

(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2023-3220
(P2023-3220A)

(43)公開日 令和5年1月11日(2023.1.11)

(51)Int.Cl.
H 0 1 M 50/489 (2021.01)
H 0 1 M 50/44 (2021.01)
H 0 1 M 50/414 (2021.01)
H 0 1 G 11/52 (2013.01)
H 0 1 M 50/42 (2021.01)

F I
H 0 1 M 50/489
H 0 1 M 50/44
H 0 1 M 50/414
H 0 1 G 11/52
H 0 1 M 50/42

テーマコード(参考)
5 E 0 7 8
5 H 0 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 30 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-104269(P2021-104269)	(71)出願人	000001085
(22)出願日	令和3年6月23日(2021.6.23)		株式会社クラレ
			岡山県倉敷市酒津1621番地
		(74)代理人	100106518
			弁理士 松谷 道子
		(74)代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(72)発明者	太田 有紀
			岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
			会社クラレ内
		(72)発明者	乾 能久
			岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
			会社クラレ内
		Fターム(参考)	5E078 AA05 AA09 CA06 CA08 CA20
			5H021 CC02 EE02 EE03 EE07 EE08
			EE15 HH00

(54)【発明の名称】非水電解質電池用セパレータ

(57)【要約】

【課題】高耐熱性を有するとともに、容量保持率に優れた非水電解質電池を形成可能な非水電解質電池用セパレータを提供する。

【解決手段】非水電解質電池用セパレータは、不織布と樹脂とを含み、ホワイトインデックスが30～75である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不織布と樹脂とを含み、ホワイトインデックスは 30～75 である、非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 2】

イエローインデックスは -10～2.0 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】

前記不織布は、ポリアミド樹脂系繊維、ポリイミド系繊維、ポリアミドイミド系繊維、ポリエーテルイミド系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、及びポリエステル系繊維からなる群から選択される少なくとも 1 つを含んでなる、請求項 1 又は 2 に記載の非水電解質電池用セパレータ。

10

【請求項 4】

前記樹脂は水溶性樹脂である、請求項 1～3 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 5】

前記樹脂はポリビニルアルコール系樹脂である、請求項 1～4 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 6】

ポリビニルアルコール系樹脂は、ポリビニルアルコール樹脂、エチレンービニルアルコール樹脂、及びポリビニルアセタール樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 5 に記載の非水電解質電池用セパレータ。

20

【請求項 7】

前記樹脂は多孔膜として存在している、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】

耐熱性フィラーを実質的に含まない、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】

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を含む、非水電解質電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質電池用セパレータ、及び該非水電解質電池用セパレータを含む非水電解質電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノート型パソコン、パッド型情報端末機器などの携帯端末や電気自動車及びハイブリット自動車等の普及に伴い、種々の非水電解質電池が開発されている。リチウムイオン二次電池などの非水電解質電池はその用途に応じて、形態、容量及び性能等において異なるが、一般的に、セパレータ（分離膜）を介して正極と負極を設置し、LiPF₆、LiBF₄、LiTFSI [リチウム（ビストリフルオロメチルスルホニルイミド）]、LiFSI [リチウム（ビスフルオロスルホニルイミド）] のようなりチウム塩をエチレンカーボネート等の有機液体に溶解させた電解液と共に容器内に収納した構造を有している。

40

【0003】

上記のような構造を有する非水電解質電池では水系電池と比較して、外熱による温度上昇、過充電、内部短絡や外部短絡等による発煙、発火、破裂等の危険性が生じやすく、高い安全性が要求されている。安全性の観点から、シャットダウン機能をもつポリプロピレン等のセパレータや、アラミド樹脂等でコートされた耐熱コートセパレータが知られている

50

。また、耐熱性を有する多孔膜（多孔質フィルム）等から構成されているセパレータ、例えば、不織布等の多孔シートを耐熱性樹脂で被覆した親和性多孔シートも知られている（特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第5944808号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

しかし、本発明者の検討によれば、ポリプロピレン等のセパレータや、アラミド樹脂等でコートされた耐熱コートセパレータは、非常に高い温度条件下では膜収縮が生じてしまい、耐熱性が十分でない場合があることがわかった。また特許文献1のようなセパレータを用いた電池は、繰り返し充放電させると、微小短絡し易くなり、電池容量が低下しやすく、十分な容量保持率を得られない場合があることがわかった。

【0006】

従って、本発明の目的は、高い耐熱性を有するとともに、容量保持率に優れた非水電解質電池を形成可能な非水電解質電池用セパレータ、及び該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】

20

【0007】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、不織布と樹脂とを含む非水電解質電池用セパレータにおいて、ホワイトインデックスを30～75に調整すれば、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。本発明には、以下の態様が含まれる。

【0008】

〔1〕不織布と樹脂とを含み、ホワイトインデックスは30～75である、非水電解質電池用セパレータ。

〔2〕イエローインデックスは-10～2.0である、〔1〕に記載の非水電解質電池用セパレータ。

30

〔3〕前記不織布は、ポリアミド樹脂系繊維、ポリイミド系繊維、ポリアミドイミド系繊維、ポリエーテルイミド系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、及びポリエステル系繊維からなる群から選択される少なくとも1つを含んでなる、

〔1〕又は〔2〕に記載の非水電解質電池用セパレータ。

〔4〕前記樹脂は水溶性樹脂である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

〔5〕前記樹脂はポリビニルアルコール系樹脂である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

〔6〕ポリビニルアルコール系樹脂は、ポリビニルアルコール樹脂、エチレンービニルアルコール樹脂、及びポリビニルアセタール樹脂からなる群から選択される少なくとも1つである、〔5〕に記載の非水電解質電池用セパレータ。

40

〔7〕前記樹脂は多孔膜として存在している、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

〔8〕耐熱性フィラーを実質的に含まない、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

〔9〕〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータを含む、非水電解質電池。

【発明の効果】

【0009】

本発明の非水電解質電池用セパレータは、高い耐熱性を有するとともに、容量保持率に優

50

れた非水電解質電池を形成できる。そのため、本発明の非水電解質電池用セパレータは非水電解質電池に好適に使用できる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

〔非水電解質電池用セパレータ〕

本発明の非水電解質電池用セパレータは、不織布と樹脂とを含み、ホワイトインデックス（WIと表記することがある）が30～75である。

【0011】

本発明者は、セパレータのWIを30～75に調整すると、驚くべきことに、セパレータの耐熱性を向上でき、かつ該セパレータを含む電池を繰り返し充放電させることによる電池容量の低下を有効に抑制できることを見出した。理由は定かではないが、WIの数値は、不織布と樹脂とが複合化した複合化物の光拡散性に基づいて、複合化物の構造形態を反映するものであり、WIが30～75を示す特定の複合化構造が、セパレータの不織布による高温熱収縮の抑止能の向上、及び、微小短絡を充填樹脂が抑止することによる電池容量保持能の向上に寄与するためだと推定される。なお、本明細書において、非水電解質電池用セパレータを単に「セパレータ」ということがある。

【0012】

＜不織布＞

本発明における不織布を構成する繊維材料としては、特に限定されず、例えばポリオレフィン系繊維、セルロース系繊維、（メタ）アクリル系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、塩化ビニル系繊維、スチレン系繊維、ポリエステル系繊維、ポリアミド系繊維、ポリカーボネート系繊維、ポリウレタン系繊維などが挙げられる。これらの繊維のうち、セパレータの耐熱性を高めやすい観点から、不織布は、ポリアミド系繊維、ポリイミド系繊維、ポリアミドイミド系繊維、ポリエーテルイミド系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、及びポリエステル系繊維からなる群から選択される少なくとも1つを含んでなることが好ましく、ポリアミド系繊維、ポリビニルアルコール系繊維及びポリエステル系繊維からなる群から選択される少なくとも1つを含んでなることがより好ましく、ポリビニルアルコール系繊維及び／又はポリエステル系繊維を含んでなることがさらに好ましい。

【0013】

ポリビニルアルコール系繊維は、セパレータの電池の容量保持率を高めやすい観点から、ポリビニルアルコール繊維、エチレンービニルアルコール繊維、及びポリビニルアセタール繊維からなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましく、ポリビニルアルコール繊維であることがより好ましい。

【0014】

ポリビニルアルコール繊維、エチレンービニルアルコール繊維、及びポリビニルアセタール繊維は、それぞれ、＜樹脂＞の項に記載のポリビニルアルコール樹脂からなる繊維、＜樹脂＞の項に記載のエチレンービニルアルコール樹脂からなる繊維、及び＜樹脂＞の項に記載のポリビニルアセタール樹脂からなる繊維であることが好ましい。

【0015】

ポリエステル系繊維としては、ポリエステル系樹脂からなる繊維を示し、ポリエステル系樹脂は、主鎖中の主要な結合をエステル結合とする高分子を示し、例えばジカルボン酸由来の構成単位及びジオール由来の構成単位、及び／又はヒドロキシカルボン酸由来の構成単位などを含むことができる。なお、本明細書において、「由来の構成単位」を単に「単位」という場合があり、例えばジカルボン酸由来の構成単位をジカルボン酸単位、ジオール由来の構成単位をジオール単位、ヒドロキシカルボン酸由来の構成単位をヒドロキシカルボン酸単位等と称する場合がある。

【0016】

ポリエステル系樹脂において、ジカルボン酸単位を構成するジカルボン酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン

酸；シクロヘキサンジカルボン酸、ノルボルネンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、1，4-ナフタレンジカルボン酸、2，7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；及びこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。これらの中でも、セパレータの耐熱性及び電池の容量保持率を高めやすい観点から、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が好ましく、テレフタル酸がより好ましい。ジカルボン酸は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0017】

ポリエステル系樹脂において、ジオール単位を構成するジオールとしては、例えばエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、1，4-ブチレングリコール等の脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノール（例えば1，2-シクロヘキサンジメタノール、1，3-シクロヘキサンジメタノール、1，4-シクロヘキサンジメタノール）、ノルボルネンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール等の脂環式ジオール；ビフェノール（例えば4，4'-ビフェノール）、ヒドロキノン等の芳香族ジオールなどが挙げられる。これらの中でも、セパレータの耐熱性及び電池の容量保持率を高めやすい観点から、エチレングリコール等の脂肪族ジオール、4，4'-ビフェノール等の芳香族ジオールが好ましい。ジオールは単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0018】

