

(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2023-62215
(P2023-62215A)

(43)公開日 令和5年5月8日(2023.5.8)

(51)Int.Cl.
H01M 50/409 (2021.01)
H01G 11/52 (2013.01)

F I
H01M 2/16
H01G 11/52

P

テーマコード(参考)
5E078
5H021

		審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 30 頁)	
(21)出願番号	特願2020-52575(P2020-52575)	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	令和2年3月24日(2020.3.24)	(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 AA01 AB06 CA06 CA08 CA09 CA17 CA19 CA20 最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解質電池用セパレータ

(57)【要約】

【課題】膜厚が薄くても、優れた電池容量保持率を有する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。

【解決手段】不織布と、ポリビニルアルコール系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であって、該多孔膜の少なくとも一部は不織布を構成する繊維間に存在し、該セパレータの少なくとも一方の面の接触角は35°以上であり、膜厚は1～15μmである、非水電解質電池用セパレータ。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不織布と、ポリビニルアルコール系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であって、該多孔膜の少なくとも一部は不織布を構成する繊維間に存在し、該セパレータの少なくとも一方の面の接触角は 35° 以上であり、膜厚は $1 \sim 15 \mu\text{m}$ である、非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 2】

透気度は $50 \sim 500$ 秒である、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】

25°C 、線圧 40 kg/cm の条件下、天然黒鉛、SBR及びCMCを $98:1:1$ の割合で含んでなる負極に、前記セパレータを圧着させた際の剥離強度 P_a と、NCM、ケッチェンブラック、カーボンブラック及びPVDFを $92:2.5:2.5:3$ の割合で含んでなる正極に、前記セパレータを圧着させた際の剥離強度 P_b との比である P_a/P_b は $0.9 \sim 40$ であり、 P_a 及び P_b は 0 N/m を超える、請求項 1 又は 2 に記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 4】

25°C 、プレス圧 5 MPa の条件下、前記セパレータの一方の面と、他方の面とを重ねて8時間圧着させた際の剥離強度は 2 N/m 以下である、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】

前記セパレータは長尺状であり、長手方向の引張強度及び短手方向の引張強度のうち、低い方の引張強度は 500 kgf/cm^2 以上である、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】

前記セパレータを 100°C で1時間乾燥した後の含水量は、 1% 以下である、請求項 1～5 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 7】

前記ポリビニルアルコール系樹脂は、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 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】

150°C における膜収縮率は、 2% 以下である、請求項 1～7 のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 9】

前記不織布の融点は、 300°C 以上である、請求項 1～8 のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

【請求項 10】

前記不織布は、熔融液晶形成性ポリエステル繊維を含んでなる、請求項 1～9 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 11】

請求項 1～10 のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータを含む、非水電解質電池。

【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

10

20

30

40

50

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、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 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。

【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。そのため、非水電解質電池を構成するセパレータの多くは、耐熱性を有する多孔膜（多孔質フィルム）等から構成されており、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が提案されている（特許文献1）。

【0004】

一方、多孔膜からなるセパレータは、その厚みが薄くなれば、活物質の量を増やすことができ、電池容量の増加が図れる。そのような理由で、近年、より薄膜化されたセパレータのニーズが高まりつつある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【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】

【0006】

しかし、本発明者の検討によれば、特許文献1のような親和性多孔シートを薄膜化したセパレータを含む電池を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ことがわかった。

【0007】

従って、本発明の目的は、膜厚が薄くても、優れた容量保持率を有する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】

【0008】

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、ポリビニルアルコール系樹脂からなる多孔膜とを含む、膜厚 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の非水電解質電池用セパレータにおいて、該多孔膜の少なくとも一部を、不織布を構成する繊維間に存在させ、該セパレータの少なくとも一方の面の接触角を 35° 以上に調整すれば、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。

【0009】

〔1〕不織布と、ポリビニルアルコール系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であって、該多孔膜の少なくとも一部は不織布を構成する繊維間に存在し、該セパレータの少なくとも一方の面の接触角は 35° 以上であり、膜厚は $1 \sim 15 \mu\text{m}$ である、非水電解質電池用セパレータ。

〔2〕透気度は $50 \sim 500$ 秒である、〔1〕に記載の非水電解質電池用セパレータ。

〔3〕 25°C 、線圧 40 kg/cm の条件下、天然黒鉛、SBR及びCMCを $98:1:1$ の割合で含んでなる負極に、前記セパレータを圧着させた際の剥離強度 P_a と、NCM、ケッチェンブラック、カーボンブラック及びPVDFを $92:2.5:2.5:3$ の割合で含んでなる正極に、前記セパレータを圧着させた際の剥離強度 P_b との比である P_a/P_b は $0.9 \sim 40$ であり、 P_a 及び P_b は 0 N/m を超える、〔1〕又は〔2〕に記載の非水電解質電池用セパレータ。

〔4〕 25°C 、プレス圧 5 MPa の条件下、前記セパレータの一方の面と、他方の面とを

10

20

30

40

50

重ねて8時間圧着させた際の剥離強度は2 N/m以下である、[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] 前記セパレータは長尺状であり、長手方向の引張強度及び短手方向の引張強度のうち、低い方の引張強度は500 kgf/cm²以上である、[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] 前記セパレータを100℃で1時間乾燥した後の含水量は、1%以下である、[1]～[5]のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[7] 前記ポリビニルアルコール系樹脂は、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、[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] 150℃における膜収縮率は、2%以下である、[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] 前記不織布の融点は、300℃以上である、[1]～[8]のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[10] 前記不織布は、溶融液晶形成性ポリエステル繊維を含んでなる、[1]～[9]のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[11] [1]～[10]のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータを含む、非水電解質電池。

【発明の効果】

【0010】

本発明の非水電解質電池用セパレータは、膜厚が薄くても、優れた容量保持率を有する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。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】 実施例2で得られたセパレータの表面をSEMで撮影した画像である。

【図2】 比較例2で得られたセパレータの表面をSEMで撮影した画像である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

【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、ポリビニルアルコール系樹脂からなる多孔膜とを含み、該多孔膜の少なくとも一部が不織布を構成する繊維間に存在しているものである。また、本発明の非水電解質電池用セパレータは、膜厚が1～15 μmに薄膜化されており、該セパレータの少なくとも一方の面の接触角が35°以上である。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」と称することがあり、「ポリビニルアルコール系樹脂からなる多孔膜」を「樹脂多孔膜」と称することがある。

