

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年9月25日(25.09.2014)



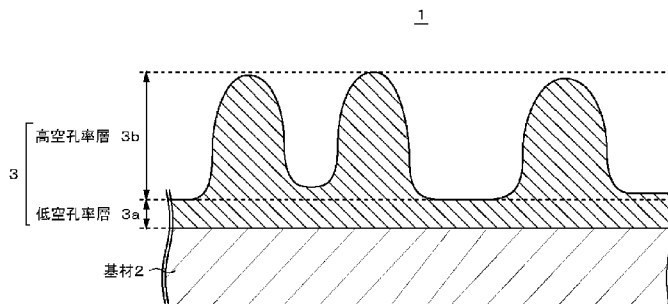
(10) 国際公開番号  
WO 2014/147958 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 2/16 (2006.01) H01M 2/10 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000909
  - (22) 国際出願日: 2014年2月21日(21.02.2014)
  - (25) 国際出願の言語: 日本語
  - (26) 国際公開の言語: 日本語
  - (30) 優先権データ:  
特願 2013-057331 2013年3月19日(19.03.2013) JP
  - (71) 出願人: ソニー株式会社(SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者: 八田 一人(HATTA, Kazuhito); 〒9630531 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内 Fukushima (JP). 小野 敏嗣(ONO, Toshitsugu); 〒9630531 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内 Fukushima (JP).
  - (74) 代理人: 杉浦 正知, 外(SUGIURA, Masatomo et al.); 〒1710022 東京都豊島区南池袋1-1-1 カドラービル402 Tokyo (JP).
  - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SEPARATOR, BATTERY, BATTERY PACK, ELECTRONIC APPARATUS, ELECTRIC VEHICLE, POWER STORAGE DEVICE, AND POWER SYSTEM

(54) 発明の名称: セパレータ、電池、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システム

[図2]



2... BASE MATERIAL  
3a... LOW POROSITY LAYER  
3b... HIGH POROSITY LAYER

(57) Abstract: A separator comprising a base material and a surface layer that is formed on at least one surface of the base material and exhibits a higher porosity than the base material, in which the surface layer is provided with a first layer comprising protrusions and unfilled recesses, and a second layer formed between the first layer and the base material. It is preferable for the second layer to exhibit a higher porosity than the base material, and the first layer to exhibit a higher porosity than the second layer. In such a case, it is preferable for the porosity of the base material to be 25-40% inclusive, the porosity of the first layer to be 60-90% inclusive, and the porosity of the second layer to be 40-65% inclusive.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/147958 A1



---

基材と、基材の少なくとも一方の面に形成され、基材よりも高い空孔率を有する表面層とからなるセパレータを用いる。表面層は、凸部と空隙として存在する凹部とからなる第1の層と、第1の層と基材との間に形成される第2の層とを備え、第2の層が基材よりも高い空孔率を有し、第1の層が第2の層よりも高い空孔率を有することが好ましい。この場合、基材の空孔率を25%以上40%以下、第1の層の空孔率を60%以上90%以下、第2層の空孔率を40%以上65%以下とすることが好ましい。

## 明 細 書

発明の名称：

セパレータ、電池、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システム

### 技術分野

[0001] 本技術は、セパレータに関する。また、本技術は、セパレータを電極間に有する電池、およびこの電池を用いた電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システムに関する。

### 背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ビデオカメラ、ノート型パーソナルコンピューター等の携帯情報電子機器の普及に伴い、これらの機器の高性能化、小型化および軽量化が図られている。これらの機器の電源には、使い捨ての一次電池や繰り返し使用できる二次電池が用いられているが、高性能化、小型化、軽量化、経済性等の総合的なバランスの良さから、非水電解質電池、特にリチウムイオン二次電池の需要が伸びている。また、これらの機器では、更なる高性能化や小型化等が進められており、リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池に関しても、さらなる高エネルギー密度化が要求されている。

[0003] そこで、リチウムイオン二次電池の大幅な高容量化のために、従来用いられてきた炭素系負極活物質の代わりに、例えば下記の特許文献1のように、充電の際にリチウムと合金化する金属材料等を負極活物質として用いることが提案されている。具体的には、金属系負極活物質として、ケイ素またはスズ、あるいはそれらの化合物等が提案されている。例えば、スズ(Sn)はリチウムイオン二次電池の負極活物質として、黒鉛の理論容量(約372mAh/g)を大きく上回る高い理論容量(約994mAh/g)を持つことが知られている。

[0004] 一方で、ケイ素またはスズ、あるいはそれらの化合物等を負極活物質として用いた場合、充電時に負極が著しく膨張し、多孔質膜からなるセパレータ

の表面を圧迫してしまう。このため、負極の著しい膨張によりセパレータ最表面が圧縮され、空孔に潰れが生じるという問題点がある。そして、ケイ素またはスズ、あるいはそれらの化合物等からなる負極活物質を用いた場合、充放電反応時に副生成物を生じ、副生成物がセパレータの潰れた空孔に入り込んで目詰まりを起こすという問題もある。セパレータの空孔が目潰れ、目詰まりを起こすことにより、充放電時にリチウムイオン等を通過させる機能が妨げられ、充放電サイクル特性等の電池特性の劣化につながる。

[0005] これに対して、下記の特許文献1のように、負極側のセパレータ表面の空孔率を他の部分（セパレータ内部）の空孔率よりも大きくした単層セパレータが提案されている。このセパレータを用いることにより、負極膨張によるセパレータの圧縮時に、圧縮されたセパレータ表面と、セパレータ内部とが同等の空孔率となるように設計することが提案されている。また、特許文献1の他の例として、従来用いられてきたセパレータと、これよりも高い空孔率を有するセパレータとを重ねて用い、高い空孔率を有するセパレータを負極側に配することが提案されている。

[0006] また、下記の特許文献2および特許文献3では、セパレータと電極との間に間隙を持たせて巻回した電池が提案されている。さらに、下記の特許文献4では、負極表面にアルミナを含む層を形成することにより、ポリエチレン製セパレータよりも高い空孔率の層を別途設けることが記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2009-211949号公報  
特許文献2：特開2003-157888号公報  
特許文献3：特開2002-110216号公報  
特許文献4：特開2008-204753号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1の構成は、従来の炭素系負極活物質を用いた場合には好適に使用可能である。しかしながら、単層セパレータの表面に空孔率を大幅に増加させた層を形成することは困難であり、リチウムと合金化する金属材料等の著しい膨張を生じる負極活物質との組み合わせでは、圧縮後の空孔率が所定の値を下回ってしまう。また、異なる空孔率を有するセパレータを積層した場合には、空孔率の高いセパレータは強度が弱く、圧縮時に潰れやすくなってしまふこと、また、電極との巻回時にセパレータ数が倍になることで、巻回工程が煩雑となるという問題がある。

[0009] また、特許文献2および特許文献3の構成では、セパレータと電極との間にスペーサーを入れる、もしくはスペーサーを入れた後に抜き取ることにより形成された間隙によりセパレータと電極との密着性が低下し、間隙部分において電極が座屈するという問題がある。電極の膨張は、厚み方向だけでなく、全方位に膨張する。このため、例えば巻回電極体を用いた電池では、電極が巻回方向にも膨張する。セパレータと電極との間に間隙が形成されると、この間隙が巻回方向に膨張した電極の逃げ場となって電極の座屈が生じる。

[0010] さらに、特許文献4の構成では、負極膨張時にアルミナを含む層の最表面が潰れ、アルミナを含む低空孔率の膜が形成されたような状態となってしまう。アルミナを含む層は、層全体の平均の数値としては正負極間におけるイオンのやりとりが阻害しない空孔率を保っているが、実際には最表面の部分のみが大幅に潰れてしまい、電池反応が阻害され、電池特性の著しい低下につながる。負極膨張時にセパレータが圧縮された場合であっても、セパレータの空孔潰れが電池反応を阻害しない程度とするためには、無機粒子を含む多孔質層の形成時における空孔率を60%以上とする必要がある。しかしながら、空孔率60%を超える無機粒子を含む多孔質層を形成する方法は現在のところ確立されていない。

[0011] また、無機粒子を含む多孔質層の空孔率を60%超とすることができた場合であっても、単に空孔率を高くするだけでは機械的強度に劣り、やはり最

表面層が圧縮されて空孔が目潰れが生じる。空孔が潰れた場合には、副生成物がセパレータの潰れた空孔に入り込んでさらなる目詰まりを起こすという問題もある。空孔の目詰まりが進行することにより、サイクル特性等の電池特性が低下してしまう。

[0012] 本技術は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、電極の膨張に伴うセパレータ表面の空孔の潰れを抑制し、電池特性の低下を抑制するセパレータおよびこれを用いた電池を提供することにある。また、本技術の目的とするところは、上述の電池を用いた電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システムを提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0013] 上記問題点を解消するために、本技術のセパレータは、基材と、  
基材の少なくとも一方の面に形成され、基材よりも高い空孔率を有する表面層と  
からなることを特徴とする。

[0014] 本技術の電池は、正極および負極がセパレータを介して対向する電極体と、  
電解質と  
を備え、  
セパレータが、  
基材と、  
基材の少なくとも一方の面に形成され、基材よりも高い空孔率を有する表面層と  
からなることを特徴とする。

[0015] また、本技術の電池は、正極および負極がセパレータを介して対向する電極体と、  
電解質と、  
セパレータと、該セパレータを介して対向する正極および負極の少なくとも

も一方との間に、セパレータよりも高い空孔率を有する層を備えることを特徴とする。

[0016] また、本技術の電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システムは、上述の電池を備えることを特徴とする。

[0017] 本技術では、所定の空孔率を有する表面層または層が設けられることにより、電極の膨張によってセパレータの空孔が著しく目潰れすることを抑制する。

### 発明の効果

[0018] 本技術によれば、充電に伴う膨張が大きい電極を用いた場合であっても、セパレータの空孔の目潰れに起因するサイクル特性の劣化を抑制することができる。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]本技術の第1の実施の形態に係るセパレータの構成を示す断面図である。

[図2]本技術の第1の実施の形態に係るセパレータの構成をより詳細に示す断面図である。

[図3]本技術の第1の実施の形態に係るセパレータの表面層の構成を示す、走査型電子顕微鏡（SEM）による二次電子像である。

[図4]本技術の第1の実施の形態に係るセパレータの凹凸形状を示す斜視図である。

[図5]本技術の第1の実施の形態に係るセパレータの他の構成をより詳細に示す断面図である。

[図6]本技術の第2の実施の形態に係る円筒型非水電解質電池の構成を示す断面図である。

[図7]図6に示す円筒型非水電解質電池に収容される巻回電極体の一部を拡大して示す断面図である。

[図8]本技術の第3の実施の形態に係る角型非水電解質電池の構成を示す模式図である。

[図9]本技術の第4の実施の形態に係るラミネートフィルム型非水電解質電池の構成を示す分解斜視図である。

[図10]図9に示す巻回電極体の――線に沿った断面構成を表す断面図である。

[図11]積層電極体を用いたラミネートフィルム型非水電解質電池の構成を示す分解斜視図である。

[図12]本技術の第5の実施の形態に係るラミネートフィルム型非水電解質電池の電池パックの構成を示す分解斜視図である。

[図13]図12に示す電池パックの電池セルの構造を示す分解斜視図である。

[図14]図12に示す電池パックの電池セルの製造途中の状態を示す上面図および側面図である。

[図15]図12に示す電池パックの電池セルの構造を示す断面図である。

[図16]本技術の実施の形態による電池パックの回路構成例を示すブロック図である。

[図17]本技術の非水電解質電池を用いた住宅用の蓄電システムに適用した例を示す概略図である。

[図18]本技術が適用されるシリーズハイブリッドシステムを採用するハイブリッド車両の構成の一例を概略的に示す概略図である。

### 発明を実施するための形態

[0020] 以下、本技術を実施するための最良の形態（以下、実施の形態とする）について説明する。なお、説明は以下のように行う。

1. 第1の実施の形態（本技術のセパレータの例）
2. 第2の実施の形態（本技術のセパレータを用いた円筒型電池の例）
3. 第3の実施の形態（本技術のセパレータを用いた角型電池の例）
4. 第4の実施の形態（本技術のセパレータを用いたラミネートフィルム型電池の例）
5. 第5の実施の形態（本技術のセパレータを用いたラミネートフィルム型電池の電池パックの例）



6. 第6の実施の形態（電池を用いた電池パックの例）

7. 第7の実施の形態（電池を用いた蓄電システム等の例）

[0021] 1. 第1の実施の形態

第1の実施の形態に係るセパレータは、基材の少なくとも一方の面に、空隙率の異なる2層が積層された表面層を形成したものである。以下、本技術のセパレータについて詳細に説明する。

[0022] (1-1) セパレータの構造

第1の実施の形態に係るセパレータ1は、図1に示すように、多孔質膜からなる基材2と、基材2の少なくとも一方の面に形成される表面層3とを備える。セパレータ1は、電池内において正極と負極とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止するとともに、非水電解質が含浸される。セパレータ1の表面層3は、充電に伴う電極の膨張時においても、充放電反応を阻害する程度まで空隙が目潰れが生じない様にしたものである。

[0023] 本技術のセパレータ1は、負極活物質として金属系材料もしくは金属合金系材料が用いられた電池に適用することで、特に顕著な効果を発揮する。負極活物質として金属系材料もしくは金属合金系材料が用いられた負極では、充電時の膨張が著しい。本技術のセパレータ1は、金属系材料もしくは金属合金系材料を負極活物質として用いた電池に適用した場合に、セパレータ1の負極対向側表面の空隙が必要以上に潰れることを抑制し、充放電サイクル特性の劣化を抑制する顕著な効果を発揮する。なお、図1は、基材2の両面に表面層3が形成されたセパレータ1の例である。セパレータ1は、表面層3が基材2のいずれか一方の面に形成されたものであってもよい。

[0024] [基材]

基材2は、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を有する絶縁性の膜から構成される多孔質膜である。非水電解質電池にセパレータ1が適用された場合には、基材2の空隙に非水電解液が保持される。基材2は、セパレータ1の主要部として所定の機械的強度を有する一方で、非水電解液に対する耐性が高く、反応性が低く、膨張しにくいという特性を要する。また、巻回

構造を有する電極体に用いられる場合には、柔軟性も必要とされる。

[0025] このような基材2を構成する樹脂材料は、例えばポリプロピレンもしくはポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂またはナイロン樹脂等を用いることが好ましい。特に、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン等のポリエチレン、もしくはそれらの低分子量ワックス分、またはポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂は溶融温度が適当であり、入手が容易なので好適に用いられる。また、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造、もしくは、2種以上の樹脂材料を溶融混練して形成した多孔質膜としてもよい。ポリオレフィン樹脂からなる多孔質膜を含むものは、正極と負極との分離性に優れ、内部短絡の低下をいっそう低減することができる。

[0026] 基材2の厚さは、必要な強度を保つことができる厚さ以上であれば任意に設定可能である。基材2は、正極と負極との間の絶縁を図り、短絡等を防止するとともに、セパレータ1を介した電池反応を好適に行うためのイオン透過性を有し、かつ電池内において電池反応に寄与する活物質層の体積効率をできるだけ高くできる厚さに設定されることが好ましい。具体的に、基材2の厚さは7  $\mu\text{m}$ 以上20  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0027] 基材2における空孔率は、上述のイオン透過性を得るために、25%以上40%以下であることが好ましい。電池の実使用時の電流値、基材2の空孔構造等の特性や厚さにもよるが、上記範囲外に空孔率が小さくなると、充放電に関わる非水電解液中のイオンの移動の妨げとなる。このため、負荷特性が低下するとともに、大電流放電時には十分な容量を取り出すことが難しくなる。また、上記範囲外に空孔率が大きくなると、セパレータ強度が低下してしまう。特に、本技術のように表面に表面層3を設けたセパレータ1では、表面層3の厚み分基材2の厚みを薄く設計し、セパレータ1全体としては単層のセパレータと同等の厚みとすることが一般的である。このため、セパレータ1の強度は基材2の強度に高く依存し、基材2は一定以上の強度を必要とする。

## [0028] [表面層]

表面層 3 は、基材 2 の少なくとも一方の面に形成されるものであり、充電に伴う負極の膨張をその一部が潰れることによって吸収するとともに、負極の膨張時においても、表面全面に亘って空孔が目潰れしないようにした多孔質層である。非水電解質電池にセパレータ 1 が適用された場合には、表面層 3 の空孔に非水電解液が保持される。

[0029] このような機能を有するために、本技術の表面層 3 は、樹脂材料と無機粒子および有機粒子の少なくとも何れか等の固体粒子等の粒子とを含有し、粒子が分散して存在する多孔質層であり、かつ異なる空孔率を有する 2 層が積層された積層構造とされる。図 2 は、図 1 に示す本技術のセパレータ 1 の断面を拡大して示したものである。具体的には、図 2 に示すように、セパレータ 1 の最表面に形成され、表面凹凸形状を有する第 1 の層と、基材 2 と第 1 の層との間に形成される第 2 の層とからなる。第 1 の層の凹凸形状は、粒子および樹脂材料が偏在して形成される。

[0030] 第 1 の層は、第 2 の層よりも高い空孔率を有する高空孔率層 3 b である。第 2 の層は、第 1 の層よりも低い空孔率を有する低空孔率層 3 a である。また、表面層 3 を構成する低空孔率層 3 a および高空孔率層 3 b は、基材 2 のイオン通過機能を妨げないように、基材 2 よりも高い空孔率を有している。また、高空孔率層 3 b は、充電に伴う負極の膨張を吸収する機能を有し、この機能を十分に発現するために、高空孔率層 3 b は低空孔率層 3 a よりも厚く構成される。

[0031] 表面層 3 を構成する低空孔率層 3 a および高空孔率層 3 b は、セパレータ 1 としてのイオン透過機能、非水電解液保持機能等を有するため、全体に微小な空隙が多数形成されており、図 3 に示すような三次元網目構造を有していてもよい。なお、図 3 は、表面層 3 の構造を示す、走査型電子顕微鏡 (SEM; Scanning Electron Microscope) による二次電子像である。表面層 3 は、表面層 3 を構成する樹脂材料がフィブリル化し、フィブリルが相互連続的に繋がった三次元的なネットワーク構造を有していることが好ましい。粒

子は、この三次元的なネットワーク構造を有する樹脂材料に担持されることにより、互いに連結することなく分散状態を保つことができる。

[0032] <高空孔率層>

図2に示すように、セパレータ1の最表面とされる高空孔率層3bは、断面凹凸状とされ、複数形成された凸部の先端が正極もしくは負極と接するように構成されている。高空孔率層3bとは、樹脂材料と無機粒子および有機粒子の少なくとも何れか等の固体粒子等の粒子とで構成された凸部と、空隙として存在する凹部とを含めた部分を言うものとする。また、図2に示すように、本技術における高空孔率層3bは、厚み方向において、複数の凹部のうち最も低い部分から、複数の凸部のうち最も高い部分までを言うものとする。なお、形成される複数の凸部のそれぞれの高さは全て同じである必要はなく、互いに異なってもよい。

[0033] 高空孔率層3bは、複数形成された凸部の先端が正極および負極の少なくとも一方と接し、正極および負極の少なくとも一方と基材2との間に適度な距離を保ちつつ、セパレータ1の一部としてその機能を果たすものである。高空孔率層3bを含む表面層3は、基材2の正極対向側もしくは負極対向側のいずれに形成されていてもよい。

[0034] なお、図2で示す高空孔率層3bの凹部の形状は一例であり、高空孔率層3bの凹凸形状は、本技術の機能を有する形状であれば任意の形状とすることができる。例えば、図4Aに示す斑紋（クレーター）状、図4Bに示す格子（ワッフル）状、図4Cに示すドット（ピラー）状、図4Dに示すピンホール状または図4Eに示す六角格子（ハニカム）状等の形状が凹凸形状の一例として挙げられる。

[0035] 具体的には、凸部全体にかかった荷重を低空孔率層3aで分散させることによりクッション効果が生じ、凸部で効果的に負極の膨張を吸収する。表面層3が、セパレータ1の正極対向側面にのみ設けられた場合であっても、負極の膨張により基材2が正極側に押され、その圧力を正極対向側面に設けられた高空孔率層3bで吸収することができる。

- [0036] 低空孔率層 3 a と高空孔率層 3 b とからなる表面層 3 は、基材 2 の両面に設けられることが好ましい。基材 2 の両面において、膨張吸収効果が得られるためである。
- [0037] また、基材 2 の少なくとも一方に表面層 3 を設ける場合には、負極対向側面に設けられることが好ましい。表面層 3 が、充電に伴う膨張を生じる負極に対向するように設けられた場合、電池内において、高空孔率層 3 b の凸部が負極と接する状態となっている。そして、負極が膨張した際には、負極と接する凸部全体で負極の膨張を直接的に吸収することができるためである。なお、表面層 3 を負極対向側面のみ設ける場合、正極対向側面は表面層 3 を形成せず、基材 2 が露出するようにしてもよい。このとき、表面層 3 は、基材 2 の両面に表面層 3 を設ける場合における片面あたりの表面層 3 の厚みよりも厚く設けることが好ましい。また、表面層 3 は、基材 2 の両面に表面層 3 を設ける場合における両面合計の厚みと同等とすることがより好ましい。
- [0038] また、表面層 3 を負極対向側面のみ設ける場合、正極対向側面には、表面が平坦な形状とされ、後述する低空孔率層 3 a と同等の空孔率を有する耐熱性・耐酸化性に優れた層を設けてもよい。電池の満充電電圧を従来よりも高い電圧（例えば 4.25 V 以上）等に設定した場合、満充電時には正極近傍が酸化雰囲気となる場合がある。このため、正極対向側面が酸化されて劣化するおそれがある。これを抑制するために、耐熱性・耐酸化性に対して特に優れた性質を有する樹脂材料を含む層を形成してもよい。
- [0039] なお、負極膨張時には、凸部の先端部分が圧縮されて空孔が目潰れが生じることがある。しかしながら、本技術の高空孔率層 3 b は、表面が平坦な形状ではないため、高空孔率層 3 b の表面全面が一律に圧縮されて目潰れが生じることはない。また、本技術の高空孔率層 3 b は、樹脂材料に粒子が担持された多孔質構造とされており、強度に優れた構成となっている。このため、凸部の先端が圧縮された場合であっても、凸部の先端以外の部分や凹部の底面部分の空孔が目潰れすることは困難であり、負極の膨張に起因するイオ

ン透過機能の低下を抑制することができる。

[0040] なお、表面層 3 に圧力がかかった場合、高空孔率層 3 b への荷重は、後述する低空孔率層 3 a に分散される。低空孔率層 3 a は、高空孔率層 3 b よりもさらに高い強度を有し、高空孔率層 3 b からの荷重による目潰れを発生することなくその荷重を分散することができる。その結果、強度の弱い基材 2 が高空孔率層 3 b からの荷重により部分的に目潰れすることを防ぐ。粒子と樹脂材料からなる表面層 3 の役割は、基材 2 に目潰れを生じさせないことにもある。

[0041] また、高空孔率層 3 b にイオン透過性に不均一性が生じたとしても、高空孔率層 3 b の一部にイオンが透過できる領域が残っていれば、高空孔率層 3 b を通過することができたイオンは、拡散により基材 2 面内に均一存在することができる。低空孔率層 3 a および基材 2 に目詰まり部分がないためである。この結果、サイクル特性の劣化を招くイオンの不透過や透過の不均一性を解消することができる。

[0042] 高空孔率層 3 b の厚みは、表面層 3 の厚みの半分以上であることが好ましい。すなわち、表面層 3 が低空孔率層 3 a と高空孔率層 3 b とから形成される場合、高空孔率層 3 b の厚みは低空孔率層 3 a の厚みと同等か、それよりも厚く形成されることが好ましい。高空孔率層 3 b の厚みが薄い場合、電極の膨張を吸収する効果が低下し、高空孔率層 3 b の目潰れが大きく、電池特性の低下につながるためである。

[0043] なお、上述した高空孔率層 3 b の厚みは、セパレータ 1 形成時の数値である。電池の充放電に伴い、低空孔率層 3 a および高空孔率層 3 b は圧縮されて厚みの減少が生じる。特に、高空孔率層 3 b は、低空孔率層 3 a と比べて大きく圧縮される。このため、充放電が進むにつれて、表面層 3 に対する高空孔率層 3 b の厚み比率が小さくなっていく。本技術のセパレータ 1 では、充放電が進んだ際に、電池反応を阻害しない空孔率（25%以上）を維持することを目的としてセパレータ 1 の形成時における厚みの設定を行っている。本技術のセパレータ 1 を構成する高空孔率層 3 b の厚みは、上述の通り、

低空孔率層 3 a の厚みと同等か、それよりも厚く形成されることが好ましい。この範囲の厚みを有する高空孔率層 3 b は、負極活物質の種類によるものの、充放電が進むにしたがって低空孔率層 3 a よりも薄い厚みとなる場合もある。

[0044] 高空孔率層 3 b の凸部と、低空孔率層 3 a とは一体に形成され、樹脂材料および粒子とからなる構成、空孔率が略同等とされていてもよい。高空孔率層 3 b は、低空孔率層 3 a と同様の空孔率を有する凸部と、空隙からなる凹部とからなり、高空孔率層 3 b の空孔率は、凸部と凹部との全体から算出した空孔率である。このため、高空孔率層 3 b の凸部と、低空孔率層 3 a とが一体に形成された場合、高空孔率層 3 b の空孔率は低空孔率層 3 a の空孔率よりも高くなる。

[0045] 空孔率は、高空孔率層 3 b 全体に対する、空隙部と凸部の空孔との合計の割合とする。より具体的には、空孔率は下記の式 (1) から算出することができる。

空孔率 [%] = { 1 - (高空孔率層 3 b の体積密度) / (高空孔率層 3 b の固形分の平均比重) } × 100

・・・ (1)

また、高空孔率層 3 b における固形分の平均比重は、下記の式 (2) から算出することができる。

固形分の平均比重 [g / cm<sup>3</sup>] = (質量 W<sub>1</sub> + 質量 W<sub>2</sub> + ... + 質量 W<sub>n</sub>) / { (質量 W<sub>1</sub> / 真密度 d<sub>1</sub>) + (質量 W<sub>2</sub> / 真密度 d<sub>2</sub>) + ... + (質量 W<sub>n</sub> / 真密度 d<sub>n</sub>) }

・・・ (2)

なお、式 (2) において、質量 W<sub>1</sub> ~ 質量 W<sub>n</sub> および真密度 d<sub>1</sub> ~ 真密度 d<sub>n</sub> は、高空孔率層 3 b の固形分を構成する樹脂材料または粒子のいずれかからなる i 種類 (i = 1, 2, ..., n) の材料の質量 (W<sub>i</sub> [g]、i = 1, 2, ..., n) および真密度 (d<sub>i</sub> [g / cm<sup>3</sup>]、i = 1, 2, ..., n) を示す。

[0046] すなわち、本技術の高空孔率層 3 b を 1 種類の樹脂材料と 1 種類の粒子とで構成する場合には、高空孔率層 3 b における固形分の平均比重を下記式 (3) から算出することができる。

$$\text{固形分の平均比重 [g / c m}^3\text{]} = (\text{樹脂材料質量} + \text{粒子質量}) / \{ (\text{樹脂材料質量} / \text{樹脂材料真密度}) + (\text{粒子質量} / \text{粒子真密度}) \} \quad \dots (3)$$

[0047] このような方法で算出された空孔率は、高空孔率層 3 b の凸部中の空孔のみでなく、凹部の空隙を含んだ高空孔率層 3 b 全体としての空孔率として算出される。このようにして算出された高空孔率層 3 b の空孔率は、60%以上90%以下とされることが好ましく、80%以上90%以下とされることがより好ましく、85%以上90%以下とすることがさらに好ましい。また、高空孔率層 3 b の凸部の空孔率は、低空孔率層 3 a と同等もしくは40%以上65%以下とされることが好ましい。高空孔率層 3 b の凸部の空孔率がこの範囲にある場合、負極電極の膨張時に電極が座屈しないよう支える柱として機能することができるとともに、過大な圧縮力がかかった際には凸部が変形し、粒子が凹部へ移動することで低空孔率層や基材が著しい圧縮を受けるのを緩和する機能がはたらく。このとき、高空孔率層 3 b 全体の空孔率も25%未満となることを防止できる。

[0048] なお、上述した空孔率は、セパレータ 1 形成時における好ましい数値範囲である。電池の充放電に伴い、高空孔率層 3 b は大きく圧縮されて空孔率の低下が生じる。本技術では、充放電が進んだ際に、電池反応を阻害しない空孔率 (25%以上) を維持することを目的として、セパレータ 1 の形成時における高空孔率層 3 b の空孔率を設定している。本技術のセパレータ 1 を構成する高空孔率層 3 b の空孔率は、上述の通り、60%以上90%以下とされることが好ましい。この範囲の空孔率を有する高空孔率層 3 b は、負極活物質の種類や、高空孔率層 3 b を構成する無機材料および樹脂材料等によるものの、電池の初回充電により、空孔率が40%以上86%以下、好ましくは52%以上86%以下、さらに好ましくは80%以上86%以下程度の範



囲に圧縮される。また、この範囲の空孔率を有する高空孔率層 3 b は、電池の充放電を 500 サイクル行うことにより、空孔率が 25% 以上 83% 以下、好ましくは 40% 以上 83% 以下、さらに好ましくは 51% 以上 83% 以下程度の範囲に圧縮される。

[0049] 高空孔率層 3 b の凸部を構成する樹脂材料としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素樹脂、フッ化ビニリデン-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、ポリ酢酸ビニル等のゴム類、エチルセルロース、メチルセルロース、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等のセルロース誘導体、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、ポリイミド、全芳香族ポリアミド（アラミド）等のポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリエーテル、アクリル酸樹脂またはポリエステル等の融点およびガラス転移温度の少なくとも一方が 180°C 以上の樹脂等が挙げられる。これら樹脂材料は、単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。中でも、ポリフッ化ビニリデンもしくはアラミドを含むことが好ましい。

[0050] 高空孔率層 3 b の凸部は無機粒子および有機粒子の少なくとも何れか等の固体粒子等の粒子とで構成される。無機粒子としては、具体的には、電気絶縁性の無機粒子である金属酸化物、金属酸化物水和物、金属水酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等を挙げることができる。金属酸化物または金属酸化物水和物としては、酸化アルミニウム（アルミナ、 $Al_2O_3$ ）、ベーマイト（ $Al_2O_3 \cdot H_2O$  または  $AlOOH$ ）、酸化マグネシウム（マグネシア

、 $MgO$ ）、酸化チタン（チタニア、 $TiO_2$ ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア、 $ZrO_2$ ）、酸化ケイ素（シリカ、 $SiO_2$ ）または酸化イットリウム（イットリア、 $Y_2O_3$ ）、酸化亜鉛（ $ZnO$ ）等を好適に用いることができる。金属窒化物としては、窒化ケイ素（ $Si_3N_4$ ）、窒化アルミニウム（ $AlN$ ）、窒化ホウ素（ $BN$ ）または窒化チタン（ $TiN$ ）等を好適に用いることができる。金属炭化物としては、炭化ケイ素（ $SiC$ ）または炭化ホウ素（ $B_4C$ ）等を好適に用いることができる。金属硫化物としては、硫酸バリウム（ $BaSO_4$ ）等を好適に用いることができる。金属水酸化物としては水酸化アルミニウム（ $Al(OH)_3$ ）等を用いることができる。また、ゼオライト（ $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ 、 $M$ は金属元素、 $x \geq 2$ 、 $y \geq 0$ ）等の多孔質アルミノケイ酸塩、タルク（ $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ）等の層状ケイ酸塩、チタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）またはチタン酸ストロンチウム（ $SrTiO_3$ ）等の鉱物を用いてもよい。また、 $Li_2O_4$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $LiF$ 等のリチウム化合物を用いてもよい。黒鉛、カーボンナノチューブ、ダイヤモンド等の炭素材料を用いてもよい。中でも、アルミナ、ペーマイト、タルク、チタニア（特にルチル型構造を有するもの）、シリカまたはマグネシアを用いることが好ましく、アルミナまたはペーマイトを用いることがより好ましい。