ポリエステル系樹脂において、ヒドロキシカルボン酸単位を構成するヒドロキシカルボン酸としては、例えば10-ヒドロキシオクタデカン酸、乳酸、ヒドロキシアクリル酸、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸；ヒドロキシメチルシクロヘキサancarボン酸、ヒドロキシメチルノルボルネンカルボン酸、ヒドロキシメチルトリシクロデカンカルボン酸等の脂環式ヒドロキシカルボン酸；ヒドロキシ安息香酸（例えばパラヒドロキシ安息香酸）、ヒドロキシトルイル酸、ヒドロキシナフトエ酸（例えば6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸）、3-（ヒドロキシフェニル）プロピオン酸、ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシ-3-フェニルプロピオン酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸；及びこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。これらの中でも、セパレータの耐熱性及び電池の容量保持率を高めやすい観点から、ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸が好ましい。これらのヒドロキシカルボン酸は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。また、ポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸単位、ジオール単位、及びヒドロキシカルボン酸単位以外の他の構成単位を含んでよい。

【0019】

本発明の一実施態様において、ポリエステル系樹脂におけるジカルボン酸単位とジオール単位との割合は、好ましくは10：1～1：10、より好ましくは5：1～1：5、さらに好ましくは2：1～1：2、特に好ましくは1.5：1～1.5であってよい。

【0020】

本発明の一実施形態において、ポリエステル系繊維は、例えば、ポリエチレンテレフタレート繊維、ポリトリメチレンテレフタレート繊維、ポリブチレンテレフタレート繊維等のポリアルキレンテレフタレート繊維、ポリ乳酸繊維、溶融液晶形成性ポリエステル繊維等が挙げられ、これらの中でも、セパレータの耐熱性を高めやすい観点から、ポリエステル系繊維は、ポリエチレンテレフタレート繊維及び／又は溶融液晶形成性ポリエステル繊維であることが好ましい。

【0021】

不織布の種類としては、湿式法や乾式法によって形成された不織布、メルトブローン不織布、スパンレース不織布、サーマルボンド不織布、ニードルパンチ法によって形成された不織布等が挙げられる。また、不織布の基布の組織としては、平織、綾織等が挙げられる

。【0022】

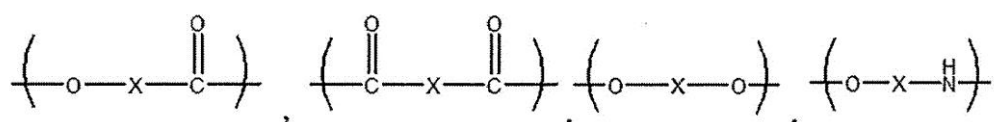
不織布には、必要に応じて着色剤、無機フィラー、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の通常使用され得る添加剤及び／又は熱可塑性エラストマーを本発明の効果を阻害しない範囲で添加してよい。

【0023】

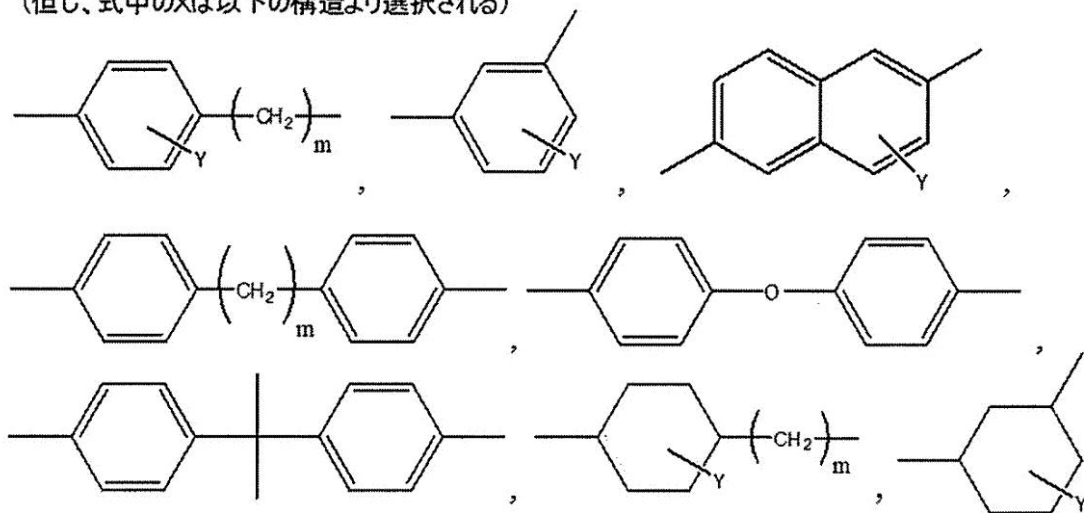
前記熔融液晶形成性ポリエステル繊維を構成する熔融液晶形成性ポリエステルは、耐熱性、耐薬品性に優れた樹脂である。本明細書において、熔融液晶形成性は、熔融相において光学的異方性（液晶性）を示す性質を示し、熔融液晶形成性ポリエステルとは、熔融液晶形成性を示すポリエステルの意味する。「熔融液晶形成性」であることは、例えば、試料をホットステージに載せ窒素雰囲気下で加熱し、試料の透過光を観察することにより認定できる。熔融液晶形成性ポリエステルは、例えば芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸等に由来する反復構成単位からなり、本発明の効果を損なわない限り、芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位は、その化学的構成については特に限定されるものではない。また、本発明の効果を阻害しない範囲で、熔融液晶形成性ポリエステルは、芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミン又は芳香族アミノカルボン酸に由来する構成単位を含んでいてもよい。例えば、好ましい構成単位としては、表1に示す例が挙げられる。

【0024】

【表1】



(但し、式中のXは以下の構造より選択される)



(但し、 $m=0\sim 2$ であり、 Y =水素、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基から選択される置換基である)

【0025】

Y は、それぞれ独立して、1～芳香族環又はシクロ環において置換可能な最大数の範囲で置換し得る置換基であり、具体的には、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基などの炭素数1から4のアルキル基など

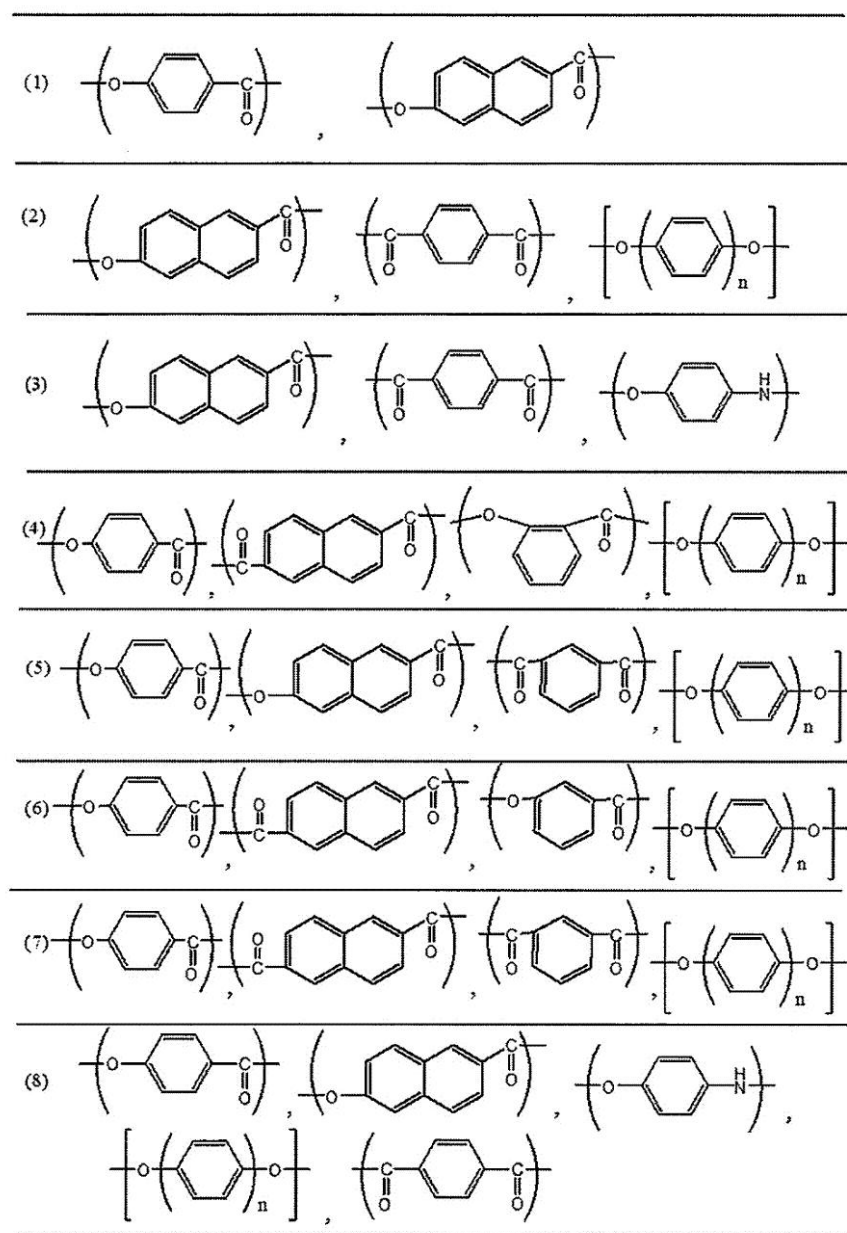
）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基など）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基など）、アラルキル基〔ベンジル基（フェニルメチル基）、フェネチル基（フェニルエチル基）など〕、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基など）、及びアラルキルオキシ基（例えば、ベンジルオキシ基など）から選択される置換基である。

【0026】

より好ましい構成単位としては、下記表2、表3及び表4に示す例（1）～（18）に記載される構成単位が挙げられる。なお、式中の構成単位が、複数の構造を示しうる構成単位である場合、そのような構成単位を二種以上組み合わせて、ポリマーを構成する構成単位として使用してもよい。

