008)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2008-039527
Filing date: 21 February 2008 (21.02.2008)

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

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

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

日　本　国　特　許　庁
JAPAN PATENT OFFICE

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

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

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

出　願　番　号
Application Number: 特願２００７－２５９５７５

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is ＪＰ２００７－２５９５７５

出　願　人
Applicant(s): 日立マクセル株式会社

２００８年１１月１１日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 鈴木隆

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

【書類名】特許請求の範囲
【請求項１】
リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する正極、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、および非水電解液を有する非水電解液電池であって、
前記正極が、充電状態での非水電解液共存下における発熱開始温度が１８０℃以上であり、かつ前記セパレータが下記関係式を満たすことを特徴とする非水電解液電池。
$W_S \times (100 - A_T) / 100 > W_a$
前記式中、W_S：セパレータの幅、A_T：Ｔ（℃）におけるセパレータの幅方向の熱収縮率であり、Ｔ（℃）は、正極の前記発熱開始温度が２００℃以下のときには、前記発熱開始温度－１０℃、正極の前記発熱開始温度が２００℃を超えるときには、２００℃、W_a：負極の幅、である。
【請求項２】
リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する正極、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、および非水電解液を有する非水電解液電池であって、
前記正極が、充電状態での非水電解液共存下における発熱開始温度が１８０℃以上であり、
前記セパレータが、複数層で構成されており、かつ下記関係式を満たすことを特徴とする非水電解液電池。
$W_S \times (100 - A'_T) / 100 > W_a$
前記式中、W_S：セパレータの幅、A'_T：セパレータを構成する層のうち、より熱収縮率の小さい方の層の、Ｔ（℃）における幅方向の熱収縮率であり、Ｔ（℃）は、正極の前記発熱開始温度が２００℃以下のときには、前記発熱開始温度－１０℃、正極の前記発熱開始温度が２００℃を超えるときには、２００℃、W_a：負極の幅、である。
【請求項３】
セパレータが、１００～１５０℃においてシャットダウン特性を示すものである請求項１または２に記載の非水電解液電池。
【請求項４】
正極の活物質が、一般式$LiMn_xM^1_{(1-x)}O_4$（M^1：Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ａｌ、Ｂ、Ｖ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｕ、Ｍｏ、ＴｉおよびＷよりなる群から選択される少なくとも１種の元素であり、$0 \leqq x \leqq 0.1$）で表されるスピネル型リチウム含有複合酸化物、一般式LiM^2PO_4（M^2：Ｃｏ、Ｎｉ、ＭｎまたはＦｅ）で表されるオリビン型リチウム含有複合酸化物、一般式$Li_{(1+a)}M^3{}_{2b}Mn_{(0.5-b)}Ni_{(0.5-b)}O_2$（$M^3$：Ｆｅ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ａｌ、Ｂ、Ｖ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｕ、Ｍｏ、ＴｉおよびＷよりなる群から選択される少なくとも１種の元素であり、$-0.1 < a < 0.1$、$0 \leqq b \leqq 0.05$）で表される層状結晶構造のリチウム含有複合酸化物、一般式$Li_{(1+y+\alpha)}Ni_{(1-y-z+\delta)/2}Mn_{(1-y-z-\delta)/2}M^4{}_zO_2$（$M^4$：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、$0 \leqq y \leqq 0.05$、$-0.05 \leqq \alpha \leqq 0.05$、$0 \leqq z < 0.45$、$-0.24 \leqq \delta \leqq 0.24$）で表されるリチウム含有複合酸化物よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物である請求項１～３のいずれかに記載の非水電解液電池。
【請求項５】
セパレータが、耐熱温度が２００℃以上の微粒子とバインダとを含有する耐熱層と、熱可塑性樹脂を含有するシャットダウン層とを有している請求項１～４のいずれかに記載の非水電解液電池。
【請求項６】
耐熱温度が２００℃以上の微粒子が、無機微粒子である請求項５に記載の非水電解液電池。

【請求項７】
　無機微粒子が、アルミナ、シリカおよび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６に記載の非水電解液電池。
【請求項８】
　無機微粒子が板状粒子である請求項６または７に記載の非水電解液電池。
【請求項９】
　シャットダウン層がポリオレフィンを主成分とする請求項５～８のいずれかに記載の非水電解液電池。
【請求項１０】
　シャットダウン層が、ポリオレフィン粒子を主成分とする請求項９に記載の非水電解液電池。
【請求項１１】
　シャットダウン層が、ポリオレフィン製の多孔質膜である請求項９に記載の非水電解液電池。
【請求項１２】
　セパレータのシャットダウン層が負極側に配置されている請求項５～１１のいずれかに記載の非水電解液電池。
【請求項１３】
　セパレータにおける耐熱層およびシャットダウン層の少なくとも一方が、正極および負極の少なくとも一方と一体化している請求項５～１２のいずれかに記載の非水電解液電池。

【書類名】明細書
【発明の名称】非水電解液電池
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高温放置に対して安全な非水電解液電池に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
リチウムイオン電池などの非水電解液電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノートＰＣなどの携帯機器の電源として広く用いられている。近年では、こうした携帯機器の高性能化に伴って、非水電解液電池の高容量化が更に進む傾向にあり、それと平行して安全性の確保も重要となっている。
【０００３】
現行の非水電解液電池では、正極と負極の間に介在させるセパレータとして、例えば厚みが２０～３０μｍ程度のポリオレフィン系の微多孔フィルムが使用されている。しかし、現在汎用されている前記のセパレータは、電池内が非常に高温になった際に収縮しやすく、これによる短絡発生の虞がある。このようなことから、非水電解液電池の安全性を向上させる手段の一つとして、セパレータにおける耐熱性の改良が考えられる。
【０００４】
また、例えば充電状態の非水電解液電池が高温環境下に置かれた場合には、正極から発熱して、電池内部の更なる温度上昇が引き起こされる可能性がある。よって、非水電解液電池の安全性を向上させる手段として、熱安定性の高い正極活物質の使用も考えられる。
【０００５】
例えば、特許文献１や特許文献２には、熱安定性の高い正極活物質と、耐熱性の良好なセパレータとを併用して構成した非水電解液電池が提案されている。
【０００６】
しかし、特許文献１に開示の技術では、セパレータに不織布や紙を用いているために厚みを小さくするにも限界があり、例えば、厚みを３０μｍ以下として負極に黒鉛などの活物質を使用した場合には、短絡が生じ易いと考えられる。
【０００７】
また、特許文献２に開示の技術では、セパレータの１２０℃における熱収縮にのみ着目しており、これより高温での安全性に関して保障することは困難である。
【０００８】
【特許文献１】特開２００４－２９６３２５号公報
【特許文献２】特開２００４－３０３４７４号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温環境下での安全性に優れた非水電解液電池を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
前記目的を達成し得た本発明の非水電解液電池は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する正極、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を有する負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、および非水電解液を有する非水電解液電池であって、前記正極が、充電状態での非水電解液共存下における発熱開始温度が１８０℃以上であり、かつ前記セパレータが下記式（１）を満たすことを特徴とするものである。
$W_s \times (100 - A_T) / 100 > W_a$　　（１）
【００１１】
ここで、前記式（１）中、W_s：セパレータの幅、A_T：Ｔ（℃）におけるセパレータの幅方向の熱収縮率であり、Ｔ（℃）は、正極の前記発熱開始温度が２００℃以下のとき

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

【００１２】

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

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

【００１３】

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

【００１４】

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

【発明の効果】

【００１５】

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

【発明を実施するための最良の形態】

【００１６】

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

【００１７】

正極の発熱開始温度は、電池に使用する非水電解液（後述する）の共存下で、充電状態の正極について、示差走査熱量計（ＤＳＣ）によって、３０℃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し、より具体的には、満充電時の電池電圧をV_{max}とすると、V_{max}を定電圧とし、定電流／定電圧充電で充電し、電流値が定格容量を基準とした電流値（１Ｃ）の１／１０を充電終止電流として充電した場合を指す。

【００１８】

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

【００１９】

なお、正極の発熱開始温度を１８０℃以上にするためには、熱安定性が良好で、発熱開始温度が高い正極活物質を使用することが好ましく、具体的は、一般式$LiMn_xM^1_{(1-x)}O_4$（M^1：Ｆｅ、Ｎｉ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ａｌ、Ｂ、Ｖ、Ｓｉ、Ｓｎ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｕ、Ｍｏ、ＴｉおよびＷよりなる群から選択される少なくとも１種の元素であり、０≦ｘ≦０．１）で表されるスピネル型リチウム含有複合酸化物、一般式LiM^2PO_4（M^2：Ｃｏ、Ｎｉ、ＭｎまたはＦｅ）で表されるオリビン型リチウム含有複

合酸化物、一般式$Li_{(1+a)}M^3{}_{2b}Mn_{(0.5-b)}Ni_{(0.5-b)}O_2$（$M^3$：Fe、Mg、Zn、Co、Cr、Al、B、V、Si、Sn、Nb、Ta、Cu、Mo、TiおよびWよりなる群から選択される少なくとも１種の元素であり、－０．１＜ａ＜０．１、０≦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、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、０≦ｙ≦０．０５、－０．０５≦α≦０．０５、０≦ｚ＜０．４５、－０．２４≦δ≦０．２４）で表されるリチウム含有複合酸化物よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物を使用することが好ましい。

【００２０】

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

【００２１】

なお、正極活物質の粒子径は、０．０１～３０μｍであることが好ましい。

【００２２】

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

【００２３】

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

【００２４】

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

【００２５】

正極の正極合剤層の組成としては、正極活物質を８０～９８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。

【００２６】

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

【００２７】

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

【００２８】

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

の場合）またはシャットダウン層（耐熱層とシャットダウン層とが一体化していない構造のセパレータの場合）において、ＪＩＳ　Ｐ　８１１７に準拠した方法で行われ、０．８７９ｇ／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により表される透気度が、加熱前の透気度の、５倍以上であることが好ましく、１０倍以上であることがより好ましく、１００倍以上であることが更に好ましい。

【００２９】

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

【００３０】

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

【００３１】

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

【００３２】

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

【００３３】

耐熱性微粒子の粒径は、平均粒径で、好ましくは０．００１μｍ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１μｍ以下である。なお、耐熱性微粒子の平均粒径は、例えば、レーザー散乱粒度分布計（例えば、ＨＯＲＩＢＡ社製「ＬＡ－９２０」）を用い、耐熱性微粒子を溶解しない媒体に分散させて測定した数平均粒子径として規定することができる。

【００３４】

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

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

【００３５】

耐熱層をシャットダウン層や電極と一体化したり、耐熱層の有する耐熱性微粒子同士を結着するために、耐熱層にはバインダを含有させることが好ましい。バインダとしては、例えば、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ、酢酸ビニル由来の構造単位が２０～３５モル％のもの）、エチレン－エチルアクリレート共重合体などのエチレン－アクリル酸共重合体、フッ素系ゴム、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルブチラール（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。

【００３６】

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

【００３７】

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

【００３８】

また、耐熱層には、その耐熱性を損なわない限り、多孔質性の基材（多孔質性基材）を用いてもよい。多孔質性基材としては、耐熱性樹脂で形成された多孔質膜、または耐熱性の繊維で形成された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（ＰＡＮ）、ポリアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどの樹脂；ガラス、アルミナ、シリカなどの無機材料（無機酸化物）；などが挙げられる。多孔質性基材には、これらの構成材料の１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、構成成分として、前記の構成材料の他に、必要に応じて、公知の各種添加剤（例えば、樹脂である場合には酸化防止剤など）を含有していても構わない。

【００３９】

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

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

【００４０】

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

【００４１】

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

【００４２】

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

【００４３】

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

【００４４】

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

【００４５】

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

【００４６】

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

【００４７】

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

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

【００４８】

セパレータの厚みは、正極と負極とをより確実に隔離する観点から、６μｍ以上であることが好ましく、１０μｍ以上であることがより好ましい。他方、セパレータが厚すぎると、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。

【００４９】

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

【００５０】

なお、具体的な値で表現すると、シャットダウン層の厚み（シャットダウン層が複数存在する場合には、その総厚み）は、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、耐熱膜の厚み（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。そして、耐熱層が薄すぎると、高温下での正極と負極とを隔離する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。

【００５１】

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、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、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体電極群を用いた電池においては、電極群の巻回に伴ってセパレータが屈曲するために、耐熱層に割れなどが発生する虞がある。しかし、前記の平均孔径を有する場合（特にシャットダウン層の平均孔径が前記の平均孔径を有する場合）には、喩え耐熱層に割れなどが生じていても、かかる部分でのリチウムデンドライトによる貫通を防止することができる。なお、巻回体電極群を使用せず、正極、負極およびセパレータを積層することにより構成される所謂積層タイプの電極群を用いて電池を構成する場合には、セパレータ、シャットダウン層および耐熱層の平均孔径は前記好適値を満足していなくてもよいが、満足していることがより好ましい。

【００５２】

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

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

Ｐ ＝ １００－（Σａ$_i$／ρ$_i$）×（ｍ／ｔ） （３）

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

【００５３】

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

【００５４】

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

【００５５】

また、本発明に係るセパレータは、ＪＩＳ Ｐ ８１１７に準拠した方法で行われ、０．８７９ｇ／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、３０～３００ｓｅｃであることが望ましい。透気度が大きすぎると、イオン透過性が小さくなり、他方、小さすぎると、セパレータの強度が小さくなることがある。さらに、セパレータの強度としては、直径１ｍｍのニードルを用いた突き刺し強度で５０ｇ以上であることが望ましい。かかる突き刺し強度が小さすぎると、リチウムのデンドライト結晶が発生した場合に、セパレータの突き破れによる短絡が発生する場合がある。前記の多層構造のセパレータとすることにより、前記の透気度や突き刺し強度を確保することができる。

【００５６】

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

【００５７】

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

【００５８】

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

【００５９】

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

【００６０】

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

【００６１】

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

【００６２】

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

【００６３】

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

【００６４】

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

【００６５】

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

【００６６】

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

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

【００６７】

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

【００６８】

本発明に係る非水電解液としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸メチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ガンマーブチロラクトン、エチレングリコールサルファイト、１，２－ジメトキシエタン、１，３－ジオキソラン、テトラヒドロフラン、２－メチルー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、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li_2C_2F_4(SO_3)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC_nF_{2n+1}SO_3$（ｎ≧２）、$LiN(RfOSO_2)_2$〔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を溶解させることによって調製した非水電解液（非水電解質溶液）などが使用される。このイオン塩の電解液中の濃度としては、０．５～１．５ｍｏｌ／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。

【００６９】

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

【００７０】

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

【００７１】

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

【００７２】

なお、正極の活物質として$LiCoPO_4$、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、$LiCo_{0.33}Ni_{0.33}Mn_{0.33}O_2$などの、対リチウム電位で４．５Ｖ以上まで充電可能な活物質を用いて、最高充電電位が４．５Ｖ以上になるような電池構成とした場合、シャットダウン層と耐熱層により構成されたセパレータを使用する当たり、特にシャットダウン層がポリオレフィンなどの耐酸化性にやや劣る材料で構成されているときには、シャットダウン層を負極側に配置する構成とすることが好ましい。このような構成にすることにより、セパレータの酸化劣化を防止することができ、電池の充放電サイクル寿命や高温時の貯蔵特性を向上することができる。

【００７３】

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

【実施例】

【００７４】

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

【００７５】

実施例１

＜正極の作製＞

正極活物質である$LiCo_{0.33}Ni_{0.33}Mn_{0.33}O_2$：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、集電体となる厚さ１５μｍのアルミニウム箔の両面に、塗布長が表面２８０ｍｍ、裏面２１０ｍｍになるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、全厚が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正極を作製した。更に、この正極におけるアルミニウム箔の露出部にタブ付けを行った。

【００７６】

＜負極の作製＞

負極活物質である黒鉛：９５質量部とＰＶＤＦ：５質量部とを、ＮＭＰを溶剤として均一になるように混合して負極合剤含有ペーストを調製し、これを銅箔からなる厚さ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、幅４５ｍｍになるように切断して負極を作製した。更に、この負極における銅箔の露出部にタブ付けを行った。

【００７７】

＜セパレータの作製＞

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

【００７８】

＜電池の作製＞

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

【００７９】

実施例２

正極活物質を$LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$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。

【００８０】

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

温にて撹拌した。ここに、耐熱性微粒子であるベーマイト粉末（平均粒径１μｍ、アスペクト比１０、板状）：４０００ｇを４回に分けて加え、ディスパー（２８００ｒｐｍ）で５時間分散させて均一なスラリーを調製した。このスラリーを、ＰＥＴ製不織布（厚み１５μｍ、目付け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。

【００８１】

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

【００８２】

実施例３

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

【００８３】

次に、バインダであるＰＶＤＦのＮＭＰ溶液（固形分比率１５質量％）：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（平均粒径０．４μｍ）：３０００ｇを４回に分けて加え、ディスパー（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、前記の正極の表面にダイコーターを用いて塗布し、乾燥することにより厚みが４μｍの耐熱層を形成した。

【００８４】

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

【００８５】

比較例１

セパレータを厚みが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。

【００８６】

比較例２

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

【００８７】

比較例３

セパレータをＰＥＴ不織布（厚み１５μｍ、目付け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。

【００８８】

[加熱特性の測定]

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

【００８９】

また、実施例１～３および比較例１～２の非水電解液電池に用いたセパレータについて、１００℃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１

０倍以上となる温度をシャットダウン温度とした。ガーレー値については、ＪＩＳ　Ｐ８１１７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。

【００９０】

なお、実施例３に係るセパレータについては、耐熱層形成用のスラリーを、剥離処理を行った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、それぞれセパレータの熱収縮率、シャットダウン温度として採用した。

【００９１】

更に、実施例１～３および比較例１～３の非水電解液電池について、正極の発熱開始温度も測定した。測定は、ＤＳＣ（パーキンエルマー社製「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３．５ｍｍφの形状に打ち抜いて秤量した後、表面を金メッキした１５０気圧耐圧のサンプルパンに入れて密封し、これらについて、３０～４００℃まで１０℃／ｍｉｎの昇温速度で行った。

【００９２】

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

【００９３】

【表１】

	正極の発熱開始温度（℃）	シャットダウン温度（℃）	T℃における熱収縮率（%）	T℃における熱収縮後のセパレータまたは耐熱層の幅（mm）	負極の幅（mm）
実施例1	229	135	2	46.1	45
実施例2	200	135	0	47	45
実施例3	229	135	0	47	45
比較例1	229	140	35	30.6	45
比較例2	161	135	1	46.5	45
比較例3	229	—	0	47	45

【００９４】

［充放電特性］

実施例１～３および比較例１～３の非水電解液電池について、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。なお、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。

【００９５】

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

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

【００９６】

［オーブンテスト］

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

【００９７】

【表２】

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

【００９８】

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

【書類名】要約書
【要約】
【課題】　高温環境下での安全性に優れた非水電解液電池を提供する。
【解決手段】　正極が、充電状態での非水電解液共存下における発熱開始温度が１８０℃以上であり、かつセパレータが下記関係式を満たすことを特徴とする非水電解液電池により、前記課題を解決する。
$W_s \times (100 - A_T) / 100 > W_a$
前記式中、W_s：セパレータの幅、A_T：Ｔ（℃）におけるセパレータの幅方向の熱収縮率であり、Ｔ（℃）は、正極の前記発熱開始温度が２００℃以下の場合には、前記発熱開始温度－１０℃、正極の前記発熱開始温度が２００℃を超える場合には、２００℃、W_a：負極の幅、である。
【選択図】　なし

出願人履歴

０００００５８１０

20020610

住所変更

大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号

日立マクセル株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2008/067757

International filing date: 30 September 2008 (30.09.2008)

Document type: Certified copy of priority document

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

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

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

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

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

U.S. APPLICATION NUMBER NO.	FIRST NAMED APPLICANT	ATTY. DOCKET NO.
12/673,961	Hideaki Katayama	5271-0195PUS1

2292
BIRCH STEWART KOLASCH & BIRCH
PO BOX 747
FALLS CHURCH, VA 22040-0747

INTERNATIONAL APPLICATION NO.	
PCT/JP2008/067757	
I.A. FILING DATE	PRIORITY DATE
09/30/2008	10/03/2007

CONFIRMATION NO. 2754
371 ACCEPTANCE LETTER

OC000000044599533

Date Mailed: 11/23/2010

NOTICE OF ACCEPTANCE OF APPLICATION UNDER 35 U.S.C 371 AND 37 CFR 1.495

The applicant is hereby advised that the United States Patent and Trademark Office in its capacity as a Designated / Elected Office (37 CFR 1.495), has determined that the above identified international application has met the requirements of 35 U.S.C. 371, and is ACCEPTED for national patentability examination in the United States Patent and Trademark Office.

The United States Application Number assigned to the application is shown above and the relevant dates are:

02/17/2010	02/17/2010
DATE OF RECEIPT OF 35 U.S.C. 371(c)(1), (c)(2) and (c)(4) REQUIREMENTS	DATE OF COMPLETION OF ALL 35 U.S.C. 371 REQUIREMENTS

A Filing Receipt (PTO-103X) will be issued for the present application in due course. **THE DATE APPEARING ON THE FILING RECEIPT AS THE " FILING DATE" IS THE DATE ON WHICH THE LAST OF THE 35 U.S.C. 371 (c)(1), (c)(2) and (c)(4) REQUIREMENTS HAS BEEN RECEIVED IN THE OFFICE. THIS DATE IS SHOWN ABOVE.** *The filing date of the above identified application is the international filing date of the international application (Article 11(3) and 35 U.S.C. 363).* Once the Filing Receipt has been received, send all correspondence to the Group Art Unit designated thereon.