【0013】

本発明者は、セパレータを薄膜化した場合であっても、不織布の繊維間に樹脂多孔膜を存在させるとともに、セパレータの少なくとも一方の表面の接触角を35°以上に調整すれば、意外なことに、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。これは以下の理由によるものと推定される。すなわち、不織布又は透気度の低いセパレータは貫通孔ができやすく、微小短絡し易いため、電池の充放電を繰り返すと、短絡やLiデンドライドが発生し易い。また活物質の充放電時の膨張収縮によってもその現象は加速され易い。しかし、セパレータの少なくとも一方の面の接触角が35°以上であれば、セパレータの該表面部から内部にわたり不織布と樹脂多孔膜とが複合化されて存在している、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樹脂多孔膜が存在しているため、強度が高く、微小穴の形成が有効に抑制されるためだと推定される。従って、本発明のセパレータは、膜厚が薄くても、優れた容量保持率を有する非水

電解質電池を形成できる。

【0014】

＜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、ウレタン系繊維などが挙げられる。これらの繊維のうち、ポリエ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、ポリトリメチレンテレフタレート繊維、溶融液晶形成性ポリエステル繊維等のポリエステル系繊維が好ましい。特に、セパレータの強度及び電池の容量保持率を高めやすい観点から、不織布は、ポリアミド系繊維、溶融液晶形成性ポリエステル繊維、及びポリエチレンテレフタレート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、ポリアミド系繊維及び／又は溶融液晶形成性ポリエステル繊維を含んでなることがより好ましい。

10

【0015】

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。

【0016】

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。

20

【0017】

前記溶融液晶形成性ポリエステル繊維を構成する溶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、溶融液晶形成性は、溶融相において光学的異方性（液晶性）を示す性質を示し、溶融液晶形成性ポリエステルとは、溶融液晶形成性を示すポリエステルを意味する。「溶融液晶形成性」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。溶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、溶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。

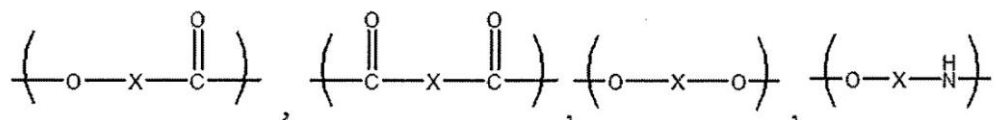
30

【0018】

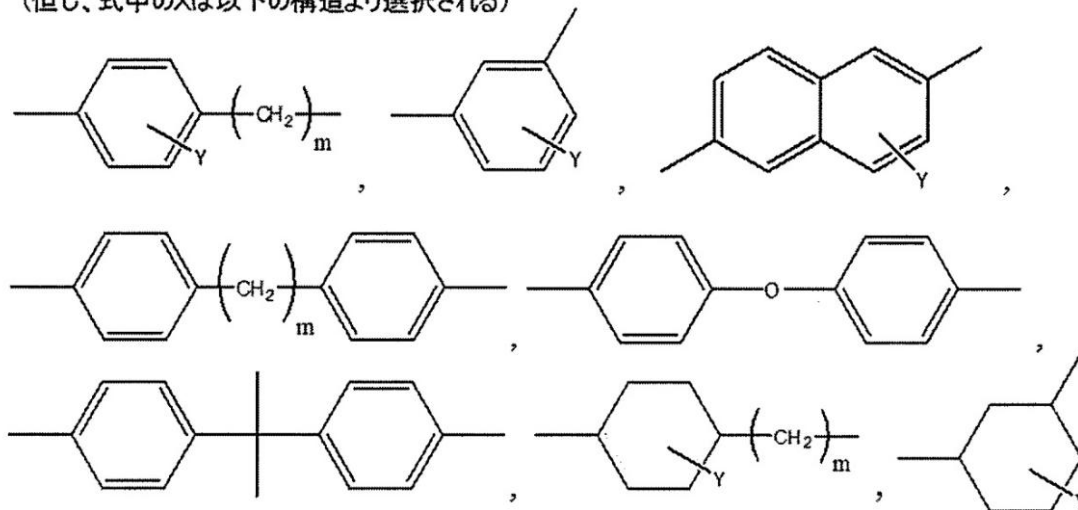
40

50

【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)

【0019】

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。

【0020】

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。

【0021】

10

20

30

40

50

【表 2】

(1)	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left(\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{C}(=\text{O}) \right)_n$
(2)	$\left(\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left[\text{O}-\left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n-\text{O} \right]$
(3)	$\left(\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} \right)_n$
(4)	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left[\text{O}-\left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n-\text{O} \right]$
(5)	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left(\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left[\text{O}-\left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n-\text{O} \right]$
(6)	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left[\text{O}-\left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n-\text{O} \right]$
(7)	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left[\text{O}-\left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n-\text{O} \right]$
(8)	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left(\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{C}(=\text{O}) \right)_n, \left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} \right)_n, \\ \left[\text{O}-\left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n-\text{O} \right], \left(\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right)_n$