[0051] これら無機粒子は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。無機粒子は耐酸化性も備えており、高空孔率層3bの凸部を正極側面に設ける場合には、充電時の正極近傍における酸化環境に対しても強い耐性を有する。無機粒子の形状は特に限定されるものではなく、球状、繊維状およびランダム形状のいずれも用いることができるが、特に球状の無機粒子を用いることが好ましい。

[0052] 有機粒子を構成する材料としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素樹脂、フッ化ビニリデン-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の含フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体またはその水素化物、アクリロニトリル

ーブタジエン共重合体またはその水素化物、アクリロニトリルーブタジエンー  
スチレン共重合体またはその水素化物、メタクリル酸エステルーアクリル  
酸エステル共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、アクリロニ  
トリルー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、ポリ酢酸ビニル等のゴム類、エチルセルロース、メチルセ  
ルロース、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等の  
セルロース誘導体、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、ポリイミド、  
全芳香族ポリアミド（アラミド）等のポリアミド、ポリアミドイミド、ポリ  
アクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリエーテル、アクリル酸樹脂  
またはポリエステル等の融点およびガラス転移温度の少なくとも一方が18  
0℃以上の高い耐熱性を有する樹脂等が挙げられる。これら材料は、単独で  
用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。有機粒子の形状は特に  
限定されるものではなく、球状、繊維状およびランダム形状のいずれも用い  
ることができるが、特に球状の有機粒子を用いることが好ましい。

[0053] 粒子は、セパレータの強度に与える影響、塗工面の平滑性の観点から、一  
次粒子の平均粒径が数 $\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。具体的には、一次粒  
子の平均粒径が1.0 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.3 $\mu\text{m}$ 以上0.  
8 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、平均粒径が0.3 $\mu\text{m}$ 以上0.  
8 $\mu\text{m}$ の一次粒子に対して、平均粒径が1.0 $\mu\text{m}$ 以上10 $\mu\text{m}$ 以下の一  
次粒子または一次粒子が分散されていない粒子群、もしくは平均粒径が0.  
01 $\mu\text{m}$ 以上0.10 $\mu\text{m}$ 以下の一次粒子などを組み合わせてもよい。平均  
粒径が大きく異なる粒子を混合することにより、表面層3の表面の凹凸形状  
の落差を大きくすることが容易となる。このような一次粒子の平均粒径は、  
電子顕微鏡により得た写真を、粒子径計測器で解析する方法により測定す  
ることができる。

[0054] 粒子の一次粒子の平均粒径が1.0 $\mu\text{m}$ を超えると、セパレータが脆くな  
り、塗工面も粗くなる場合がある。また、粒子を含む表面層3を塗布にて基

材 2 上に形成する場合、粒子の一次粒子が大きすぎる場合には、粒子を含む塗工液が塗布されない部分が生じる等、塗工面が粗くなるおそれがある。一方、上述したように、平均粒径が  $0.3 \mu\text{m}$  以上  $0.8 \mu\text{m}$  の一次粒子に対して、平均粒径の大きい粒子を混合して用いる場合には、凹凸形状の落差を大きくすることができ、塗工面が粗くなるという問題点を逆手に取ることができる。

[0055] 粒子は、樹脂材料との混合比が質量比で粒子：樹脂材料 = 70 : 30 ~ 98 : 2 の範囲であることが好ましい。すなわち、高空孔率層 3 b において、粒子の含有量は、高空孔率層 3 b 中の粒子および樹脂材料の総質量に対して 70 質量%以上 98 質量%以下であることが好ましい。また、高空孔率層 3 b において、粒子の含有量は、高空孔率層 3 b 中の粒子および樹脂材料の総質量に対して 75 質量%以上 95 質量%以下であることがより好ましく、80 質量%以上 90 質量%以下であることがさらに好ましい。上記範囲外に粒子の含有量が少ない場合には、高空孔率層 3 b の凸部の強度が低下する。また、上記範囲外に粒子の含有量が多い場合には、粒子を担持する樹脂材料量が少なくなり、高空孔率層 3 b の凸部の形成が困難となる。

[0056] また、非水電解質としてゲル状の電解質（ゲル電解質）を用いる場合には、ゲル電解質もある程度の強度を有するため、表面層 3 を補強する役割を備える。このため、ゲル電解質を備える場合には、粒子の含有量が上記範囲に限ったものではなく、高空孔率層 3 b の樹脂材料とゲル電解質の樹脂材料とが同種のものである場合には、ゲル電解質の樹脂材料を含めて、粒子が 50 質量%以上であればよく、60 質量%以下 95 質量%以下であることが好ましい。

[0057] <低空孔率層>

低空孔率層 3 a は、基材 2 と高空孔率層 3 b との間に形成され、樹脂材料と粒子とを含有する多孔質層である。低空孔率層 3 a は、基材 2 の少なくとも一方の面の全面または表面の一部を除く領域に形成され、低空孔率層 3 a の表面に形成された高空孔率層 3 b の凸部にかかる荷重を分散して支える機

能を有する。すなわち、低空孔率層 3 a は、高空孔率層 3 b よりもさらに高い強度を有し、電極が膨張して高空孔率層 3 b に荷重がかかった場合に、基材 2 と高空孔率層 3 b との間に位置して目潰れを発生することなく高空孔率層 3 b を支えるクッション層として機能する。これにより、高空孔率層 3 b の凸部のみに過剰な荷重がかかって高空孔率層 3 b の凸部の空孔に目潰れが生じることを抑制する。

[0058] また、高空孔率層 3 b への荷重が、低空孔率層 3 a の目潰れを発生することなく低空孔率層 3 a に分散するため、強度の弱い基材 2 が高空孔率層 3 b からの荷重により部分的に目潰れすることを防ぐ。粒子と樹脂材料からなる表面層 3 の役割は、基材 2 に目潰れを生じさせないことにもある。

[0059] なお、本技術における低空孔率層 3 a は、厚み方向において、基材 2 の表面と接する面から、高空孔率層 3 b の複数の凹部のうち最も低い部分までを言うものとする。

[0060] 低空孔率層 3 a を構成する樹脂材料および無機粒子および有機粒子の少なくとも何れか等の固体粒子等の粒子としては、高空孔率層 3 b の凸部を構成する樹脂材料および粒子と同様の材料を用いることができる。

[0061] 低空孔率層 3 a の空孔率は、高空孔率層 3 b の空孔率と同様の方法により算出することができる。低空孔率層 3 a の空孔率は、40%以上65%以下とされることが好ましい。なお、低空孔率層 3 a の空孔率は、基材 2 の空孔率よりも高く、高空孔率層 3 b の空孔率よりも低くなるように調整する。低空孔率層 3 a の空孔率が上記範囲内にある場合には、低空孔率層 3 a の強度を維持して、高空孔率層 3 b に圧力がかかった場合の荷重分散機能を十分に得ることができる。また、低空孔率層 3 a の空孔に潰れが生じた場合であっても、低空孔率層 3 a の潰れ部分の空孔率が電池反応を阻害する程度まで小さくなることを防止し、所定値以上の空孔率を維持することができる。

[0062] なお、上述した空孔率は、セパレータ 1 形成時における好ましい数値範囲である。電池の充放電に伴い、高空孔率層 3 b と同様に、低空孔率層 3 a も圧縮されて空孔率の低下が生じる。本技術では、充放電が進んだ際に、電池

反応を阻害しない空孔率（25%以上）を維持することを目的として、セパレータ1の形成時における低空孔率層3aの空孔率を設定している。本技術のセパレータ1を構成する低空孔率層3aの空孔率は、上述の通り、40%以上65%以下とされることが好ましい。この範囲の空孔率を有する低空孔率層3aは、負極活物質の種類によるものの、電池の初回充電により空孔率が40%以上60%以下程度の範囲に圧縮され、500サイクル後においても同様に40%以上60%以下程度の範囲に圧縮される。

[0063] また、図5に示すような、表面層3が形成されず、基材2の一部が露出するセパレータ1は、低空孔率層3aが基材2の表面の一部を除く領域に形成されたものであり、本技術に含めるものとする。基材2の一部が露出するセパレータ1は、例えば、高空孔率層3bの複数の凹部のうちの少なくとも1つが、凹部の最も低い部分が基材2の表面に達する形状である。この場合においては、低空孔率層3aとは、基材2の露出部分を除いて、厚み方向において、基材2の表面と接する面から、高空孔率層3bの複数の凹部のうち最も低い部分までを言うものとする。

[0064] (1-2) セパレータの構造の他の例

本技術のセパレータの他の例として、低空孔率層を設けず、基材と高空孔率層とが積層された構成を挙げることができる。高空孔率層の凸部に一定の強度がある場合には、低空孔率層を設けることなく負極の膨張を効果的に吸収することができる。

[0065] また、基材の表面に、厚みの均一な高空孔率層を設けたセパレータを挙げることができる。このセパレータを電池に適用した場合、(1-1)で説明したセパレータ1にやや劣るものの、充放電サイクルが進んでも一定の容量維持率を維持することができる。

[0066] (1-3) セパレータの製造方法

以下、表面層3を設けたセパレータ1の製造方法について説明する。

[0067] (1-3-1) セパレータの第1の製造方法（相分離による第1の製造方法）

まず、表面層 3 を形成するための樹脂溶液を調製する。表面層 3 を構成する樹脂材料と粒子とを所定の質量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドン等の分散溶媒に添加し、樹脂材料を溶解させて、樹脂溶液を得る。

[0068] 樹脂溶液に用いる分散溶媒としては、本技術の樹脂材料を溶解することができる溶媒であればいずれも使用可能である。分散溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドンの他、ジメチルアセトアミド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、トルエンまたはアセトニトリル等が用いられるが、溶解性および高分散性の観点からN-メチル-2-ピロリドンを用いることが好ましい。

[0069] 次に、基材 2 の表面に低空孔率層 3 a を形成する。樹脂溶液を、基材 2 の少なくとも一方の面に均一に塗布する。樹脂溶液の塗布方法としては、バーコータ等により塗布する方法、ローラ等の表面に樹脂溶液を塗布して基材 2 の表面に樹脂溶液を転写する方法等が挙げられる。

[0070] 続いて、樹脂溶液が塗布された基材 2 を水浴に浸漬して樹脂溶液を相分離させ、低空孔率層 3 a を形成する。基材 2 表面に塗布した樹脂溶液を、樹脂溶液に溶解した樹脂材料に対して貧溶媒であり、かつ樹脂材料を溶解させる分散溶媒に対しては良溶媒である水等に接触させ、最後に熱風にて乾燥させる。これにより、基材 2 表面に粒子を担持した三次元網目構造の樹脂材料からなる低空孔率層 3 a を得ることができる。

[0071] このような方法を用いることにより、急激な貧溶媒誘起相分離現象により低空孔率層 3 a が形成され、低空孔率層 3 a は、樹脂材料による骨格が微細な三次元網目状に連結した構造を有する。すなわち、樹脂材料を溶解し、粒子を含む樹脂溶液を、樹脂材料に対して貧溶媒であり、かつ樹脂材料を溶解させる分散溶媒に対しては良溶媒である水等の溶媒に接触させることで、溶媒交換が起こる。そして、スピノーダル分解を伴う急激な（速度の速い）相分離が生じ、樹脂材料が独特の三次元網目構造を有するようになる。

[0072] このようにして作製した低空孔率層 3 a は、貧溶媒による、スピノーダル分解を伴う急激な貧溶媒誘起相分離現象を利用することによって独特の多孔

質構造を形成している。さらに、この構造によって、優れた非水電解液含浸性およびイオン導電性を実現可能としている。

[0073] 続いて、高空孔率層 3 b を形成する。樹脂溶液を、低空孔率層 3 a の表面に塗布する。このとき、樹脂溶液の塗布量を調製して、高空孔率層 3 b の厚みが低空孔率層 3 a の厚みよりも厚くなるように調製することが好ましい。樹脂溶液の塗布方法としては、バーコート等により塗布する方法、ローラ等の表面に樹脂溶液を塗布して基材 2 の表面に樹脂溶液を転写する方法等が挙げられる。続いて、樹脂溶液が塗布された基材 2 を水浴に浸漬して樹脂溶液を相分離させ、高空孔率層 3 b を形成する。このとき、浴槽に超音波を加える。これにより、高空孔率層 3 b の表面形状を凹凸形状とすることができる。また、樹脂溶液を相分離させる際に、浴槽に超音波を加えることにより、粒子もしくは二次粒子化した粒子群を均一な分散状態にすることができるためより好ましい。

[0074] なお、高空孔率層 3 b の空孔率は、下記の方法 (i) を主とし、方法 (i) とともに方法 (ii) および方法 (iii) の少なくとも一方を用いて調整することができる。方法 (i) は、高空孔率層 3 b の凹凸形状により空孔率を調整するものである。また、方法 (ii) および方法 (iii) は、高空孔率層 3 b の凸部の空孔率（高空孔率層 3 b と低空孔率層 3 a とを一体に形成する場合には、高空孔率層 3 b と低空孔率層 3 a との空孔率）を調整するものである。

[0075] (i) 樹脂溶液の相分離時の超音波エネルギーの調整

高空孔率層 3 b 形成時において、浴槽に加える超音波のエネルギーを調整する。超音波のエネルギーが大きいほど完成後の高空孔率層 3 b の表面の凹凸形状を粗く、すなわち高空孔率層 3 b の空孔率を高くすることができる。

[0076] (ii) 樹脂溶液中における固形分濃度の調整

樹脂溶液は、樹脂溶液中における固形分（粒子と樹脂材料と合計量）の濃度を所望の濃度に調整して用いる。樹脂溶液中における固形分の比率が多いほど、完成後の低空孔率層 3 a および高空孔率層 3 b の空孔率を低くするこ



とができる。

[0077] (iii) 体積あたり粒子質量の調整

表面層 3 における体積あたりの粒子の質量を調整する。粒子の質量が多いほど、完成後の低空孔率層 3 a および高空孔率層 3 b の空孔率を低くすることができる。

[0078] (1-3-2) セパレータの第 2 の製造方法 (相分離による第 2 の製造方法)

セパレータの第 1 の製造方法と同様にして調製した樹脂溶液を、基材 2 の少なくとも一方の面に均一に塗布する。この後、表面に凹凸形状を有する金属版等を用いて、塗布した樹脂溶液の表面に凹凸形状を転写する。表面に凹凸形状を有する金属板からなる版 (以下、金属版と適宜称する) の表面形状は、図 4 に一例を示す種々の形状に対応する凹凸形状とすることができる。

[0079] このとき、できるだけ基材 2 の表面が露出しないように調製して凹凸形状を転写することにより、相分離後に低空孔率層 3 a となる層と、高空孔率層 3 b となる層とを同時に形成することができる。このあと、セパレータの第 1 の製造方法と同様にして樹脂溶液を相分離させることにより、低空孔率層 3 a と高空孔率層 3 b とを形成することができる。

[0080] また、上記方法において、セパレータの第 1 の製造方法と同様にして低空孔率層 3 a を形成するようにしてもよい。すなわち、基材 2 上に均一に塗布した樹脂溶液を相分離させて低空孔率層 3 a を形成した後、低空孔率層 3 a 上に再度樹脂溶液を塗布し、表面に凹凸形状を有する金属版等を用いて、塗布した樹脂溶液の表面に凹凸形状を転写後、相分離させる方法を用いてもよい。

[0081] また、高空孔率層 3 b は、表面に凹凸形状を有するローラ等の表面に樹脂溶液を塗布して基材 2 もしくは低空孔率層 3 a の表面に樹脂溶液を転写後、樹脂溶液を相分離させる方法を用いてもよい。表面に凹凸形状を有する樹脂溶液転写用のローラ等の表面形状は、図 4 に一例を示す種々の形状に対応する凹凸形状とすることができる。また、低空孔率層 3 a と高空孔率層 3 b と

のそれぞれの厚みは、転写用ローラの凹凸形状の深さにより調製することができる。

[0082] 第2の製造方法では、表面に凹凸形状を有する金属版、ローラ等の凹凸形状を調整することにより、低空孔率層3 aおよび高空孔率層3 bの厚みを調整することができる。

[0083] 上述の様に、転写等により高空孔率層3 bの表面に凹凸形状を形成する場合には、高空孔率層3 bの凸部における空孔率を、上記方法(i)～(iii)に加えて下記の方法(iv)によっても調整することができる。

[0084] (iv) 高空孔率層における凸部の割合

表面に凹凸形状を有するローラ等の表面に樹脂溶液を塗布して、高空孔率層3 bを形成するための樹脂溶液を転写する方法を用いる場合には、高空孔率層3 bの凸部の面積割合が少ないほど高空孔率層3 bの空孔率を高くすることができる。高空孔率層3 bの凸部の面積割合は、ローラ等の表面の凹凸形状を変えることで調整することができる。すなわち、高空孔率層3 bの凸部に対応する、ローラ等の表面の凹部の面積割合が少ないほど、高空孔率層3 bの凸部の面積割合を少なくすることができ、高空孔率層3 bの空孔率を高く形成することができる。また、高空孔率層3 bの凸部の高さ(凸部と凹部との高低差)が大きいほどより高空孔率層3 bの空孔率を高くすることができる。凸部の高さは、ローラ等の表面の凹凸形状と、樹脂溶液の粘度によって調整することができる。すなわち、高空孔率層3 bの凸部に対応する、ローラ等の表面の凹部と、高空孔率層3 bの凹部に対応する、ローラ等の表面の凸部との高低差が大きいほど、高空孔率層3 bの凸部の高さを高くすることができ、高空孔率層3 bの空孔率を高く形成することができる。樹脂溶液の粘度は、樹脂溶液中における固形分比率によって調整することができる。

[0085] (1-3-3) セパレータの第3の製造方法(高温での乾燥による製造方法)

表面層3を構成する樹脂材料と粒子とを所定の質量比で混合し、2-ブタ

ノン（メチルエチルケトン；MEK）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の分散溶媒に添加し、溶解させて、樹脂溶液を得る。続いて、この樹脂溶液を、基材2の少なくとも一方の面に塗布する。

[0086] 続いて、樹脂溶液が塗布された基材2を、例えば乾燥炉を通過させる等の方法により乾燥させて分散溶媒を揮発させ、低空孔率層3aおよび高空孔率層3bを形成する。このとき、乾燥時の温度を分散溶媒に対して十分に高く設定し、分散溶媒が気化して樹脂溶液中に気泡が発生するようにすることが好ましい。第3の製造方法では、乾燥工程において樹脂溶液中に気泡を発生させることにより、樹脂溶液中に急激に気泡が発生し、形成された低空孔率層3aおよび高空孔率層3bが多孔質構造となって、粒子が樹脂材料に担持されて分散した構成となる。また、発生した気泡により、表面層3の表面部分が紋斑状の凹凸形状となり、低空孔率層3aと、凹凸形状を有する高空孔率層3bが形成される。

[0087] このような方法を用いて表面層3を形成する場合には、粒子としてゼオライト等の多孔質アルミノケイ酸塩を使用することが好ましい。乾燥工程において、粒子の細孔から気体が発生し、より効果的に多孔質構造を形成することができるからである。

[0088] 分散溶媒の一例である2-ブタノンの沸点は80℃である。このため、分散溶媒として2-ブタノンを用いる場合には、乾燥温度を100℃程度とすることにより、2-ブタノンが気化して樹脂溶液中に気泡が発生する。乾燥温度が100℃程度であれば、基材2の表面に表面層3（低空孔率層3aおよび高空孔率層3b）を形成する際に基材2が損傷を受けないため好ましい。分散溶媒として2-ブタノンを用いた樹脂溶液を乾燥する際には、発生した気泡が集まって大きな泡を形成し、凸凹ができるが、樹脂溶液が再び基材2の表面を薄く覆うため低空孔率層3aが形成される。また、樹脂溶液内に発生した小さな気泡は、樹脂材料の3次元網目構造を実現する。乾燥温度が高過ぎる場合には、基材2の露出が発生したり、低空孔率層3aの空孔率が65%を超えて低空孔率層3aの強度が不足するおそれがある。また、乾燥

温度が低過ぎる場合には、気泡の発生が少なく、高空孔率層 3 b の空孔率を 60% 超とすることができない。高空孔率層 3 b の空孔率を 60% 以上とするためには、分散溶媒の沸点よりもある程度高い温度で乾燥処理を行い、積極的に分散溶媒を気化させて発泡させる必要がある。

[0089] 分散溶媒の一例である N-メチル-2-ピロリドンの沸点は 200℃ 程度である。このため、分散溶媒として N-メチル-2-ピロリドンを用いる場合には、乾燥温度を 200℃ 超という高温にする必要がある。このため、分散溶媒として N-メチル-2-ピロリドンを用いて表面層 3 を形成する場合には、基材 2 が、分散溶媒の沸点よりも高い融点もしくは熱分解温度を有する樹脂材料から構成されることが必須となる。また、後述するように、本技術の表面層 3 を正極および負極の少なくとも一方の表面に形成する場合には、正極および負極の耐熱性が高いため、分散溶媒として N-メチル-2-ピロリドンを用いてもよい。

[0090] また、低空孔率層 3 a を形成する場合には、粒子としてゼオライト等の高温での乾燥時に気泡を発生させる材料以外の材料を用いてもよい。樹脂材料と粒子とを含む樹脂溶液を塗布、乾燥して表面均一な低空孔率層 3 a を形成した後、凹凸を有する高空孔率層 3 b を形成してもよい。

[0091] なお、上述の第 1 の製造方法～第 3 の製造方法は、組み合わせて用いてもよい。例えば、低空孔率層 3 a を第 3 の製造方法（高温での乾燥による製造方法）により表面均一に形成したあと、金属版を用いる第 2 の製造方法（相分離による第 2 の製造方法）により高空孔率層を形成することもできる。第 3 の製造方法を用いて表面均一な低空孔率層 3 a を形成する場合には、低めの温度で乾燥処理を行う。これにより、気泡の発生量が少なく、多数の空孔を有するものの、表面形状が凹凸形状とならない低空孔率層 3 a を形成することができる。

[0092] (1-3-4) 変形例

本技術の表面層 3 は、基材 2 と正極および負極の少なくとも一方との境界に存在する層であればよく、必ずしもセパレータ 1 の一部（表面層 3）であ

る必要はない。すなわち、本技術の他の例として、従来の構成（基材2のみからなる構成）を有するセパレータを用い、正極表面もしくは負極表面の少なくとも一方に低空孔率層および高空孔率層からなる表面層を形成することも考えられる。正極表面もしくは負極表面の少なくとも一方に表面層を形成する場合には、1枚のセパレータを介して対向する正極および負極の少なくとも一方に必ず表面層が形成されるようにする。また、本技術の製造方法を用いて正極表面に本技術の表面層を形成する場合、正極表面に低空孔率層を形成し、さらに低空孔率層表面に高空孔率層を形成する。負極表面に本技術の表面層を形成する場合も同様である。

[0093] このような構成の場合には、電極表面への表面層の形成方法として、第3の製造方法を適用することができる。正極集電体および正極活物質層、ならびに負極集電体および負極集電体を構成する各材料は、上述の分散溶媒の沸点程度の温度に対して耐熱性を有する材料からなるため、第3の製造方法が好適である。

[0094] また、ゲル状の非水電解質であるゲル電解質層を用いた電池においては、ゲル電解質層に所定量の粒子を含有させて表面層を兼ねるようにしてもよい。ゲル電解質層は、非水電解液と、非水電解質を保持する高分子化合物とを含む。このため、非水電解液および高分子化合物とともに粒子を含む前駆体溶液を正極および負極、もしくはセパレータ表面に塗布し、乾燥する際に、表面を本技術のような凹凸形状としてゲル電解質層を形成することにより、正極および負極間に本技術の表面層と同様のクッション性を備えた層を形成することができる。凹凸形状は、一例として、表面に所望の凹凸形状に対応した形状を有する金属版に熱を持たせたヒータを用い、金属版からなるヒータで加熱および加圧することにより、付与することができる。

[0095] <効果>

本技術の第1の実施の形態のセパレータは、空孔率60%を超える粒子を含む多孔質層を形成することは困難であるという従来の問題点を解消し、負極膨張時にセパレータが圧縮された場合であっても、セパレータの空孔潰れ

が電池反応を阻害しない程度とすることができる。

[0096] 第1の実施の形態のセパレータでは、表面層形成時に発泡させたり、相分離時に水槽に超音波を加えることにより、高い空孔率を有する表面層を形成することが可能となった。ここで、空孔率が60%以上である平坦な表面層を形成した場合には、負極の座屈を抑える力が弱いという問題や、表面層のうちの最表面部分全面に、イオンが通過できない目潰れ層できるという問題が生じる。これに対して、本技術のセパレータは、表面凹凸形状を有する第1の層と、基材2と第1の層との間に形成される第2の層とからなる表面層を有しているため、これらの問題も生じない。

[0097] 第1の実施の形態のセパレータの表面層では、サイクルの進行に伴い凹部はだんだん埋まっていくが、十分にイオンを透過させる部位として機能する。また、第1の実施の形態のセパレータの表面層に形成される凸部は、負極の座屈を抑制するとともに、凹部を保護する柱状部である。このような凸部は、粒子をある程度偏在させ、空孔率が例えば40%以上65%以下となるように形成されることにより、十分な強度を持って形成され、上述の様な柱状部として機能する。

[0098] 2. 第2の実施の形態

第2の実施の形態では、第1の実施の形態にかかるセパレータを用いた円筒型非水電解質電池について説明する。

[0099] (2-1) 非水電解質電池の構成

[非水電解質電池の構造]

図6は、第2の実施の形態にかかる非水電解質電池10の一例を示す断面図である。非水電解質電池10は、例えば充電および放電が可能な非水電解質二次電池である。この非水電解質電池10は、いわゆる円筒型と呼ばれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、図示しない液体状の非水電解質（以下、非水電解液と適宜称する）とともに帯状の正極21と負極22とが本技術のセパレータ1を介して巻回された巻回電極体20を有している。

- [0100] 電池缶 11 は、例えばニッケルめっきが施された鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶 11 の内部には、巻回電極体 20 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 12 a、12 b がそれぞれ配置されている。
- [0101] 電池缶 11 の材料としては、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、ステンレス (SUS)、アルミニウム (Al)、チタン (Ti) 等が挙げられる。この電池缶 11 には、非水電解質電池 10 の充放電に伴う電気化学的な非水電解液による腐食を防止するために、例えばニッケル等のメッキが施されていてもよい。電池缶 11 の開放端部には、正極リード板である電池蓋 13 と、この電池蓋 13 の内側に設けられた安全弁機構および熱感抵抗素子 (PTC 素子: Positive Temperature Coefficient) 17 が、絶縁封口のためのガスケット 18 を介してかしめられることにより取り付けられている。
- [0102] 電池蓋 13 は、例えば電池缶 11 と同様の材料により構成されており、電池内部で発生したガスを排出するための開口部が設けられている。安全弁機構は、安全弁 14 とディスクホルダ 15 と遮断ディスク 16 とが順に重ねられている。安全弁 14 の突出部 14 a は遮断ディスク 16 の中心部に設けられた孔部 16 a を覆うように配置されたサブディスク 19 を介して巻回電極体 20 から導出された正極リード 25 と接続されている。サブディスク 19 を介して安全弁 14 と正極リード 25 とが接続されることにより、安全弁 14 の反転時に正極リード 25 が孔部 16 a から引き込まれることを防止する。また、安全弁機構は、熱感抵抗素子 17 を介して電池蓋 13 と電氣的に接続されている。
- [0103] 安全弁機構は、電池内部短絡あるいは電池外部からの加熱等により非水電解質電池 10 の内圧が一定以上となった場合に、安全弁 14 が反転し、突出部 14 a と電池蓋 13 と巻回電極体 20 との電氣的接続を切断するものである。すなわち、安全弁 14 が反転した際には遮断ディスク 16 により正極リード 25 が押さえられて安全弁 14 と正極リード 25 との接続が解除される。ディスクホルダ 15 は絶縁性材料からなり、安全弁 14 が反転した場合に

は安全弁 14 と遮断ディスク 16 とが絶縁される。

[0104] また、電池内部でさらにガスが発生し、電池内圧がさらに上昇した場合には、安全弁 14 の一部が裂壊してガスを電池蓋 13 側に排出可能としている。

[0105] また、遮断ディスク 16 の孔部 16 a の周囲には例えば複数のガス抜き孔（図示せず）が設けられており、巻回電極体 20 からガスが発生した場合にはガスを効果的に電池蓋 13 側に排出可能な構成としている。

[0106] 熱感抵抗素子 17 は、温度が上昇した際に抵抗値が増大し、電池蓋 13 と巻回電極体 20 との電氣的接続を切断することによって電流を遮断し、過大電流による異常な発熱を防止する。ガスケット 18 は、例えば絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

[0107] 非水電解質電池 10 内に收容される巻回電極体 20 は、センターピン 24 を中心に巻回されている。巻回電極体 20 は、正極 21 および負極 22 がセパレータ 1 を介して順に積層され、長手方向に巻回されてなる。なお、負極活物質として金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として含む材料を用いる場合には、少なくとも負極 22 側面に対して、本技術のセパレータ 1 の低空孔率層 3 a および高空孔率層 3 b からなる表面層 3 が対向するように設けられることが好ましい。金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として含む負極活物質を用いた負極 22 は、電池の充放電に伴う膨張収縮が特に大きい。このため、セパレータ 1 の表面層 3 を少なくとも負極 22 側面に設けて、負極 22 の膨張を直接的に吸収することが好ましい。この場合、セパレータ 1 の正極 21 側面には低空孔率層 3 a および高空孔率層 3 b からなる表面層 3 が設けられていることが好ましい。また、本技術の表面層 3 の代わりに、耐熱性、耐酸化性に優れる層が設けられていてもよい。

[0108] 正極 21 には正極リード 25 が接続されており、負極 22 には負極リード 26 が接続されている。正極リード 25 は、上述のように、安全弁 14 に溶接されて電池蓋 13 と電氣的に接続されており、負極リード 26 は電池缶 1



1に溶接されて電氣的に接続されている。

[0109] 図7は、図6に示した巻回電極体20の一部を拡大して表すものである。

以下、正極21、負極22、セパレータ1について、詳細に説明する。

[0110] [正極]

正極21は、正極活物質を含有する正極活物質層21Bが、正極集電体21Aの両面上に形成されたものである。正極集電体21Aとしては、例えばアルミニウム(A1)箔、ニッケル(Ni)箔あるいは、ステンレス(SUS)箔等の金属箔を用いることができる。

[0111] 正極活物質層21Bは、例えば正極活物質と、導電剤と、結着剤とを含有して構成されている。正極活物質としては、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料のいずれか1種または2種以上を用いることができ、必要に応じて、結着剤や導電剤等の他の材料を含んでいてもよい。

[0112] リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、リチウム含有化合物が好ましい。高いエネルギー密度が得られるからである。このリチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物や、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物等が挙げられる。中でも、遷移金属元素としてコバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)および鉄(Fe)からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが好ましい。より高い電圧が得られるからである。

