

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6945008号
(P6945008)

(45) 発行日 令和3年10月6日 (2021. 10. 6)

(24) 登録日 令和3年9月15日 (2021. 9. 15)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 50/489 (2021. 01)

H O 1 M 50/489

H O 1 M 50/44 (2021. 01)

H O 1 M 50/44

H O 1 M 50/431 (2021. 01)

H O 1 M 50/431

H O 1 M 50/443 (2021. 01)

H O 1 M 50/443

C

H O 1 M 50/449 (2021. 01)

H O 1 M 50/443

D

請求項の数 28 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-555319 (P2019-555319)

(86) (22) 出願日 平成30年11月20日 (2018. 11. 20)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2018/042891

(87) 国際公開番号 W02019/103011

(87) 国際公開日 令和1年5月31日 (2019. 5. 31)

審査請求日 令和1年12月3日 (2019. 12. 3)

(31) 優先権主張番号 特願2017-223764 (P2017-223764)

(32) 優先日 平成29年11月21日 (2017. 11. 21)

(33) 優先権主張国・地域又は機関

日本国 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願2017-223776 (P2017-223776)

(32) 優先日 平成29年11月21日 (2017. 11. 21)

(33) 優先権主張国・地域又は機関

日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000033

旭化成株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100123582

弁理士 三橋 真二

(74) 代理人 100108903

弁理士 中村 和広

(74) 代理人 100142387

弁理士 齋藤 都子

(74) 代理人 100135895

弁理士 三間 俊介

(72) 発明者 中澤 祐仁

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス用セパレータ及び蓄電デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム (L i) を吸蔵可能な材料 (A) を有する活性層を含み、かつ透気度が $650\text{ s} / 100\text{ m l}$ 以下であり、

前記活性層は、前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) と、導電性材料 (B) とを含み、かつ前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) の平均粒径が、前記導電性材料 (B) の平均粒径の 1 . 1 倍以上であり、かつ

前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) 及び前記導電性材料 (B) が、平均粒径について区別可能な複数の材料である、蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 2】

前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) の平均粒径が、前記導電性材料 (B) の平均粒径の 2 倍以上である、請求項 1 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 3】

前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) の平均粒径が、前記導電性材料 (B) の平均粒径の 500 倍以下である、請求項 1 又は 2 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 4】

前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以上であり、かつ前記導電性材料 (B) の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{ m}$ 未満である、請求項 1 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

。

【請求項 5】

10

20

前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) の平均粒径が $30 \mu\text{m}$ 以下であり、前記導電性材料 (B) の平均粒径が $0.005 \mu\text{m}$ 以上である、請求項 4 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 6】

前記導電性材料 (B) の平均粒径が、 $0.1 \mu\text{m}$ 未満である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 7】

前記導電性材料 (B) として、カーボンブラック；グラファイト；ハードカーボン；低温焼成炭素；非晶質カーボン；カーボンファイバー；アセチレンブラック；Al、Sb、Be、Cr、Cu、Au、Fe、Pb、Mg、Mn、Hg、Mo、Ni、Pt、Ag、Ti、Sn、Zr、Zn、Li、Na、K、Ca、V、Co、Mo、Y 又はこれらの合金；モネル；ニクロム；スチール；ステンレス、又はポリチオフェン；ポリアセチレン；ポリアニリン；及びポリピロールから成る群から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 8】

蓄電デバイス用セパレータは、少なくとも 1 層の絶縁層を有し、かつ前記活性層が、前記絶縁層上に設けられている、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 9】

蓄電デバイス用セパレータは、第 1 の絶縁層及び第 2 の絶縁層を有し、かつ前記活性層が、前記第 1 の絶縁層と前記第 2 の絶縁層に挟まれている、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 10】

前記第 1 の絶縁層及び前記第 2 の絶縁層が、ポリオレフィン、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステル及び無機粒子から成る群から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 9 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 11】

前記第 1 の絶縁層又は第 2 の絶縁層が、ポリオレフィン樹脂を含み、かつ前記第 1 の絶縁層又は第 2 の絶縁層中に含まれる前記ポリオレフィン樹脂の含有量は、 30 質量%以上 100 質量%以下である、請求項 9 又は 10 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 12】

リチウム (Li) を吸蔵可能な材料 (A) を有する活性層を含み、かつ透気度が $650 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以下である蓄電デバイス用セパレータであって、

前記蓄電デバイス用セパレータが、前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) を含む前記活性層と、前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) を含まない第 1 及び第 2 の絶縁層とを含み、

前記活性層が、前記第 1 の絶縁層と前記第 2 の絶縁層に挟まれており、

前記活性層の面方向の電気抵抗率が、 10^{-7} cm 以上 10^{-9} cm 以下であり、かつ

前記第 1 及び第 2 の絶縁層の少なくとも一方の平均孔数が、 $135 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以下である、蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 13】

前記第 1 及び第 2 の絶縁層の少なくとも一方の平均孔数が、 $10 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以上である、請求項 12 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 14】

リチウム (Li) を吸蔵可能な材料 (A) を有する活性層を含み、かつ透気度が $650 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以下である蓄電デバイス用セパレータであって、

前記蓄電デバイス用セパレータが、前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) を含む前記活性層と、前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) を含まない第 1 及び第 2 の絶縁層とを含み

、
 前記活性層が、前記第 1 の絶縁層と前記第 2 の絶縁層に挟まれており、
 前記活性層の面方向の電気抵抗率が、 10.0 cm 超過 10^5 cm 未満であり、か
つ
前記第 1 及び第 2 の絶縁層の少なくとも一方の平均孔数が、 $10 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以上である
、蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 15】

前記第 1 及び第 2 の絶縁層の少なくとも一方の平均孔数が、 $200 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以下である、請求項 14 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 16】

前記第 1 の絶縁層又は前記第 2 の絶縁層が、ポリオレフィン樹脂を含み、かつ前記第 1 の絶縁層又は前記第 2 の絶縁層中に含まれるポリオレフィン樹脂の含有量は、 $30 \text{ 質量}\%$ 以上 $100 \text{ 質量}\%$ 以下である、請求項 12 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 17】

前記第 1 及び第 2 の絶縁層の少なくとも一方の平均孔径が、 $0.03 \sim 0.15 \mu\text{m}$ である、請求項 9 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 18】

前記第 1 及び第 2 の絶縁層の少なくとも一方が、無機粒子を含む、請求項 9 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 19】

前記無機粒子の形状が、鱗片状、板状及びブロック状から成る群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 18 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 20】

前記無機粒子が、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、硫酸バリウム及びジルコニアから成る群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 18 又は 19 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 21】

前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) が、薄片状、鱗片状、板状、ブロック状、又は球状である、請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 22】

耐電圧測定試験において短絡したときの電圧値が、 $0.3 \sim 4.5 \text{ kV}$ である、請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 23】

前記透気度が、 $30 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以上である、請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 24】

正極と、請求項 1 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータと、負極と、電解液とを含む蓄電デバイス。

【請求項 25】

正極と、請求項 1 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータと、負極と、リチウム (Li) 伝導媒体とを含み、かつ前記 Li 伝導媒体が、ゲル状又は固体状である蓄電デバイス。

【請求項 26】

前記蓄電デバイス用セパレータは、無機粒子を含む絶縁層を有し、かつ前記無機粒子を含む前記絶縁層が、少なくとも一部の負極面に接するように配置された、請求項 24 又は 25 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 27】

充電時の前記負極の電位 ($v_{\text{SLi}^+ / \text{Li}}$) が、前記リチウム (Li) を吸蔵可能な材料 (A) の電位 ($v_{\text{SLi}^+ / \text{Li}}$) よりも低い、請求項 24 ~ 26 のいずれか 1

10

20

30

40

50

項に記載の蓄電デバイス。

【請求項 28】

リチウム電池又はリチウムイオン二次電池である、請求項 24 ~ 27 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイス（以下、単に「電池」ともいう。）の発電要素に用いる蓄電デバイス用セパレータに関し、さらには、これを用いた電池、これを用いた車両及び電池搭載機器に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、蓄電デバイスでは、正極板と負極板との間に電池用セパレータを介在させた発電要素に、電解液を含浸させていた。

これらの蓄電デバイスでは、比較的低温下で比較的大きな電流でデバイスを充電するなどの条件下では、負極板にリチウム（Li）が析出して、この負極板から金属 Li がデンドライト（樹枝状結晶）として成長することがある。このようなデンドライトが成長し続けると、セパレータを突き破って、若しくは貫通して正極板にまで届くか、又は正極板に接近することで、自身が経路となって短絡する不具合を生じることがある。例えば、基材のみから成る従来の単層セパレータを備えるリチウムイオン二次電池の釘刺し試験時に、釘が正極、セパレータ及び負極を貫通すると、釘中の電子（ e^- ）は負極から正極へ著しく高速で移動し、かつ Li^+ イオンも負極から正極へ著しく高速で移動するので、大電流が流れて発熱量が増加し、安全性を損なう傾向にある。

20

【0003】

また、析出したデンドライト（金属 Li）が折れると、負極板と導通しない状態で、反応性の高い金属 Li が存在することもある。このように、デンドライト又はこれに起因する金属 Li が多く存在すると、他の部位が短絡したり、過充電により発熱した場合に、周囲にある反応性の高い金属 Li までもが反応して、さらに発熱が生じたりする不具合に繋がり易く、また電池の容量劣化の原因となる。

これに対して、特許文献 1 ~ 3 には、正負極とセパレータとを備える蓄電デバイス内に、Li を吸蔵することが可能な化合物の層を形成することによって、デンドライトの成長を抑制できることが記述されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】国際公開第 2001/063687 号

【特許文献 2】特開 2010 - 219012 号公報

【特許文献 3】特開 2013 - 109866 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

しかしながら、特許文献 1 ~ 3 に記載のセパレータでは、デンドライトの成長を抑制するには不十分であり、さらには電池出力特性及びサイクル特性を両立することが困難であった。また、特許文献 1 ~ 3 に記載のセパレータには、蓄電デバイスの釘刺し試験、過充電試験などの安全性について未だに検討の余地がある。

したがって、本発明は、デンドライトを効率的に抑制し、電池特性、サイクル特性及び安全性を向上させることができる蓄電デバイス用セパレータ、及びそれを含む蓄電デバイスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

50

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、蓄電デバイス用セパレータに活性層を含有させ、かつ蓄電デバイス用セパレータの透気度を調整することによって、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。すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

リチウム (L i) を吸蔵可能な材料 (A) を有する活性層を含み、かつ透気度が $650\text{ s} / 100\text{ ml}$ 以下である蓄電デバイス用セパレータ。

[2]

前記活性層は、前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) と、導電性材料 (B) とを含み、かつ前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) の平均粒径が、前記導電性材料 (B) の平均粒径の 1 . 1 倍以上である、項目 1 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

10

[3]

前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) の平均粒径が、前記導電性材料 (B) の平均粒径の 2 倍以上である、項目 2 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[4]

前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) の平均粒径が、前記導電性材料 (B) の平均粒径の 500 倍以下である、項目 2 又は 3 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[5]

前記活性層は、前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) と、導電性材料 (B) とを含み、前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、かつ前記導電性材料 (B) の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である、項目 1 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

20

[6]

前記リチウムを吸蔵可能な材料 (A) の平均粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、前記導電性材料 (B) の平均粒径が $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以上である、項目 5 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[7]

前記導電性材料 (B) の平均粒径が、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である、項目 2 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[8]

前記導電性材料 (B) として、カーボンブラック；グラファイト；ハードカーボン；低温焼成炭素；非晶質カーボン；カーボンファイバー；アセチレンブラック；Al、Sb、Be、Cr、Cu、Au、Fe、Pb、Mg、Mn、Hg、Mo、Ni、Pt、Ag、Ti、Sn、Zr、Zn、Li、Na、K、Ca、V、Co、Mo、Y 又はこれらの合金；モネル；ニクロム；スチール；ステンレス、又はポリチオフェン；ポリアセチレン；ポリアニリン；及びポリピロールから成る群から選択される少なくとも 1 つを含む、項目 2 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

30

[9]

蓄電デバイス用セパレータは、少なくとも 1 層の絶縁層を有し、かつ前記活性層が、前記絶縁層上に設けられている、項目 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[10]

蓄電デバイス用セパレータは、第 1 の絶縁層及び第 2 の絶縁層を有し、かつ前記活性層が、前記第 1 の絶縁層と前記第 2 の絶縁層に挟まれている、項目 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

40

[11]

前記第 1 の絶縁層及び前記第 2 の絶縁層が、ポリオレフィン、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステル及び無機粒子から成る群から選択される少なくとも 1 つを含む、項目 10 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[12]

前記第 1 の絶縁層又は第 2 の絶縁層が、ポリオレフィン樹脂を含み、かつ前記第 1 の絶

50

縁層又は第2の絶縁層中に含まれる前記ポリオレフィン樹脂の含有量は、30質量%以上100質量%以下である、項目10に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[13]

前記蓄電デバイス用セパレータが、前記リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む前記活性層と、前記リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含まない第1及び第2の絶縁層とを含み、

前記活性層が、前記第1の絶縁層と前記第2の絶縁層に挟まれており、かつ

前記活性層の面方向の電気抵抗率が、 10^{-7} cm以上 10^{-0} cm以下である、項目1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[14]

前記第1及び第2の絶縁層の少なくとも一方の平均孔数が、 135 個/ μm^2 以下である、項目13に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[15]

前記第1及び第2の絶縁層の少なくとも一方の平均孔数が、 10 個/ μm^2 以上である、項目13又は14に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[16]

前記蓄電デバイス用セパレータが、前記リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む前記活性層と、前記リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含まない第1及び第2の絶縁層とを含み、

前記活性層が、前記第1の絶縁層と前記第2の絶縁層に挟まれており、かつ

前記活性層の面方向の電気抵抗率が、 10^{-0} cm超過 10^{-5} cm未満である、項目1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[17]

前記第1及び第2の絶縁層の少なくとも一方の平均孔数が、 10 個/ μm^2 以上である、項目16に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[18]

前記第1及び第2の絶縁層の少なくとも一方の平均孔数が、 200 個/ μm^2 以下である、項目16又は17に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[19]

前記第1の絶縁層又は前記第2の絶縁層が、ポリオレフィン樹脂を含み、かつ前記第1の絶縁層又は前記第2の絶縁層中に含まれるポリオレフィン樹脂の含有量は、30質量%以上100質量%以下である、項目13～18のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[20]

前記第1及び第2の絶縁層の少なくとも一方の平均孔径が、 $0.03 \sim 0.15 \mu\text{m}$ である、項目10～19のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[21]

前記第1及び第2の絶縁層の少なくとも一方が、無機粒子を含む、項目10～20のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[22]

前記無機粒子の形状が、鱗片状、板状及びブロック状から成る群から選択される少なくとも1つである、項目21に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[23]

前記無機粒子が、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、硫酸バリウム及びジルコニアから成る群から選択される少なくとも1つである、項目21又は22に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[24]

前記リチウムを吸蔵可能な材料(A)が、薄片状、鱗片状、板状、ブロック状、又は球状である、項目1～23のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[25]

10

20

30

40

50

耐電圧測定試験において短絡したときの電圧値が、 $0.3 \sim 4.5 \text{ kV}$ である、項目1～24のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[26]

前記透気度が、 $30 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以上である、項目1～25のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[27]

正極と、項目1～26のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータと、負極と、電解液とを含む蓄電デバイス。

[28]

正極と、項目1～26のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータと、負極と、リチウム(Li)伝導媒体とを含み、かつ前記Li伝導媒体が、ゲル状又は固体状である蓄電デバイス。

10

[29]

前記蓄電デバイス用セパレータは、無機粒子を含む絶縁層を有し、かつ前記無機粒子を含む前記絶縁層が、少なくとも一部の負極面に接するように配置された、項目27又は28に記載の蓄電デバイス。

[30]

充電時の前記負極の電位($v_{\text{SLi}^+ / \text{Li}}$)が、前記リチウム(Li)を吸蔵可能な材料(A)の電位($v_{\text{SLi}^+ / \text{Li}}$)よりも低い、項目27～29のいずれか1項に記載の蓄電デバイス。

20

[31]

リチウム電池又はリチウムイオン二次電池である、項目27～30のいずれか1項に記載の蓄電デバイス。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、デンドライトの発生又は成長を効率的に抑制し、蓄電デバイスの電池特性及び安全性を向上させることができる。また、本発明によれば、蓄電デバイスにおいて、負極板からデンドライトが成長した際にも、その成長を抑制し、短絡を抑制することができ、蓄電デバイスの釘刺し試験での安全性、電池出力特性及びサイクル特性を向上させることが可能である。さらに、本発明によれば、蓄電デバイスの釘刺し試験、過充電試験などにおいて、著しく優れた安全性を確保することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明の実施形態(以下、「本実施形態」という。)を詳細に説明するが、本発明は本実施形態に限定されるものではない。本明細書において、各数値範囲の上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。また、各数値の測定は、特に言及しない限り、実施例で説明される方法に従って行なわれることができる。

【0009】

<セパレータ>

本実施形態に係る蓄電デバイス用セパレータ(以下、「セパレータ」という。)は、リチウム(Li)を吸蔵可能な材料(A)を有する活性層を含み、かつ透気度が $650 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以下である。本実施形態では、活性層中の材料(A)が、イオン透過性を担保しつつデンドライトの成長を効率的に抑制して蓄電デバイスの安全性に寄与し、かつ透気度が $650 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以下のセパレータは、良好な電気特性及びサイクル特性を有する傾向にある。セパレータの透気度は、電気特性又はサイクル特性の観点から、好ましくは、 $600 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以下、 $550 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以下、 $500 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以下、 $450 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以下、又は $400 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以下であり、強度又は安全性の観点から、好ましくは、 $30 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以上、 $100 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以上、 $120 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以上、 $140 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以上、又は $160 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以上である。