10

20

30

40

50

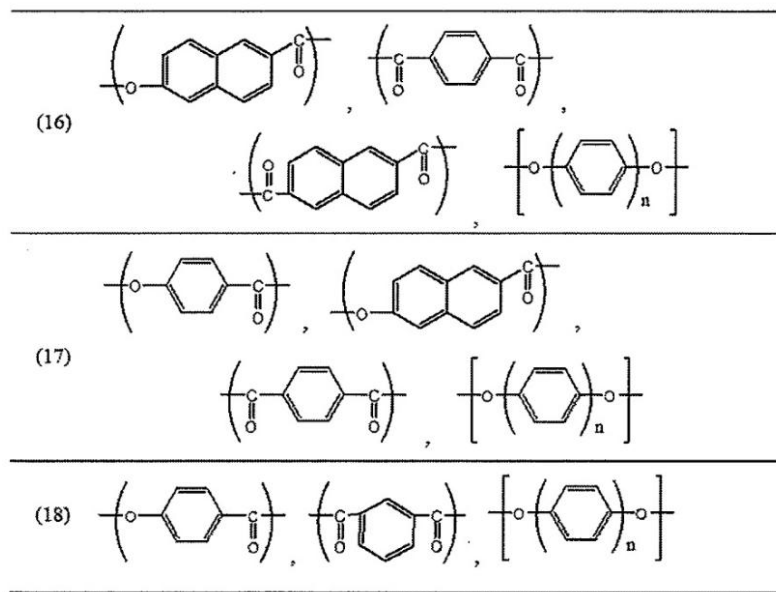
【表 3】

(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

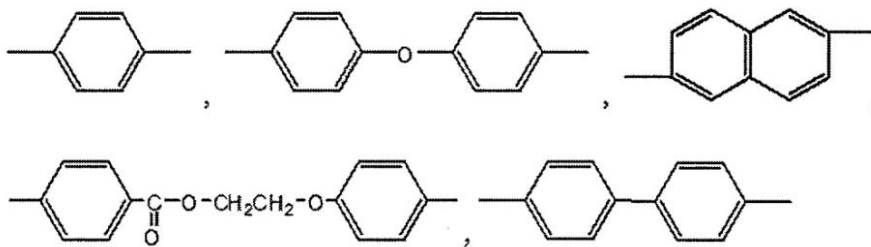
【0022】

また、Zとしては、下記式で表される置換基が挙げられる。

【0023】

【化1】

20



30

【0024】

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。

【0025】

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

【0026】

本発明のセパレータにおいて、不織布の繊維径は、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を高めやすく、また不織布の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

50

の容量保持率を高めやすい。

【0027】

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。

【0028】

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。

【0029】

本発明のセパレータにおいて、不織布の厚みは、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、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。

【0030】

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。

【0031】

<多孔膜>

本発明のセパレータは、ポリビニルアルコール系樹脂からなる多孔膜を含む。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、エチレンービニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂などが挙げられる。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。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。

【0032】

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、セパレータの強度及び耐水性、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。

【0033】

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。

【0034】

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。

【0035】

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。

【0036】

ポリビニルアルコールは、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、又は鉍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は、洗浄後、乾燥に付される。

【0037】

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。

【0038】

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、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。

【0039】

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。

【0040】

ポリビニルアルコール系樹脂の中でも、セパレータを含む電池の容量保持率を高めやすく、かつ含水量を低減しやすい観点から、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種が好ましい。

10

【0041】

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。これらの単量体は単独又は二種以上組み合わせ使用できる。

20

30

40

【0042】

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。

【0043】

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

50

ましくは20モル%以上、さらにより好ましくは30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80モル%以下である。水酸基量が上記の範囲内であると、電解液との親和性及び電池の容量保持率を高めやすく、透気度を低減しやすい。水酸基量は例えば $^1\text{H-NMR}$ 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。

【0044】

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、電解液との親和性及び電池の容量保持率を高めやすく、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。

10

【0045】

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、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、見かけの透気度を低減させやすい。

【0046】

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ー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、電解液との親和性及び電池の容量保持率を高めやすく、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けん化度は、アセタール化する前のポリビニルアルコール系樹脂のけん化度を意味する。

20

【0047】

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以上であり、好ましくは500以下、より好ましくは300以下、さらに好ましくは250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。

30

【0048】

樹脂多孔膜は、ポリビニルアルコール系樹脂及び界面活性剤以外に他の添加剤を含んでもよい。他の添加剤としては、例えばポリビニルアルコール系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や有機物等が挙げられる。他の添加剤の含有量は、樹脂多孔膜の質量に対して、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下である。

40

【0049】

本発明のセパレータ中の樹脂多孔膜の含有量は、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%以上であり、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。セパレータ中の樹脂多孔膜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得られる電池の容量保持率を向上しやすく、また電極との接着性及び吸液性を高めやすい。セパレータ中の樹脂多孔膜の含有量が上記の上限以下であると、透気度を低減しやすい。樹脂多孔膜の含有量は、セパレータの質量から、不織布のみの質量を差し

50

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多孔膜が溶解するが、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）にて樹脂多孔膜を溶解させ、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。樹脂多孔膜の含有量は、例えば実施例に記載の方法により算出できる。

【0050】

＜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、前記ポリビニルアルコール系樹脂からなる多孔膜とを含み、該多孔膜の少なくとも一部が不織布を構成する繊維間に存在し、かつ一方の面の接触角が 35° 以上に調整されている。このようなセパレータは、セパレータの該表面部から内部にわたり不織布の空隙に強度の観点から最適な量の樹脂多孔膜が存在し得るため、 $1\sim 15\mu\text{m}$ の薄膜であっても、容量保持率に優れた電池を形成できる。本明細書において、複合化とは、不織布表面を樹脂多孔膜が被覆（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）に樹脂多孔膜が存在（又は侵入）している状態を示す。

【0051】

図1は、本発明の一実施態様にかかるセパレータ（実施例2に相当）の一方の表面を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて撮影した画像である。SEM画像に示される通り、本発明のセパレータは、不織布の一部の繊維が該表面部にも存在し、かつ該繊維間に樹脂多孔膜が存在するため、該表面の接触角が 35° 以上となり得る。なお、本発明のセパレータは、接触角が本発明の範囲内である限り、部分的に不織布の表面に樹脂多孔膜が存在していてもよい。

【0052】

一方、セパレータ表面の接触角が 35° 未満であると、不織布の表面全体又は多くの表面を樹脂多孔膜が被覆（コート）している傾向があるため、表面部の強度が低く、特に膜厚が薄い場合には、充放電の繰り返しにより電池容量が低下しやすい。

【0053】

本発明のセパレータの少なくとも一方の面の接触角は、好ましくは 36° 以上、より好ましくは 37° 以上、さらに好ましくは 38° 以上、さらにより好ましくは 39° 以上、特に好ましくは 40° 以上である。接触角が上記の下限以上であると、樹脂多孔膜と不織布とが表面部から十分に複合化されている傾向があるため、得られる電池の容量保持率を向上しやすい。また、本発明のセパレータの少なくとも一方の面の接触角は、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、特に好ましくは 55° 以下である。接触角が上記の上限以下であると、電解液との親和性が高く、且つ電極との接着性も高まるため、容量保持率を高めやすく、電池の生産性にも優れる。また、膜の均質性の観点から、セパレータの両面の接触角が上記範囲であることがより好ましい。本明細書における接触角は、炭酸プロピレンに対する接触角である。具体的には $6\text{cm}\times 15\text{cm}$ のセパレータを10等分した後、各箇所の接触角を、接触角計を用いて液滴法により測定した値を平均したものであり、例えば実施例に記載の方法により測定できる。接触角は、〔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、不織布又はポリビニルアルコール系樹脂の種類を変更（例えば本発明の好ましいものを採用）等することにより調整できる。