[0113] 正極材料は、例えば、 $Li_xM_1O_2$ あるいは $Li_yM_2PO_4$ で表されるリチウム含有化合物を用いることができる。式中、M1およびM2は1種類以上の遷移金属元素を表す。xおよびyの値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物( $Li_xCoO_2$ )、リチウムニッケル複合酸化物( $Li_xNiO_2$ )、リチウムニッケルコバルト複合酸化物( $Li_xNi_{1-z}Co_zO_2$  ( $0 < z < 1$ ))、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物( $Li_xNi_{(1-v-w)}Co_vMn_wO_2$  ( $0 < v + w < 1$ 、 $v > 0$ 、 $w > 0$ ))、またはスピネル型構造を有する

リチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) あるいはリチウムマンガンニッケル複合酸化物 ( $\text{LiMn}_{2-t}\text{Ni}_t\text{O}_4$  ( $0 < t < 2$ )) 等が挙げられる。中でも、コバルトを含む複合酸化物が好ましい。高い容量が得られると共に、優れたサイクル特性も得られるからである。また、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物 ( $\text{LiFePO}_4$ ) あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ( $\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$  ( $0 < u < 1$ )) 等が挙げられる。

[0114] このようなりチウム複合酸化物として、具体的には、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 等が挙げられる。また、遷移金属元素の一部を他の元素に置換した固溶体も使用可能である。例えば、ニッケルコバルト複合リチウム酸化物 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等) がその例として挙げられる。これらのリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度が優れたものである。

[0115] 更にまた、より高い電極充填性とサイクル特性が得られるという観点から、上記リチウム含有化合物のいずれかよりなる粒子の表面を、他のリチウム含有化合物のいずれかよりなる微粒子で被覆した複合粒子としてもよい。

[0116] この他、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) 等の酸化物、二硫化鉄 ( $\text{FeS}_2$ )、二硫化チタン ( $\text{TiS}_2$ )、二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) 等の二硫化物、二セレン化ニオブ ( $\text{NbSe}_2$ ) 等のリチウムを含有しないカルコゲン化物 (特に層状化合物やスピネル型化合物)、リチウムを含有するリチウム含有化合物、ならびに、硫黄、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレンあるいはポリピロール等の導電性高分子も挙げられる。もちろん、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料は、上記以外のものであってもよい。また、上記した一連の正極材料は、任意の組み合わせで2種以上混合されてもよい。

[0117] 導電剤としては、例えばカーボンブラックあるいはグラファイト等の炭素

材料等が用いられる。結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリアクリロニトリル（P A N）、スチレンブタジエンゴム（S B R）およびカルボキシメチルセルロース（C M C）等の樹脂材料、ならびにこれら樹脂材料を主体とする共重合体等から選択される少なくとも1種が用いられる。

[0118] 正極21は正極集電体21Aの一端部にスポット溶接または超音波溶接で接続された正極リード25を有している。この正極リード25は金属箔、網目状のものが望ましいが、電気化学的および化学的に安定であり、導通がとれるものであれば金属でなくとも問題はない。正極リード25の材料としては、例えばアルミニウム（A l）、ニッケル（N i）等が挙げられる。

[0119] [負極]

負極22は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体22Aの片面のみに負極活物質層22Bを設けるようにしてもよい。負極集電体22Aは、例えば、銅箔等の金属箔により構成されている。

[0120] 負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて正極活物質層21Bと同様の結着剤や導電剤等の他の材料を含んで構成されていてもよい。

[0121] なお、この非水電解質電池10では、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の電気化学当量が、正極21の電気化学当量よりも大きくなっており、理論上、充電の途中において負極22にリチウム金属が析出しないようになっている。

[0122] また、この非水電解質電池10は、完全充電状態における開回路電圧（すなわち電池電圧）が、例えば2.80V以上6.00V以下の範囲内になるように設計されている。特に、負極活物質としてL i / L i<sup>+</sup>に対して0V近くでリチウム合金となる材料を用いた場合には、完全充電状態における開回

路電圧が、例えば4.20V以上6.00V以下の範囲内になるように設計されている。この場合、満充電状態における開回路電圧が4.25V以上6.00V以下とされることが好ましい。満充電状態における開回路電圧が4.25V以上とされる場合は、4.20Vの電池と比較して、同じ正極活物質であっても単位質量当たりのリチウムの放出量が多くなるため、それに応じて正極活物質と負極活物質との量が調整される。これにより、高いエネルギー密度が得られるようになっている。

[0123] リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭等の炭素材料が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークス等がある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂等の高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化性炭素または易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れたサイクル特性が得られるので好ましい。更にまた、充放電電位が低いもの、具体的には充放電電位がリチウム金属に近いものが、電池の高エネルギー密度化を容易に実現することができるので好ましい。

[0124] リチウムを吸蔵および放出することが可能であり、かつ高容量化が可能な他の負極材料としては、リチウムを吸蔵および放出することが可能であり、金属元素および半金属元素のうち少なくとも1種を構成元素として含む材料も挙げられる。このような材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるからである。特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるのでより好ましい。この負極材料は金属元素あるいは半金属元素の単体

でも合金でも化合物でもよく、またこれらの1種または2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、本技術において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

[0125] この負極材料を構成する金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、リチウムと合金を形成することが可能な金属元素または半金属元素が挙げられる。具体的には、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、ビスマス（Bi）、カドミウム（Cd）、銀（Ag）、亜鉛（Zn）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、パラジウム（Pd）あるいは白金（Pt）が挙げられる。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでよい。

[0126] 負極材料としては、例えば、チタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）等が挙げられる。また、負極材料としては、短周期型周期表における4B族の金属元素あるいは半金属元素を構成元素として含むものが好ましく、より好ましいのはケイ素（Si）およびスズ（Sn）の少なくとも一方を構成元素として含むものであり、特に好ましくは少なくともケイ素を含むものである。ケイ素（Si）およびスズ（Sn）は、リチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。ケイ素およびスズのうちの少なくとも1種を有する負極材料としては、例えば、ケイ素の単体、合金または化合物や、スズの単体、合金または化合物や、それらの1種または2種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。

[0127] ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ（Sn）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、亜鉛（Zn）、インジウム（In）、銀（Ag）、

チタン (T i)、ゲルマニウム (G e)、ビスマス (B i)、アンチモン (S b) およびクロム (C r) からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。スズの合金としては、例えば、スズ (S n) 以外の第2の構成元素として、ケイ素 (S i)、ニッケル (N i)、銅 (C u)、鉄 (F e)、コバルト (C o)、マンガン (M n)、亜鉛 (Z n)、インジウム (I n)、銀 (A g)、チタン (T i)、ゲルマニウム (G e)、ビスマス (B i)、アンチモン (S b) およびクロム (C r) からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

[0128] スズ (S n) の化合物あるいはケイ素 (S i) の化合物としては、例えば、酸素 (O) あるいは炭素 (C) を含むものが挙げられ、スズ (S n) またはケイ素 (S i) に加えて、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。

[0129] 中でも、この負極材料としては、コバルト (C o) と、スズ (S n) と、炭素 (C) とを構成元素として含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズ (S n) とコバルト (C o) との合計に対するコバルト (C o) の割合が30質量%以上70質量%以下であるS n C o C含有材料が好ましい。このような組成範囲において高いエネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

[0130] このS n C o C含有材料は、必要に応じて更に他の構成元素を含んでいてもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素 (S i)、鉄 (F e)、ニッケル (N i)、クロム (C r)、インジウム (I n)、ニオブ (N b)、ゲルマニウム (G e)、チタン (T i)、モリブデン (M o)、アルミニウム (A l)、リン (P)、ガリウム (G a) またはビスマス (B i) が好ましく、2種以上を含んでいてもよい。容量またはサイクル特性を更に向上させることができるからである。

[0131] なお、このS n C o C含有材料は、スズ (S n) と、コバルト (C o) と、炭素 (C) とを含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、このS n C o C含有材料では、

構成元素である炭素（C）の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下はスズ（Sn）等が凝集あるいは結晶化することによるものであると考えられるが、炭素（C）が他の元素と結合することにより、そのような凝集あるいは結晶化を抑制することができるからである。

[0132] 元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えばX線光電子分光法（XPS）が挙げられる。XPSでは、炭素の1s軌道（C1s）のピークは、グラファイトであれば、金原子の4f軌道（Au4f）のピークが84.0 eVに得られるようにエネルギー較正された装置において、284.5 eVに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8 eVに現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素が金属元素または半金属元素と結合している場合には、C1sのピークは、284.5 eVよりも低い領域に現れる。すなわち、SnCoC含有材料について得られるC1sの合成波のピークが284.5 eVよりも低い領域に現れる場合には、SnCoC含有材料に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合している。

[0133] なお、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC1sのピークを用いる。通常、表面には表面汚染炭素が存在しているので、表面汚染炭素のC1sのピークを284.8 eVとし、これをエネルギー基準とする。XPS測定では、C1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとSnCoC含有材料中の炭素のピークとを含んだ形として得られるので、例えば市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、SnCoC含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準（284.8 eV）とする。

[0134] [セパレータ]

セパレータ1は、第1の実施の形態と同様である。

[0135] [非水電解液]

非水電解液は、電解質塩と、この電解質塩を溶解する非水溶媒とを含む。

[0136] 電解質塩は、例えば、リチウム塩等の軽金属化合物の1種あるいは2種以上を含有している。このリチウム塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化ヒ酸リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、テトラフェニルホウ酸リチウム ( $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ )、メタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、テトラクロロアルミン酸リチウム ( $\text{LiAlCl}_4$ )、六フッ化ケイ酸二リチウム ( $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ )、塩化リチウム ( $\text{LiCl}$ ) あるいは臭化リチウム ( $\text{LiBr}$ ) 等が挙げられる。中でも、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウムおよび六フッ化ヒ酸リチウムからなる群のうちの少なくとも1種が好ましく、六フッ化リン酸リチウムがより好ましい。

[0137] 非水溶媒としては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトンあるいは $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン系溶媒、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ビニレン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸ジエチル等の炭酸エステル系溶媒、1, 2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフランあるいは2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、スルフォラン系溶媒、リン酸類、リン酸エステル溶媒、またはピロリドン類等の非水溶媒が挙げられる。非水溶媒は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0138] また、非水溶媒として、環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルを混合して用いることが好ましく、環状炭酸エステルまたは鎖状炭酸エステルの水素の一部または全部がフッ素化された化合物を含むことがより好ましい。このフッ素化された化合物としては、フルオロエチレンカーボネート (4-フルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン: FEC) またはジフルオロエチレンカーボネート (4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキサラン-2-オン



: D F E C) を用いることが好ましい。負極活物質としてケイ素 (S i)、スズ (S n)、ゲルマニウム (G e) 等の化合物を含む負極 2 2 を用いた場合であっても、充放電サイクル特性を向上させることができるためである。なかでも、非水溶媒としてジフルオロエチレンカーボネートを用いることが好ましい。サイクル特性改善効果に優れるためである。

[0139] また、非水電解液は、高分子化合物に保持されてゲル電解質とされていてもよい。非水電解液を保持する高分子化合物は、非水溶媒を吸収してゲル化するものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデン (P V d F) あるいはビニリデンフルオライド (V d F) とヘキサフルオロプロピレン (H F P) とを繰り返し単位に含む共重合体等のフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイド (P E O) あるいはポリエチレンオキサイド (P E O) を含む架橋体等のエーテル系高分子化合物、ポリアクリロニトリル (P A N)、ポリプロピレンオキサイド (P P O) あるいはポリメチルメタクリレート (P M M A) を繰り返し単位として含むもの等が挙げられる。高分子化合物には、いずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

[0140] 特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子化合物が望ましく、中でも、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとを成分として含む共重合体が好ましい。さらに、この共重合体は、マレイン酸モノメチルエステル (M M M) 等の不飽和二塩基酸のモノエステル、三フッ化塩化エチレン (P C T F E) 等のハロゲン化エチレン、炭酸ビニレン (V C) 等の不飽和化合物の環状炭酸エステル、またはエポキシ基含有アクリルビニルモノマー等を成分として含んでいてもよい。より高い特性を得ることができるからである。

[0141] (2-2) 非水電解質電池の製造方法

[正極の製造方法]

正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を N-メチル-2-ピロリドン等の溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーを作製する。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体 2 1

Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機等により圧縮成型することにより正極活物質層21Bを形成し、正極21を作製する。

[0142] [負極の製造方法]

負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドン等の溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーを作製する。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機等により圧縮成型することにより負極活物質層22Bを形成し、負極22を作製する。

[0143] [非水電解液の調製]

非水電解液は、非水溶媒に対して電解質塩を溶解させて調製する。

[0144] [非水電解質電池の組み立て]

正極集電体21Aに正極リード25を溶接等により取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接等により取り付け。その後、正極21と負極22とを本技術のセパレータ1を介して巻回し巻回電極体20とする。なお、負極活物質として金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を構成元素として含む材料を用いる場合には、少なくとも負極22側面に対して、本技術のセパレータ1の低空孔率層3aおよび高空孔率層3bからなる表面層3が設けられるようにする。

[0145] 続いて、正極リード25の先端部を安全弁機構に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接する。この後、巻回電極体20の巻回面を一对の絶縁板12, 13で挟み、電池缶11の内部に収納する。巻回電極体20を電池缶11の内部に収納したのち、非水電解液を電池缶11の内部に注入し、セパレータ1に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋13、安全弁14等からなる安全弁機構および熱感抵抗素子17をガスケット18を介してかしめることにより固定する。これにより、図6に示した本技術の非水電解質電池10が形成される。

[0146] この非水電解質電池10では、充電を行うと、例えば、正極活物質層21Bからリチウムイオンが放出され、セパレータ1に含浸された非水電解液を

介して負極活物質層 2 2 B に吸蔵される。また、放電を行うと、例えば、負極活物質層 2 2 B からリチウムイオンが放出され、セパレータ 1 に含浸された非水電解液を介して正極活物質層 2 1 B に吸蔵される。

[0147] また、変形例として、第 1 の実施の形態における基材 2 をセパレータとし、低空孔率層 3 a および高空孔率層 3 b からなる表面層 3 と同様の層を、高空孔率層 3 b が外側となるようにして正極 2 1 および負極 2 2 の表面に設ける構成としてもよい。

[0148] <効果>

本技術のセパレータを用いた円筒型非水電解質電池では、充放電に伴う電極（特に負極）の膨張収縮を、セパレータ 1 の高空孔率層 3 b で吸収することができ、セパレータ 1 全体として、表面における空孔の目潰れ、目詰まりを抑制することができる。このため、充放電に伴う円筒型非水電解質電池の電池特性の低下を抑制することができる。

[0149] 3. 第 3 の実施の形態

第 3 の実施の形態では、第 1 の実施の形態にかかるセパレータを用いた角型非水電解質電池について説明する。

[0150] (3-1) 非水電解質電池の構成

図 8 は、第 3 の実施の形態にかかる非水電解質電池 3 0 の構成を表すものである。この非水電解質電池は、いわゆる角型電池といわれるものであり、巻回電極体 4 0 を角型の外装缶 3 1 内に收容したものである。

[0151] 非水電解質電池 3 0 は、角筒状の外装缶 3 1 と、この外装缶 3 1 内に収納される発電要素である巻回電極体 4 0 と、外装缶 3 1 の開口部を閉じる電池蓋 3 2 と、電池蓋 3 2 の略中央部に設けられた電極ピン 3 3 等によって構成されている。

[0152] 外装缶 3 1 は、例えば、鉄 (Fe) 等の導電性を有する金属によって、中空で有底の角筒体として形成されている。この外装缶 3 1 の内面は、例えば、ニッケルめっきを施したり導電性塗料を塗布する等して、外装缶 3 1 の導電性を高める構成とすることが好ましい。また、外装缶 3 1 の外周面は、例

例えば、プラスチックシートや紙等によって形成される外装ラベルで覆われたり、絶縁性塗料が塗布されて保護されてもよい。電池蓋 3 2 は、外装缶 3 1 と同じく、例えば、鉄 (F e) 等の導電性を有する金属により形成されている。

[0153] 巻回電極体 4 0 は、第 2 の実施の形態と同様の構成であり、正極および負極を本技術のセパレータを介して積層し、小判型に細長く巻回することによって得られる。負極活物質として金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として含む材料を用いる場合には、少なくとも負極側面に対して、本技術のセパレータの低空孔率層および高空孔率層からなる表面層が対向するように設けられることが好ましい。正極、負極、セパレータおよび非水電解液は、第 1 の実施の形態または第 2 の実施の形態と同様であるので、詳細な説明を省略する。また、正極および負極と、セパレータとの間には、非水電解液を高分子化合物に保持させたゲル電解質層が形成されていてもよい。

[0154] このような構成を有する巻回電極体 4 0 には、正極集電体に接続された多数の正極端子 4 1 と、負極集電体に接続された多数の負極端子とが設けられている。すべての正極端子 4 1 および負極端子は、巻回電極体 4 0 の軸方向の一端に導出されている。そして、正極端子 4 1 は、電極ピン 3 3 の下端に溶接等の固着手段によって接続されている。また、負極端子は外装缶 3 1 の内面に溶接等の固着手段によって接続されている。

[0155] 電極ピン 3 3 は導電性の軸部材からなり、その頭部を上端に突出させた状態で絶縁体 3 4 によって保持されている。この絶縁体 3 4 を介して電極ピン 3 3 が電池蓋 3 2 の略中央部に固定されている。絶縁体 3 4 は絶縁性の高い材料で形成されていて、電池蓋 3 2 の表面側に設けた貫通孔 3 5 に嵌合されている。また、貫通孔 3 5 には電極ピン 3 3 が貫通され、その下端面に正極端子 4 1 の先端部が固定されている。

[0156] このような電極ピン 3 3 等が設けられた電池蓋 3 2 が、外装缶 3 1 の開口部に嵌合されており、外装缶 3 1 と電池蓋 3 2 との接触面が溶接等の固着手

段で接合されている。これにより、外装缶 3 1 の開口部が電池蓋 3 2 により密封されて、気密および液密に構成されている。この電池蓋 3 2 には、外装缶 3 1 内の圧力が所定値以上に上昇したときに当該電池蓋 3 2 の一部を破断させて内部圧力を外部に逃がす（放出させる）内圧開放機構 3 6 が設けられている。

[0157] 内圧開放機構 3 6 は、電池蓋 3 2 の内面において長手方向に直線的に延在された 2 本の第 1 の開口溝 3 6 a（1 本の第 1 の開口溝 3 6 a は図示せず）と、同じく電池蓋 3 2 の内面において長手方向と直交する幅方向に延在されて両端が 2 本の第 1 の開口溝 3 6 a に連通される第 2 の開口溝 3 6 b とから構成されている。2 本の第 1 の開口溝 3 6 a は、電池蓋 3 2 の幅方向に対向するように位置する長辺側 2 辺の内側近傍において電池蓋 3 2 の長辺側外縁に沿うように互いに平行に設けられている。また、第 2 の開口溝 3 6 b は、電極ピン 3 3 の長手方向の一侧において一方の短辺側外縁と電極ピン 3 3 との略中央部に位置するように設けられている。

[0158] 第 1 の開口溝 3 6 a および第 2 の開口溝 3 6 b は、例えばともに断面形状が下面側に開口した V 字形状とされている。なお、第 1 の開口溝 3 6 a および第 2 の開口溝 3 6 b の形状は、この実施の形態に示す V 字形に限定されるものではない。例えば、第 1 の開口溝 3 6 a および第 2 の開口溝 3 6 b の形状を U 字形や半円形としてもよい。

[0159] 電解液注入口 3 7 は、電池蓋 3 2 を貫通するように設けられている。電解液注入口 3 7 は、電池蓋 3 2 と外装缶 3 1 とをかしめた後、非水電解液を注液するために用いるものであり、非水電解液注液後は封止部材 3 8 によって密封される。このため、予め正極および負極と、セパレータとの間にゲル電解質を形成して巻回電極体を作製する場合には、電解液注入口 3 7 および封止部材 3 8 は設けなくてもよい。

[0160] [セパレータ]

セパレータは、第 1 の実施の形態と同様の構成である。

[0161] [非水電解液]

非水電解液は、第2の実施の形態に記載されたものを用いることができる。また、第2の実施の形態に記載したような、非水電解液を高分子化合物に保持させたゲル電解質を用いてもよい。

[0162] (3-2) 非水電解質電池の製造方法

この非水電解質電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

[0163] [正極および負極の製造方法]

正極および負極は、第2の実施の形態と同様の方法により作製することができる。

[0164] [非水電解質電池の組み立て]

第2の実施の形態と同様にして、正極と負極と、本技術のセパレータと順に積層および巻回し、小判型に細長く巻回された巻回電極体40を作製する。続いて、巻回電極体40を例えばアルミニウム(A1)、鉄(Fe)等の金属よりなる角型缶である外装缶31内に收容する。

[0165] そして、電池蓋32に設けられた電極ピン33と、巻回電極体40から導出された正極端子41とを接続した後、電池蓋32にて封口し、例えば減圧下において電解液注入口37から非水電解液を注入して封止部材38にて封止する。以上によって、この非水電解質電池を得ることができる。

[0166] また、変形例として、第1の実施の形態における基材2をセパレータとし、低空孔率層3aおよび高空孔率層3bからなる表面層3と同様の層を、高空孔率層3bが外側となるようにして正極および負極の表面に設ける構成としてもよい。

[0167] <効果>

第3の実施の形態は、第2の実施の形態と同様の効果を得ることができる。

[0168] 4. 第4の実施の形態

第4の実施の形態では、第1の実施の形態にかかるセパレータを用いたラミネートフィルム型非水電解質電池について説明する。

[0169] (4-1) 非水電解質電池の構成

図9は、第4の実施の形態にかかる非水電解質電池62の構成を表すものである。この非水電解質電池62は、いわゆるラミネートフィルム型といわれるものであり、正極リード51および負極リード52が取り付けられた巻回電極体50をフィルム状の外装部材60の内部に収容したものである。

[0170] 正極リード51および負極リード52は、それぞれ、外装部材60の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード51および負極リード52は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレス等の金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

[0171] 外装部材60は、例えば、金属層の両面に樹脂層が形成されたラミネートフィルムからなる。ラミネートフィルムは、金属層のうち電池外側に露出する面に外側樹脂層が形成され、巻回電極体50等の発電要素に対向する電池内側面に内側樹脂層が形成される。

[0172] 金属層は、水分、酸素、光の進入を防ぎ内容物を守る最も重要な役割を担っており、軽さ、伸び性、価格、加工のしやすさからアルミニウム（Al）が最もよく使われる。外側樹脂層は、外観の美しさや強靭さ、柔軟性等を有し、ナイロンまたはポリエチレンテレフタレート（PET）等の樹脂材料が用いられる。内側樹脂層は、熱や超音波で溶け、互いに融着する部分であるため、ポリオレフィン樹脂が適切であり、無延伸ポリプロピレン（CPP）が多用される。金属層と外側樹脂層および内側樹脂層との間には、必要に応じて接着剤層を設けてもよい。

[0173] 外装部材60は、例えば深絞りにより内側樹脂層側から外側樹脂層の方向に向けて形成された、巻回電極体50を収容する凹部が設けられており、内側樹脂層が巻回電極体50と対向するように配設されている。外装部材60の対向する内側樹脂層同士は、凹部の外縁部において融着等により互いに密着されている。外装部材60と正極リード51および負極リード52の間には、外装部材60の内側樹脂層と、金属材料からなる正極リード51および負極リード52との接着性を向上させるための密着フィルム61が配置さ

れている。密着フィルム61は、金属材料との接着性の高い樹脂材料からなり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンや、これら材料が変性された変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂により構成されている。

[0174] なお、外装部材60は、金属層がアルミニウム(A1)からなるアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレン等の高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

[0175] 図10は、図9に示した巻回電極体50のI-I線に沿った断面構造を表すものである。巻回電極体50は、正極53と負極54とをセパレータ1およびゲル電解質56を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は必要に応じて保護テープ57により保護されている。

[0176] [正極]

正極53は、正極集電体53Aの片面あるいは両面に正極活物質層53Bが設けられた構造を有している。正極集電体53A、正極活物質層53Bの構成は、上述した第2の実施の形態の正極集電体21Aおよび正極活物質層21Bと同様である。

[0177] [負極]

負極54は、負極集電体54Aの片面あるいは両面に負極活物質層54Bが設けられた構造を有しており、負極活物質層54Bと正極活物質層53Bとが対向するように配置されている。負極集電体54A、負極活物質層54Bの構成は、上述した第2の実施の形態の負極集電体22Aおよび負極活物質層22Bと同様である。

[0178] [セパレータ]

セパレータ1は、第1の実施の形態と同様である。

[0179] [非水電解質]

ゲル電解質56は非水電解質であり、非水電解液と非水電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状



の電解質は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。なお、第4の実施の形態における非水電解質電池62においては、ゲル電解質56の代わりに第2の実施の形態と同様の非水電解液を用いてもよい。

[0180] (4-2) 非水電解質電池の製造方法

この非水電解質電池62は、例えば、次のようにして製造することができる。

[0181] [正極および負極の製造方法]

正極53および負極54は、第2の実施の形態と同様の方法により作製することができる。

[0182] [非水電解質電池の組み立て]

正極53および負極54のそれぞれの両面に、非水電解液と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させてゲル電解質56を形成する。そののち、正極集電体53Aの端部に正極リード51を溶接により取り付けると共に、負極集電体54Aの端部に負極リード52を溶接により取り付けると共に、負極集電体54Aの端部に負極リード52を溶接により取り付けると共に、負極集電体54Aの端部に負極リード52を溶接により取り付けると共に、負極集電体54Aの端部に負極リード52を溶接により取り付けると共に、負極集電体54Aの端部に負極リード52を溶接により取り付ける。

[0183] 次に、ゲル電解質56が形成された正極53と負極54とをセパレータ1を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ57を接着して巻回電極体50を形成する。最後に、例えば、外装部材60の間に巻回電極体50を挟み込み、外装部材60の外縁部同士を熱融着等により密着させて封入する。その際、正極リード51および負極リード52と外装部材60との間には密着フィルム61を挿入する。これにより、図9および図10に示した非水電解質電池62が完成する。

[0184] また、この非水電解質電池62は、次のようにして作製してもよい。まず、上述したようにして正極53および負極54を作製し、正極53および負極54に正極リード51および負極リード52を取り付けたのち、正極53と負極54とをセパレータ1を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ57を接着して、巻回電極体50を形成する。次に、この巻回電極体50

を外装部材 60 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 60 の内部に収納する。続いて、非水電解液とともに、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤等の他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材 60 の内部に注入する。

[0185] 電解質用組成物を注入したのち、外装部材 60 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次に、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状のゲル電解質 56 を形成し、図 9 および図 10 に示した非水電解質電池 62 を組み立てる。

[0186] さらに、非水電解質電池 62 においてゲル電解質 56 の代わりに非水電解液を用いる場合には、正極 53 と負極 54 とをセパレータ 1 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 57 を接着して、巻回電極体 50 を形成する。次に、この巻回電極体 50 を外装部材 60 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 60 の内部に収納する。続いて、非水電解液を外装部材 60 の内部に注入し、外装部材 60 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封することにより、非水電解質電池 62 を組み立てる。

[0187] (4-3) ラミネートフィルム型非水電解質電池の他の例

第 4 の実施の形態では、巻回電極体 50 が外装部材 60 で外装された非水電解質電池 62 について説明したが、図 11A~図 11C に示すように、巻回電極体 50 の代わりに積層電極体 70 を用いてもよい。図 11A は、積層電極体 70 を收容した非水電解質電池 62 の外観図である。図 11B は、外装部材 60 に積層電極体 70 が收容される様子を示す分解斜視図である。図 11C は、図 11A に示す非水電解質電池 62 の底面側からの外観を示す外観図である。

[0188] 積層電極体 70 は、矩形状の正極 73 および負極 74 をセパレータ 1 を介して積層し、固定部材 76 で固定した積層電極体 70 を用いる。積層電極体 70 からは、正極 73 と接続された正極リード 71 および負極 74 と接続された負極リード 72 とが導出されており、正極リード 71 および負極リード 72 と外装部材 60 との間には密着フィルム 61 が設けられる。

[0189] なお、ゲル電解質 5 6 の形成方法または非水電解液の注液方法、および外装部材 6 0 の熱融着方法は、(4-2) で記載した巻回電極体 5 0 を用いる場合と同様である。

[0190] また、変形例として、第 1 の実施の形態における基材 2 をセパレータとし、低空孔率層 3 a および高空孔率層 3 b からなる表面層 3 と同様の層を、高空孔率層 3 b が外側となるようにして正極 5 3 および負極 5 4、または正極 7 3 および負極 7 4 の表面に設ける構成としてもよい。

[0191] <効果>

第 4 の実施の形態では、第 2 の実施の形態と同様の効果を得ることができる。特に、ラミネートフィルムを外装材として用いた電池においては、金属缶のような電極体と異なり、電池厚みの増大が生じ易いが、本技術のセパレータを用いることにより、サイクルの進行に伴う素子厚の著しい増大を低減することができる。

[0192] 5. 第 5 の実施の形態

第 5 の実施の形態では、第 1 の実施の形態にかかるセパレータを用いたラミネートフィルム型非水電解質電池の電池パックの例について説明する。

[0193] 以下、第 5 の実施の形態のラミネートフィルム型非水電解質電池の電池パックについて、図面を参照しながら説明する。なお、以下の説明では、巻回電極体を硬質ラミネートフィルムおよび軟質ラミネートフィルムで外装したものを電池セルと称し、電池セルに回路基板を接続し、トップカバーおよびリアカバーを嵌合したものを電池パックと称する。電池パックおよび電池セルにおいて、正極端子および負極端子の導出側をトップ部、トップ部と対向する側をボトム部、トップ部とボトム部とを除く二辺をサイド部と称する。また、サイド部-サイド部方向の長さを幅方向、トップ部-ボトム部方向の長さを高さと呼ぶ。

[0194] (5-1) 電池パックの構成

図 1 2 は、第 5 の実施の形態にかかる電池パック 9 0 の一構成例を示す斜視図である。図 1 3 は、電池セル 8 0 の構造を示す分解斜視図である。図 1

4は、第5の実施の形態にかかる電池セル80の製造途中の状態を示す上面図および側面図である。図15は、電池セル80における断面構造を示す断面図である。

[0195] 電池パック90は、例えば、角形または扁平型を有する非水電解質電池の電池パックであって、図12に示すように、両端が開放されて開口が形成されており、外装材内に巻回電極体50が収納されてなる電池セル80と、電池セル80の両端の開口にそれぞれ嵌合されたトップカバー82aおよびボトムカバー82bとを備える。なお、電池パック90に收容される巻回電極体50は、第4の実施の形態と同様の巻回電極体50を用いることができる。電池セル80からは、巻回電極体50と接続された正極リード51と負極リード52とが、密着フィルム61を介して外装材の融着部から外部に導出され、正極リード51と負極リード52とが回路基板81と接続されている。

[0196] 図13および図14に示すように、外装材は、全体としては板状を有し、面方向から見ると矩形状を有する硬質ラミネートフィルム83と、硬質ラミネートフィルム83よりもサイド部方向の長さが短い矩形状を有する軟質ラミネートフィルム85からなる。電池セル80の両端の開口は、全体としては矩形状を有し、その両短辺が外側に向かって楕円の円弧をなすように膨らんでいる。

[0197] 電池セル80は、凹部86が設けられた軟質ラミネートフィルム85と、凹部86に収納された巻回電極体50と、巻回電極体50を収納した凹部86の開口を覆うように設けられた硬質ラミネートフィルム83とからなる。硬質ラミネートフィルム83は、巻回電極体50が収納された凹部86を包み込んだ状態において、両サイドの短辺同士が当接するか、わずかな隙間を隔てて対向するように設定されている。また、硬質ラミネートフィルム83のトップ側長辺には、図13および図14に示すように、切り欠き部84が設けられていてもよい。切り欠き部84は、電池セル80の正面から見て両短辺に位置するように設けられる。切り欠き部84を設けることにより、ト