40

【0010】

50

所望により、セパレータは、リチウム（Li）を吸蔵可能な材料（A）に加えて、樹脂、導電性材料（B）、無機フィラー、有機フィラーなどを含んでよい。

【0011】

本実施形態に係るセパレータの構造は、単層又は積層であることができる。一般に、単層セパレータは、ポリオレフィン微多孔膜などの基材から成り、積層セパレータは、基材と、基材に積層された少なくとも1つの層を含む。少なくとも1つの層は、例えば、絶縁性、接着性、熱可塑性、無機多孔性などを有してよく、かつ一枚の膜で形成されるか、又はドット塗工、ストライプ塗工などで形成されたパターンでよい。本実施形態では、リチウムを吸蔵可能な材料（A）を有する活性層は、基材として単層セパレータを構成することができるだけでなく、積層セパレータの基材上に配置されることもできる。また、活性層は、基材上に一枚の層として形成されるだけでなく、基材上に形成されたドット塗工、ストライプ塗工などのパターンも含むことができる。

10

【0012】

<セパレータの好ましい実施形態1>

好ましい実施形態1では、セパレータの活性層は、リチウムを吸蔵可能な材料（A）と、導電性材料（B）とを含み、かつリチウムを吸蔵可能な材料（A）の平均粒径が、導電性材料（B）の平均粒径の1.1倍以上である。実施形態1では、リチウムを吸蔵可能な材料（A）は、平均粒径の観点で、導電性材料（B）の1.1倍以上大きい。リチウムを吸蔵可能な材料（A）は、相対的に寸法が大きく、リチウム吸蔵量を増大させ、他方では導電性材料（B）は、相対的に寸法が小さいため、材料（A）との接触点の観点から導電効率を向上させる。したがって、好ましい実施形態1に係るセパレータは、リチウム拡散性が良好であり、蓄電デバイスにおいて活性層全体をデンドライトトラップとして利用可能であるため、デンドライト抑制に効果的である。同様の観点から、リチウムを吸蔵可能な材料（A）は、平均粒径について導電性材料（B）の1.3倍以上、2倍以上、又は2.5倍以上大きいことがより好ましい。平均粒径について、リチウムを吸蔵可能な材料（A）は、導電性、セパレータ全厚又はイオン透過性の観点から、導電性材料（B）の500倍以下、300倍以下、250倍以下、200倍以下、150倍以下、100倍以下、又は50.0倍以下であることがより好ましい。

20

【0013】

リチウムを吸蔵可能な材料（A）の平均粒径については、イオン透過性を担保しつつデンドライトの成長を効率的に抑制するという観点から、その下限値は、好ましくは、1 μ m以上、又は2 μ m以上であり、その上限値は、好ましくは、30 μ m以下、又は29 μ m以下である。

30

【0014】

導電性材料（B）の平均粒径については、デンドライト抑制と蓄電デバイスの安全性の観点から、その下限値は、好ましくは0.005 μ m以上であり、その上限値は、好ましくは、1 μ m未満、0.8 μ m以下、0.7 μ m以下、又は0.1 μ m未満である。

【0015】

上記のとおり、リチウムを吸蔵可能な材料（A）と導電性材料（B）は、平均粒径において区別されることができる。本明細書では、平均粒径において材料（A）と（B）を区別することができる限り、材料（A）と（B）は、化学的に同種の物質から、例えばグラファイトから、形成されることを許容するものとする。具体的には、複数の材料が1つの物質に由来する場合に、平均粒径について区別可能な複数の材料を（A）と（B）にラベリングしてよく、又は1つの物質から特定の材料を形成した場合に、物理的、機械的又は化学的手段によって材料の粒径分布を広げて材料（A）と（B）を選択してよい。

40

【0016】

実施形態1では、単層セパレータの場合には、リチウムを吸蔵可能な材料（A）と導電性材料（B）の両方を基材に含有させて、活性層を基材として使用することができ、積層セパレータの場合には、リチウムを吸蔵可能な材料（A）と導電性材料（B）の両方を含む活性層を基材上に設けることができる。また、積層セパレータには、活性層、及び少な

50

くとも1層の絶縁層があり、かつ活性層が絶縁層上に設けられていることが好ましく、より好ましくは、第1の絶縁層及び第2の絶縁層があり、かつ活性層が第1の絶縁層と第2の絶縁層に挟まれている。第1の絶縁層及び第2の絶縁層は、ポリオレフィン、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステル及び無機粒子から成る群から選択される少なくとも1つを含むことが活性層と電極との絶縁性を担保する観点から好ましい。また、第1の絶縁層又は第2の絶縁層は、基材としての使用の観点から、ポリオレフィン樹脂を含み、かつ/又は第1の絶縁層又は第2の絶縁層中のポリオレフィン樹脂の含有量が30質量%以上100質量%以下であることが好ましい。同様の観点から、基材中に含まれるポリオレフィン樹脂の含有量は、好ましくは、30～100質量%、又は32～98質量%である。

10

【0017】

<セパレータの好ましい実施形態2>

好ましい実施形態2に係るセパレータは、リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む活性層と、リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含まない第1及び第2の絶縁層とを含み、活性層は、第1の絶縁層と第2の絶縁層に挟まれており、かつ活性層の面方向の電気抵抗率が、 10^{-7} cm以上 10^{-0} cm以下である。

【0018】

実施形態2に係るセパレータは、積層構造を有し、より詳細には、複数の絶縁層に、リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む活性層が挟まれた積層構造を有する。この積層構造を有するセパレータが蓄電デバイスに配置されると、リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む活性層は、セパレータの最外層ではなく、いわゆる中間層として積層されているため、活性層と電極活物質層の間に絶縁層がある。リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む活性層は、中間層として充放電回路から独立して配置されるため、電子を享受できないことからデバイス充電時にはリチウムをトラップせず、またリチウムイオンの移動を妨げることはない。その一方で、電極活物質層から成長したリチウムデンドライトが、リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む活性層に接触すると、活性層は、電位差のために、リチウムデンドライトをトラップする。したがって、リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む活性層が複数の絶縁層に挟まれた積層構造によって、安全性及び充放電容量が向上する傾向にある。

20

30

【0019】

実施形態2に係る活性層は、面方向の電気抵抗率が 10^{-7} cm以上 10^{-0} cm以下である。電気抵抗率が 10^{-0} cm以下であることにより、活性層が、デンドライトとしてのリチウム(Li)を効率的に吸収し、短絡抑制効果が著しく向上する。活性層の電気抵抗率は、より好ましくは、 10^{-4} cm以上 10^{-0} cm以下、又は $0.001 \sim 1.0$ cm、更に好ましくは $0.005 \sim 0.5$ cmである。電気抵抗率は、活性層における絶縁性物質と導電性物質の存在比の制御により 10^{-7} cm以上 10^{-0} cm以下の範囲内に調整されることができる。例えば、リチウムを吸蔵可能な材料(A)が、グラファイトなどの導電性物質であるとき、導電性物質と絶縁性結着剤と絶縁性フィラーとの配合比に応じて、電気抵抗率を調整することができる。他方、リチウムを吸蔵可能な材料(A)が絶縁性材料であるとき、絶縁性材料に導電助剤を添加することにより電気抵抗率を調整することができる。その他に、リチウムを吸蔵可能な材料(A)に導電性物質をコーティングするか、又は導電助剤に高電気抵抗率の物質をコーティングして添加することにより電気抵抗率を調整することもできる。

40

【0020】

実施形態2では、第1及び第2の絶縁層の少なくとも一方の平均孔数が、好ましくは 135 個/ μm^2 以下、より好ましくは、 130 個/ μm^2 以下、 125 個/ μm^2 以下、又は 120 個/ μm^2 以下、 100 個/ μm^2 以下、 80 個/ μm^2 以下、 60 個/ μm^2 以下である。従来のセパレータについて平均孔数を低減して孔径を大きくすると、出力は高まるがデンドライト耐性も低下する傾向にあったのに対して、実施形態2に係るセパ

50

レータは、平均孔数が $135 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以下の絶縁層と、リチウム拡散性が良好な中間層（すなわち、2つの絶縁層に挟まれた活性層）との併用によって、高出力特性とデンドライト耐性の両立を達成することができる。また、第1及び第2の絶縁層の少なくとも一方の平均孔数は、イオン透過性又は安全性の観点から、好ましくは $10 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以上、より好ましくは $20 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以上、又は $30 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以上である。

【0021】

実施形態2では、第1の絶縁層又は第2の絶縁層が、基材としての使用の観点から、ポリオレフィン樹脂を含み、かつ／又は第1の絶縁層又は第2の絶縁層中のポリオレフィン樹脂の含有量が $30 \text{ 質量}\%$ 以上 $100 \text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましい。同様の観点から、基材中に含まれるポリオレフィン樹脂の含有量は、好ましくは、 $30 \sim 100 \text{ 質量}\%$ 、又は $32 \sim 98 \text{ 質量}\%$ である。

10

【0022】

<セパレータの好ましい実施形態3>

好ましい実施形態3に係るセパレータは、リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む活性層と、リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含まない第1及び第2の絶縁層とを含み、活性層は、第1の絶縁層と第2の絶縁層に挟まれており、かつ活性層の面方向の電気抵抗率が、 $10.0 \text{ } \Omega\text{cm}$ 以上 $10^5 \text{ } \Omega\text{cm}$ 未満である。

【0023】

実施形態3に係るセパレータは、積層構造を有し、より詳細には、複数の絶縁層に、リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む活性層が挟まれた積層構造を有する。この積層構造を有するセパレータが蓄電デバイスに配置されると、リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む活性層は、セパレータの最外層ではなく、いわゆる中間層として積層されているため、活性層と電極活物質層の間に絶縁層がある。リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む活性層は、中間層として充放電回路から独立して配置されるため、電子を享受できないことからデバイス充電時にはリチウムをトラップせず、またリチウムイオンの移動を妨げることはない。その一方で、電極活物質層から成長したリチウムデンドライトが、リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む活性層に接触すると、活性層は、電位差のために、リチウムデンドライトをトラップする。例えばリチウムイオン二次電池の釘刺し試験では、導通時に Li^+ が中間層にトラップされると、電子が負極から正極へ移動するまでの移動抵抗となることができる。また、実施形態3では、中間層としての活性層の電気抵抗率が $10.0 \text{ } \Omega\text{cm}$ 以上に調整されているため、電流値も低下し、短絡時の発熱量も減少する傾向にある。さらに、中間層の電気抵抗率の上限値が $10^5 \text{ } \Omega\text{cm}$ 未満であるため、抵抗が高くなり過ぎてリチウムイオンが中間層を迂回するという現象も回避し易くなる。したがって、リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む活性層が複数の絶縁層に挟まれた積層構造によって、安全性又は充放電容量が向上する傾向がある。

20

30

【0024】

実施形態3に係る活性層は、面方向の電気抵抗率が $10.0 \text{ } \Omega\text{cm}$ 以上である。電気抵抗率が $10.0 \text{ } \Omega\text{cm}$ 以上であることにより、蓄電デバイスの使用電圧範囲内において、正負極間のセパレータ面方向に沿った導通の散逸が無くなり、例えば熱暴走などが抑制されて、デバイスの安全性が著しく向上する。活性層の電気抵抗率は、より好ましくは $10.0 \text{ } \Omega\text{cm}$ 超又は $100 \text{ } \Omega\text{cm}$ 以上、更に好ましくは $1,000 \text{ } \Omega\text{cm}$ 以上である。活性層の電気抵抗率の上限値は、 $10^5 \text{ } \Omega\text{cm}$ 未満であり、好ましくは $50,000 \text{ } \Omega\text{cm}$ 未満であり、より好ましくは $10,000 \text{ } \Omega\text{cm}$ 未満である。上限値を定めることによって、トラップしたリチウムデンドライトが活性層内の局所に留まることなく層内を拡散することができるために、活性層全体をリチウムデンドライトのトラップに使用できることができ、過充電時のデンドライトを効率的に抑制することが可能である。電気抵抗率は、活性層における絶縁性物質と導電性物質の存在比の制御により調整することができる。例えば、リチウムを吸蔵可能な材料(A)が、グラファイトなどの導電性物質であるとき、導電性物質と絶縁性結着剤と絶縁性フィラーとの配合比に応じて、電気抵抗率を調整することができる。他方、リチウムを吸蔵可能な材料(A)が絶縁性材料であるとき、絶縁性材

40

50

料に導電助剤を添加することにより電気抵抗率を調整することができる。その他に、リチウムを吸蔵可能な材料(A)に導電性物質をコーティングするか、又は導電助剤に高電気抵抗率の物質をコーティングして添加することにより電気抵抗率を調整することもできる。

【0025】

実施形態3では、第1及び第2の絶縁層の少なくとも一方の平均孔数が、好ましくは10個/ μm^2 以上、より好ましくは、50個/ μm^2 以上、60個/ μm^2 以上、70個/ μm^2 以上、又は80個/ μm^2 以上である。また、平均孔数が10個/ μm^2 以上の絶縁層は、絶縁性樹脂を含むことが好ましい。絶縁層の平均孔数が10個/ μm^2 以上であると、例えば、実施形態3に係るセパレータを備えるリチウムイオン二次電池の釘刺し試験において、釘刺し時に釘の周囲の樹脂の存在確率が増加する。より詳細には、釘差しによる発熱の開始時に、絶縁層由来の絶縁性樹脂が釘に付着することによって、釘の樹脂付着部の電子抵抗が増加し、短絡電流を抑制して、発熱量の低減を可能にする。また、第1及び第2の絶縁層の少なくとも一方の平均孔数は、高出力特性とデンドライト耐性の両立という観点から、好ましくは、200個/ μm^2 以下、180個/ μm^2 以下、160個/ μm^2 以下、又は140個/ μm^2 以下である。

10

【0026】

実施形態3では、第1の絶縁層又は第2の絶縁層が、基材としての使用の観点から、ポリオレフィン樹脂を含み、かつ/又は第1の絶縁層又は第2の絶縁層中のポリオレフィン樹脂の含有量が30質量%以上100質量%以下であることが好ましい。同様の観点から、基材中に含まれるポリオレフィン樹脂の含有量は、好ましくは、30~100質量%、又は32~98質量%である。

20

【0027】

実施形態1~3に係るセパレータの構成要素、製造方法、物性などについて以下に説明する。

【0028】

<セパレータ含有物>

セパレータは、リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含む。所望により、セパレータは、リチウムを吸蔵可能な材料(A)に加えて、樹脂、導電性材料(B)、無機フィラー、有機フィラーなどを含んでよい。

30

【0029】

<リチウム(Li)を吸蔵可能な材料(A)>

材料(A)としては、リチウム(Li)を吸蔵(インターカレート、合金化、化学コンバージョン等を含む)することができる化合物、例えばリチウムイオン二次電池の負極活物質等を用いることができる。具体的には、シリコン、一酸化ケイ素、リチウム合金(例えば、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-錫、リチウム-アルミニウム-錫、リチウム-ガリウム、ウッド合金等のリチウム金属含有合金)、炭素材料(例えば、グラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等)、金属酸化物、リチウム金属酸化物(例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等)、ポリリン酸化合物、遷移金属の硫化物等が挙げられる。中でも、炭素材料、シリコン、一酸化ケイ素、リチウム金属酸化物(例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等)等を用いることが好ましい。またリチウムによって還元分解される化合物等、リチウムと反応する化合物を含んでもよい。このような材料を用いることによって、安全性、出力及びサイクル特性に優れた蓄電デバイスを作製することが可能である。

40

【0030】

材料(A)の形状は耐熱性及び透過性の観点から好ましくは粒子状であり、デンドライト抑制の観点から好ましくは薄片状、鱗片状、板状、ブロック状、又は球状であり、より好ましくは、粒子状、薄片上又は鱗片状である。

【0031】

実施形態1に係る材料(A)の平均粒径は、イオン透過性及びデンドライトの効率的な

50

抑制の観点から $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0.50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、又は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。材料 (A) の平均粒径は、セパレータの含水率を低減し、デンドライトをより効率的に抑制するという観点から、好ましくは $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 超、より好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。材料 (A) の平均粒径の上限値は、特に限定されないが、セパレータの熱収縮を低減させる観点では、 $15.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、又は 6.0 以下、更には $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0032】

実施形態 2 又は 3 に係る材料 (A) が粒子状である場合、平均粒径としては、好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、その上限として、好ましくは $15.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更により好ましくは $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径を $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上に調整することは、セパレータの含水率を低減する観点から好ましい。一方、平均粒径を $15.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下に調整することは、リチウムのデンドライト成長を効率的に抑制、及びセパレータの熱収縮率を低減して破膜し難くする観点から好ましい。また、平均粒径を $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下に調整することは、層厚の小さい多孔層を良好に形成する観点、及び無機フィラーの多孔層中における分散性の観点から好ましい。

【0033】

なお、本明細書では、リチウムを吸蔵可能な材料 (A) の平均粒径とは、後述する実施例の測定法において、SEM を用いる方法に準じて測定される値である。

【0034】

< 導電性材料 (B) >

導電性材料 (B) は、導電性物質を含む。導電性物質とは電気抵抗率が $0.1\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の物質のことを指す。例えば、金属類 (Al、Sb、Be、Cr、Cu、Au、Fe、Pb、Mg、Mn、Hg、Mo、Ni、Pt、Ag、Ti、Sn、Zr、Zn、Li、Na、K、Ca、V、Co、Mo、Y、またはこれらの合金；モネル；ニクロム；スチール；ステンレス等)、半金属類、炭素材料 (例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン、カーボンファイバー、アセチレンブラック、カーボンブラック等) などの非金属類、導電性ポリマー (例えばポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール等の共役したポリエーテル部位を有する導電性高分子等)、又はこれらの少なくとも 1 つを含むシリコン等を用いることができる。その他、絶縁性粒子に導電性物質がコーティングされたものを用いることもできる。その中でも、炭素材料が好ましく、グラファイト又はカーボンブラックがより好ましく、カーボンブラックがさらに好ましい。このような材料を用いることによって、リチウムを吸蔵可能な材料とデンドライト Li との反応性を向上させることができ、より長時間にわたりデンドライトの成長を抑制できる傾向にある。