The following items have been received:

- Copy of the International Application filed on 02/17/2010
- English Translation of the IA filed on 02/17/2010
- Copy of the International Search Report filed on 02/17/2010
- Preliminary Amendments filed on 02/17/2010
- Information Disclosure Statements filed on 02/17/2010
- Oath or Declaration filed on 02/17/2010
- Request for Immediate Examination filed on 02/17/2010
- U.S. Basic National Fees filed on 02/17/2010
- Non-English Language Application filed on 02/17/2010

FORM PCT/DO/EO/903 (371 Acceptance Notice)

Applicant is reminded that any communications to the United States Patent and Trademark Office must be mailed to the address given in the heading and include the U.S. application no. shown above (37 CFR 1.5)

RODERICK M JONES

Telephone: (703) 756-1460

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY.DOCKET.NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
12/673,961	02/17/2010		980	5271-0195PUS1	20	2

CONFIRMATION NO. 2754

2292
BIRCH STEWART KOLASCH & BIRCH
PO BOX 747
FALLS CHURCH, VA 22040-0747

FILING RECEIPT



Date Mailed: 11/23/2010

Receipt is acknowledged of this non-provisional patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. **If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections**

Applicant(s)

Hideaki Katayama, Osaka, JAPAN;
Mitsuhiro Kishimi, Osaka, JAPAN;
Yoshinori Sato, Osaka, JAPAN;
Yasutaka Kuroki, Osaka, JAPAN;
Toshiyuki Edamoto, Osaka, JAPAN;

Power of Attorney: The patent practitioners associated with Customer Number 2292

Domestic Priority data as claimed by applicant

This application is a 371 of PCT/JP2008/067757 09/30/2008

Foreign Applications

JAPAN 2007-259575 10/03/2007
JAPAN 2008-039527 02/21/2008

If Required, Foreign Filing License Granted: 11/19/2010

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 12/673,961**

Projected Publication Date: 03/03/2011

Non-Publication Request: No

Early Publication Request: No

Title

BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

Preliminary Class

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, http://www.stopfakes.gov. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4158).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier

license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign AssetsControl, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING OR 371(C) DATE	FIRST NAMED APPLICANT	ATTY. DOCKET NO./TITLE
12/673,961	02/17/2010	Hideaki Katayama	5271-0195PUS1

CONFIRMATION NO. 2754

2292
BIRCH STEWART KOLASCH & BIRCH
PO BOX 747
FALLS CHURCH, VA 22040-0747

PUBLICATION NOTICE

OC000000046315988

Title:BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

Publication No.US-2011-0052987-A1
Publication Date:03/03/2011

NOTICE OF PUBLICATION OF APPLICATION

The above-identified application will be electronically published as a patent application publication pursuant to 37 CFR 1.211, et seq. The patent application publication number and publication date are set forth above.

The publication may be accessed through the USPTO's publically available Searchable Databases via the Internet at www.uspto.gov. The direct link to access the publication is currently http://www.uspto.gov/patft/.

The publication process established by the Office does not provide for mailing a copy of the publication to applicant. A copy of the publication may be obtained from the Office upon payment of the appropriate fee set forth in 37 CFR 1.19(a)(1). Orders for copies of patent application publications are handled by the USPTO's Office of Public Records. The Office of Public Records can be reached by telephone at (703) 308-9726 or (800) 972-6382, by facsimile at (703) 305-8759, by mail addressed to the United States Patent and Trademark Office, Office of Public Records, Alexandria, VA 22313-1450 or via the Internet.

In addition, information on the status of the application, including the mailing date of Office actions and the dates of receipt of correspondence filed in the Office, may also be accessed via the Internet through the Patent Electronic Business Center at www.uspto.gov using the public side of the Patent Application Information and Retrieval (PAIR) system. The direct link to access this status information is currently http://pair.uspto.gov/. Prior to publication, such status information is confidential and may only be obtained by applicant using the private side of PAIR.

Further assistance in electronically accessing the publication, or about PAIR, is available by calling the Patent Electronic Business Center at 1-866-217-9197.

Office of Data Managment, Application Assistance Unit (571) 272-4000, or (571) 272-4200, or 1-888-786-0101

PTO/SB/08a (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 1449A/PTO

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

(Use as many sheets as necessary)

Sheet 1 of 2

Complete if Known	
Application Number	12/673,961
Filing Date	02-17-10
First Named Inventor	Hideaki Katayama
Art Unit	1728
Examiner Name	J. S. Maples
Attorney Docket Number	5271-0195PUS1

U.S. PATENT DOCUMENTS

Examiner initial *	Cite No.	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
	1	US-2007/0264577 - A1	11-15-2007	Katayama et al.	
	2	US-2008/0038631 - A1	02-14-2008	Nakura et al.	

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initial *	Cite No. 1	Foreign Patent Document Country Code[3] Number[4] Kind Code (if known)[5]	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T
	3	EP 1 115 166 - A1	07-11-2001			☐
	4	CN 101019266 - A	08-15-2007			☑
	5	WO 2006/062153 - A1	06-15-2006			☑
						☐
						☐
						☐

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. 1. Applicant's unique citation design 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.

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS.

SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assisstance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 (1-800-786.9199) and select option 2.

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 1449B/PTO

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

(Use as many sheets as necessary)

Sheet	2	of	2

Complete if Known	
Application Number	12/673,961
Filing Date	02-17-10
First Named Inventor	Hideaki Katayama
Art Unit	1728
Examiner Name	J. S. Maples
Attorney Docket Number	5271-0195PUS1

NON PATENT LITERATURE DOCUMENTS

Examiner initial *	Cite No. [1]	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc.), date, page(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T [2]
	6	Chinese Office Action, dated March 1, 2012, for Chinese Application No. 200880105895.8.	☐
			☐
			☐
			☐
			☐
			☐
			☐
			☐
			☐
			☐

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.

1. Applicants unique citation designation number. (optional) 2. Applicant is to place a check mark here if English language Translation is attached.

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Cheif Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS.

SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assisstance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

3

Espacenet
Bibliographic data: CN101019266 (A) — 2007-08-15

Lithium ion secondary battery

Inventor(s):	MIKINARI NAKURA KENSUKE SHIMAD [JP] +	
Applicant(s):	MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP] +	
Classification:	**- international:**	***H01M10/0525; H01M10/36; H01M2/16; H01M10/0587; H01M4/131; H01M4/133; H01M4/52; H01M4/525***
	- European:	H01M10/0525; H01M2/16C3; H01M2/16E; Y02E60/12B
Application number:	CN20058030549 20051212	
Priority number (s):	JP20040359419 20041213	
Also published as:	CN100468857 (C) EP1768209 (A1) EP1768209 (A4) EP1768209 (B1) US2008038631 (A1) more	

Abstract of CN101019266 (A)

Disclosed is a lithium ion secondary battery comprising a positive electrode containing a lithium complex oxide, a chargeable/dischargeable negative electrode, a separator and a nonaqueous electrolyte containing a nonaqueous solvent wherein a solute is dissolved. The separator comprises at least one heat-resistant porous film and at least one shutdown layer. A porous film is bonded to the surface of at least one of the positive and negative electrodes, and the porous film contains an inorganic oxide filler and a binder.

Last updated: 14.03.2012 Worldwide Database 5.7.38; 93p

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 10/40 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580030549.4

[43] 公开日 2007 年 8 月 15 日

[11] 公开号 CN 101019266A

[22] 申请日 2005.12.12
[21] 申请号 200580030549.4
[30] 优先权
[32] 2004.12.13 [33] JP [31] 359419/2004
[86] 国际申请 PCT/JP2005/022808 2005.12.12
[87] 国际公布 WO2006/064775 日 2006.6.22
[85] 进入国家阶段日期 2007.3.12
[71] 申请人 松下电器产业株式会社
地址 日本国大阪府
[72] 发明人 名仓健祐 岛田干也
[74] 专利代理机构 上海市华诚律师事务所
代理人 孙敬国 董红曼

权利要求书 1 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

锂离子二次电池

[57] 摘要

一种锂离子二次电池，它包括：包含复合氧化锂的正极；能充电和放电的负极；隔膜；以及包括非水溶剂和溶于其中的溶质的非水电解液。该隔膜包括至少一层耐热多孔膜和至少一层关闭层。所述正极和所述负极中的至少一个的表面上粘结有一种多孔膜，该多孔膜包含无机氧化物填料和粘合剂。

1. 一种锂离子二次电池，它包括：含有复合氧化锂的正极；能充电和放电的负极；隔膜；以及含有非水溶剂和溶于其中的溶质的非水电解液，

其中，所述隔膜包含至少一层耐热多孔膜和至少一层关闭层，

所述正极和所述负极中至少一个的表面上粘结有一种多孔膜，以及

所述多孔膜含有无机氧化物填料和粘合剂。

2. 如权利要求 1 所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述耐热多孔膜包含热形变温度在 200 ℃以上的耐热树脂。

3. 如权利要求 2 所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述耐热树脂包含选自聚酰亚胺、芳族聚酰胺和聚苯硫中的至少一种。

4. 如权利要求 1 所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述关闭层包含热塑性多孔膜，所述热塑性多孔膜在 80 ℃～180 ℃的关闭温度下变成基本上无孔。

5. 如权利要求 1 所述锂离子二次电池，其特征在于，所述填料占所述填料与所述粘合剂总量的比例为 50 wt%～99wt%，并且所述填料含有氧化铝或氧化镁。

锂离子二次电池

技术领域

[0001]

本发明涉及锂离子二次电池，尤其是一种在内部短路及过度充电状态下仍提供高安全性的可靠度高的锂离子二次电池。

背景技术

[0002]

锂离子二次电池带有隔膜，该隔膜具有使正极与负极间电绝缘同时保持非水电解液的功能。目前，主要用热塑性多孔薄膜作隔膜。热塑性树脂，如聚乙烯，可用作热塑性多孔膜材料。

[0003]

由热塑性多孔膜制成的隔膜在高温下通常易于收缩。因此，当锋利的物体，如钉子，穿刺电池时，由于短路反应而即时生热，从而引起隔膜收缩。结果导致短路扩大并产生更多的反应热，这会进一步使电池异常过热。

[0004]

为确保电池在短路状态下的安全性，人们提议其隔膜由耐热的对位芳族聚酰胺和热塑性聚合物的混合物构成。也有人提议隔膜由热塑性多孔膜及至少部分特性接近热塑性多孔膜的耐热多孔膜构成。耐热多孔膜材料优选使用如聚酰亚胺，聚酰胺，及无机材料（见专利文献 1）。此外还有人提议在电极上形成多孔膜，以阻止物质从电极上分离所引起的内部短路发生，不过这并非旨在提高电池在内部短路状态下的安全性（见专利文献 2）。

[0005]

此外，如果充电器失效，电池过度充电至超过充电截止电压的电压。当电池过度充电至接近于正极和负极活性材料理论容量的容量时，电池电阻将变大，由此产生焦耳热。其产生的焦耳热反过来使因过度充电导致热化学稳定性变差的正极活性材料和负极活性材料发生自分解反应。如果自分解反应进行，非水电解液的氧化会导致放热反应发生，

从而促使电池异常过热。

[0006]

因此，人们提议一种机制是在电池异常过热之前，即刻利用其内部压力的增大用机械方法中断电流。也有人提议一种机制是在电池自身温度变高时，用 PTC 装置中断电流。此外，还有人提议在电池温度变高时，除了通过关闭由低熔点聚烯烃制成的隔膜使电流中断的机制外，还可利用的一种机制是人为制造电池内部短路（见专利文献 3）。作为这样一种内部短路机制，人们提出了一种自动放电卸料机制，即将导体聚合物的初始料加到非水电解液中，以使电池在过度充电时内部发生短路。

[0007]

采用如上所述各种不同的措施均可确保电池在内部短路状态或过度充电状态下的安全性。尤其是近年来，人们不断尝试采用上述安全机制以确保电池在过度充电时的安全性，以及通过优化正极，负极及隔膜原料，以确保电池在内部短路状态下的安全性（上述这样的安全机制不能提供这类安全性）。

[0008]

为确保电池在内部短路状态下的安全性，必须考虑使电池内部发生短路时的所有可能状况并采取预防措施。也就是说，必需采取措施，不仅要防止出现如专利文献 2 中的物质从电极上分离所引起的内部短路，而且要确保电池在钉穿刺试验所引起的内部短路下的安全性。

专利文献 1：日本公开专利公报 No.Hei 10-006453

专利文献 2：日本公开专利公报 No.Hei 07-220759

专利文献 3：日本公开专利公报 No.Hei 10-321258

发明内容

本发明要解决的问题

[0009]

本发明采用专利文献 1 中所公开的耐热多孔膜以确保电池在内部短路状态下的安全性，使用专利文献 3 中所公开的安全机制以确保电池在过度充电下的安全性。然而，根据在过充电下电池高度安全性的评估方法，人们发现该安全机制在电池过度充电下并不能有效作用。例如：在热绝缘条件下，当充足电的蓄电池以 1/4 时速(4 CmA）被过度充电时，该电池的安全性很难得到保证。

[0010]

该安全机制不能有效作用的原因如下所述。

在高速过充电时，电池中有大量电流流过。因此，为防止人为造成的短路受到破坏，必须保持非常低的短路电阻值。过充电期间温度升高会使常用于锂离子二次电池中的聚烯烃隔膜变软并变薄。结果，正极与负极间距离减小，从而该短路具有低电阻。然而，就具有耐热性高的含有耐热多孔膜的隔膜而言，即使电池温度升高，其厚度也不会发生变化。因此正极和负极间距离并未减小，从而该短路具有高电阻。结果是人为造成的短路被大量过充电电流所破坏，从而使该安全机制在过充电下通常不起作用。

[0011]

考虑到上述问题，本发明试图提供一种在过度充电及内部短路状态下均具有出色的安全性的锂离子二次电池。

解决问题的方法

[0012]

本发明涉及一种锂离子二次电池，其包括：含有复合氧化锂的正极；能充电和放电的负极；隔膜；以及含有非水溶剂和溶于其中的溶质的非水电解液。隔膜包含至少一层耐热多孔膜和至少一层关闭层。与正极和负极中至少一个的表面上粘结有一种多孔膜，并且该多孔膜包含无机氧化物填料和粘合剂。

[0013]

耐热多孔膜优选包含热形变温度在200℃或以上的耐热树脂。

耐热树脂优选自聚酰亚胺、芳族聚酰胺以及聚苯硫中的至少一种。

关闭层优选包含关闭温度在80℃～180℃之间的热塑性多孔膜。此处所说的关闭温度是指使热塑性多孔膜基本上变成无孔时的温度。

[0014]

多孔膜中，无机氧化物填料占无机氧化物填料和粘合剂的总量的比例优选为50 wt%～99 wt%。此外，无机氧化物填料优选包含选自氧化铝或氧化镁中的至少一种。

发明效果

[0015]

根据本发明，即使当耐热多孔膜是用于提高电池在内部短路状态下的安全性时，一种内部短路机制对电池在过度充电时的安全性起有效作用。因此，电池在内部短路及过度充电下的安全性变得互不冲突，由此可获得高可靠性的锂离子电池壳。

具体实施方式

[0016]

根据本发明，选自正极和负极中的至少一个的表面上粘结有一种包含无机氧化物填料和粘合剂的多孔膜，从而当具有耐热多孔膜和关闭层的锂离子二次电池被高速过度充电时，发生稳固短路并且内部短路机制有效发挥作用。此处所说的高速过度充电是指电池在约 4 CmA 电流下被过度充电。

[0017]

当锂离子二次电池具有耐热多孔膜、关闭层以及多孔膜的组合时，在高速过充电时，稳固短路发生并且内部短路机制有效发挥作用。其原因可能如下：

[0018]

在选自正极和负极中的至少一个表面上的多孔膜含有无机氧化物，这使其具有高耐热性。由此可预期该多孔膜具有与耐热多孔膜相同的功效。即，电池在内部短路状态下的安全性能成倍确保。

[0019]

众所周知，当锂离子二次电池过度充电时，金属锂沉积在电极表面。当电池的正极面和负极面上均未粘结包含无机氧化物填料及粘合剂的多孔膜时，锂离子均匀地穿过隔膜（过度充电反应）。因此，金属锂沉积在整个电极表面上。另一方面，当使用其表面上粘结了多孔膜的电极时，由于覆盖电极表面的多孔膜局部薄或厚，故过度充电反应只是局部进行。因此，通过本发明人的详细研究清楚地表明，即使当充电深度相对较浅时，金属锂也只在局部沉积。过度充电电流集中于局部沉积的金属锂上。结果使金属锂的沉积速度进一步增大，从而形成金属锂相对宽（低电阻）的导电通路。这些导电通路起到内部短路机制的作用。应该注意到优选在负极表面上形成多孔膜。这是因为当锂离子二次电池被过度充电时，金属锂的沉积易于从负极表面上发生。

[0020]

然而，同时采用表面上有多孔膜的电极和耐热多孔膜，并不足以抑制高速过度充电条件下电池的发热。这是因为，沉积的锂籍过度充电的正极的电势而发生分散和溶解。即使当金属锂为局部沉积时，如果锂发生分散，则结果短路通道变窄。因此，金属锂易于溶解并使导电通路在完全发挥作用之前就被消失掉。

[0021]

另一方面，与使用仅包含耐热多孔膜的隔膜相比，采用包含耐热多孔膜和关闭层的隔膜

时，能更局部化地形成更宽(更低电阻)的金属锂导电通路。具体原因如下：当隔膜包含关闭层时，其厚度因短路发热而减小。因此，正极与负极间距离减小，并且过度充电的电流仅集中在早期沉积的金属锂上。结果，沉积锂的分散受到抑制，并且即使锂发生溶解反应，稳固的短路通道也能形成。也就是说，虽然金属锂的沉积反应与其溶解反应同时发生，但沉积的锂用作稳固的短路通道仍能充分起作用。

[0022]

隔膜中的耐热多孔膜，优选含有热形变温度在200℃或以上的耐热树脂。此处所说的热形变温度是根据ASTM-D648（美国测试和材料协会测试标准）在1.82 MPa负载下测得的挠曲温度。而且为了可靠地确保电池在内部短路状态下的安全性，耐热树脂的热形变温度更优选在250℃或以上。

[0023]

对热形变温度在200℃以上的耐热树脂并无特别限定，可例举包括聚酰亚胺、芳族聚酰胺、聚苯硫、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚腈类、聚醚醚酮以及聚苯并咪唑。它们可以单独地或两个或更多个组合使用。其中，特别优选聚酰亚胺、芳族聚酰胺以及聚苯硫，这是由于它们的耐热性非常高。

[0024]

耐热多孔膜的厚度并无特别限定，但考虑到电池在过度充电状态下的安全性及内部短路状态下的安全性之间的平衡，其厚度的优选1～16 μm，更优选1～10 μm。如果耐热多孔膜太厚，在关闭层起作用时，正极和负极间的距离没有充分减小。因此，内部短路机制不能起作用。

[0025]

除耐热树脂外，耐热多孔膜优选还包含无机氧化物填料。然而，无机氧化物填料含量占耐热树脂和无机氧化物填料总量的比例优选33 wt%～98 wt%。如果无机氧化物填料的含量太高，隔膜的硬度高，于是难以获得挠性好的隔膜。

[0026]

耐热多孔膜中所含的无机氧化物填料可以是，例如，与下述多孔膜所含的无机氧化物填料相同的材料，但并无特别限定。

[0027]

隔膜中的关闭层可以是具有关闭功能的任意层，但其优选由热塑性多孔膜制成。优选那些在80℃～180℃下，更优选在100℃～140℃下基本上变成无孔的，即孔闭合的热塑性多

孔膜。

[0028]

热塑性多孔膜优选包含耐热性低的热塑性树脂。具体地说，优选聚烯烃如聚丙烯和聚乙烯，这是由于它们对非水溶剂具有高阻抗并具有高疏水性。它们可以单独地或两个或更多个组合使用。例如，由聚乙烯构成的单层膜或由聚乙烯层和聚丙烯层构成的多层膜均可用作热塑性多孔膜。

[0029]

在不损害关闭层功效的前提下，关闭层中也可包含填料。填料可以选用在电池中不发生化学变化的任何材料。例如，玻璃纤维，云母，须晶，以及陶瓷细粉等。

[0030]

耐热多孔膜和关闭层的总厚度并无特别限定，但考虑到电池在过度充电状态下的安全性和内部短路状态下的安全性，以及电池容量之间的平衡，其厚度优选 5～35 μm，更优选 10～25 μm。隔膜的孔径可在其常用范围内，例如，0.01～10 μm。

[0031]

接下来，具体说明至少与正极和负极的一个表面粘结的多孔膜。该多孔膜包含无机氧化物填料和粘合剂。由于多孔膜粘结在电极表面上，因此即使在隔膜因热收缩时，多孔膜也几乎不变形。于是，在发生内部短路时，多孔膜具有防止短路扩大的功能。

[0032]

多孔膜中所含的粘合剂可以是聚乙烯（PE），聚丙烯（PP），聚四氟乙烯（PTFE），聚偏二氟乙烯（PVDF），丁苯橡胶（SBR）等。它们可以单独地或两个或更多个组合使用。然而，当多孔膜与负极表面粘结时，粘合剂应优选那些可溶解或分散于非水溶剂中的，这是因为大多数性能好的负极均含有用作增稠剂的纤维素型水溶性树脂。如果将溶解或分散于水中的粘合剂与无机氧化物填料混合并将由此所得的浆料涂于负极表面上时，未干燥多孔膜中的水将使负极中的增稠剂发生溶胀。结果使负极变形，从而导致合格品产量显著下降。

[0033]

多孔膜优选含有开始分解温度在 200 ℃或以上的粘合剂。由于过度充电或内部短路发热会使电池温度升高，内部短路发热处的局部温度可接近 200 ℃。因此，如果粘合剂的开始分解温度低，它就会分解消失并且多孔膜会变形。此外，如果用具有高分解温度但在高温下易软化的树脂做粘合剂，多孔膜也会变形。在多孔膜发生变形时，沉积锂难以在垂直于电极表面方向上积累，结果使沉积锂不能有效透过耐热多孔膜。也就是说，沉积锂不太可能被用作