ップカバー 82 a の嵌合を容易にすることができる。

[0198] また、硬質ラミネートフィルム 83 と軟質ラミネートフィルム 85 とが封止された封止部からは、巻回電極体 50 の正極 53 および負極 54 とそれぞれ電氣的に接続された正極リード 51 および負極リード 52 が導出されている。

[0199] トップカバー 82 a およびボトムカバー 82 b は、電池セル 80 の両端の開口に嵌合可能な形状を有し、具体的には、正面から見ると、全体としては矩形状を有し、その両短辺が外側に向かって楕円の円弧をなすように膨らんでいる。なお、正面とは、トップ側から電池セル 80 を見る方向を示している。

[0200] [外装材]

図 13 および図 14 に示すように、この外装材は、巻回電極体 50 を収納するための凹部 86 が設けられた軟質ラミネートフィルム 85 と、この軟質ラミネートフィルム 85 上に凹部 86 を覆うようにして重ねられる硬質ラミネートフィルム 83 とからなる。

[0201] [軟質ラミネートフィルム]

軟質ラミネートフィルム 85 は、第 4 の実施の形態における外装部材 60 と同様の構成を有している。特に、軟質ラミネートフィルム 85 は、金属層として軟質の金属材料、例えば焼きなまし処理済みのアルミニウム (JIS A8021P-O) または (JIS A8079P-O) 等が用いられる点に特徴を有している。

[0202] [硬質ラミネートフィルム]

軟質ラミネートフィルム 85 は、曲げた後の形状を維持し、外部からの変形に耐える機能を有する。このため、金属層として硬質の金属材料、例えばアルミニウム (Al)、ステンレス (SUS)、鉄 (Fe)、銅 (Cu) あるいはニッケル (Ni) 等の金属材料が用いられ、特に焼きなまし処理なしの硬質アルミニウム (JIS A3003P-H18) または (JIS A3004P-H18)、もしくはオーステナイト系ステンレス (SUS30

4) 等が用いられる点に特徴を有している。

[0203] [巻回電極体]

巻回電極体50は、第4の実施の形態と同様の構成とすることができる。また、第4の実施の形態の他の例で説明した積層電極体70を用いてもよい。

[0204] [非水電解液、ゲル電解質]

電池セル80に注液される非水電解液もしくは正極53および負極54の表面に形成されるゲル電解質は、第2の実施の形態と同様の構成とすることができる。

[0205] [セパレータ]

セパレータ1は、第1の実施の形態と同様である。

[0206] [回路基板]

回路基板81は、巻回電極体50の正極リード51および負極リード52が電氣的に接続されるものである。回路基板81には、ヒューズ、熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)、サーミスタ等の温度保護素子を含む保護回路の他、電池パックを識別するためのID抵抗等がマウントされ、更に複数個(例えば3個)の接点部が形成されている。保護回路には、充放電制御FET(Field Effect Transistor; 電界効果トランジスタ)、電池セル80の監視と充放電制御FETの制御を行うIC(Integrated Circuit)等が設けられている。

[0207] 熱感抵抗素子は巻回電極体と直列に接続され、電池の温度が設定温度に比して高くなると、電気抵抗が急激に高くなって電池に流れる電流を実質的に遮断する。ヒューズも巻回電極体と直列に接続され、電池に過電流が流れると、自身の電流により熔断して電流を遮断する。また、ヒューズはその近傍にヒータ抵抗が設けられており、過電圧時にはヒータ抵抗の温度が上昇することにより熔断して電流を遮断する。

[0208] また、電池セル80の端子電圧が満充電電圧よりも高い充電禁止電圧以上となると、電池セル80が発熱・発火等危険な状態になる可能性がある。こ

のため、保護回路は電池セル80の電圧を監視し、電池セル80が充電禁止電圧に達した場合には、充電制御FETをオフして充電を禁止する。さらに電池セル80の端子電圧が放電禁止電圧以下まで過放電し、電池セル80電圧が0Vになると電池セル80が内部ショート状態となり再充電不可能となる可能性がある。このため、電池セル80電圧を監視して放電禁止電圧に達した場合には、放電制御FETをオフして放電を禁止する。

[0209] [トップカバー]

トップカバー82aは、電池セル80のトップ側開口に嵌合されるものであり、トップカバー82aの外周の一部または全部に沿って、トップ側開口に嵌合するための側壁が設けられている。電池セル80とトップカバー82aとは、トップカバー82aの側壁と、硬質ラミネートフィルム83の端部内面とが熱融着されて接着される。

[0210] トップカバー82aには、回路基板81が収納される。トップカバー82aには、回路基板81の複数の接点部が外部に露出するように、接点部に対応する位置に複数の開口が設けられている。回路基板81の接点部は、トップカバー82aの開口を通じて電子機器と接触する。これにより、電池パック90と電子機器とが電氣的に接続される。このようなトップカバー82aは、射出成型により予め作製される。

[0211] [ボトムカバー]

ボトムカバー82bは、電池セル80のボトム側開口に嵌合されるものであり、ボトムカバー82bの外周の一部または全部に沿って、ボトム側開口に嵌合するための側壁が設けられている。電池セル80とボトムカバー82bとは、ボトムカバー82bの側壁と、硬質ラミネートフィルム83の端部内面とが熱融着されて接着される。

[0212] このようなボトムカバー82bは、射出成型により予め作製される。また、電池セル80を金型に設置し、ボトム部にホットメルト樹脂を流し込むことにより、電池セル80と一体に成型する方法を用いることも可能である。

[0213] (5-2) 電池パックの作製方法

## [0214] [電池セルの作製]

軟質ラミネートフィルム85の凹部86に巻回電極体50を収容し、凹部86を覆うように硬質ラミネートフィルム83が配置される。このとき、硬質ラミネートフィルム83の内側樹脂層と、軟質ラミネートフィルム85の内側樹脂層とが対向するように硬質ラミネートフィルム83と軟質ラミネートフィルム85とを配設する。この後、硬質ラミネートフィルム83および軟質ラミネートフィルム85を、凹部86の周縁に沿って封止する。封止は、図示しない金属製のヒータヘッドを用い、硬質ラミネートフィルム83の内側樹脂層と、軟質ラミネートフィルム85の内側樹脂層とを減圧しながら熱融着することにより行う。

[0215] 硬質ラミネートフィルム83の内側樹脂層と、軟質ラミネートフィルム85の内側樹脂層とを減圧しながら熱融着する際、熱融着していない一辺から非水電解液を注液する。もしくは、正極および負極の両面に予めゲル電解質を形成し、巻回電極体50を形成してもよい。

[0216] 次に、図15に示すように、硬質ラミネートフィルム83の短辺同士が当接するように硬質ラミネートフィルム83を変形する。このとき、硬質ラミネートフィルム83と軟質ラミネートフィルム85との間に、硬質ラミネートフィルム83の内側樹脂層および軟質ラミネートフィルム85の外側樹脂層の双方との接着性が高い樹脂材料からなる接着フィルム87を挿入する。続いて、硬質ラミネートフィルム83の短辺の合わせ目が位置する一面に対して図示しないヒータヘッドで加熱することにより、硬質ラミネートフィルム83の内側樹脂層と軟質ラミネートフィルム85の外側樹脂層とが熱融着されて電池セル80が得られる。なお、接着フィルム87を用いる代わりに、硬質ラミネートフィルム83の内側樹脂層の表面に、軟質ラミネートフィルム85の外側樹脂層との接着性が高い樹脂からなる接着層を設けて熱融着してもよい。

## [0217] [電池パックの作製]

続いて、電池セル80から導出された正極リード51と負極リード52と



を回路基板 81 に接続した後、回路基板 81 を、トップカバー 82 a に収納し、トップカバー 82 a を電池セル 80 のトップ側開口に嵌合する。また、ボトムカバー 82 b を、電池セル 80 のボトム側開口に嵌合する。

[0218] 最後に、トップカバー 82 a およびボトムカバー 82 b の嵌合部をそれぞれヒータヘッドにより加熱し、トップカバー 82 a およびボトムカバー 82 b と、硬質ラミネートフィルム 83 の内側樹脂層とを熱融着する。これにより、電池パック 90 が作製される。

[0219] <効果>

第 5 の実施の形態では、第 4 の実施の形態と同様の効果を得ることができる。

[0220] 6. 第 6 の実施の形態

第 6 の実施の形態では、第 1 の実施の形態にかかるセパレータを用いた非水電解質電池が備えられた電池パックについて説明する。

[0221] 図 16 は、本技術の非水電解質電池を電池パックに適用した場合の回路構成例を示すブロック図である。電池パックは、組電池 301、外装、充電制御スイッチ 302 a と、放電制御スイッチ 303 a とを備えるスイッチ部 304、電流検出抵抗 307、温度検出素子 308、制御部 310 を備えている。

[0222] また、電池パックは、正極端子 321 および負極端子 322 を備え、充電時には正極端子 321 および負極端子 322 がそれぞれ充電器の正極端子、負極端子に接続され、充電が行われる。また、電子機器使用時には、正極端子 321 および負極端子 322 がそれぞれ電子機器の正極端子、負極端子に接続され、放電が行われる。

[0223] 組電池 301 は、複数の非水電解質電池 301 a を直列および／または並列に接続してなる。この非水電解質電池 301 a は本技術の非水電解質電池である。なお、図 16 では、6 つの非水電解質電池 301 a が、2 並列 3 直列 (2P3S) に接続された場合が例として示されているが、その他、n 並列 m 直列 (n, m は整数) のように、どのような接続方法でもよい。

- [0224] スイッチ部304は、充電制御スイッチ302aおよびダイオード302b、ならびに放電制御スイッチ303aおよびダイオード303bを備え、制御部310によって制御される。ダイオード302bは、正極端子321から組電池301の方向に流れる充電電流に対して逆方向で、負極端子322から組電池301の方向に流れる放電電流に対して順方向の極性を有する。ダイオード303bは、充電電流に対して順方向で、放電電流に対して逆方向の極性を有する。なお、例では+側にスイッチ部を設けているが、-側に設けてもよい。
- [0225] 充電制御スイッチ302aは、電池電圧が過充電検出電圧となった場合にOFFされて、組電池301の電流経路に充電電流が流れないように充放電制御部によって制御される。充電制御スイッチのOFF後は、ダイオード302bを介することによって放電のみが可能となる。また、充電時に大電流が流れた場合にOFFされて、組電池301の電流経路に流れる充電電流を遮断するように、制御部310によって制御される。
- [0226] 放電制御スイッチ303aは、電池電圧が過放電検出電圧となった場合にOFFされて、組電池301の電流経路に放電電流が流れないように制御部310によって制御される。放電制御スイッチ303aのOFF後は、ダイオード303bを介することによって充電のみが可能となる。また、放電時に大電流が流れた場合にOFFされて、組電池301の電流経路に流れる放電電流を遮断するように、制御部310によって制御される。
- [0227] 温度検出素子308は例えばサーミスタであり、組電池301の近傍に設けられ、組電池301の温度を測定して測定温度を制御部310に供給する。電圧検出部311は、組電池301およびそれを構成する各非水電解質電池301aの電圧を測定し、この測定電圧をA/D変換して、制御部310に供給する。電流測定部313は、電流検出抵抗307を用いて電流を測定し、この測定電流を制御部310に供給する。
- [0228] スイッチ制御部314は、電圧検出部311および電流測定部313から入力された電圧および電流を基に、スイッチ部304の充電制御スイッチ3

02aおよび放電制御スイッチ303aを制御する。スイッチ制御部314は、非水電解質電池301aのいずれかの電圧が過充電検出電圧もしくは過放電検出電圧以下になったとき、また、大電流が急激に流れたときに、スイッチ部304に制御信号を送ることにより、過充電および過放電、過電流充電を防止する。

[0229] ここで、例えば、非水電解質電池がリチウムイオン二次電池であり、負極活物質として $Li/Li^+$ に対して0V近くでリチウム合金となる材料を用いた場合には、過充電検出電圧が例えば $4.20V \pm 0.05V$ と定められ、過放電検出電圧が例えば $2.4V \pm 0.1V$ と定められる。

[0230] 充放電スイッチは、例えばMOSFET等の半導体スイッチを使用できる。この場合MOSFETの寄生ダイオードがダイオード302bおよび303bとして機能する。充放電スイッチとして、Pチャンネル型FETを使用した場合は、スイッチ制御部314は、充電制御スイッチ302aおよび放電制御スイッチ303aのそれぞれのゲートに対して、制御信号DOおよびCOをそれぞれ供給する。充電制御スイッチ302aおよび放電制御スイッチ303aはPチャンネル型である場合、ソース電位より所定値以上低いゲート電位によってONする。すなわち、通常の充電および放電動作では、制御信号COおよびDOをローレベルとし、充電制御スイッチ302aおよび放電制御スイッチ303aをON状態とする。

[0231] そして、例えば過充電もしくは過放電の際には、制御信号COおよびDOをハイレベルとし、充電制御スイッチ302aおよび放電制御スイッチ303aをOFF状態とする。

[0232] メモリ317は、RAMやROMからなり例えば不揮発性メモリであるEPROM (Erasable Programmable Read Only Memory) 等からなる。メモリ317では、制御部310で演算された数値や、製造工程の段階で測定された各非水電解質電池301aの初期状態における電池の内部抵抗値等が予め記憶され、また適宜、書き換えも可能である。(また、非水電解質電池301aの満充電容量を記憶させておくことで、制御部310とともに例えば残

容量を算出することができる。

[0233] 温度検出部 318 では、温度検出素子 308 を用いて温度を測定し、異常発熱時に充放電制御を行ったり、残容量の算出における補正を行う。

[0234] 7. 第 7 の実施の形態

第 7 の実施の形態では、第 2 ～ 第 4 の実施の形態にかかる非水電解質電池および第 5 および第 6 の実施の形態にかかる電池パックを搭載した電子機器、電動車両および蓄電装置等の機器について説明する。第 2 ～ 第 5 の実施の形態で説明した非水電解質電池および電池パックは、電子機器や電動車両、蓄電装置等の機器に電力を供給するために使用することができる。

[0235] 電子機器として、例えばノート型パソコン、PDA（携帯情報端末）、携帯電話、コードレスフォン子機、ビデオムービー、デジタルスチルカメラ、電子書籍、電子辞書、音楽プレイヤー、ラジオ、ヘッドホン、ゲーム機、ナビゲーションシステム、メモリーカード、ペースメーカー、補聴器、電動工具、電気シェーバー、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、照明機器、玩具、医療機器、ロボット、ロードコンディショナー、信号機等が挙げられる。

[0236] また、電動車両としては鉄道車両、ゴルフカート、電動カート、電気自動車（ハイブリッド自動車を含む）等が挙げられ、これらの駆動用電源または補助用電源として用いられる。

[0237] 蓄電装置としては、住宅をはじめとする建築物用または発電設備用の電力貯蔵用電源等が挙げられる。

[0238] 以下では、上述した適用例のうち、本技術の非水電解質電池を適用した蓄電装置を用いた蓄電システムの具体例を説明する。

[0239] この蓄電システムは、例えば下記の様な構成が挙げられる。第 1 の蓄電システムは、再生可能エネルギーから発電を行う発電装置によって蓄電装置が充電される蓄電システムである。第 2 の蓄電システムは、蓄電装置を有し、蓄電装置に接続される電子機器に電力を供給する蓄電システムである。第 3 の蓄電システムは、蓄電装置から、電力の供給を受ける電子機器である。こ

これらの蓄電システムは、外部の電力供給網と協働して電力の効率的な供給を図るシステムとして実施される。

[0240] さらに、第4の蓄電システムは、蓄電装置から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、蓄電装置に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行なう制御装置とを有する電動車両である。第5の蓄電システムは、他の機器とネットワークを介して信号を送受信する電力情報送受信部とを備え、送受信部が受信した情報に基づき、上述した蓄電装置の充放電制御を行う電力システムである。第6の蓄電システムは、上述した蓄電装置から、電力の供給を受け、または発電装置または電力網から蓄電装置に電力を供給する電力システムである。以下、蓄電システムについて説明する。

[0241] (7-1) 応用例としての住宅における蓄電システム

本技術の非水電解質電池を用いた蓄電装置を住宅用の蓄電システムに適用した例について、図17を参照して説明する。例えば住宅101用の蓄電システム100においては、火力発電102a、原子力発電102b、水力発電102c等の集中型電力系統102から電力網109、情報網112、スマートメータ107、パワーハブ108等を介し、電力が蓄電装置103に供給される。これと共に、家庭内発電装置104等の独立電源から電力が蓄電装置103に供給される。蓄電装置103に供給された電力が蓄電される。蓄電装置103を使用して、住宅101で使用する電力が給電される。住宅101に限らずビルに関しても同様の蓄電システムを使用できる。

[0242] 住宅101には、家庭内発電装置104、電力消費装置105、蓄電装置103、各装置を制御する制御装置110、スマートメータ107、各種情報を取得するセンサ111が設けられている。各装置は、電力網109および情報網112によって接続されている。家庭内発電装置104として、太陽電池、燃料電池等が利用され、発電した電力が電力消費装置105および/または蓄電装置103に供給される。電力消費装置105は、冷蔵庫105a、空調装置105b、テレビジョン受信機105c、風呂105d等である。さらに、電力消費装置105には、電動車両106が含まれる。電動

車両106は、電気自動車106a、ハイブリッドカー106b、電気バイク106cである。

[0243] 蓄電装置103に対して、本技術の非水電解質電池が適用される。本技術の非水電解質電池は、例えば上述したリチウムイオン二次電池によって構成されていてもよい。スマートメータ107は、商用電力の使用量を測定し、測定された使用量を、電力会社に送信する機能を備えている。電力網109は、直流給電、交流給電、非接触給電の何れか一つまたは複数を組み合わせてもよい。

[0244] 各種のセンサ111は、例えば人感センサ、照度センサ、物体検知センサ、消費電力センサ、振動センサ、接触センサ、温度センサ、赤外線センサ等である。各種のセンサ111により取得された情報は、制御装置110に送信される。センサ111からの情報によって、気象の状態、人の状態等が把握されて電力消費装置105を自動的に制御してエネルギー消費を最小とすることができる。さらに、制御装置110は、住宅101に関する情報をインターネットを介して外部の電力会社等に送信することができる。

[0245] パワーハブ108によって、電力線の分岐、直流交流変換等の処理がなされる。制御装置110と接続される情報網112の通信方式としては、UART (Universal Asynchronous Receiver-Transceiver : 非同期シリアル通信送受信回路) 等の通信インターフェースを使う方法、Bluetooth、ZigBee、Wi-Fi等の無線通信規格によるセンサーネットワークを利用する方法がある。Bluetooth方式は、マルチメディア通信に適用され、一対多接続の通信を行うことができる。ZigBeeは、IEEE (Institute of Electrical and Electronics Engineers) 802.15.4の物理層を使用するものである。IEEE 802.15.4は、PAN (Personal Area Network) またはW (Wireless) PANと呼ばれる短距離無線ネットワーク規格の名称である。

[0246] 制御装置110は、外部のサーバ113と接続されている。このサーバ113は、住宅101、電力会社、サービスプロバイダーの何れかによって管

理されていてもよい。サーバ113が送受信する情報は、たとえば、消費電力情報、生活パターン情報、電力料金、天気情報、天災情報、電力取引に関する情報である。これらの情報は、家庭内の電力消費装置（たとえばテレビジョン受信機）から送受信してもよいが、家庭外の装置（たとえば、携帯電話機等）から送受信してもよい。これらの情報は、表示機能を持つ機器、たとえば、テレビジョン受信機、携帯電話機、PDA（Personal Digital Assistants）等に、表示されてもよい。

[0247] 各部を制御する制御装置110は、CPU（Central Processing Unit）、RAM（Random Access Memory）、ROM（Read Only Memory）等で構成され、この例では、蓄電装置103に格納されている。制御装置110は、蓄電装置103、家庭内発電装置104、電力消費装置105、各種のセンサ111、サーバ113と情報網112により接続され、例えば、商用電力の使用量と、発電量とを調整する機能を有している。なお、その他にも、電力市場で電力取引を行う機能等を備えていてもよい。

[0248] 以上のように、電力が火力発電102a、原子力発電102b、水力発電102c等の集中型電力系統102のみならず、家庭内発電装置104（太陽光発電、風力発電）の発電電力を蓄電装置103に蓄えることができる。したがって、家庭内発電装置104の発電電力が変動しても、外部に送出する電力量を一定にしたり、または、必要なだけ放電するといった制御を行うことができる。例えば、太陽光発電で得られた電力を蓄電装置103に蓄えると共に、夜間は料金が安い深夜電力を蓄電装置103に蓄え、昼間の料金が安い時間帯に蓄電装置103によって蓄電した電力を放電して利用するといった使い方もできる。

[0249] なお、この例では、制御装置110が蓄電装置103内に格納される例を説明したが、スマートメータ107内に格納されてもよいし、単独で構成されていてもよい。さらに、蓄電システム100は、集合住宅における複数の家庭を対象として用いられてもよいし、複数の戸建て住宅を対象として用いられてもよい。

## [0250] (7-2) 応用例としての車両における蓄電システム

本技術を車両用の蓄電システムに適用した例について、図18を参照して説明する。図18に、本技術が適用されるシリーズハイブリッドシステムを採用するハイブリッド車両の構成の一例を概略的に示す。シリーズハイブリッドシステムはエンジンで動かす発電機で発電された電力、あるいはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、電力駆動力変換装置で走行する車である。

[0251] このハイブリッド車両200には、エンジン201、発電機202、電力駆動力変換装置203、駆動輪204a、駆動輪204b、車輪205a、車輪205b、バッテリー208、車両制御装置209、各種センサ210、充電口211が搭載されている。バッテリー208に対して、上述した本技術の非水電解質電池が適用される。

[0252] ハイブリッド車両200は、電力駆動力変換装置203を動力源として走行する。電力駆動力変換装置203の一例は、モータである。バッテリー208の電力によって電力駆動力変換装置203が作動し、この電力駆動力変換装置203の回転力が駆動輪204a、204bに伝達される。なお、必要な個所に直流-交流(DC-AC)あるいは逆変換(AC-DC変換)を用いることによって、電力駆動力変換装置203が交流モータでも直流モータでも適用可能である。各種センサ210は、車両制御装置209を介してエンジン回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度(スロットル開度)を制御したりする。各種センサ210には、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサ等が含まれる。

[0253] エンジン201の回転力は発電機202に伝えられ、その回転力によって発電機202により生成された電力をバッテリー208に蓄積することが可能である。

[0254] 図示しない制動機構によりハイブリッド車両200が減速すると、その減速時の抵抗力が電力駆動力変換装置203に回転力として加わり、この回転力によって電力駆動力変換装置203により生成された回生電力がバッテリ



ー208に蓄積される。

[0255] バッテリー208は、ハイブリッド車両200の外部の電源に接続されることで、その外部電源から充電口211を入力口として電力供給を受け、受けた電力を蓄積することも可能である。

[0256] 図示しないが、非水電解質電池に関する情報に基いて車両制御に関する情報処理を行う情報処理装置を備えていてもよい。このような情報処理装置としては、例えば、電池の残量に関する情報に基づき、電池残量表示を行う情報処理装置等がある。

[0257] なお、以上は、エンジンで動かす発電機で発電された電力、或いはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、モータで走行するシリーズハイブリッド車を例として説明した。しかしながら、エンジンとモータの出力がいずれも駆動源とし、エンジンのみで走行、モータのみで走行、エンジンとモータ走行という3つの方式を適宜切り替えて使用するパラレルハイブリッド車に対しても本技術は有効に適用可能である。さらに、エンジンを用いず駆動モータのみによる駆動で走行する所謂、電動車両に対しても本技術は有効に適用可能である。

## 実施例

[0258] <実施例1-1>~<実施例1-72>および<比較例1-1>~<比較例1-3>

下記の実施例1-1~実施例1-72および比較例1-1~比較例1-3では、表面層を構成する低空孔率層および高空孔率層の各厚みおよび各空孔率を調整したセパレータを用いて、本技術の効果を確認した。

[0259] <実施例1-1>

### [正極の作製]

正極活物質であるコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) 91質量%と、導電材であるカーボンブラック6質量%と、結着材であるポリフッ化ビニリデン ( $\text{PVdF}$ ) 3質量%とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を分散媒であるN-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させて正極合剤スラ

リーとした。この正極合剤スラリーを厚さ $12\ \mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に、正極集電体の一部が露出するようにして塗布した。この後、塗布した正極合剤スラリーの分散媒を蒸発・乾燥させ、ロールプレスにて圧縮成型することにより、正極活物質層を形成した。最後に、正極端子を正極集電体露出部に取り付け、正極を形成した。

[0260] [負極の作製]

負極活物質であるシリコン (Si) 粒子85質量%と、導電材であるカーボンプラック

10質量%と、結着材であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5質量%とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を分散媒であるN-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させて負極合剤スラリーとした。この負極合剤スラリーを厚さ $15\ \mu\text{m}$ の帯状銅箔からなる負極集電体の両面に、負極集電体の一部が露出するようにして塗布した。この後、塗布した負極合剤スラリーの分散媒を蒸発・乾燥させ、ロールプレスにて圧縮成型することにより、負極活物質層を形成した。最後に、負極端子を正極集電体露出部に取り付け、負極を形成した。

[0261] [セパレータの作製]

まず、基材の両面に第1の表面層である低空孔率層を形成した。基材として厚さ $9\ \mu\text{m}$ 、空孔率35%のポリエチレン (PE) 製微多孔性フィルムを用いた。この基材の両面に、下記の様にして表面層を形成した。まず、粒子として、無機粒子である平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ のアルミナ粒子と、樹脂材料であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) とを質量比で9:1となるように混合し、2-ブタノン (MEK) に分散させて樹脂溶液を作製した。続いて、この樹脂溶液を、基材の両面に同じ厚みかつ均一に塗布した。なお、アルミナ粒子と、樹脂材料であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) とを質量比で9:1で混合した場合、体積比での混合比は、アルミナの比重 $3.95\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ とポリフッ化ビニリデンの比重 $1.75\ [\text{g}/\text{cm}^3]$ とから、アルミナ粒子:ポリフッ化ビニリデンはほぼ80:20 ( $(9 \div 3.95) : ($

1 ÷ 1.75) ) である。また、アルミナとポリフッ化ビニリデンとを質量比 9 : 1 で混合した樹脂溶液は、その固形分の比重が 3.5 g / c m<sup>3</sup> ( 10 ÷ ( 9 ÷ 3.95 + 1 ÷ 1.75 ) ) であった。

[0262] このとき、基材の両面に対して、空孔率が 60% である片面厚さ 1 μm ( 両面厚さ合計 2 μm ) の低空孔率層を形成するために、アルミナとポリフッ化ビニリデンからなる固形分の面積密度が 0.00028 g / c m<sup>2</sup> となるように樹脂溶液の塗布を行った。固形分の面積密度は、樹脂溶液の固形分の比重 ( 3.5 [ g / c m<sup>3</sup> ] ) と、低空孔率層の空孔を除く固体部分の体積割合 ( 40% = 0.4 ) と、低空孔率層の厚み ( 2 [ μm ] = 0.0002 [ c m ] ) との積 ( 3.5 × 0.4 × 0.0002 ) から算出した。

[0263] なお、低空孔率層形成時において、空孔率は、樹脂溶液中の無機粒子および樹脂材料の固形分比率によって調整する。例えば、樹脂溶液中の固形分比率を小さくすることにより、MEK 比率が大きくなり、MEK を除去した部分に形成される空孔の存在比率が大きくなる。このようにして作製した両面に樹脂溶液が塗布された基材を、乾燥炉にくぐらせ、2-ブタノン (MEK) を除去した。これにより、基材の両面のそれぞれに、空孔率が 60% である片面厚さ 1 μm ( 両面厚さ合計 2 μm ) の低空孔率層を形成した。

[0264] 続いて、低空孔率層の両面に、さらに第 2 の表面層である空孔率が 90% である片面厚さ 6 μm ( 両面厚さ合計 12 μm ) の高空孔率層を形成した。基材の両面に形成された低空孔率層のそれぞれの表面上に、樹脂溶液の固形分比率と樹脂溶液の塗布厚さとを調整しながら、樹脂溶液を塗布した。樹脂溶液の塗布は、斑紋状の形状に対応する凹凸を表面に有するロールを用い、ロール表面に塗布した樹脂溶液を低空孔率層の表面に転写することにより、表面に斑紋状の形状を有する樹脂溶液の層を形成した。樹脂溶液の塗布量は、アルミナとポリフッ化ビニリデンとからなる固形分の面積密度が 0.00042 g / c m<sup>2</sup> となるようにした。樹脂溶液の塗布量は、樹脂溶液の固形分の比重 ( 3.5 [ g / c m<sup>3</sup> ] ) と、高空孔率層の空孔を除く固体部分の体積割合 ( 10% = 0.1 ) と、高空孔率層の厚み ( 12 [ μm ] = 0.001

2 [cm]) との積 (3.5 × 0.1 × 0.0012) から算出した。また、この際に、セパレータ完成後の高空孔率層の平均空孔率が 90% となるように、樹脂溶液が転写されて高空孔率層の凸部となる部分と、樹脂溶液が転写されて高空孔率層の凹部となる部分との面積比を調整した。

[0265] このようにして作製した両面に斑紋状の表面形状を有する樹脂溶液層が形成された基材を乾燥炉にくぐらせ、2-ブタノン (MEK) を除去した。これにより、基材の両面のそれぞれに、空孔率が 90% である片面厚さ 6 μm (両面厚さ合計 12 μm) の高空孔率層を形成した。

[0266] なお、高空孔率層形成時において、空孔率は、樹脂溶液を転写するロールの表面形状によって行う。例えば、空孔率 90% の高空孔率層を形成する場合には、樹脂溶液が転写された際に、樹脂溶液がある部分とない部分との面積比が 1 : 3 となるように調整する。空孔率を小さくする場合には、樹脂溶液がある部分の面積比をより大きくすることで調整する。

[0267] [非水電解液の調製]

炭酸エチレン (EC) と炭酸ビニレン (VC) と炭酸ジエチル (DEC) とを、質量比で炭酸エチレン (EC) と炭酸ビニレン (VC) と炭酸ジエチル (DEC) = 30 : 10 : 60 で混合した非水溶媒に対して、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>) を 1 mol / dm<sup>3</sup> の濃度で溶解させることにより、非水電解液を調製した。

[0268] [円筒型電池の組み立て]

正極および負極と、表面層が両面に形成されたセパレータとを、正極、セパレータ、負極、セパレータの順に積層し、長手方向に多数回巻回させた後、巻き終わり部分を粘着テープで固定することにより巻回電極体を形成した。次に、正極端子を電池蓋と接合された安全弁に接合すると共に、負極リードを負極缶に接続した。巻回電極体を一對の絶縁板で挟んで電池缶の内部に収納した後、巻回電極体の中心にセンターピンを挿入した。

[0269] 続いて、円筒型の電池缶の内部に絶縁板の上から非水電解液を注液した。最後に、電池缶の開放部に、安全弁、ディスクホルダ、遮断ディスクからな

る安全弁機構、PTC素子ならびに電池蓋を、絶縁封口ガasketを介してかしめることにより密閉した。これにより、図6に示す、電池形状が直径18mm、高さ65mm（ICR18650サイズ）、電池容量が3500mAhの円筒型電池を作製した。