【0035】

導電性材料 (B) の平均粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。導電性材料 (B) の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることでリチウムを吸蔵可能な材料との接触面積が増加するため、より効率的にデンドライト Li をトラップすることが可能である。導電性材料 (B) の平均粒径は、より好ましくは $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下又は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。導電性材料 (B) の平均粒径の下限値は、特に限定されないが、スラリー安定性、及びセパレータの含水率を低減するという観点から、 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上又は $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以上でよい。

【0036】

リチウム (Li) を吸蔵可能な材料 (A) と導電性材料 (B) の混合比 (A) : (B) は、 $1.0 : 99.0 \sim 99.9 : 0.1$ であることが好ましく、更には、 $5.0 : 95.0 \sim 99.0 : 1.0$ 、 $10.0 : 90.0 \sim 98.0 : 2.0$ 、又は $20.0 : 80.0 \sim 97.0 : 3.0$ であることがより好ましい。リチウム (Li) を吸蔵可能な材料 (A) と導電性材料 (B) の混合比をこのような範囲内に調整することで、リチウムデン

ドライットのトラップ容量を大きくし、かつ効率よくトラップすることが可能である。

【 0 0 3 7 】

< 無機フィラー >

無機フィラーとしては、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックス、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレ、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス、ガラス繊維などが挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。中でも、電気化学的安定性の観点から、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、硫酸バリウム及びジルコニアが好ましく、ケイ酸アルミニウム、硫酸バリウム、及びジルコニアがより好ましい。

10

【 0 0 3 8 】

< 有機フィラー >

有機フィラーとしては、例えば、架橋ポリアクリル酸、架橋ポリアクリル酸エステル、架橋ポリメタクリル酸、架橋ポリメタクリル酸エステル、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリシリコーン（ポリメチルシルセスキオキサン等）、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；ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、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、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。中でも、架橋ポリアクリル酸、架橋ポリアクリル酸エステル、架橋ポリメタクリル酸、架橋ポリメタクリル酸エステル、架橋ポリメタクリル酸メチル、および架橋ポリシリコーン（ポリメチルシルセスキオキサン等）から成る群より選ばれる1種以上の樹脂であることが好ましい。

20

【 0 0 3 9 】

< 樹脂 >

セパレータに含まれる樹脂は、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンなどのポリオレフィン；ポリフッ化ビニリデン又はポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素樹脂；フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体又はエチレン - テトラフルオロエチレン共重合体などの含フッ素ゴム；スチレン - ブタジエン共重合体およびその水素化物、アクリロニトリル - ブタジエン共重合体およびその水素化物、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体およびその水素化物、メタクリル酸エステル - アクリル酸エステル共重合体、スチレン - アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル - アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルなどのゴム類；ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステルなどの融点及び/又はガラス転移温度が180℃以上の樹脂である。これらは1種を単独で使用するか、又は2種以上を併用してよい。

30

40

なお、樹脂に使用するポリオレフィンの粘度平均分子量としては、成形加工性の観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは2,000以上、さらに好ましくは5,000以上であり、上限として好ましくは12,000,000未満、好ましくは2,000,000未満、さらに好ましくは1,000,000未満である。

【 0 0 4 0 】

< リチウムを吸蔵可能な材料（A）を含む層（活性層） >

活性層は、リチウムを吸蔵可能な材料（A）を含む層である。実施形態1～3に係る活

50

性層が、リチウムを吸蔵可能な材料（Ａ）及び上記で説明された樹脂を含む場合、活性層中の材料（Ａ）及び樹脂の含有割合（質量分率）は、デンドライト抑制効果及び耐熱性の点から、好ましくは１０％以上、より好ましくは３０％以上、更に好ましくは５０％以上、特に好ましくは９０％以上であり、上限として好ましくは１００％未満、好ましくは９９．９９％以下、更に好ましくは９９．９％以下、特に好ましくは９９％以下である。同様の観点から、実施形態１では、リチウムを吸蔵可能な材料（Ａ）及び導電性材料（Ｂ）が活性層に占める割合（質量分率）は、好ましくは１０％以上、より好ましくは３０％以上、更に好ましくは５０％以上、特に好ましくは９０％以上であり、上限として、好ましくは１００％未満、好ましくは９９．９９％以下、更に好ましくは９９．９％以下、特に好ましくは９９％以下である。

10

【００４１】

実施形態１～３に係る活性層に含まれる樹脂は、上記で説明された樹脂を使用することができ、材料（Ａ）及び／又は導電性材料（Ｂ）を結着でき、蓄電デバイスの電解液に対して不溶であり、かつ蓄電デバイスの使用時に電気化学的に安定であることが好ましい。

【００４２】

実施形態１では、材料（Ａ）及び（Ｂ）と樹脂との総量に対する樹脂の割合については、活性成分を構成する複数の成分の間の結着性の観点から、体積分率で、下限として好ましくは０．５％以上、より好ましくは１．０％以上、更に好ましくは３．０％以上、最も好ましくは５．０％以上であり、上限として好ましくは８０％以下、より好ましくは６０％以下である。この割合を０．５％以上に調整することは、材料（Ａ）を十分に結着させ、剥離、欠落等が生じ難くするという観点（すなわち、良好な取り扱い性を十分に確保する観点）から好適である。他方、この割合を８０％以下に調整することは、セパレータの良好なイオン透過性を実現する観点から好適である。

20

【００４３】

実施形態２又は３に係る樹脂が、リチウムを吸蔵可能な材料（Ａ）と樹脂との総量に占める割合としては、両者の結着性の点から、体積分率で、下限として好ましくは０．５％以上、より好ましくは１．０％以上、更に好ましくは３．０％以上、最も好ましくは５．０％以上であり、上限として好ましくは８０％以下、より好ましくは６０％以下である。当該比率を０．５％以上に調整することは、材料（Ａ）を十分に結着させ、剥離、欠落等が生じ難くするという観点（すなわち、良好な取り扱い性を十分に確保する観点）から好適である。一方、当該比率を８０％以下に調整することは、セパレータの良好なイオン透過性を実現する観点から好適である。

30

【００４４】

活性層の層厚の下限としては、デンドライト抑制効果及び耐熱性向上の観点から、好ましくは０．５μm以上、より好ましくは２μm以上、更に好ましくは３μm以上、特に好ましくは４μm以上である。層厚の上限としては、透過性又は電池の高容量化の観点から、好ましくは１００μm以下、より好ましくは５０μm以下、更に好ましくは３０μm以下、特に好ましくは２０μm以下、最も好ましくは１０μm以下である。

【００４５】

<絶縁層>

40

実施形態１に係るセパレータは、リチウムを吸蔵可能な材料（Ａ）を含む活性層に加えて、活性層を担持できる絶縁層を少なくとも１層含むことが好ましく、少なくとも２層の絶縁層を含むことがより好ましい。実施形態２又は３に係るセパレータは、リチウムを吸蔵可能な材料（Ａ）を含まない第１及び第２の絶縁層を含み、かつリチウムを吸蔵可能な材料（Ａ）を含む活性層は、第１の絶縁層と第２の絶縁層に挟まれている。

【００４６】

絶縁層としては、電氣的絶縁が確保できる層であれば特に限定されず、例えばポリオレフィン微多孔膜等の樹脂層、無機粒子と無機粒子を結着させる樹脂を含む無機多孔層、有機フィラーと有機フィラーを結着させる樹脂を含む有機フィラー層が挙げられる。

このような無機粒子としては、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マ

50

グネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックス；窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス；シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレー、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス；ガラス繊維などが挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。中でも、電気化学的安定性の観点から、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、硫酸バリウム及びジルコニアが好ましく、ケイ酸アルミニウム、硫酸バリウム及びジルコニアがより好ましい。

10

【0047】

有機フィラーとしては、例えば、架橋ポリアクリル酸、架橋ポリアクリル酸エステル、架橋ポリメタクリル酸、架橋ポリメタクリル酸エステル、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリシリコン（例えばポリメチルシルセスキオキサン等）、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；ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、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、前記例示の材料の混合物、変性体、誘導体、共重合体（例えば、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体など）、耐熱性高分子の場合には架橋体であってもよい。中でも、架橋ポリアクリル酸、架橋ポリアクリル酸エステル、架橋ポリメタクリル酸、架橋ポリメタクリル酸エステル、架橋ポリメタクリル酸メチル、および架橋ポリシリコン（例えばポリメチルシルセスキオキサン等）から成る群より選ばれる1種以上の樹脂が好ましい。

20

【0048】

無機粒子及び有機フィラーの形状としては、特に限定されないが、特に絶縁層が無機粒子を含む場合、鱗片状、板状又はブロック状であることが、耐熱性の観点から好ましい。

【0049】

無機粒子同士又は有機フィラー同士を結着させる樹脂としては、下記1)～4)が挙げられる：

30

- 1) 共役ジエン系重合体、
- 2) アクリル系重合体、
- 3) ポリビニルアルコール系樹脂又はセルロース重合体、及び
- 4) 含フッ素樹脂。

【0050】

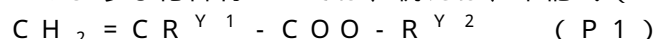
1) 共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物を単量体単位として含む重合体である。共役ジエン化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン、スチレン-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換及び側鎖共役ヘキサジエン類等が挙げられ、これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。中でも、高結着性の観点から1, 3-ブタジエンが好ましい。

40

【0051】

2) アクリル系重合体は、(メタ)アクリル系化合物を単量体単位として含む重合体である。上記(メタ)アクリル系化合物とは、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルから成る群から選ばれる少なくとも一つを示す。

このような化合物としては、例えば、下記式(P1)で表される化合物が挙げられる。



{ 式中、 $\text{R}^{\text{Y}1}$ は、水素原子又はメチル基を示し、かつ $\text{R}^{\text{Y}2}$ は、水素原子又は1価の炭化水素基を示す。 }

$\text{R}^{\text{Y}2}$ が1価の炭化水素基の場合は、置換基を有してよく、かつ/又は鎖内にヘテロ原

50

子を有してよい。1価の炭化水素基としては、例えば、直鎖又は分岐の鎖状アルキル基、シクロアルキル基、及びアリール基が挙げられる。

R^{Y2} の1種である鎖状アルキル基として、より具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、及びイソプロピル基である炭素原子数が1~3の鎖状アルキル基； n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、及びラウリル基等の、炭素原子数が4以上の鎖状アルキル基が挙げられる。また、 R^{Y2} の1種であるアリール基としては、例えばフェニル基が挙げられる。

また、1価の炭化水素基の置換基としては、例えばヒドロキシ基及びフェニル基が挙げられ、鎖内のヘテロ原子としては、例えばハロゲン原子、酸素原子等が挙げられる。

このような(メタ)アクリル系化合物としては、(メタ)アクリル酸、鎖状アルキル(メタ)アクリレート、シクロアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート、フェニル基含有(メタ)アクリレート等を挙げることができる。(メタ)アクリル系化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0052】

3)ポリビニルアルコール系樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等が挙げられる。3)セルロース系重合体としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等が挙げられる。

【0053】

4)含フッ素樹脂としては、例えば、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-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、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等が挙げられる。

【0054】

安全性又は充放電容量に優れたセパレータの積層構造を確保するために、絶縁層は、リチウムを吸蔵可能な材料(A)を含まないことが好ましい。具体的には、絶縁層は、上記で説明された材料(A)を含まなくてよい。実施形態1に係るセパレータが、複数の層から構成される積層構造を有する場合には、電極に接することとなる最表面に位置する絶縁層のみが上記で説明された材料(A)を含まなければよい。

【0055】

実施形態1に係る絶縁層の平均孔数は、 $135\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以下であることが好ましい。平均孔数を $135\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以下に調整することでデンドライトによる短絡発生率を大幅に低下させることができる。平均孔数は、より好ましくは $100\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以下、更に好ましくは $80\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以下、より更に好ましくは $60\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以下である。平均孔数の下限は、好ましくは $10\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以上、より好ましくは $20\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以上、更に好ましくは $30\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以上である。下限を $10\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以上に調整することによって電極表面でのLiの挿入脱離がスムーズとなり、出力及び/又はサイクル特性が向上する傾向にある。

【0056】

絶縁層の平均孔径は $0.030\sim0.200\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均孔径を $0.030\sim0.200\mu\text{m}$ の範囲内に調整することで高い膜強度を維持しながら、蓄電デバイスの出力特性を向上させることができる。平均孔径は、高出力特性の観点からより好ましくは $0.065\sim0.180\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.080\sim0.150\mu\text{m}$ 、より更に好ましくは $0.100\sim0.150\mu\text{m}$ である。

【0057】

実施形態1~3に係るセパレータが、少なくとも2つの絶縁層を有する場合に、活性層を挟んでいる2つの絶縁層を第1及び第2の絶縁層とすると、第1及び第2の絶縁層の少なくとも一方の平均孔径は、高出力特性とデンドライト抑制の両立の観点から、好ましくは、 $0.03\sim0.15\mu\text{m}$ 、 $0.06\sim0.14\mu\text{m}$ 、又は $0.065\sim0.1\mu\text{m}$ である。同様の観点から、第1の絶縁層及び前記第2の絶縁層の少なくとも一方が、ポリオレフィン、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニ

10

20

30

40

50

レンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステル、及び上記で説明された無機粒子から成る群から選択される少なくとも１つを含むことが好ましい。

【００５８】

<セパレータの製造方法及び物性>

実施形態１に係るセパレータの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、下記（ｉ）～（ｉｉｉ）の方法が挙げられる：

（ｉ）上記で説明された材料（Ａ）と、上記で説明された導電性材料（Ｂ）と、所望により、上記で説明された樹脂とを含む成形前駆体を、分散、加熱、熔融混練、押出、延伸、緩和等により成形して、単層セパレータを得る方法；

（ｉｉ）上記で説明された材料（Ａ）と、上記で説明された導電性材料（Ｂ）と、所望により、上記で説明された樹脂とを、溶媒に溶解又は分散させて、得られた分散液を絶縁層の少なくとも片面に塗布することによって、積層構造を有するセパレータを得る方法；及び

（ｉｉｉ）材料（Ａ）及び（Ｂ）と樹脂とを、必要に応じて可塑剤等と共に、押出機等で加熱混合し、絶縁層の構成材料と共押出しし、押し出された積層シートを形成、延伸若しくは可塑剤抽出に供して、乾燥することによって、積層構造を有するセパレータを得たり、または上記（ｉｉ）の積層構造セパレータの活性層の表面に絶縁層を更に塗布することによってセパレータを得たりする方法。

【００５９】

実施形態２又は３に係る多層セパレータの製造方法は、特に限定されないが、例えば、下記（ｉｖ）及び（ｖ）の方法が挙げられる：

（ｉｖ）上記で説明されたリチウムを吸蔵可能な材料（Ａ）ともいう）と、上記で説明された樹脂とを溶媒に溶解又は分散させて、材料（Ａ）の樹脂溶液（分散液）を得て、分散液を絶縁層の少なくとも片面に塗布して積層セパレータを得た後、絶縁層となるスラリーを更に塗布することによって、多層セパレータを製造する方法；及び

（ｖ）上記で説明されたリチウムを吸蔵可能な材料（Ａ）と、上記で説明された樹脂とを、必要に応じて可塑剤等と共に、押出機等で加熱混合し、絶縁層の構成材料と共押出しし、押し出された積層シートを形成、延伸若しくは可塑剤抽出に供して、乾燥することによって、多層セパレータを製造する方法。

【００６０】

なお、積層構造を有するセパレータは、上述した製造方法とは異なる方法を用いて製造することも可能である。例えば、絶縁層及び活性層をラミネート加工により貼り合わせる等の方法を適宜組み合わせることができる。

【００６１】

溶媒としては、材料（Ａ）と樹脂が均一かつ安定に溶解又は分散可能な溶媒を用いることが好ましい。このような溶媒としては、例えば、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、水、エタノール、トルエン、熱キシレン、ヘキサンなどを挙げることができる。

また、リチウムを吸蔵可能な材料（Ａ）を含有する樹脂溶液を安定化させるために、又は絶縁層への塗工性を向上させるために、材料（Ａ）の分散液には、界面活性剤等の分散剤、増粘剤、湿潤剤、消泡剤、酸又はアルカリを含むｐＨ調整剤等の各種添加剤を加えてもよい。これらの添加剤は、溶媒除去又は可塑剤抽出の際に除去できるものが好ましいが、リチウムイオン二次電池の使用時において、電気化学的に安定であり、電池反応を阻害せず、かつ２００程度まで安定ならば、電池内（又は電池内のセパレータ）に残存してもよい。

【００６２】

材料（Ａ）と樹脂、所望により導電性材料（Ｂ）とを、溶媒に溶解又は分散させる方法としては、例えば、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、アトライター、ロールミル、高速インペラー分散、ディスパーザー

、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、超音波分散、攪拌羽根等による機械攪拌法などが挙げられる。

【0063】

材料(A)の分散液、又は材料(A)と材料(B)の分散液を、絶縁層表面に塗布する方法としては、所定の層厚又は塗布面積を実現できる方法であれば特に限定されない。このような塗布方法としては、例えば、グラビアコーター法、小径グラビアコーター法、リバースロールコーター法、トランスファロールコーター法、キスコーター法、ディップコーター法、ナイフコーター法、エアドクタコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、スクイズコーター法、キャストコーター法、ダイコーター法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法などが挙げられる。また、分散液は、その用途に照らし、絶縁層片面だけに塗布されてもよいし、両面に塗布されてもよいが、電極と接することとなる最表面は絶縁層であることが、デンドライト短絡抑制及び充放電容量が向上する観点で好ましい。

10

【0064】

溶媒は、絶縁層に塗布した分散液から除去され得ることが好ましい。溶媒を除去する方法は、絶縁層に悪影響を及ぼさないのであれば特に限定されない。溶媒を除去する方法としては、例えば、絶縁層を固定しながら、絶縁層の融点以下の温度で乾燥する方法、溶媒の沸点より低い温度で絶縁層を減圧乾燥する方法、樹脂に対する貧溶媒に浸漬して樹脂を凝固させると同時に溶媒を抽出する方法などが挙げられる。