【0054】

本発明のセパレータの膜厚は $1\sim 15\mu\text{m}$ である。本発明のセパレータは、少なくとも一方の面の接触角が上記範囲に調整されているため、膜厚が $1\sim 15\mu\text{m}$ の薄膜であっても、優れた容量保持率を有し得る。本発明のセパレータの膜厚は、好ましくは $14\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $13\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $12\mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $11\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、特により好ましくは $9\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上である。セパレータの膜厚が上記の下限以上であると、セパレータを含む電池の容量保持率を高めやすく、またセパレータの膜厚

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。セパレータの膜厚は、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、セパレータの膜厚は、例えば不織布の膜厚等を適宜変更することにより調整できる。

【0055】

本発明のセパレータは、不織布を構成する繊維間にポリビニルアルコール系樹脂が存在しているため、特定の透気度を有している。本発明のセパレータの透気度は、好ましくは50秒以上、より好ましくは80秒以上、さらに好ましくは100秒以上、さらにより好ましくは110秒以上、特に好ましくは120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秒以下である。透気度が上記の下限以上であると、膜厚が薄くても、得られる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、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、樹脂多孔膜の含有量、樹脂多孔質の細孔径などを適宜変更することにより調整できる。

【0056】

本発明の一実施態様において、本発明のセパレータの一方の面の接触角（接触角 C_x とする）と、他方の面の接触角（接触角 C_y とする）との比である C_x/C_y は、好ましくは0.8以上、より好ましくは0.85以上、さらに好ましくは0.90以上、特に好ましくは0.95以上であり、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.15以下、さらに好ましくは1.1以下、特に好ましくは1.05以下である。接触角比 C_x/C_y が上記範囲であると、得られる電池の容量保持率を高めやすい。セパレータ表面の接触角は、上記に記載の方法により測定でき、例えば実施例に記載の方法により測定できる。

【0057】

本発明の一実施態様において、25℃、線圧40kg/cmの条件下、天然黒鉛、SBR（スチレンブタジエンゴム）及びCMC（カルボキシメチルセルロース）を98:1:1の割合で含んでなる負極に、本発明のセパレータを圧着させた際の剥離強度 P_a と、NCM（ニッケル-コバルト-マンガンの三元系材料）、ケッチェンブラック、カーボンブラック及びPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を92:2.5:2.5:3の割合で含んでなる正極に、本発明のセパレータを圧着させた際の剥離強度 P_b との比である P_a/P_b は、好ましくは0.9以上、より好ましくは1.0以上、さらに好ましくは1.5以上であり、好ましくは40以下、より好ましくは30以下、さらに好ましくは20以下、特に好ましくは14以下である。ただし、 P_a 及び P_b は0N/mを超える。剥離強度比 P_a/P_b が上記範囲であると、セパレータを含む電池の容量保持率を高めやすく、かつセパレータの含水量を低減しやすい。剥離強度 P_a 及び P_b はそれぞれ、圧着させたセパレータの電極面とステンレス板とを両面テープを用いて貼合させ、50Nのロードセルにより、180°剥離強度を、剥離幅10mm及び剥離速度100mm/minの条件で測定して得られ、例えば実施例に記載の方法により測定できる。なお、剥離強度比 P_a/P_b は、樹脂多孔膜を構成する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る。

【0058】

本発明の一実施態様において、25℃、プレス圧5MPaの条件下、本発明のセパレータの一方の面と、他方の面とを重ねて8時間圧着させた際の剥離強度 P_c は、好ましくは2N/m以下、より好ましくは1.0N/m以下、さらに好ましくは0.5N/m以下、さらにより好ましくは0.3N/m以下、特に好ましくは0.1N/m以下、特により好ましくは0.01N/m以下である。剥離強度 P_c が上記の上限以下であると、セパレータを巻回したロール状セパレータを巻き出す際に、セパレータ表面が剥離しやすく、電池特性及び生産性を高めやすい。剥離強度 P_c は、上記条件で圧着させた2枚のセパレータの

片面とステンレス板とを両面テープを用いて貼合せ、 P_a 及び P_b と同様の方法により測定でき、例えば実施例に記載の方法により測定できる。なお、剥離強度 P_c は、不織布や樹脂多孔膜を構成する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る。

【0059】

本発明の一実施態様において、本発明のセパレータを 100°C で1時間乾燥した後の含水量は、好ましくは 1% ($10,000\text{ppm}$)以下、より好ましくは 0.8% ($8,000\text{ppm}$ 以下)、さらに好ましくは 0.5% ($5,000\text{ppm}$)以下、さらに好ましくは 0.3% ($3,000\text{ppm}$)以下、特に好ましくは 0.11% 以下 ($1,100\text{ppm}$)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°C で1時間乾燥後、温度 120°C で水分測定装置を用いて測定でき、例えば実施例に記載の方法により測定できる。なお、セパレータの含水量は、不織布やポリビニルアルコール系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、例えばポリビニルアルコール系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

【0060】

本発明の一実施態様において、本発明のセパレータの 150°C における膜収縮率は、好ましくは 2% 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、さらに好ましくは 0.5% 以下、特に好ましくは 0.1% 以下である。膜収縮率が上記の上限以下であると、耐熱性を高めやすい。膜収縮率は、 150°C 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。膜収縮率は、不織布の種類などを適宜変更することにより調整してもよく、例えば不織布として耐熱性の高いものを用いるほど、低減する傾向がある。

20

【0061】

本発明の一実施態様において、本発明のセパレータは長尺状であり、長手方向の引張強度及び短手方向の引張強度のうち、低い方の引張強度は、好ましくは $500\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上、より好ましくは $600\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上、さらに好ましくは $800\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上、特に好ましくは $1,000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上である。前記低い方の引張強度が上記の下限以上であると、耐久性を向上しやすい。また、低い方の引張強度の上限は通常 $10,000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $5,000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下である。本明細書において、長手方向は、セパレータ製造時の機械流れ方向であるMD方向を示し、短手方向は、セパレータ製造時の機械流れ方向に垂直な方向であるTD方向を示す。引張強度は、JIS K 7162-1Bの試験片にて引張試験機を用いて測定でき、例えば実施例に記載の方法により測定できる。なお、引張強度は、例えば不織布の種類、樹脂多孔膜の含有量、セパレータの膜厚や表面の接触角などを適宜変更することにより調整してもよい。