内部短路机制，这将导致电池在过度充电条件下的安全性降低。

[0034]

作为多孔膜的粘合剂，尤其优选采用含聚丙烯腈链的橡胶状聚合物作其粘合剂。这是因为含聚丙烯腈链的橡胶状聚合物具有高开始分解温度，并且其本身是非晶态的，故没有晶体熔点。此外，为使制造的电极板具有挠性，粘合剂应优选那些具有橡胶弹性的。当多孔膜中含有具有橡胶弹性的粘合剂时，它在与正极和负极缠绕在一起时能够抗裂及抗损坏，这与硬性多孔膜是不同的。因此，产品合格率高（生产率高）。

[0035]

电池内侧的无机氧化物具有高耐热性及电化学稳定性。因此，无机氧化物填料可用作多孔膜中的填料。此外，无机氧化物填料易分散在液体组分中，因而适于制备涂料。

[0036]

优选使用氧化铝或氧化镁作无机氧化物填料，这是因为它们具有高的电化学稳定性。它们可以单独地或两个或更多个组合使用。为制得高致密性多孔膜，可以采用平均粒度不同的同种无机氧化物填料的混合物。在此情况下，无机氧化物填料的混合物的粒度分布可显示两个或多个峰值。

[0037]

无机氧化物填料的平均粒径（体积基中值粒径）优选 5 μm 或以下，更优选 3 μm 或以下。如果其平均粒径过大，则很难形成薄的多孔膜。

[0038]

在多孔膜中，无机氧化物填料的含量占无机氧化物填料和含在多孔膜中粘合剂的总量的比例优选 50 wt%～99 wt%，更优选 95 wt%～98 wt%。如果无机氧化物填料所占比例低于 50 wt%，则粘合剂量将过高，结果难以控制多孔膜的多孔结构。如果无机氧化物填料所占比例高于 99 wt%，则粘合剂量将过少，结果使多孔膜与电极表面的粘附力降低。于是使多孔膜与电极表面分离。

[0039]

多孔膜的厚度并无特别限定，但考虑到电池在过度充电状态下的安全性和内部短路状态下的安全性，以及电池容量之间的平衡，多孔膜厚度优选 1～10 μm，更优选 2～6 μm。

[0040]

正极包含用作活性材料的复合氧化锂。复合氧化锂并无特别限定，但优选例子包括钴酸锂（$LiCoO_2$）、改性钴酸锂（其中部分钴被其他元素，如铝或镁替换）、镍酸锂（$LiNiO_2$）、

改性镍酸锂（其中部分镍被其他元素，如钴、锰、或铝替换）、锰酸锂（$LiMn_2O_4$）、以及改性锰酸锂（其中部分锰被其他元素替换）。它们可以单独地或两个或更多个组合使用。

[0041]

负极中的活性材料可用金属锂、锂合金、能吸附并脱附锂的碳素材料、仅由硅组成的物质，仅由锡组成的物质、硅化合物、锡化合物、硅合金、锡合金等。它们可以单独地或两个或更多个组合使用。锂合金优选至少含有选自锡、铝、锌和镁中的一种。由于碳素材料能够吸附并脱附锂，因此优选采用各种天然石墨及人造石墨作负极活性材料。硅化合物则优选硅的氧化物（SiOx：O<x<2）。

[0042]

正极和负极中除含有作为基本组分的活性材料外，还可视需要包含其他任选组分，如粘合剂和导电剂。

例举的可采用的粘合剂包括聚四氟乙烯（PTFE）、改性丁腈橡胶粒子（例如 Zeon 公司的 BM-500B）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、丁苯橡胶（SBR）、改性 SBR、羧甲基纤维素（CMC）、聚环氧乙烷（PEO）、以及可溶解的改性丁腈橡胶（例如 Zeon 公司的 BM-720h）。它们可以单独地或两个或更多个组合使用。为有效提高电池在过充电状态下的安全性，负极粘合剂优选使用 SBR 或改性 SBR 和水溶性树脂（纤维素型树脂如 CMC）的组合。

[0043]

例举可采用的导电剂包括炭黑如乙炔黑及 Ketjen 黑、各种天然石墨以及人造石墨。它们可以单独地或两个或更多个组合使用。

[0044]

非水电解液包含非水溶剂和溶质，其中溶质被溶于非水溶剂中。溶质优选锂盐如 $LiPF_6$ 和 $LiBF_4$，但并无特别限定。可单独使用锂盐，也可组合使用两种或多种锂盐。例举可采用的非水溶剂包括碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（MEC）、γ-丁内酯、以及γ-戊内酯，但并无特别限定。非水溶剂中可单独使用它们，但组合使用两种或多种则效果更佳。

[0045]

非水电解液中可包含添加剂，这些添加剂将在正极或负极上形成良好薄膜。例举的可采用的添加剂包括碳酸亚乙烯酯（VC）、乙烯基碳酸亚乙酯（VEC）以及环己基苯（CHB）。可单独使用这些添加剂，也可组合使用两种或多种添加剂。

[0046]

<<对照例 1>>

（i）正极的制备

用一台双臂捏合机，将 3 kg 的钴酸锂、1.5 kg Kureha 公司的"PVDF #1320"（含 12 wt%聚偏二氟乙烯的 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液）、120 g 的乙炔黑、以及适量的 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）进行搅拌，制备出正极混合物浆料。将该浆料涂在 20 μm 厚铝箔的两个面上，并经干燥及辊压，以使其总厚度为 160 μm。之后将电极板切割至一定宽度，使其能够插入圆柱形电池 18650 的电池壳体中，最终制得正极。

[0047]

（ii）负极的制造

使用一台双臂捏合机，将 3 kg 的人造石墨、200 g Zeon 公司的"BM-400B（含 40wt%改性丁苯橡胶粒子的分散体）"、50 g 的 CMC、以及适量的水进行搅拌，制备出负极混合物浆料。将该浆料涂在 12 μm 厚铜箔的两个面上，并经干燥及轧辊压，以使其总厚度为 160 μm。之后将电极板切割至一定宽度，使其能够插入圆柱形电池 18650 的电池壳体中，最终制得负极。

[0048]

（iii）耐热多孔膜的制备

在 210～220 ℃下，将 200 g 用作耐热树脂的聚苯硫拉伸短纤维溶解在 1-氯萘中。将所得的溶液与 10 g 用作填料的氧化铝（中值粒径为 0.3 μm）混合。充分搅拌所得的混合物，并用一台间隙为 200 μm 的刮棒涂布机将其涂在 210℃的玻璃板上，并将该涂膜置于干燥炉中在 250℃下干燥 3 小时。结果获得暗褐色薄膜。用 N,N–二甲基甲酰胺和甲醇依次清洗该暗褐色膜，最后用纯水清洗，以制得耐热多孔膜。该耐热多孔膜的厚度为 30 μm。

[0049]

此处所用的聚苯硫短纤维是 Toray 工业公司的"Torcon"（单股丝细度为 0.9 旦，纤维长度为 6 mm）。根据 ASTM-D648 测试标准可知，聚苯硫在 1.82 MPa 负载下的挠曲温度在 260℃或以上。

[0050]

（iv）电池的制造

正极和负极及插入其间的耐热多孔膜被缠绕在一起，并且被插入电池壳中。接着将 5 g 的非水电解液加入电池壳中。其后，将电池壳的开口密封以获得圆柱形型号 18650 的锂离子二次电池。将 LiPF6 以 1.5 mol/L 的浓度溶入体积比为 3:7 的碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯

(MEC)的混合溶剂中制得非水电解液。

[0051]

<<对照例 2>>

使用一台双臂捏合机，将970 g氧化铝(中值粒径为0.3 μm)、375 g Zeon公司的"BM-720H"（含 8 wt%的改性丁腈橡胶溶液（开始分解温度为 320℃））和适量的 NMP 进行搅拌，制备出用于形成多孔膜的原材料浆料。用与对照例 1 相同的制造方法制得电池，所不同的只是浆料被涂在正极的两个面上，并干燥，从而在正极的每个面上均形成 5 μm 厚的多孔膜。

[0052]

<<对照例 3>>

用与对照例 1 相同的制造方法制得该电池，所不同的只是将对照例 2 中多孔膜所用原材料浆料涂在负极的两个面上，并干燥，从而在负极的每个面上均形成 5 μm 厚的多孔膜。

[0053]

<<对照例 4>>

用与对照例 1 相同的方法制备含聚苯硫的耐热多孔膜，所不同的只是其厚度变为 5 μm。耐热多孔膜和 25 μm 厚的关闭层在通过加热至 90 ℃的热辊式压制机时得以层叠并粘结在一起，以获得包含耐热多孔膜和关闭层的隔膜。该隔膜的厚度为 30 μm。用与对照例 1 相同的制造方法制得该电池，所不同的只是所用的隔膜包含耐热多孔膜和关闭层。该关闭层是聚乙烯和聚丙烯(型号 2300 来自 Celgard K. K.)组成的复合薄膜。该复合薄膜的关闭温度是 120 ℃。

[0054]

<<实施例 1 和 2>>

用与对照例 2 和 3 相同的制造方法分别制得实施例 1 和 2 的电池，所不同的只是使用的是对照例 4 的包含耐热多孔膜和关闭层的隔膜。

[0055]

<<对照例 5 到 7>>

在 80 ℃下，将 200 g 的芳族聚酰胺树脂均匀地溶于 800 g 的 NMP 中。将所得的溶液与 10 g 的氯化锂粉末（Kanto Chemical Co., Inc.的)混合，经充分搅拌后使氯化锂粉末溶解。用一台间隙为 200 μm 的刮棒涂布机将所得的混合物涂在 60 ℃的玻璃板上，并将该涂膜置于干燥炉中于 110 ℃下干燥 3 小时。结果获得白色薄膜。接着将该白色薄膜浸入温度为 60 ℃的蒸馏水热浴中 2.5 小时，以使氯化锂溶解并从薄膜中除去。之后用纯水清洗该薄膜以获得耐热多孔膜。该耐热多孔膜的厚度为 30 μm。用与对照例 1～3 相同的制造方法分别制得对照例 5～7

的电池，所不同的只是使用了该耐热多孔膜。所用的芳族聚酰胺树脂是 Dupont-Toray Co., Ltd. 的"KEVLAR"（纤维长度为 3 毫米）。根据 ASTM-D648 测试标准可知，芳族聚酰胺树脂在 1.82 MPa 负载下的挠曲温度（热形变温度）在 320 ℃或以上。

[0056]

<<对照例 8>>

使用一台间隙为 100 μm 的刮棒涂布机将对照例 5 中包含芳族聚酰胺树脂、氯化锂粉末以及 NMP 的液体混合物涂在加热至 60 ℃，厚度为 25 μm 的关闭层（Celgard K.K.的型号 2300）的一个面上，并置于干燥炉中在 110 ℃下干燥 3 小时以形成白色薄膜。接着将结合有白色薄膜的关闭层浸入温度为 60 ℃的蒸馏水热浴中 2 小时，以使氯化锂溶解并从薄膜中除去。然后用纯水清洗该薄膜以获得包含耐热多孔膜和关闭层的隔膜。该隔膜的厚度为 30 μm。用与对照例 1 相同的制造方法制得电池，所不同的只是所用的该隔膜包含耐热多孔膜和关闭层。

[0057]

<<实施例 3 和 4>>

用与对照例 2 和 3 相同的制造方法分别制得实施例 3 和 4 的电池，所不同的只是使用的是对照例 8 的包含耐热多孔膜和关闭层的隔膜。

[0058]

<<对照例 9～12 及实施例 5 和 6>>

用与对照例 5～8 及实施例 3 和 4 相同的制造方法分别制得对照例 9～12 及实施例 5 和 6 的电池，所不同的只是采用聚酰亚胺替代芳族聚酰胺作耐热树脂。所用的聚酰亚胺树脂是 Mitsui Chemicals. Inc.的"Aurum PL450C"。根据 ASTM-D648 测试标准可知，聚酰亚胺树脂在 1.82 MPa 负载下的挠曲温度（热形变温度）在 360 ℃或以上。

[0059]

<<实施例 7～13>>

用与实施例 4 相同的制造方法制得实施例 7～13 的电池，所不同的只是多孔膜中无机氧化物填料（氧化铝）的含量分别变为 30 wt%，50 wt%，70 wt%，90 wt%，95 wt%，99 wt% 以及 99.5 wt%。

[0060]

<<实施例 14～16>>

用与实施例 4 相同的制造方法制得实施例 14～16 的电池，所不同的只是多孔膜中所含的粘合剂分别变为三氟氯乙烯和偏二氟乙烯的共聚物（晶体熔点为 190 ℃，开始分解温度为 380

℃），PVDF（晶体熔点为 174 ℃，开始分解温度为 360 ℃）及 CMC（开始分解温度为 245℃）。

[0061]

<<对照例 13 和实施例 17>>

用与实施例 4 相同的制造方法制得对照例 13 和实施例 17 的电池，所不同的只是多孔膜中所含的填料分别变为聚乙烯微珠（中值粒径为 0.3 μm）及二氧化钛（中值粒径为 0.3 μm）。

[0062]

<<实施例 18>>

用与实施例 4 相同的制造方法制得电池，所不同的只是用 3 wt%（相对于 100 重量份的人造石墨）的 PVDF 而不是 BM-400B 和 CMC 作负极粘合剂。

[0063]

<<实施例 19>>

用与实施例 4 相同的制造方法制得该电池，所不同的只是用三氟氯乙烯和热形变温度在 200 ℃或以下的偏二氟乙烯的共聚物（晶体熔点为 190 ℃）替代芳族聚酰胺作为耐热多孔膜的耐热树脂。

表 1 和表 2 对上述电池的技术特征进行了概括。

[0064]

[表 1]

	隔膜		多孔膜						负极粘合剂
	耐热树脂	关闭层	位置	填料		粘合剂			
				种类	量（重量份）	种类	晶体熔点（℃）	开始分解温度（℃）	种类
实施例 1	聚苯硫	聚乙烯+聚丙烯	正极	氧化铝	97	BM-720H	非晶态	320	BM-400B+CMC
实施例 2			负极						
实施例 3	芳族聚酰胺		正极						
实施例 4			负极						
实施例 5	聚酰亚胺		正极						
实施例 6			负极						
实施例 7	芳族聚酰胺		负极		30				
实施例 8					50				
实施例 9					70				
实施例 10					90				
实施例 11					95				
实施例 12					99				
实施例 13					99.5				
实施例 14				氧化铝	97	共聚物	190	380	
实施例 15						PVDF	174	360	
实施例 16						CMC	—	245	
实施例 17				二氧化钛		BM-720H	—	320	PVDF
实施例 18				氧化铝			(非晶态)		BM-400B+CMC
实施例 19	共聚物								

共聚物：三氟氯乙烯和偏二氟乙烯的共聚物

[0065]

[表 2]

	隔膜		多孔膜						负极
	耐热树脂	关闭层	位置	填料		粘合剂			
				种类	量(重量份)	种类	晶体熔点(℃)	开始分解温度(℃)	种类
对照例 1	聚苯硫	无	无	—	-	—	-	-	BM-400B+CMC
对照例 2			正极	氧化铝	97	BM-720H	- (非晶态)	320	
对照例 3			负极						
对照例 4		聚乙烯+聚丙烯	无	—	-	—	-	-	
对照例 5	芳族聚酰胺	无	无	—	-	—	-	-	
对照例 6			正极	氧化铝	97	BM-720H	- (非晶态)	320	
对照例 7			负极						
对照例 8		聚乙烯+聚丙烯	无	—	-	—	-	-	
对照例 9	聚酰亚胺	无	无	—	-	—	-	-	
对照例 10			正极	氧化铝	97	BM-720H	- (非晶态)	320	
对照例 11			负极						
对照例 12		聚乙烯+聚丙烯	无	—	-	—	-	-	
对照例 13	芳族聚酰胺		负极	PE 珠	97	BM-720H	- (非晶态)	320	

[0066]

通过如下方法可对各个电池特性进行评估。表 3 和表 4 概括了这些评估结果。

[0067]

[表 3]

	多孔膜		负极外观	电池					
	粘附力	挠性		设计容量	充电/放电特性			内部短路安全机制	过度充电安全机制
					充电	放电		钉穿刺速度	4C mA
		（次品数/10）		(mAh)	(mAh)	400mA (mAh)	4000mA (mAh)	最高温度 (℃)	最高温度 (℃)
实施例 1	OK	0	不变	2000	1990	1985	1905	70	120
实施例 2	OK	0	不变	2000	1992	1990	1905	71	122
实施例 3	OK	0	不变	2000	1997	1995	1915	70	122
实施例 4	OK	0	不变	2000	1996	1992	1920	72	120
实施例 5	OK	0	不变	2000	1994	1990	1910	72	120
实施例 6	OK	0	不变	2000	1992	1989	1905	71	120
实施例 7	OK	0	不变	2000	1880	1870	1600	71	127
实施例 8	OK	0	不变	2000	1994	1990	1900	65	121
实施例 9	OK	0	不变	2000	1995	1990	1905	68	122
实施例 10	OK	0	不变	2000	1994	1990	1920	70	122
实施例 11	OK	0	不变	2000	1992	1989	1915	71	120
实施例 12	OK	1	不变	2000	1995	1990	1910	69	122
实施例 13	NG	8	不变	2000	1994	1992	1912	70	136
实施例 14	OK	8	不变	2000	1990	1985	1900	71	137
实施例 15	OK	7	不变	2000	1987	1982	1888	78	137
实施例 16	OK	5	改变	2000	1985	1980	1880	80	132
实施例 17	OK	0	不变	2000	1996	1990	1920	72	120
实施例 18	OK	2	不变	2000	1970	1965	1885	70	132
实施例 19	OK	1	不变	2000	1990	1985	1900	73	137

[0068]

[表 4]

	多孔膜		负极外观	电池					
	粘附力	挠性		设计容量	充电/放电特性			内部短路安全机制	过度充电安全机制
					充电	放电		钉穿刺速度	4C mA
						400mA	4000mA	最高温度	最高温度
		（次品数/10）		（mAh）	（mAh）	（mAh）	（mAh）	（℃）	（℃）
对照例 1	—	—	不变	2000	1980	1975	1900	71	180
对照例 2	OK	0	不变	2000	1985	1980	1900	70	150
对照例 3	OK	0	不变	2000	1988	1985	1900	75	149
对照例 4	—	—	不变	2000	1992	1989	1900	70	165
对照例 5	—	—	不变	2000	1988	1980	1900	68	180
对照例 6	OK	0	不变	2000	1998	1990	1910	65	149
对照例 7	OK	0	不变	2000	1995	1990	1910	65	150
对照例 8	—	—	不变	2000	1994	1990	1899	72	164
对照例 9	—	—	不变	2000	1987	1980	1905	70	181
对照例 10	OK	0	不变	2000	1994	1990	1925	71	149
对照例 11	OK	0	不变	2000	1997	1995	1920	65	149
对照例 12	—	—	不变	2000	1992	1987	1890	75	167
对照例 13	OK	0	不变	2000	1990	1985	1890	75	170

[0069]

[评估方法]

（多孔膜对电极的粘附力）

在电极表面形成多孔膜后，立即对多孔膜状况进行目测检查。如果发现多孔膜开裂或分离，在表 3 和 4 中用“NG”表示，如果多孔膜状态良好，则在表中用“OK”表示。

[0070]

（多孔膜的挠性）

在带有多孔膜的各个电极与隔膜被缠绕在一起后，对靠近卷绕芯的多孔膜状况进行目测检查。在上述各实施例及各对照例中均选取十个卷绕组件用以观察。卷绕导致其多孔膜开裂或分离的卷绕组件数（n/10）如表 3 和 4 所示。

[0071]

（负极表面外观）

当负极表面上形成多孔膜时，在多孔膜形成后立即对负极表面状况进行目测检查。如果发现负极尺寸发生变化，在表 3 和 4 中用“改变”表示，如果负极尺寸没有变化，则在表中用“不变”表示。

[0072]

（电池设计容量）

由于电池壳体的内径为 18 mm，故卷绕组件的直径被标准化为 16.5 mm，以使其容易插入电池壳中。电池设计容量是由正极重量确定的（每克正极活性材料为 150 mAh），其结果如表 3 和表 4 所示。

[0073]

（电池充电 / 放电特性）

将组装好的电池按如下初始方式预充电和放电两次，并在 40 ℃环境下将其保藏两天。接着按如下第一及第二方式使电池充电及放电，以确定其放电容量。

[0074]

（初始方式）

充电：在 400 mA 恒定电流下为电池充电，直到电池电压变为 4.0 V，接着在 4.0 V 恒定电压下为该电池充电，直到充电电流变为 50 mA。

放电：在 400 mA 恒定电流下使电池放电，直到电池电压变为 3 V。

[0075]

（第一方式）

充电：在 1400 mA 恒定电流下为电池充电，直到电池电压变为 4.2 V，接着在 4.2 V 恒定电压下为该电池充电，直到充电电流变为 30 mA。

放电：在 400 mA 恒定电流下使电池放电，直到电池电压变为 3 V。

[0076]

（第二方式）

充电：在 1400 mA 恒定电流下为电池充电，直到电池电压变为 4.2 V，接着在 4.2 V 恒定电压下为该电池充电，直到充电电流跌至 30 mA。

放电：在 4000 mA 恒定电流下使电池放电，直到电池电压跌至 3 V。

[0077]