【0027】

【表2】



10

20

30

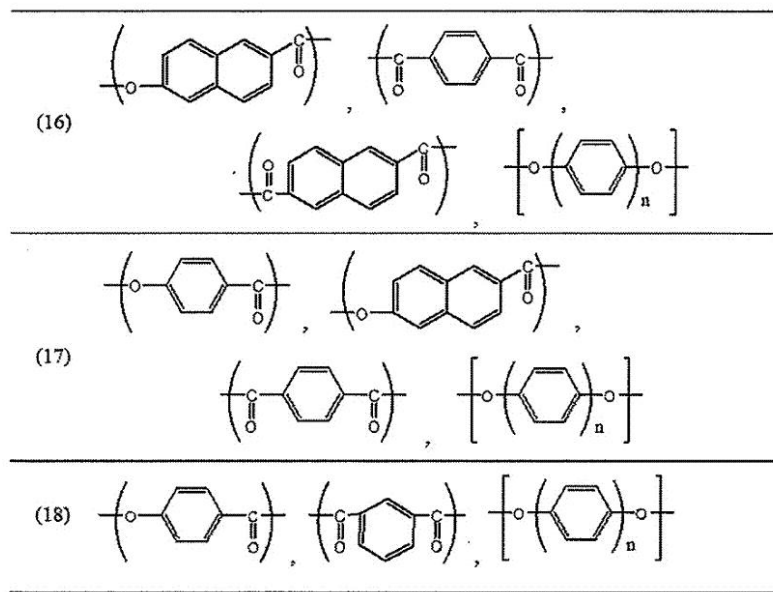
40

50

【表 3】

(9)	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O} \right), \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)$	
(10)	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right), \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right), \left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right)$	10
(11)	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right), \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right), \left[\text{O}-\left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n-\text{O} \right], \left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right)$	
(12)	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right), \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right), \left[\text{O}-\left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n-\text{O} \right]$	20
(13)	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right), \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right), \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(=\text{O}) \right), \left[\text{O}-\left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n-\text{O} \right]$	
(14)	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Y}_1, \text{Y}_2)-\text{O} \right), \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right), \left(\text{C}(=\text{O})-\text{Z}-\text{C}(=\text{O}) \right)$	
(15)	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right), \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right), \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(=\text{O}) \right),$ $\left[\text{O}-\left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n-\text{O} \right], \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}(=\text{O}) \right)$	30
		40
		50

【表 4】



10

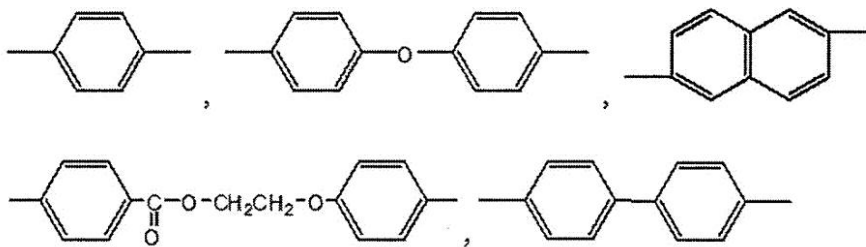
【0028】

20

また、Zとしては、下記式で表される置換基が挙げられる。

【0029】

【化1】



30

【0030】

これらの中でも、本発明で使用する溶融液晶形成性ポリエステルとしては、パラヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸とが主成分となる構成、又はパラヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸とテレフタル酸とビフェノールとが主成分となる構成が好ましい。

【0031】

溶融液晶形成性ポリエステルを含んでなる不織布は、メルトブロー法により得られるメルトブローン不織布であることが好ましい。メルトブロー法は公知の方法を採用することができ、例えば、溶融した溶融液晶形成性ポリエステルを、一列に配列した複数のノズル孔から溶融ポリマーとして吐出し、オリフィスダイに隣接して設備した噴射ガス口から高温高速空気を噴射せしめて、吐出された溶融ポリマーを細繊維化し、次いで繊維流をコレクタであるコンベヤネット上等に捕集して不織布を製造する方法である。

40

【0032】

本発明のセパレータにおいて、不織布の平均繊維径は、好ましくは0.1 μm以上、より好ましくは0.3 μm以上、さらに好ましくは0.8 μm以上、さらにより好ましくは1.0 μm以上、特に好ましくは1.5 μm以上であり、好ましくは15 μm以下、より好ましくは13 μm以下、さらに好ましくは9 μm以下である。不織布の平均繊維径が上記の下限以上であると、得られるセパレータの機械特性及び耐熱性を高めやすく、また不織

50

布の平均繊維径が上記の上限以下であると、薄膜でかつ、得られる電池の内部短絡を抑制し、電池の容量保持率を高めやすい。なお、平均繊維径は、例えば、電子顕微鏡画像から測長して得ることができる。

【0033】

本発明のセパレータにおいて、不織布の目付は、好ましくは 1 g/m^2 以上、より好ましくは 2 g/m^2 以上、さらに好ましくは 3 g/m^2 以上であり、好ましくは 45 g/m^2 以下、より好ましくは 40 g/m^2 以下、さらに好ましくは 30 g/m^2 以下、さらにより好ましくは 20 g/m^2 以下、特に好ましくは 15 g/m^2 以下である。不織布の目付が上記の下限以上であると、セパレータの強度が高まり、電池の容量保持率を高めやすい。またセパレータの耐熱性を高めやすい。不織布の目付が上記の上限以下であると、内部抵抗を低減しやすい。

【0034】

本発明のセパレータにおいて、不織布の融点は、好ましくは 140°C 以上、より好ましくは 200°C 以上、さらに好ましくは 250°C 以上、さらにより好ましくは 300°C 以上、特に好ましくは 330°C 以上であり、好ましくは 650°C 以下、より好ましくは 600°C 以下、さらに好ましくは 550°C 以下である。不織布の融点が上記の下限以上であると、セパレータの耐熱性を高めやすく、また不織布の融点が上記の上限以下であると、成形性を高めやすい。なお、融点は、例えば、示差走査熱量計により測定できる。

【0035】

本発明のセパレータにおいて、不織布の厚み（膜厚）は、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特により好ましくは $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $17\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $13\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $11\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。不織布の厚みが上記の下限以上であると、セパレータの耐熱性、電池の容量保持率及び電解液保持能力を高めやすく、また不織布の厚みが上記の上限以下であると、電池中の活物質の量を増やすことができ、電池容量を高めやすい。なお、不織布の厚みは、厚み測定器により測定でき、例えば実施例に記載の方法により測定できる。

【0036】

不織布は、厚み、均質性の精度向上のために、必要に応じてカレンダー処理やプレス処理を行ってもよく、その目的に応じてグラフト重合やプラズマ処理、コロナ処理などを行ってもよい。

【0037】

<樹脂>

本発明のセパレータは樹脂を含む。樹脂としては、特に限定されないが、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリチオカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、熱可塑性エラストマー、フェノール系樹脂、アミノ系樹脂（尿素樹脂、メラミン樹脂など）、フラン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、ビニルエステル系樹脂、フラン系樹脂、アニリン系樹脂、アセトン-ホルムアルデヒド系樹脂、アルキド系樹脂、マレイミド系樹脂、マレイミド-シアン酸エステル系樹脂、シアン酸エステル系樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、ポリベンズイミダゾール系樹脂、ポリカルボジイミド系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ゴム系樹脂、フッ素系樹脂などが挙げられる。これらの中でも、セパレータの耐熱性及び電池の容量保持率を高めやすく、製造容易性の観点から、樹脂は、水溶性樹脂であることが好ましく、ポリビニルアルコール系樹脂であることがより好ましい。これらの樹脂は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0038】

ポリビニルアルコール系樹脂は、セパレータの耐熱性及び電池の容量保持率を高めやすい観点から、エチレンービニルアルコール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、及びポリビニルアセタール樹脂からなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。これらのポリビニルアルコール系樹脂は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0039】

エチレンービニルアルコール樹脂としては、エチレンー酢酸ビニル共重合体などのエチレンービニルエステル共重合体をケン化して得られるもの等が挙げられる。エチレンービニルアルコール樹脂のエチレン含有率（エチレン変性量）は、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは25モル%以上であり、好ましくは60モル%以下、より好ましくは55モル%以下、さらに好ましくは50モル%以下である。エチレン含有率が上記の下限以上であると、セパレータの強度、耐水性、耐熱性、及び電池の容量保持率を向上しやすく、またエチレン含有率が上記の上限以下であると、エチレンービニルアルコール樹脂が適度な親水性を有し得るため、セパレータの加工がしやすくなる。

【0040】

本発明の一実施態様において、本発明のセパレータに含まれるエチレンービニルアルコール樹脂としては、電解液との親和性、強度、耐熱性及び電池の容量保持率を高めやすい観点から、エチレン含有率が5～60モル%であり、かつ、ケン化度が80モル%以上のものが好ましい。

【0041】

エチレンービニルアルコール樹脂の共重合形態は特に限定されず、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれであってもよい。

【0042】

本発明におけるエチレンービニルアルコール樹脂としては、市販品を使用してもよいし、従来公知の方法により調製したものを使用してもよい。

【0043】

ポリビニルアルコール樹脂は、ビニルアルコール及び必要に応じて他の単量体を重合した樹脂をケン化して得られるもの等が挙げられる。例えば該樹脂をアルコール等の溶媒に溶解した状態でケン化する方法により製造できる。この方法で使用される溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等の低級アルコールが挙げられ、メタノールを好適に使用できる。ケン化反応に使用されるアルコールは、その量が例えば40質量%以下であれば、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチル、ベンゼンなどの溶媒を含有していてもよい。ケン化反応に用いられる触媒としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメトキシドなどのアルカリ触媒、又は鉬酸などの酸触媒が使用される。ケン化反応の温度について特に制限はないが、20～60℃の範囲が好ましい。ケン化反応によって得られるポリビニルアルコール樹脂は、洗浄後、乾燥に付される。

【0044】

ポリビニルアセタール樹脂は、例えば、前記ポリビニルアルコール樹脂をアルデヒドにより、アセタール化することにより製造でき、アセタール化の方法としては、特に限定されず、例えば沈殿法や固液反応法等が挙げられる。沈殿法は、溶媒として例えば水やアセトンを用い、原料であるポリビニルアルコール樹脂を水やアセトンに溶解しておいて、酸などの触媒を加えてアセタール化反応を行い、生成したポリビニルアセタール樹脂を沈澱させ、触媒として用いた酸を中和し、固体粉末として得る方法である。固液反応法は、原料であるポリビニルアルコール樹脂が溶解しない溶媒を使用する点が異なるだけで、その他は、沈澱法と同様に反応を行い得る方法である。いずれの方法による場合でも、得られるポリビニルアセタール樹脂の粉末の中には、未反応のアルデヒド及び中和によって生じた塩等の不純物が含まれるため、この不純物を除くために、不純物が可溶な溶媒を用いて抽出又は蒸発除去することで純度の高いポリビニルアセタール樹脂を得ることができる。