30

【0062】

本発明の一実施態様において、本発明のセパレータの突き刺し強度は、好ましくは $200\text{g}/\text{mm}^2$ 以上、より好ましくは $300\text{g}/\text{mm}^2$ 以上、さらに好ましくは $350\text{g}/\text{mm}^2$ 以上、さらに好ましくは $400\text{g}/\text{mm}^2$ 以上である。突き刺し強度が上記の下限以上であると、セパレータの強度を高めやすく、電池の容量保持率を高めやすい。また、該突き刺し強度の上限は通常 $5,000\text{g}/\text{mm}^2$ 以下、好ましくは $3,000\text{g}/\text{mm}^2$ 以下である。突き刺し強度は、温度 25°C 下、テクスチャーアナライザーを用いて測定でき、例えば実施例に記載の方法により測定できる。なお、突き刺し強度は、例えば不織布の種類、樹脂多孔膜の含有量、セパレータの膜厚や表面の接触角などを適宜変更することにより調整してもよい。

40

【0063】

本発明のセパレータは、薄膜であっても、得られる電池の容量保持率を優れたものとすることができる。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 81% 以上、より好ましくは 83% 以上、さらに好ましくは 85%

50

以上、さらにより好ましくは87%以上、特に好ましくは88%以上、特ににより好ましくは89%以上である。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。

【0064】

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ポリビニルアルコール系樹脂からなる多孔膜とを含むセパレータであってもよく、好ましくは該積層体と樹脂多孔膜とが複合化されたセパレータであってもよい。また、セパレータの少なくとも一方の面の接触角が35°以上を満たし、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。

【0065】

〔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、前記ポリビニルアルコール系樹脂を水含有溶媒に溶解させて、多孔膜形成用溶液を得る工程（I）；得られた多孔膜形成用溶液を、前記不織布に含浸させる工程（II）；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ポリビニルアルコール系樹脂を凝固させる工程（IV）を含む方法が好ましい。

【0066】

工程（I）において、水含有溶媒は、水又は水と有機溶媒との混合溶媒を示す。有機溶媒としては、水と混合してポリビニルアルコール系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、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など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など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、ポリビニルアルコール系樹脂の溶解性の観点から、用いる有機溶媒は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使用できる。

【0067】

水と有機溶媒とを含む混合溶媒において、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ポリビニルアルコール系樹脂を含む多孔膜形成用溶液を容易に調製することができる。

【0068】

多孔膜形成用溶液におけるポリビニルアルコール系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。ポリビニルアルコール系樹脂の固形分濃度が上記範囲であると、多孔膜形成用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。

【0069】

工程（I）において、多孔膜形成用溶液は、ポリビニルアルコール系樹脂及び水、並びに、任意に有機溶媒及び他の添加剤を混合、好ましくは攪拌混合してポリビニルアルコール系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。

【0070】

工程（II）は、多孔膜形成用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、リバーズロール法、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、樹脂多孔膜が不織布を構成する繊維間に侵入しやすい観点から、浸漬法が好ましい。含浸時の溶液

10

20

30

40

50

温度は、好ましくは $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $25\sim 80^{\circ}\text{C}$ 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）に樹脂多孔膜の少なくとも一部を存在させることができる。

【0071】

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）する多孔膜形成用溶液を除去する。脱液の方法は、例えばナイフコーター、バーコーター、アプリケーター、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少なくともクリアランスを設けず、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（又は不織布の膜厚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、接触角を本発明の上記範囲に調整しやすい。脱液時の溶液温度は、好ましくは $0\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $5\sim 60^{\circ}\text{C}$ 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多孔膜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多孔膜とが複合化されたセパレータが得られ、セパレータ表面の接触角を本発明の上記範囲に調整できる。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。

【0072】

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）する多孔膜形成用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接触角を本発明の上記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膜厚以下となる位置で、該膜厚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、樹脂含浸不織布の膜厚以下であれば特に限定されず、樹脂含浸不織布の膜厚に応じて適宜選択でき、好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $12\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。クリアランスが上記の上限以下であると前記接触角を本発明の上記範囲に調整しやすく、該クリアランスを小さくするほど、前記接触角が大きくなりやすい。

【0073】

本発明の他の一実施態様では、搬送された樹脂含浸不織布を、例えばスクイズロールにより脱液してもよい。スクイズロール等による脱液では、ロール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表面の接触角を本発明の上記範囲に調整しやすい。また、ロール間の距離、ロールに挟み込む圧力、ロールの角度などを調整することにより、接触角や担持する樹脂多孔膜の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、セパレータ両面の接触角を効率良く本発明の範囲に調整できる。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、スクイズロール、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。

【0074】

工程（IV）は、凝固液により、脱液した樹脂含浸不織布中のポリビニルアルコール系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、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。また、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。

【0075】

凝固液は、多孔膜形成用溶液を凝固し得る溶媒、例えばポリビニルアルコール系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、水と有機溶媒などとの混合溶媒が挙げられる。水と混合し得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で使用できる。

【0076】

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、ポリビニルアルコール系樹脂からなる多孔膜が得られやすく、透気度を本発明の上記範囲に調整しやすい。

【0077】

本発明の製造方法において、多孔膜形成用溶液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、ポリビニルアルコール系樹脂が十分に凝固しやすく、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。

【0078】

工程(IV)により、ポリビニルアルコール系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、得られる多孔膜を損傷（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。

【0079】

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。

【0080】

〔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、セパレータの膜厚が薄くても、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いため、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。従って、本発明の非水電解質電池は、優れた容量保持率と高い電池容量とを両立できる。

【0081】

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。

【0082】

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。

【0083】

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。

【0084】

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。

【0085】

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 、 NVO 、 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。

【0086】

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応じて適宜選択でき、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。

【0087】

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。

【0088】

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、ポリアミドーイミド系、ポリビニルコール系などが挙げられる。

【0089】

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。

【0090】

10

20

30

40

50

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。

【0091】

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。

【0092】

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。

【0093】

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、アプリケーション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。

【0094】

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。

【0095】

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

【0096】

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、非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。

【0097】

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-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソランなどのオキソラン類；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、

10

20

30

40

50

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で使用できる。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。