（内部短路安全机制）

在对电池充电/放电特性进行评估后，对电池进行钉穿刺测试以评估电池在内部短路状态下的安全性。首先，在 1400 mA 恒定电流下为电池充电，直到电池电压变为 4.25 V，接着在 4.25 V 恒定电压下为该电池充电，直到充电电流变为 100 mA。充电后，在 20 ℃环境下，用直径为 2.7 mm 的圆形铁钉以 180 mm/sec 的速度从侧面穿刺各个电池。此时，对电池发热状况进行观察，并在 90 秒后对钉刺处的最高温度进行测定。

[0078]

（过度充电的安全性）

在对电池充电/放电特性进行评估后，在 8000 mA 电流下，将电池过度充电至 10 V 最大值电压。此时，对电池发热状况进行观察，并对电池侧面的最高温度进行测定。

[0079]

下面将具体说明评估结果。

与既没有多孔膜也没有关闭层的对照例 1，5 及 9 相比，具有多孔膜和关闭层的实施例 1～13 的电池在过度充电下的发热明显受到抑制。一般来说，当在过度充电下电池温度高于 140 ℃时，过度充电的正极开始发热，但这一现象在上述实施例中均能被避免。

[0080]

与仅有耐热多孔膜的对照例 1，5 及 9 相比，电极表面没有多孔膜但隔膜有关闭层的对照例 4，8 和 12 中的电池发热量也受到抑制。然而，其发热量明显高于实施例 1～13 的。

[0081]

与没有多孔膜但隔膜有关闭层的对照例 4，8 及 12 相比，具有多孔膜但隔膜没有关闭层

的对照例 2，3，6，7，10 以及 11 中的电池发热量受到抑制。然而，其发热量明显高于实施例 1～13 的。

[0082]

比较对照例 1～6 及实施例 1～6 可知，耐热树脂的种类对上述评估结果并无太大影响。

[0083]

在对电池过度充电时的安全性进行评估后，接下来将电池拆开进行测定。结果是，因过度充电或由于锂沉积的内部短路所产生发热并未导致实施例 1～13 中的隔膜发生热收缩。此外还发现了锂局部沉积现象，以及在锂沉积处正极和负极间发生内部短路。上述现象表明锂沉积能有效穿透耐热隔膜，导致电池内部短路。

[0084]

实施例 19 中的隔膜采用的是热形变温度在 200 ℃或以下的耐热树脂，其发热量高于实施例 1～13 中的，但低于对照例 1～12 的。这是因为三氟氯乙烯和偏二氟乙烯的共聚物的热形变温度约为 160 ℃，这比一般隔膜中所用的聚烯烃树脂的热形变温度（约在 60～100 ℃之间）要高。当把实施例 19 中的电池拆开进行测定时，会发现其隔膜存在一定程度的热收缩，而且锂沉积面积相对较大。因此，由沉积锂穿透隔膜所引起的内部短路区域可能相对较小。因此，耐热多孔膜中所用耐热树脂的热形变温度优选 200 ℃或以上。

[0085]

如果多孔膜中氧化铝含量太低，电池在高速放电中其放电容量下降（实施例 7）。这可能是因为粘合剂过量以及多孔膜中没有充足的微孔，结果导致多孔膜的离子导电率下降。然而，如果氧化铝含量过高，多孔膜将明显开裂或从电极表面分离（实施例 13）。虽然即使在多孔膜略微分离或开裂时，电池在过度充电时的安全性仍能得到保证，但为确保生产的稳定性，多孔膜优选不发生分离或开裂的。因此，无机氧化物填料的含量优选 50wt%～99wt%之间。

[0086]

与对照例 1～12 的相比，在多孔膜的粘合剂为三氟氯乙烯和偏二氟乙烯或 PVDF 的共聚物的实施例 14 和实施例 15 中，电池的发热性受到抑制。然而，它们的发热量却明显高于实施例 1～13 的发热量。在对电池过度充电时的安全性进行评估后，接着将电池拆开进行测定，测定中发现多孔膜有一定程度的热收缩，并且发现锂沉积面积相对较大。因此，由沉积锂穿透隔膜所引起的内部短路区域可能相对较小。因此，当多孔膜中的粘合剂具有晶体熔点时，优选那些晶体熔点在 200 ℃或以上的粘合剂。

[0087]

表 2 中表明带有聚丙烯腈链的橡胶状聚合物尤其适合作粘合剂。这是因为含聚丙烯腈链的橡胶状聚合物是非晶态的，具有 320 ℃的高开始分解温度，并且具有橡胶弹性。因此，与实施例 14～16 的相比，实施例 1～13 中的多孔膜具有更高的挠性，并且卷绕组件中的多孔膜具有优良的外观。另一方面，实施例 14 中制造出的电池有 8 个次品，实施例 15 中有 7 个次品，并且实施例 16 中有 5 个次品。

[0088]

实施例 16 中形成多孔膜后，其负极会发生变形。这可能是因为未干燥多孔膜中的水使负极中的增稠剂发生溶胀。为避免合格品产出率（生产率）下降，要求多孔膜中采用不溶于水的粘合剂及多孔膜的原材料浆料中不含水。

[0089]

即使在多孔膜中用二氧化钛替代氧化铝时，其评估结果与采用氧化铝时的基本相同。然而，在用聚乙烯微珠（PE 微珠）替代氧化铝时（对照例 13），电池在过度充电时的安全性难以保证。这是因为 PE 珠的耐热性仅与关闭层的相同。

[0090]

实施例 18 表明，即使选用 PVDF 作负极粘合剂，也可确保电池的安全性。然而，对比实施例 4 和实施例 18 可知，用橡胶粒子如 SBR 和水溶性树脂如 CMC 的组合作负极粘合剂是可取的。

工业实用性

[0091]

总的来说，本发明适用于锂离子二次电池，但尤其适用于包括缠绕电极组件的锂离子二次电池。本发明对锂离子二次电池形状并无特别限定，其可为任意形状如圆柱形或矩形。电池尺寸可小到用于小型便携式装置也可大到用于电动车辆等。本发明可为各种装置，如个人数字助理，便携式电子设备，家庭用的小型蓄电装置，两轮机动车，电动车，以及两用电动车，提供电源。但是，本发明的用途并无特别限定。

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 115 166 A1

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:
11.07.2001 Bulletin 2001/28

(21) Application number: **99973924.6**

(22) Date of filing: **22.06.1999**

(51) Int Cl.[7]: **H01M 2/16**

(86) International application number:
PCT/JP99/03321

(87) International publication number:
WO 00/79618 (28.12.2000 Gazette 2000/52)

(84) Designated Contracting States:
DE FR

(71) Applicant: **MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA**
Tokyo 100-8310 (JP)

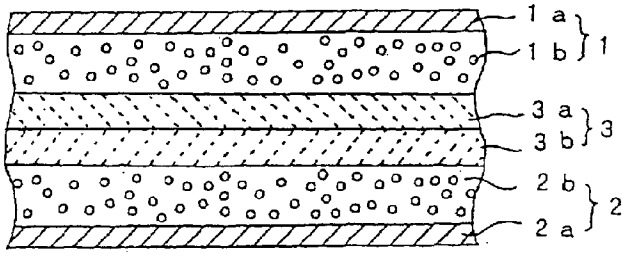
(72) Inventors:
- **YOSHIDA, Yasuhiro Mitsubishi Denki K.K.**
  Chiyoda-ku Tokyo 100-8310 (JP)
- **HIROI, Osamu Mitsubishi Denki K. K.**
  Chiyoda-ku Tokyo 100-8310 (JP)
- **HAMANO, Kouji Mitsubishi Denki K. K.**
  Chiyoda-ku Tokyo 100-8310 (JP)
- **TAKEMURA, Daigo Mitsubishi Denki K.K.**
  Chiyoda-ku Tokyo 100-8310 (JP)
- **AIHARA, Sigeru Mitsubishi Denki K.K.**
  Chiyoda-ku Tokyo 100-8310 (JP)
- **SHIOTA, Hisashi Mitsubishi Denki K. K.**
  Chiyoda-ku Tokyo 100-8310 (JP)
- **ARAGANE, Jun Mitsubishi Denki K. K.**
  Chiyoda-ku Tokyo 100-8310 (JP)
- **URUSHIBATA, Hiroaki Mitsubishi Denki K. K.**
  Chiyoda-ku Tokyo 100-8310 (JP)
- **MURAI, Michio Mitsubishi Denki K. K.**
  Chiyoda-ku Tokyo 100-8310 (JP)
- **INUZUKA, Takayuki Mitsubishi Denki K. K.**
  Chiyoda-ku Tokyo 100-8310 (JP)

(74) Representative: **Popp, Eugen, Dr. et al**
MEISSNER, BOLTE & PARTNER
Postfach 86 06 24
81633 München (DE)

(54) SEPARATOR FOR CELL, CELL, AND METHOD FOR PRODUCING SEPARATOR

(57) Conventionally, a separator has a function of losing its ion conductivity because melt takes place if the temperature rises when a failure such as short-circuit occurs and accordingly the sizes of pores in the separator decreases. However, the pores clog if the temperature rises to an extent and the separator itself melts, resulting in deformation such as shrinkage, making holes because of dissolution, and thereby causing dielectric breakdown. A separator (3) for a cell according to the invention free from the above problem, comprises a first porous layer (3a) mainly containing thermoplastic resin and a second porous layer (3b) formed over the first porous layer (3a) and having a heat resistance higher than that of the first porous layer (3a).

FIG. 1



EP 1 115 166 A1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

TECHMCAL FIELD

[0001] The present invention relates to a separator for a battery. More particularly, the present invention relates to a separator for a battery having high safety, a battery using the same and to a process for preparing the separator.

BACKGROUND ART

[0002] There is a growing demand for downsizing and lightening of portable electric appliances and the achievement greatly depends upon improvement of battery performance. There have been various development and improvement of batteries in order to meet the demand. Performance required to a battery includes high voltage, high energy density, safety, variety of shape and the like. A lithium ion battery is a non-aqueous electrolytic solution battery, which is expected to achieve high voltage and high energy density, and active improvement is going on even at present. Also, there has been carried out research for lithium metal batteries which is expected to have further higher energy density.

[0003] These non-aqueous batteries comprise a positive electrode, a negative electrode and an ion conductive layer sandwiched between the both electrodes as major components. In lithium ion batteries practically used these days, material in a shape of a plate obtained by applying powder such as lithium cobalt oxide to a current collector is used as an active material for the positive electrode. In the same manner, material in a shape of a plate obtained by applying powder such as carbon material to a current collector is used as an active material for the negative electrode. In order for these electrodes to function as a battery, it is necessary to have a layer between the both electrodes through which lithium ions can move and which has no electric conductivity. Generally, a porous film separator such as polyethylene is used as the ion conductive layer. It is interposed between the both electrodes and non-aqueous solution is filled to constitute the ion conductive layer.

[0004] As well as a function to electrically insulate the both electrodes, the separator also has safety improvement ability that it melts and makes minute holes inside the separator smaller, leading to cutting off ion conductivity in temperature increase due to unusual conditions such as short circuit. However, the above separator had a problem that not only the minute holes were closed but also at a temperature higher than a certain degree, the separator itself melted to cause deformation of the separator such as shrink and generation of holes due to melting and insulation was broken. At this time, since large short-circuit current is generated between the positive electrode and the negative electrode, there has been a problem that the temperature of the battery further increases due to exothermic reaction, leading to further increase of short-circuit current.

[0005] In Japanese Unexamined Patent Publication No. 241655/1998, there is disclosed a separator obtained by solidifying insulating inorganic particles with a binder. However, such a separator had problems that it could not control ion conductivity at a high temperature and that preparation of the battery became complicated.

[0006] The present invention has been carried out in order to solve the above problems. The object of the present invention is to provide a highly safe separator capable of efficiently cutting off ion conductivity at a high temperature without the risk that the separator melts to cause break of insulation, a battery using the same and a process for preparing the above separator.

DISCLOSURE OF INVENTION

[0007] The first separator for batteries of the present invention comprises a first porous layer containing a thermoplastic resin as a main component and a second porous layer placed on the first porous layer which has higher heat resistance than that of the first porous layer.

[0008] According to this, there is an effect that highly safe separator capable of efficiently cutting off ion conductivity at a high temperature can be obtained without the risk of its melting which causes break of insulation.

[0009] The second separator for batteries of the present invention has structure that the second porous layer having higher heat resistance than that of the first porous layer is interposed by the first porous layers which contains a thermoplastic resin as a main component.

[0010] According to this, there is an effect that highly safe separator capable of efficiently cutting off ion conductivity at a high temperature can be obtained without the risk of its melting which causes break of insulation. Also, there is an effect that a separator which can easily handle is prepared.

[0011] The third separator for batteries of the present invention is that in the first separator, the second porous layer comprises fine particles having higher heat resistance than that of the first porous layer.

[0012] According to this, there is an effect that thin and fine porous layer can be easily formed and that it gives flexibility to the second porous layer.

[0013] The first battery of the present invention comprises a separator interposed between a positive electrode and a negative electrode, wherein the separator comprises a first porous layer containing a thermoplastic resin as a main component and a second porous layer having higher heat resistance than that of the first porous layer laminated on the first porous layer.

[0014] According to this, there is an effect that a highly safe battery can be obtained since current increase between the electrodes can be controlled when a temperature is increased by exothermic reaction due to short-circuit.

[0015] The second battery of the present invention comprises a separator interposed between a positive electrode and a negative electrode, wherein the separator has structure that the second porous layer having higher heat resistance than that of the first porous layer is interposed by the first porous layers which have a thermoplastic resin as a major component.

[0016] According to this, there is an effect that a highly safe battery can be easily obtained even when a temperature is increased.

[0017] The first process for preparing the separator of the present invention comprises forming a second porous layer by applying fine particles whose heat resistance is higher than that of the first porous layer onto the first porous layer containing a thermoplastic resin as a main component.

[0018] According to this, there is an effect that highly safe separator capable of efficiently cutting off ion conductivity at a high temperature can be easily prepared without the risk that the separator melts to break insulation.

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

[0019] Fig. 1 is a cross sectional view illustrating the construction of a battery of an embodiment of the present invention, and Fig. 2 is a cross sectional view illustrating the construction of a battery of an another embodiment of the present invention.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

[0020] Generally, a porous film comprising a thermoplastic resin such as polypropylene or polyethylene is used as a separator. This separator has a function that the thermoplastic resin melts and minute holes of the separator become smaller, leading to cut off of ion conductivity, when a temperature increases under unusual conditions such as short circuit. However, at a temperature higher than a certain degree, the separator itself melts to break insulation. The separator of the present invention comprises a porous film containing these thermoplastic resins as a main component (hereinafter referred to as the first porous layer) and a porous layer laminated thereon having higher heat resistance than that of the first layer (hereinafter referred to as the second porous film). This construction controls deformation of the separator such as shrink and generation of holes due to melting even when a temperature becomes higher than the melting point of the thermoplastic resin, because there is no melting of the second porous layer having heat resistance at a higher temperature than the melting point.

[0021] Fig. 1 is a cross sectional view illustrating one embodiment of the present invention. In the figure, numeral 1 indicates a positive electrode in which a positive electrode active material layer 1b is formed on the surface of a positive electrode current collector 1a. Numeral 2 indicates a negative electrode in which a negative electrode active material layer 2b is formed on the surface of a negative electrode current collector 2a. Numeral 3 indicates a separator interposed between the positive electrode 1 and the negative electrode 2, and it is obtained by laminating a first porous layer 3a containing a thermoplastic resin as a main component onto a second porous layer 3b whose heat resistance is higher than that of the first porous layer 3a. And it retains an electrolyte containing, for example, lithium ions.

[0022] Referring to the thermoplastic resin which is the main component of the first porous layer 3a, its temperature of softening and shrink of the minute holes may be 60°C to 150°C. Examples thereof are a polyolefin such as polypropylene or polyethylene, and a copolymer or a homopolymer of monomers having a substitional group such as a carboxyl group, an ester group, an aliphatic group or an aromatic group.

[0023] The second porous layer 3b may be a layer which does not melt even at the temperature where the thermoplastic resin softens and the minute holes shrink. Preferably, the layer may have less chance of shrink compared to the separator prepared only from the thermoplastic resin. Without melting of the second porous layer 3b, it is possible to control deformation and hole generation of the separator comprising the thermoplastic resin even if the first porous layer does not maintain its shape. The effect is larger if there is no shrink in the second porous layer 3b.

[0024] As the component forming the second porous layer 3b, it may be an organic or inorganic powder (fine particles), an organic or inorganic fiber, or an organic or inorganic plate whose softening temperature is at least 120°C. Also, it may be an inorganic salt or an organic polymer, whose thermal deforming temperature of the porous layer becomes higher than that of the first porous layer 3a by mixing with the other components forming the second porous layer 3b. The component may preferably be less soluble to the electrolytic solution of a battery, but there is no problem if the other mixed component controls melting at a high temperature.

[0025] There is an advantage that a thin and fine porous layer is easily formed, when fine particles having high heat resistance is used as the second porous layer 3b component. The particles may be the one which is non-conductive and insoluble to the electrolyte. Organic or inorganic material such as silica, alumina, titanium oxide or clay may be used without any particular limitation.

[0026] The average particle size of the above particles is preferably at most 0.5 μm. The particles having larger size than that do not efficiently aggregate and sufficient ion conductivity improvement of the electrolytic gel can not be expected when the aggregated particles are mixed. The average particle size of the aggregate is preferably at least 0.2 μm to at most 2.0 μm. When it is smaller than 0.2 μm, sufficient ion conductivity improvement of the electrolytic gel can not be expected

when it is mixed. When it is larger than 2.0 μm, it is not preferable since film thickness becomes too large.

[0027] If the second porous layer 3b is formed by applying the above particles on the first porous layer 3a for preparing the separator 3 of the present invention, the process involves excellent mass-productivity at a low cost. The particles can be mixed with various solvent and binder to apply as slurry. As the solvent, any solvent can be used if the particles do not dissolve in the solvent and drying by evaporation is possible. As the binder, any binder can be used if it dissolves to solvent but does not dissolve in the electrolytic solution of the battery. As the application method, it is possible to employ Doctor Blade method, roller application, screen-printing, spraying and the like.

[0028] Fig. 2 is a cross sectional view illustrating another embodiment of the present invention. In the figure, numeral 3c indicates a third porous layer comprising a thermoplastic resin as a main component which is constructed from the same material as the first porous layer 3a. The separator 3 in Fig. 2 is formed with the first and third porous layers having a thermoplastic resin as a main component on the both surfaces of the second porous layer 3b. The separator 3 has a function that the second separator 3b connects two of the first porous layers 3a. And since the both surfaces are the first porous layers, there is an effect that the separator can be easily handled.

[0029] The battery according to the present invention shown in Figs. 1 and 2 is a battery whose battery body comprises single electrode lamination. The same separator construction as in the embodiments of the present invention may be applied to a battery of laminated type, which comprises a battery body wherein each of positive electrodes and negative electrodes are placed alternatively between a plurality of separators cut into each piece, a battery body wherein each of positive electrodes and negative electrodes are placed alternatively between a band of winding separator, and a battery body wherein each of positive electrodes and negative electrodes are placed alternatively between a band of folded separator.

[0030] Hereinafter, more concrete examples of the present invention are illustrated. However, the present invention is not intended to be limited to these examples.

EXAMPLE 1

(Process for Preparing Separator)

[0031] Alumina staple (staple diameter of 2 to 3 μm, TFA-05 available from NICHIAS CORPORATION) was mixed with 10 % by weight of poly(vinylidene fluoride). To N-methylpyrolidone was added 20 % by weight of the mixture, and it was mixed. It was applied to a porous polypropylene sheet (trade name CELL GUARD #2400 available from Hochst Celanese Co., Ltd.) according to Doctor Blade method and was dried to prepare the separator 3 wherein the second porous film 3b comprising the alumina staple was laminated on the first porous layer 3a.

(Process for Preparing Positive Electrode)

[0032] A paste for the positive electrode active material was prepared by mixing 87 % by weight of $LiCoO_2$, 8 % by weight of powder graphite KS-6, and 5 % by weight of poly(vinylidene fluorid)e as a binder resin. It was applied, in a thickness of about 100 μm, to aluminum foil having a thickness of 20 μm which forms the positive electrode current collector Ia according to Doctor Blade method and the positive electrode 1 was formed.

(Process for Preparing Negative Electrode)

[0033] A paste for the negative electrode active material was prepared by mixing 95 % by weight of mesophase microbeads carbon (available from Osaka Gas Co., Ltd.) and 5 % by weight of poly(vinylidene fluoride) as a binder. It was applied, in a thickness of about 100 μm, to copper foil having a thickness of 12 μm which forms the negative electrode current collector 2a according to Doctor Blade method and the negative electrode 2 was formed.

(Process for Preparing Battery)

[0034] Each of the positive and negative electrodes was cut into a size of 50 mm x 200 mm and terminals for current collector were connected thereto. The prepared separator 3 was cut into a size of 52 mm x 210 mm, and it was layered on the both surfaces of the positive electrode 1. The negative electrode 2 was also layered thereon. It was rolled out in width of about 5 cm and fixed by using a strip of Kapton tape. The taken electrode was put into cylindrically processed film of aluminum laminated sheet. After sufficient drying, thereto was injected an electrolytic solution containing lithium hexafluorophosphate as an electrolyte with ethylene carbonate and 1,2-dimethoxyethane as a solvent. And then the aluminum laminated film was sealed to prepare a battery.

(Evaluation of Battery)

[0035] As to the characteristics of the prepared battery, energy density per weight was 70 Wh/kg.

[0036] When the battery was heated to 120°C, impedance value of the battery was increased about three orders of magnitude, though it was widely varied depending on the thickness of the second porous layer 3b. It was found that there was an effect that melting of the polypropylene part of the separator 3 (the first porous layer 3a) shut down ion conductivity. Also, in case of heating a battery in charging condition to 150°C, there

were found no unusual conditions such as short-circuit of the electrodes due to melting of the separator 3.