【0045】

アセタール化に使用するアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド（1-ブタノール）、*sec*-ブチルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ドデシルアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；シクロヘキサンカルボアルデヒド、シクロオクタンカルボアルデヒド、トリメチルシクロヘキサンカルボアルデヒド、シクロペンチルアルデヒド、ジメチルシクロヘキサンカルボアルデヒド、メチルシクロヘキサンカルボアルデヒド、メチルシクロペンチルアルデヒドなどの脂肪脂環式アルデヒド； α -カンフォレンアルデヒド、フェランドラール、シクロシトラール、トリメチルテトラヒドロベンズアルデヒド、 α -ピロネンアルデヒド、ミルテナール、ジヒドロミルテナール、カンフェニランアルデヒドなどのテルペン系アルデヒド；ベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、トルアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、クミンアルデヒド、ベンジルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド；シクロヘキセンアルデヒド、ジメチルシクロヘキセンアルデヒド、アクロレインなどの不飽和アルデヒド；フルフラール、5-メチルフルフラールなどの複素環を有するアルデヒド；グルコース、グルコサミンなどのヘミアセタール；4-アミノブチルアルデヒドなどのアミノ基を有するアルデヒド等が挙げられる。これらのアルデヒドは単独又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの中でも、セパレータの電解液との親和性及び電池の容量保持率を高めやすい観点から、*n*-ブチルアルデヒド（1-ブタノール）等の脂肪族アルデヒドが好ましい。また、アルデヒドの代わり又はアルデヒドと併用して、2-プロパノン、メチルエチルケトン、3-ペンタノン、2-ヘキサノンなどの脂肪族ケトン；シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどの脂肪脂環式ケトン；アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの芳香族ケトンなどを用いることもできる。

10

20

【0046】

酸触媒は、公知の酸を用いることができ、その例としては、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、及びパラトルエンスルホン酸などの有機酸が挙げられる。酸触媒は、アセタール反応の最終系における酸濃度が0.5～5.0質量%となる量で通常用いられるが、この濃度に限定されるものではない。これらの酸触媒は、所定量を1度に添加してもよいが、沈澱法の場合、比較的細かい粒子のポリビニルアセタール樹脂を析出沈澱させるために、適当な回数に分割して添加するのが好ましい。一方、固液反応法の場合は、所定量を反応のはじめに一括して添加するのが反応効率の点から好ましい。

30

【0047】

ポリビニルアルコール系樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で、エチレン単位、アセタール単位及びビニルアルコール単位以外に、これらの単位と共重合し得る単量体（他の単量体ともいう）に由来する構造単位が含まれていてもよい。他の単量体としては、例えばプロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセンなどの α -オレフィン類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フタル酸、無水フタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸などの不飽和酸類及びその塩又はその炭素数1～18のアルキルエステル類；アクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその酸塩又はその4級塩などのアクリルアミド類；メタクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその酸塩又はその4級塩などのメタクリルアミド類；N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどのN-ビニルアミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アリルアセテート；プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル類；塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン類；トリメトキシビニルシランなどのビニルシラン類；ポリオキシアルキレンアリルエーテルなどのオキシアルキレ

40

50

ン基を有する化合物；酢酸イソプロペニル；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オールなどのヒドロキシ基含有の α -オレフィン類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのスルホン酸；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロリド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロリド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロリド、N-アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロリド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロリド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミンなどに由来するカチオン基を有する化合物などが挙げられる。これらの中でも、セパレータの耐熱性及び電池の容量保持率を高めやすい観点から、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フタル酸、無水フタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸などの不飽和酸類及びその塩又はその炭素数1～18のアルキルエステル類が好ましい。これらの単量体は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0048】

他の単量体由来の構造単位の含有量は、ポリビニルアルコール系樹脂を構成する構成単位の総モル量に対して、通常20モル%以下であり、10モル%以下が好ましく、5モル%以下がより好ましい。

【0049】

ポリビニルアルコール系樹脂の水酸基量は、ポリビニルアルコール系樹脂のビニル基ユニットを基準として、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上であり、好ましくは100モル%以下、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは85モル%以下、さらにより好ましくは80モル%以下である。水酸基量が上記の範囲内であると、セパレータの耐熱性、電解液との親和性、及び電池の容量保持率を高めやすく、セパレータの透気度を低減しやすい。水酸基量は例えば ^1H -NMRにて測定できる。なお、ビニル基ユニットとは、式- $(\text{CH}_2-\text{C}(\text{R})\text{H})$ -で表される構成単位を示し、Rは、H又は置換基を示す。

【0050】

ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、好ましくは50モル%以上、より好ましくは55モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上であり、好ましくは100モル%以下である。ケン化度が上記の範囲内であると、セパレータの耐熱性、電解液との親和性及び電池の容量保持率を高めやすく、セパレータの透気度を低減しやすい。ケン化度は、JIS-K6726に従って測定できる。

【0051】

本発明の一実施態様において、ポリビニルアルコール系樹脂としてポリビニルアルコール樹脂を使用するときのケン化度は、好ましくは50モル%以上、より好ましくは55モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上、特に好ましくは65モル%以上であり、好ましくは100モル%以下、より好ましくは99モル%以下、さらに好ましくは98モル%以下である。ケン化度が上記の範囲内であると、セパレータの耐熱性、電解液に対する膨潤性が高くなり電池の容量保持率を高めやすく、セパレータの透気度を低減させやすい。

【0052】

本発明の一実施態様において、ポリビニルアルコール系樹脂としてエチレン-ビニルアルコール樹脂及び／又はポリビニルアセタール樹脂を使用するときのケン化度は、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95モル%以上であり、好ましくは100モル%以下である。ケン化度が上記の範囲内であると、セパレータの耐熱性、電解液との親和性及び電池の容量保持率を高めやすく、セパレータの透気度を低減しやすい。ケン化度は、JIS-K6726に従って測定できる。なお、本明細書において、ポリビニルアセタール樹脂のケン化度は、アセタール化する前のポリビニルアルコール系樹脂のケン化度を意味する。

【0053】

本発明の一実施態様において、ポリビニルアルコール系樹脂の粘度平均重合度は、好ましくは100以上、より好ましくは300以上、さらに好ましくは400以上、さらにより好ましくは600以上であり、好ましくは5000以下、より好ましくは3000以下、さらに好ましくは2500以下である。粘度平均重合度が上記の下限以上であると、セパレータの強度及び耐熱性を高めやすく、電池の容量保持率を高めやすい。また、粘度平均重合度が上記の上限以下であると、成膜性を高めやすい。なお、ポリビニルアルコール系樹脂の粘度平均重合度は、JIS-K6726に従って測定でき、例えば実施例に記載の方法により測定できる。

【0054】

本発明の一実施態様において、本発明のセパレータ中の樹脂の担持量は、好ましくは1.3 g/m²以上、より好ましくは1.5 g/m²以上、さらに好ましくは1.8 g/m²以上、さらにより好ましくは2.0 g/m²以上であり、好ましくは5.5 g/m²以下、より好ましくは5.0 g/m²以下、さらに好ましくは4.5 g/m²以下、さらにより好ましくは4.0 g/m²以下、特に好ましくは3.5 g/m²以下、特により好ましくは3.0 g/m²以下である。樹脂の担持量が上記の下限以上であると、セパレータの強度及び耐熱性を向上しやすく、また電池の内部短絡を抑制しやすい。さらに電極との接着性及び吸液性を高めやすい。樹脂の担持量が上記の上限以下であると、セパレータの透気度を低減しやすく、また電池の容量保持率を高めやすい。なお、樹脂の担持量 (g/m²) は、セパレータ1 m²に対する樹脂の量 (g) を示す。また、樹脂の担持量 (g/m²) は、セパレータの量 (g/m²) から、不織布のみの量 (g/m²) を差し引くことで算出してもよく、例えば実施例に記載の方法により算出できる。

【0055】

本発明の一実施態様において、本発明のセパレータ中の樹脂の含有量は、セパレータの質量に対して、好ましくは5質量%以上、より好ましくは8質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上、さらにより好ましくは15質量%以上、特に好ましくは20質量%以上、特により好ましくは25質量%以上であり、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは45質量%以下である。セパレータ中の樹脂の含有量が上記の下限以上であると、セパレータの強度及び耐熱性を向上しやすく、また電池の内部短絡を抑制しやすい。さらに電極との接着性及び吸液性を高めやすい。樹脂の含有量が上記の上限以下であると、セパレータの透気度を低減しやすく、また電池の容量保持率を高めやすい。樹脂の含有量は、セパレータの質量から、不織布のみの質量を差し引くことで算出してもよいし；溶解試験、例えばセパレータから樹脂が溶解するが、不織布が溶解しない溶剤（例えばジメチルスルホキシド等）にて樹脂を溶解させ、溶解前の質量から溶解後の質量を差し引くことにより、算出してもよいし；熱分析、例えば熱重量測定装置 (TG) を用いた重量変化により算出してもよい。

【0056】

本発明のセパレータに含まれる樹脂は、多孔膜（樹脂多孔膜ともいう）として存在していることが好ましい。セパレータ中で樹脂が樹脂多孔膜の状態が存在している、すなわち、セパレータが樹脂多孔膜を含むと、セパレータの強度、耐熱性及び電極との接着性を高めやすく、また電池の内部短絡を抑制し、容量保持率を高めやすい。なお、多孔膜は膜の内外に多数の細孔を有する膜のことを示す。

【0057】

樹脂（好ましくは樹脂多孔膜）は、添加剤 (a) を含んでいてもよい。添加剤 (a) としては、例えば、セパレータに含まれる樹脂以外的高分子化合物、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、消泡剤及びアンチブロッキング剤などの無機微粉体；多孔膜形成促進剤（例えばポリエチレングリコール）などの有機物等が挙げられる。添加剤 (a) は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。添加剤 (a) の含有量は、添加剤を含む樹脂の質量（すなわち、樹脂自体と添加剤との合計質量）に対して、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下である。また、本発明の一実施態様にお

いて、界面活性剤の含有量は、界面活性剤を含む樹脂の質量（すなわち、樹脂自体と界面活性剤との合計質量）に対して、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下、特に好ましくは0.5質量%以下、より特に好ましくは0.1質量%以下である。

【0058】

＜非水電解質電池用セパレータ＞

本発明のセパレータは、前記不織布と前記樹脂とを含み、WIが30～75である。そのため、高耐熱性を有するとともに、容量保持率に優れた非水電解質電池を形成できる。さらに本発明のセパレータは、薄膜であっても、このような効果を発現できる。したがって、本発明のセパレータは、非水電解質電池に好適に使用できる。