【0065】

単層又は積層セパレータの膜厚(総層厚)については、その下限としては、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $7\mu\text{m}$ 以上、その上限としては、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、より更に好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下である。膜厚を $2\mu\text{m}$ 以上に調整することは、機械強度を十分に確保する観点から好適である。一方、膜厚を $200\mu\text{m}$ 以下に調整することは、セパレータの占有体積の低減を可能にして、電池を高容量化する観点から好適である。

20

【0066】

積層セパレータにおいて、活性層の層厚がセパレータの厚み(総層厚)に占める割合については、下限として、好ましくは 10% 以上、より好ましくは 20% 以上であり、上限として、好ましくは 60% 以下、より好ましくは 50% 以下である。この割合を 10% 以上に調整することは、デンドライト抑制効果及びショート温度を高め、良好な耐熱性を実現する観点から好適である、一方、この割合を 50% 以下に調整することは、セパレータの透過性低下を抑制する観点から好適である。

30

【0067】

積層セパレータにおいて、層間の剥離強度は 50N/m 以上であることが好ましい。層間の剥離強度が 50N/m 以上であることによって、セパレータをリールに巻く際、及び蓄電デバイスを捲回して作製する際のハンドリング性が向上する傾向にある。また、積層セパレータが加熱された際の熱収縮率は、 50N/m 以上の剥離強度で層間が接着されていることによって、耐熱性が高い層の熱収縮率として維持されるため良好になる傾向にある。層間の剥離強度は、より好ましくは 100N/m 以上、更に好ましくは 200N/m 以上である。

40

【0068】

単層又は積層セパレータの透気度については、下限としては、好ましくは $10\text{秒}/100\text{ml}$ 以上、より好ましくは $20\text{秒}/100\text{ml}$ 以上、更に好ましくは $30\text{秒}/100\text{ml}$ 以上、特に好ましくは $50\text{秒}/100\text{ml}$ 以上である。一方、透気度の上限としては、好ましくは $650\text{秒}/100\text{ml}$ 以下、より好ましくは $500\text{秒}/100\text{ml}$ 以下、更に好ましくは $450\text{秒}/100\text{ml}$ 以下、特に好ましくは $400\text{秒}/100\text{ml}$ 以下である。透気度を $10\text{秒}/100\text{ml}$ 以上に設定することは、セパレータを電池内で使用した際の自己放電を抑制する観点から好適である。一方、透気度を $650\text{秒}/100\text{ml}$ 以下に設定することは、良好な充放電特性を得る観点から好適である。

50

【0069】

単層又は積層セパレータについて、150 での熱収縮率又は130 での熱収縮率は、0%以上15%以下であることが好ましく、0%以上10%以下であることがより好ましく、0%以上5%以下であることが特に好ましい。熱収縮率を15%以下に調整することは、蓄電デバイスの異常発熱時においてもセパレータの破膜を良好に防止し、正負極間の接触を抑制する観点（すなわち、より良好な安全性能を実現する観点）から好ましい。なお、熱収縮率についてはセパレータの機械方向（MD）と横方向（TD）の両方を上記範囲内に設定することが好ましい。また延伸の条件によっては、一軸に縮みそれと垂直な一軸に僅かに伸びる場合があり、収縮率としては負の値を示すことがある。セパレータの収縮を抑制することは、電極間の短絡を抑制することにつながるため、収縮率は一定値以下であることが重要であり、収縮率は負の値となってもよい。

10

【0070】

単層又は積層セパレータのシャットダウン温度の下限は、好ましくは120 以上であり、その上限は、好ましくは160 以下、好ましくは150 以下である。なお、シャットダウン温度とは、蓄電デバイスが異常発熱を起こした際、セパレータの微多孔が熱溶解等により閉塞する温度を意味する。シャットダウン温度を160 以下に調整することは、蓄電デバイスが発熱した場合などにおいても、電流遮断を速やかに促進し、より良好な安全性能が得る観点から好ましい。一方、シャットダウン温度を120 以上に調整することは、例えば100 前後の高温下での使用可能性の観点、又は種々の熱処理を施し得る観点から好ましい。

20

【0071】

単層又は積層セパレータのショート温度の下限は、好ましくは180 以上、より好ましくは200 以上であり、その上限は、好ましくは1000 以下である。ショート温度を180 以上に調整することは、蓄電デバイスの異常発熱時においても放熱するまで正負極間の接触を抑制し、より良好な安全性能を実現する観点から好ましい。

【0072】

なお、上記で説明されたセパレータの透気度、膜厚、熱収縮率、シャットダウン温度、及びショート温度は、いずれも後述する実施例の測定法に準じて測定することができる。

【0073】

単層又は積層セパレータの耐電圧測定試験において短絡したときの電圧値は、0.3 kV ~ 4.5 kVであることが好ましく、より好ましくは0.3 ~ 2.5 kVである。この電圧値が0.3 kV以上にあると、電池の短絡による不良率を低減させることができ、この電圧値が4.5 kV以下にあると、電池のエネルギー密度を向上させることができる。

30

【0074】

<蓄電デバイス>

本発明の別の実施形態に係る蓄電デバイスは、正極と、上記で説明されたセパレータと、負極と、所望によりイオン伝導媒体とを備える。積層構造を有するセパレータが、無機粒子を含む絶縁層を有するときには、蓄電デバイスのレート特性及び安全性の観点から、無機粒子を含む絶縁層は、蓄電デバイスにおいて、少なくとも一部の負極面に接するように配置されることが好ましい。イオン伝導媒体は、蓄電デバイスの電解質に応じて、液状、ゲル状、又は固体状であることができる。また、高サイクル性と安全性の観点から、蓄電デバイスの充電時の負極電位（ $v_{sLi^+ / Li}$ ）が、上記で説明されたリチウム（ Li ）を吸蔵可能な材料（ A ）の電位（ $v_{sLi^+ / Li}$ ）よりも低いことが好ましい。

40

【0075】

正極と負極とセパレータは、蓄電デバイスの安全性、容量特性、出力特性及びサイクル特性の観点から、正極とセパレータの間に及び/又は負極とセパレータの間に少なくとも1層の絶縁層があるように配置されることが好ましい。このような配置は、例えば複数の絶縁層に活性層が挟まれた積層構造を有するセパレータの使用によって、又はセパレータの構成要素として説明された絶縁層を、セパレータとは別に、電極とセパレータの間に設

50

けることによって、達成されることもできる。

【0076】

蓄電デバイスとしては、具体的には、リチウム電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、ナトリウム二次電池、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウム二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カルシウム二次電池、カルシウムイオン二次電池、アルミニウム二次電池、アルミニウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、レドックスフロー電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、亜鉛空気電池などが挙げられる。これらの中でも、実用性の観点から、リチウム電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、又はリチウムイオンキャパシタが好ましく、リチウム電池又はリチウムイオン二次電池がより好ましい。

10

【0077】

リチウム電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池又はリチウムイオンキャパシタの場合には、イオン電導媒体としては、リチウム(Li)伝導媒体が好ましい。

【0078】

蓄電デバイスは、例えば、正極と負極とを、本実施形態に係るセパレータを介して重ね合わせて、必要に応じて捲回して、積層電極体又は捲回電極体を形成した後、これを外装体に装填し、正負極と外装体の正負極端子とをリード体などを介して接続し、さらに、イオン伝導体を外装体内に注入した後に外装体を封止して作製することができる。リチウム電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池又はリチウムイオンキャパシタの場合には、Li伝導媒体は、鎖状又は環状カーボネート等の非水溶媒とリチウム塩等の電解質を含む非水電解液であるか、又は固体電解質若しくはゲル電解質であることができる。

20

【実施例】

【0079】

次に、実施例及び比較例を挙げて本実施形態をより具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の物性は以下の方法により測定した。

【0080】

(1) 粘度平均分子量(M_v)

A S T M - D 4 0 2 0 に基づき、デカリン溶媒における135 での極限粘度[] (d l / g) を求める。ポリエチレンのM_vは次式により算出した。

30

$$[] = 6.77 \times 10^{-4} M_v^{0.67}$$

ポリプロピレンについては、次式によりM_vを算出した。

$$[] = 1.10 \times 10^{-4} M_v^{0.80}$$

【0081】

(2) 厚み(μm)

ダイヤルゲージ(尾崎製作所製P E A C O C K No. 25(商標))で試料の膜厚を測定した。M D 1 0 m m × T D 1 0 m m のサンプルを多孔膜から切り出し、格子状に9箇所(3点×3点)の厚さを測定した。得られた測定値の平均値を膜厚(μm)又は層厚として算出した。

40

なお、本実施例及び比較例において得られる各単層の厚みとしては、各製造工程で得られる単層の状態にて測定した。積層状態の場合、前記測定した単層の値を差し引いて算出した。共押出により単層の状態が得られないものに関しては、断面S E M から各層の厚みを算出した。

【0082】

(3) 透気度(秒/100ml)

J I S P - 8 1 1 7 準拠のガーレー式透気度計(東洋精機製G - B 2(商標))を用いて測定した。

【0083】

(4) 剥離強度(N/m)

50

剥離強度は、株式会社島津製作所社製の引張試験機（オートグラフ AG-IS）を用い、25℃の環境下において測定した。

セパレータを2.5cm×10cmの大きさに切り出し、基材面をガラスプレートに両面テープ（ニチバン株式会社製 ナイスタック NWBB-15）で固定し、多孔層又は接着層上に3M社製のセロテープ（登録商標）（スコッチ 810-3-12）を貼り付けた。貼り付けたテープの端の5mm程度を剥がし、テープ側を引張試験機の上側（引張側）に、基材側を引張試験機の下側（固定側）にそれぞれ装着し、多孔層の面に対して180°方向に100mm/minの速度で引っ張ったときの積分平均荷重を剥離強度とした。

【0084】

（5）気孔率（％）

10cm×10cm角の試料をポリオレフィン微多孔膜から切り取り、その体積（cm³）と質量（g）を求め、それらと真密度（g/cm³）より、次式を用いて計算した。

$$\text{気孔率（％）} = (\text{体積} - (\text{質量} / \text{混合組成物の真密度})) / \text{体積} \times 100$$

なお、混合組成物の密度は、用いたポリオレフィン樹脂と無機粒子の各々の密度と混合比より計算して求められる値を用いた。

【0085】

（6）平均孔径（μm）、孔数（個/μm²）

キャピラリー内部の流体は、流体の平均自由行程がキャピラリーの孔径より大きいときはクヌーセンの流れに、小さい時はポアズイユの流れに従うことが知られている。そこで、微多孔膜の透気度測定における空気の流れがクヌーセンの流れに、また微多孔膜の透湿度測定における水の流れがポアズイユの流れに従うと仮定する。

この場合、孔径d（μm）と屈曲率（無次元）は、空気の透過速度定数R_{gas}（m³/（m²・sec・Pa））、水の透過速度定数R_{liq}（m³/（m²・sec・Pa））、空気の分子速度（m/sec）、水の粘度（Pa・sec）、標準圧力P_s（＝101325Pa）、気孔率（％）、及び膜厚L（μm）から、次式を用いて求めることができる。

$$d = 2 \times (R_{liq} / R_{gas}) \times (16 / 3 P_s) \times 10^6 \\ = (d \times (/ 100)) \times (/ (3 L \times P_s \times R_{gas}))^{1/2}$$

ここで、R_{gas}は透気度（sec）から次式を用いて求められる。

$$R_{gas} = 0.0001 / (\text{透気度} \times (6.424 \times 10^{-4}) \times (0.01276 \times 101325))$$

また、R_{liq}は透湿度（cm³/（cm²・sec・Pa））から次式を用いて求められる。

$$R_{liq} = \text{透湿度} / 100$$

なお、透湿度は次のように求められる。直径41mmのステンレス製の透液セルに、予めアルコールに浸しておいた微多孔膜をセットし、その膜のアルコールを水で洗浄した後、約50000Paの差圧で水を透過させ、120sec間経過した際の透水量（cm³）より、単位時間・単位圧力・単位面積当たりの透水量を計算し、これを透湿度とした。

また、は気体定数R（＝8.314）、絶対温度T（K）、円周率、及び空気の平均分子量M（＝2.896×10⁻²kg/mol）から次式を用いて求められる。

$$= ((8 R \times T) / (\times M))^{1/2}$$

さらに、孔数B（個/μm²）は、次式より求められる。

$$B = 4 \times (/ 100) / (\times d^2 \times)$$

なお、本実施例及び比較例において得られる絶縁層（I）の平均孔径、孔数は、各製造工程で得られる単層の状態にて測定すればよい。

また、積層セパレータにおいて絶縁層（I）の平均孔径、孔数の測定方法としては、特に限定されないが、例えばセロハン（登録商標）テープで層間を剥離し、単層を得て測定する方法、非測定層のバインダを溶解させるような良溶媒中で超音波を当てて層間を剥離し、単層を得る方法等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

(7) 平均粒径 (μm)

走査型電子顕微鏡 (S E M) にて拡大した、 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の視野を直接に、又はネガより写真に焼き付けた後に、画像解析装置に読み込み、これから計算される各粒子の円換算径 (粒子をその面積を同じくする円に換算したときの円の直径) の数平均値を、平均粒径 (μm) とした。ただし、写真から画像解析装置に入力する際に粒子境界が不明瞭な場合には、写真のトレースを行い、この図を用いて画像解析装置に入力を行った。実施例において特に断りの無い場合、「平均粒径」は、走査型電子顕微鏡 (S E M) を用いて測定される。

円換算径は、過度な力を与えない限りそれ以上ほぐすことのできない最小単位の粒子で計算される。例えば、通常、粒子の円換算径は、一次粒子の円換算径を意味するが、造粒された粒子などのように、過度な力を加えない限りほぐれない粒子に関しては、二次粒子の円換算径を意味する。また、1次粒子が弱い力で結びつき不定形な構造を形成している場合は、その粒子の1次粒径の円換算径を意味する。

なお、試料の平均粒径が S E M より求めることが困難な場合は、レーザー式粒度分布測定装置を用いて測定を行う。この場合、試料を蒸留水に加え、ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を少量添加してから超音波ホモジナイザーで1分間分散させた後、レーザー式粒度分布測定装置 (日機装 (株) 製マイクロトラック M T 3 3 0 0 E X) を用いて、粒径分布を測定し、各粒子の数平均値を無機フィラーの平均粒径として得ることができる。

【 0 0 8 7 】

(8) 耐電圧

直径 4cm のアルミニウム製電極で多孔膜及び多層多孔膜を挟み、 15g の荷重を掛け、これを菊水電子工業製の耐電圧測定機 (T O S 9 2 0 1) に繋いで測定を実施した。測定点数 50 点の平均値を、その試料の測定値として得た。測定条件は、交流電圧 (60Hz) を $1.0\text{kV} / \text{sec}$ の速度で試料に掛けていき、短絡した電圧値を多孔膜及び多層多孔膜の耐電圧 (kV) として得るというものであった。

【 0 0 8 8 】

(9) 無機フィラーのかさ密度 (g / cm^3)

J I S R - 9 3 0 1 - 2 - 4 に準拠する方法で、重装かさ密度を測定した。

【 0 0 8 9 】

(1 0) 樹脂バインダの体積分率 (%)

以下の式にて樹脂バインダの体積分率 (%) を算出した。

$$Vb = \{ (Wb / Db) / (Wb / Db + Wf / Df) \} \times 100$$

Vb : 樹脂バインダの体積分率 (%)

Wb : 樹脂バインダの重量 (g)

Wf : 無機フィラーの重量 (g)

Db : 樹脂バインダの密度 (g / cm^3)

Df : 無機フィラーのかさ密度 (g / cm^3)

【 0 0 9 0 】

(1 1) M D 最大熱収縮応力 (g) 、 T D 最大熱収縮応力 (g)

島津製作所製 T M A 5 0 (商標) を用いてサンプルの熱収縮を測定した。M D (T D) 方向の値を測定する場合は、T D (M D) 方向に幅 3mm に切り出したサンプルを、チャック間距離が 10mm となるようにチャックに固定し、専用プローブにセットする。初期荷重を 1.0g 、定長測定モードとし、 30 から 200 まで $10 / \text{min}$ の昇温速度でサンプルを加熱し、その時に発生する荷重 (g) を測定し、その最大値を M D (又は T D) 最大熱収縮応力 (g) とした。

【 0 0 9 1 】

(1 2) 1 5 0 熱収縮率、1 3 0 熱収縮率

セパレータを M D 方向に 100mm 、T D 方向に 100mm に切り取り、所定温度 (150 、又は 130) のオープン中に1時間静置する。この時に、温風が直接サンプル

10

20

30

40

50

に当たらないように、サンプルを2枚の紙に挟む。サンプルをオープンから取り出して冷却した後、長さ(mm)を測定し、以下の式にてMDおよびTDの熱収縮率を算出した。

$$\text{MD 熱収縮率}(\%) = \{ (100 - \text{加熱後のMDの長さ}) / 100 \} \times 100$$

$$\text{TD 熱収縮率}(\%) = \{ (100 - \text{加熱後のTDの長さ}) / 100 \} \times 100$$

【0092】

(13) 電気抵抗率

セパレータをMD方向に11.0cm、TD方向に0.50cmの短冊状に切り取り、LCRメーターを用いて2端子を短冊長手方向端部からMD方向0.5cmとTD方向0.25mmの部分及び、MD方向10.5cmとTD方向0.25mmの部分の活性層の表面2点に当てて抵抗を測定した。

10

なお、3層同時押し出し等により製造された、活性層が露出した状態で測定不可能なセパレータに関しては、セロハン(登録商標)テープで表層を剥離する、または斜め切削装置(SAICAS)を用いて表面から斜めに切削することで活性層を露出させて測定することが可能である。

電気抵抗率は以下の式にて算出した。

$$\text{電気抵抗率}(\text{cm}) = \text{LCRメーターでの測定値}(\text{cm}) \times 0.5(\text{cm: TD方向幅}) \times \text{活性層の厚み}(\text{cm}) / 2 \text{ 端子間の距離}(\text{cm})$$