COMPARATIVE EXAMPLE 1

[0037] A battery was prepared as the battery in Example. 1 in a condition that a separator 3 comprises only porous polypropylene sheet (trade name CELL GUARD #2400 available from Höchst Celanese Co., Ltd.) without forming the second porous layer 3b comprising the alumina staple.

[0038] In case of heating the battery in charging condition to 150°C, the separator melted and short-circuit of the electrodes was observed.

EXAMPLE 2

(Process for Preparing Separator)

[0039] Glass fiber (having a diameter of 5 μm) was measured by using a micrometer to spread it as uniformly as possible to the extent that the thickness becomes at most 20 μm. Thereto was sprayed 10 % poly(vinyl alcohol) aqueous solution to mount a porous polypropylene sheet (trade name CELL GUARD #2400 available from Höchst Celanese Co., Ltd.) thereon. After sufficient drying, there was prepared a separator 3 wherein a second porous film 3b comprising the glass fiber is laminated on a first porous layer 3a.

(Evaluation of Battery)

[0040] By using this separator, a battery was prepared in the same manner as in Example 1. As to the characteristics of the battery, energy density per weight was 60 Wh/kg.

[0041] Also, in case of heating the battery in charging condition to 150°C, there were found no unusual conditions such as short-circuit of the electrodes due to melting of the separator 3.

EXAMPLE 3

(Process for Preparing Separator)

[0042] Alumina ultra-fine particles (available from Degussa Co., Ltd.) and 30 % by weight of poly(vinylidene fluoride) were stirred by using a colloid mill to prepare a mixture containing about 15 % by weight thereof based on N-methylpyrolidone. It was applied to a porous polypropylene sheet (trade name CELL GUARD #2400 available from Höchst Celanese Co., Ltd.) according to screen-printing and was dried to prepare a separator 3 wherein a second porous film 3b comprising the alumina ultra-fine particles was laminated on a first porous layer 3a.

(Evaluation of Battery)

[0043] By using this separator, a battery was prepared in the same manner as in Example 1. As to the characteristics of the battery, energy density per weight was 70 Wh/kg.

[0044] Also, in case of heating the battery in charging condition to 170°C, there were found no unusual conditions such as short-circuit of the electrodes due to fusion of the separator 3.

EXAMPLE 4

(Process for Preparing Separator)

[0045] Cross-linked acrylic ultra-fine particles (MP300F available from Soken Chemicals Co., Ltd.) and 30 % by weight of poly(vinylidene fluoride) were stirred by using a colloid mill to prepare a mixture containing about 10 % by weight thereof based on N-methylpyrolidone. It was applied to a porous polypropylene sheet (trade name CELL GUARD #2400 available from Höchst Celanese Co., Ltd.) according to screen-printing and was dried to prepare a separator 3 wherein a second porous film 3b comprising the cross-linked acrylic ultra-particles was laminated on a first porous layer 3a.

(Evaluation of Battery)

[0046] By using this separator, a battery was prepared in the same manner as in Example 1. As to the characteristics of the battery, energy density per weight was 75 Wh/kg.

[0047] Also, in case of heating the battery in charging condition to 150°C, there were found no unusual conditions such as short-circuit of the electrodes due to fusion of the separator 3.

EXAMPLE 5

(Process for Preparing Separator)

[0048] Cross-linked acrylic ultra-fine particles (MP300F available from Soken Chemicals Co., Ltd.) and 30 % by weight of poly(vinylidene fluoride) were stirred by using a colloid mill to prepare a mixture containing about 10 % by weight thereof based on N-methylpyrolidone. It was applied to a porous polypropylene sheet (trade name CELL GUARD #2400 available from Höchst Seranies Co., Ltd.) according to screen-printing. A porous polypropylene sheet (trade name CELL GUARD #2400 available from Höchst Celanese Co., Ltd.) was laminated to the applied surface. Then it was dried to prepare a separator 3 having the second porous film 3b comprising cross-linked acrylic ultra-fine particles between first porous layers 3a and 3c.

(Evaluation of Battery)

[0049] By using this separator, a battery was prepared in the same manner as in Example 1. As to the characteristics of the battery, energy density per weight was 55 Wh/kg.

[0050] Also, in case of heating the battery in charging condition to 170°C, there were found no unusual conditions such as short-circuit of the electrodes due to fusion of the separator 3.

[0051] Additionally, the separator shown in the above examples can be used not only for a lithium ion secondary battery but also for a primary battery such as a lithium/manganese dioxide battery or for another secondary battery.

[0052] Furthermore, the separator can be further used for a primary and secondary battery whose battery body is a laminated type, a winding type, a folded type, a button type and the like.

INDUSTRIAL APPLICABILITY

[0053] The separator for batteries, the battery and the process for preparing the separator of the present invention are applicable not only to a lithium ion secondary battery but also to a primary battery such as a lithium/manganese dioxide battery or for another secondary battery.

[0054] Furthermore, the separator can be further used for a primary and secondary battery whose battery body is a laminated type, a winding type, a folded type, a button type and the like.

Claims

1. A separator for batteries comprising a first porous layer containing a thermoplastic resin as a main component and a second porous layer laminated on the first porous layer which has higher heat resistance than that of the first porous layer.

2. A separator for batteries, which has structure that a second porous layer having higher heat resistance than that of first porous layers is interposed by the first porous layers which contain a thermoplastic resin as a main component.

3. A separator for batteries according to Claim 1, wherein the second porous layer comprises fine particles having higher heat resistance than that of the first porous layer.

4. A battery comprising a separator which is interposed between a positive electrode and a negative electrode, wherein the separator comprises a first porous layer containing a thermoplastic resin as a main component and a second porous layer having higher heat resistance than that of the first porous layer laminated on the first porous layer.

5. A battery comprising a separator which is placed between a positive electrode and a negative electrode, wherein the separator has structure that the second porous layer having higher heat resistance than that of the first porous layer is interposed by the first porous layers containing a thermoplastic resin as a main component.

6. A process for preparing a separator, which comprises forming a second porous layer by applying fine particles having higher heat resistance than that of the first porous layer onto the first porous layer containing a thermoplastic resin as a main component.

FIG. 1

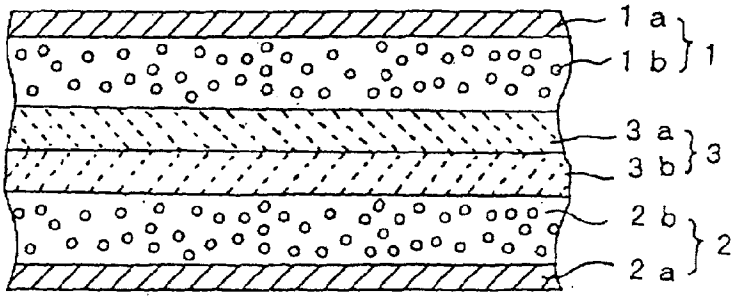
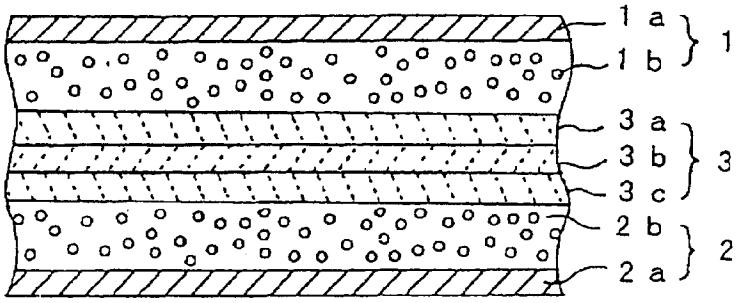


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/03321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] H01M2/16

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)
Int.Cl[6] H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1960-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

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, 09-161757, A (Sony Corp.), 20 June, 1997 (20. 06. 97), Claims & US, 5741608 & KR, 97054759	1-6
X	JP, 08-236093, A (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 September, 1996 (13. 09. 96), Claim 1 (Family: none)	1, 2, 4, 5
X	JP, 08-87995, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 2 April, 1996 (02. 04. 96), Par. Nos. [0007], [0008] (Family: none)	1, 2, 4, 5
X	JP, 60-74341, A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 26 September, 1985 (26. 09. 85), Full text (Family: none)	3, 6

☐ 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 document 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
9 September, 1999 (09. 09. 99)	21 September, 1999 (21. 09. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

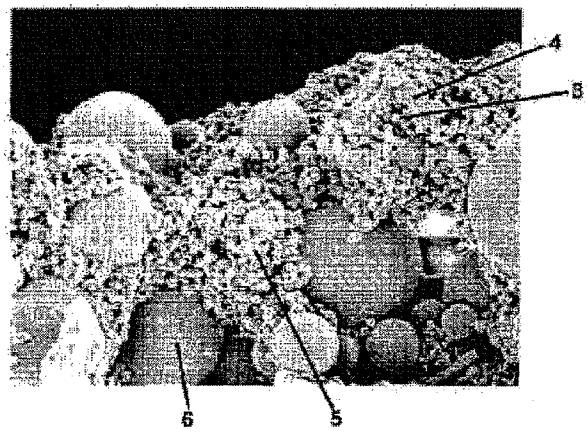
Espacenet
Bibliographic data: WO2006062153 (A1) — 2006-06-15

SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

Inventor(s):	KATAYAMA HIDEAKI; ABE TOSHIHIRO; MATSUMOTO NOBUAKI; KITA FUSAJI; AOYAMA SHIGEO +	
Applicant(s):	HITACHI MAXELL [JP]; KATAYAMA HIDEAKI; ABE TOSHIHIRO; MATSUMOTO NOBUAKI; KITA FUSAJI; AOYAMA SHIGEO +	
Classification:	- international:	***H01M2/16***
	- European:	H01M10/42M; H01M2/16B3; H01M2/16C1; H01M2/16C3; Y02E60/12
Application number:	WO2005JP22540 20051208	
Priority number (s):	JP20040354850 20041208; JP20050232250 20050810; JP20050309465 20051025	
Also published as:	US2007264577 (A1) CA2586062 (A1)	

Abstract of WO2006062153 (A1)

Disclosed is a separator for electrochemical devices which is composed of a porous film containing a porous base (5) having a heat resistance of not less than 150 DEG C and containing filler particles (3), at least one shutdown resin (6) selected from resins A having a melting point of 80-130 DEG C and resins B which absorb the electrolyte solution and swell when heated and the swelling degree of which becomes higher as the temperature is increased, and a binder (4). By using such a separator, there can be obtained an electrochemical device having excellent safety at high temperatures.



Last updated: 14.03.2012 Worldwide Database 5.7.38; 93p

(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
2006 年6 月15 日 (15.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/062153 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01)

(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). 喜多房次 (KITA, Fusaji). 青山茂夫 (AOYAMA, Shigeo).

(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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022540

(22) 国際出願日: 2005 年12 月8 日 (08.12.2005)

(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2004-354850 2004 年12 月8 日 (08.12.2004) JP
特願2005-232250 2005 年8 月10 日 (10.08.2005) JP
特願 2005-309465
2005 年10 月25 日 (25.10.2005) JP

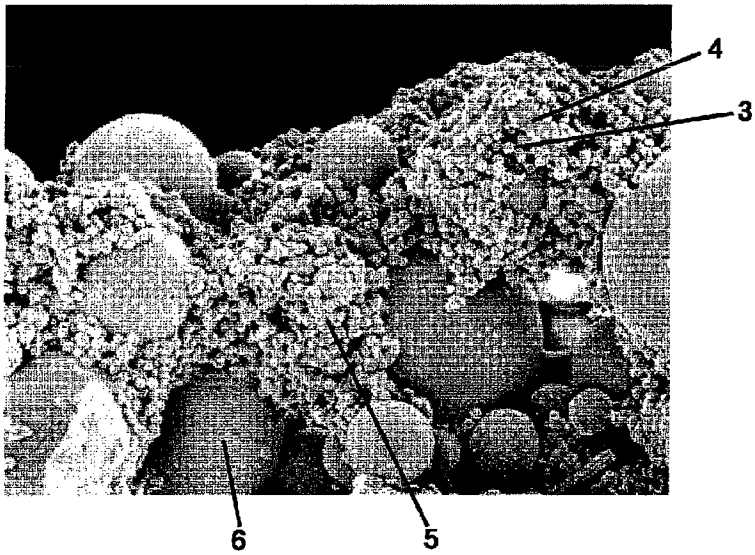
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅１丁目１番８８号 Osaka (JP).

(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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,

[続葉有]

(54) Title: SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 電気化学素子用セパレータおよび電気化学素子



(57) **Abstract:** Disclosed is a separator for electrochemical devices which is composed of a porous film containing a porous base (5) having a heat resistance of not less than 150°C and containing filler particles (3), at least one shutdown resin (6) selected from resins A having a melting point of 80-130°C and resins B which absorb the electrolyte solution and swell when heated and the swelling degree of which becomes higher as the temperature is increased, and a binder (4). By using such a separator, there can be obtained an electrochemical device having excellent safety at high temperatures.

(57) 要約: １５０°C以上の耐熱温度を有しかつフィラー粒子（３）を含む多孔質基体（５）と、融点が８０～１３０°Cの範囲にある樹脂Ａ、および、加熱により電解液を吸収して

[続葉有]

WO 2006/062153 A1

SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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。

膨潤しかつ温度上昇とともに膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも１種のシャットダウン樹脂（６）と、バインダ（４）とを含む多孔質膜からなる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および電気化学素子

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、充電異常時などにより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、内部短絡による熱暴走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にはポロプロピレン(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] しかし、上記耐熱性の樹脂あるいは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、高温時に空孔が閉塞するいわゆる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、例えば、特許文献7には高温時に電解液の含有率が高くなるポリマーからなるセパレータが示されている。また、特許文献8には、マイクロカプセルなどの熱膨張性の粒子を含有するセパレータが提案されている。

[0009] しかしながら、特許文献7に記載の技術では、セパレータの基体として、電解液を含有するポリマーのフィルムを用いているために、強度の低下を招き易く、例えば、セパレータを薄くして電池を高容量化することが困難である。そもそも、特許文献7には、セパレータの材料およびその機能についての記載はあるものの、いかにすれば当該セパレータを作製することができるかについて一切開示がなく、どの様な形態を有するものであるかさえも不明である。また、特許文献8に記載の技術では、セパレータ中の粒子の熱膨張が不可逆に起こるため、セパレータや電池の製造工程において、熱膨張が生じる温度以上での処理ができず、特に十分な乾燥を行う必要のあるリチウム二次電池においては、乾燥工程における温度管理を厳密に行わなければならないと

いった問題がある。

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2000－348704号公報

特許文献8:特開2004－111157号公報

[0010] また、微多孔膜を用いずに、例えば特許文献9に記載されているようなゲル状の電解質を用いる方法も検討されている。しかし、ゲル状電解質は、熱収縮性はないものの機械的強度が弱く、特に高温時の機械的強度低下により短絡などが発生する可能性がある。さらに、シャットダウン機能が付与されていないために、特に円筒形や角形といった缶に封入された形態の電池などにおいては、安全性を十分に確保することができないといった問題がある。また、ゲル状電解質を用いる技術では、たとえ、特許文献10や特許文献11に記載されているように、その機械的強度の確保のために粒子や繊維状物で補強した場合であっても、シャットダウン機能が付与されるわけではないので、やはり安全性に関する問題は生じることになる。

特許文献9:特開平8－287949号公報

特許文献10:特開平11－185773号公報

特許文献11:特開2002－237332号公報

[0011] 一方、特許文献12には、基体となるポリフッ化ビニリデンなどの樹脂を含む溶液に、架橋されたポリメチルメタクリレート(PMMA)などの微粒子を分散させ、これを塗布・乾燥させることにより、多孔質樹脂膜の空隙内に架橋微粒子を保持させた、保液性に優れるセパレータを形成する技術が示されている。

[0012] しかしながら、特許文献12に開示の上記多孔質樹脂膜は、実質的には高分子ゲル電解質膜と同じであり、セパレータ内の電解液は、架橋微粒子および多孔質樹脂膜に吸収されて保持されるため、高温において電池の反応が抑制されるわけではな

く、上記ゲル状電解質と同様に安全性において問題を生じることになる。

特許文献12:特開2004－241135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に優れた電気化学素子を構成し得るセパレータ、およびそのセパレータを備えた電気化学素子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、多孔質基体と、樹脂とを含む多孔質膜からなる電気化学素子用セパレータであって、前記多孔質基体は、150℃以上の耐熱温度を有し、かつフィラー粒子を含み、前記樹脂は、融点が80～130℃の範囲にある樹脂A、および、加熱により電解液を吸収して膨潤しかつ温度上昇とともに膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種のシャットダウン樹脂であることを特徴とする。

[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、上記本発明の電気化学素子用セパレータであることを特徴とする。

[0016] 本発明によれば、短絡や過充電などにより電池の温度が異常に上昇した時の安全性に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

[0017] [図1]図1は、実施例10の負極の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。

[図2]図2は、図1のセパレータ部分を拡大した走査型電子顕微鏡写真を示す。

[図3]図3は、実施例12Aの内部抵抗の温度による変化を示す図である。

[図4]図4は、比較例1Aの内部抵抗の温度による変化を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 本発明のセパレータは、150℃以上の耐熱温度を有しかつフィラー粒子を含む多孔質基体と、融点が80～130℃の範囲にある樹脂A、および、加熱により電解液を吸収して膨潤しかつ温度上昇とともに膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種のシャットダウン樹脂とを備える多孔質膜である。

[0019] 本発明のセパレータが上記樹脂Aを含有している場合は、本発明のセパレータが

組み込まれたリチウム二次電池の温度が、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。また、本発明のセパレータが上記樹脂Bを含有している場合は、電池の温度の上昇により、樹脂Bが電池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ともに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。

[0020] また、本発明のセパレータは、150℃以上の耐熱温度を有する多孔質基体を備えることにより、シャットダウン温度を超える高温状態においても、セパレータの形状を安定に保つことが可能となり、熱収縮に起因する短絡の発生を防止することができる。このため、シャットダウンが生じた後の電池の安全性を向上させることができる。なお、本明細書でいう「耐熱温度」とは、対象物の長さの変化、すなわち、上記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をいう。また、本明細書でいう「耐熱性」とは、軟化などによる実質的な寸法変化が生じないことをいい、耐熱温度がシャットダウン温度よりも十分に高いかどうかで耐熱性を評価する。シャットダウン後の安全性を高めるため、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を150℃以上とすることが望ましく、180℃以上とすることがより望ましい。

[0021] さらに、本発明のセパレータでは、内部短絡の防止やセパレータの形状安定性(特に高温時における形状安定性)の確保などのために、上記多孔質基体はフィラー粒子を含んでいる。即ち、上記多孔質基体の少なくとも一部をフィラー粒子で構成するか、または、多孔質基体の空孔内にフィラー粒子を含有させる。フィラー粒子としては、耐熱性および電気絶縁性を有しており、電解液やセパレータの製造の際に使用する溶媒に対して安定であり、さらに、電池の作動電圧範囲において酸化還元されにくい電気化学的に安定な微粒子が用いられる。

[0022] 本発明のセパレータのより具体的な態様としては、例えば、下記(I)および(II)の態様が挙げられる。

[0023] (I)の態様のセパレータは、フィラー粒子が多数集合して多孔質基体を形成してい

るものであり、多数のフィラー粒子が単独であるいは繊維状物などとともに、耐熱樹脂などにより一体化されて多孔質基体となり、シャットダウン樹脂とともに多孔質膜を形成しているものである。

[0024] また、(II)の態様のセパレータは、繊維状物で多孔質基体、例えば織布、不織布(紙を含む)などを構成し、その空孔内にフィラー粒子を含有させ、シャットダウン樹脂とともに多孔質膜を形成しているものである。

[0025] シャットダウン樹脂の形態は特に限定はされないが、多孔質膜内に均一分散させるために、微粒子の形状のものを用いることが好ましく、その大きさは、乾燥時における粒径がセパレータの厚みより小さければ良く、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く、具体的には、平均粒径が0．1～20μmであることが好ましい。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池特性が低下することがある。また、粒径が大きすぎると、隙間が大きくなってリチウムデンドライトなどに起因する短絡が生じることがある。なお、シャットダウン樹脂の平均粒径は、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、シャットダウン樹脂を膨潤させない媒体、例えば水に当該微粒子を分散させて測定した数平均粒子径として規定することができる。

[0026] また、シャットダウン樹脂は、上記以外の形態で用いてもよく、他の構成要素、例えば、多孔質基体やフィラー粒子の表面に積層され一体化された状態で用いてもよい。多孔質基体が繊維状物で構成されている場合は、芯材の表面にシャットダウン樹脂を有する複層構造の繊維として用いてもよく、また、フィラー粒子をコアとしシャットダウン樹脂をシェルとするコアシェル構造の粒子として用いてもよい。また、樹脂Aと樹脂Bをともに用いる場合は、樹脂Bの表面に樹脂Aを積層させ一体化したものを用いることもできる。さらに、シャットダウン樹脂は、微粒子で構成され、フィラー粒子とともに多孔質基体の空孔内に配置されていてもよい。

[0027] 本発明のシャットダウン樹脂は、融点が80～130℃の範囲にある樹脂A、または、加熱により電解液を吸収して膨潤しかつ温度上昇とともに膨潤度が増大する樹脂Bであり、その両者を共に用いることもできる。なお、上記融点は、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

解温度により規定することができる。

[0028] 上記樹脂Aの構成材料としては、電気絶縁性を有しており、電解液に対して安定であり、さらに、電池の作動電圧範囲において酸化還元されにくい電気化学的に安定な材料が好ましく、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し、上記構成材料の2種以上を有していても構わない。

[0029] 上記材料の中でも、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、構成成分として、上記の構成材料の他に、必要に応じて、樹脂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。