[0270] <実施例1-2>~<実施例1-3>

空孔率が25%または40%のポリエチレン（PE）微多孔膜を基材としてそれぞれ用いた以外は、実施例1-1と同様にしてセパレータをそれぞれ作製した。このセパレータをそれぞれ用いて、実施例1-2および実施例1-3の円筒型電池を作製した。

[0271] <実施例1-4>~<実施例1-6>

セパレータの低空孔率層形成時において、樹脂溶液の分散溶媒量を減らしたり増やしたりと、樹脂溶液中の固形分濃度を調節することにより、低空孔率層の空孔率が40%、45%または65%となるようにした以外は実施例1-1と同様にしてセパレータをそれぞれ作製した。このセパレータをそれぞれ用いて、実施例1-4~実施例1-6の円筒型電池を作製した。

[0272] <実施例1-7>~<実施例1-11>

セパレータの高空孔率層形成時において、樹脂溶液が転写される部分の面積比を調整することにより、高空孔率層の空孔率が60%、65%、70%、80%または85%となるようにした以外は実施例1-1と同様にしてセパレータをそれぞれ作製した。このセパレータをそれぞれ用いて、実施例1-7~実施例1-11の円筒型電池を作製した。

[0273] <実施例1-12>

低空孔率層を形成せず、片面厚さ7 $\mu$ m（両面厚さ合計14 $\mu$ m）、空孔率90%の高空孔率層を形成した以外は実施例1-1と同様にしてセパレータを作製した。このセパレータを用いて、実施例1-12の円筒型電池を作製した。

[0274] <実施例1-13>

低空孔率層を形成せず、片面厚さ7 $\mu$ m（両面厚さ合計14 $\mu$ m）、空孔

率60%の表面均一な高空孔率層を、相分離により形成した以外は実施例1-1と同様にしてセパレータを作製した。このセパレータを用いて、実施例1-13の円筒型電池を作製した。

[0275] なお、高空孔率層は次の様にして作製した。基材の両面に形成された低空孔率層の両面に、樹脂溶液を塗布した後、樹脂溶液が塗布された基材を、良溶媒である水を入れた浴槽に浸漬して相分離させ、樹脂溶液中の2-ブタノン(MEK)を除去した。このとき、浴槽に高エネルギーの超音波を加えて、表面が斑紋状の凹凸形状である高空孔率層を形成した。この後、低空孔率層および高空孔率層が形成された基材を乾燥機中にくぐらせることにより、水と残留MEKを除去し、セパレータを作製した。

[0276] <実施例1-14>

低空孔率層を形成せず、片面厚さ7 $\mu$ m(両面厚さ合計14 $\mu$ m)、空孔率70%の高空孔率層を、相分離により形成した以外は実施例1-1と同様にしてセパレータを作製した。このセパレータを用いて、実施例1-14の円筒型電池を作製した。なお、高空孔率層表面の凹凸形状は、相分離時に浴槽に加える超音波のエネルギーを実施例1-13よりも強くすることにより調整した。

[0277] <実施例1-15>

セパレータの高空孔率層形成時において、樹脂溶液の塗布を、図4Bに示す格子状の形状に対応する凹凸を表面に有するロールを用いた以外は実施例1-1と同様にして、表面形状が格子状であるセパレータを作製した。このセパレータを用いて、実施例1-15の円筒型電池を作製した。

[0278] <実施例1-16>

セパレータの高空孔率層形成時において、樹脂溶液の塗布を、図4Cに示すドット状の形状に対応する凹凸を表面に有するロールを用いた以外は実施例1-1と同様にして、表面形状がドット状であるセパレータを作製した。このセパレータを用いて、実施例1-16の円筒型電池を作製した。

[0279] <実施例1-17>

セパレータの高空孔率層形成時において、樹脂溶液の塗布を、図4Dに示すピンホール状の形状に対応する凹凸を表面に有するロールを用いた以外は実施例1-1と同様にして、表面形状がピンホール状であるセパレータを作製した。このセパレータを用いて、実施例1-17の円筒型電池を作製した。

[0280] <実施例1-18>

セパレータの高空孔率層形成時において、樹脂溶液の塗布を、図4Eに示すハニカム状の形状に対応する凹凸を表面に有するロールを用いた以外は実施例1-1と同様にして、表面形状がハニカム状であるセパレータを作製した。このセパレータを用いて、実施例1-18の円筒型電池を作製した。

[0281] <実施例1-19>~<実施例1-36>

負極活物質層形成時に、負極活物質としてシリコン粉末の代わりに炭素スズ複合材料を用いた。炭素スズ複合材料としては、スズ(Sn)とコバルト(Co)と炭素(C)とを構成元素として含み、組成がスズの含有量が22質量%、コバルトの含有量が55質量%、炭素の含有量が23質量%、スズおよびコバルトの合計に対するスズの割合( $Co / (Sn + Co)$ )が71.4質量%であるSnCoC含有材料を用いた。

[0282] 負極活物質としてSnCoC含有材料粉末80質量%と、導電剤として黒鉛12質量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)8質量%とを混合して負極合剤とした。続いて、N-メチル-2-ピロリドンに負極合剤を分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを用いた以外は実施例1-1~実施例1-18と同様にして実施例1-19~実施例1-36の円筒型電池をそれぞれ作製した。

[0283] <実施例1-37>~<実施例1-54>

負極活物質層形成時に、負極活物質としてシリコン粉末の代わりにチタン酸リチウム( $Li_4Ti_5O_{12}$ )を用いた。負極活物質としてチタン酸リチウム( $Li_4Ti_5O_{12}$ )85質量%と、導電剤として黒鉛10質量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)5質量%とを混合して負極合剤とし

た。続いて、N-メチル-2-ピロリドンに負極合剤を分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを用いた以外は実施例1-1～実施例1-18と同様にして実施例1-37～実施例1-54の円筒型電池をそれぞれ作製した。

[0284] <実施例1-55>～<実施例1-72>

負極活物質層形成時に、負極活物質としてシリコン粉末の代わりに黒鉛を用いた。負極活物質として平均粒径20 $\mu$ mの粒状黒鉛粉末96質量%と、結着材としてスチレン-ブタジエン共重合体のアクリル酸変性体1.5質量%と、増粘材としてカルボキシメチルセルロース1.5質量%とを混合して負極合剤とし、さらに適量の水を加えて攪拌することにより、負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを用いた以外は実施例1-1～実施例1-18と同様にして実施例1-55～実施例1-72の円筒型電池をそれぞれ作製した。

[0285] <比較例1-1>

セパレータとして表面層を設けていない厚さ23 $\mu$ mのポリエチレン製微多孔性フィルムを用いたこと以外は実施例1-1と同様にして比較例1-1の円筒型電池を作製した。

[0286] <比較例1-2>

セパレータとして表面層を設けず、かつセパレータの膨張吸収分として、セパレータと負極との間に7 $\mu$ mの間隙を設けると共に、セパレータと正極との間に7 $\mu$ mの間隙を設けて、合計14 $\mu$ mの間隙を設けた以外は実施例1-1と同様にして比較例1-2の円筒型電池を作製した。

[0287] <比較例1-3>

セパレータの高空孔率層における空孔率が50%となるように形成したこと以外は実施例1-1と同様にして比較例1-3の円筒型電池を作製した。

[0288] <実施例2-1>～<実施例2-72>および<比較例2-1>～<比較例2-3>

下記の実施例2-1～実施例2-72および比較例2-1～比較例2-3



では、表面層を構成する低空孔率層および高空孔率層の各厚みおよび各空孔率を調整したセパレータを用いて、本技術の効果を確認した。

[0289] <実施例 2-1>

[0290] 以下のように作製したセパレータを用いたこと以外は、実施例 1-1 と同様にして、図 6 に示す、電池形状が直径 18 mm、高さ 65 mm (ICR 18650 サイズ)、電池容量が 3500 mAh の円筒型電池を作製した。

[0291] [セパレータの作製]

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにベーマイト (AlOOH) を用いたこと以外は、実施例 1-1 と同様にしてセパレータを作製した。なお、ベーマイトとアルミナとは比重が異なり、ベーマイトの比重 (3.07) はアルミナの比重 (3.95) よりも小さい。無機粒子と樹脂材料との体積比 (ほぼ 0.8 : 0.2) を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、ベーマイトの仕込み量を比重に比例するように 3.07 / 3.95 倍に調整した。

[0292] 具体的には、まず、基材の両面に第 1 の表面層である低空孔率層を形成した。基材として厚さ 9 μm、空孔率 35% のポリエチレン (PE) 製微多孔性フィルムを用いた。この基材の両面に、下記の様にして表面層を形成した。

[0293] 次に、無機粒子であるベーマイトと樹脂材料であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) とを質量比で 0.875 : 0.125 (9 × (3.07 / 3.95) : 1) となるように混合し、2-ブタノン (MEK) に分散させて樹脂溶液を作製した。なお、樹脂材料のポリフッ化ビニリデンの仕込み量は実施例 1-1 と同様、ベーマイトの仕込み量を実施例 1-1 のアルミナの仕込み量を少なくしている。

[0294] 続いて、この樹脂溶液を、基材の両面に同じ厚みかつ均一に塗布した。なお、ベーマイト粒子と、樹脂材料であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) とを質量比で 0.875 : 0.125 で混合した場合、アルミナとポリフッ化ビニリデンとを質量比 0.875 : 0.125 で混合した樹脂溶液は、そ

の固形分の比重が  $2.8 \text{ g/cm}^3$  ( $1 \div (0.875 \div 3.07 + 0.125 \div 1.75)$ ) であった。

[0295] このとき、基材の両面に対して、空孔率が60%である片面厚さ  $1 \mu\text{m}$  (両面厚さ合計  $2 \mu\text{m}$ ) の低空孔率層を形成するために、ベーマイトとポリフッ化ビニリデンからなる固形分の面積密度が  $0.000224 \text{ g/cm}^2$  となるように樹脂溶液の塗布を行った。固形分の面積密度は、樹脂溶液の固形分の比重 ( $2.8 [\text{g/cm}^3]$ ) と、低空孔率層の空孔を除く固体部分の体積割合 ( $40\% = 0.4$ ) と、低空孔率層の厚み ( $2 [\mu\text{m}] = 0.0002 [\text{cm}]$ ) との積 ( $2.8 \times 0.4 \times 0.0002$ ) から算出した。

[0296] なお、低空孔率層形成時において、空孔率は、樹脂溶液中の無機粒子および樹脂材料の固形分比率によって調整する。例えば、樹脂溶液中の固形分比率を小さくすることにより、MEK比率が大きくなり、MEKを除去した部分に形成される空孔の存在比率が大きくなる。このようにして作製した両面に樹脂溶液が塗布された基材を、乾燥炉にくぐらせ、2-ブタノン (MEK) を除去した。これにより、基材の両面のそれぞれに、空孔率が60%である片面厚さ  $1 \mu\text{m}$  (両面厚さ合計  $2 \mu\text{m}$ ) の低空孔率層を形成した。

[0297] 続いて、低空孔率層の両面に、さらに第2の表面層である空孔率が90%である片面厚さ  $6 \mu\text{m}$  (両面厚さ合計  $12 \mu\text{m}$ ) の高空孔率層を形成した。基材の両面に形成された低空孔率層のそれぞれの表面上に、樹脂溶液の固形分比率と樹脂溶液の塗布厚さとを調整しながら、樹脂溶液を塗布した。樹脂溶液の塗布は、斑紋状の形状に対応する凹凸を表面に有するロールを用い、ロール表面に塗布した樹脂溶液を低空孔率層の表面に転写することにより、表面に斑紋状の形状を有する樹脂溶液の層を形成した。樹脂溶液の塗布量は、ベーマイトとポリフッ化ビニリデンからなる固形分との面積密度が  $0.000336 \text{ g/cm}^2$  となるようにした。樹脂溶液の塗布量は、樹脂溶液の固形分の比重 ( $2.8 [\text{g/cm}^3]$ ) と、高空孔率層の空孔を除く固体部分の体積割合 ( $10\% = 0.1$ ) と、高空孔率層の厚み ( $12 [\mu\text{m}] = 0.0012 [\text{cm}]$ ) との積 ( $2.8 \times 0.1 \times 0.0012$ ) から算出した。

また、この際に、セパレータ完成後の高空孔率層の平均空孔率が90%となるように、樹脂溶液が転写されて高空孔率層の凸部となる部分と、樹脂溶液が転写されて高空孔率層の凹部となる部分との面積比を調整した。

[0298] このようにして作製した両面に斑紋状の表面形状を有する樹脂溶液層が形成された基材を乾燥炉にくぐらせ、2-ブタノン (MEK) を除去した。これにより、基材の両面のそれぞれに、空孔率が90%である片面厚さ6 $\mu$ m (両面厚さ合計12 $\mu$ m) の高空孔率層を形成した。

[0299] なお、高空孔率層形成時において、空孔率は、樹脂溶液を転写するロールの表面形状によって行うことで調整できる。例えば、空孔率90%の高空孔率層を形成する場合には、樹脂溶液が転写された際に、樹脂溶液がある部分とない部分との面積比が1:3となるように調整する。空孔率を小さくする場合には、樹脂溶液がある部分の面積比をより大きくすることで調整する。

[0300] <実施例2-2>~<実施例2-3>

空孔率が25%または40%のポリエチレン (PE) 微多孔膜を基材としてそれぞれ用いた以外は、実施例2-1と同様にしてセパレータをそれぞれ作製した。このセパレータをそれぞれ用いて、実施例2-2および実施例2-3の円筒型電池を作製した。

[0301] <実施例2-4>~<実施例2-6>

セパレータの低空孔率層形成時において、樹脂溶液の分散溶媒量を減らしたり増やしたりと、樹脂溶液中の固形分濃度を調節することにより、低空孔率層の空孔率が40%、45%または65%となるようにした以外は実施例2-1と同様にしてセパレータをそれぞれ作製した。このセパレータをそれぞれ用いて、実施例2-4~実施例2-6の円筒型電池を作製した。

[0302] <実施例2-7>~<実施例2-11>

セパレータの高空孔率層形成時において、樹脂溶液が転写される部分の面積比を調整することにより、高空孔率層の空孔率が60%、65%、70%、80%または85%となるようにした以外は実施例2-1と同様にしてセパレータをそれぞれ作製した。このセパレータをそれぞれ用いて、実施例2

－ 7 ～実施例 2－1 1 の円筒型電池を作製した。

[0303] <実施例 2－1 2>

低空孔率層を形成せず、片面厚さ  $7 \mu\text{m}$ （両面厚さ合計  $14 \mu\text{m}$ ）、空孔率 90% の高空孔率層を形成した以外は実施例 2－1 と同様にしてセパレータを作製した。このセパレータを用いて、実施例 2－1 2 の円筒型電池を作製した。

[0304] <実施例 2－1 3>

低空孔率層を形成せず、片面厚さ  $7 \mu\text{m}$ （両面厚さ合計  $14 \mu\text{m}$ ）、空孔率 60% の表面均一な高空孔率層を、相分離により形成した以外は実施例 2－1 と同様にしてセパレータを作製した。このセパレータを用いて、実施例 2－1 3 の円筒型電池を作製した。

[0305] なお、高空孔率層は次の様にして作製した。基材の両面に形成された低空孔率層の両面に、樹脂溶液を塗布した後、樹脂溶液が塗布された基材を、良溶媒である水を入れた浴槽に浸漬して相分離させ、樹脂溶液中の 2－ブタノン（MEK）を除去した。このとき、浴槽に高エネルギーの超音波を加えて、表面が斑紋状の凹凸形状である高空孔率層を形成した。この後、低空孔率層および高空孔率層が形成された基材を乾燥機中にくぐらせることにより、水と残留 MEK を除去し、セパレータを作製した。

[0306] <実施例 2－1 4>

低空孔率層を形成せず、片面厚さ  $7 \mu\text{m}$ （両面厚さ合計  $14 \mu\text{m}$ ）、空孔率 70% の高空孔率層を、相分離により形成した以外は実施例 2－1 と同様にしてセパレータを作製した。このセパレータを用いて、実施例 2－1 4 の円筒型電池を作製した。なお、高空孔率層表面の凹凸形状は、相分離時に浴槽に加える超音波のエネルギーを実施例 2－1 3 よりも強くすることにより調整した。

[0307] <実施例 2－1 5>

セパレータの高空孔率層形成時において、樹脂溶液の塗布を、図 4 B に示す格子状の形状に対応する凹凸を表面に有するロールを用いた以外は実施例

2-1と同様にして、表面形状が格子状であるセパレータを作製した。このセパレータを用いて、実施例2-15の円筒型電池を作製した。

[0308] <実施例2-16>

セパレータの高空孔率層形成時において、樹脂溶液の塗布を、図4Cに示すドット状の形状に対応する凹凸を表面に有するロールを用いた以外は実施例2-1と同様にして、表面形状がドット状であるセパレータを作製した。このセパレータを用いて、実施例2-16の円筒型電池を作製した。

[0309] <実施例2-17>

セパレータの高空孔率層形成時において、樹脂溶液の塗布を、図4Dに示すピンホール状の形状に対応する凹凸を表面に有するロールを用いた以外は実施例2-1と同様にして、表面形状がピンホール状であるセパレータを作製した。このセパレータを用いて、実施例2-17の円筒型電池を作製した。

[0310] <実施例2-18>

セパレータの高空孔率層形成時において、樹脂溶液の塗布を、図4Eに示すハニカム状の形状に対応する凹凸を表面に有するロールを用いた以外は実施例2-1と同様にして、表面形状がハニカム状であるセパレータを作製した。このセパレータを用いて、実施例2-18の円筒型電池を作製した。

[0311] <実施例2-19>~<実施例2-36>

負極活物質層形成時に、負極活物質としてシリコンの代わりに炭素スズ複合材料を用いた。炭素スズ複合材料としては、スズ(Sn)とコバルト(Co)と炭素(C)とを構成元素として含み、組成がスズの含有量が22質量%、コバルトの含有量が55質量%、炭素の含有量が23質量%、スズおよびコバルトの合計に対するスズの割合( $Co / (Sn + Co)$ )が71.4質量%であるSnCoC含有材料を用いた。

[0312] 負極活物質としてSnCoC含有材料粉末80質量%と、導電剤として黒鉛12質量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)8質量%とを混合して負極合剤とした。続いて、N-メチル-2-ピロリドンに負極

合剤を分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを用いた以外は実施例 2-1～実施例 2-18と同様にして実施例 2-19～実施例 2-36の円筒型電池をそれぞれ作製した。

[0313] <実施例 2-37>～<実施例 2-54>

負極活物質層形成時に、負極活物質としてシリコンの代わりにチタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) を用いた。負極活物質としてチタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) 85質量%と、導電剤として黒鉛10質量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5質量%とを混合して負極合剤とした。続いて、N-メチル-2-ピロリドンに負極合剤を分散させて、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを用いた以外は実施例 2-1～実施例 2-18と同様にして実施例 2-37～実施例 2-54の円筒型電池をそれぞれ作製した。

[0314] <実施例 2-55>～<実施例 2-72>

負極活物質層形成時に、負極活物質としてシリコン粉末の代わりに黒鉛を用いた。負極活物質として平均粒径  $20\ \mu\text{m}$  の粒状黒鉛粉末96質量%と、結着材としてスチレン-ブタジエン共重合体のアクリル酸変性体1.5質量%と、増粘材としてカルボキシメチルセルロース1.5質量%とを混合して負極合剤とし、さらに適量の水を加えて攪拌することにより、負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを用いた以外は実施例 1-1～実施例 1-18と同様にして実施例 2-55～実施例 2-72の円筒型電池をそれぞれ作製した。

[0315] [電池の評価]

(a) サイクル試験

作製した実施例 1-1～実施例 1-36、実施例 1-55～実施例 1-72、実施例 2-1～実施例 2-36および比較例 1-1～比較例 1-3の円筒型電池について、 $23^\circ\text{C}$ の雰囲気下において1Cの充電電流で電池電圧4.2Vまで定電流充電を行った後、4.2Vにて定電圧充電を行い、充電電流が0.5mAとなった時点で充電を終了した。その後、1Cの放電電流で電

池電圧3.0Vまで定電流放電を行い、このときの放電容量を測定して初回容量とした。なお、「1C」とは、理論容量を1時間で放電しきる電流値である。続いて、上述の充放電条件と同様の条件で500サイクルまで充放電を行い、500サイクル目の放電容量を測定した。下記の式から、容量維持率を算出した。

$$\text{容量維持率 [\%]} = (\text{500サイクル目の放電容量} / \text{初回容量}) \times 100$$

[0316] また、負極活物質としてチタン酸リチウムを用いた実施例1-37~実施例1-54および実施例2-37~実施例2-54では、上述の充放電条件において、充電上限電圧を2.8V、放電終止電圧を1.8Vとして充放電を行い、容量維持率の算出を行った。

[0317] (b) セパレータ空孔率・厚みの確認

作製した各実施例および各比較例の円筒型電池について、上述のサイクル試験と同条件で初回充電を行った後、解体してセパレータの低空孔率層および高空孔率層のそれぞれの空孔率および厚みを測定した。また、上述のサイクル試験と同条件で500サイクルまで充放電を行った円筒型電池についても同様に解体し、セパレータの低空孔率層および高空孔率層のそれぞれの空孔率および厚みを測定した。

[0318] 以下の表1および表2に、評価結果を示す。

[0319]

[表1]

実施例	無機粒子	負極活物質	基材		表面層				初回充電後表面層				500サイクル後表面層										
			材料	厚み [μm]	空孔率 [%]	低空孔率層		高空孔率層		低空孔率層 厚み [μm]	空孔率 [%]	高空孔率層 厚み [μm]	空孔率 [%]	低空孔率層 厚み [μm]	空孔率 [%]	高空孔率層 厚み [μm]	空孔率 [%]						
						厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]														
実施例1-1	アルミナ	シリコン	PE	9	35	2	60	12	90	斑紋状	88	2	60	4	70	2	60	2	40				
実施例1-2					25	2	60	12	90	斑紋状	88	2	60	4	70	2	60	2	60	2	40		
実施例1-3					40	2	60	12	90	斑紋状	88	2	40	4	70	2	40	2	40	2	40		
実施例1-4					35	2	40	12	90	斑紋状	88	2	45	4	70	2	45	2	45	2	40		
実施例1-5					35	2	45	12	90	斑紋状	88	2	65	4	70	2	65	2	65	2	40		
実施例1-6					35	2	60	12	90	斑紋状	88	2	60	4	70	2	60	2	60	2	40		
実施例1-7					35	2	60	12	60	斑紋状	82	2	60	8	40	2	60	8	40	2	60	6.5	26
実施例1-8					35	2	60	12	65	斑紋状	84	2	60	7	40	2	60	7	40	2	60	6	30
実施例1-9					35	2	60	12	70	斑紋状	83	2	60	7	49	2	60	7	49	2	60	5	28
実施例1-10					35	2	60	12	80	斑紋状	88	2	60	5	52	2	60	5	52	2	60	4	40
実施例1-11					35	2	60	12	85	斑紋状	88	2	60	4	55	2	60	4	55	2	60	3	40
実施例1-12					35	0	-	14	90	斑紋状	72	0	-	6	77	0	-	6	77	0	-	4	65
実施例1-13					35	0	-	14	60	斑紋状(超音波)	52	0	-	10	44	0	-	10	44	0	-	8	30
実施例1-14					35	0	-	14	70	斑紋状(超音波)	62	0	-	9	53	0	-	9	53	0	-	7	40
実施例1-15					35	2	60	12	90	格子状	88	2	60	4	70	2	60	4	70	2	60	2	40
実施例1-16		35	2	60	12	90	ドット状	88	2	60	4	70	2	60	4	70	2	60	2	40			
実施例1-17		35	2	60	12	90	ピンホール状	88	2	60	4	70	2	60	4	70	2	60	2	40			
実施例1-18		35	2	60	12	90	ハニカム状	88	2	60	4	70	2	60	4	70	2	60	2	40			
実施例1-19		35	2	60	12	90	斑紋状	94	2	60	6	80	2	60	6	80	2	60	4	70			
実施例1-20		25	2	60	12	90	斑紋状	94	2	60	6	80	2	60	6	80	2	60	4	70			
実施例1-21		40	2	60	12	90	斑紋状	94	2	40	6	80	2	40	6	80	2	40	4	70			
実施例1-22		35	2	40	12	90	斑紋状	94	2	45	6	80	2	45	6	80	2	45	4	70			
実施例1-23		35	2	45	12	90	斑紋状	94	2	65	6	80	2	65	6	80	2	65	4	70			
実施例1-24		35	2	65	12	90	斑紋状	94	2	60	6	80	2	60	6	80	2	60	4	70			
実施例1-25		35	2	60	12	60	斑紋状	82	2	60	8	40	2	60	8	40	2	60	6.5	26			
実施例1-26		35	2	60	12	65	斑紋状	84	2	60	7	40	2	60	7	40	2	60	6	30			
実施例1-27		35	2	60	12	70	斑紋状	83	2	60	7	49	2	60	7	49	2	60	5	28			
実施例1-28		35	2	60	12	80	斑紋状	88	2	60	6	80	2	60	6	80	2	60	4	40			
実施例1-29		35	2	60	12	85	斑紋状	90	2	60	6	80	2	60	6	80	2	60	4	51			
実施例1-30		35	0	-	14	90	斑紋状	74	0	-	8	83	0	-	8	83	0	-	6	77			
実施例1-31		35	0	-	14	60	斑紋状(超音波)	54	0	-	10	44	0	-	10	44	0	-	8	30			
実施例1-32		35	0	-	14	70	斑紋状(超音波)	64	0	-	9	53	0	-	9	53	0	-	7	40			
実施例1-33		35	2	60	12	90	格子状	94	2	60	6	80	2	60	6	80	2	60	4	70			
実施例1-34		35	2	60	12	90	ドット状	94	2	60	6	80	2	60	6	80	2	60	4	70			
実施例1-35		35	2	60	12	90	ピンホール状	94	2	60	6	80	2	60	6	80	2	60	4	70			
実施例1-36	35	2	60	12	90	ハニカム状	94	2	60	6	80	2	60	6	80	2	60	4	70				



実施例	無機粒子	有機活物質	基材			表面層				容量維持率 [%]	初回充電後表面層				500サイクル後表面層					
			材料	厚み [μm]	空孔率 [%]	低空孔率層		高空孔率層			表面形状	厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]	低空孔率層		高空孔率層		
						厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]							厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]	
実施例1-37					35	2	60	12	90	斑紋状	96	2	60	8	85	2	60	6	80	
実施例1-38					25	2	60	12	90	斑紋状	96	2	60	8	85	2	60	6	80	
実施例1-39					40	2	60	12	90	斑紋状	96	2	40	8	85	2	40	6	80	
実施例1-40					35	2	40	12	90	斑紋状	96	2	45	8	85	2	45	6	80	
実施例1-41					35	2	45	12	90	斑紋状	96	2	65	8	85	2	65	6	80	
実施例1-42					35	2	65	12	90	斑紋状	96	2	60	8	85	2	60	6	80	
実施例1-43					35	2	60	12	60	斑紋状	82	2	60	8	40	2	60	6.5	26	
実施例1-44					35	2	60	12	65	斑紋状	84	2	60	8	48	2	60	6	30	
実施例1-45					35	2	60	12	70	斑紋状	88	2	60	8	55	2	60	6	40	
実施例1-46				PE	35	2	60	12	80	斑紋状	92	2	60	8	70	2	60	6	60	
実施例1-47					35	2	60	12	85	斑紋状	94	2	60	8	78	2	60	6	70	
実施例1-48					35	0	-	14	90	斑紋状	76	0	-	10	86	0	-	8	83	
実施例1-49					35	0	-	14	60	斑紋状(超音波)	56	0	-	10	44	0	-	8	30	
実施例1-50					35	0	-	14	70	斑紋状(超音波)	66	0	-	10	58	0	-	8	48	
実施例1-51					35	2	60	12	90	格子状	96	2	60	8	85	2	60	6	80	
実施例1-52					35	2	60	12	90	ドット状	96	2	60	8	85	2	60	6	80	
実施例1-53					35	2	60	12	90	ピンホール状	96	2	60	8	85	2	60	6	80	
実施例1-54					35	2	60	12	90	ハニカム状	96	2	60	8	85	2	60	6	80	
実施例1-55				アルミナ	35	2	60	12	90	斑紋状	96	2	60	8	85	2	60	6	80	
実施例1-56					25	2	60	12	90	斑紋状	96	2	60	8	85	2	60	6	80	
実施例1-57					40	2	60	12	90	斑紋状	96	2	40	8	85	2	40	6	80	
実施例1-58					35	2	40	12	90	斑紋状	96	2	45	8	85	2	45	6	80	
実施例1-59					35	2	45	12	90	斑紋状	96	2	65	8	85	2	65	6	80	
実施例1-60					35	2	65	12	90	斑紋状	96	2	60	8	85	2	60	6	80	
実施例1-61					35	2	60	12	60	斑紋状	82	2	60	8	40	2	60	6.5	26	
実施例1-62					35	2	60	12	65	斑紋状	84	2	60	8	48	2	60	6	30	
実施例1-63					35	2	60	12	70	斑紋状	88	2	60	8	55	2	60	6	40	
実施例1-64					35	2	60	12	80	斑紋状	92	2	60	8	70	2	60	6	60	
実施例1-65					35	2	60	12	85	斑紋状	94	2	60	8	78	2	60	6	70	
実施例1-66					35	0	-	14	90	斑紋状	78	0	-	10	86	0	-	8	83	
実施例1-67					35	0	-	14	60	斑紋状(超音波)	58	0	-	10	44	0	-	8	30	
実施例1-68					35	0	-	14	70	斑紋状(超音波)	68	0	-	10	58	0	-	8	48	
実施例1-69					35	2	60	12	90	格子状	96	2	60	8	85	2	60	6	80	
実施例1-70					35	2	60	12	90	ドット状	96	2	60	8	85	2	60	6	80	
実施例1-71					35	2	60	12	90	ピンホール状	96	2	60	8	85	2	60	6	80	
実施例1-72					35	2	60	12	90	ハニカム状	96	2	60	8	85	2	60	6	80	
比較例1-1					23	35	-	-	-	-	5	PEセパレータ:23→17μm	12%	PEセパレータ:23→15μm	0%					
比較例1-2				シリコン	9	35	-	-	-	-	5	PEセパレータ:35%								
比較例1-3					9	35	2	60	12	50	斑紋状	5	2	60	8	25	2	60	6	0

[表2]