なお、活性層の厚みに関してはセパレータの断面SEMによって確認した。

【0093】

(14) シャットダウン温度、ショート温度

20

a. 正極の作製

正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO_2)を92.2質量%、導電材として鱗片状グラファイトとアセチレンブラックをそれぞれ2.3質量%、バインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を3.2質量%、N-メチルピロリドン(NMP)中に分散させてスラリーを調製する。このスラリーを正極集電体となる厚さ20μmのアルミニウム箔の片面にダイコーターで塗布し、130℃で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。この時、正極の活物質塗布量は125g/m²、活物質かさ密度は3.00g/cm³になるようにする。

【0094】

b. 負極の作製

30

負極活物質として人造グラファイト96.6質量%、バインダとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩1.4質量%とスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス1.7質量%を精製水中に分散させてスラリーを調製する。このスラリーを負極集電体となる厚さ12μmの銅箔の片面にダイコーターで塗布し、120℃で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。この時、負極の活物質塗布量は53g/m²、活物質かさ密度は1.35g/cm³になるようにする。

【0095】

c. 非水電解液

プロピレンカーボネート：エチレンカーボネート：γ-ブチラクトン = 1：1：2(体積比)の混合溶媒に、溶質として LiBF_4 を濃度1.0mol/Lとなるように溶解させて調製する。

40

【0096】

d. 評価

熱電対を繋いだセラミックスプレート上に、65mm×20mmに切り出して非水電解液に1分以上浸漬した負極を載せ、この上に中央部に直径16mmの穴をあけた50mm×50mmに切り出した厚さ9μmのアラミドフィルムを載せ、この上に40mm×40mmに切り出して非水電解液に1時間以上浸漬した試料の多孔膜をアラミドフィルムの穴部を覆うように載せ、この上に65mm×20mmに切り出して非水電解液に1分以上浸漬した正極を負極に接触しないように載せ、その上にカプトンフィルム、更に厚さ約4mmのシリコンゴムを載せる。これをホットプレート上にセットした後、油圧プレス機にて

50

4 . 1 M P a の圧力を掛けた状態で、15 / m i n の速度で昇温し、この際の正負極間のインピーダンス変化を交流1 V、1 k H z の条件下で設定温度25 から200 まで測定した。この測定において、インピーダンスが1000 に達した時点の温度をシャットダウン温度とし、孔閉塞状態に達した後、再びインピーダンスが1000 を下回った時点の温度をショート温度とした。

【0097】

(15) 電池基本特性評価

a . 正極の作製

項目(14)のaで作製した正極を面積2.00 c m ² の円形に打ち抜いた。

b . 負極の作製

項目(14)のbで作製した負極を面積2.05 c m ² の円形に打ち抜いた。

c . 非水電解液

エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート = 1 : 2 (体積比) の混合溶媒に、溶質としてL i P F ₆ を濃度1.0 m o l / L となるように溶解させて調製した。

d . 電池組立と評価

正極と負極の活物質面が対向するように、鉛直方向に沿って下から負極、セパレータ、正極の順に重ね、蓋付きステンレス金属製容器に収納する。容器と蓋とは絶縁されており、容器は負極の銅箔と、蓋は正極のアルミ箔と接している。この容器内に、項目(15)のc. で調製した非水電解液を注入して密閉する。

【0098】

上記のようにして組み立てた簡易電池を25 雰囲気下、電流値0.3 m A (約0.1 C) で電池電圧4.2 Vまで充電し、さらに4.2 Vを保持するようにして電流値を0.3 m Aから絞り始めるという方法で、合計約6時間、電池作製後の最初の充電を行い、そして電流値0.3 m Aで電池電圧3.0 Vまで放電した。この時の放電容量を初期放電容量として、下記基準により評価した。

[評価ランク]

S : 150 m A / g 以上

A : 140 m A / g 超 ~ 150 m A / g 未満

B : 140 m A / g 以下

【0099】

次に、25 雰囲気下、電流値3 m A (約1.0 C) で電池電圧4.2 Vまで充電し、さらに4.2 Vを保持するようにして電流値を3 m Aから絞り始めるという方法で、合計約3時間充電を行い、そして電流値3 m Aで電池電圧3.0 Vまで放電して、その時の放電容量を1 C放電容量 (m A h) として得た。

次に、25 雰囲気下、電流値3 m A (約1.0 C) で電池電圧4.2 Vまで充電し、さらに4.2 Vを保持するようにして電流値を3 m Aから絞り始めるという方法で、合計約3時間充電を行い、そして電流値30 m A (約10.0 C) で電池電圧3.0 Vまで放電して、その時の放電容量を10 C放電容量 (m A h) として得た。

1 C放電容量に対する10 C放電容量の割合を算出し、この値をレート特性として、下記基準により評価した。

$$\text{レート特性}(\%) = 10 \text{ C 放電容量} / 1 \text{ C 放電容量} \times 100$$

[評価ランク]

S : 50 % 以上

A : 30 超 ~ 50 % 未満

B : 30 % 以下

【0100】

さらに、60 雰囲気下、電流値3 m A (約1.0 C) で電池電圧4.2 Vまで充電し、さらに4.2 Vを保持するようにして電流値を3 m Aから絞り始めるという方法で、合計約3時間充電を行い、そして電流値3 m Aで電池電圧3.0 Vまで放電するというサイクルを繰り返した。

このサイクルにおける 1 サイクル目の放電容量に対する 300 サイクル後の放電容量の割合を容量維持率 (%) として求め、下記基準によりサイクル特性を評価した。

[評価ランク]

S : 50 % 以上

A : 30 超 ~ 50 % 未満

B : 30 % 以下

【 0 1 0 1 】

(1 6) 電池安全性評価

< デンドライト短絡試験 (A) >

項目 (1 5) で作製したセルにおいて正極及び負極を金属リチウム (L i) に変更したこと以外は項目 (1 5) と同様にしてセルを作製した。

10

上記のようにして組み立てた、正負極に金属 L i を用いたセルに $2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、 $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、 $17 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、 $25 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の順に、10 分間電流を流し、10 分間の休止を繰り返すことで L i の溶解析出に伴うデンドライトを発生させ、電圧をモニターし、短絡が生じる電流値を確認した。なお、短絡の判断としては、電圧変動が 0.025 V となる不連続な点が 10 点以上確認できた場合、または電圧が完全に 0 V となった場合を短絡と判断した。下記基準に従って試験結果を評価した。

[評価ランク]

S : 短絡せず

A : $25 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で短絡

B : $17 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で短絡

C : $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で短絡

D : $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で短絡

E : $2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で短絡

20

【 0 1 0 2 】

< デンドライト短絡試験 (B) >

デンドライト短絡試験 (A) と同様のセルを作製した。セルに $15 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流を 2 時間流し続けることで、L i の溶解析出に伴うデンドライトを発生させ、電圧をモニターし、短絡が生じる電流値を確認した。なお、短絡の判断としては、電圧変動が 0.025 V となる不連続な点が 10 点以上確認できた場合、または電圧が完全に 0 V となった場合を短絡と判断した。下記基準に従って試験結果を評価した。

30

[評価ランク]

S : 短絡せず

A : 1 ~ 2 時間で短絡

B : 15 ~ 60 分で短絡

C : 15 分以内に短絡

【 0 1 0 3 】

(1 7) 釘刺し試験 (A)

< 積層ラミネート型電池の作製 >

< 正極の作製 >

40

正極活物質であるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉末 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) とリチウムマンガン複合酸化物粉末 (LiMn_2O_4) を質量比率 70 : 30 で機械混合した混合正極活物質 : 85 質量部、導電助剤であるアセチレンブラック : 6 質量部、およびバインダである P V d F : 9 質量部を、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 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。この正極合剤含有ペーストを、アルミニウム箔から成る厚さ $20 \mu\text{m}$ の集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形を行って、全厚が $130 \mu\text{m}$ になるように正極合剤層の厚みを調整した。短辺 95 mm 、長辺 120 mm の長方形形状シートの短辺上部に、長さ 20 mm の活物質未塗工のアルミニウム箔をリードタブとして設置した正極を作製した。

50

【 0 1 0 4 】

< 負極の作製 >

負極活物質である黒鉛：91質量部と、バインダであるPVdF：9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、銅箔から成る厚さ15 μ mの集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形を行って、全厚が130 μ mになるように負極合剤層の厚みを調整した。

短辺95mm、長辺120mmの長形状シート短辺上部に、長さ20mmの活物質未塗工の銅箔をリードタブとして設置した負極を作製した。

【 0 1 0 5 】

< 非水電解液の調製 >

非水電解液としてエチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：ジメチルカーボネート＝1：1：1（体積比）の混合溶媒に、溶質としてLiPF₆を濃度1.0mol/Lとなるように溶解させて調製した。

< セル作製 >

上記の正極シート3枚、負極シート4枚を交互に重ね、それぞれをセパレータにて隔離することで電極板積層体を作製した。セパレータは125mm幅の帯状のセパレータであり、これを交互に九十九折に折り畳むことで電極板積層体を作製した。

この電極板積層体を平板状にプレスした後、アルミニウム製ラミネートフィルムに収納し、3辺をヒートシールした。なお、正極リードタブと負極リードタブをラミネートフィルム1辺から導出させた。さらに、乾燥後、この容器内に上記の非水電解液を注入し、残りの1辺を封口した。

【 0 1 0 6 】

< 釘刺し評価 >

上述のようにして作製したラミネートセルを、電流値0.3A、終止電池電圧4.2Vの条件下で3時間に亘って定電流定電圧（CCCV）充電した。その後、ラミネートセルを防爆ブース内の鉄板上に静置し、セル中央部に、直径2.5mmの鉄製釘を、25前後の環境下で、3mm/秒の速度で貫通させた。目視でセルを観察して、下記基準に従って評価した。

[評価ランク]

S：変化なし

A：ガス噴出

B：発火

【 0 1 0 7 】

(1 8) 釘刺し試験 (B)

釘刺し評価の充電電圧を4.3Vに変更したこと以外は項目(18)と同様にして釘刺し試験を行った。

【 0 1 0 8 】

< 試験シリーズⅠ >

【 0 1 0 9 】

< 実施例 1 >

Mvが70万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを45質量部と、
Mvが30万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを45質量部と、
Mvが40万であるホモポリマーのポリプロピレン5質量部と、
をタンブラーブレンダーでドライブレンドした。

得られたポリオレフィン混合物99質量部に酸化防止剤としてテトラキス-[メチレン-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを1質量部添加し、再度タンブラーブレンダーでドライブレンドすることにより、混合物を得た。

得られた混合物を、窒素雰囲気下で二軸押出機ヘフィーダーにより供給した。

10

20

30

40

50

また、流動パラフィン（37.78における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ）を
押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

押し出される全混合物100質量部中の、流動パラフィンの割合が65質量部、及びポリ
リマー濃度が35質量部となるように、フィーダー及びポンプの運転条件を調整した。

次いで、それらを二軸押出機内で200に加熱しながら熔融混練し、得られた熔融混
練物を、T-ダイを経て表面温度80に制御された冷却ロール上に押し出し、その押出
物を冷却ロールに接触させ、成形（cast）して冷却固化することにより、厚み117
0 μm のシート状成形物を得た。

【0110】

このシートを同時二軸延伸機にて、122でMD7倍×TD6.4倍に延伸し、その
後、延伸物を塩化メチレンに浸漬して、流動パラフィンを抽出除去した後に乾燥した。そ
の後、シートを横延伸機にて125で2.0倍に横延伸し、続いて128で最終的に
1.8倍になるように緩和熱処理を行い、ポリオレフィン微多孔膜を得た。得られたポリ
オレフィン微多孔膜を絶縁層（I）とした。以下、冷却シート厚み、同時二軸延伸温度、
横延伸倍率および温度、緩和熱処理倍率および温度などを調整し、得られる絶縁層（I）
の厚み、孔径、孔数などを調整した。

次いで、薄片状の黒鉛90質量部とカーボンブラック5質量部とアクリル重合体ラテッ
クス（固形分濃度40%、平均粒径145nm、 $T_g = -10$ ）5質量部、及びポリカル
ボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ社製 SNディスパーサント5468）1.0
質量部、及びカルボキシメチルセルロース（CMC）2.0質量部を100質量部の水に
均一に分散させて塗布液を調製し、上述の絶縁層（I）上にグラビアコーターを用いて塗
布した。絶縁層（I）上のコーティング層を60で乾燥して水を除去し、絶縁層（I）
上に、厚さ5 μm の、リチウムを吸蔵可能な材料を含む層（活性層）を形成した（絶縁層
（I）+活性層）。

最後に熱ラミネーターを用い、上記積層体（絶縁層（I）+活性層）と絶縁層（I）を
重ねて、60及び0.2MPaに設定されたゴムロール内を通し、3積層構造のセパレ
ータを得た。

【0111】

<実施例2、3>

活性層材料の重量比率を表1に記載の値に調整したこと以外は実施例1と同様にしてセ
パレータを作製した。

【0112】

<実施例4>

絶縁層（I）及び（II）の原料として、Mvが30万の高密度ポリエチレンを95質
量部と、Mvが40万のポリプロピレンを5質量部と、酸化防止剤としてテトラキス[メ
チレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネー
ト]メタンを1質量部と、を混合して、絶縁層（I）及び絶縁層（II）を構成する第1
組成物を調製した。

リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の原料として、薄片状の黒鉛22.4質量部とカー
ボンブラック22.4質量部とMvが70万の高密度ポリエチレン樹脂を10.4質量部
と、可塑剤として流動パラフィンを44.8質量部と、酸化防止剤としてテトラキス[メ
チレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネー
ト]メタンを1質量部とをヘンシェルミキサーにて予備混合して、リチウムを吸蔵可能な
材料を含む層（活性層）を構成する第2組成物を調製した。

第1樹脂組成物と第2樹脂組成物それぞれを窒素雰囲気下でフィーダーにより2台の二
軸押出機フィード口へ供給した。また、流動パラフィン（37.78における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ）を二軸押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入し
た。第1樹脂組成物を熔融混練して押し出される全混合物中に占める可塑剤量比が55質
量%となるように、かつ第2樹脂組成物を熔融混練して押し出される全混合物中に占める
可塑剤量比が60質量%となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイド

10

20

30

40

50

フィードした。

続いて、第1及び第2樹脂組成物を200℃にて熔融混練し、それぞれ、200℃に温度設定されたギアポンプ、導管、2種3層の共押出が可能なTダイを経て、表面温度80℃のロールにて冷却させ、第1組成物から成る絶縁層(I)及び絶縁層(II)が表層となり、第2組成物から成る活性層が中間層となっているシート状の組成物を得た。

次に、連続して同時二軸延伸機でシート状の組成物の温度及び倍率を調整し、延伸し、その後、延伸物を塩化メチレンに浸漬して、流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥した。その後、得られたシートの横延伸と緩和熱処理を行い、セパレータを得た。

【0113】

<実施例5、6>

活性層材料の重量比率を表1又は2に記載の値に調整したこと以外は実施例4と同様にしてセパレータを作製した。

【0114】

<実施例7>

実施例1において最後の絶縁層(I)を重ねて熱プレスを行う代わりに、板状の水酸化酸化アルミニウム(平均粒径1.0µm)96.0質量部とアクリル重合体ラテックス(固形分濃度40%、平均粒径145nm、Tg-10℃)4.0質量部、及びポリカルボン酸アンモニウム水溶液(サンノブコ社製SNディスパーサント5468)1.0質量部を100質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、リチウムを吸蔵可能な材料を含む層(活性層)上にグラビアコーターを用いて塗布した。活性層上のコーティング層を60℃にて乾燥して水を除去し、活性層上に厚さ5µmの絶縁層(II)を形成した多層多孔膜を得た。なお電池は、絶縁層(II)を負極面に対向させて作製した。

<実施例8>

絶縁層(II)の無機フィラーを板状のケイ酸アルミニウム(平均粒径1.0µm)に変更したこと以外は実施例7と同様にしてセパレータを得た。

<実施例9>

絶縁層(II)の無機フィラーの形状をブロック状(平均粒径1.0µm)に変更したこと以外は実施例8と同様にしてセパレータを得た。

【0115】

<実施例10>

カーボンブラックの代わりに表2に記載の鱗片状黒鉛を用いたこと以外は実施例1と同様にしてセパレータを得た。

【0116】

<実施例11~17>

積層数、活性層の構成、絶縁層(I)及び(II)の構成、層厚などを表3又は4に示すとおりに変更したことを除いて、実施例1と同様にセパレータを得た。

【0117】

<実施例18>

活性層材料の重量比率を表4に記載の値に調整したこと以外は、実施例4と同様にしてセパレータを得た。

<実施例19>

絶縁層(II)を押し出さないこと以外は実施例18と同様にして、2積層のセパレータを得た。なお、電池は活性層を負極面に対向させて作製した。

<実施例20>

活性層のみを押し出し、吐出量を調整することで厚みを調整したこと以外は実施例18と同様にして、単層のセパレータを得た。

【0118】

<比較例1>

活性層の構成を表5に示すとおりに変更したことを除いて、実施例20と同様にして単層セパレータを得た。

10

20

30

40

50

< 比較例 2 >

カーボンブラックを含まずに、活性層の材料を表 5 に記載の重量比率に調整し、絶縁層 (I) を重ねて熱ラミネートする工程を省略したこと以外は実施例 1 と同様にして、2 積層のセパレータを得た。なお、電池は活性層を負極面に対向させて作製した。

< 比較例 3 >

比較例 2 のセパレータを用いて、活性層を正極面に対向させることにより電池を作製した。

< 比較例 4 >

実施例 1 で作製した絶縁層 (I) をセパレータとして用いた。

【0119】

10

< 比較例 5 >

NMP と P V D F と、黒鉛とを重量比率 50 : 5 : 1 で混合したものを 10 時間攪拌して、P V D F を NMP に溶解させた。このようにして作製したペーストをガラス板上に均一な厚さで塗布した後、水中に浸漬して NMP を除去することによって P V D F を固化して、黒鉛を含む P V D F 膜を製作した。ポリマーが固化する際、水中で NMP が抜け出る経路が孔となるため、形成された膜は、連通孔を有する多孔膜となった。この膜を 65 で 10 時間真空乾燥して、水分を除去し、厚み 20 μ m の多孔膜を得た。この多孔膜をプレスすることによって 10 μ m の厚さの活性層を得て、これを実施例 1 で得た絶縁層 (I) の片面に熱ラミネーター (60 及び 0.2 MPa に設定) を通して張り合わせ、セパレータとして用いた。なお、電池は、活性層を負極面に対向させて作製した。