[0030] 一方、上記樹脂Bの構成材料としては、通常、電池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、従って膨潤度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かつ温度上昇ととも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。シャットダウン温度より低温側では、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イオンの伝導性が高くなり、良好な負荷特性を有する電池となる。なお、本明細書でいう「負荷特性」とは、高率放電特性をいう。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は、樹脂Bは電池内の電解液を吸収して大きく膨潤し、膨潤した粒子がセパレータの空孔を塞ぐとともに、上記流動可能な電解液が減少して電池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池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さらに進行し、電池の反応がさら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ができる。

[0031] 樹脂Bが熱膨潤性を示しはじめる温度は、少なくとも75℃以上であることが好ましい。上記温度を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、熱膨潤性を示す温度の下限は、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、電池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、通常の電池の使用温度域(およそ70℃以下)におけるリチウムイオンの伝導性が低くなりすぎることがある。

[0032] 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、膨潤が少ないほうが望ましい。これは、電池の使用温度領域、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、負荷特性などの電池特性が良好になるからである。

[0033] 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により評価することができる。

[0034] $$B_R = (V_0 / V_i) - 1 \qquad (1)$$

但し、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。

[0035] 本発明のセパレータにおいては、常温(25℃)における樹脂の膨潤度B_Rは、2.5以下であることが望ましく、1以下がより望ましい。すなわち、電解液の吸収による膨潤が小さいことが望ましく、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。

[0036] 一方、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、温度ととも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、2以上のものがより好ましい。

[0037] $$B_T=(V_1/V_0)-1 \qquad (2)$$

但し、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時間保持した後における樹脂Bの体積(cm^3)をそれぞれ表す。

[0038] 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く、5以下がより望ましい。

[0039] 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カメラ等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。

[0040] 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時間保持した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(3)～(9)式では、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。

[0041] $$V_i=M_i\times W/P_A \qquad (3)$$

$$V_B=(M_0-M_i)/P_B \qquad (4)$$

$$V_C=M_1/P_C-M_0/P_B \qquad (5)$$

$$V_V=M_i\times(1-W)/P_V \qquad (6)$$

$$V_0=V_i+V_B-V_V\times(B_B+1) \qquad (7)$$

$$V_D=V_V\times(B_B+1) \qquad (8)$$

$$B_T = \{V_0 + V_C - V_D \times (B_C + 1)\} / V_0 - 1 \qquad (9)$$

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_I: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時間保持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樹脂の膨潤度、

B_C:上記(1)式で定義される昇温時のバインダ樹脂の膨潤度

である。

[0042] 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、さらに、電池の作動電圧範囲において酸化還元されにくい電気化学的に安定な材料が好ましく、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共重合体、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、これらを2種以上用いることもできる。また、樹脂Bは、構成成分として、上記のような主要構成材料の他に、必要に応じて、樹脂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。

[0043] 上記の構成材料の中では、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。

[0044] これらの樹脂架橋体が、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はないが、ガラス転移温度との相関が考えられる。すなわち、樹脂は、一般にそのガラス転移温度(Tg)まで加熱されたときに柔軟になるため、上記の様な樹脂は、ガラス転移温度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、およそ75～125℃の範囲にガラス転移温度を有する材料を用いることが望ましいと考えられる。同じ樹脂架橋体であっても、市販品には種々のガラス転移温度のものが存在するが、例えば、材料の架橋度を制御することによりガラス転移温度を変化させることができるので、所望のガラス転移温度となるよう調製された材料を用いればよい。

[0045] 上記樹脂架橋体では、電解液を含む前のいわゆる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℃あるい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。また、本発明のセパレータでは、従来のポリエチレン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または全くなく、多孔質基体には根本的に熱収縮が殆ど生じないため、製造方法の面からも高温での安全性向上を図ることができる。

[0046] 上記樹脂Aおよび樹脂Bは、それぞれ単独で用いることもでき、また、両者を共存させることもできる。これらシャットダウン樹脂の含有量(体積比率)は、シャットダウンの効果をより得やすくするために、セパレータの全構成成分中、10体積%以上とするのが好ましく、20体積%以上とするのがより好ましく、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、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。

[0047] また、本発明で用いられるフィラー粒子は、前記(I)の態様のように、セパレータを構成する多孔質基体の少なくとも一部として存在するか、あるいは、前記(II)の態様のように、多孔質基体の空孔内に存在するものである。

[0048] フィラー粒子は、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のが望ましく、安定性などの点から無機微粒子が好ましく用いられる。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、オリビンなどの鉱物資源由来物質あるいはこれらの人造物などであってもよい。また、金属、又はSnO_2、スズ－インジウム酸化物(ITO)などの導電性酸化物、又はカーボンブラック、グラファイトなどの炭素質材料などに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。上記無機酸化物の中でも、Al_2O_3、SiO_2およびベーマイトが特に好ましく用いられる。

[0049] フィラー粒子の形状としては、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望ましい。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。また、フィラー粒子の粒径は、前記測定法で測定される数平均粒子径として、例えば、0.01μm以上が好ましく、より好ましくは0.1μm以上であって、15μm以下が好ましく、5μm以下であることがより好ましい。

[0050] 板状の微粒子をセパレータに含有させる場合には、後述する方法などにより、微粒子の板面をセパレータの膜面とできるだけ平行になるよう配向させることができる。これにより、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。板状粒子の場合には、そのアスペクト比(板状粒子中の最大長さと板状粒子の厚みの比)は、例えば、2～100であることが好ましい。また、平均粒径は、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。なお、板状の微粒子としては、上記無機微粒子のほかに、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。上記例示の材料は、2種以上を併用することもできる。

[0051] 前記(I)の態様のセパレータの多孔質基体は、多数のフィラー粒子をバインダなどにより一体化させて形成されるが、上記バインダとしては、EVA(酢酸ビニル由来の構造単位が20～35モル%のもの)、エチレン－エチルアクリレート共重合体などのエチレン－アクリル酸共重合体、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルブチラール(PVB)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが用いられる。特に、150℃以上の耐熱温度を有する耐熱樹脂が好ましく用いられ、上記バインダは2種以上を併用しても構わない。なお、これらのバインダを使用する場合には、後述するセパレータ形成用の液状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。

[0052] また、セパレータの形状安定性や柔軟性を確保するため、繊維状物などをフィラー粒子とともに混在させてもよく、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、セパレータの製造の際に使用する溶媒に安定であれば、特に材質に制限はない。なお、本明細書でいう「繊維状物」とは、アスペクト比〔長尺方向の長さ／長尺方向に直交する方向の幅(直径)〕が4以上のものを意味しており、アスペクト比は10以上であることが好ましい。

[0053] 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、これらの構成材料は2種以上を含有していても構わない。また、繊維状物は、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。

[0054] 一方、前記(II)の態様のセパレータの多孔質基体は、上記繊維状物が織布、不織布(紙を含む)などのシート状物を形成してなるものであり、市販の不織布などを基体として用いることができる。この態様のセパレータでは、多孔質基体の空孔内にフィラー粒子を含有させるが、多孔質基体とフィラー粒子を結着させるため、あるいは、シャットダウン樹脂と多孔質基体を結着させるために、前記バインダを用いることもできる。

[0055] また、繊維状物の直径は、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。直径が大きすぎると、繊維状物同士の絡み合いが不足して、シート状物を形成して多孔質膜の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、直径が小さすぎると、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、電池の負荷特性を低下させてしまうことがある。

[0056] (II)の態様のセパレータにおける繊維状物の含有量は、セパレータの全構成成分中、例えば、10体積%以上が好ましく、より好ましくは20体積%以上であって、90体積%以下が好ましく、80体積%以下がより好ましい。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。

[0057] また、フィラー粒子の含有量は、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く、シャットダウン樹脂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、80体積%以下に含有量を抑制することが好ましい。

[0058] 一方、(I)の態様のセパレータにおいては、多孔質基体の占める割合が、セパレータの全構成成分中、10体積%以上90体積%以下となるようにフィラー粒子やバインダの含有量を調整するのが望ましい。

[0059] 電池の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しつつ、電池のエネルギー密度をより高める観点から、セパレータの厚みは、例えば、3μm以上が望ましく、より望ましくは5μm以上であって、一方、30μm以下が望ましく、20μm以下であることがより望ましい。

[0060] また、セパレータの空隙率としては、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、20%以上とするのがよく、より好ましくは30%以上である。一方、セパレータ強度の確保と内部短絡の防止の観点から、セパレータの空隙率は、70%以下とするのが好ましく、60%以下であることがより望ましい。なお、セパレータの空隙率: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、次式を用いて各成分iについての総和を求めることにより計算できる。

[0061] $P=100-(\Sigma a_i/\rho_i)\times(m/t)$

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。

[0062] なお、樹脂Bを含むセパレータでは、電池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、セパレータの空隙率が多少低下しても問題はなく、セパレータの空隙率が10%以上であれば好適である。

[0063] また、本発明のセパレータのガーレー値で表される透気度は、10～300secであることが望ましい。ここで、ガーレー値とは、JIS P 8117に準拠した方法で測定される、0.879g/mm^{2}の圧力下で100mLの空気が膜を透過する秒数の値をいう。ガーレー値が大きすぎると、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。

[0064] 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)および(b)の方法を

採用できる。(a)の製造方法は、セパレータの基体に、シャットダウン樹脂およびフィラー粒子を含む液状組成物(スラリーなど)を塗布または含浸させた後、所定の温度で乾燥する方法である。これにより前記(II)の態様のセパレータを製造することができる。この場合の多孔質基体としては、具体的には、前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用いられる。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を例示できる。

[0065] 上記液状組成物は、シャットダウン樹脂およびフィラー粒子のほか、必要に応じてバインダなどを含有し、これらを溶媒(分散媒を含む、以下同じ。)に分散させたものであり、バインダについては溶媒に溶解させることもできる。液状組成物に用いられる溶媒は、シャットダウン樹脂やフィラー粒子を均一に分散でき、また、バインダを均一に溶解または分散できるものであればよいが、例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素、テトラヒドロフランなどのフラン類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類など、一般に有機溶媒が好適に用いられる。なお、これらの溶媒に、界面張力を制御する目的で、アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコールなど)、または、モノメチルアセテートなどの各種プロピレンオキ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、バインダが水溶性である場合、エマルジョンとして使用する場合などでは、水を溶媒としてもよく、この際にもアルコール類(メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど)を適宜加えて界面張力を制御することもできる。

[0066] 上記液状組成物では、シャットダウン樹脂、フィラー粒子およびバインダを含む固形分量を、例えば10～40質量%とすることが好ましい。

[0067] 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、これが電池の短絡の要因となりやすい。よって、この場合には、フィラー粒子の少なくとも一部が基体の空孔内に存在する構造とすることが好ましい。また、シャットダウン樹脂などフィラー粒子以外の構成物の少なくとも一部も、フィラー粒子とともに基体の空孔内に存在する構造とすることがより好ましい。

[0068] なお、セパレータ中に板状粒子を含有させる場合に、配向性を高めてその機能を有効に作用させるためには、上記液状組成物を含浸させた基体において、この液状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。

[0069] また、上記構成物のそれぞれの持つ効果をより有効に発揮させるために、構成物を偏在させて、セパレータの膜面と平行に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、基体の裏表両方向から別々の塗料、例えば、シャットダウン樹脂を主体とした液状組成物と、フィラー粒子を主体とした液状組成物とを別々に塗布し、乾燥する方法が採用できる。

[0070] 本発明のセパレータの(b)の製造方法は、上記液状組成物に、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、この基板から剥離する方法である。(b)の方法によって、前記(I)の態様のセパレータを製造することができる。(b)の方法で使用する液状組成物は、繊維状物などを含めた固形分量が、例えば10～40質量%であることが好ましい。また、(b)の方法によって、電池を構成する正極および負極より選ばれる少なくとも一方の表面にセパレータを形成し、セパレータと電極とを一体化した構造としてもよい。

[0071] なお、本発明のセパレータは、上記に示した各構造に限定されるものではない。例えば、シャットダウン樹脂は、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、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ほか、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、同じく適用可能なものである。

[0072] 以下、本発明の一例として、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。

[0073] 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）を具体的に例示することができる。

[0074] 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及びバインダとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）などの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集電体の表面に成形体（正極合剤層）が形成される。

[0075] 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、金属網、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。

[0076] 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。但し、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。

[0077] 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。

[0078] 上記負極活物質には、導電助剤としてカーボンブラックなどの炭素材料や、バイン

ダとしてPVDFなどが適宜添加されて負極合剤が調製され、この負極合剤を用いて集電体の表面に成形体(負極合剤層)が形成される。また、負極活物質として上記各種合金やリチウム金属を用いる場合には、各種合金やリチウム金属の箔を単独で負極として用いることができ、さらにこれらを集電体上に積層して用いることもできる。

[0079] 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、金属網、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。

[0080] 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。

[0081] 非水電解液としては、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、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li_2C_2F_4(SO_3)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC_nF_{2n+1}SO_3$(n≧2)、$LiN(RfOSO_2)_2$〔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。

[0082] 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。なお、より良好な特性の電池とするためには、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒など、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、これらの非水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、シクロヘキシルベンゼン、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。

[0083] 上記リチウム塩の非水電解液中の濃度としては、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。

[0084] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。但し、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、本実施例における樹脂Bの膨潤度B_RおよびB_Tは、それぞれ前記式(1)および式(2)に基づき求められた膨潤度である。

[0085] ＜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、N－メチル－2－ピロリドン(NMP)を溶剤として均一になるように混合して負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストを、銅箔からなる厚さ10μmの集電体の両面に、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。その後、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。さらに、この負極の銅箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

[0086] ＜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、アルミニウム箔からなる厚さ15μmの集電体の両面に、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。その後、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。さらに、この正極のアルミニウム箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

[0087] なお、上記負極および上記正極は、後述する電池の作製に用いる。

[0088] ＜セパレータの作製と評価＞

(実施例1)

ポリエチレン粉末(樹脂A)の水分散液〔三井化学社製"ケミパールW－700"(商品名)〕:2kg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た。これに、フィラー粒子として、アルミナ(Al_2O_3)微粒子〔住友化学社製"スミコランダムAA04"(商品名)、耐熱温度:180℃以上、平均粒径:0.4μm、粒度分布:0.3～0.7μm〕:300gを加え、3時間攪拌して、均一なスラリーとした。このスラリー中に、多孔質基体となる厚さ28μmのPBT製不織布(タピルス社製)を通し、引き上げ塗布によりスラリーを塗布した後、乾燥することにより、不織布の空隙内に樹脂Aとフィラー粒子を有する厚さ35μmのセパレータを得た。

[0089] (実施例2)

バインダとして、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34モル%、日本ユニカー社製〕:100gを、溶媒であるトルエン:6kgとともに容器に入れ、均一に溶解するまで室温にて攪拌してバインダ溶液を得た。このバインダ溶液に、樹脂Aとして、ポリエチレン粉末〔住友精化社製"フローピーズLE1080"(商品名)、融点:107℃、平均粒径:6μm、粒度分布:2～15μm〕: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。これに、フィラー粒子として、ポリプロピレン粉末〔セイシン企業社製"PPW－5"(商品名)〕:1kgを加え、ディスパーで、2800rpmの条件で3時間攪拌して、均一なスラリーとした。このスラリーを、ギャップを50μmにして、厚さ25μmの紙(ニッポン高度紙社製)の上に摺り切り塗布し、溶媒を除去して、厚さ35μmのセパレータを得た。

[0090] (実施例3)

実施例1と同じポリエチレン粉末の水分散液:750g、イソプロピルアルコール(IPA):200g、および、バインダとして、ポリビニルブチラール(PVB)〔積水化学社製"エスレックKX－5"(商品名)〕:375g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た。これに、フィラー粒子として、板状ベーマイト微粒子〔河合石灰社製"BMM"(商品名)〕:300gを加え、3時間攪拌して、均一なスラリーとした。

このスラリー中に、厚さ15μmのPP製不織布(ニッポン高度紙社製)を通し、引き上げ塗布によりスラリーを塗布した後、乾燥して、厚さ20μmのセパレータを得た。

[0091] (実施例4)

樹脂Bとして、架橋PMMA微粒子〔ガンツ化成社製"ガンツパール0104"(商品名)、平均粒径1μm、Tg=約120℃、B_R=0.5、B_T=2.3〕:1kg、水:800g、イソプロピルアルコール(IPA):200g、および、バインダとして、実施例3と同じPVB:375gを容器に入れ、ディスパーで、2800rpmの条件で1時間撹拌して分散させた。これに、フィラー粒子として、実施例1と同様のアルミナ微粒子:3kg、上記バインダ(PVB):750gを加え、3時間撹拌して均一なスラリーとした。このスラリー中に、厚さ28μmのPBT製不織布(タピルス社製)を通し、引き上げ塗布によりスラリーを塗布した後、乾燥して、厚さ35μmのセパレータを得た。

[0092] (実施例5)

バインダとして、SBRラテックス〔JSR社製"TRD-2001"(商品名)〕:300gおよびCMC〔ダイセル化学社製"2200"〕:30gと、水:4kgとを容器に入れ、均一に溶解するまで室温にて撹拌した。さらに、架橋PMMA微粒子(樹脂B)の水分散体〔ガンツ化成社製"スタフィロイド"(商品名)、平均粒径0.3μm、B_R=1.2、B_T=1.2〕:2.5kgを加え、ディスパーで、2800rpmの条件で1時間撹拌して分散させた。これに、実施例3と同様のフィラー粒子(板状ベーマイト微粒子):3kgを加え、ディスパーで、2800rpmの条件で3時間撹拌して、均一なスラリーとした。このスラリーを、アプリケーターを用いて、厚さ23μmのPP製不織布(日本バイリーン社製)上にギャップを50μmにして摺り切り塗布し、乾燥して、厚さ30μmのセパレータを得た。

[0093] (実施例6)

実施例5と同じスラリーに、さらに、樹脂Aとして、実施例1と同じポリエチレン粉末の水分散液:1kgを加え、ディスパーで、2800rpmの条件で1時間撹拌して分散させた。以下、実施例5と同様にして厚さ30μmのセパレータを得た。

[0094] (実施例7)

実施例4のアルミナ微粒子に代え、板状アルミナ微粒子〔キンセイマテック社製"セラフ"(商品名)〕:3kgを加えてスラリーを作製し、これを、ギャップを50μmにして、厚

さ15μmのPET製不織布(フロイデンベルグ社製)に摺り切り塗布した以外は実施例4と同様にして、厚さ20μmのセパレータを得た。

[0095] (実施例8)

ポリエチレン粉末(樹脂A)の水分散液〔岐阜セラック社製"AB－50"(商品名)〕:3kgに、バインダとして、エチレン－酢酸ビニル共重合体(EVA)のエマルジョン〔酢酸ビニル由来の構造単位が20モル%、住化ケムテックス社製"住化フレックスS850HQ"(商品名)〕: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た。これに、フィラー粒子として、アルミナ繊維〔電気化学工業社製"デンカアルセンB100"(商品名)〕:1．5kgを加え、均一になるまで室温にて撹拌した。このスラリーを、ダイコーターを用いて、塗布厚さ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、アルミナ繊維により形成された多孔質基体とポリエチレン粉末とを有する厚さ15μmのセパレータを得た。

[0096] 作製したセパレータの断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、アルミナ繊維のアスペクト比は10以上であり、また、セパレータ面に対する平均角度は10° 以下であった。

[0097] (実施例9)

実施例8のポリエチレン粉末の水分散液に代え、実施例5と同様の架橋PMMA微粒子(樹脂B)の水分散体:1kgを用い、溶媒として水を2kg加えた以外は実施例8と同様にして、厚さ15μmのセパレータを得た。

[0098] (実施例10)

バインダとして、EVA〔酢酸ビニル由来の構造単位が34モル%、日本ユニカー社製〕:100gを、溶媒であるトルエン:6kgとともに容器に入れ、均一に溶解するまで室温にて撹拌してバインダ溶液を得た。次いで、樹脂Aとして、ポリエチレン粉末〔住友精化社製"フロービーズLE1080"(商品名)〕:500gを上記バインダ溶液に加え、ディスパーで、2800rpmの条件で1時間攪拌して分散させた。これに、フィラー粒子として、実施例1と同じアルミナ微粒子:2kgを加え、ディスパーで、2800rpmの条件で3時間攪拌して分散させ、セパレータ形成用の均一な液状組成物を得た。このスラリーを、50μmのギャップを通して前述の負極の両面の活物質層上に摺り切り塗布し

た後、乾燥させて、負極表面に、負極と一体化された厚さ15μmのセパレータを形成した。

[0099] この負極の断面の走査型電子顕微鏡写真を図1に、また、そのセパレータ部分を拡大した走査型電子顕微鏡写真を図2に示す。図1において、1はセパレータであり、2は負極である。また、図2において、3はフィラー粒子、4はバインダ、5は多孔質基体、6はシャットダウン樹脂である。図1および図2の写真より、フィラー粒子3およびバインダ4で構成された多孔質基体5と、シャットダウン樹脂6とからなるセパレータ1が負極2上に形成されている様子がわかる。

[0100] (実施例11)

ポリエチレン粉末の量を2kgに変更した以外は実施例10と同様にして、負極表面にセパレータを形成した。

[0101] (実施例12)

ポリエチレン粉末の量を1kgに変更した以外は実施例10と同様にして、負極表面にセパレータを形成した。

[0102] (実施例13)

アルミナ微粒子の量を400gに変更し、さらに、ポリエチレン粉末の量を1kgに変更した以外は実施例10と同様にして、負極表面にセパレータを形成した。

[0103] (実施例14)

フィラー粒子を、架橋PMMA微粒子〔ガンツ化成社製"ガンツパール0407"(商品名)、耐熱温度:180℃以上〕:1kgに変更し、さらに、ポリエチレン粉末の量を1kgに変更した以外は実施例10と同様にして、負極表面にセパレータを形成した。なお、本実施例で用いた架橋PMMAは、粒子が電解液を吸収して膨潤することのないよう、樹脂の架橋度を高めることにより電解液に対する安定性を高めたものである。