実施例	無機粒子	負極活物質	基材		表面層				容量維持率 [%]	初回充電後表面層				500サイクル後表面層							
					低空孔率層		高空孔率層			低空孔率層		高空孔率層		低空孔率層		高空孔率層					
					厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]		厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]				
実施例2-1	ペーマイト	シリコン	PE	9	35	2	60	12	90	斑紋状	90	2	60	4	70	2	60	2	40		
実施例2-2					25	2	60	12	90	斑紋状	90	2	60	4	70	2	60	2	60	2	40
実施例2-3					40	2	60	12	90	斑紋状	90	2	60	4	70	2	60	2	60	2	40
実施例2-4					35	2	40	12	90	斑紋状	90	2	40	4	70	2	40	2	40	2	40
実施例2-5					35	2	45	12	90	斑紋状	90	2	45	4	70	2	45	2	45	2	40
実施例2-6					35	2	65	12	90	斑紋状	90	2	65	4	70	2	65	2	65	2	40
実施例2-7					35	2	60	12	60	斑紋状	84	2	60	8	40	2	60	2	60	6.5	26
実施例2-8					35	2	60	12	65	斑紋状	86	2	60	7	40	2	60	2	60	6	30
実施例2-9					35	2	60	12	70	斑紋状	85	2	60	7	49	2	60	2	60	5	28
実施例2-10					35	2	60	12	80	斑紋状	90	2	60	5	52	2	60	2	60	4	40
実施例2-11					35	2	60	12	85	斑紋状	90	2	60	4	55	2	60	2	60	3	40
実施例2-12					35	0	-	14	90	斑紋状	74	0	-	6	77	0	-	4	65		
実施例2-13					35	0	-	14	60	斑紋状(超音波)	54	0	-	10	44	0	-	8	30		
実施例2-14					35	0	-	14	70	斑紋状(超音波)	64	0	-	9	53	0	-	7	40		
実施例2-15					35	2	60	12	90	格子状	90	2	60	4	70	2	60	2	60	2	40
実施例2-16					35	2	60	12	90	ドット状	90	2	60	4	70	2	60	2	60	2	40
実施例2-17					35	2	60	12	90	ピンホール状	90	2	60	4	70	2	60	2	60	2	40
実施例2-18					35	2	60	12	90	ハニカム状	90	2	60	4	70	2	60	2	60	2	40
実施例2-19		35	2	60	12	90	斑紋状	96	2	60	6	80	2	60	2	60	4	70			
実施例2-20		25	2	60	12	90	斑紋状	96	2	60	6	80	2	60	2	60	4	70			
実施例2-21		40	2	60	12	90	斑紋状	96	2	60	6	80	2	60	2	60	4	70			
実施例2-22		35	2	40	12	90	斑紋状	96	2	40	6	80	2	40	2	40	4	70			
実施例2-23		35	2	45	12	90	斑紋状	96	2	45	6	80	2	45	2	45	4	70			
実施例2-24		35	2	65	12	90	斑紋状	96	2	65	6	80	2	65	2	65	4	70			
実施例2-25		35	2	60	12	60	斑紋状	84	2	60	8	40	2	60	2	60	6.5	26			
実施例2-26		35	2	60	12	65	斑紋状	86	2	60	7	40	2	60	2	60	6	30			
実施例2-27		35	2	60	12	70	斑紋状	85	2	60	7	49	2	60	2	60	5	28			
実施例2-28		35	2	60	12	80	斑紋状	90	2	60	6	80	2	60	2	60	4	40			
実施例2-29		35	2	60	12	85	斑紋状	92	2	60	6	80	2	60	2	60	4	51			
実施例2-30		35	0	-	14	90	斑紋状	76	0	-	6	83	0	-	6	77					
実施例2-31		35	0	-	14	60	斑紋状(超音波)	56	0	-	10	44	0	-	8	30					
実施例2-32		35	0	-	14	70	斑紋状(超音波)	66	0	-	9	53	0	-	7	40					
実施例2-33		35	2	60	12	90	格子状	96	2	60	6	80	2	60	2	60	4	70			
実施例2-34		35	2	60	12	90	ドット状	96	2	60	6	80	2	60	2	60	4	70			
実施例2-35		35	2	60	12	90	ピンホール状	96	2	60	6	80	2	60	2	60	4	70			
実施例2-36		35	2	60	12	90	ハニカム状	96	2	60	6	80	2	60	2	60	4	70			

実施例	無機粒子	負極活物質	基材		表面層				初回充電後表面層				500サイクル後表面層						
					低空孔率層		高空孔率層		低空孔率層		高空孔率層		低空孔率層		高空孔率層				
					厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]			
実施例2-37	ペーマイト	チタン酸 リチウム	PE	9	35	2	60	12	90	斑紋状	98	2	60	8	85	2	60	6	80
実施例2-38					25	2	60	12	90	斑紋状	98	2	60	8	85	2	60	6	80
実施例2-39					40	2	60	12	90	斑紋状	98	2	60	8	85	2	60	6	80
実施例2-40					35	2	40	12	90	斑紋状	98	2	40	8	85	2	40	6	80
実施例2-41					35	2	45	12	90	斑紋状	98	2	45	8	85	2	45	6	80
実施例2-42					35	2	65	12	90	斑紋状	98	2	65	8	85	2	65	6	80
実施例2-43					35	2	60	12	60	斑紋状	84	2	60	8	40	2	60	6.5	26
実施例2-44					35	2	60	12	65	斑紋状	86	2	60	8	48	2	60	6	30
実施例2-45					35	2	60	12	70	斑紋状	90	2	60	8	55	2	60	6	40
実施例2-46					35	2	60	12	80	斑紋状	94	2	60	8	70	2	60	6	60
実施例2-47					35	2	60	12	85	斑紋状	96	2	60	8	78	2	60	6	70
実施例2-48					35	0	-	14	90	斑紋状	78	0	-	10	86	0	-	6	83
実施例2-49					35	0	-	14	60	斑紋状(超音波)	58	0	-	10	44	0	-	6	30
実施例2-50					35	0	-	14	70	斑紋状(超音波)	68	0	-	10	58	0	-	6	48
実施例2-51					35	2	60	12	90	格子状	98	2	60	8	85	2	60	6	80
実施例2-52					35	2	60	12	90	ドット状	98	2	60	8	85	2	60	6	80
実施例2-53					35	2	60	12	90	ピンホール状	98	2	60	8	85	2	60	6	80
実施例2-54					35	2	60	12	90	ハニカム状	98	2	60	8	85	2	60	6	80
実施例2-55					35	2	60	12	90	斑紋状	98	2	60	8	85	2	60	6	80
実施例2-56					25	2	60	12	90	斑紋状	98	2	60	8	85	2	60	6	80
実施例2-57					40	2	60	12	90	斑紋状	98	2	60	8	85	2	60	6	80
実施例2-58					35	2	40	12	90	斑紋状	98	2	40	8	85	2	40	6	80
実施例2-59					35	2	45	12	90	斑紋状	98	2	45	8	85	2	45	6	80
実施例2-60					35	2	65	12	90	斑紋状	98	2	65	8	85	2	65	6	80
実施例2-61					35	2	60	12	60	斑紋状	84	2	60	8	40	2	60	6.5	26
実施例2-62					35	2	60	12	65	斑紋状	86	2	60	8	48	2	60	6	30
実施例2-63					35	2	60	12	70	斑紋状	90	2	60	8	55	2	60	6	40
実施例2-64					35	2	60	12	80	斑紋状	94	2	60	8	70	2	60	6	60
実施例2-65	35	2	60	12	85	斑紋状	96	2	60	8	78	2	60	6	70				
実施例2-66	35	0	-	14	90	斑紋状	80	0	-	10	86	0	-	6	83				
実施例2-67	35	0	-	14	60	斑紋状(超音波)	60	0	-	10	44	0	-	6	30				
実施例2-68	35	0	-	14	70	斑紋状(超音波)	70	0	-	10	58	0	-	6	48				
実施例2-69	35	2	60	12	90	格子状	98	2	60	8	85	2	60	6	80				
実施例2-70	35	2	60	12	90	ドット状	98	2	60	8	85	2	60	6	80				
実施例2-71	35	2	60	12	90	ピンホール状	98	2	60	8	85	2	60	6	80				
実施例2-72	35	2	60	12	90	ハニカム状	98	2	60	8	85	2	60	6	80				

[0321] 表1および表2から分かるように、基材と、基材よりも高い空孔率を有する低空孔率層と、低空孔率層よりも高い空孔率を有する高空孔率層からなるセパレータを用いた各実施例の円筒型電池では、容量維持率がいずれも80%以上であることが確認された。また、高空孔率層の空孔率を80%以上とすることにより、容量維持率が顕著に向上することが分かった。このような傾向は、負極活物質の種類に関わらず確認できた。

[0322] 一方、比較例1-1～比較例1-3では、容量維持率が5%と顕著にサイクル特性が低下した。厚さ23 $\mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを用いた比較例1-1は、500サイクル充放電後に電池を解体して得たセパレータが、厚さ15 $\mu\text{m}$ まで圧縮されて空孔が目潰れするとともに、潰れた空孔内に副生成物が入り込んで目詰まりが生じていた。比較例1-1では、セパレータのイオン通過機能が損なわれ、サイクル特性の低下が生じたと考えられる。

[0323] 厚さ9 $\mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜からなり、正極および負極とのそれぞれの間には間隙を設けた構成の比較例1-2では、500サイクル充放電後に電池を解体したところ、電極が座屈していた。比較例1-2では、電極の座屈により、例えば負極が座屈して負極同士が対向する等、負極の座屈部分が正極と近接対面しなくなり、正極に正対する有効な負極の面積が激減した。このため、正負極間に非水電解液が存在していても、正負極間で電池反応が行われない領域が生じ、電池反応が有効に行われなかったと考えられる。

[0324] 高空孔率層の空孔率を50%とした比較例1-3では、初回充電後の空孔率が25%であったものの、500サイクル後には高空孔率層が空孔率が0%と目詰まりした状態となっていた。比較例1-3では、製造時における高空孔率層の空孔率が低く、少量の潰れでも空孔率が大きく低下したと考えられる。

[0325] <実施例3-1>～<実施例3-182>および<比較例3-1>

実施例3-1～実施例3-182および比較例3-1では、セパレータの表面層を構成する無機粒子と樹脂材料とを変更して本技術の効果を確認した

。

[0326] <実施例 3-1>

実施例 1-1 と同様にして、厚さ 9  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製微多孔性フィルム上に、無機粒子としてアルミナを用いると共に、樹脂材料としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いて、片面厚さ 1  $\mu\text{m}$  (両面厚さ合計 2  $\mu\text{m}$ )、空孔率 60% の低空孔率層と、片面厚さ 6  $\mu\text{m}$  (両面厚さ合計 12  $\mu\text{m}$ )、空孔率 90% の高空孔率層を有するセパレータを作製した。このセパレータと、負極活物質として黒鉛とを用いた円筒型電池を作製した。

[0327] <実施例 3-2>

セパレータの表面層に用いる樹脂材料として、ポリフッ化ビニリデンの代わりにポリイミドを用いたこと以外は実施例 3-1 と同様にして円筒型電池を作製した。

[0328] <実施例 3-3>

セパレータの表面層に用いる樹脂材料として、ポリフッ化ビニリデンの代わりにアラミド (全芳香族ポリアミド) を用いたこと以外は実施例 3-1 と同様にして円筒型電池を作製した。

[0329] <実施例 3-4>

セパレータの表面層に用いる樹脂材料として、ポリフッ化ビニリデンの代わりにポリアクリロニトリルを用いたこと以外は実施例 3-1 と同様にして円筒型電池を作製した。

[0330] <実施例 3-5>

セパレータの表面層に用いる樹脂材料として、ポリフッ化ビニリデンの代わりにポリビニルアルコールを用いたこと以外は実施例 3-1 と同様にして円筒型電池を作製した。

[0331] <実施例 3-6>

セパレータの表面層に用いる樹脂材料として、ポリフッ化ビニリデンの代わりにポリエーテルを用いたこと以外は実施例 3-1 と同様にして円筒型電池を作製した。

## [0332] &lt;実施例 3-7&gt;

セパレータの表面層に用いる樹脂材料として、ポリフッ化ビニリデンの代わりにアクリル酸樹脂を用いた以外は実施例 3-1 と同様にして円筒型電池を作製した。

## [0333] &lt;実施例 3-8&gt;~&lt;実施例 3-14&gt;

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにベーマイトを用いたこと以外は、実施例 3-1 ~実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ 0.8 : 0.2）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、ベーマイトの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

## [0334] &lt;実施例 3-15&gt;~&lt;実施例 3-21&gt;

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに窒化アルミニウム（AlN、比重 3.26 g/cm<sup>3</sup>）を用いたこと以外は、実施例 3-1 ~実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ 0.8 : 0.2）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、窒化アルミニウムの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

## [0335] &lt;実施例 3-22&gt;~&lt;実施例 3-28&gt;

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに窒化ホウ素（BN、比重 2.18 g/cm<sup>3</sup>）を用いたこと以外は、実施例 3-1 ~実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ 0.8 : 0.2）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、窒化ホウ素の仕込み量を、比重に比例するように調整した。

## [0336] &lt;実施例 3-29&gt;~&lt;実施例 3-35&gt;

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに炭化ケイ素（SiC、比重 5.43 g/cm<sup>3</sup>）を用いたこと以外は、実施例 3-1 ~実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無

機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ0.8 : 0.2）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、炭化ケイ素の仕込み量を、比重に比例するように調整した。

[0337] <実施例3-36>~<実施例3-42>

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにタルク ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 、比重 $2.7\text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例3-1~実施例3-7とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ0.8 : 0.2）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、タルクの仕込み量を、比例するように調整した。

[0338] <実施例3-43>~<実施例3-49>

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに $Li_2O_4$  (比重 $3.01\text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例3-1~実施例3-7とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ0.8 : 0.2）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、 $Li_2O_4$ の仕込み量を、比重に比例するように調整した。

[0339] <実施例3-50>~<実施例3-56>

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに $Li_3PO_4$  (比重 $2.54\text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例3-1~実施例3-7とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ0.8 : 0.2）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、 $Li_3PO_4$ の仕込み量を、比重に比例するように調整した。

[0340] <実施例3-57>~<実施例3-63>

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに $LiF$  (比重 $2.64\text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例3-1~実施例3-7とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ0.8 : 0.2）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、 $LiF$ の仕込み量を、比重に比例するように調整した。

## [0341] &lt;実施例 3-64&gt;~&lt;実施例 3-70&gt;

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにダイヤモンド（比重 $3.52\text{ g/cm}^3$ ）を用いたこと以外は、実施例 3-1~実施例 3-7とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ $0.8:0.2$ ）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、ダイヤモンドの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

## [0342] &lt;実施例 3-71&gt;~&lt;実施例 3-77&gt;

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに酸化ジルコニウム（ $\text{ZrO}_2$ 、比重 $6.00\text{ g/cm}^3$ ）を用いたこと以外は、実施例 3-1~実施例 3-7とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ $0.8:0.2$ ）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、酸化ジルコニウムの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

## [0343] &lt;実施例 3-78&gt;~&lt;実施例 3-84&gt;

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに酸化イットリウム（ $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、比重 $5.01\text{ g/cm}^3$ ）を用いたこと以外は、実施例 3-1~実施例 3-7とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ $0.8:0.2$ ）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、酸化イットリウムの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

## [0344] &lt;実施例 3-85&gt;~&lt;実施例 3-91&gt;

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにチタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ 、比重 $6.02\text{ g/cm}^3$ ）を用いたこと以外は、実施例 3-1~実施例 3-7とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ $0.8:0.2$ ）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、チタン酸バリウムの仕込み量を、比重に比例するように調整した。



## [0345] &lt;実施例 3-92&gt;~&lt;実施例 3-98&gt;

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにチタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ 、比重  $3.99 \text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例 3-1~実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比 (ほぼ  $0.8 : 0.2$ ) を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、チタン酸ストロンチウムの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

## [0346] &lt;実施例 3-99&gt;~&lt;実施例 3-105&gt;

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに酸化ケイ素 (比重  $2.20 \text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例 3-1~実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比 (ほぼ  $0.8 : 0.2$ ) を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、酸化ケイ素の仕込み量を、比重に比例するように調整した。

## [0347] &lt;実施例 3-106&gt;~&lt;実施例 3-112&gt;

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにゼオライト (比重  $2.20 \text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例 3-1~実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比 (ほぼ  $0.8 : 0.2$ ) を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、ゼオライトの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

## [0348] &lt;実施例 3-113&gt;~&lt;実施例 3-119&gt;

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに硫酸バリウム (比重  $4.50 \text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例 3-1~実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比 (ほぼ  $0.8 : 0.2$ ) を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、硫酸バリウムの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

## [0349] &lt;実施例 3-120&gt;~&lt;実施例 3-126&gt;

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに酸化チ

タン ( $\text{TiO}_2$ 、比重  $4.20 \text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例 3-1 ~ 実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比 (ほぼ  $0.8 : 0.2$ ) を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、酸化チタンの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

[0350] <実施例 3-127> ~ <実施例 3-133>

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに酸化マグネシウム (比重  $3.60 \text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例 3-1 ~ 実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比 (ほぼ  $0.8 : 0.2$ ) を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、酸化マグネシウムの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

[0351] <実施例 3-134> ~ <実施例 3-140>

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに黒鉛 (比重  $2.25 \text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例 3-1 ~ 実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比 (ほぼ  $0.8 : 0.2$ ) を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、黒鉛の仕込み量を、比重に比例するように調整した。

[0352] <実施例 3-141> ~ <実施例 3-147>

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにカーボンナノチューブ (比重  $2.00 \text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例 3-1 ~ 実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比 (ほぼ  $0.8 : 0.2$ ) を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、カーボンナノチューブの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

[0353] <実施例 3-148> ~ <実施例 3-154>

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに水酸化アルミニウム ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、比重  $2.42 \text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は

、実施例 3-1～実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ 0.8 : 0.2）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、水酸化アルミニウムの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

[0354] <実施例 3-155>～<実施例 3-161>

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに炭化ホウ素 ( $B_4C$ 、比重  $2.51 \text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例 3-1～実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ 0.8 : 0.2）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、炭化ホウ素の仕込み量を、比重に比例するように調整した。

[0355] <実施例 3-162>～<実施例 3-168>

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに窒化ケイ素 ( $Si_3N_4$ 、比重  $3.44 \text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例 3-1～実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ 0.8 : 0.2）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、窒化ケイ素の仕込み量を、比重に比例するように調整した。

[0356] <実施例 3-169>～<実施例 3-175>

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに窒化チタン ( $TiN$ 、比重  $5.43 \text{ g/cm}^3$ ) を用いたこと以外は、実施例 3-1～実施例 3-7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ 0.8 : 0.2）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、窒化チタンの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

[0357] <実施例 3-176>～<実施例 3-182>

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりに酸化亜鉛（比重  $5.61 \text{ g/cm}^3$ ）を用いたこと以外は、実施例 3-1～実施例 3

－ 7 とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ 0.8 : 0.2）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、酸化亜鉛の仕込み量を、比重に比例するように調整した。

[0358] <比較例 3－1>

比較例 1－1 と同様に、厚さ 23  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製微多孔性フィルムをセパレータとして用いたこと以外は実施例 3－1 と同様にして円筒型電池を作製した。

[0359] [電池の評価]

(a) サイクル試験

作製した各実施例および各比較例の円筒型電池について、実施例 1－1 と同様にしてサイクル試験を行った。

[0360] 以下の表 3 に、評価結果を示す。

[0361]

[表3]

	負極 活物質	基材		表面層			500サイクル 容量維持率 [%]
		材料	厚さ [ $\mu\text{m}$ ]	無機粒子	樹脂材料	空孔率	
実施例3-1	黒鉛	PE	9	アルミナ	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	96
実施例3-2					ポリイミド		94
実施例3-3					アラミド(ポリアミド)		96
実施例3-4					ポリアクリロニトリル		94
実施例3-5					ポリビニルアルコール		94
実施例3-6					ポリエーテル		94
実施例3-7				アクリル酸樹脂	94		
実施例3-8				ポリフッ化ビニリデン	98		
実施例3-9				ポリイミド	96		
実施例3-10				アラミド(ポリアミド)	98		
実施例3-11				ポリアクリロニトリル	96		
実施例3-12				ポリビニルアルコール	96		
実施例3-13				ポリエーテル	96		
実施例3-14				アクリル酸樹脂	96		
実施例3-15				ポリフッ化ビニリデン	91		
実施例3-16				ポリイミド	89		
実施例3-17				アラミド(ポリアミド)	91		
実施例3-18				ポリアクリロニトリル	89		
実施例3-19				ポリビニルアルコール	89		
実施例3-20				ポリエーテル	89		
実施例3-21				アクリル酸樹脂	89		
実施例3-22				ポリフッ化ビニリデン	95		
実施例3-23				ポリイミド	93		
実施例3-24				アラミド(ポリアミド)	95		
実施例3-25				ポリアクリロニトリル	93		
実施例3-26				ポリビニルアルコール	93		
実施例3-27				ポリエーテル	93		
実施例3-28				アクリル酸樹脂	93		
実施例3-29				ポリフッ化ビニリデン	95		
実施例3-30				ポリイミド	93		
実施例3-31				アラミド(ポリアミド)	95		
実施例3-32				ポリアクリロニトリル	93		
実施例3-33				ポリビニルアルコール	93		
実施例3-34				ポリエーテル	93		
実施例3-35				アクリル酸樹脂	93		
実施例3-36				ポリフッ化ビニリデン	95		
実施例3-37				ポリイミド	93		
実施例3-38				アラミド(ポリアミド)	95		
実施例3-39				ポリアクリロニトリル	93		
実施例3-40				ポリビニルアルコール	93		
実施例3-41				ポリエーテル	93		
実施例3-42				アクリル酸樹脂	93		
実施例3-43				ポリフッ化ビニリデン	91		
実施例3-44				ポリイミド	89		
実施例3-45				アラミド(ポリアミド)	91		
実施例3-46				ポリアクリロニトリル	89		
実施例3-47				ポリビニルアルコール	89		
実施例3-48				ポリエーテル	89		
実施例3-49				アクリル酸樹脂	89		
実施例3-50				ポリフッ化ビニリデン	91		
実施例3-51				ポリイミド	89		
実施例3-52				アラミド(ポリアミド)	91		
実施例3-53				ポリアクリロニトリル	89		
実施例3-54				ポリビニルアルコール	89		
実施例3-55				ポリエーテル	89		
実施例3-56				アクリル酸樹脂	89		
				窒化			
				アルミニウム			
				窒化			
				ホウ素			
				炭化ケイ素			
				タルク			
				$\text{Li}_2\text{O}_4$			
				$\text{Li}_3\text{PO}_4$			

	負極 活物質	基材		表面層			500サイクル 容量維持率 [%]
		材料	厚さ [μm]	無機粒子	樹脂材料	空孔率	
実施例3-57	黒鉛	PE	9	LiF	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	91
実施例3-58					ポリイミド		89
実施例3-59					アラミド(ポリアミド)		91
実施例3-60					ポリアクリロニトリル		89
実施例3-61					ポリビニルアルコール		89
実施例3-62					ポリエーテル		89
実施例3-63					アクリル酸樹脂		89
実施例3-64					ポリフッ化ビニリデン		91
実施例3-65				ポリイミド	89		
実施例3-66				アラミド(ポリアミド)	91		
実施例3-67				ポリアクリロニトリル	89		
実施例3-68				ポリビニルアルコール	89		
実施例3-69				ポリエーテル	89		
実施例3-70				アクリル酸樹脂	89		
実施例3-71				ポリフッ化ビニリデン	97		
実施例3-72				ポリイミド	95		
実施例3-73				アラミド(ポリアミド)	97		
実施例3-74				ポリアクリロニトリル	95		
実施例3-75				ポリビニルアルコール	95		
実施例3-76				ポリエーテル	95		
実施例3-77				アクリル酸樹脂	95		
実施例3-78				ポリフッ化ビニリデン	93		
実施例3-79				ポリイミド	91		
実施例3-80				アラミド(ポリアミド)	93		
実施例3-81				ポリアクリロニトリル	91		
実施例3-82				ポリビニルアルコール	91		
実施例3-83				ポリエーテル	91		
実施例3-84				アクリル酸樹脂	91		
実施例3-85				ポリフッ化ビニリデン	96		
実施例3-86				ポリイミド	94		
実施例3-87				アラミド(ポリアミド)	96		
実施例3-88				ポリアクリロニトリル	94		
実施例3-89				ポリビニルアルコール	94		
実施例3-90				ポリエーテル	94		
実施例3-91				アクリル酸樹脂	94		
実施例3-92				ポリフッ化ビニリデン	93		
実施例3-93				ポリイミド	91		
実施例3-94				アラミド(ポリアミド)	93		
実施例3-95				ポリアクリロニトリル	91		
実施例3-96				ポリビニルアルコール	91		
実施例3-97	ポリエーテル	91					
実施例3-98	アクリル酸樹脂	91					
実施例3-99	ポリフッ化ビニリデン	96					
実施例3-100	ポリイミド	94					
実施例3-101	アラミド(ポリアミド)	96					
実施例3-102	ポリアクリロニトリル	94					
実施例3-103	ポリビニルアルコール	94					
実施例3-104	ポリエーテル	94					
実施例3-105	アクリル酸樹脂	94					
実施例3-106	ポリフッ化ビニリデン	93					
実施例3-107	ポリイミド	91					
実施例3-108	アラミド(ポリアミド)	93					
実施例3-109	ポリアクリロニトリル	91					
実施例3-110	ポリビニルアルコール	91					
実施例3-111	ポリエーテル	91					
実施例3-112	アクリル酸樹脂	91					

	負極 活物質	基材		表面層			500サイクル 容量維持率 [%]
		材料	厚さ [μm]	無機粒子	樹脂材料	空孔率	
実施例3-113	黒鉛	PE	9	硫酸 バリウム	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	93
実施例3-114					ポリイミド		91
実施例3-115					アラミド(ポリアミド)		93
実施例3-116					ポリアクリロニトリル		91
実施例3-117					ポリビニルアルコール		91
実施例3-118					ポリエーテル		91
実施例3-119				アクリル酸樹脂	91		
実施例3-120				酸化チタン	ポリフッ化ビニリデン		93
実施例3-121					ポリイミド		91
実施例3-122					アラミド(ポリアミド)		93
実施例3-123					ポリアクリロニトリル		91
実施例3-124					ポリビニルアルコール		91
実施例3-125					ポリエーテル		91
実施例3-126				アクリル酸樹脂	91		
実施例3-127				酸化マグネ シウム	ポリフッ化ビニリデン		93
実施例3-128					ポリイミド		91
実施例3-129					アラミド(ポリアミド)		93
実施例3-130					ポリアクリロニトリル		91
実施例3-131					ポリビニルアルコール		91
実施例3-132					ポリエーテル		91
実施例3-133				アクリル酸樹脂	91		
実施例3-134				黒鉛	ポリフッ化ビニリデン		91
実施例3-135					ポリイミド		89
実施例3-136					アラミド(ポリアミド)		91
実施例3-137					ポリアクリロニトリル		89
実施例3-138					ポリビニルアルコール		89
実施例3-139					ポリエーテル		89
実施例3-140				アクリル酸樹脂	89		
実施例3-141				カーボンナノ チューブ	ポリフッ化ビニリデン		91
実施例3-142					ポリイミド		89
実施例3-143					アラミド(ポリアミド)		91
実施例3-144					ポリアクリロニトリル		89
実施例3-145					ポリビニルアルコール		89
実施例3-146					ポリエーテル		89
実施例3-147				アクリル酸樹脂	89		
実施例3-148				水酸化 アルミニウム	ポリフッ化ビニリデン		91
実施例3-149	ポリイミド	89					
実施例3-150	アラミド(ポリアミド)	91					
実施例3-151	ポリアクリロニトリル	89					
実施例3-152	ポリビニルアルコール	89					
実施例3-153	ポリエーテル	89					
実施例3-154	アクリル酸樹脂	89					
実施例3-155	炭化ホウ素	ポリフッ化ビニリデン	91				
実施例3-156		ポリイミド	89				
実施例3-157		アラミド(ポリアミド)	91				
実施例3-158		ポリアクリロニトリル	89				
実施例3-159		ポリビニルアルコール	89				
実施例3-160		ポリエーテル	89				
実施例3-161	アクリル酸樹脂	89					
実施例3-162	窒化ケイ素	ポリフッ化ビニリデン	91				
実施例3-163		ポリイミド	89				
実施例3-164		アラミド(ポリアミド)	91				
実施例3-165		ポリアクリロニトリル	89				
実施例3-166		ポリビニルアルコール	89				
実施例3-167		ポリエーテル	89				
実施例3-168	アクリル酸樹脂	89					

	負極活物質	基材		表面層			500サイクル容量維持率 [%]				
		材料	厚さ [μm]	無機粒子	樹脂材料	空孔率					
実施例3-169	黒鉛	PE	9	窒化チタン	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	91				
実施例3-170					ポリイミド		89				
実施例3-171					アラミド(ポリアミド)		91				
実施例3-172					ポリアクリロニトリル		89				
実施例3-173					ポリビニルアルコール		89				
実施例3-174					ポリエーテル		89				
実施例3-175					アクリル酸樹脂		89				
実施例3-176					ポリフッ化ビニリデン		91				
実施例3-177					ポリイミド		89				
実施例3-178				アラミド(ポリアミド)	91						
実施例3-179				ポリアクリロニトリル	89						
実施例3-180				ポリビニルアルコール	89						
実施例3-181				ポリエーテル	89						
実施例3-182				アクリル酸樹脂	89						
比較例3-1				黒鉛	PE		23	—	—	—	52

[0362] 表3から分かるように、基材と、基材よりも高い空孔率を有する低空孔率層と、低空孔率層よりも高い空孔率を有する高空孔率層とからなるセパレータを用いた各実施例の円筒型電池では、無機粒子および樹脂材料を代えた場合であっても、500サイクル後の容量維持率がいずれも80%以上であり、高いサイクル特性が得られた。一方、本技術の低空孔率層および高空孔率層からなる表面層を有しないセパレータでは、サイクル試験における容量維持率が低かった。

[0363] <実施例4-1>~<実施例4-182>および<比較例4-1>

負極活物質として黒鉛の代わりに実施例1-1と同様のシリコンを用いたこと以外は、実施例3-1~実施例3-182および比較例3-1と同様に、実施例4-1~実施例4-182および比較例4-1の円筒型電池をそれぞれ作製した。なお、負極活物質層を形成する負極合剤スラリーは、実施例1-1と同様の組成とした。

[0364] [電池の評価]

(a) サイクル試験

作製した各実施例および各比較例の円筒型電池について、実施例1-1と同様にしてサイクル試験を行った。

[0365] 以下の表4に、評価結果を示す。

[0366]



[表4]

	負極 活物質	基材		表面層			500サイクル 容量維持率 [%]
		材料	厚さ [μm]	無機粒子	樹脂材料	空孔率	
実施例4-1	シリコン	PE	9	アルミナ	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	88
実施例4-2					ポリイミド		86
実施例4-3					アラミド(ポリアミド)		88
実施例4-4					ポリアクリロニトリル		86
実施例4-5					ポリビニルアルコール		86
実施例4-6					ポリエーテル		86
実施例4-7					アクリル酸樹脂		86
実施例4-8					ポリフッ化ビニリデン		90
実施例4-9				ポリイミド	88		
実施例4-10				アラミド(ポリアミド)	90		
実施例4-11				ポリアクリロニトリル	88		
実施例4-12				ポリビニルアルコール	88		
実施例4-13				ポリエーテル	88		
実施例4-14				アクリル酸樹脂	88		
実施例4-15				ポリフッ化ビニリデン	83		
実施例4-16				ポリイミド	81		
実施例4-17				アラミド(ポリアミド)	83		
実施例4-18				ポリアクリロニトリル	81		
実施例4-19				ポリビニルアルコール	81		
実施例4-20				ポリエーテル	81		
実施例4-21				アクリル酸樹脂	81		
実施例4-22				ポリフッ化ビニリデン	87		
実施例4-23				ポリイミド	85		
実施例4-24				アラミド(ポリアミド)	87		
実施例4-25				ポリアクリロニトリル	85		
実施例4-26				ポリビニルアルコール	85		
実施例4-27				ポリエーテル	85		
実施例4-28				アクリル酸樹脂	85		
実施例4-29				ポリフッ化ビニリデン	87		
実施例4-30				ポリイミド	85		
実施例4-31				アラミド(ポリアミド)	87		
実施例4-32				ポリアクリロニトリル	85		
実施例4-33				ポリビニルアルコール	85		
実施例4-34				ポリエーテル	85		
実施例4-35				アクリル酸樹脂	85		
実施例4-36				ポリフッ化ビニリデン	87		
実施例4-37				ポリイミド	85		
実施例4-38				アラミド(ポリアミド)	87		
実施例4-39				ポリアクリロニトリル	85		
実施例4-40				ポリビニルアルコール	85		
実施例4-41				ポリエーテル	85		
実施例4-42				アクリル酸樹脂	85		
実施例4-43				ポリフッ化ビニリデン	83		
実施例4-44				ポリイミド	81		
実施例4-45				アラミド(ポリアミド)	83		
実施例4-46				ポリアクリロニトリル	81		
実施例4-47				ポリビニルアルコール	81		
実施例4-48				ポリエーテル	81		
実施例4-49				アクリル酸樹脂	81		
実施例4-50				ポリフッ化ビニリデン	83		
実施例4-51				ポリイミド	81		
実施例4-52				アラミド(ポリアミド)	83		
実施例4-53				ポリアクリロニトリル	81		
実施例4-54				ポリビニルアルコール	81		
実施例4-55				ポリエーテル	81		
実施例4-56				アクリル酸樹脂	81		