10

【0059】

一方、WIが30～75の範囲外であると、微小短絡が発生したり、耐熱性や容量保持能が低下する傾向がある。

【0060】

WIは、30以上、好ましくは32以上、より好ましくは34以上、さらに好ましくは36以上であり、75以下、好ましくは70以下、より好ましくは65以下、さらに好ましくは60以下、さらにより好ましくは55以下、特に好ましくは50以下、特により好ましくは45以下である。WIが上記の下限以上であると、電池の内部短絡を抑制しやすく、電池の容量保持率を高めやすい。WIが上記の上限以下であると、セパレータの耐熱性を向上しやすいため、膜収縮率を低減しやすい。さらに電池の容量保持率を高めやすい。なお、WIは、American Standards Test Methods E313に準拠して、分光測色計を用いて測定でき、例えば実施例に記載の方法により測定できる。また、本発明のセパレータは、少なくとも一方の面（片面）においてWIの上記範囲を満たしていればよく、好ましくは両面においてWIの上記範囲を満たす。

20

【0061】

WIの数値は、上記の通り、不織布と樹脂とが複合化した複合化物の構造形態を反映するものであり、WIが30～75の範囲（所定範囲ともいう）を示す複合化構造は、耐熱性や電池容量保持能を高める観点から有利である。特に、不織布の表面部から内部にわたり、不織布と、最適な量の樹脂とが複合化している、より詳細には、不織布を構成する一部の繊維がセパレータの表面に存在し、かつ該表面から内部にかけて不織布の繊維間に最適な量の樹脂が存在している複合化構造（最適な複合化構造ともいう）を有する場合、WIが所定範囲を満たし得る。

30

【0062】

本発明の一実施態様では、セパレータを構成する不織布は低いWI値を示し、樹脂多孔膜は高いWI値を示し得る。かかる実施態様においては、不織布単独では低いWI値を示すものの、不織布と樹脂とが複合化されて最適な複合化構造が形成されることにより、光拡散性が高くなることでWIが増加し、30～75の範囲を充足し得ると考えられる。一方、複合化されていたとしても、不織布との関係で樹脂の担持量が最適な量でない場合には、最適な複合化構造が形成されず、WIが所定範囲を満たし得ない。また、樹脂の担持量が同程度であっても、WIが所定範囲を満たす場合と満たさない場合がある。例えば、単に不織布表面を樹脂が被覆している場合にはWIは所定範囲を満たし得ない。このように、WIは、主にセパレータの複合化構造に起因する指標と考えられ、意外なことに、WIが所定範囲を満たすセパレータの複合化構造は、耐熱性及び電池の容量保持能の向上に寄与することができる。本明細書において、複合化とは、不織布表面を樹脂が単に被覆（又はコート）している状態ではなく、不織布を構成する繊維間（又は空隙）に樹脂が存在（又は侵入）している状態を示す。

40

【0063】

本発明のセパレータにおいて、WIは、〔非水電解質電池用セパレータの製造方法〕の項に記載の方法、特に脱液工程を含む方法によりセパレータを製造することや、不織布又は樹脂の種類及び含有量（又は担持量）等を適宜調整すること、例えば本発明の好ましいも

50

のを採用すること等により、30～75の範囲内に調整できる。なお、不織布又は樹脂の前記種類は、不織布の平均繊維径、目付、融点等、樹脂の水酸基量、けん化度、粘度平均重合度等、不織布又は樹脂の厚み等を含む意味である。本発明の一実施態様では、例えば複合化される樹脂（好ましくは複合化されるポリビニルアルコール系樹脂）の担持量が大きくなるほど、WIが高くなる傾向がある。

【0064】

本発明のセパレータは、イエローインデックス（YIということがある）が-10～2.0であることが好ましい。本発明者は、セパレータのWIが30～75の範囲内であることに加え、YIが-10～2.0の範囲内であると、セパレータの耐熱性及び得られる電池の容量保持率をより向上しやすいことを見出した。理由は定かではないが、以下の理由が推定される。WIは、上記の通り、主にセパレータの複合化構造に依存し得るものであるのに対して、YIは不織布や樹脂の種類等、特に不織布の種類に応じて変化し得るものであると考えられる。そして、YIが上記の範囲内であるセパレータは、特に耐熱性や電池の容量保持能を発現しやすい不織布等を含んでなり得るためだと推定される。

【0065】

本発明のセパレータは、YIが好ましくは-10以上、より好ましくは-5.0以上、さらに好ましくは-2.5以上、さらにより好ましくは-1.5以上であり、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.0以下である。YIが上記の下限以上であると、セパレータの耐熱性を高めやすく、またYIが上記の上限以下であると、得られる電池の内部短絡を抑制することができ、電池の容量保持率を高めやすい。YIは、American Standards Test Methods E313に準拠して、分光測色計を用いて測定でき、例えば実施例に記載の方法により測定できる。なお、YIは、[非水電解質電池用セパレータの製造方法]の項に記載の方法、特に脱液工程を含む方法によりセパレータを製造することや、不織布又は樹脂の種類及び含有量（又は担持量）等を適宜調整すること、例えば本発明の好ましいものを採用すること等により、-10～2.0の範囲に調整できる。

【0066】

本発明のセパレータは、薄膜であっても、優れた耐熱性に加え、優れた電池の容量保持率を有することができる。本発明のセパレータの厚み（膜厚）は、好ましくは25 μ m以下、より好ましくは20 μ m以下、さらに好ましくは15 μ m以下、さらにより好ましくは14 μ m以下、特に好ましくは12 μ m以下、特により好ましくは10 μ m以下、最も好ましくは9 μ m以下である。セパレータの厚みが上記の下限以上であると、電池の容量保持率を高めやすく、またセパレータの厚みが上記の上限以下であると、電池中の活物質の量を増やすことができ、電池容量を高めやすい。セパレータの厚みは、厚み測定器により測定でき、例えば実施例に記載の方法により測定できる。なお、セパレータの厚みは、例えば不織布の厚みや樹脂の担持量等を適宜変更することにより調整できる。

【0067】

本発明の一実施態様において、本発明のセパレータの透気度は、好ましくは1秒以上、より好ましくは5秒以上、さらに好ましくは10秒以上、さらにより好ましくは20秒以上であり、好ましくは500秒以下、より好ましくは400秒以下、さらに好ましくは300秒以下、さらにより好ましくは100秒以下、特に好ましくは80秒以下である。透気度が上記の下限以上であると、電池の容量保持率及び電解液の吸液性を高めやすい。また、セパレータと電極との接着性を高めやすいため、電池作製工程においてセパレータと電極との位置ずれが生じにくい。一方、透気度が上記の上限以下であると、電解液の通液性を高めやすい傾向にある。本明細書において、透気度とは透気抵抗度を示し、その値が低いほど、空気が通りやすいことを意味する。透気度は、JIS P8117に準拠して測定でき、透気度の評価は、1サンプルにつき場所を変えて5回測定を行い、その平均値を透気度とすることができ、例えば実施例に記載の方法により測定できる。なお、透気度は、例えば、不織布の空隙の大きさ（又は目付）や、樹脂の含有量（又は担持量）、樹脂多孔膜の細孔径などを適宜変更することにより調整できる。

【0068】

本発明の一実施態様において、本発明のセパレータを100℃で1時間乾燥した後の含水量は、好ましくは1%（10,000ppm）以下、より好ましくは0.8%（8,000ppm）以下、さらに好ましくは0.5%（5,000ppm）以下、さらにより好ましくは0.3%（3,000ppm）以下、特に好ましくは0.11%（1,100ppm）以下である。セパレータの含水量が上記の上限以下であると、電解液中での樹脂の分解を抑制しやすく、電池の容量保持率を高めやすい。該含水量の下限は0%以上である。含水量は、セパレータを100℃で1時間乾燥後、温度120℃で水分測定装置を用いて測定できる。なお、セパレータの含水量は、不織布や樹脂の水酸基量などを適宜変更することにより調整でき、例えば樹脂の水酸基量が小さくなるほど、低減する傾向がある。

10

【0069】

本発明の一実施態様において、本発明のセパレータの150℃における膜収縮率は、好ましくは30%以下、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは5.0%以下、さらにより好ましくは2.0%以下、特に好ましくは1.5%以下、特により好ましくは1.0%以下、特にさらに好ましくは0.5%以下、最も好ましくは0.1%以下である。膜収縮率が上記の上限以下であると、耐熱性を発現しやすい。膜収縮率の下限は通常0%以上である。膜収縮率は、150℃で1時間加熱したときの膜収縮率であり、例えば実施例に記載の方法により算出できる。なお、本明細書において、耐熱性とは、熱に対するセパレータの耐久性を示し、例えば上記膜収縮率により評価できる。

【0070】

本発明のセパレータを含んでなる電池は、優れた容量保持率を発現できる。本発明のセパレータを含んでなる電池の容量保持率（放電容量保持率ともいう）は、好ましくは90%以上、より好ましくは90.5%以上、さらに好ましくは91%以上、さらにより好ましくは91.5%以上、特に好ましくは92%以上、特により好ましくは92.5%以上、最も好ましくは93%以上である。電池の容量保持率は、例えば実施例に記載の方法により測定できる。なお、本明細書において、電池の容量保持率が優れるとは、電池の容量保持率が高いことを意味する。

20

【0071】

本発明のセパレータは、不織布と樹脂以外の他の添加剤を含んでいてよい。他の添加剤としては、特に限定されないが、例えば前記添加剤（a）が挙げられる。他の添加剤は、上記の通り、樹脂中、好ましくは樹脂多孔膜中に含まれていてもよく、不織布中に含まれていてもよく、不織布又は樹脂とは独立した形態で含まれていてもよい。セパレータに含まれる他の添加剤の質量は、セパレータの質量に対して、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下である。

30

本発明のセパレータは十分な耐熱性を発現できるため、本発明の一実施態様では、本発明のセパレータは好ましくは耐熱性フィラーを実質的に含まない。「実質的に含まない」とは、耐熱性フィラーの含有量が、セパレータの質量に対して、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下、さらにより好ましくは0.5質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以下、特により好ましくは0.01質量%以下、最も好ましくは0.001質量%以下であることを示す。

40

【0072】

本発明のセパレータにおいて、不織布は1枚で使用してもよいし、2枚以上使用して積層体としてもよい。例えば、不織布を複数枚重ねた積層体と樹脂とを含んでなるセパレータであってもよく、好ましくは該積層体と樹脂とが複合化されたセパレータであってもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲であれば、セパレータに機能層等の他の層が積層されていてもよい。

【0073】

[非水電解質電池用セパレータの製造方法]

本発明のセパレータの製造方法は、特に限定されないが、前記樹脂を溶媒に溶解させて、樹脂溶液を得る工程（I）；得られた樹脂溶液を、前記不織布に含浸させる工程（II）；

50

樹脂含浸不織布を脱液する工程（III）；及び、凝固液により、脱液した樹脂含浸不織布中の樹脂を凝固させる工程（IV）を含む方法が好ましい。なお、得られるセパレータ中の樹脂が多孔膜として存在する場合は、前記樹脂溶液を多孔膜形成用溶液ということがある。