[0104] (実施例15)

バインダとして、エチレン－エチルアクリレート共重合体〔日本ユニカー社製"NUC 6570"(商品名)〕:200gを、溶媒であるトルエン:6kgとともに容器に入れ、均一に溶解するまで室温にて撹拌してバインダ溶液を得た。次いで、樹脂Aとして、EVA粉末〔酢酸ビニル由来の構造単位が10モル%、住友精化社製"フローバックD5020"(商

品名)、融点:89℃、平均粒径:10μm、粒度分布:5～20μm〕:1kgを上記バインダ溶液に加え、ディスパーで、2800rpmの条件で1時間攪拌して分散させた。これに、フィラー粒子として、実施例1と同様のアルミナ微粒子:400gを加え、以下、実施例10と同様にして、負極表面に、負極と一体化された厚さ20μmのセパレータを形成した。

[0105] (比較例1)

市販の厚さ20μmのポリエチレン製微多孔膜を比較例1のセパレータとした。

[0106] (比較例2)

フィラー粒子として、実施例1と同様のアルミナ微粒子:3kg、水:800g、イソプロピルアルコール(IPA):200g、および、バインダとして、実施例3と同様のPVB:375gを容器に入れ、ディスパーで、2800rpmの条件で1時間撹拌して分散させて均一なスラリーとした。このスラリー中に、厚さ15μmのPP製不織布(ニッポン高度紙社製)を通し、引き上げ塗布によりスラリーを塗布した後、乾燥して、厚さ20μmのセパレータを得た。

[0107] (比較例3)

アルミナ微粒子に代えて、実施例1と同様のポリエチレン粉末(樹脂A)の水分散液を用いた以外は比較例2と同様にして、厚さ20μmのセパレータを得た。

[0108] 上記実施例1～15および比較例1～3のセパレータの構成を表1に示す。

[0109] [表1]

セパレータ	シャットダウン樹脂		フィラー粒子	多孔質基体
	樹脂A	樹脂B		
実施例1	ポリエチレン	−	アルミナ	ＰＢＴ不織布
実施例2	ポリエチレン	−	ポリプロピレン	紙
実施例3	ポリエチレン	−	板状ベーマイト	ＰＰ不織布
実施例4	−	架橋ＰＭＭＡ	アルミナ	ＰＢＴ不織布
実施例5	−	架橋ＰＭＭＡ	板状ベーマイト	ＰＰ不織布
実施例6	ポリエチレン	架橋ＰＭＭＡ	板状ベーマイト	ＰＰ不織布
実施例7	−	架橋ＰＭＭＡ	板状アルミナ	ＰＥＴ不織布
実施例8	ポリエチレン	−	アルミナ繊維	アルミナ繊維
実施例9	−	架橋ＰＭＭＡ	アルミナ繊維	アルミナ繊維
実施例１０	ポリエチレン	−	アルミナ	アルミナ微粒子
実施例１１	ポリエチレン	−	アルミナ	アルミナ微粒子
実施例１２	ポリエチレン	−	アルミナ	アルミナ微粒子
実施例１３	ポリエチレン	−	アルミナ	アルミナ微粒子
実施例１４	ポリエチレン	−	架橋ＰＭＭＡ	架橋ＰＭＭＡ微粒子
実施例１５	ＥＶＡ	−	アルミナ	アルミナ微粒子
比較例1	−	−	−	ＰＥ微多孔膜
比較例2	−	−	アルミナ	ＰＰ不織布
比較例3	ポリエチレン	−	−	ＰＰ不織布

[0110] 作製された各セパレータについて、以下の方法により、収縮率とシャットダウン温度を測定した。

[0111] 上記実施例1～実施例9および比較例1～比較例3のセパレータを、それぞれ4cm×4cmの大きさに切断し、クリップで固定した2枚のステンレス板で挟みこみ、150℃の恒温槽内に30分放置した後に取り出して、各セパレータ片の長さを測定し、試験前の長さと比較してその減少率をセパレータの収縮率として求めた。

[0112] また、実施例10～実施例15の電極と一体化されたセパレータについては、電極とともに150℃の恒温槽内に60分放置した後に取り出して、セパレータの長辺の長さを加熱前と比較して収縮率を求めた。各セパレータの収縮率を表2に示す。

[0113] [表2]

セパレータ	収縮率（%）
実施例１	０．１
実施例２	０
実施例３	２
実施例４	１
実施例５	２
実施例６	１
実施例７	２
実施例８	０．５
実施例９	２
実施例１０	０
実施例１１	０
実施例１２	０
実施例１３	０
実施例１４	０
実施例１５	０
比較例１	３５
比較例２	１
比較例３	１

[0114] また、実施例1～実施例9および比較例1～比較例3のセパレータの室温における透気度の測定を、JIS P 8117に準拠した方法で行い、ガーレー値、すなわち、0.879g／mm^2(8620Pa)の圧力下で100mLの空気が膜を透過する秒数を求めた。さらに、実施例1～実施例3、実施例8および比較例1～比較例3のセパレータについて、以下の方法により、80℃～150℃の範囲でガーレー値の変化を測定した。各

セパレータを、80℃の恒温槽中で10分間保持した後、取り出して室温まで徐冷し、上記方法により80℃まで昇温後のガーレー値を測定した。以後、5℃刻みで150℃まで温度を上昇させ、それぞれの温度でセパレータを10分間保持した後、上記と同様にしてガーレー値を測定した。求めたガーレー値の温度による変化から、ガーレー値が1×10^4sec／100mLを超えたときの温度を、セパレータのシャットダウン温度とした。なお、比較例2のセパレータでは、シャットダウンが生じなかったため、シャットダウン温度は測定できなかった。

[0115] 一方、実施例4～実施例7および実施例9のセパレータは、以下の方法により、シャットダウン温度を求めた。4cm×4cmの大きさに切断された各セパレータ片を、端子付きの2枚のステンレス板で挟みこみ、アルミラミネートフィルムの袋に挿入し、非水電解液を注入した後、端子の先を袋の外に出した状態で袋を封止して試験用の試料とした。ここで、非水電解液としては、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用いた。なお、この非水電解液は、後述する電池の作製においても用いる。

[0116] 上記試料を恒温槽に入れ、HIOKI社製接点抵抗計"3560ACミリオームハイテスタ"（商品名）により、上記端子に1kHzの交流を印加したときの抵抗値を測定しながら、室温から毎分1℃の割合で温度上昇させて加熱し、内部抵抗の温度による変化を求めた。そして、抵抗値が室温での値の10倍以上となったときの温度を、そのセパレータのシャットダウン温度とした。

[0117] 上記実施例1～実施例9および比較例1～比較例3のセパレータのガーレー値およびシャットダウン温度を表3に示す。

[0118] [表3]

セパレータ	ガーレー値（ｓｅｃ／１００mL）	シャットダウン温度（℃）
実施例１	１２０	１２５
実施例２	２５０	１０５
実施例３	１１０	１２５
実施例４	８０	１２０
実施例５	６０	１０５
実施例６	８０	１０５
実施例７	７０	１０５
実施例８	９０	１２５
実施例９	１００	１０５
比較例１	１５０	１４０
比較例２	９０	測定されず
比較例３	１１０	１２５

[0119] なお、実施例10～実施例15の電極と一体化されたセパレータについては、後述するように、電池の組み立て後に、電池の内部抵抗の温度による変化を測定することにより、セパレータのシャットダウン温度を求めた。

[0120] ＜電池の作製と評価＞

実施例1～実施例9および比較例1～比較例3のセパレータを、それぞれ、前述の正極および負極とともに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、前述の非水電解液を注入した後、封止を行って、実施例1A～実施例9Aおよび比較例1A～比較例3Aのリチウム二次電池を作製した。

[0121] また、負極と一体化された実施例10～実施例15のセパレータは、それぞれ、当該セパレータを介して負極と前記正極とを重ね合わせた以外は、上記実施例1A～実施例9Aおよび比較例1A～比較例3Aと同様にして、実施例10A～実施例15Aのリチウム二次電池を作製した。

[0122] まず、上記実施例10A～実施例15A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、前記セパレータ単独での内部抵抗の測定と同様にして、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による変化を求めた。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、そのセパレータのシャットダウン温度とした。また、前記ガーレー値の変化によりシャットダウン温度を求める方法と比較するため、比較例1Aの電池の内部抵抗の温度による変化も上記と同様にして求め、比較例1のセパレータのシャットダウン温度を求めたが、いずれの方法でもほぼ同じ結果が得られた。さらに、比較例3Aの電池についても、同様に内部抵抗の温度による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3のセパレータは、フィラー粒子が多孔質基体を構成しているものではなく、また、多孔質基体の空孔内にフィラー粒子を有するものでもないため、セパレータの強度が弱く、電池作製時に内部短絡を生じたものと思われる。

[0123] 上記測定の結果を表4に示す。また、実施例12Aおよび比較例1Aの内部抵抗の温度による変化をそれぞれ図3および図4に示す。

[0124] [表4]

電池	セパレータ	シャットダウン温度(℃)
実施例１０Ａ	実施例１０	１０６
実施例１１Ａ	実施例１１	１０３
実施例１２Ａ	実施例１２	１０３
実施例１３Ａ	実施例１３	１０６
実施例１４Ａ	実施例１４	１０６
実施例１５Ａ	実施例１５	９０
比較例１Ａ	比較例１	１３６

[0125] 表3および表4に示すように、本発明の実施例1～15のセパレータでは、シャットダウン温度が90～125℃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。一方、比較例1のセパレータ

は、シャットダウン温度が130℃を超えており、電池の熱暴走温度により近い温度でシャットダウンを生じていた。また、比較例2のセパレータは、シャットダウン樹脂を持たないため、シャットダウンが生じなかった。

[0126] また、表2に示すように、本発明の実施例1～15のセパレータは、シャットダウン温度を超えて加熱した後のセパレータの収縮がごくわずかであるのに対し、比較例1のセパレータは、シャットダウン温度を超えた後にセパレータが大きく収縮していた。このため、図3に示すように、実施例12Aの電池では、150℃に達するまで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。一方、比較例1Aの電池では、セパレータの収縮により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った。

[0127] 次に、実施例1A～実施例4A、実施例8A、実施例10A～実施例15Aおよび比較例1Aの電池について、以下の条件で充放電を行い、負荷特性の測定を行った。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、実施例1A～実施例4Aおよび実施例8Aの電池では15時間とし、実施例10A～実施例15Aおよび比較例1Aの電池では7．5時間とした。充電後の電池は、0．2Cおよび2Cの放電電流で、それぞれ電池電圧が3．0Vになるまで放電を行い、0．2Cおよび2Cの放電における放電容量をそれぞれ求め、0．2Cの放電容量に対する2Cの放電容量の割合を負荷特性として評価した。その結果を表5に示す。

[0128] [表5]

電池	負荷特性〔容量比〕(%)
実施例１Ａ	６０
実施例２Ａ	８５
実施例３Ａ	７２
実施例４Ａ	８０
実施例８Ａ	７５
実施例１０Ａ	９０
実施例１１Ａ	８０
実施例１２Ａ	８５
実施例１３Ａ	６３
実施例１４Ａ	８２
実施例１５Ａ	６８
比較例１Ａ	６０

[0129] 上記実施例1A～実施例4A、実施例8A、実施例10A～実施例15Aの電池は、負荷特性が従来のセパレータを用いた比較例1Aの電池と同等以上であり、電池として問題なく機能していた。

[0130] さらに、実施例4A～実施例7A、実施例9A、比較例1Aおよび比較例2Aの電池について、上記条件にて充電(総充電時間:15時間)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。その結果を表6に示す。

[0131] [表6]

電池	充電効率〔容量比〕(%)
実施例４Ａ	９９．５
実施例５Ａ	９９．９
実施例６Ａ	９９．６
実施例７Ａ	９９．３
実施例９Ａ	９９．５
比較例１Ａ	９９．５
比較例２Ａ	５６

[0132] 実施例4A～実施例7A、実施例9Aの電池は、比較例1Aと同じく充電効率がほぼ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ていた。一方、多孔質基体の空孔内にフィラー粒子のみを含む比較例2Aの電池では、充電効率が悪く、充電時のリチウムデンドライトの生成による内部短絡が認められた。上記フィラー粒子として用いたアルミナ微粒子の形状は、リチウムデンドライトの生成の抑制効果に優れる板状の形状とは異なる形状であったため、シャットダウン樹脂粒子などが共存しない場合は、リチウムデンドライトの生成を抑制できないこともあると思われる。

[0133] 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

[0134] 以上説明したように、150℃以上の耐熱温度を有しかつフィラー粒子を含む多孔質基体と、融点が80～130℃の範囲にある樹脂A、および、加熱により非水電解液を吸収して膨潤しかつ温度上昇とともに膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくと

も1種のシャットダウン樹脂とを備える多孔質膜によりセパレータを構成することにより、従来のセパレータと同等以上の特性を有し、高温での安全性に優れた電気化学素子用セパレータおよびそれを用いた電気化学素子を提供することができる。

請求の範囲

[1] 多孔質基体と、樹脂とを含む多孔質膜からなる電気化学素子用セパレータであって、

前記多孔質基体は、150℃以上の耐熱温度を有し、かつフィラー粒子を含み、

前記樹脂は、融点が80～130℃の範囲にある樹脂A、および、加熱により電解液を吸収して膨潤しかつ温度上昇とともに膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種のシャットダウン樹脂であることを特徴とする電気化学素子用セパレータ。

[2] 前記多孔質基体の少なくとも一部が、前記フィラー粒子で構成されている請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[3] 前記フィラー粒子は、前記多孔質基体の空孔内に含有されている請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[4] 少なくとも電解液で濡れた状態で130℃に加熱されたときに、前記樹脂Aの溶融または前記樹脂Bの膨潤によりシャットダウンを生じる請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[5] 前記多孔質基体は、150℃以上の耐熱温度を有する繊維状物で構成されている請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[6] 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種から構成されている請求項5に記載の電気化学素子用セパレータ。

[7] 前記繊維状物は、織布または不織布である請求項5に記載の電気化学素子用セパレータ。

[8] 前記シャットダウン樹脂は、微粒子で構成されている請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[9] 前記シャットダウン樹脂は、微粒子で構成され、前記フィラー粒子とともに前記多孔質基体の空孔内に配置されている請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[10] 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選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の電気化学素子用セパ

レータ。

[11] 前記樹脂Bは、75～125℃の温度範囲にガラス転移温度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。

[12] 前記樹脂架橋体は、スチレン樹脂、スチレンブタジエン共重合体、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ばれる少なくとも1種の樹脂の架橋体である請求項11に記載の電気化学素子用セパレータ。

[13] 以下の式で表される前記樹脂Bの25℃における膨潤度B_Rが、2．5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。

$$B_R = (V_0 / V_i) - 1$$

但し、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。

[14] 以下の式で表される前記樹脂Bの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。

$$B_T = (V_1 / V_0) - 1$$

但し、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時間保持した後における樹脂Bの体積(cm^3)をそれぞれ表す。

[15] 前記フィラー粒子は、無機酸化物で構成されている請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[16] 前記無機酸化物は、Al_2O_3、SiO_2およびベーマイトより選ばれるいずれか1種である請求項15に記載の電気化学素子用セパレータ。

[17] 前記フィラー粒子は、板状の粒子である請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

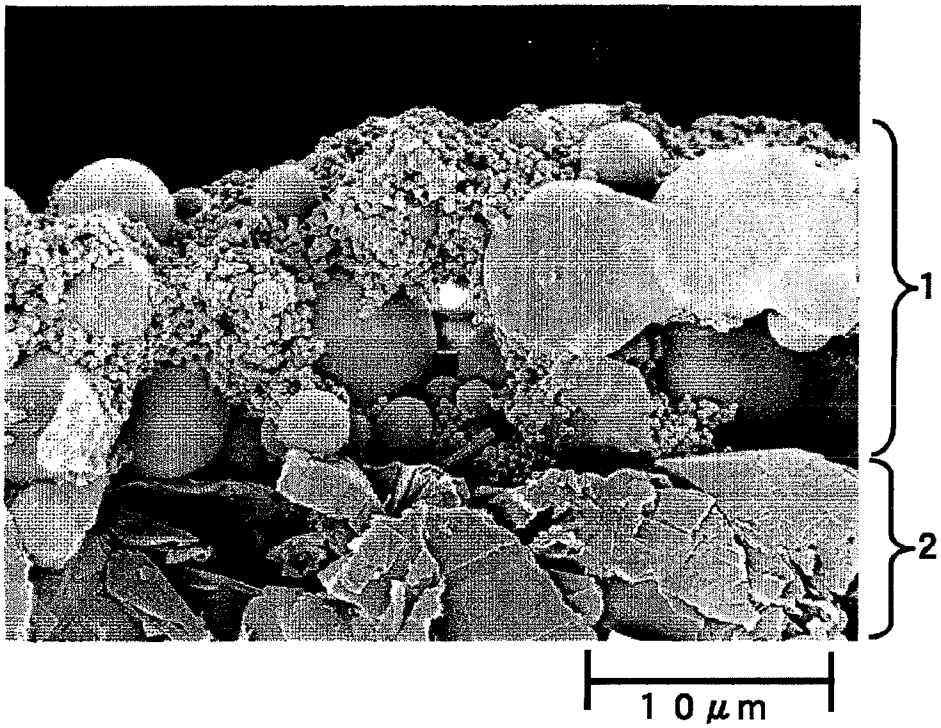
[18] ガーレー値で表される透気度が、10～300(sec／100mL)である請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。

[19] 正極、負極、非水電解液およびセパレータを含む電気化学素子であって、

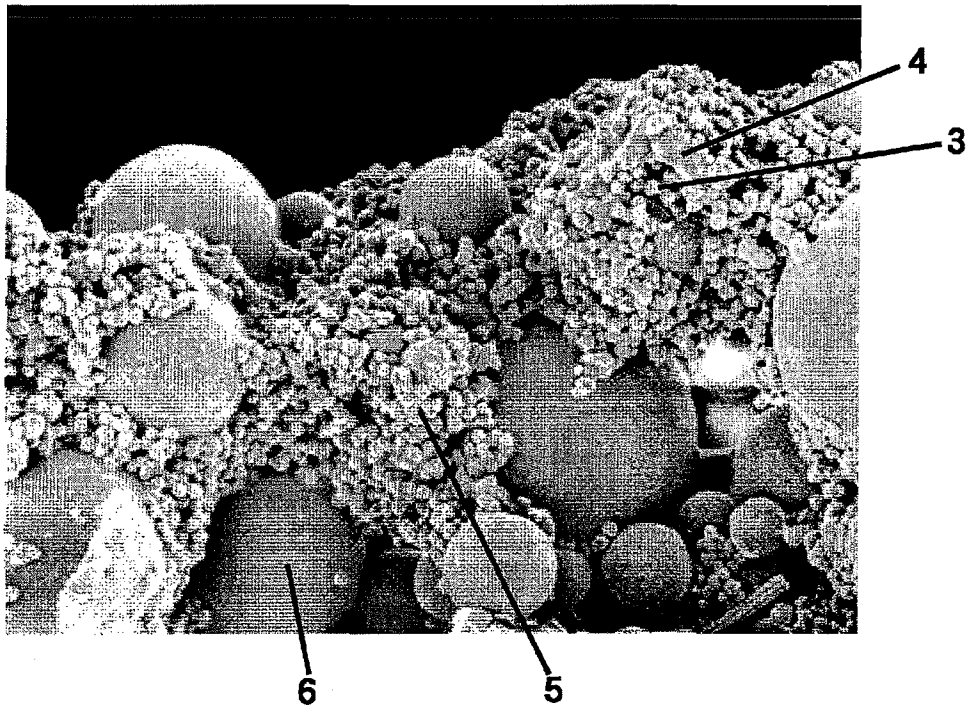
前記セパレータは、請求項1～18のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータであることを特徴とする電気化学素子。

[20] 前記セパレータは、正極および負極より選ばれる少なくとも一方と一体化されている請求項19に記載の電気化学素子。

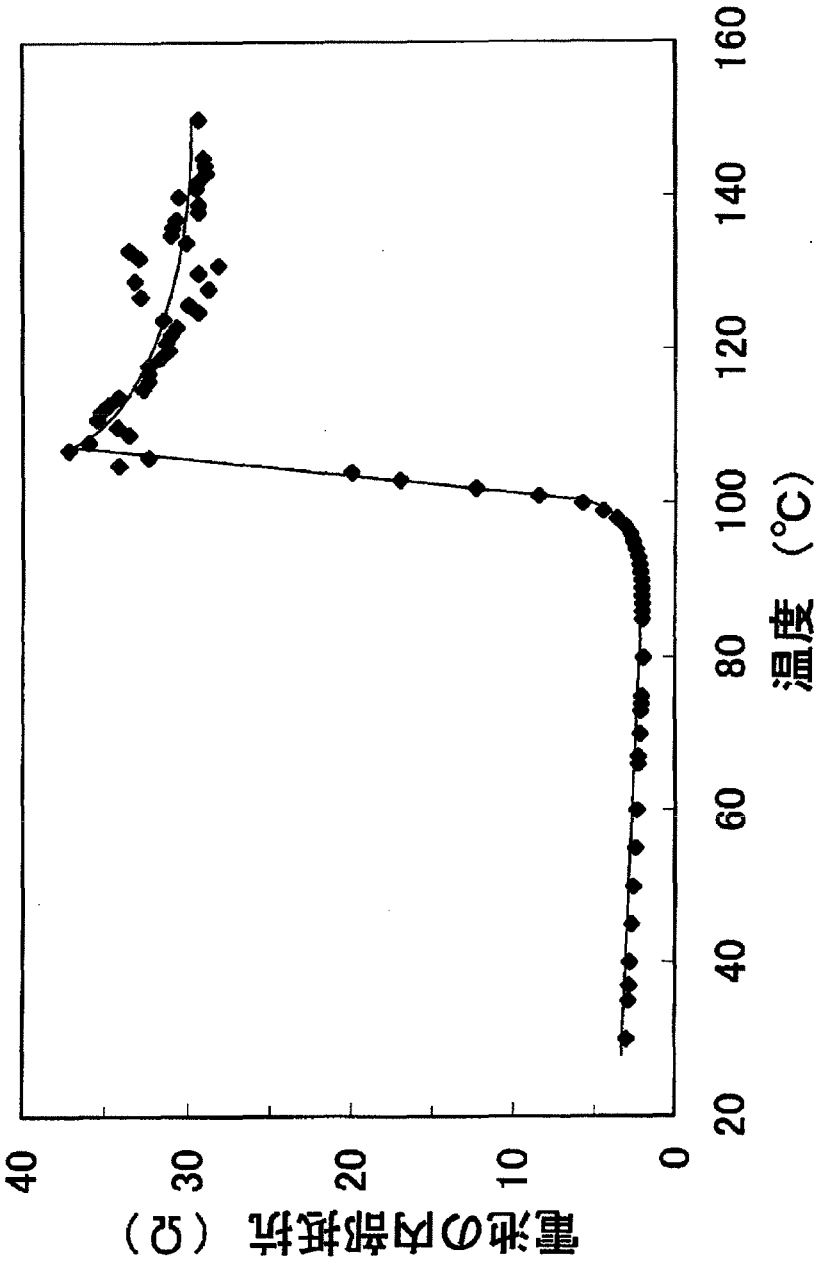
[図1]