	負極 活物質	基材		表面層			500サイクル 容量維持率 [%]
		材料	厚さ [ $\mu\text{m}$ ]	無機粒子	樹脂材料	空孔率	
実施例4-57	シリコン	PE	9	LiF	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	83
実施例4-58					ポリイミド		81
実施例4-59					アラミド(ポリアミド)		83
実施例4-60					ポリアクリロニトリル		81
実施例4-61					ポリビニルアルコール		81
実施例4-62					ポリエーテル		81
実施例4-63					アクリル酸樹脂		81
実施例4-64					ポリフッ化ビニリデン		83
実施例4-65				ポリイミド	81		
実施例4-66				アラミド(ポリアミド)	83		
実施例4-67				ポリアクリロニトリル	81		
実施例4-68				ポリビニルアルコール	81		
実施例4-69				ポリエーテル	81		
実施例4-70				アクリル酸樹脂	81		
実施例4-71				ポリフッ化ビニリデン	89		
実施例4-72				ポリイミド	87		
実施例4-73				アラミド(ポリアミド)	89		
実施例4-74				ポリアクリロニトリル	87		
実施例4-75				ポリビニルアルコール	87		
実施例4-76				ポリエーテル	87		
実施例4-77				アクリル酸樹脂	87		
実施例4-78				ポリフッ化ビニリデン	85		
実施例4-79				ポリイミド	83		
実施例4-80				アラミド(ポリアミド)	85		
実施例4-81				ポリアクリロニトリル	83		
実施例4-82				ポリビニルアルコール	83		
実施例4-83				ポリエーテル	83		
実施例4-84				アクリル酸樹脂	83		
実施例4-85				ポリフッ化ビニリデン	88		
実施例4-86				ポリイミド	86		
実施例4-87				アラミド(ポリアミド)	88		
実施例4-88				ポリアクリロニトリル	86		
実施例4-89				ポリビニルアルコール	86		
実施例4-90				ポリエーテル	86		
実施例4-91				アクリル酸樹脂	86		
実施例4-92				ポリフッ化ビニリデン	85		
実施例4-93				ポリイミド	83		
実施例4-94				アラミド(ポリアミド)	85		
実施例4-95				ポリアクリロニトリル	83		
実施例4-96				ポリビニルアルコール	83		
実施例4-97				ポリエーテル	83		
実施例4-98	アクリル酸樹脂	83					
実施例4-99	ポリフッ化ビニリデン	88					
実施例4-100	ポリイミド	86					
実施例4-101	アラミド(ポリアミド)	88					
実施例4-102	ポリアクリロニトリル	86					
実施例4-103	ポリビニルアルコール	86					
実施例4-104	ポリエーテル	86					
実施例4-105	アクリル酸樹脂	86					
実施例4-106	ポリフッ化ビニリデン	85					
実施例4-107	ポリイミド	83					
実施例4-108	アラミド(ポリアミド)	85					
実施例4-109	ポリアクリロニトリル	83					
実施例4-110	ポリビニルアルコール	83					
実施例4-111	ポリエーテル	83					
実施例4-112	アクリル酸樹脂	83					

	負極 活物質	基材		表面層			500サイクル 容量維持率 [%]
		材料	厚さ [μm]	無機粒子	樹脂材料	空孔率	
実施例4-113	シリコン	PE	9	硫酸 バリウム	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	85
実施例4-114					ポリイミド		83
実施例4-115					アラミド(ポリアミド)		85
実施例4-116					ポリアクリロニトリル		83
実施例4-117					ポリビニルアルコール		83
実施例4-118					ポリエーテル		83
実施例4-119					アクリル酸樹脂		83
実施例4-120					ポリフッ化ビニリデン		85
実施例4-121				ポリイミド	83		
実施例4-122				アラミド(ポリアミド)	85		
実施例4-123				ポリアクリロニトリル	83		
実施例4-124				ポリビニルアルコール	83		
実施例4-125				ポリエーテル	83		
実施例4-126				アクリル酸樹脂	83		
実施例4-127				ポリフッ化ビニリデン	85		
実施例4-128				ポリイミド	83		
実施例4-129				アラミド(ポリアミド)	85		
実施例4-130				ポリアクリロニトリル	83		
実施例4-131				ポリビニルアルコール	83		
実施例4-132				ポリエーテル	83		
実施例4-133				アクリル酸樹脂	83		
実施例4-134				ポリフッ化ビニリデン	83		
実施例4-135				ポリイミド	81		
実施例4-136				アラミド(ポリアミド)	83		
実施例4-137				ポリアクリロニトリル	81		
実施例4-138				ポリビニルアルコール	81		
実施例4-139				ポリエーテル	81		
実施例4-140				アクリル酸樹脂	81		
実施例4-141				ポリフッ化ビニリデン	83		
実施例4-142				ポリイミド	81		
実施例4-143				アラミド(ポリアミド)	83		
実施例4-144				ポリアクリロニトリル	81		
実施例4-145				ポリビニルアルコール	81		
実施例4-146				ポリエーテル	81		
実施例4-147				アクリル酸樹脂	81		
実施例4-148				ポリフッ化ビニリデン	83		
実施例4-149				ポリイミド	81		
実施例4-150				アラミド(ポリアミド)	83		
実施例4-151				ポリアクリロニトリル	81		
実施例4-152				ポリビニルアルコール	81		
実施例4-153	ポリエーテル	81					
実施例4-154	アクリル酸樹脂	81					
実施例4-155	ポリフッ化ビニリデン	83					
実施例4-156	ポリイミド	81					
実施例4-157	アラミド(ポリアミド)	83					
実施例4-158	ポリアクリロニトリル	81					
実施例4-159	ポリビニルアルコール	81					
実施例4-160	ポリエーテル	81					
実施例4-161	アクリル酸樹脂	81					
実施例4-162	ポリフッ化ビニリデン	83					
実施例4-163	ポリイミド	81					
実施例4-164	アラミド(ポリアミド)	83					
実施例4-165	ポリアクリロニトリル	81					
実施例4-166	ポリビニルアルコール	81					
実施例4-167	ポリエーテル	81					
実施例4-168	アクリル酸樹脂	81					

	負極活物質	基材		表面層			500サイクル容量維持率 [%]				
		材料	厚さ [μm]	無機粒子	樹脂材料	空孔率					
実施例4-169	シリコン	PE	9	窒化チタン	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	83				
実施例4-170					ポリイミド		81				
実施例4-171					アラミド(ポリアミド)		83				
実施例4-172					ポリアクリロニトリル		81				
実施例4-173					ポリビニルアルコール		81				
実施例4-174					ポリエーテル		81				
実施例4-175					アクリル酸樹脂		81				
実施例4-176					ポリフッ化ビニリデン		83				
実施例4-177					ポリイミド		81				
実施例4-178				アラミド(ポリアミド)	83						
実施例4-179				ポリアクリロニトリル	81						
実施例4-180				ポリビニルアルコール	81						
実施例4-181				ポリエーテル	81						
実施例4-182				アクリル酸樹脂	81						
比較例4-1				シリコン	PE		23	—	—	—	42

[0367] 表4から分かるように、本技術のセパレータを用いた各実施例の円筒型電池では、負極活物質としてシリコンを用いた場合であっても500サイクル後の容量維持率がいずれも80%以上であり、高いサイクル特性が得られた。一方、負極活物質として炭素スズ複合材料を用い、本技術の低空孔率層および高空孔率層からなる表面層を有しないセパレータを用いた比較例4-1では、容量維持率が顕著に低下した。

[0368] <実施例5-1>~<実施例5-182>および<比較例5-1>

負極活物質として黒鉛の代わりに実施例1-19と同様の炭素スズ複合材料を用いたこと以外は、実施例3-1~実施例3-182および比較例3-1と同様にして、実施例5-1~実施例5-182および比較例5-1の円筒型電池をそれぞれ作製した。なお、負極活物質層を形成する負極合剤スラリーは、実施例1-19と同様の組成とした。

[0369] [電池の評価]

(a) サイクル試験

作製した各実施例および各比較例の円筒型電池について、実施例1-1と同様にしてサイクル試験を行った。

[0370] 以下の表5に、評価結果を示す。

[0371]

[表5]

	負極活物質	基材		表面層			500サイクル容量維持率 [%]
		材料	厚さ [μm]	無機粒子	樹脂材料	空孔率	
実施例5-1	炭素スズ複合材料	PE	9	アルミナ	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	94
実施例5-2					ポリイミド		92
実施例5-3					アラミド(ポリアミド)		94
実施例5-4					ポリアクリロニトリル		92
実施例5-5					ポリビニルアルコール		92
実施例5-6					ポリエーテル		92
実施例5-7					アクリル酸樹脂		92
実施例5-8					ポリフッ化ビニリデン		96
実施例5-9				ポリイミド	94		
実施例5-10				アラミド(ポリアミド)	96		
実施例5-11				ポリアクリロニトリル	94		
実施例5-12				ポリビニルアルコール	96		
実施例5-13				ポリエーテル	96		
実施例5-14				アクリル酸樹脂	94		
実施例5-15				ポリフッ化ビニリデン	89		
実施例5-16				ポリイミド	87		
実施例5-17				アラミド(ポリアミド)	89		
実施例5-18				ポリアクリロニトリル	87		
実施例5-19				ポリビニルアルコール	87		
実施例5-20				ポリエーテル	87		
実施例5-21				アクリル酸樹脂	87		
実施例5-22				ポリフッ化ビニリデン	93		
実施例5-23				ポリイミド	91		
実施例5-24				アラミド(ポリアミド)	93		
実施例5-25				ポリアクリロニトリル	91		
実施例5-26				ポリビニルアルコール	91		
実施例5-27				ポリエーテル	91		
実施例5-28				アクリル酸樹脂	91		
実施例5-29				ポリフッ化ビニリデン	93		
実施例5-30				ポリイミド	91		
実施例5-31				アラミド(ポリアミド)	93		
実施例5-32				ポリアクリロニトリル	91		
実施例5-33				ポリビニルアルコール	91		
実施例5-34				ポリエーテル	91		
実施例5-35				アクリル酸樹脂	91		
実施例5-36				ポリフッ化ビニリデン	93		
実施例5-37				ポリイミド	91		
実施例5-38				アラミド(ポリアミド)	93		
実施例5-39				ポリアクリロニトリル	91		
実施例5-40				ポリビニルアルコール	91		
実施例5-41				ポリエーテル	91		
実施例5-42				アクリル酸樹脂	91		
実施例5-43				ポリフッ化ビニリデン	89		
実施例5-44				ポリイミド	87		
実施例5-45				アラミド(ポリアミド)	89		
実施例5-46				ポリアクリロニトリル	87		
実施例5-47				ポリビニルアルコール	87		
実施例5-48				ポリエーテル	87		
実施例5-49				アクリル酸樹脂	87		
実施例5-50				ポリフッ化ビニリデン	89		
実施例5-51				ポリイミド	87		
実施例5-52				アラミド(ポリアミド)	89		
実施例5-53				ポリアクリロニトリル	87		
実施例5-54				ポリビニルアルコール	87		
実施例5-55				ポリエーテル	87		
実施例5-56				アクリル酸樹脂	87		

	負極活物質	基材		表面層			500サイクル容量維持率 [%]
		材料	厚さ [μm]	無機粒子	樹脂材料	空孔率	
実施例5-57	炭素スズ複合材料	PE	9	LiF	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	89
実施例5-58					ポリイミド		87
実施例5-59					アラミド(ポリアミド)		89
実施例5-60					ポリアクリロニトリル		87
実施例5-61					ポリビニルアルコール		87
実施例5-62					ポリエーテル		87
実施例5-63					アクリル酸樹脂		87
実施例5-64					ポリフッ化ビニリデン		89
実施例5-65					ポリイミド		87
実施例5-66					アラミド(ポリアミド)		89
実施例5-67				ポリアクリロニトリル	87		
実施例5-68				ポリビニルアルコール	87		
実施例5-69				ポリエーテル	87		
実施例5-70				アクリル酸樹脂	87		
実施例5-71				ポリフッ化ビニリデン	95		
実施例5-72				ポリイミド	93		
実施例5-73				アラミド(ポリアミド)	95		
実施例5-74				ポリアクリロニトリル	93		
実施例5-75				ポリビニルアルコール	93		
実施例5-76				ポリエーテル	93		
実施例5-77				アクリル酸樹脂	93		
実施例5-78				ポリフッ化ビニリデン	91		
実施例5-79				ポリイミド	89		
実施例5-80				アラミド(ポリアミド)	91		
実施例5-81				ポリアクリロニトリル	89		
実施例5-82				ポリビニルアルコール	89		
実施例5-83				ポリエーテル	89		
実施例5-84				アクリル酸樹脂	89		
実施例5-85				ポリフッ化ビニリデン	94		
実施例5-86				ポリイミド	92		
実施例5-87				アラミド(ポリアミド)	94		
実施例5-88				ポリアクリロニトリル	92		
実施例5-89				ポリビニルアルコール	92		
実施例5-90				ポリエーテル	92		
実施例5-91				アクリル酸樹脂	92		
実施例5-92				ポリフッ化ビニリデン	91		
実施例5-93				ポリイミド	89		
実施例5-94				アラミド(ポリアミド)	91		
実施例5-95				ポリアクリロニトリル	89		
実施例5-96				ポリビニルアルコール	89		
実施例5-97	ポリエーテル	89					
実施例5-98	アクリル酸樹脂	89					
実施例5-99	ポリフッ化ビニリデン	94					
実施例5-100	ポリイミド	92					
実施例5-101	アラミド(ポリアミド)	94					
実施例5-102	ポリアクリロニトリル	92					
実施例5-103	ポリビニルアルコール	92					
実施例5-104	ポリエーテル	92					
実施例5-105	アクリル酸樹脂	92					
実施例5-106	ポリフッ化ビニリデン	91					
実施例5-107	ポリイミド	89					
実施例5-108	アラミド(ポリアミド)	91					
実施例5-109	ポリアクリロニトリル	89					
実施例5-110	ポリビニルアルコール	89					
実施例5-111	ポリエーテル	89					
実施例5-112	アクリル酸樹脂	89					

	負極 活物質	基材		表面層			500サイクル 容量維持率 [%]
		材料	厚さ [μm]	無機粒子	樹脂材料	空孔率	
実施例5-113	炭素スズ 複合材料	PE	9	硫酸 バリウム	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	91
実施例5-114					ポリイミド		89
実施例5-115					アラミド(ポリアミド)		91
実施例5-116					ポリアクリロニトリル		89
実施例5-117					ポリビニルアルコール		89
実施例5-118					ポリエーテル		89
実施例5-119				アクリル酸樹脂	89		
実施例5-120				酸化チタン	ポリフッ化ビニリデン		91
実施例5-121					ポリイミド		89
実施例5-122					アラミド(ポリアミド)		91
実施例5-123					ポリアクリロニトリル		89
実施例5-124					ポリビニルアルコール		89
実施例5-125					ポリエーテル		89
実施例5-126				アクリル酸樹脂	89		
実施例5-127				酸化マグネ シウム	ポリフッ化ビニリデン		91
実施例5-128					ポリイミド		89
実施例5-129					アラミド(ポリアミド)		91
実施例5-130					ポリアクリロニトリル		89
実施例5-131					ポリビニルアルコール		89
実施例5-132					ポリエーテル		89
実施例5-133				アクリル酸樹脂	89		
実施例5-134				黒鉛	ポリフッ化ビニリデン		89
実施例5-135					ポリイミド		87
実施例5-136					アラミド(ポリアミド)		89
実施例5-137					ポリアクリロニトリル		87
実施例5-138					ポリビニルアルコール		87
実施例5-139					ポリエーテル		87
実施例5-140				アクリル酸樹脂	87		
実施例5-141				カーボンナノ チューブ	ポリフッ化ビニリデン		89
実施例5-142					ポリイミド		87
実施例5-143					アラミド(ポリアミド)		89
実施例5-144					ポリアクリロニトリル		87
実施例5-145					ポリビニルアルコール		87
実施例5-146					ポリエーテル		87
実施例5-147				アクリル酸樹脂	87		
実施例5-148				水酸化 アルミニウム	ポリフッ化ビニリデン		89
実施例5-149	ポリイミド	87					
実施例5-150	アラミド(ポリアミド)	89					
実施例5-151	ポリアクリロニトリル	87					
実施例5-152	ポリビニルアルコール	87					
実施例5-153	ポリエーテル	87					
実施例5-154	アクリル酸樹脂	87					
実施例5-155	炭化ホウ素	ポリフッ化ビニリデン	89				
実施例5-156		ポリイミド	87				
実施例5-157		アラミド(ポリアミド)	89				
実施例5-158		ポリアクリロニトリル	87				
実施例5-159		ポリビニルアルコール	87				
実施例5-160		ポリエーテル	87				
実施例5-161	アクリル酸樹脂	87					
実施例5-162	窒化ケイ素	ポリフッ化ビニリデン	89				
実施例5-163		ポリイミド	87				
実施例5-164		アラミド(ポリアミド)	89				
実施例5-165		ポリアクリロニトリル	87				
実施例5-166		ポリビニルアルコール	87				
実施例5-167		ポリエーテル	87				
実施例5-168	アクリル酸樹脂	87					

	負極活物質	基材		表面層			500サイクル容量維持率 [%]
		材料	厚さ [μm]	無機粒子	樹脂材料	空孔率	
実施例5-169	炭素スズ複合材料	PE	9	窒化チタン	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	89
実施例5-170					ポリイミド		87
実施例5-171					アラミド(ポリアミド)		89
実施例5-172					ポリアクリロニトリル		87
実施例5-173					ポリビニルアルコール		87
実施例5-174					ポリエーテル		87
実施例5-175					アクリル酸樹脂		87
実施例5-176				酸化亜鉛	ポリフッ化ビニリデン		89
実施例5-177					ポリイミド		87
実施例5-178					アラミド(ポリアミド)		89
実施例5-179					ポリアクリロニトリル		87
実施例5-180					ポリビニルアルコール		87
実施例5-181					ポリエーテル		87
実施例5-182					アクリル酸樹脂		87
比較例5-1	炭素スズ複合材料	PE	23	-	-	-	42

[0372] 表5から分かるように、本技術のセパレータを用いた各実施例の円筒型電池では、負極活物質として炭素スズ複合材料を用いた場合であっても500サイクル後の容量維持率がいずれも80%以上であり、高いサイクル特性が得られた。一方、負極活物質としてチタン酸リチウムを用い、本技術の低空孔率層および高空孔率層からなる表面層を有しないセパレータを用いた比較例5-1では、容量維持率が顕著に低下した。

[0373] <実施例6-1>~<実施例6-182>および<比較例6-1>

負極活物質として黒鉛の代わりに実施例1-37と同様のチタン酸リチウムを用いたこと以外は実施例3-1~実施例3-182および比較例3-1と同様にして、実施例6-1~実施例6-182および比較例6-1の円筒型電池をそれぞれ作製した。なお、負極活物質層を形成する負極合剤スラリーは、実施例1-37と同様の組成とした。

[0374] [電池の評価]

(a) サイクル試験

作製した各実施例および各比較例の円筒型電池について、実施例1-1と同様にしてサイクル試験を行った。

[0375] 以下の表6に、評価結果を示す。

[0376]



[表6]

	負極活物質	基材		表面層			500サイクル容量維持率 [%]
		材料	厚さ [μm]	無機粒子	樹脂材料	空孔率	
実施例6-1	チタン酸リチウム	PE	9	アルミナ	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	96
実施例6-2					ポリイミド		94
実施例6-3					アラミド(ポリアミド)		96
実施例6-4					ポリアクリロニトリル		94
実施例6-5					ポリビニルアルコール		94
実施例6-6					ポリエーテル		94
実施例6-7					アクリル酸樹脂		94
実施例6-8					ポリフッ化ビニリデン		98
実施例6-9				ポリイミド	96		
実施例6-10				アラミド(ポリアミド)	98		
実施例6-11				ポリアクリロニトリル	96		
実施例6-12				ポリビニルアルコール	96		
実施例6-13				ポリエーテル	96		
実施例6-14				アクリル酸樹脂	96		
実施例6-15				ポリフッ化ビニリデン	91		
実施例6-16				ポリイミド	89		
実施例6-17				アラミド(ポリアミド)	91		
実施例6-18				ポリアクリロニトリル	89		
実施例6-19				ポリビニルアルコール	89		
実施例6-20				ポリエーテル	89		
実施例6-21				アクリル酸樹脂	89		
実施例6-22				ポリフッ化ビニリデン	95		
実施例6-23				ポリイミド	93		
実施例6-24				アラミド(ポリアミド)	95		
実施例6-25				ポリアクリロニトリル	93		
実施例6-26				ポリビニルアルコール	93		
実施例6-27				ポリエーテル	93		
実施例6-28				アクリル酸樹脂	93		
実施例6-29				ポリフッ化ビニリデン	95		
実施例6-30				ポリイミド	93		
実施例6-31				アラミド(ポリアミド)	95		
実施例6-32				ポリアクリロニトリル	93		
実施例6-33				ポリビニルアルコール	93		
実施例6-34				ポリエーテル	93		
実施例6-35				アクリル酸樹脂	93		
実施例6-36				ポリフッ化ビニリデン	95		
実施例6-37				ポリイミド	93		
実施例6-38				アラミド(ポリアミド)	95		
実施例6-39				ポリアクリロニトリル	93		
実施例6-40				ポリビニルアルコール	93		
実施例6-41				ポリエーテル	93		
実施例6-42				アクリル酸樹脂	93		
実施例6-43				ポリフッ化ビニリデン	91		
実施例6-44				ポリイミド	89		
実施例6-45				アラミド(ポリアミド)	91		
実施例6-46				ポリアクリロニトリル	89		
実施例6-47				ポリビニルアルコール	89		
実施例6-48				ポリエーテル	89		
実施例6-49				アクリル酸樹脂	89		
実施例6-50				ポリフッ化ビニリデン	91		
実施例6-51				ポリイミド	89		
実施例6-52				アラミド(ポリアミド)	91		
実施例6-53				ポリアクリロニトリル	89		
実施例6-54				ポリビニルアルコール	89		
実施例6-55				ポリエーテル	89		
実施例6-56				アクリル酸樹脂	89		

	負極活物質	基材		表面層			500サイクル容量維持率 [%]
		材料	厚さ [μm]	無機粒子	樹脂材料	空孔率	
実施例6-57	チタン酸リチウム	PE	9	LiF	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	91
実施例6-58					ポリイミド		89
実施例6-59					アラミド(ポリアミド)		91
実施例6-60					ポリアクリロニトリル		89
実施例6-61					ポリビニルアルコール		89
実施例6-62					ポリエーテル		89
実施例6-63					アクリル酸樹脂		89
実施例6-64					ポリフッ化ビニリデン		91
実施例6-65					ポリイミド		89
実施例6-66					アラミド(ポリアミド)		91
実施例6-67				ポリアクリロニトリル	89		
実施例6-68				ポリビニルアルコール	89		
実施例6-69				ポリエーテル	89		
実施例6-70				アクリル酸樹脂	89		
実施例6-71				ポリフッ化ビニリデン	97		
実施例6-72				ポリイミド	95		
実施例6-73				アラミド(ポリアミド)	97		
実施例6-74				ポリアクリロニトリル	95		
実施例6-75				ポリビニルアルコール	96		
実施例6-76				ポリエーテル	96		
実施例6-77				アクリル酸樹脂	95		
実施例6-78				ポリフッ化ビニリデン	93		
実施例6-79				ポリイミド	91		
実施例6-80				アラミド(ポリアミド)	93		
実施例6-81				ポリアクリロニトリル	91		
実施例6-82				ポリビニルアルコール	91		
実施例6-83				ポリエーテル	91		
実施例6-84				アクリル酸樹脂	91		
実施例6-85				ポリフッ化ビニリデン	96		
実施例6-86				ポリイミド	94		
実施例6-87				アラミド(ポリアミド)	96		
実施例6-88				ポリアクリロニトリル	94		
実施例6-89				ポリビニルアルコール	94		
実施例6-90				ポリエーテル	94		
実施例6-91				アクリル酸樹脂	94		
実施例6-92				ポリフッ化ビニリデン	93		
実施例6-93				ポリイミド	91		
実施例6-94				アラミド(ポリアミド)	93		
実施例6-95				ポリアクリロニトリル	91		
実施例6-96				ポリビニルアルコール	91		
実施例6-97	ポリエーテル	91					
実施例6-98	アクリル酸樹脂	91					
実施例6-99	ポリフッ化ビニリデン	96					
実施例6-100	ポリイミド	94					
実施例6-101	アラミド(ポリアミド)	96					
実施例6-102	ポリアクリロニトリル	94					
実施例6-103	ポリビニルアルコール	94					
実施例6-104	ポリエーテル	94					
実施例6-105	アクリル酸樹脂	94					
実施例6-106	ポリフッ化ビニリデン	93					
実施例6-107	ポリイミド	91					
実施例6-108	アラミド(ポリアミド)	93					
実施例6-109	ポリアクリロニトリル	91					
実施例6-110	ポリビニルアルコール	91					
実施例6-111	ポリエーテル	91					
実施例6-112	アクリル酸樹脂	91					

	負極 活物質	基材		表面層			500サイクル 容量維持率 [%]
		材料	厚さ [μm]	無機粒子	樹脂材料	空孔率	
実施例6-113	チタン酸 リチウム	PE	9	硫酸 バリウム	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	93
実施例6-114					ポリイミド		91
実施例6-115					アラミド(ポリアミド)		93
実施例6-116					ポリアクリロニトリル		91
実施例6-117					ポリビニルアルコール		91
実施例6-118					ポリエーテル		91
実施例6-119				アクリル酸樹脂	91		
実施例6-120				酸化チタン	ポリフッ化ビニリデン		93
実施例6-121					ポリイミド		91
実施例6-122					アラミド(ポリアミド)		93
実施例6-123					ポリアクリロニトリル		91
実施例6-124					ポリビニルアルコール		91
実施例6-125					ポリエーテル		91
実施例6-126				アクリル酸樹脂	91		
実施例6-127				酸化マグネ シウム	ポリフッ化ビニリデン		93
実施例6-128					ポリイミド		91
実施例6-129					アラミド(ポリアミド)		93
実施例6-130					ポリアクリロニトリル		91
実施例6-131					ポリビニルアルコール		91
実施例6-132					ポリエーテル		91
実施例6-133				アクリル酸樹脂	91		
実施例6-134				黒鉛	ポリフッ化ビニリデン		91
実施例6-135					ポリイミド		89
実施例6-136					アラミド(ポリアミド)		91
実施例6-137					ポリアクリロニトリル		89
実施例6-138					ポリビニルアルコール		89
実施例6-139					ポリエーテル		89
実施例6-140				アクリル酸樹脂	89		
実施例6-141				カーボンナノ チューブ	ポリフッ化ビニリデン		91
実施例6-142					ポリイミド		89
実施例6-143					アラミド(ポリアミド)		91
実施例6-144					ポリアクリロニトリル		89
実施例6-145					ポリビニルアルコール		89
実施例6-146					ポリエーテル		89
実施例6-147				アクリル酸樹脂	89		
実施例6-148				水酸化 アルミニウム	ポリフッ化ビニリデン		91
実施例6-149	ポリイミド	89					
実施例6-150	アラミド(ポリアミド)	91					
実施例6-151	ポリアクリロニトリル	89					
実施例6-152	ポリビニルアルコール	89					
実施例6-153	ポリエーテル	89					
実施例6-154	アクリル酸樹脂	89					
実施例6-155	炭化ホウ素	ポリフッ化ビニリデン	91				
実施例6-156		ポリイミド	89				
実施例6-157		アラミド(ポリアミド)	91				
実施例6-158		ポリアクリロニトリル	89				
実施例6-159		ポリビニルアルコール	89				
実施例6-160		ポリエーテル	89				
実施例6-161	アクリル酸樹脂	89					
実施例6-162	窒化ケイ素	ポリフッ化ビニリデン	91				
実施例6-163		ポリイミド	89				
実施例6-164		アラミド(ポリアミド)	91				
実施例6-165		ポリアクリロニトリル	89				
実施例6-166		ポリビニルアルコール	89				
実施例6-167		ポリエーテル	89				
実施例6-168	アクリル酸樹脂	89					

	負極活物質	基材		表面層			500サイクル容量維持率 [%]
		材料	厚さ [μm]	無機粒子	樹脂材料	空孔率	
実施例6-169	チタン酸リチウム	PE	9	窒化チタン	ポリフッ化ビニリデン	低空孔率層60% 高空孔率層90%	91
実施例6-170					ポリイミド		89
実施例6-171					アラミド(ポリアミド)		91
実施例6-172					ポリアクリロニトリル		89
実施例6-173					ポリビニルアルコール		89
実施例6-174					ポリエーテル		89
実施例6-175					アクリル酸樹脂		89
実施例6-176				酸化亜鉛	ポリフッ化ビニリデン		91
実施例6-177					ポリイミド		89
実施例6-178					アラミド(ポリアミド)		91
実施例6-179					ポリアクリロニトリル		89
実施例6-180					ポリビニルアルコール		89
実施例6-181					ポリエーテル		89
実施例6-182					アクリル酸樹脂		89
比較例6-1	チタン酸リチウム	PE	23	-	-	-	58

[0377] 表6から分かるように、本技術のセパレータを用いた各実施例の円筒型電池では、負極活物質として黒鉛を用いた場合、500サイクル後の容量維持率がいずれも90%以上であり、非常に高いサイクル特性が得られた。一方、負極活物質として黒鉛を用いた場合であっても、本技術の低空孔率層および高空孔率層からなる表面層を有しないセパレータを用いた比較例6-1では、容量維持率が顕著に低下した。

[0378] <実施例7-1>~<実施例7-60>

実施例7-1~実施例7-60では、電池構成、負極活物質、セパレータの表面層の位置を変えて電池を作製し、本技術の効果を確認した。

[0379] <実施例7-1>

実施例1-1と同様の円筒型電池を作製し、実施例7-1の円筒型電池とした。すなわち、電池構成は電池外装が円筒型外装缶、負極活物質はシリコンとした。また、セパレータは、厚さ9μmのポリエチレン製微多孔性フィルムの両面に、無機粒子であるアルミナと、樹脂材料であるポリフッ化ビニリデンとからなる片面厚さ7μm（両面厚さ合計14μm）の表面層を設けた構成とした。

[0380] <実施例7-2>

厚さ9μmのポリエチレン製微多孔性フィルムの正極側面（電池作製時において正極と対向する面）のみに、片面厚さ14μmの表面層を設けたセパ

レータを用いたこと以外は実施例 7-1 と同様にして円筒型電池を作製した。  
。

[0381] <実施例 7-3>

厚さ 9  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製微多孔性フィルムの負極側面（電池作製時において負極と対向する面）のみに、片面厚さ 14  $\mu\text{m}$  の表面層を設けたセパレータを用いたこと以外は実施例 7-1 と同様にして円筒型電池を作製した。  
。