20

< 比較例 6 >

比較例 5 で作製したセパレータのもう片面に、実施例 1 で得た絶縁層 (I) を熱ラミネーター (60 及び 0.2 MPa に設定) を通して張り合わせることで活性層の両面に絶縁層 (I) が積層されたセパレータを得た。

【0120】

< 比較例 7 >

球状のチタニアと、アクリル重合体ラテックス (固形分濃度 40 %、平均粒径 145 nm、Tg - 10) とカルボキシメチルセルロース (CMC) とを、それらの材料の質量比が固形分比で 98 : 1 : 1 となるように水と混合し、リチウムを吸蔵可能な材料を含む層 (活性層) 用塗料を調製した。この塗料を、実施例 1 で得た絶縁層 (I) 片面にパーコーターにより塗布して 60 で乾燥し、水分を除去することにより、リチウムを吸蔵可能な材料を含む厚み 5 μ m の層 (活性層) を形成した。

30

次いでアルミナと、アクリル重合体ラテックス (固形分濃度 40 %) とカルボキシメチルセルロース (CMC) とを、それらの材料の質量比が固形分比で 98 : 1 : 1 となるように水と混合し、絶縁層 (II) 用塗料を調製した。この絶縁層 (II) 用塗料を、上記で得られた活性層の表面にパーコーターで塗布して 60 で乾燥し、水分を除去することにより厚み 5 μ m の絶縁層 (II) を形成し、中間層に活性層を含むセパレータを得た。

< 比較例 8 >

活性層にカーボンブラックを含まないこと以外は実施例 1 と同様してセパレータを得た。

40

【0121】

< 比較例 9 >

表 6 に示すとおりに構成された絶縁層 (I) を単層セパレータとして用いた。

< 比較例 10 >

表 6 に示すとおりに構成された活性層を単層セパレータとして用いた。

【0122】

【表 1】

積層数		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
①リチウムを吸蔵可能な材料 (A)		3積層	3積層	3積層	3積層	3積層
①平均粒径 (μm)		黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛
①形状		4	4	4	4	4
A. リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成 (活性層)		薄片状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状
②導電性物質 (B)		カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック
②平均粒径 (μm)		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
③樹脂A		アクリル	アクリル	アクリル	PE	PE
重量比率 ① : ② : ③		90 : 5 : 5	5 : 90 : 5	42 : 5 : 42 : 5 : 5	22 : 4 : 22 : 4 : 10 : 4	10 : 10 : 80
粒径比 (A) / (B)		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
B. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層 (I) の構成		④無機ファイラー	—	—	—	—
⑤樹脂B		PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
重量比率 ④ : ⑤		—	—	—	—	—
C. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層 (II) の構成		⑥無機ファイラー	—	—	—	—
無機ファイラー形状		—	—	—	—	—
⑦樹脂C		PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
重量比率 ⑥ : ⑦		—	—	—	—	—
各厚み (μm)		A. 層	5	5	5	5
		B. 層	10	10	10	10
		C. 層	10	10	10	10
		A. 層の厚み%	20	20	20	20
セパレータ物性		セパレータの透気度 (s/100ml)	150	140	140	170
電池基本特性		初期放電容量	S	S	S	S
		サイクル特性	S	S	S	A
電池安全性		デンドライト短絡試験 (A)	S	A	S	A
		デンドライト短絡試験 (B)	S	A	A	B
		釘差し試験 (A)	S	A	S	S

【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

【表 2】

積層数		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
A. リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成(活性層)	①リチウムを吸蔵可能な材料(A)	3積層	3積層	3積層	3積層	3積層
	①平均粒径(μm)	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛
	①形状	4	4	4	4	4
	②導電性物質(B)	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状
	②平均粒径(μm)	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック	黒鉛
	③樹脂A	0.08	0.08	0.08	0.08	0.7
	重量比率①:②:③	PE	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル
B. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(I)の構成	重量比率①:②:③	18.8:18.7:37.5	90:5:5	90:5:5	90:5:5	90:5:5
	粒径比(A)/(B)	50.0	50.0	50.0	50.0	5.7
	④無機フィラー	—	—	—	—	—
	⑤樹脂B	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
	重量比率④:⑤	—	—	—	—	—
C. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(II)の構成	⑥無機フィラー	—	水酸化酸化アルミニウム	ケイ酸アルミニウム	ケイ酸アルミニウム	—
	無機フィラー形状	—	板状	板状	板状	—
	⑦樹脂C	PE, PP	アクリル	アクリル	アクリル	PE, PP
	重量比率⑥:⑦	—	96:4	96:4	96:4	—
	A. 層	5	5	5	5	5
	B. 層	10	10	10	10	10
	C. 層	10	5	5	5	10
セパレータ物性	A. 層の厚み%	20	25	25	25	20
	セパレータの透気度(s/100ml)	140	140	140	140	140
電池基本特性	初期放電容量	S	S	S	S	S
	サイクル特性	S	S	S	S	S
電池安全性	デンドライト短絡試験(A)	S	S	S	S	S
	デンドライト短絡試験(B)	A	S	S	S	A
	釘差し試験(A)	S	S	S	S	S

【 0 1 2 4 】

10

20

30

40

【 表 3 】

積層数		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
		3積層	3積層	3積層	3積層	3積層
A. リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成(活性層)	①リチウムを吸蔵可能な材料(A)	黒鉛	シリコン	シリコン	チタン酸 リチウム	チタン酸 リチウム
	①平均粒径(μm)	2	2	2	2	2
	①形状	薄片状	ブロック状	ブロック状	球状	球状
	②導電性物質(B)	ハード カーボン	ハード カーボン	ハード カーボン	ハード カーボン	ハード カーボン
	②平均粒径(μm)	1.5	1.5	0.8	1.5	0.8
	③樹脂A	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル
	重量比率①:②:③	90:5:5	90:5:5	90:5:5	90:5:5	90:5:5
B. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(I)の構成	粒径比(A)/(B)	1.3	1.3	2.5	1.3	2.5
	④無機フィラー	—	—	—	—	—
	⑤樹脂B	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
	重量比率④:⑤	—	—	—	—	—
	⑥無機フィラー	—	—	—	—	—
	無機フィラー形状	—	—	—	—	—
	⑦樹脂C	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
C. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(II)の構成	重量比率⑥:⑦	—	—	—	—	—
	A. 層	5	5	5	5	5
	B. 層	10	10	10	10	10
	C. 層	10	10	10	10	10
	A. 層の厚み%	20	20	20	20	20
	セパレータの透気度(s/100ml)	140	140	140	140	140
	初期放電容量	S	S	S	S	S
電池基本特性	サイクル特性	S	S	S	S	S
	デンドライト短絡試験(A)	A	A	A	A	A
	デンドライト短絡試験(B)	B	B	A	B	A
	釘差し試験(A)	S	S	S	S	S
	電池安全性					

【 0 1 2 5 】

10

20

30

40

【 表 4 】

	積層数	実施例16 3積層	実施例17 3積層	実施例18 3積層	実施例19 2積層	実施例20 単層
A. リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成(活性層)	①リチウムを吸蔵可能な材料(A)	酸化マンガ (IV)	酸化マンガ (IV)	黒鉛	黒鉛	黒鉛
	①平均粒径(μm)	2	2	4	4	4
	①形状	ブロック状	ブロック状	薄片状	薄片状	薄片状
	②導電性物質(B)	ハード カーボン	ハード カーボン	カーボン ブラック	カーボン ブラック	カーボン ブラック
	②平均粒径(μm)	1.5	0.8	0.08	0.08	0.08
	③樹脂A	アクリル	アクリル	PE	PE	PE
	重量比率①:②:③ 粒径比(A)/(B)	90:5:5 1.3	90:5:5 2.5	20:5:75 50.0	20:5:75 50.0	20:5:75 50.0
B. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(I)の構成	④無機ファイラー	—	—	—	—	—
	⑤樹脂B	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	—
	重量比率④:⑤	—	—	—	—	—
C. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(II)の構成	⑥無機ファイラー	—	—	—	—	—
	無機ファイラー形状	—	—	—	—	—
	⑦樹脂C	PE, PP	PE, PP	PE, PP	—	—
各厚み(μm)	重量比率⑥:⑦	—	—	—	—	—
	A. 層	5	5	5	5	20
	B. 層	10	10	10	10	—
	C. 層	10	10	10	—	—
セパレータ物性	A. 層の厚み%	20	20	20	33	100
	セパレータの透気度(s/100ml)	140	140	160	140	120
電池基本特性	初期放電容量	S	S	S	A	A
	サイクル特性	S	S	S	A	B
電池安全性	デンドライト短絡試験(A)	A	A	A	B	C
	デンドライト短絡試験(B)	B	A	B	B	C
	釘差し試験(A)	S	S	S	A	B

【表 5】

積層数		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
①リチウムを吸蔵可能な材料 (A)		単層	2積層	2積層	単層	2積層
A. リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成 (活性層)	①平均粒径 (μm)	黒鉛	黒鉛	黒鉛	—	黒鉛
	①形状	4	4	4	—	4
	②導電性物質 (B)	薄片状	薄片状	薄片状	—	薄片状
	②平均粒径 (μm)	—	—	—	—	—
	③樹脂A	PE	アクリル	アクリル	—	PVDF
	重量比率 ① : ② : ③	25:75	90:10	90:10	—	1:5
	粒径比 (A)/(B)	—	—	—	—	—
	④無機ファイラー	—	—	—	—	—
	⑤樹脂B	—	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
	重量比率 ④ : ⑤	—	—	—	—	—
B. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層 (I) の構成	⑥無機ファイラー	—	—	—	—	—
	無機ファイラー形状	—	—	—	—	—
	⑦樹脂C	—	—	—	—	—
	重量比率 ⑥ : ⑦	—	—	—	—	—
	A. 層	20	5	5	—	10
各厚み (μm)	B. 層	—	10	10	10	10
	C. 層	—	—	—	—	—
	A. 層の厚み%	100	33	33	0	50
セパレータの透気度 (s/100ml)		120	100	100	70	220
電池基本特性	初期放電容量	A	A	A	S	B
	サイクル特性	C	B	A	B	B
	デンドライト短絡試験 (A)	C	C	C	D	C
電池安全性	デンドライト短絡試験 (B)	C	C	C	C	C
	釘差し試験 (A)	B	B	B	B	A

【 0 1 2 7 】

10

20

30

40

【表 6】

	積層数	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
		3積層	3積層	3積層	単層	単層
A. リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成(活性層)	①リチウムを吸蔵可能な材料(A)					
	①平均粒径(μm)	黒鉛	チタニア	黒鉛	—	黒鉛
	①形状	4	2	4	—	4
	②導電性物質(B)	薄片状	球状	薄片状	—	薄片状
	②平均粒径(μm)	—	—	—	—	—
	③樹脂A	PVDF	アクリル	アクリル	—	PE
	重量比率①:②:③	1:5	98:1(:CMC 1)	95:5	—	25:75
B. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(I)の構成	粒径比(A)/(B)	—	—	—	—	—
	④無機フィラー	—	—	—	—	—
	⑤樹脂B	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	—
	重量比率④:⑤	—	—	—	—	—
C. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(II)の構成	⑥無機フィラー	—	アルミナ	—	—	—
	無機フィラー形状	—	球状	—	—	—
	⑦樹脂C	PE, PP	アクリル	PE, PP	—	—
	重量比率⑥:⑦	—	98:1(:CMC 1)	—	—	—
	A. 層	10	5	5	—	20
	B. 層	10	10	10	10	—
	C. 層	10	5	10	—	—
セパレータ物性	A. 層の厚み%	33	25	20	0	100
	セパレータの透気度(s/100ml)	280	120	150	680	680
電池基本特性	初期放電容量	S	S	S	B	B
	サイクル特性	B	B	A	B	B
電池安全性	デンドライト短絡試験(A)	B	B	A	E	D
	デンドライト短絡試験(B)	B	B	B	C	C
	釘差し試験(A)	A	A	A	B	B

【0128】

<試験シリーズII>

【0129】

<実施例21>

Mvが70万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを45質量部と、
Mvが30万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを45質量部と、
Mvが40万であるホモポリマーのポリプロピレン5質量部と、

10

20

30

40

50

をタンブラーブレンダーでドライブレンドした。

得られたポリオレフィン混合物 99 質量部に酸化防止剤としてテトラキス - [メチレン - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンを 1 質量部添加し、再度タンブラーブレンダーでドライブレンドすることにより、混合物を得た。

得られた混合物を、窒素雰囲気下で二軸押出機へフィーダーにより供給した。

また、流動パラフィン (37.78 における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$) を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

押し出される全混合物 100 質量部中の、流動パラフィンの割合が 65 質量部、及びポリマー濃度が 35 質量部となるように、フィーダー及びポンプの運転条件を調整した。

10

【0130】

次いで、それらを二軸押出機内で 200 に加熱しながら熔融混練し、得られた熔融混練物を、T - ダイを経て表面温度 80 に制御された冷却ロール上に押し出し、その押出物を冷却ロールに接触させ、成形 (cast) して冷却固化することにより、厚み 1170 μm のシート状成形物を得た。

このシートを同時二軸延伸機にて、122 で MD 7 倍 \times TD 6.4 倍に延伸し、その後、延伸物を塩化メチレンに浸漬して、流動パラフィンを抽出除去した後に乾燥した。その後、シートを横延伸機にて 125 で 2.0 倍に横延伸し、続いて 128 で最終的に 1.8 倍になるように緩和熱処理を行い、ポリオレフィン微多孔膜を得た。得られたポリオレフィン微多孔膜を絶縁層 (I) とした。以下、冷却シート厚み、同時二軸延伸温度、横延伸倍率および温度、緩和熱処理倍率および温度などを調整し、得られる絶縁層 (I) の厚み、孔径、孔数などを調整した。

20

【0131】

次いで、薄片状の黒鉛 90 質量部とのアクリル重合体ラテックス (固形分濃度 40%、平均粒径 145 nm、Tg = -10) 10 質量部、及びポリカルボン酸アンモニウム水溶液 (サンノブコ社製 SN ディスパーサント 5468) 1.0 質量部、及びカルボキシメチルセルロース (CMC) 2.0 質量部を 100 質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上述の絶縁層 (I) 上にグラビアコーターを用いて塗布した。絶縁層 (I) 上のコーティング層を 60 で乾燥して水を除去し、絶縁層 (I) 上に、厚さ 5 μm の、リチウムを吸蔵可能な材料を含む層 (活性層) を形成した (絶縁層 (I) + 活性層)。

30

最後に熱ラミネーターを用い、上記積層体 (絶縁層 (I) + 活性層) と絶縁層 (I) を重ねて、60 及び 0.2 MPa に設定されたゴムロール内を通し、3 積層構造のセパレータを得た。

【0132】

< 実施例 22 >

絶縁層 (I) 及び (II) の原料として、Mv が 30 万の高密度ポリエチレンを 95 質量部と、Mv が 40 万のポリプロピレンを 5 質量部と、酸化防止剤としてテトラキス [メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンを 1 質量部と、を混合して、絶縁層 (I) 及び絶縁層 (II) を構成する第 1 組成物を調製した。

40

リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の原料として、薄片状の黒鉛 44.8 質量部 (樹脂と黒鉛との総量中の割合として 81 質量%) と、Mv が 70 万の高密度ポリエチレン樹脂を 10.4 質量部 (樹脂と黒鉛との総量中の割合として 19 質量%) と、可塑剤として流動パラフィンを 44.8 質量部と、酸化防止剤としてテトラキス [メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンを 1 質量部とをヘンシェルミキサーにて予備混合して、リチウムを吸蔵可能な材料を含む層 (活性層) を構成する第 2 組成物を調製した。

第 1 樹脂組成物と第 2 樹脂組成物それぞれを窒素雰囲気下でフィーダーにより 2 台の二軸押出機フィード口へ供給した。また、流動パラフィン (37.78 における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$) を二軸押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入し

50

た。第1樹脂組成物を溶融混練して押し出される全混合物中に占める可塑剤量比が55質量%となるように、かつ第2樹脂組成物を溶融混練して押し出される全混合物中に占める可塑剤量比が60質量%となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーヘサイドフィードした。

続いて、第1及び第2樹脂組成物を200℃にて溶融混練し、それぞれ、200℃に温度設定されたギアポンプ、導管、2種3層の共押出が可能なTダイを経て、表面温度80℃のロールにて冷却させ、第1組成物から成る絶縁層(I)及び絶縁層(II)が表層となり、第2組成物から成る活性層が中間層となっているシート状の組成物を得た。

次に、連続して同時二軸延伸機でシート状の組成物の温度及び倍率を調整し、延伸し、その後、延伸物を塩化メチレンに浸漬して、流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥した。その後、得られたシートの横延伸と緩和熱処理を行い、セパレータを得た。

10

【0133】

<実施例23>

実施例21において最後の絶縁層(I)を重ねて熱プレスを行う代わりに、板状の水酸化酸化アルミニウム(平均粒径1.0μm)96.0質量部とアクリル重合体ラテックス(固形分濃度40%、平均粒径145nm、Tg-10℃)4.0質量部、及びポリカルボン酸アンモニウム水溶液(サンノブコ社製SNディスパーサント5468)1.0質量部を100質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、リチウムを吸蔵可能な材料を含む層(活性層)上にグラビアコーターを用いて塗布した。活性層上のコーティング層を60℃にて乾燥して水を除去し、活性層上に厚さ5μmの絶縁層(II)を形成した多層多孔膜を得た。なお電池は、絶縁層(II)を負極面に対向させて作製した。