【0074】

工程（I）において、溶媒としては、樹脂を溶解し得る溶媒であれば特に限定されないが、例えば水、有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒；N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-メチル- α -メチルピロリドン、N-エチル- α -メチルピロリドン等のN-アルキルピロリドン等の環状アミド系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、モルホリン、N-メチルモルホリン等の環状エーテル系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；スルホラン等のスルホン系溶媒などが挙げられる。これらの中でも、樹脂（好ましくはポリビニルアルコール系樹脂）の溶解性の観点から、水、アルコール系溶媒及びスルホキシド系溶媒が好ましい。これらの有機溶媒は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

10

【0075】

本発明の一実施態様において、溶媒として、水と有機溶媒とを含む混合溶媒を用いる場合、該混合溶媒における水と有機溶媒との混合比率（水／有機溶媒）は、体積比で好ましくは3／97～70／30であり、より好ましくは5／95～65／35である。上記範囲の比率で水と有機溶媒とを含む混合溶媒を用いることにより、セパレータの形成に適する固形分濃度の樹脂（好ましくはポリビニルアルコール系樹脂）を含む樹脂溶液を容易に調製しやすい。

20

【0076】

樹脂溶液における樹脂の固形分濃度は、好ましくは0.1～20質量％であり、より好ましくは0.5～15質量％である。樹脂の固形分濃度が上記範囲であると、樹脂溶液の取扱性が良好であり、セパレータの形成を行いやすい。

【0077】

工程（I）において、樹脂溶液は、樹脂、溶媒、及び任意に前記添加剤を混合、好ましくは攪拌混合して樹脂を溶解することで得られる。混合温度は、溶媒の沸点や溶解性にもよるが、例えば20～100℃、好ましくは25～95℃程度であってもよい。なお、添加剤として、多孔膜形成促進剤を添加すると、相分離成分として多孔膜の形成を促進させやすく、得られるセパレータの透気度を低減し、容量保持率を高めやすい。

30

【0078】

工程（II）は、樹脂溶液を不織布に含浸させる工程である。含浸させる方法としては、例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬法、ハケ塗り法などが挙げられ、適量の樹脂が不織布を構成する繊維間に侵入し、得られるセパレータのWI及びYIが上記の所定範囲を満たしやすい観点から、浸漬法が好ましい。含浸時の溶液温度は、好ましくは20～100℃、より好ましくは25～80℃である。含浸工程を含むことにより、得られるセパレータの不織布を構成する繊維間（又は空隙）に樹脂が存在しやすくなり、WI及びYIが上記の所定範囲を満たしやすい。

40

【0079】

工程（III）は、含浸して得られた樹脂含浸不織布を脱液する工程である。脱液工程では、不織布表面に存在（又は付着）する樹脂溶液を除去する。脱液の方法は、例えばブレードコーター、ナイフコーター、バーコーター、アプリケーションター、ロールコーター、スクイズロール、ニップロール等の装置を用いて、該装置の塗工部もしくは脱液部と不織布表面との間に、好ましくは少なくともクリアランスを設けず、より好ましくは該装置の塗工部もしくは脱液部を不織布表面に接触させながら、該不織布表面に沿って（又は不織布の厚

50

み方向に対して垂直な方向に沿って) 脱液する方法が好ましい。このように脱液することで、得られるセパレータのW I 及びY I を上記の所定範囲に調整しやすい。脱液時の溶液温度は、好ましくは0～70℃、より好ましくは5～60℃である。このような脱液工程を含むことにより、工程(IV)後に、不織布の表面全体を樹脂が被覆することなく、表面部から内部にかけて不織布を構成する繊維と樹脂とが複合化されたセパレータが得られ、セパレータのW I 及びY I を上記の所定範囲に調整しやすい。なお、本発明ではセパレータの少なくとも一方の面を脱液すればよいが、両面を脱液することがより好ましい。

【0080】

本発明の一実施態様では、搬送された樹脂含浸不織布を、例えばブレードコーターにより脱液してもよい。ブレードコーター等による脱液では、ブレードを樹脂含浸不織布の両表面に接触させながら脱液できるため、得られるセパレータのW I 及びY I を上記の所定範囲に調整しやすい。また、ブレードに押し込む圧力、ブレードの角度などを調整することにより、W I、Y I 及び担持する樹脂の担持量(又は含有量)を調整できる。このような脱液方法を用いれば、ロール・ツー・ロール方式による製造が可能となり、生産性を向上できる。しかも、基材を使用しなくてもよく、セパレータ両面のW I 及びY I を効率良く上記の所定範囲に調整できる。具体的にロール・ツー・ロール方式による方法としては、例えば、ロールに搬送された不織布を、前記多孔膜形成用溶液、ブレードコーター、後述の凝固液、及び乾燥域を介して搬送させて巻き取る方法などが挙げられる。

【0081】

本発明の一実施態様では、基材上、好ましくは水平台に載せた基材上に、樹脂含浸不織布を置き、樹脂含浸不織布の基材とは反対側の面を上記のように脱液してもよい。基材としては、特に限定されず、公知の樹脂を含んでなる基材を用いてもよいし、ガラス基板を用いてもよい。このような方法であると、不織布の表面に存在(又は付着)する樹脂溶液を脱液しやすく、特に一方の面の脱液により、セパレータの両方の面において、W I 及びY I を上記の所定範囲に調整しやすい。より詳細には、当該実施態様では、前記装置と樹脂含浸不織布表面との間に少なくともクリアランスを設けずに脱液を実施するために、前記装置と前記基材表面との間のクリアランス(基材表面に対するクリアランスともいう)が樹脂含浸不織布の厚み以下となる位置で、該厚み方向に対して垂直な方向に沿って脱液を行うことが好ましい。基材表面に対するクリアランスは、樹脂含浸不織布の厚み以下であれば特に限定されず、樹脂含浸不織布の厚みに応じて適宜選択でき、好ましくは15μm以下、より好ましくは12μm以下、さらに好ましくは10μm以下である。クリアランスが上記の上限以下であると、得られるセパレータのW I 及びY I を上記の所定範囲に調整しやすく、該クリアランスを小さくするほど、W I が小さくなる傾向がある。

【0082】

工程(IV)は、凝固液により、脱液した樹脂含浸不織布中の樹脂を凝固させる工程である。凝固させる方法としては、例えば脱液した樹脂含浸不織布を凝固液中に浸漬させる方法などが挙げられる。本発明の一実施態様では、ロール・ツー・ロール方式による実施態様では、ロールにより搬送された樹脂含浸不織布を、凝固液を通して搬送する方法が好ましい。また、基材上に置いた樹脂含浸不織布ごと凝固液中に浸漬させ、凝固後、基材を剥離することが好ましい。

【0083】

凝固液は、樹脂溶液を凝固し得る溶媒、例えば樹脂に対する貧溶媒であれば特に限定されない。該凝固液としては、例えば、水、有機溶媒、水と有機溶媒などとの混合溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-プロパノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒が挙げられる。これらは単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0084】

凝固液の温度は、好ましくは0～70℃、より好ましくは3～60℃、さらに好ましくは5～50℃である。凝固液の温度が上記範囲内であると、不織布を構成する繊維間及び/又は繊維上に樹脂、好ましくは樹脂多孔膜が形成されやすく、透気度を本発明の上記範囲

に調整しやすい。

【0085】

本発明の製造方法において、樹脂含浸不織布の凝固液中への浸漬時間は、例えば0.1秒～30分間であり、好ましくは1秒以上、より好ましくは3秒以上であり、好ましくは25分以下、より好ましくは20分以下である。浸漬時間が上記の下限以上であると、樹脂が十分に凝固しやすく、例えば樹脂多孔膜を形成する場合、所望の細孔径を有する細孔が得られやすい。また、浸漬時間が上記の上限以下であると、凝固液中の過度な膨潤を抑制できる。

【0086】

工程(IV)により、樹脂の湿潤膜を含む不織布が得られる。得られた湿潤膜に対して、溶媒を除去するための乾燥処理を施してもよい。乾燥処理の方法としては、特に限定されず、例えば、自然乾燥；温風、熱風、低湿風による通気乾燥；加熱乾燥；減圧／真空乾燥；赤外線、遠赤外線、電子線などの照射線乾燥、及びこれらの組み合わせにより行ってもよい。凝固工程において形成された細孔及び空隙を乱すことなく生産効率を向上し得る観点からは、通気乾燥が好ましい。乾燥条件は、用いる溶媒の種類や湿潤膜内に含まれる溶媒量等に応じて、樹脂、好ましくは樹脂多孔膜を損傷（例えば、応力集中による亀裂の発生）しない範囲で、できる限り早く溶媒を除去できるように適宜決定すればよい。例えば、乾燥温度は、通常10～150℃、好ましくは25～110℃であり、乾燥時間は、通常1～90分程度である。

【0087】

さらに、セパレータの平滑性を向上させるため、溶媒を除去したセパレータに圧延処理を施してもよい。圧延方法としては、例えば、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

【0088】

〔非水電解質電池〕

本発明は、本発明の非水電解質電池用セパレータを含む、非水電解質電池を包含する。非水電解質電池としては、例えば、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、リチウム硫黄電池、全固体電池、リチウムイオンキャパシタ、リチウム電池等が挙げられる。非水電解質電池は、例えば非水電解質一次電池又は非水電解質二次電池であってもよく、好ましくは非水電解質二次電池である。本発明の非水電解質電池は、本発明のセパレータを含むため、耐熱性が高く、容量保持率（又は放電容量保持率）に優れている。さらに、セパレータの膜厚が薄くても、優れた耐熱性及び容量保持率を発現できる。このように、本発明の非水電解質電池は、セパレータの膜厚を薄くできるため、電池中の活物質の量を増やすことができ、電池容量を高めやすい。したがって、本発明の非水電解質電池は、高耐熱性を有するとともに、優れた容量保持率と高い電池容量とを両立できる。

【0089】

本発明の一実施態様では、本発明の非水電解質電池には、本発明のセパレータに加えて、正極と負極と電解液とが含まれる。本発明の非水電解質電池は、公知の材料及び技術を用いて製造することができる。

【0090】

本発明の非水電解質電池（単に「電池」という場合がある）は、本発明のセパレータと電極（負極及び正極）と電解液とを少なくとも備える。本発明の非水電解質電池としては、例えば、リチウムイオン電池、リチウム金属電池、ナトリウムイオン電池、カリウムイオン電池、マグネシウム電池、リチウム硫黄電池、全固体型リチウム電池、金属空気電池、リチウムイオンキャパシタなどが挙げられる。