【0098】

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。

【0099】

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。

【0100】

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。

【0101】

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】

【0102】

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。

【0103】

以下に、後述の実施例及び比較例で得られたセパレータ（多孔膜）の各物性の測定方法を示す。

【0104】

〔膜厚〕

実施例及び比較例で得られたセパレータの膜厚は、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。

【0105】

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

【0106】

〔粘度平均重合度〕

ポリビニルアルコール系樹脂の粘度平均重合度は、JIS K 6726に従って測定した。

【0107】

〔SEM画像〕

S E Mの撮影は以下の装置を用いて測定を行った。

装置 キーエンス V E - 8 8 0 0

加速電圧 8 k V

倍率 1 0 0 0 倍

【0 1 0 8】

[多孔膜の含有量]

実施例及び比較例で得られた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により多孔膜の含有量を算出した。

【0 1 0 9】

[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、ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度を測定した。

【0 1 1 0】

[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 1】

[接触角]

実施例及び比較例で得られたセパレータを6 c m×1 5 c mにカットし、カットしたセパレータを1 0等分した後、1 0等分した各箇所において、セパレータの一方の面の炭酸プロピレンに対する接触角を、接触角計を用いた液滴法により、以下の条件で測定した。各箇所測定して得られた値の平均値をセパレータの接触角として評価した。

(測定条件)

測定装置：DM7 0 0、協和界面科学株式会社製

温度：2 5℃

溶媒：炭酸プロピレン（P C）

液滴量：1. 5 μ l

測定時間：1 0 0 0 m秒後

【0 1 1 2】

[突き刺し強度]

実施例及び比較例で得られたセパレータを、2 c m角にカットし、テクスチャーアナライザー（X T P l u s、E K O I n s t r u m e n t s製）にて温度2 5℃、突き刺し速度2 m m / s、φ 1 m mのシリンダー型プローブを用いることによって測定を行った。

【0 1 1 3】

[剥離強度]

2 5℃、線圧4 0 k g / c mの条件下、天然黒鉛、S B R及びCMCを9 8 : 1 : 1の割合で含んでなる負極と、NCM、ケッチェンブラック、カーボンブラック及びP V D Fを9 2 : 2. 5 : 2. 5 : 3の割合で含んでなる正極にそれぞれ、実施例及び比較例で得られたセパレータを圧着させた。次いで、圧着させたサンプルの電極面とステンレス板とを両面テープ（ニチバン製両面テープ）を用いて貼り合わせ、5 0 Nのロードセル（株式会社イマダ製）により、1 8 0°剥離強度（剥離幅1 0 m m、剥離速度1 0 0 m m / m i n）を測定した。負極との剥離強度をP_a、正極との剥離強度をP_bとし、その剥離強度比P_a/P_bを算出した。

また、2 5℃、プレス圧5 M P aの条件下、実施例及び比較例で得られたセパレータを2枚用いて、セパレータの一方の面と、他方の面とを重ねて8時間圧着させた際の剥離強度P_cも上記同様に実施した。その際は片方のセパレータ面とステンレス板とを両面テープ（ニチバン製両面テープ）を用いて貼り合わせた。

10

20

30

40

50

【0114】

[引張強度]

実施例及び比較例で得られたセパレータの引張強度は、JIS K 7162-1Bの試験片にて、以下の条件で引張試験機を用いて算出した。なお、引張強度はセパレータのMD方向及びTD方向の両方について測定した。

(測定条件)

測定装置:オートグラフAG5000B、島津製作所製

温度: 25℃

チャック間距離: 70mm

試験速度: 500mm/分

試験片: ダンベル型 (試験部の幅10mm)、試験片の厚み10μm

10

【0115】

[含水量]

実施例及び比較例で得られたセパレータを100℃で1時間乾燥させ、以下の条件により含水量を計測した。

(測定条件)

測定装置: カールフィッシャー水分測定装置、三菱ケミカルアナリテック製

温度: 120℃

【0116】

[膜収縮率]

実施例及び比較例で得られたセパレータをφ17mmに打ち抜き、150℃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 × 100

20

【0117】

[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5.1×5.0cm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4.8×4.5cm、剥離強度試験に用いたものと同等の負極を4.9×4.7cm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 (EC) / エチルメチルカーボネート (EMC) / ジメチルカーボネート (DMC) = 1 / 1 / 1、1.0M LiPF₆) 570μl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。

30

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 (TOSCAT3100、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0.01Vまで0.2Cの定電流充電を行い、さらにリチウム電位に対して0.01Vの定電圧充電を0.02mA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1.5Vまで0.2Cの定電流放電を行った。ラミネートセルを25℃の恒温槽に置き、上述の条件で、100回充放電を繰り返し、次式に従い容量保持率を算出した。

40

容量保持率 = 100サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量 × 100

【0118】

[実施例1]

(1) 多孔膜形成用溶液の調製

エチレンービニルアルコール樹脂粉末 (クラレ製、「E105B」、エチレン変性量44mol%、ケン化度100mol%、粘度平均重合度960、水酸基量56mol%) 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℃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。

(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

50

エステル不織布（クラレ製、目付4.1 g/m²、厚さ10 μm、平均繊維径2.5 μm～3 μm、融点350℃）を浸し、不織布に溶液を染み込ませることで含浸し、次いで、樹脂含浸不織布を水平台の上に置いたガラス板上に置き、樹脂含浸不織布から過剰な液をアプリケーション（T101、松尾産業株式会社製）を用いて脱液した。該脱液は、アプリケーションの塗工部とガラス板表面との間のクリアランス（ガラス板表面に対するクリアランスともいう）を5 μmにすることで、アプリケーションの塗工部を樹脂含浸不織布表面に接触させながら、該表面に沿って行った。次いで、ガラス板基材ごと40℃の水浴に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槽から取り出し、基材から剥離した後、風乾後、100℃で1時間乾燥した。

（3）圧延

得られたセパレータを25℃、線圧40 kg/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、不織布とエチレンー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。該セパレータ中の樹脂多孔膜の含有量は、セパレータの質量に対して、35質量%であった。

【0119】

〔実施例2〕

熔融液晶形成性ポリエステル不織布を、目付8.0 g/m²、厚さ15 μm、平均繊維径2.5 μm～3 μm及び融点350℃の熔融液晶形成性ポリエステル不織布に変更し、脱液時のガラス板表面に対するクリアランスを10 μmにしたこと以外は、実施例1と同様の方法でセパレータを得た。該セパレータ中の樹脂多孔膜の含有量は、セパレータの質量に対して、27質量%であった。