20

【0134】

<実施例24>

薄片状の黒鉛と高密度ポリエチレン樹脂の重量比率50:50になるように調整した以外は実施例22と同様にしてセパレータを得た。

【0135】

<実施例25、26>

吐出量と冷却シートの厚みを調整して絶縁層の厚みを調整したこと以外は実施例22と同様にしてセパレータを得た。

【0136】

30

<実施例27~29,33>

吐出量、延伸温度、及び倍率を調整することにより孔数及び孔径を調整したこと以外は実施例22と同様にしてセパレータを得た。

【0137】

<実施例30~32>

表8に示すとおり金(Au)をスパッタした材料(A)を用いたこと以外は実施例22と同様にしてセパレータを得た。

【0138】

<実施例34>

絶縁層(II)の無機フィラーを板状のケイ酸アルミニウム(平均粒径1.0μm)に変更したこと以外は実施例23と同様にしてセパレータを得た。

40

【0139】

<実施例35>

絶縁層(II)の無機フィラーを板状の硫酸バリウム(平均粒径1.0μm)に変更したこと以外は実施例23と同様にしてセパレータを得た。

【0140】

<実施例36>

絶縁層(II)の無機フィラーの形状をブロック状(平均粒径1.0μm)に変更したこと以外は実施例34と同様にしてセパレータを得た。

【0141】

50

< 実施例 3 7 >

絶縁層 (I I) の無機フィラーの形状を鱗片状 (平均粒径 $3.0 \mu\text{m}$) に変更したこと以外は実施例 3 4 と同様にしてセパレータを得た。

【 0 1 4 2 】

< 実施例 3 8 >

黒鉛とアクリル重合体ラテックスの重量比率を $98 : 2$ に変更したこと以外は実施例 2 3 と同様にしてセパレータを得た。

【 0 1 4 3 】

< 比較例 1 1 >

実施例 2 1 において最後の絶縁層 (I) を重ねて熱ラミネートする工程を省略し、2 積層のセパレータを得た。なお、電池は、活性層を負極面に対向させて作製した。

【 0 1 4 4 】

< 比較例 1 2 >

比較例 1 1 のセパレータを用いて、活性層を正極面に対向させることにより電池を作製した。

【 0 1 4 5 】

< 比較例 1 3 >

実施例 2 1 で作製した絶縁層 (I) をセパレータとして用いた。

【 0 1 4 6 】

< 比較例 1 4 >

NMP と P V D F と、黒鉛とを重量比率 $50 : 5 : 1$ で混合したものを 10 時間攪拌して、P V D F を NMP に溶解させた。このようにして製作したペーストをガラス板上に均一な厚さで塗布した後、水中に浸漬して NMP を除去することによって P V D F を固化して、黒鉛を含む P V D F 膜を製作した。ポリマーが固化する際、水中で NMP が抜け出る経路が孔となるため、形成された膜は、連通孔を有する多孔膜となった。この膜を 6 5 で 10 時間真空乾燥して、水分を除去し、厚み $20 \mu\text{m}$ の多孔膜を得た。この多孔膜をプレスすることによって $10 \mu\text{m}$ の厚さの活性層を得て、これを実施例 2 2 で得た絶縁層 (I) の片面に熱ラミネーター (60 及び 0.2MPa に設定) を通して張り合わせセパレータとして用いた。なお、電池は、活性層を負極面に対向させて作製した。

【 0 1 4 7 】

< 比較例 1 5 >

比較例 1 4 で作製したセパレータのもう片面に、実施例 2 1 で得た絶縁層 (I) を熱ラミネーター (60 及び 0.2MPa に設定) を通して張り合わせることで活性層の両面に絶縁層 (I) が積層されたセパレータを得た。

【 0 1 4 8 】

< 比較例 1 6 >

球状のチタニアと、アクリル重合体ラテックス (固形分濃度 40% 、平均粒径 145nm 、 $\text{Tg} - 10$) とカルボキシメチルセルロース (C M C) とを、それらの材料の質量比が固形分比で $98 : 1 : 1$ となるように水と混合し、リチウムを吸蔵可能な材料を含む層 (活性層) 用塗料を調製した。この塗料を、実施例 2 1 で得た絶縁層 (I) 片面にバーコーターにより塗布して 60 で乾燥し、水分を除去することにより、リチウムを吸蔵可能な材料を含む厚み $5 \mu\text{m}$ の層 (活性層) を形成した。

次いでアルミナと、アクリル重合体ラテックス (固形分濃度 40% 、) とカルボキシメチルセルロース (C M C) とを、それらの材料の質量比が固形分比で $98 : 1 : 1$ となるように水と混合し、絶縁層 (I I) 用塗料を調製した。この絶縁層 (I I) 用塗料を、上記で得られた活性層の表面にバーコーターで塗布して 60 で乾燥し、水分を除去することにより厚み $5 \mu\text{m}$ の絶縁層 (I I) を形成し、中間層に活性層を含むセパレータを得た。

【 0 1 4 9 】

< 実施例 1 7 b >

10

20

30

40

50

黒鉛 30 質量部と P V D F 70 質量部に変更したこと以外は比較例 14 と同様にしてセパレータを得た。

【 0 1 5 0 】

【表 7】

積層数		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26
		3積層	3積層	3積層	3積層	3積層	3積層
A. リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成 (活性層)	①リチウムを吸蔵可能な材料 (A)	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛
	リチウムを吸蔵可能な材料の形状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状
	②樹脂A	アクリル	PE	アクリル	PE	アクリル	アクリル
	重量比率①:②	90:10	81:19	90:10	50:50	90:10	90:10
B. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層 (I) の構成	③無機フィラー	—	—	—	—	—	—
	④樹脂B	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
	重量比率③:④	—	—	—	—	—	—
	⑤無機フィラー	—	—	水酸化酸化アルミニウム	—	—	—
C. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層 (II) の構成	無機フィラー形状	—	—	板状	—	—	—
	⑥樹脂C	PE, PP	PE, PP	アクリル	PE, PP	PE, PP	PE, PP
	重量比率⑤:⑥	—	—	96:4	—	—	—
	活性層の電気抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)	0.1	0.6	0.1	10	0.1	0.1
セパレータ物性	セパレータ (積層状態) の透気度 (s)	150	120	100	200	100	220
	セパレータ (積層状態) の耐電圧 (kV)	1.8	1.5	1.7	2.5	0.5	2.4
	絶縁層 (I) の平均孔径 (個/ $\mu \text{ m}^2$)	135	130	135	130	100	120
	絶縁層 (I) の平均孔径 ($\mu \text{ m}$)	0.05	0.08	0.05	0.08	0.07	0.09
各厚み ($\mu \text{ m}$)	A. 層	5	5	5	5	5	5
	B. 層	10	10	10	10	3	15
	C. 層	10	10	5	10	3	15
	A. 層の厚み%	20	20	25	20	45	14
電池基本特性	初期放電容量	S	S	S	S	S	S
	レート特性	A	A	S	B	S	B
	サイクル特性	S	S	S	A	S	A
	デンドライト短絡試験 (A)	S	A	S	S	A	S
電池安全性	釘刺し試験 (A)	A	S	A	A	A	S

【 0 1 5 1 】

10

20

30

40

【表 8】

積層数		実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32
		3積層	3積層	3積層	3積層	3積層	3積層
A. リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成(活性層)	①リチウムを吸蔵可能な材料(A)	黒鉛	黒鉛	黒鉛	Auスパッタシリコン	Auスパッタチタン酸リチウム	Auスパッタ酸化マンガン
	リチウムを吸蔵可能な材料の形状	薄片状	薄片状	薄片状	球状	球状	球状
	②樹脂A	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル
	重量比率①:②	90:10	90:10	90:10	90:10	90:10	90:10
B. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(I)の構成	③無機フィラー	—	—	—	—	—	—
	④樹脂B	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
	重量比率③:④	—	—	—	—	—	—
	⑤無機フィラー	—	—	—	—	—	—
C. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(II)の構成	無機フィラー形状	—	—	—	—	—	—
	⑥樹脂C	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
	重量比率⑤:⑥	—	—	—	—	—	—
セパレータ物性	活性層の電気抵抗率($\Omega \text{ cm}$)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	セパレータ(積層状態)の透気度(s)	140	210	130	130	130	130
	セパレータ(積層状態)の耐電圧(kV)	1.8	1.8	1.8	1.9	2.0	2.0
	絶縁層(I)の平均孔径($\mu \text{ m}^2$)	60	50	80	80	80	80
	絶縁層(I)の平均孔径($\mu \text{ m}$)	0.12	0.06	0.1	0.1	0.1	0.1
	A. 層	5	5	5	5	5	5
	B. 層	10	10	10	10	10	10
各厚み($\mu \text{ m}$)	C. 層	10	10	10	10	10	10
	A. 層の厚み%	20	20	20	20	20	20
電池基本特性	初期放電容量	S	S	S	S	S	S
	レート特性	S	B	S	S	S	S
	サイクル特性	S	A	S	S	S	S
	デンドライト短絡試験(A)	S	S	S	S	S	S
電池安全性	釘刺し試験(A)	S	S	S	S	S	S

【 0 1 5 2 】

10

20

30

40

【表 9】

積層数		実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38
①リチウムを吸蔵可能な材料(A)		3積層	3積層	3積層	3積層	3積層	3積層
A. リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成(活性層)	リチウムを吸蔵可能な材料の形状	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛
	②樹脂A	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状
	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル
	重量比率 ① : ②	90:10	90:10	90:10	90:10	90:10	98:2
B. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(I)の構成	③無機フィラー	—	—	—	—	—	—
	④樹脂B	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
	重量比率 ③ : ④	—	—	—	—	—	—
	⑤無機フィラー	—	ケイ酸 アルミニウム	硫酸 バリウム	ケイ酸 アルミニウム	ケイ酸 アルミニウム	水酸化アルミニウム
C. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(II)の構成	無機フィラー形状	—	板状	板状	ブロック状	鱗片状	板状
	⑥樹脂C	PE, PP	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル
	重量比率 ⑤ : ⑥	—	96:4	96:4	96:4	96:4	96:4
	活性層の電気抵抗率(Ωcm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.001
セパレータ物性	セパレータ(積層状態)の透気度(s)	160	120	120	120	130	130
	セパレータ(積層状態)の耐電圧(kV)	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	絶縁層(I)の平均孔数(個/ μm^2)	30	135	135	135	135	135
	絶縁層(I)の平均孔径(μm)	0.14	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
各厚み(μm)	A. 層	5	5	5	5	5	5
	B. 層	10	10	10	10	10	10
	C. 層	10	5	5	5	5	5
	A. 層の厚み%	20	25	25	25	25	25
電池基本特性	初期放電容量	S	S	S	S	S	S
	レート特性	S	S	S	S	S	S
	サイクル特性	S	S	S	S	S	S
	デンドライト短絡試験(A)	S	S	S	S	S	S
電池安全性	釘刺し試験(A)	S	S	S	S	S	S

【 0 1 5 3 】

10

20

30

40

【 表 1 0 】

積層数		比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	実施例17b
A. リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成(活性層)	①リチウムを吸蔵可能な材料(A)	2積層 黒鉛	2積層 黒鉛	単層 —	2積層 黒鉛	3積層 黒鉛	3積層 チタニア	3積層 黒鉛
	リチウムを吸蔵可能な材料の形状	薄片状	薄片状	—	薄片状	薄片状	球状	薄片状
	②樹脂A	アクリル	アクリル	—	PVDF	PVDF	アクリル	PVDF
	重量比率_①:②	90:10	90:10	—	1:5	1:5	98:1 (:CMC 1)	30:70
B. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(I)の構成	③無機ファイラー	—	—	—	—	—	—	—
	④樹脂B	PE,PP	PE,PP	PE,PP	PE,PP	PE,PP	PE,PP	PE,PP
	重量比率_③:④	—	—	—	—	—	—	—
	⑤無機ファイラー	—	—	—	—	—	アルミナ	—
C. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(II)の構成	無機ファイラー形状	—	—	—	—	—	球状	—
	⑥樹脂C	—	—	—	—	PE,PP	アクリル	PE,PP
	重量比率_⑤:⑥	—	—	—	—	—	98:1 (:CMC 1)	—
セパレータ物性	活性層の電気抵抗率(Ωcm)	0.1	0.1	—	100000	100000	100000000	500
	セパレータ(積層状態)の透気度(s)	100	100	70	220	280	120	260
	セパレータ(積層状態)の耐電圧(kV)	0.7	0.7	1.2	1.6	2.6	1.7	2
	絶縁層(I)の平均孔数(個/ μm^2)	135	135	135	135	135	135	135
	絶縁層(I)の平均孔径(μm)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	A.層	5	5	—	10	10	5	10
各厚み(μm)	B.層	10	10	10	10	10	10	10
	C.層	—	—	—	—	10	5	10
	A.層の厚み%	33	33	0	50	33	25	33
	初期放電容量	A	A	S	B	S	S	S
	レート特性	B	A	A	B	B	B	B
	サイクル特性	B	A	B	B	A	A	A
電池基本特性	デンドライト短絡試験(A)	C	C	D	C	B	B	A
	釘刺し試験(A)	B	B	B	A	A	A	A
電池安全性								

【 0 1 5 4 】

10

20

30

40

50

< 試験シリーズ I I I >

【 0 1 5 5 】

< 実施例 3 9 >

M_v が 7 0 万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを 4 5 質量部と、
 M_v が 3 0 万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを 4 5 質量部と、
 M_v が 4 0 万であるホモポリマーのポリプロピレン 5 質量部と、
 をタンブラーブレンダーでドライブレンドした。

得られたポリオレフィン混合物 9 9 質量部に酸化防止剤としてテトラキス - [メチレン - (3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンを 1 質量部添加し、再度タンブラーブレンダーでドライブレンドすることにより、混合物を得た。

10

得られた混合物を、窒素雰囲気下で二軸押出機ヘフィーダーにより供給した。

また、流動パラフィン (3 7 . 7 8 における動粘度 $7 . 5 9 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$) を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

押し出される全混合物 1 0 0 質量部中の、流動パラフィンの割合が 6 5 質量部、及びポリマー濃度が 3 5 質量部となるように、フィーダー及びポンプの運転条件を調整した。

次いで、それらを二軸押出機内で 1 8 0 に加熱しながら熔融混練し、得られた熔融混練物を、T - ダイを経て表面温度 8 0 に制御された冷却ロール上に押し出し、その押出物を冷却ロールに接触させ、成形 (c a s t) して冷却固化することにより、厚み 1 3 5 0 μm のシート状成形物を得た。

20

このシートを同時二軸延伸機にて、1 2 2 で M D 7 倍 \times T D 6 . 4 倍に延伸し、その後、延伸物を塩化メチレンに浸漬して、流動パラフィンを抽出除去した後に乾燥した。その後、シートを横延伸機にて 1 2 8 で 1 . 9 倍に横延伸し、続いて 1 3 3 で最終的に 1 . 6 5 倍になるように緩和熱処理を行い、ポリオレフィン微多孔膜を得た。得られたポリオレフィン微多孔膜を絶縁層 (I) とした。以下、冷却シート厚み、同時二軸延伸温度、横延伸倍率および温度、緩和熱処理倍率および温度などを調整し、得られる絶縁層 (I) の厚み、孔径、孔数などを調整した。

【 0 1 5 6 】

次いで、薄片状の黒鉛 5 0 質量部と板状の水酸化酸化アルミニウム (平均粒径 1 . 0 μm) 4 0 質量部とアクリル重合体ラテックス (固形分濃度 4 0 % 、平均粒径 1 4 5 nm 、
 T g = - 1 0) 1 0 質量部、及びポリカルボン酸アンモニウム水溶液 (サンノブコ社製 S N ディスパーサント 5 4 6 8) 1 . 0 質量部、及びカルボキシメチルセルロース (C M C) 2 . 0 質量部を 1 0 0 質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、上述の絶縁層 (I) 上にグラビアコーターを用いて塗布した。絶縁層 (I) 上のコーティング層を 6 0 で乾燥して水を除去し、絶縁層 (I) 上に、厚さ 5 μm の、リチウムを吸蔵可能な材料を含む層 (活性層) を形成した (絶縁層 (I) + 活性層) 。

30

最後に熱ラミネーターを用い、上記積層体 (絶縁層 (I) + 活性層) と絶縁層 (I) を重ねて、6 0 及び 0 . 2 M P a に設定されたゴムロール内を通し、3 積層構造のセバレータを得た。

【 0 1 5 7 】

40

< 実施例 4 0 >

絶縁層 (I) 及び (I I) の原料として、M_v が 3 0 万の高密度ポリエチレンを 9 5 質量部と、M_v が 4 0 万のポリプロピレンを 5 質量部と、酸化防止剤としてテトラキス [メチレン - 3 - (3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンを 1 質量部と、を混合して、絶縁層 (I) 及び絶縁層 (I I) を構成する第 1 組成物を調製した。

リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の原料として、薄片状の黒鉛 4 0 質量部と板状の水酸化酸化アルミニウム (平均粒径 1 . 0 μm) 4 0 質量部と M_v が 7 0 万の高密度ポリエチレン樹脂を 2 0 質量部と、可塑剤として流動パラフィンを 4 4 . 8 質量部と、酸化防止剤としてテトラキス [メチレン - 3 - (3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチル - 4 ' - ヒドロキシ

50

フェニル)プロピオネート]メタンを1質量部とをヘンシェルミキサーにて予備混合して、リチウムを吸蔵可能な材料を含む層(活性層)を構成する第2組成物を調製した。

第1樹脂組成物と第2樹脂組成物それぞれを窒素雰囲気下でフィーダーにより2台の二軸押出機フィード口へ供給した。また、流動パラフィン(37.78における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)を二軸押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。第1樹脂組成物を熔融混練して押し出される全混合物中に占める可塑剤量比が55質量%となるように、かつ第2樹脂組成物を熔融混練して押し出される全混合物中に占める可塑剤量比が60質量%となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーヘサイドフィードした。

続いて、第1及び第2樹脂組成物を200にて熔融混練し、それぞれ、200に温度設定されたギアポンプ、導管、2種3層の共押出が可能なTダイを経て、表面温度80のロールにて冷却させ、第1組成物から成る絶縁層(I)及び絶縁層(II)が表層となり、第2組成物から成る活性層が中間層となっているシート状の組成物を得た。