【0091】

非水電解質電池に含まれる正極及び負極は、それぞれ、正極又は負極活物質の硬化体と集電体とを含む。該硬化体は、必要に応じてバインダー（例えばバインダー樹脂）を含有してもよい。

【0092】

負極活物質は、従来から非水電解質電池の負極活物質として用いられている材料を使用することができ、その例としては、アモルファスカーボン、人工グラファイト、天然グラファイト（黒鉛）、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、ピッチ系炭素繊維、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、ハードカーボン、ソフトカーボン、メソポーラスカーボン、ポリアセン等の導電性高分子などの炭素質材料、 SiO_x 、 SnO_x 、 LiTiO_x で表される複合金属酸化物やその他の金属酸化物やリチウム金属、リチウム合金などのリチウム系金属、 TiS_2 、 LiTiS_2 などの金属化合物及び、金属酸化物と炭素質材料との複合材料、マグネシウム、鉄、亜鉛、アルミニウムなどの金属などが挙げられる。

【0093】

10

正極活物質としては、例えば、従来から非水電解質電池の正極活物質として用いられている材料を使用することができ、その例としては、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物や LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiCoMnO_2 などのリチウム含有複合金属酸化物、 $\text{P}_2-\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 NaCrO_2 、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 、 NaMnO 、 Na_xCoO_2 などのナトリウム含有複合金属酸化物、 $\text{K}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_xMnO_2 、 $\text{K}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 KFeSO_4F などカリウム含有複合金属酸化物、 Mo_3S 、 MgTi_2S_4 、 V_2O_5 、 NiVO 、 MgFeSiO_4 、カーボンペーパー、炭素材料、硫黄系などが挙げられる。これらの正極活物質は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

20

【0094】

非水電解質電池に含まれる正極及び負極は、さらに導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤は、非水電解質電池を高出力化するために用いられるものであり、正極又は負極に使用する場合に依りて適宜選択でき、その例としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維等が挙げられる。得られる非水電解質電池が高出力化しやすい観点からは、これらの中でも、アセチレンブラックが含有されていることが好ましい。

【0095】

正極及び／又は負極が導電助剤を含有する場合、導電助剤の含有量は、活物質100質量部に対して、好ましくは0.1～15質量部、より好ましくは1～10質量部、さらに好ましくは3～10質量部である。導電助剤の含有量が上記範囲であると、電池容量を低下させることなく十分な導電補助効果がある。

30

【0096】

バインダーとしては、従来から非水電解質電池の負極活物質として用いられている材料を使用することができ、その例としてはSBR、NBR、アクリルゴム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、アクリル系、ポリアミドイミド系、ポリビニルコール系などが挙げられる。

【0097】

負極や正極に用いるバインダーは、入手容易性と生産性向上のバランスから、SBR系エマルジョンを用いることが好適な態様の1つである。

40

【0098】

正極及び／又は負極は、前記バインダー、前記活物質及び前記導電助剤以外にも、必要に応じて、難燃助剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤等の添加剤を含むことができる。

【0099】

電極は、正極又は負極活物質とバインダー樹脂と、さらに1種以上の溶媒とを含む組成物（以下において、スラリー組成物とも称する）を集電体に塗布し、溶媒を乾燥等により除去して得ることができる。また、乾燥後に電極を圧延処理してもよい。

【0100】

50

集電体としては、導電性材料からなるものであれば、特に限定されず、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などの金属材料などが挙げられる。これらの集電体は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。集電体の中でも、活物質の接着性及び放電容量の観点から、正極集電体としてはアルミニウムが好ましく、負極集電体としては銅が好ましい。

【0101】

スラリー組成物を集電体に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、押出しコーター、リバースローラー、ドクターブレード、アプリーケーター等が挙げられる。スラリー組成物の塗布量は、スラリー組成物由来の硬化体の所望とする厚みに応じて、適宜選択される。

【0102】

電極の圧延方法としては、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。プレス圧としては、電池容量を高めやすい観点から、1～40MPaが好ましい。

【0103】

集電体の厚さは、好ましくは1～20 μm 、より好ましくは2～15 μm である。また、硬化体の厚さは好ましくは10～400 μm であり、より好ましくは20～300 μm である。電極の厚さは好ましくは20～200 μm である。

【0104】

本発明の非水電解質電池に含まれる電解液は、電解質塩、有機溶媒及び／又は添加剤を含むものであってもよいし、固体電解質やイオン液体及び電解質塩含有イオン液体でもよい。該電解質塩は、通常の水電解質電池に用いられるものであれば、固体状、液状、ゲル状のいずれでもよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを適宜選択すればよい。具体的な電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiTFSa 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 NaPF_6 、 NaTFSa 、 NaFSI 、 KFSI 、 KPF_6 、 $\text{Mg}(\text{TFSa})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{TFSa})_2$ 、 $\text{Mg}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ などが挙げられる。

【0105】

電解液に含まれる溶媒は、特に限定されず、その具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ビニレンカーボネートなどのカーボネート類； γ -ブチラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサランなどのオキサラン類；アセトニトリルやニトロメタンなどの含窒素化合物類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの有機酸エステル類；リン酸トリエチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルなどの無機酸エステル類；ジグライム類；トリグライム類；スルホラン類；3-メチル-2-オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン類；1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、ナフタスルトンなどのスルトン類などが挙げられ、これらは単独又は二種以上組み合わせて使用できる。ゲル状の電解液を用いるときは、ゲル化剤としてニトリル系重合体、アクリル系重合体、フッ素系重合体、アルキレンオキサイド系重合体などを加えることができる。

【0106】

電解液に含まれる添加剤は、特に限定されず、VC、VEC、FEC、 LiFSI などが挙げられる。

【0107】

10

20

30

40

50

固体電解質は特に限定されず、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 LGPS 、 LSiPSCl 、 LSiSnPS などの硫化物系、 LLTO 、 LATP 、 LLZO 、 LAGP 、 LIPON などの酸化物系、 $\text{PEO}-\text{LiTFSI}$ などの高分子系、 LiBH_4 、 LiBH_4-LiI 、 $\text{LiBH}_4-\text{LiNH}_2$ 、 $\text{LiBH}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ などの錯体系、クロソボラン、カーボランなどの水素化物系などが挙げられる。

【0108】

電解液として使用されるイオン液体は、特に限定されず、例えばアンモニウム系、ピロリジニウム系、ピリジニウム系、イミダゾリウム系、ピペリジニウム系、ピラゾリウム系、オキサゾリウム系、ピリダジニウム系、ホスホニウム系、スルホニウム系、トリアゾリウム系及びその混合物のうちから選択された1以上の陽イオンと BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 $(\text{F}_5\text{O}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 及び $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ の内から選択された少なくとも一つから選択された1種類以上の陰イオンを含む化合物などが挙げられる。

【0109】

本発明において、非水電解質電池の形状は、公知のコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角型、扁平型などいずれであってもよい。本発明のセパレータを構成部材として含む本発明の非水電解質電池は、安全性が高く、かつ、内部抵抗の上昇を生じ難く、優れた容量保持率を有するとともに、高電池容量等の優れた電池特性を有する。本発明の非水電解質電池は、様々な用途に好適に用いることができ、例えば、小型化、薄型化、軽量化及び高性能化の要求される携帯端末や、高容量化及び大電流での充放電特性などの性能が要求される電気自動車等の大型機器に用いられる電池として有用である。

【実施例】

【0110】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0111】

<厚み>

実施例及び比較例で得られたセパレータの厚みは、厚み測定器（定圧厚さ測定器PG-02J、テフロック社製）を用いて測定した。

【0112】

実施例及び比較例で使用した不織布の厚みは、厚み測定器（Thickness meter B-1、東洋精機製作所）を用いて測定した。

【0113】

<粘度平均重合度>

実施例及び比較例で使用したポリビニルアルコール系樹脂の粘度平均重合度は、JISK 6726に従って測定した。

【0114】

<樹脂担持量>

実施例及び比較例で得られたセパレータの量（ g/m^2 ）から、不織布のみの量（ g/m^2 ）を差し引くことにより樹脂の担持量（ g/m^2 ）を算出した。なお、樹脂の含有量（質量%）は、セパレータの量（ g/m^2 ）と樹脂の担持量（ g/m^2 ）を用いて算出した。

【0115】

<ホワイトインデックス（WI）及びイエローインデックス（YI）>

実施例及び比較例で得られたセパレータのWI及びYIは、American Standards Test Methods E313に準拠して、以下のように測定した。

分光測色計（型番：CM-3500d、KONICA MINOLTA社製）を用いて、以下条件でのゼロ点校正、白色校正を行った。下敷きとして、黒板を実験台に設置し、その上にセパレータを1枚乗せ、測定した。

(W I、Y I測定条件)

測定径：内径 8 mm

測定：S C I (Specular Component Include (正反射光を含む))

UV：1 0 0 % (UV成分を含む)

光源 1：D 6 5 (昼光、色温度 6 5 0 4 k)

観察視野：1 0° (C I E 1 9 6 4)

表示系：W I A S T E E 3 1 3 白色度

Y I A S T E E 3 1 3 黄色度

手動平均：3 (回数)

標準偏差：S C I 0. 2 0

自動平均回数：3

測定待ち時間：0. 0 s

【0 1 1 6】

<透気度>

実施例及び比較例で得られたセパレータの透気度は、J I S P 8 1 1 7 に準拠して、以下の条件より求めた。透気度の評価は、1 サンプルにつき場所を変えて 5 回測定を行い、その平均値を透気度とした。

(測定条件)

測定装置：王研式透気度平滑度試験機 (旭精工株式会社製)

測定時間：2 分

【0 1 1 7】

<ケン化度の測定及び粘度平均重合度>

J I S - K 6 7 2 6 に従って、実施例及び比較例で使用したポリビニルアルコール系樹脂のケン化度及び粘度平均重合度を測定した。

【0 1 1 8】

<膜収縮率>

実施例及び比較例で得られたセパレータを ϕ 1 7 mm に打ち抜き、1 5 0 °C で 1 時間加熱した。次式に従い膜収縮率を算出した。

膜収縮率 = (加熱前の直径 - 加熱後の直径) / 加熱前の直径 \times 1 0 0

【0 1 1 9】

<電池の容量保持率>

実施例及び比較例で得られたセパレータを 5. 1 \times 5. 0 cm のサイズに切り出した。次いで、剥離強度試験に用いたものと同等の正極を 4. 8 \times 4. 5 cm、剥離強度試験に用いたものと同等の負極を 4. 9 \times 4. 7 cm のサイズにそれぞれ切出し、リードタブを付けた。これらの電極で、上記サイズに切り出したセパレータ 1 枚を挟み込んだ。この電極で挟み込んだ該セパレータをアルミラミネートパックの中に、リードタブがアルミラミネートパックの外に出るようにして設置した。次いで、前記アルミラミネートパックに、電解液 (エチレンカーボネート (E C) / エチルメチルカーボネート (E M C) / ジメチルカーボネート (D M C) = 1 / 1 / 1、1. 0 M L i P F₆) 5 7 0 μ l を減圧封入して、容量保持率測定用ラミネートセル (非水電解質電池) を作製した。