図1に、得られた非水電解質電池用セパレータ表面のSEM画像を示した。SEM画像に示される通り、セパレータ表面部に、不織布を構成する繊維が存在し、かつ該繊維間にエチレンービニルアルコール樹脂からなる多孔膜が存在することが確認された。

【0120】

〔実施例3〕

熔融液晶形成性ポリエステル不織布を、目付8.0 g/m²、厚さ19 μm、平均繊維径2.5 μm～3 μm及び融点350℃の熔融液晶形成性ポリエステル不織布に変更し、脱液時のガラス板表面に対するクリアランスを10 μmにしたこと以外は、実施例1と同様の方法でセパレータを得た。該セパレータ中の樹脂多孔膜の含有量は、セパレータの質量に対して、37質量%であった。

【0121】

〔実施例4〕

（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%、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。

（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4.1 g/m²、厚さ10 μm、平均繊維径2.5 μm～3 μm、融点350℃）を浸し、不織布に溶液を染み込ませることで含浸し、次いで、樹脂含浸不織布を水平台の上に置いたガラス板上に置き、樹脂含浸不織布から過剰な液をアプリケーション（T101、松尾産業株式会社製）を用いて脱液した。該脱液は、ガラス板表面に対するクリアランスを5 μmにすることで、アプリケーションの塗工部を樹脂含浸不織布表面に接触させながら、該表面に沿って行った。次いで、ガラス板基材ごと25℃の水浴に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槽から取り出し、基材から剥離した後、風乾後、100℃で1時間乾燥した。

その後圧延は実施例1と同様に行いセパレータを得た。該セパレータ中の樹脂多孔膜の含有量は、セパレータの質量に対して、26質量%であった。

【0122】

〔実施例5〕

熔融液晶形成性ポリエステル不織布を、目付8.0 g/m²、厚さ15 μm、平均繊維径2.5 μm～3 μm及び融点350℃の熔融液晶形成性ポリエステル不織布に変更し、脱液時のガラス板表面に対するクリアランスを10 μmにしたこと以外は、実施例4と同様の方法でセパレータを得た。該セパレータ中の樹脂多孔膜の含有量は、セパレータの質量に対して、25質量%であった。

【0123】

〔実施例6〕

不織布をポリエチレンテレフタレート（目付6.2 g/m²、厚さ9 μm、融点255℃）に変更したこと以外は、実施例5と同様の方法にてセパレータを得た。該セパレータ中の樹脂多孔膜の含有量は、セパレータの質量に対して、29質量%であった。

【0124】

〔実施例7〕

不織布をポリエチレンテレフタレート（目付6.2 g/m²、厚さ9 μm、融点255℃）に変更したこと以外は、実施例2と同様の方法にてセパレータを得た。該セパレータ中の樹脂多孔膜の含有量は、セパレータの質量に対して、31質量%であった。

【0125】

〔比較例1〕

熔融液晶形成性ポリエステル不織布を、目付8.0 g/m²、厚さ15 μm、平均繊維径2.5 μm～3 μm及び融点350℃の熔融液晶形成性ポリエステル不織布に変更し、脱液時のガラス板表面に対するクリアランスを20 μmにすることで、アプリケーションの塗工部と樹脂含浸不織布表面との間にクリアランスを設けて両者が接触しないようにしたこと以外は、実施例1と同様の方法でセパレータを得た。該セパレータ中の樹脂多孔膜の含有量は、セパレータの質量に対して、30質量%であった。

【0126】

〔比較例2〕

脱液時のガラス板表面に対するクリアランスを20 μmにすることで、アプリケーションの塗工部と樹脂含浸不織布表面との間にクリアランスを設けて両者が接触しないようにしたこと以外は、実施例1と同様の方法でセパレータを得た。該セパレータ中の樹脂多孔膜の含有量は、セパレータの質量に対して、36質量%であった。図2に、得られた非水電解質電池用セパレータ表面のSEM画像を示した。SEM画像に示される通り、セパレータ表面にエチレンービニルアルコール樹脂からなる多孔膜のみが存在することが確認された。すなわち、比較例2で得られたセパレータは、不織布の表面を該多孔膜が被覆していることがわかった。

【0127】

〔比較例3〕

(1) 多孔膜形成用溶液の調製

ポリビニルアルコール系水溶液（クラレ製、クラストマー、ケン化度97～98モル%、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、ポリビニルアルコール樹脂に対し42重量部添加した多孔膜形成用溶液を調製した。

(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4.1 g/m²、厚さ10 μm、平均繊維径2.5 μm～3 μm、融点350℃）を浸し、不織布に溶液を染み込ませることで含浸し、次いで、樹脂含浸不織布を水平台の上に置いたガラス板上に置き、樹脂含浸不織布から過剰な液をアプリケーション（T101、松尾産業株式会社製）を用いて脱液した。該脱液は、ガラス板表面に対するクリアランスを20 μmにすることで、アプリケーションの塗工部と樹脂含浸不織布表面との間にクリアランスを設けて両者が接触しないようにした。次いで、ガラス板基材ごと20℃のイソプロピルアルコール浴に20分間浸漬させ、凝固させた。次いで、湿潤

膜を含む不織布を水槽から取り出し、基材から剥離した後、風乾後、100℃で1時間乾燥した。

その後圧延は実施例1と同様に行いセパレータを得た。該セパレータ中の樹脂多孔膜の含有量は、セパレータの質量に対して、25質量%であった。

【0128】

〔比較例4〕

溶融液晶形成性ポリエステル不織布を用いなかったこと以外は、実施例1と同様の方法にてセパレータを得た。

【0129】

〔比較例5〕

脱液時のガラス板表面に対するクリアランスを20μmにすることで、アプリケーションの塗工部と樹脂含浸不織布表面との間にクリアランスを設けて両者が接触しないようにしたこと以外は、実施例7と同様の方法にてセパレータを得た。該セパレータ中の樹脂多孔膜の含有量は、セパレータの質量に対して、35質量%であった。

【0130】

〔比較例6〕

溶融液晶形成性ポリエステル不織布を用いなかったこと以外は、比較例3と同様の方法にてセパレータを得た。

【0131】

〔比較例7〕

市販のPEセパレータ(9μm)を水平台の上に置いたガラス板上に置き、アルミナをアプリケーション(T101、松尾産業株式会社製、PEセパレータに対するクリアランス5μm)にて塗工して、50℃のホットプレート上で1時間乾燥後、塗工面とは逆の面を同様にアルミナにてコートして耐熱コートセパレータを作製した。