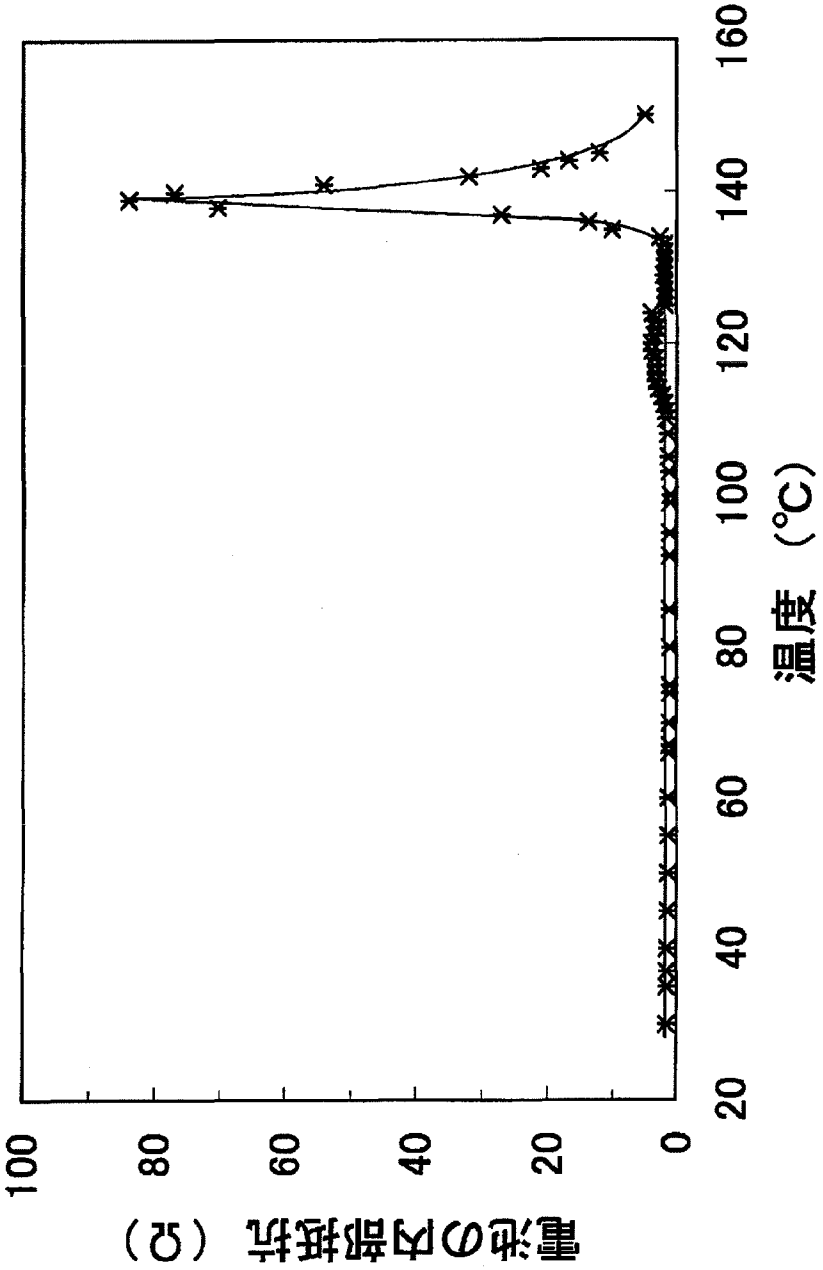
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/022540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M2/16(2006.01)

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

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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 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)	1-9,11-20 10
X 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	1-10,13,14, 18-20 11,12,15-17

☒ 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
06 March, 2006 (06.03.06)	14 March, 2006 (14.03.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/022540

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)	1-20
A	JP 2002-42867 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Claims 1 to 9; examples (Family: none)	1-20
A	JP 2002-541633 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 03 December, 2002 (03.12.02), Claims 1 to 17; examples & WO 2000/60684 A1 & EP 1088357 A1	1-20

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

国際調査報告

国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０２２５４０

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)

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. H01M 2/16

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	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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 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)	1-9, 11-20 10
X 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 1453888 A	1-10, 13, 14, 18-20 11, 12, 15-17
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)	1-20

☑ 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
０６．０３．２００６	１４．０３．２００６

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｘ	９４４５
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	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 2002-42867 A（三洋電機株式会社）2002.02.08, 請求項1-9,実施例など（ファミリーなし）	1-20
A	JP 2002-541633 A（コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ）2002.12.03, 請求項1-17,実施例など & WO 2000/60684 A1 & EP 1088357 A1	1-20

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	12644298
Application Number:	12673961
International Application Number:	
Confirmation Number:	2754
Title of Invention:	BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY
First Named Inventor/Applicant Name:	Hideaki Katayama
Customer Number:	2292
Filer:	John Wayne Bailey/yvette punch
Filer Authorized By:	John Wayne Bailey
Attorney Docket Number:	5271-0195PUS1
Receipt Date:	27-APR-2012
Filing Date:	17-FEB-2010
Time Stamp:	10:48:16
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		20120427IDS.PDF	367650 522149841ee4838ba242bc887f174cd758a29745	yes	7

	Multipart Description/PDF files in .zip description				
	Document Description		**Start**	**End**	
	Transmittal Letter		1	5	
	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)		6	7	
Warnings:					
Information:					
2	Non Patent Literature	OfficeAction.pdf	550717 72f09239d8756744fa359599143832e1e96bb7a0	no	7
Warnings:					
Information:					
3	Foreign Reference	CN101019266.pdf	1136756 7a4a7d802fe3d43953540a1cbba9d2b3dc148962	no	23
Warnings:					
Information:					
4	Foreign Reference	EP1115166.pdf	521255 ae9428202c7a637743824ce525ffc80ddff9c419	no	9
Warnings:					
Information:					
5	Foreign Reference	WO2006062153.pdf	2628988 6d0010995c0c60a48faee47620936ed0b6359cd3	no	47
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	5205366		

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.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Patent Application of:
Hideaki KATAYAMA et al.

Application No.:	12/673,961	Confirmation No.:	2754
Filed:	February 17, 2010	Art Unit:	1728
For:	BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY	Examiner:	J. S. Maples

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

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

Dear Commissioner:

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 attached PTO/SB/08.

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:

III. CONCISE EXPLANATION OF THE RELEVANCE/OTHER INFORMATION

☑ 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:

An English language abstract is provided (as a partial translation) for the following reference(s): WO-2006/062153-A1 and CN-101019266-A.

☐ 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.

A copy of the Chinese Office Action, dated March 1, 2012, for Chinese Application No. 200880105895.8 is provided.

WO-2006/062153-A1, cited in the attached Chinese Office Action, corresponds to US-2007/0264577-A1, which was previously cited in the Information Disclosure Statement filed on February 17, 2010.

CN-101019266-A, cited in the attached Chinese Office Action, corresponds to US-2008/0038631-A1.

EP-1115 166-A1, cited in the attached Chinese Office Action, corresponds to US-2001/0005560-A1 and WO-00/79618-A1 which were previously cited in the Information Disclosure Statement filed February 17, 2010.

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; or

☐ 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: April 27, 2012

Respectfully submitted,

By R. C. Stewart
John W. Bailey Reg. No. 24,066
Registration No.: 32881
BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP
8110 Gatehouse Road, Suite 100 East
P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
703-205-8000

Attachment(s):
- ☑ PTO/SB/08
- ☑ Document(s)
- ☑ Foreign Patent Office Communication
- ☐ Foreign Search Report
- ☐ Fee
- ☐ Other:

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
12/673,961	02/17/2010	Hideaki Katayama	5271-0195PUS1	2754

2292 7590 05/29/2012

BIRCH STEWART KOLASCH & BIRCH
PO BOX 747
FALLS CHURCH, VA 22040-0747

EXAMINER	
MAPLES, JOHN S	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1728	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
05/29/2012	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

mailroom@bskb.com

Office Action Summary	Application No.	Applicant(s)	
	12/673,961	KATAYAMA ET AL.	
	Examiner	Art Unit	
	John S. Maples	1728	

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE *1* MONTH(S) OR THIRTY (30) DAYS, WHICHEVER IS LONGER, FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

1)☒ Responsive to communication(s) filed on *17 February 2010*.

2a)☐ This action is **FINAL**. 2b)☐ This action is non-final.

3)☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

4)☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims

5)☒ Claim(s) *1-20* is/are pending in the application.

5a) Of the above claim(s) _____ is/are withdrawn from consideration.

6)☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

7)☐ Claim(s) _____ is/are rejected.

8)☐ Claim(s) _____ is/are objected to.

9)☒ Claim(s) *1-20* are subject to restriction and/or election requirement.

Application Papers

10)☐ The specification is objected to by the Examiner.

11)☐ The drawing(s) filed on _____ is/are: a)☐ accepted or b)☐ objected to by the Examiner.

Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).

Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

12)☐ The oath or declaration is objected to by the Examiner. Note the attached Office Action or form PTO-152.

Priority under 35 U.S.C. § 119

13)☐ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

a)☐ All b)☐ Some * c)☐ None of:

1.☐ Certified copies of the priority documents have been received.

2.☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.

3.☐ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

* See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

1) ☐ Notice of References Cited (PTO-892)
2) ☐ Notice of Draftsperson's Patent Drawing Review (PTO-948)
3) ☐ Information Disclosure Statement(s) (PTO/SB/08) Paper No(s)/Mail Date _____.
4) ☐ Interview Summary (PTO-413) Paper No(s)/Mail Date. _____ .
5) ☐ Notice of Informal Patent Application
6) ☐ Other: _____.

Election/Restrictions

1. Restriction is required under 35 U.S.C. 121 and 372.

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1.

In accordance with 37 CFR 1.499, applicant is required, in reply to this action, to elect a single invention to which the claims must be restricted.

Group I, claims 1-9, drawn to a battery separator.

Group II, claims 10-20, drawn to a nonaqueous electrolyte battery.

2. The groups of inventions listed above do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: as set forth in the International Search Report dated 20 January 2009, claim 1 is met by the teachings of JP 2007-157723 and thus this claim does not set forth a "special technical feature" that contributes over the art.

3. Applicant is advised that the reply to this requirement to be complete must include (i) an election of a species or invention to be examined even though the requirement may be traversed (37 CFR 1.143) and (ii) identification of the claims encompassing the elected invention.

The election of an invention or species may be made with or without traverse. To preserve a right to petition, the election must be made with traverse. If the reply does not distinctly and specifically point out supposed errors in the restriction requirement, the election shall be treated as an election without traverse. Traversal must be presented at the time of election in order to be considered timely. Failure to timely traverse the requirement will result in the loss of right to petition under 37 CFR 1.144. If claims are added after the election, applicant must indicate which of these claims are readable on the elected invention or species.

Should applicant traverse on the ground that the inventions have unity of invention (37 CFR 1.475(a)), applicant must provide reasons in support thereof. Applicant may submit evidence or identify such evidence now of record showing the inventions to be obvious variants or clearly admit on the record that this is the case. Where such evidence or admission is provided by applicant, if the examiner finds one of the inventions unpatentable over the prior art, the evidence or admission may be used in a rejection under 35 U.S.C. 103(a) of the other invention.

There is a search and/or examination burden for the patentably distinct inventions as set forth above because the groups have acquired a separate status in the art because of their recognized divergent subject matter and they are classified in different areas.

4. Applicant is reminded that upon the cancellation of claims to a non-elected invention, the inventorship must be amended in compliance with 37 CFR 1.48(b) if one

or more of the currently named inventors is no longer an inventor of at least one claim remaining in the application. Any amendment of inventorship must be accompanied by a request under 37 CFR 1.48(b) and by the fee required under 37 CFR 1.17(i).

5. Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to John S. Maples whose telephone number is (571)272-1287. The examiner can normally be reached on Monday-Friday, 8:30-5:00.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Jennifer Michener can be reached on 571-272-1424. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative or access to the automated information system, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

/John S. Maples/
Primary Examiner
Art Unit 1728

JSM/5-21-2012

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Patent Application of:
Hideaki KATAYAMA et al.

Application No.:	12/673,961	Confirmation No.:	2754
Filed:	February 17, 2010	Art Unit:	1728
For:	BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY	Examiner:	J. S. MAPLES

PRELIMINARY AMENDMENT AND REPLY TO RESTRICTION REQUIREMENT AND/OR ELECTION OF SPECIES REQUIREMENT

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

Dear Commissioner:

In reply to the Restriction Requirement and/or Election of Species Requirement dated May 29, 2012, the following remarks are respectfully submitted in connection with the above-identified application.

This reply includes:

Amendments to the Claims begin on page 2.

Remarks begin on page 10.

REMARKS

Upon entry of the instant amendment, claims 1-34 remain pending in the above-identified application and stand ready for further action on the merits.

In the instant amendment, claims 1, 3, 5-7, 9, 10, and 14-20 have been amended, and claims 21-34 have been newly added.

The amendments made to claim 1 are supported by the present specification, specifically from claims 3 and 7, paragraphs **[0047]** and **[0057]**, and **Fig. 1**. The amendments made to claim 3 are supported by the present specification, specifically from paragraph **[0043]**. The amendments made to claim 5 are supported by the present specification, specifically from paragraph **[0028]**. The amendments made to claim 7 are supported by the present specification, specifically from paragraph **[0054]**. The amendments made to claim 9 are supported by the present specification, specifically from paragraph **[0036]**. The amendments made to claim 14 are supported by the present specification, and correspond to amended claim 3. The amendments made to claim 16 are supported by the present specification, and correspond to amended claim 5. The amendments made to claim 17 are supported by the present specification, and correspond to amended claim 6. The amendments made to claim 18 are supported by the present specification, and correspond to amended claim 7.

New claim 21 is supported by the present specification, specifically from paragraph **[0074]**. New claim 22 is supported by the present specification, and correspond to amended claim 9. New claims 23 and 29 are supported by the present specification, specifically from paragraph **[0054]**. New claims 24 and 30 are supported by the present specification, specifically from paragraph **[0053]**. New claims 25 and 31 are supported by the present specification, specifically from paragraph **[0044]**. New claims 26 and 32 are supported by the present specification, specifically

from paragraph [**0043**]. New claims 27 and 33 are supported by the present specification, specifically from paragraph [**0039**]. New claims 28 and 34 are supported by the present specification, specifically from paragraph [**0036**].

Accordingly, the present amendments to the claims do not introduce new matter into the application as originally filed. As such, entry of the instant amendment and favorable action on the merits are earnestly solicited at present.

Restriction Requirement

The Examiner has required restriction between **Groups I – II** as set forth on page 2 of the Office Action.

Applicants elect with traverse, **Group I, claims 1-9** (which elected group now includes new claims 23-28). The USPTO Examiner is respectfully requested to reconsider the restriction requirement based on the following considerations.

If an Election of Species is further required by the USPTO Examiner for purposes of instituting a search, then Example 1 is herein provisionally elected, with claims 1-9 and 23-29 submitted to read on the elected species.

Submitted Reasons for Traversal

The battery separator of the present invention, according to amended claim 1, includes the following features:

- heat-resistant fine particles and thermoplastic resin,

- heat-resistant fine particles along with a binder that constitute a heat-resistant layer,

- thermoplastic resin that constitutes a shutdown layer formed of a microporous film,

- a heat-resistant layer and a shutdown layer that are integrated into a multilayer structure, and

- a shutdown that is effected in the range of 135°C to 150°C.

On the other hand, paragraph **[0126]** of **JP '723** (JP-2007-157723) describes that *"the shutdown temperature of the separators in Examples 1 to 8 of the present invention and Reference Examples 1 to 2 was 103°C to 125°C, and thus a shutdown was effected in the temperature range suitable for ensuring the safety of the battery at high temperatures. On the other hand, the shutdown temperature of the separator in Comparative Example 1 was higher than 130°C and closer to the thermal runaway temperature of the battery."* Therefore, **JP '723** indicates that the shutdown temperature should be 130°C or less.

Moreover, paragraph **[0128]** of **JP '723** describes that *"the separator of Comparative Example 1 shrank significantly after the temperature exceeded the shutdown temperature."* Therefore, **JP '723** also indicates that the polyethylene microporous film has the problem of thermal shrinkage at high temperatures.

Accordingly, the configuration of the battery separator of the present invention, in which the shutdown layer formed of the thermoplastic resin microporous film and the heat-resistant layer, formed of the heat-resistant fine particles and the binder, are integrated into a multilayer structure, and a shutdown is effected in the range of 135°C to 150°C, cannot be derived from the disclosure of **JP '723**. Thus, it is clear that the present invention has a special technical feature.

Based on the above arguments, it is believed that **Group I** (claims 1 to 9 and 23 to 28) and **Group II** (claims 10 to 22 and 29 to 34) meet the requirements for unity of invention.

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, Registration No. 32881, at the telephone number of the undersigned below, to conduct an interview in an effort to expedite prosecution in connection with the present application.

☐ Attached is a Petition for Extension of Time.

☑ **Attached hereto is the fee transmittal listing the required fees.**

If necessary, the Director is hereby authorized in this, concurrent, and future replies to charge any fees required during the pendency of the above-identified application or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448.

Dated: JUN 28 2012

Respectfully submitted,

By _____
John W. Bailey
Registration No.: 32881
BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP
8110 Gatehouse Road, Suite 100 East
P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
703-205-8000

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Patent Application of:	Hideaki KATAYAMA et al.		
Application No.:	12/673,961	Confirmation No.:	2754
Filed:	February 17, 2010	Art Unit:	1728
For:	BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY	Examiner:	J. S. MAPLES

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

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

Dear Commissioner:

Applicants hereby submit 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 attached PTO/SB/08.

II. COPIES

☑ a. **Copies of foreign patent documents, non-patent literature and other information are provided.**

☐ 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
filed

III. CONCISE EXPLANATION OF THE RELEVANCE/OTHER INFORMATION

☑ 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:

An English language abstract is provided (as a partial translation) for the non-English language patent reference.

☐ 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.

US-2010/0221965-A1 corresponds to WO-2009/096451-A1.

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; or

☐ 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. STATEMENT UNDER 37 C.F.R. § 1.704(d)(1)

Patent Term Adjustment Reduction Should Not Apply

☐ The undersigned hereby states:

This Information Disclosure Statement is in compliance with 37 C.F.R. §§ 1.97 and 1.98 and will not be considered a failure to engage in reasonable efforts to conclude prosecution (processing or examination) of the present application under 37 C.F.R. § 1.704(c)(6), (c)(8), (c)(9), or (c)(10), because each item of information contained in the Information Disclosure Statement:

☐ (i) Was first cited in any communication from a patent office in a counterpart foreign or international application or from the Office, and this communication was not received by any individual designated in § 1.56(c) more than thirty days prior to the filing of the information disclosure statement; or

☐ (ii) Is a communication that was issued by a patent office in a counterpart foreign or international application or by the Office, and this communication was not received by any individual designated in § 1.56(c) more than thirty days prior to the filing of the information disclosure statement.

VI. 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.

VII. 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: JUN 28 2012

Respectfully submitted,

By _____

John W. Bailey
Registration No.: 32881
BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP
8110 Gatehouse Road, Suite 100 East
P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
703-205-8000

Attachments:

- ☑ **PTO/SB/08**
- ☑ **Document**
- ☐ Foreign Patent Office Communication
- ☐ Foreign Search Report
- ☐ Fee
- ☐ Other:

PTO/SB/08a (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 1449A/PTO

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

(Use as many sheets as necessary)

Sheet 1 of 1

Complete if Known	
Application Number	12/673,961
Filing Date	02-17-10
First Named Inventor	Hideaki Katayama
Art Unit	1728
Examiner Name	J. S. MAPLES
Attorney Docket Number	5271-0195PUS1

U.S. PATENT DOCUMENTS

Examiner Initial *	Cite No	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
	1	US-2010/0221965 - A1	09-02-2010	KATAYAMA et al.	

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

Examiner Initial *	Cite No. 1	Foreign Patent Document: Country[3] Code Number[4] Kind Code (if known)[5]	Publication Date MM-DD-YYYY	Name of Patentee or Applicant of Cited Document	Pages, columns, Lines, Where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T
	2	WO 2009/096451 - A1	08-06-2009			✓

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. 1. Applicant's unique citation design 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.

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 2 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS.

SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 (1-800-786.9199) and select option 2.