次に、連続して同時二軸延伸機でシート状の組成物の温度及び倍率を調整し、延伸し、その後、延伸物を塩化メチレンに浸漬して、流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥した。その後、得られたシートの横延伸と緩和熱処理を行い、セパレータを得た。

【0158】

<実施例41>

実施例39において最後の絶縁層(I)を重ねて熱プレスを行う代わりに、板状の水酸化酸化アルミニウム(平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$)96.0質量部とアクリル重合体ラテックス(固形分濃度40%、平均粒径 145 nm 、 $T_g = -10$)4.0質量部、及びポリカルボン酸アンモニウム水溶液(サンノブコ社製SNディスパーサント5468)1.0質量部を100質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、リチウムを吸蔵可能な材料を含む層(活性層)上にグラビアコーターを用いて塗布した。活性層上のコーティング層を60にて乾燥して水を除去し、活性層上に厚さ $5 \mu\text{m}$ の絶縁層(II)を形成した多層多孔膜を得た。なお電池は、絶縁層(II)を負極面に対向させて作製した。

【0159】

<実施例42、43>

活性層の材料を表11に記載の重量比率となるように調整することにより活性層の電気抵抗率を調整し、吐出量、延伸温度、及び倍率を調整することにより孔数及び孔径を調整したこと以外は実施例40と同様にしてセパレータを得た。

<実施例44、45>

吐出量と冷却シートの厚みを調整して絶縁層の厚みを調整したこと以外は実施例39と同様にしてセパレータを得た。

【0160】

<実施例46~48, 54>

吐出量、延伸温度、及び倍率を調整することにより孔数及び孔径を調整したこと以外は実施例39と同様にしてセパレータを得た。

【0161】

<実施例49, 50>

活性層の導電性粒子を表13に示すとおりに変更したこと以外は実施例39と同様にしてセパレータを得た。

<実施例51~53>

表13に示すとおりに金(Au)をスパッタした材料(A)を用いたこと以外は実施例39と同様にしてセパレータを得た。

【0162】

<実施例55>

絶縁層(II)の無機フィラーを板状のケイ酸アルミニウム(平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$)に変更したこと以外は実施例41と同様にしてセパレータを得た。

<実施例56>

10

20

30

40

50

絶縁層（ⅠⅠ）の無機フィラーを板状の硫酸バリウム（平均粒径 1.0 μm）に変更した
こと以外は実施例 4 1 と同様にしてセパレータを得た。

< 実施例 5 7 >

絶縁層（ⅠⅠ）の無機フィラーの形状をブロック状（平均粒径 1.0 μm）に変更した
こと以外は実施例 5 5 と同様にしてセパレータを得た。

< 実施例 5 8 >

絶縁層（ⅠⅠ）の無機フィラーの形状を鱗片状（平均粒径 3.0 μm）に変更したこと
以外は実施例 5 5 と同様にしてセパレータを得た。

【 0 1 6 3 】

< 比較例 1 8 >

活性層の材料を表 1 5 に記載の重量比率に調製し、絶縁層（Ⅰ）を重ねて熱ラミネート
する工程を省略したこと以外は実施例 3 9 と同様にして、2 積層のセパレータを得た。

なお、電池は、活性層を負極面に対向させて作製した。

< 比較例 1 9 >

比較例 1 8 のセパレータを用いて、活性層を正極面に対向させることにより電池を作製
した。

< 比較例 2 0 >

実施例 3 9 で作製した絶縁層（Ⅰ）をセパレータとして用いた。

【 0 1 6 4 】

< 比較例 2 1 >

NMP と P V D F と、黒鉛とを重量比率 5 0 : 5 : 1 で混合したものを 1 0 時間攪拌し
て、P V D F を NMP に溶解させた。このようにして製作したペーストをガラス板上に均
一な厚さで塗布した後、水中に浸漬して NMP を除去することによって P V D F を固化し
て、黒鉛を含む P V D F 膜を製作した。ポリマーが固化する際、水中で NMP が抜け出る
経路が孔となるため、形成された膜は、連通孔を有する多孔膜となった。この膜を 6 5
で 1 0 時間真空乾燥して、水分を除去し、厚み 2 0 μm の多孔膜を得た。この多孔膜をプ
レスすることによって 1 0 μm の厚さの活性層を得て、これを実施例 3 9 で得た絶縁層（
Ⅰ）の片面に熱ラミネーター（6 0 及び 0.2 MPa に設定）を通して張り合わせてセ
パレータとして用いた。なお、電池は、活性層を負極面に対向させて作製した。

< 比較例 2 2 >

比較例 2 1 で作製したセパレータのもう片面に、実施例 3 9 で得た絶縁層（Ⅰ）を熱ラ
ミネーター（6 0 及び 0.2 MPa に設定）を通して張り合わせることで活性層の両面
に絶縁層（Ⅰ）が積層されたセパレータを得た。

【 0 1 6 5 】

< 比較例 2 3 >

球状のチタニアと、アクリル重合体ラテックス（固形分濃度 4 0 %、平均粒径 1 4 5 n
m、T g = - 1 0 ）とカルボキシメチルセルロース（C M C）とを、それらの材料の質
量比が固形分比で 9 8 : 1 : 1 となるように水と混合し、リチウムを吸蔵可能な材料を含
む層（活性層）用塗料を調製した。この塗料を、実施例 3 9 で得た絶縁層（Ⅰ）片面にバ
ーコーターにより塗布して 6 0 で乾燥し、水分を除去することにより、リチウムを吸蔵
可能な材料を含む厚み 5 μm の層（活性層）を形成した。

次いでアルミナと、アクリル重合体ラテックス（固形分濃度 4 0 %、平均粒径 1 4 5 n
m、T g = - 1 0 ）とカルボキシメチルセルロース（C M C）とを、それらの材料の質
量比が固形分比で 9 8 : 1 : 1 となるように水と混合し、絶縁層（ⅠⅠ）用塗料を調製し
た。この絶縁層（ⅠⅠ）用塗料を、上記で得られた活性層の表面にバーコーターで塗布し
て 6 0 で乾燥し、水分を除去することにより厚み 5 μm の絶縁層（ⅠⅠ）を形成し、中
間層に活性層を含むセパレータを得た。

< 実施例 2 4 b >

活性層の構成材料比を表 1 5 に記載の値に調整したこと以外は実施例 3 9 と同様にして
セパレータを得た。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 6 】

【 表 1 1 】

	積層数	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43
		3積層	3積層	3積層	3積層	3積層
A. リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成(活性層)	①リチウムを吸蔵可能な材料(A)	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛
	リチウムを吸蔵可能な材料の形状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状
	②絶縁性粒子	水酸化酸化アルミニウム	水酸化酸化アルミニウム	水酸化酸化アルミニウム	—	—
	絶縁粒子の形状	板状	板状	板状	—	—
	③樹脂A	アクリル	PE	アクリル	PE	PE
B. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(I)の構成	重量比率①:②:③	50:40:10	40:40:20	50:40:10	20:0:80	30:0:70
	③無機ファイラー	—	—	—	—	—
	④樹脂B	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
	重量比率③:④	—	—	—	—	—
	⑤無機ファイラー	—	—	水酸化酸化アルミニウム	—	—
C. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(II)の構成	無機ファイラー形状	—	—	板状	—	—
	⑥樹脂C	PE, PP	PE, PP	アクリル	PE, PP	PE, PP
	重量比率⑤:⑥	—	—	96:4	—	—
	活性層の電気抵抗率(Ωcm)	100	500	100	8000	2000
	セパレータ(積層状態)の透気度(s)	350	380	220	340	320
セパレータ物性	セパレータ(積層状態)の耐電圧(kV)	1.9	2.2	1.9	2.3	2.4
	絶縁層(I)の平均孔数(個/ μm^2)	60	70	60	80	80
	絶縁層(II)の平均孔径(μm)	0.1	0.065	0.1	0.065	0.065
	A. 層	5	5	5	5	5
	B. 層	10	10	10	10	10
各厚み(μm)	C. 層	10	10	5	10	10
	A. 層の厚み%	20	20	25	20	20
電池基本特性	初期放電容量	S	S	S	S	S
	サイクル特性	S	S	S	A	S
	デンドライト短絡試験(A)	S	A	S	A	A
電池安全性	釘差し試験(A)	S	S	S	S	S
	釘差し試験(B)	A	A	A	A	A

【 0 1 6 7 】

10

20

30

40

【 表 1 2 】

積層数		実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48
A. リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成 (活性層)	①リチウムを吸蔵可能な材料(A)	3積層	3積層	3積層	3積層	3積層
	リチウムを吸蔵可能な材料の形状	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛
	②絶縁性粒子	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状
	絶縁粒子の形状	水酸化酸化アルミニウム	水酸化酸化アルミニウム	水酸化酸化アルミニウム	水酸化酸化アルミニウム	水酸化酸化アルミニウム
	絶縁粒子の形状	板状	板状	板状	板状	板状
B. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(I)の構成	③樹脂A	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル
	重量比率①:②:③	50:40:10	50:40:10	50:40:10	50:40:10	50:40:10
	③無機ファイラー	—	—	—	—	—
	④樹脂B	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
	重量比率③:④	—	—	—	—	—
C. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(II)の構成	⑤無機ファイラー	—	—	—	—	—
	無機ファイラー形状	—	—	—	—	—
	⑥樹脂C	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
	重量比率⑤:⑥	—	—	—	—	—
セパレータ物性	活性層の電気抵抗率(Ω cm)	100	100	100	100	100
	セパレータ(積層状態)の透気度(s)	200	460	200	180	380
	セパレータ(積層状態)の耐電圧(kV)	0.8	3.4	1.9	1.9	1.9
	絶縁層(I)の平均孔数(個/ μ m ²)	60	60	135	100	90
	絶縁層(I)の平均孔径(μ m)	0.1	0.1	0.065	0.1	0.065
各厚み(μ m)	A. 層	5	5	5	5	5
	B. 層	3	15	10	10	10
	C. 層	3	15	10	10	10
	A. 層の厚み%	45	14	20	20	20
電池基本特性	初期放電容量	S	S	S	S	S
	サイクル特性	A	A	S	A	S
	デンドライト短絡試験(A)	A	S	S	S	S
電池安全性	釘差し試験(A)	S	S	S	S	S
	釘差し試験(B)	A	S	S	S	S

【 0 1 6 8 】

10

20

30

40

【 表 1 3 】

積層数		実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53
①リチウムを吸蔵可能な材料(A)		3積層	3積層	3積層	3積層	3積層
A. リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成(活性層)	リチウムを吸蔵可能な材料の形状	黒鉛	黒鉛	Auスバッタシリコン	Auスバッタリチウム	Auスバッタ酸化マンガン
	②絶縁性粒子	薄片状	薄片状	球状	球状	球状
	絶縁粒子の形状	薄片状	ケイ酸アルミニウム	水酸化酸化アルミニウム	水酸化酸化アルミニウム	水酸化酸化アルミニウム
	③樹脂A	板状	板状	板状	板状	板状
	重量比率①:②:③	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル
		50:40:10	50:40:10	50:40:10	50:40:10	50:40:10
B. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(I)の構成	③無機ファイラー	—	—	—	—	—
	④樹脂B	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
	重量比率③:④	—	—	—	—	—
	⑤無機ファイラー	—	—	—	—	—
	無機ファイラー形状	—	—	—	—	—
	⑥樹脂C	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
C. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(II)の構成	重量比率⑤:⑥	—	—	—	—	—
	活性層の電気抵抗率(Ωcm)	100	100	100	100	100
	セパレータ(積層状態)の透気度(s)	380	380	380	380	380
	セパレータ(積層状態)の耐電圧(kV)	1.9	1.9	2	2.2	2.2
	絶縁層(I)の平均孔径(μm^2)	90	90	90	90	90
	絶縁層(I)の平均孔径(μm)	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065
セパレータ物性	A. 層	5	5	5	5	5
	B. 層	10	10	10	10	10
	C. 層	10	10	10	10	10
電池基本特性	A. 層の厚み%	20	20	20	20	20
	初期放電容量	S	S	S	S	S
	サイクル特性	S	S	S	S	S
電池安全性	デンドライト短絡試験(A)	S	S	S	S	S
	釘差し試験(A)	S	S	S	S	S
	釘差し試験(B)	S	S	S	S	S

【 0 1 6 9 】

10

20

30

40

	積層数	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58
		3積層	3積層	3積層	3積層	3積層
A. リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成 (活性層)	①リチウムを吸蔵可能な材料 (A)	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛
	リチウムを吸蔵可能な材料の形状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状
	②絶縁性粒子	水酸化酸化アルミニウム	水酸化酸化アルミニウム	水酸化酸化アルミニウム	水酸化酸化アルミニウム	水酸化酸化アルミニウム
	絶縁粒子の形状	板状	板状	板状	板状	板状
	③樹脂A	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル
B. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層 (I) の構成	重量比率 ① : ② : ③	50 : 40 : 10	50 : 40 : 10	50 : 40 : 10	50 : 40 : 10	50 : 40 : 10
	③無機ファイラー	—	—	—	—	—
	④樹脂B	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP	PE, PP
	重量比率 ③ : ④	—	—	—	—	—
	⑤無機ファイラー	—	ケイ酸アルミニウム	硫酸バリウム	ケイ酸アルミニウム	ケイ酸アルミニウム
C. リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層 (II) の構成	無機ファイラー形状	—	板状	板状	ブロック	鱗片
	⑥樹脂C	PE, PP	アクリル	アクリル	アクリル	アクリル
	重量比率 ⑤ : ⑥	—	96 : 4	96 : 4	96 : 4	96 : 4
	活性層の電気抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)	100	100	100	100	100
	セパレータ (積層状態) の透気度 (s)	310	150	140	150	140
セパレータ物性	セパレータ (積層状態) の耐電圧 (kV)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
	絶縁層 (I) の平均孔径 (μm^2)	135	60	60	60	60
	絶縁層 (I) の平均孔径 (μm)	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1
	A. 層	5	5	5	5	5
	B. 層	10	10	10	10	10
各厚み (μm)	C. 層	10	5	5	5	5
	A. 層の厚み%	20	25	25	25	25
電池基本特性	初期放電容量	S	S	S	S	S
	サイクル特性	S	S	S	S	S
	デンドライト短絡試験 (A)	S	S	S	S	S
電池安全性	釘差し試験 (A)	S	S	S	S	S
	釘差し試験 (B)	S	S	S	S	S

【表 15】

積層数		比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	実施例24h
A.リチウムを吸蔵可能な材料を含む層の構成(活性層)	①リチウムを吸蔵可能な材料(A)	黒鉛	黒鉛	—	黒鉛	黒鉛	チタニア	3積層
	リチウムを吸蔵可能な材料の形状	薄片状	薄片状	—	薄片状	薄片状	球状	薄片状
	②絶縁性粒子	—	—	—	—	—	—	水酸化酸化アルミニウム
	絶縁粒子の形状	—	—	—	—	—	—	板状
	③樹脂A	アクリル	アクリル	—	PVDF	PVDF	アクリル	アクリル
B.リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(I)の構成	重量比率_①:②:③	90:010	90:0:10	—	1:0:5	1:0:5	98:0:1 (:OMC 1)	70:20:10
	③無機フィラー	—	—	—	—	—	なし	—
	④樹脂B	PE,PP	PE,PP	PE,PP	PE,PP	PE,PP	PE,PP	PE,PP
	重量比率_③:④	—	—	—	—	—	—	—
	⑤無機フィラー	—	—	—	—	—	アルミナ	—
C.リチウムを吸蔵可能な材料を含まない絶縁層(II)の構成	無機フィラー形状	—	—	—	—	—	球状	—
	⑥樹脂C	—	—	—	—	PE,PP	アクリル	PE,PP
	重量比率_⑤:⑥	—	—	—	—	—	98:1 (:OMC 1)	—
	活性層の電気抵抗率(Ωcm)	0.1	0.1	—	100000	100000	1000000000	5
	セパレータ(積層状態)の透気度(s)	200	200	150	300	460	200	340
セパレータ物性	セパレータ(積層状態)の耐電圧(kV)	0.7	0.7	1.2	1.6	2.6	1.7	2
	絶縁層(I)の平均孔数(個/ μm^2)	60	60	60	60	60	60	60
	絶縁層(I)の平均孔径(μm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	A.層	5	5	—	10	10	5	5
	B.層	10	10	10	10	10	10	10
各厚み(μm)	C.層	—	—	—	—	10	5	10
	A.層の厚み%	33	33	100	50	33	25	20
	初期放電容量	A	A	S	A	A	S	S
	サイクル特性	A	S	A	A	B	A	A
	デンドライト短絡試験(A)	C	C	D	B	A	B	S
電池安全性	釘差し試験(A)	B	B	B	A	A	A	A
	釘差し試験(B)	B	B	B	B	A	A	B

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 G	11/06	(2013.01)	H 0 1 M	50/443	E
H 0 1 G	11/52	(2013.01)	H 0 1 M	50/449	
H 0 1 M	50/457	(2021.01)	H 0 1 G	11/06	
H 0 1 M	50/417	(2021.01)	H 0 1 G	11/52	
H 0 1 M	50/423	(2021.01)	H 0 1 M	50/457	
H 0 1 M	50/414	(2021.01)	H 0 1 M	50/417	
H 0 1 M	50/446	(2021.01)	H 0 1 M	50/423	
H 0 1 M	50/434	(2021.01)	H 0 1 M	50/414	
H 0 1 M	10/0566	(2010.01)	H 0 1 M	50/446	
H 0 1 M	10/052	(2010.01)	H 0 1 M	50/443	M
H 0 1 M	10/0562	(2010.01)	H 0 1 M	50/434	
H 0 1 M	10/0565	(2010.01)	H 0 1 M	10/0566	
			H 0 1 M	10/052	
			H 0 1 M	10/0562	
			H 0 1 M	10/0565	

(31)優先権主張番号 特願2017-223796(P2017-223796)

(32)優先日 平成29年11月21日(2017.11.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(72)発明者 畑山 博司
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 特開2013-109866(JP,A)
特開2010-219012(JP,A)
国際公開第01/063687(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 5 0 / 4 0 9
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 6
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 5
H 0 1 G 1 1 / 0 6
H 0 1 G 1 1 / 5 2