【0132】

〔比較例8〕

比較例7にて用いた市販のPEセパレータを用いて、片面のみアルミナをアプリケーション(T101、松尾産業株式会社製、PEセパレータに対するクリアランス100μm)にて塗工後、50℃のホットプレート上で3時間乾燥して耐熱コートセパレータを作製した。

【0133】

実施例1～7及び比較例1～8で得られたセパレータの膜厚、接触角、透気度、剥離強度比Pa/Pb、剥離強度Pc、突き刺し強度、引張強度(MD方向及びTD方向)、含水量、膜収縮率、及び電池の容量保持率を測定した結果を表5に示す。また、多孔膜を構成する樹脂の種類及び不織布の種類も表5に示す。なお、表5中、EVOHは、エチレンービニルアルコール樹脂(共重合体)を示し、PVBはポリビニルブチラルを示し、PVAはポリビニルアルコールを示す。耐熱PEは耐熱性樹脂がコートされたポリエチレンを示す。また、PLは溶融液晶形成性ポリエステルを示す。

【0134】

10

20

30

40

50

【表5】

	樹脂	不織布	膜厚 μm	接触角 $^{\circ}$	透気度 秒	Pa/Pb	剥離強度 Pc N/m	突き刺し強度 g/mm^2	引張強度(TD) kgf/cm^2	引張強度(MD)	含水量 ppm	膜収縮率 %	容量保持率 %
実施例1	EVOH	PL	7	42	115	8.3	0	402	801	1300	83	0	89
実施例2	EVOH	PL	10	40	114	1.2	0	541	1100	2500	98	0	89
実施例3	EVOH	PL	14	38	105	2.7	0	654	1179	2864	101	0	90
実施例4	PVB	PL	9	45	231	3.0	0	532	1201	1836	571	0	88
実施例5	PVB	PL	13	38	191	2.3	0	642	1311	2531	785	0	90
実施例6	PVB	PET	10	40	124	6.2	0	341	515	511	482	0	87
実施例7	EVOH	PET	10	37	201	1.9	0	351	509	500	398	0	89
比較例1	EVOH	PL	18	32	32	2.5	0.5	183	1201	2741	121	0	80
比較例2	EVOH	PL	10	33	101	3.4	1.5	398	754	1201	139	0	80
比較例3	PVA	PL	13	25	450	15	0.5	405	798	1199	3291	0	80
比較例4	EVOH	-	7	28	110	4.8	1	27	100	104	141	94	70
比較例5	EVOH	PET	13	29	329	3.1	1	115	521	501	423	0	78
比較例6	EVOH	-	10	11	437	18	2	120	320	319	2736	0	71
比較例7	耐熱PE	-	11	25	1210	-	0	719	1420	1532	5847	35	79
比較例8	耐熱PE	-	13	22	2382	-	0	734	1781	1871	7835	31	75

10

20

30

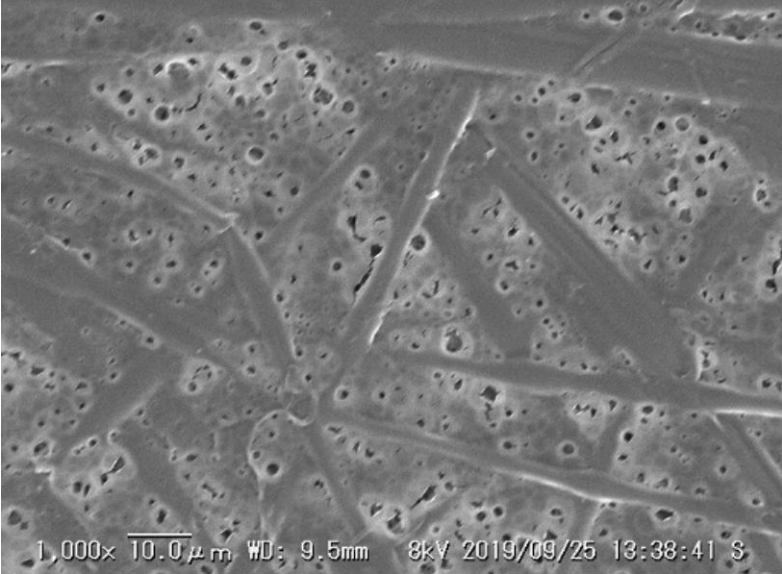
40

50

【0135】

表5に示される通り、実施例1～7で得られた非水電解質電池用セパレータは、比較例1～8と比べ、電池の容量保持率が顕著に高いことが確認された。
従って、本発明の非水電解質電池用セパレータは、膜厚が薄くても、優れた電池容量保持率を有する非水電解質電池を形成できる。

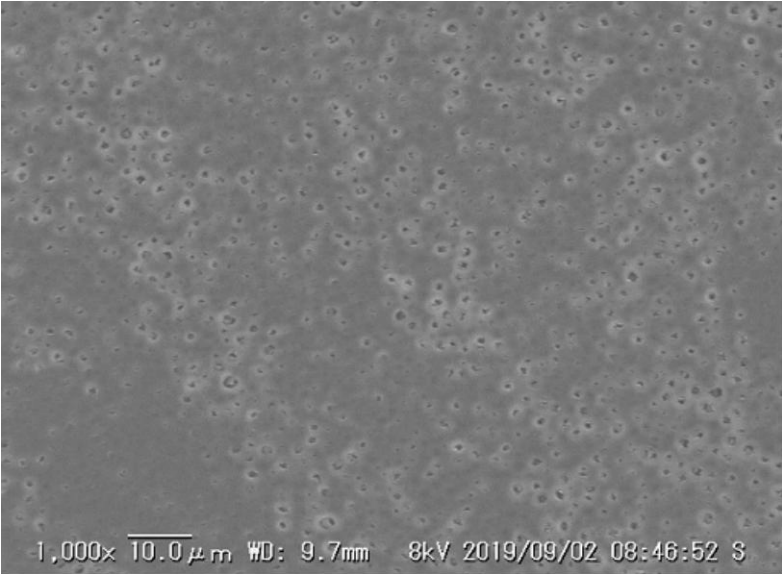
【図1】



10

20

【図2】



30

40

50

フロントページの続き

F ターム(参考) 5E078 AA01 AB06 CA06 CA08 CA09 CA17 CA19 CA20
5H021 BB12 CC02 EE03 EE04 EE05 EE08 EE15 HH00 HH03 HH06