上記作製したラミネートセルについて、市販の充放電試験機 (T O S C A T 3 1 0 0、東洋システム製) を用いて試験を実施した。充電では、リチウム電位に対して 0. 0 1 V まで 0. 2 C の定電流充電を行い、さらにリチウム電位に対して 0. 0 1 V の定電圧充電を 0. 0 2 m A の電流となるまで行った。放電では、リチウム電位に対して 1. 5 V まで 0. 2 C の定電流放電を行った。ラミネートセルを 2 5 °C の恒温槽に置き、上述の条件で、1 0 0 回充放電を繰り返し、次式に従い容量保持率を算出した。

容量保持率 = 1 0 0 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量 \times 1 0 0

【0 1 2 0】

[実施例 1]

(1) 多孔膜形成用溶液の調製

10

20

30

40

50

ポリビニルアルコール系水溶液（クラレ製、製品名「クラストマーAP20」、ポリビニルアルコール-ポリアクリル酸共重合樹脂、ケン化度97～98モル%、粘度平均重合度1700、水酸基量24～85モル%、固形分濃度10質量%）に、ポリエチレングリコール（分子量1000、富士フィルム和光純薬製）を、該樹脂100質量部に対し42重量部添加した多孔膜形成用溶液を調製した。多孔膜形成用溶液の固形分濃度は、10質量%であった。

【0121】

（2）多孔膜の作製

上記で得られた50℃の多孔膜形成用溶液をバットに入れ、熔融液晶形成性ポリエステル不織布（クラレ製、目付4.1g/m²、厚さ10μm、平均繊維径2.5μm～3μm、融点350℃）を上記バット内にロール搬送させて浸し、不織布に溶液を染み込ませることで含浸し、次いで、樹脂含浸不織布両面から過剰な液をブレードコーターを用いて脱液した。該脱液は、樹脂含浸不織布表面とブレードの脱液部との間にクリアランスを設けずに該不織布表面に沿って行った。次いで、20℃のイソプロピルアルコール浴にロール搬送させて20分間浸漬させ、凝固させた。次いで、湿潤膜を含む不織布をイソプロピルアルコール浴から取り出した後、80℃熱風乾燥後に巻取り、100℃で1時間乾燥した。

10

【0122】

（3）圧延

得られたセパレータを25℃、線圧40kg/cmの条件下、ロールプレス（宝泉株式会社製）を用いて圧延処理を行なった。このようにして、不織布とポリビニルアルコール樹脂からなる多孔膜とを含む非水電解質電池用セパレータを得た。得られたセパレータの厚みは8μmであった。

20

【0123】

〔実施例2〕

（1）多孔膜形成用溶液の調製

ポリビニルブチラル樹脂粉末（クラレ製、「Mowital B60T」、ケン化度96～99モル%、粘度平均重合度1700、水酸基量24～27モル%）を、ジメチルスルホキシドに、70℃3時間で溶解させ、固形分濃度8質量%の多孔膜形成用溶液を調製した。

30

【0124】

（2）多孔膜の作製

上記で得られた25℃の多孔膜形成用溶液をバットに入れ、熔融液晶形成性ポリエステル不織布（目付4.1g/m²、厚さ10μm、平均繊維径2.5μm～3μm、融点350℃）を上記バット内にロール搬送させて浸し、不織布に溶液を染み込ませることで含浸し、次いで、樹脂含浸不織布両面から過剰な液をブレードコーターを用いて脱液した。該脱液は、樹脂含浸不織布表面とブレードの脱液部との間にクリアランスを設けずに該不織布表面に沿って行った。次いで、25℃の水浴にロール搬送させて10分間浸漬させ、凝固させた。次いで、ポリビニルブチラル樹脂の湿潤膜を含む不織布を水浴から取り出した後、80℃熱風乾燥後に巻取り、100℃で1時間乾燥した。

40

【0125】

（3）圧延

実施例1と同様の方法にて行い、非水電解質電池用セパレータを得た。得られたセパレータの厚みは8μmであった。

【0126】

〔実施例3〕

（1）多孔膜形成用溶液の調製

エチレン-ビニルアルコール樹脂粉末（クラレ製、「E105B」、エチレン変性量44モル%、ケン化度100モル%、粘度平均重合度960、水酸基量56モル%）を、水と1-プロパノールとの混合溶媒（水/1-プロパノール=40/60体積比）に、70℃

50

3時間で溶解させ、固形分濃度8質量%の多孔膜形成用溶液を調製した。

【0127】

(2) 多孔膜の作製

上記で得られた50℃に感温した多孔膜形成用溶液をバットに入れ、熔融液晶形成性ポリエステル不織布（クラレ製、目付4.1g/m²、厚さ10μm、平均繊維径2.5μm～3μm、融点350℃）を上記バット内にロール搬送させて浸し、不織布に溶液を染み込ませることで含浸し、次いで、樹脂含浸不織布両面から過剰な液をブレードコーターを用いて脱液した。該脱液は、樹脂含浸不織布表面とブレードの脱液部との間にクリアランスを設けずに該不織布表面に沿って行った。次いで、40℃の水浴にロール搬送させて10分間浸漬させ、凝固させた。次いで、エチレンービニルアルコール樹脂の湿潤膜を含む不織布を水浴から取り出した後、80℃熱風乾燥後に巻取り、100℃で1時間乾燥した

10

。【0128】

(3) 圧延

実施例1と同様の方法にて行い、非水電解質電池用セパレータを得た。厚みは8μmであった。

【0129】

〔実施例4〕

熔融液晶形成性ポリエステル不織布を、ビニロン（ポリビニルアルコール繊維、クラレ製、「クラレビニロンVP」：目付3.2g/m²、厚さ11μm、平均繊維径5.0μm～7.0μm、融点200℃以上）不織布に変更したこと以外は、実施例3と同様の方法で非水電解質電池用セパレータを作製した。

20

【0130】

〔実施例5〕

熔融液晶形成性ポリエステル不織布を、ポリエチレンテレフタレート不織布（目付6.2g/m²、厚さ9μm、平均繊維径6.0μm～8.0μm、融点255℃）に変更したこと以外は、実施例3と同様の方法で非水電解質電池用セパレータを作製した。

【0131】

〔比較例1〕

セパレータとして、市販のPPセパレータ（厚み9μm）を用いた。

30

【0132】

〔比較例2〕

セパレータとして、市販のアラミドコート耐熱セパレータ（厚み10μm）を用いた。

【0133】

〔比較例3〕

多孔膜形成用溶液の固形分濃度を5質量%にしたこと以外は、実施例3と同様の方法で非水電解質電池用セパレータを作製した。

【0134】

〔比較例4〕

多孔膜形成用溶液の固形分濃度を18質量%にしたこと以外は、実施例3と同様の方法で非水電解質電池用セパレータを作製した。

40

【0135】

〔比較例5〕

上記(2)多孔膜の作製において、脱液後に水浴に入れずに（凝固させずに）乾燥させたこと以外は、実施例3と同様の方法で非水電解質電池用セパレータを作製した。得られたセパレータは、多孔膜にならず、不織布に樹脂が充填されたセパレータであった。

【0136】

〔比較例6〕

セパレータとして、実施例1で使用した熔融液晶形成性ポリエステル不織布を用いた。

【0137】

50

〔比較例 7〕

セパレータとして、実施例 4 で使用したビニロン不織布を用いた。

【0138】

〔比較例 8〕

セパレータとして、実施例 5 で使用したポリエチレンテレフタレート不織布を用いた。

【0139】

実施例及び比較例で得られた非水電解質電池用セパレータを用いて、厚み、樹脂担持量、 $W I$ 、 $Y I$ 、膜収縮率、及び電池の容量維持率の測定を行った。その結果を表 1 に示す。なお、表 1 中、「樹脂担持量」については、括弧内にセパレータの質量に対する樹脂の含有量（質量％）の値も示す。

10

20

30

40

50

【表 1】

	基材	樹脂	厚み μm	樹脂担持量 g/m^2 (質量%)	WI	YI	透気度 秒	膜収縮率 %	容量保持 率 %
実施例 1	ポリアリレート	PVA	8	2.4 (36.9)	52	-1.0	77	0	92.6
実施例 2	ポリアリレート	PVB	8	2.3 (35.9)	42	0.5	76	0	92.8
実施例 3	ポリアリレート	EVOH	8	2.2 (34.9)	41	0.9	43	0	93.3
実施例 4	ビニロン	EVOH	12	2.4 (42.9)	35	-1.3	22	0	93.1
実施例 5	PET	EVOH	9	2.4 (27.9)	35	-4.0	61	0	93.0
比較例 1	PPセパレータ	-	9	0	96	-14.0	101	85	94.5
比較例 2	耐熱コート セパレータ	アラミド	10	-	90	-15.0	167	59	93.2
比較例 3	ポリアリレート	EVOH	8	1.2 (22.6)	22	2.9	0	0	×
比較例 4	ポリアリレート	EVOH	25	5.6 (57.7)	77	-1.7	655	0	89.1
比較例 5	ポリアリレート	EVOH	11	2.1 (33.9)	17	5.0	980	0	×
比較例 6	ポリアリレート	-	8	0	19	3.3	0	0	×
比較例 7	ビニロン	-	10	0	26	-3.0	0	0	×
比較例 8	PET	-	7	0	29	-3.1	0	0	×

10

20

30

40

50

【0140】

表1に示されるように、実施例1～5で得られた非水電解質電池用セパレータは、膜収縮率が低く、かつ容量保持率が高い。これに対して、比較例1及び2で得られた非水電解質電池用セパレータは、膜収縮率が顕著に高く、また比較例3～8で得られた非水電解質電池用セパレータは、電池の短絡が生じるか、又は電池の容量保持率が低い。したがって、本発明の非水電解質電池用セパレータは、高い耐熱性を有するとともに、かつ容量保持率に優れた電池を形成できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<i>H O 1 M 50/423 (2021.01)</i>	H O 1 M 50/423	