[0382] <実施例 7-4>~<実施例 7-6>

負極活物質として炭素スズ複合材料を用い、負極合剤スラリーを実施例 1-19 と同様の構成としたこと以外は、実施例 7-1 ~実施例 7-3 と同様にして実施例 7-4 ~実施例 7-6 の円筒型電池をそれぞれ作製した。

[0383] <実施例 7-7>~<実施例 7-9>

負極活物質としてチタン酸リチウムを用い、負極合剤スラリーを実施例 1-37 と同様の構成としたこと以外は、実施例 7-1 ~実施例 7-3 と同様にして実施例 7-7 ~実施例 7-9 の円筒型電池をそれぞれ作製した。

[0384] <実施例 7-10>~<実施例 7-12>

負極活物質として黒鉛を用い、負極合剤スラリーを実施例 1-55 と同様の構成としたこと以外は、実施例 7-1 ~実施例 7-3 と同様にして実施例 7-10 ~実施例 7-12 の円筒型電池をそれぞれ作製した。

[0385] <実施例 7-13>

正極、負極、セパレータおよび非水電解液のそれぞれの構成が実施例 7-1 と同様である角型電池を作製した。すなわち、電池構成は電池外装が角型外装缶、負極活物質はシリコンとした。また、セパレータは、厚さ 9  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製微多孔性フィルムの両面に、無機粒子であるアルミナと、樹脂材料であるポリフッ化ビニリデンとからなる片面厚さ 7  $\mu\text{m}$ （両面厚さ合計 14  $\mu\text{m}$ ）の表面層を設けた構成とした。以下、角型電池の組み立て方法を説明する。

[0386] [角型電池の組み立て]

正極および負極と、表面層が両面に形成されたセパレータとを、正極、セパレータ、負極、セパレータの順に積層し、長手方向に多数回、扁平形状に巻回させた後、巻き終わり部分を粘着テープで固定することにより巻回電極体を形成した。次に、図8に示すように、巻回電極体を角型の電池缶に収容した。続いて、電池蓋に設けられた電極ピンと、巻回電極体から導出された正極端子とを接続した後、電池缶を電池蓋にて封口し、電解液注入口から非水電解液を注入して封止部材にて封止し、密閉した。これにより、電池形状が厚さ5.2mm、幅34mm、高さ36mm（523436サイズ）、電池容量が1000mAhの角型電池を作製した。

[0387] <実施例7-14>～<実施例7-24>

電池構成を実施例7-13と同様の角型電池としたこと以外は、実施例7-2～実施例7-12と同様にして実施例7-14～実施例7-24の角型電池をそれぞれ作製した。

[0388] <実施例7-25>

正極、負極、セパレータおよび非水電解液のそれぞれの構成が実施例7-1と同様であり、積層電極体とを軟質ラミネートフィルムで外装したラミネートフィルム型電池を作製した。すなわち、電池構成は電池外装がラミネートフィルム、電極体は積層型、負極活物質はシリコンとした。また、セパレータは、厚さ9 $\mu$ mのポリエチレン製微多孔性フィルムの両面に、無機粒子であるアルミナと、樹脂材料であるポリフッ化ビニリデンとからなる片面厚さ7 $\mu$ m（両面厚さ合計14 $\mu$ m）の表面層を設けた構成とした。以下、ラミネートフィルム型電池の組み立て方法を説明する。

[0389] [ラミネートフィルム型電池の組み立て]

矩形状の正極および負極と、表面層が両面に形成されたセパレータとを、正極、セパレータ、負極、セパレータの順に積層して積層電極体を形成した。次に、図11Bに示すように、積層電極体を軟質アルミニウム層を有するラミネートフィルムで外装し、積層電極体周辺の正極端子および負極端子の導出辺と、他の二辺とを熱融着してラミネートフィルムを袋状とした。続き

て、熱融着されていない開口部から非水電解液を注入した後、減圧下で熱融着されていない一辺を熱融着して封止し、密閉した。これにより、電池形状が厚さ5.2 mm、幅34 mm、高さ36 mm（523436サイズ）、電池容量が1000 mAhのラミネートフィルム型電池を作製した。

[0390] <実施例7-26>~<実施例7-36>

電池構成を実施例7-25と同様のラミネートフィルム型電池としたこと以外は、実施例7-2~実施例7-12と同様にして実施例7-26~実施例7-26のラミネートフィルム型電池をそれぞれ作製した。

[0391] <実施例7-37>

正極、負極、セパレータのそれぞれの構成が実施例7-1と同様であり、下記のようなゲル電解質と巻回電極体とを軟質ラミネートフィルムで外装したラミネートフィルム型電池を作製した。すなわち、電池構成は電池外装がラミネートフィルム、電極体は巻回電極体、負極活物質はシリコンとした。また、セパレータは、厚さ9  $\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔性フィルムの両面に、無機粒子であるアルミナと、樹脂材料であるポリフッ化ビニリデンとからなる片面厚さ7  $\mu\text{m}$ （両面厚さ合計14  $\mu\text{m}$ ）の表面層を設けた構成とした。以下、ラミネートフィルム型電池の組み立て方法を説明する。

[0392] [ゲル電解質層の形成]

炭酸エチレン（EC）と炭酸プロピレン（PC）と炭酸ビニレン（VC）とを、質量比49：49：2で混合した非水溶媒に対して、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を1 mol / dm<sup>3</sup>の濃度で溶解させることにより、非水電解液を調製した。続いて、非水電解液を保持する高分子化合物として、セパレータの熱吸収層を構成する樹脂材料と同様にポリフッ化ビニリデン（PVdF）を用い、非水電解液と、ポリフッ化ビニリデンと、可塑剤である炭酸ジメチル（DMC）とを混合してゾル状の前駆体溶液を調製した。続いて、正極および負極の両面に、前駆体溶液を塗布し、乾燥させて可塑剤を除去した。これにより、正極および負極の表面にゲル電解質層を形成した。

## [0393] [ラミネートフィルム型電池の組み立て]

ゲル電解質層が両面に形成された正極および負極と、表面層が両面に形成されたセパレータとを、正極、セパレータ、負極、セパレータの順に積層し、長手方向に多数回、扁平形状に巻回させた後、巻き終わり部分を粘着テープで固定することにより巻回電極体を形成した。

[0394] 次に、図9に示すように、巻回電極体を軟質アルミニウム層を有するラミネートフィルムで外装し、巻回電極体周辺の正極端子および負極端子の導出辺と、他の三辺とを減圧下で熱融着して封止し、密閉した。これにより、電池形状が厚さ5.2mm、幅34mm、高さ36mm（523436サイズ）、電池容量が1000mAhのラミネートフィルム型電池を作製した。

## [0395] &lt;実施例7-38&gt;~&lt;実施例7-48&gt;

電池構成を実施例7-37と同様のラミネートフィルム型電池としたこと以外は、実施例7-2~実施例7-12と同様にして実施例7-38~実施例7-48のラミネートフィルム型電池をそれぞれ作製した。

## [0396] &lt;実施例7-49&gt;

正極、負極、セパレータのそれぞれの構成が実施例7-1と同様であり、実施例7-37と同様のゲル電解質と巻回電極体とを軟質ラミネートフィルムおよび硬質ラミネートフィルムで外装したラミネートフィルム型電池を作製した。すなわち、電池構成は電池外装がラミネートフィルム、電極体は扁平巻回型、負極活物質はシリコンとした。また、セパレータは、厚さ9 $\mu$ mのポリエチレン製微多孔性フィルムの両面に、無機粒子であるアルミナと、樹脂材料であるポリフッ化ビニリデンとからなる片面厚さ7 $\mu$ m（両面厚さ合計14 $\mu$ m）の表面層を設けた構成とした。以下、ラミネートフィルム型電池の組み立て方法を説明する。

## [0397] [ラミネートフィルム型電池の組み立て]

正極および負極と、表面層が両面に形成されたセパレータとを、正極、セパレータ、負極、セパレータの順に積層し、長手方向に多数回、扁平形状に巻回させた後、巻き終わり部分を粘着テープで固定することにより巻回電極



体を形成した。このとき、正極および負極の両面には、高分子材料に非水電解液を保持させることによってゲル状とされた非水電解質を塗布したものを  
用いた。

[0398] 次に、図13に示すように、巻回電極体を軟質アルミニウム層を有する軟質ラミネートフィルムと、硬質アルミニウム層を有する硬質ラミネートフィルムとで外装し、巻回電極体周辺の正極端子および負極端子の導出辺と、他の三辺とを減圧下で熱融着して封止し、密閉した。この後、硬質ラミネートフィルムの両端を、硬質ラミネートフィルムの短辺同士が当接するようにして断面楕円形状に成型し、硬質ラミネートフィルムと、軟質ラミネートフィルムとの対向部分を貼着した。これにより、図12に示すような電池形状が厚さ5.2mm、幅34mm、高さ36mm（523436サイズ）、電池容量が1000mAhのラミネートフィルム型電池を作製した。

[0399] <実施例7-50>~<実施例7-60>

電池構成を実施例7-49と同様のラミネートフィルム型電池としたこと以外は、実施例7-2~実施例7-12と同様にして実施例7-50~実施例7-60のラミネートフィルム型電池をそれぞれ作製した。

[0400] <実施例8-1>~<実施例8-60>

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにベーマイトを用いたこと以外は、実施例7-1~実施例7-60とそれぞれ同様にして円筒型電池を作製した。このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ0.8:0.2）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、ベーマイトの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

[0401] [電池の評価]

(a) サイクル試験

作製した各実施例および各比較例の電池について、実施例1-1と同様にしてサイクル試験を行った。

[0402] 以下の表7および表8に、評価結果を示す。

[0403]

[表7]

	電池形態			負極活物質	無機粒子	樹脂材料	表面層		500 サイクル後 容量維持率 [%]	
	形状	電極体	電解質				空隙率	位置		厚み
実施例7-1	円筒型電池	巻回型	液状	シリコン	アルミナ	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片面7μmずつ14μm	88
実施例7-2				基材正極側面				14μm	84	
実施例7-3				基材負極側面				14μm	86	
実施例7-4				基材両面				片面7μmずつ14μm	94	
実施例7-5				基材正極側面				14μm	90	
実施例7-6				基材負極側面				14μm	92	
実施例7-7				基材両面				片面7μmずつ14μm	96	
実施例7-8				基材正極側面				14μm	92	
実施例7-9				基材負極側面				14μm	94	
実施例7-10				基材両面				片面7μmずつ14μm	96	
実施例7-11				基材正極側面				14μm	92	
実施例7-12				基材負極側面				14μm	94	
実施例7-13	角型電池	扁平巻回型	液状	シリコン	アルミナ	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片面7μmずつ14μm	88
実施例7-14				基材正極側面				14μm	84	
実施例7-15				基材負極側面				14μm	86	
実施例7-16				基材両面				片面7μmずつ14μm	94	
実施例7-17				基材正極側面				14μm	90	
実施例7-18				基材負極側面				14μm	92	
実施例7-19				基材両面				片面7μmずつ14μm	96	
実施例7-20				基材正極側面				14μm	92	
実施例7-21				基材負極側面				14μm	94	
実施例7-22				基材両面				片面7μmずつ14μm	96	
実施例7-23				基材正極側面				14μm	92	
実施例7-24				基材負極側面				14μm	94	
実施例7-25	ラミネート型電池 (軟質外装材)	積層型	液状	シリコン	アルミナ	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片面7μmずつ14μm	88
実施例7-26				基材正極側面				14μm	84	
実施例7-27				基材負極側面				14μm	86	
実施例7-28				基材両面				片面7μmずつ14μm	94	
実施例7-29				基材正極側面				14μm	90	
実施例7-30				基材負極側面				14μm	92	
実施例7-31				基材両面				片面7μmずつ14μm	96	
実施例7-32				基材正極側面				14μm	92	
実施例7-33				基材負極側面				14μm	94	
実施例7-34				基材両面				片面7μmずつ14μm	96	
実施例7-35				基材正極側面				14μm	92	
実施例7-36				基材負極側面				14μm	94	

	電池形態			負極活物質	表面層				500 サイクル後 容量維持率 [%]	
	形状	電極体	電解質		無機粒子	樹脂材料	空隙率	位置		厚み
実施例7-37	ラミネート型電池 (軟質外装材)	扁平巻回型	ゲル状	シリコン	アルミナ	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片面7μmずつ1.4μm	90
実施例7-38				基材正極側面				1.4μm	86	
実施例7-39				基材負極側面				1.4μm	88	
実施例7-40				基材両面				片面7μmずつ1.4μm	96	
実施例7-41				基材正極側面				1.4μm	92	
実施例7-42				基材負極側面				1.4μm	94	
実施例7-43				基材両面				片面7μmずつ1.4μm	98	
実施例7-44				基材正極側面				1.4μm	94	
実施例7-45	基材負極側面	1.4μm	96							
実施例7-46	基材両面	片面7μmずつ1.4μm	98							
実施例7-47	基材正極側面	1.4μm	94							
実施例7-48	基材負極側面	1.4μm	96							
実施例7-49	ラミネート型電池 (硬質外装材+ 軟質外装材)	扁平巻回型	ゲル状	シリコン	アルミナ	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片面7μmずつ1.4μm	90
実施例7-50				基材正極側面				1.4μm	86	
実施例7-51				基材負極側面				1.4μm	88	
実施例7-52				基材両面				片面7μmずつ1.4μm	96	
実施例7-53				基材正極側面				1.4μm	92	
実施例7-54				基材負極側面				1.4μm	94	
実施例7-55				基材両面				片面7μmずつ1.4μm	98	
実施例7-56				基材正極側面				1.4μm	94	
実施例7-57	基材負極側面	1.4μm	96							
実施例7-58	基材両面	片面7μmずつ1.4μm	98							
実施例7-59	基材正極側面	1.4μm	94							
実施例7-60	基材負極側面	1.4μm	96							

[0404]

[表8]

	電池形態			負極活物質	表面層				500 サイクル後 容量維持率 [%]									
	形状	電極体	電解質		無機粒子	樹脂材料	空隙率	位置		厚み								
実施例8-1	円筒型電池	巻回型	液状	黒鉛	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片側7µmずつ1.4µm	98									
実施例8-2							基材正極側面	1.4µm	94									
実施例8-3							基材負極側面	1.4µm	96									
実施例8-4				シリコン			液状	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片側7µmずつ1.4µm	90						
実施例8-5										基材正極側面	1.4µm	86						
実施例8-6										基材負極側面	1.4µm	88						
実施例8-7				炭素スズ複合材料						液状	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片側7µmずつ1.4µm	96			
実施例8-8													基材正極側面	1.4µm	92			
実施例8-9													基材負極側面	1.4µm	94			
実施例8-10				チタン酸リチウム									液状	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片側7µmずつ1.4µm	98
実施例8-11																基材正極側面	1.4µm	94
実施例8-12																基材負極側面	1.4µm	96
実施例8-13	黒鉛	液状	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片側7µmずつ1.4µm										96		
実施例8-14					基材正極側面	1.4µm										92		
実施例8-15					基材負極側面	1.4µm										94		
実施例8-16	シリコン				液状	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片側7µmずつ1.4µm							88		
実施例8-17								基材正極側面	1.4µm							84		
実施例8-18								基材負極側面	1.4µm							86		
実施例8-19	炭素スズ複合材料							液状	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片側7µmずつ1.4µm				94		
実施例8-20											基材正極側面	1.4µm				90		
実施例8-21											基材負極側面	1.4µm				92		
実施例8-22	チタン酸リチウム										液状	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片側7µmずつ1.4µm	96		
実施例8-23														基材正極側面	1.4µm	92		
実施例8-24														基材負極側面	1.4µm	94		
実施例8-25	ラミネート型電池 (軟質外装材)	積層型	液状	ポリフッ化ビニリデン										低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片側7µmずつ1.4µm	96	
実施例8-26															基材正極側面	1.4µm	92	
実施例8-27															基材負極側面	1.4µm	94	
実施例8-28					基材両面	片側7µmずつ1.4µm	88											
実施例8-29					基材正極側面	1.4µm	84											
実施例8-30					基材負極側面	1.4µm	86											
実施例8-31					シリコン	液状	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片側7µmずつ1.4µm					94			
実施例8-32									基材正極側面	1.4µm					90			
実施例8-33									基材負極側面	1.4µm					92			
実施例8-34					炭素スズ複合材料				液状	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片側7µmずつ1.4µm		96			
実施例8-35												基材正極側面	1.4µm		92			
実施例8-36												基材負極側面	1.4µm		94			

	電池形態			負極活物質	無機粒子	樹脂材料	表面層		500 サイクル後 容量維持率 [%]	
	形状	電極体	電解質				空隙率	位置		厚み
実施例8-37	ラミネート型電池 (軟質外装材)	扁平巻回型	ゲル状	黒鉛	ベーマイト	ポリフッ化ビニリデン	低空隙率層60% 高空隙率層90%	基材両面	片側7μmずつ14μm	98
実施例8-38				基材正極側面				14μm	94	
実施例8-39				基材負極側面				14μm	96	
実施例8-40				基材両面				片側7μmずつ14μm	90	
実施例8-41				基材正極側面				14μm	86	
実施例8-42				基材負極側面				14μm	88	
実施例8-43				基材両面				片側7μmずつ14μm	96	
実施例8-44				基材正極側面				14μm	92	
実施例8-45		基材負極側面	14μm	94						
実施例8-46		基材両面	片側7μmずつ14μm	98						
実施例8-47		基材正極側面	14μm	94						
実施例8-48		基材負極側面	14μm	96						
実施例8-49		基材両面	片側7μmずつ14μm	98						
実施例8-50		基材正極側面	14μm	94						
実施例8-51		基材負極側面	14μm	96						
実施例8-52		基材両面	片側7μmずつ14μm	90						
実施例8-53	基材正極側面	14μm	86							
実施例8-54	基材負極側面	14μm	88							
実施例8-55	基材両面	片側7μmずつ14μm	96							
実施例8-56	基材正極側面	14μm	92							
実施例8-57	基材負極側面	14μm	94							
実施例8-58	基材両面	片側7μmずつ14μm	98							
実施例8-59	基材正極側面	14μm	94							
実施例8-60	基材負極側面	14μm	96							

[0405] 表7および表8から分かるように、基材の少なくとも一方の面に、低空孔

率層と高空孔率層とからなる表面層を形成したセパレータを用いた場合、電池構成に関わらず、500サイクル後の容量維持率がいずれも80%以上となり、高いサイクル特性が得られた。

[0406] 特に、実施例7-1～実施例7-3から基材の両面に表面層を設けたセパレータを用いた電池が最もサイクル特性が高く、基材の一方の面に表面層を設ける場合には、基材の正極側面に表面層を設けるよりも、基材の負極側面に表面層を設けた方がより効果的であった。

[0407] <実施例9-1>～<実施例9-14>、<比較例9-1>

実施例9-1～実施例9-14ならびに比較例9-1では、表面層を構成する低空孔率層および高空孔率層の厚み比を変化させたセパレータを用いて、本技術の効果を確認した。

[0408] <実施例9-1>

厚さ9 $\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔性フィルム上に、低空孔率層を設けず、片面厚さ7 $\mu\text{m}$ （両面厚さ合計14 $\mu\text{m}$ ）、空孔率90%の高空孔率層のみを設けたセパレータ（表面層における高空孔率層の割合100%）を用いた以外は実施例1-1と同様にして円筒型電池を作製した。

[0409] <実施例9-2>

厚さ9 $\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔性フィルム上に、片面厚さ0.5 $\mu\text{m}$ （両面厚さ合計1 $\mu\text{m}$ ）、空孔率60%の低空孔率層と、片面厚さ6.5 $\mu\text{m}$ （両面厚さ合計13 $\mu\text{m}$ ）、空孔率90%の高空孔率層を設けたセパレータ（表面層における高空孔率層の割合93%）を用いた以外は実施例1-1と同様にして円筒型電池を作製した。

[0410] <実施例9-3>

実施例1-1と同様に、片面厚さ1 $\mu\text{m}$ （両面厚さ合計2 $\mu\text{m}$ ）、空孔率60%の低空孔率層と、片面厚さ6 $\mu\text{m}$ （両面厚さ合計12 $\mu\text{m}$ ）、空孔率90%の高空孔率層を設けたセパレータ（表面層における高空孔率層の割合86%）を用いて円筒型電池を作製した。

[0411] <実施例9-4>

厚さ $9\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔性フィルム上に、片面厚さ $1.5\ \mu\text{m}$ （両面厚さ合計 $3\ \mu\text{m}$ ）、空孔率 $60\%$ の低空孔率層と、片面厚さ $5.5\ \mu\text{m}$ （両面厚さ合計 $11\ \mu\text{m}$ ）、空孔率 $90\%$ の高空孔率層を設けたセパレータ（表面層における高空孔率層の割合 $79\%$ ）を用いた以外は実施例 $1-1$ と同様にして円筒型電池を作製した。

[0412] <実施例 $9-5$ >

厚さ $9\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔性フィルム上に、片面厚さ $2\ \mu\text{m}$ （両面厚さ合計 $4\ \mu\text{m}$ ）、空孔率 $60\%$ の低空孔率層と、片面厚さ $6\ \mu\text{m}$ （両面厚さ合計 $10\ \mu\text{m}$ ）、空孔率 $90\%$ の高空孔率層を設けたセパレータ（表面層における高空孔率層の割合 $71\%$ ）を用いた以外は実施例 $1-1$ と同様にして円筒型電池を作製した。

[0413] <実施例 $9-6$ >

厚さ $9\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔性フィルム上に、片面厚さ $2.5\ \mu\text{m}$ （両面厚さ合計 $5\ \mu\text{m}$ ）、空孔率 $60\%$ の低空孔率層と、片面厚さ $4.5\ \mu\text{m}$ （両面厚さ合計 $9\ \mu\text{m}$ ）、空孔率 $90\%$ の高空孔率層を設けたセパレータ（表面層における高空孔率層の割合 $64\%$ ）を用いた以外は実施例 $1-1$ と同様にして円筒型電池を作製した。

[0414] <実施例 $9-7$ >

厚さ $9\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔性フィルム上に、片面厚 $3\ \mu\text{m}$ （両面厚さ合計 $6\ \mu\text{m}$ ）、空孔率 $60\%$ の低空孔率層と、片面厚さ $4\ \mu\text{m}$ （両面厚さ合計 $8\ \mu\text{m}$ ）、空孔率 $90\%$ の高空孔率層を設けたセパレータ（表面層における高空孔率層の割合 $57\%$ ）を用いた以外は実施例 $1-1$ と同様にして円筒型電池を作製した。

[0415] <実施例 $9-8$ >

厚さ $9\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔性フィルム上に、片面厚さ $3.5\ \mu\text{m}$ （両面厚さ合計 $7\ \mu\text{m}$ ）、空孔率 $60\%$ の低空孔率層と、片面厚さ $3.5\ \mu\text{m}$ （両面厚さ合計 $7\ \mu\text{m}$ ）、空孔率 $90\%$ の高空孔率層を設けたセパレータ（表面層における高空孔率層の割合 $50\%$ ）を用いた以外は実施例 $1-1$ と

同様にして円筒型電池を作製した。

[0416] <実施例 9-9>

厚さ 9  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製微多孔性フィルム上に、片面厚さ 4  $\mu\text{m}$  (両面厚さ合計 8  $\mu\text{m}$ )、空孔率 60% の低空孔率層と、片面厚さ 3  $\mu\text{m}$  (両面厚さ合計 6  $\mu\text{m}$ )、空孔率 90% の高空孔率層を設けたセパレータ (表面層における高空孔率層の割合 43%) を用いた以外は実施例 1-1 と同様にして円筒型電池を作製した。

[0417] <実施例 9-10>

厚さ 9  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製微多孔性フィルム上に、片面厚さ 4.5  $\mu\text{m}$  (両面厚さ合計 9  $\mu\text{m}$ )、空孔率 60% の低空孔率層と、片面厚さ 2.5  $\mu\text{m}$  (両面厚さ合計 5  $\mu\text{m}$ )、空孔率 90% の高空孔率層を設けたセパレータ (表面層における高空孔率層の割合 36%) を用いた以外は実施例 1-1 と同様にして円筒型電池を作製した。

[0418] <実施例 9-11>

厚さ 9  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製微多孔性フィルム上に、片面厚さ 5  $\mu\text{m}$  (両面厚さ合計 10  $\mu\text{m}$ )、空孔率 60% の低空孔率層と、片面厚さ 2  $\mu\text{m}$  (両面厚さ合計 4  $\mu\text{m}$ )、空孔率 90% の高空孔率層を設けたセパレータ (表面層における高空孔率層の割合 29%) を用いた以外は実施例 1-1 と同様にして円筒型電池を作製した。

[0419] <実施例 9-12>

厚さ 9  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製微多孔性フィルム上に、片面厚さ 5.5  $\mu\text{m}$  (両面厚さ合計 11  $\mu\text{m}$ )、空孔率 60% の低空孔率層と、片面厚さ 1.5  $\mu\text{m}$  (両面厚さ合計 3  $\mu\text{m}$ )、空孔率 90% の高空孔率層を設けたセパレータ (表面層における高空孔率層の割合 21%) を用いた以外は実施例 1-1 と同様にして円筒型電池を作製した。

[0420] <実施例 9-13>

厚さ 9  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製微多孔性フィルム上に、片面厚さ 6  $\mu\text{m}$  (両面厚さ合計 12  $\mu\text{m}$ )、空孔率 60% の低空孔率層と、片面厚さ 1  $\mu\text{m}$  (両



面厚さ合計 $2\mu\text{m}$ ）、空孔率 $90\%$ の高空孔率層を設けたセパレータ（表面層における高空孔率層の割合 $14\%$ ）を用いた以外は実施例 $1-1$ と同様にして円筒型電池を作製した。

[0421] <実施例 $9-14$ >

厚さ $9\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔性フィルム上に、片面厚さ $6.5\mu\text{m}$ （両面厚さ合計 $13\mu\text{m}$ ）、空孔率 $60\%$ の低空孔率層と、片面厚さ $0.5\mu\text{m}$ （両面厚さ合計 $1\mu\text{m}$ ）、空孔率 $90\%$ の高空孔率層を設けたセパレータ（表面層における高空孔率層の割合 $7\%$ ）を用いた以外は実施例 $1-1$ と同様にして円筒型電池を作製した。

[0422] <比較例 $9-1$ >

比較例 $1-1$ と同様に、セパレータとして、表面層を設けていない厚さ $23\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔性フィルムを用いて円筒型電池を作製した。

[0423] <実施例 $10-1$ >~<実施例 $10-14$ >、<比較例 $10-1$ >

セパレータの表面層に用いる無機粒子として、アルミナの代わりにベーマイトを用いたこと以外は、実施例 $9-1$ ~実施例 $9-14$ および比較例 $9-1$ のそれぞれと同様にして円筒型電池を作製した。このとき、このとき、無機粒子と樹脂材料との体積比（ほぼ $0.8:0.2$ ）を変えず、樹脂材料の仕込み量は一定とし、ベーマイトの仕込み量を、比重に比例するように調整した。

[0424] [電池の評価]

(a) サイクル試験

(b) セパレータ空孔率・厚みの確認

作製した各サンプルの円筒型電池について、実施例 $1-1$ と同様にしてサイクル試験およびセパレータ空孔率・厚みの確認を行った。

[0425] 以下の表 $9$ および表 $10$ に、評価結果を示す。

[0426]

[表9]

	セパレータ				初回充電後セパレータ				500サイクル後セパレータ				500 サイクル後容量維持率 [%]		
	低空孔率層		高空孔率層		低空孔率層		高空孔率層		低空孔率層		高空孔率層				
	厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]	厚み [μm]	空孔率 [%]			
実施例9-1	0	—	14	100	0	—	6	77	100	0	—	4	65	100	94
実施例9-2	1	—	13	93	1	60	5	74	83	1	60	3	57	75	92
実施例9-3	2	—	12	86	2	60	4	70	67	2	60	2	40	50	88
実施例9-4	3	—	11	79	2	40	3.5	69	64	2	40	1.9	42	49	86
実施例9-5	4	—	10	71	3	47	3	67	50	3	47	1.7	41	36	86
実施例9-6	5	—	9	64	3	33	2.4	63	44	3	33	1.4	36	32	84
実施例9-7	6	—	8	57	4	40	2	60	33	4	40	1.2	33	23	83
実施例9-8	7	60	7	50	4	30	1.6	56	29	4	30	1	30	20	82
実施例9-9	8	—	6	43	5	36	1.2	50	19	5	36	0.8	25	14	80
実施例9-10	9	—	5	36	5	28	0.9	44	15	5	28	0.6	17	11	57
実施例9-11	10	—	4	29	5.5	27	0.7	33	11	5.5	27	0.5	20	8	60
実施例9-12	11	—	3	21	6	27	0.4	25	6	6	27	0.4	18	6	58
実施例9-13	12	—	2	14	6.6	27	0.2	0	3	6.6	27	0.2	0	3	50
実施例9-14	13	—	1	7	7.1	27	0.1	0	1	7.1	27	0.1	0	1	50
比較例9-1	0	—	0	—	PEセパレータ:23→17μm 空孔率12%				PEセパレータ:23→15μm 空孔率0%				5		

[表10]

	500 サイクル後 容量維持率 [%]
実施例10-1	100
実施例10-2	100
実施例10-3	98
実施例10-4	96
実施例10-5	96
実施例10-6	94
実施例10-7	93
実施例10-8	92
実施例10-9	90
実施例10-10	67
実施例10-11	70
実施例10-12	68
実施例10-13	60
実施例10-14	60

[0427] 表9および表10から分かるように、低空孔率層および高空孔率層、または高空孔率層からなる表面層を有するセパレータを用いた各実施例は、ポリエチレン性微多孔膜のみからなるセパレータを用いた比較例9-1と比較して500サイクル後の容量維持率が向上し、全て50%以上となった。

[0428] 特に、表面層を設けたセパレータを用いた各実施例は、500サイクル後の容量維持率がいずれも50%を超えた。そして、表面層に対する高空孔率層の厚さ割合が43%以上のセパレータを用いた各実施例は、500サイクル後の容量維持率がいずれも80%を超え、高いサイクル特性が得られた。表面層に対する高空孔率層の厚さ割合が高いほど、充放電が進んでも空孔率を高く維持することができた。

[0429] また、500サイクル後の低空孔率層および高空孔率層の空孔率・厚みを確認すると、空孔率が25%以上を維持しているセパレータを用いた場合に、容量維持率が80%以上となり、好適に用いることができた。実施例9-1～実施例9-14および実施例10-1～実施例10-14では、高空孔率層を90%としており、この空孔率においては、表面層に対する高空孔率層の厚さ割合を43%以上とすることが特に好ましい。

[0430] なお、表面層に対する好ましい高空孔率層の厚さ割合は、高空孔率層の空

孔率や無機粒子含有量等によって異なると考えられるが、表面層に対する高空孔率層の厚さ割合を50%以上とすることで、高いサイクル特性を維持できるものと考えられる。

[0431] なお、本技術は、以下の構成をとることもできる。

[0432] [1]

基材と、

上記基材の少なくとも一方の面に形成され、上記基材よりも高い空孔率を有する表面層と  
からなるセパレータ。

[2]

上記表面層が、凸部と、空隙として存在する凹部とからなる第1の層と、  
該第1の層と上記基材との間に形成される第2の層とを備え、

上記第2の層が、上記基材よりも高い空孔率を有し、

上記第1の層が、上記第2の層よりも高い空孔率を有する

[1]に記載のセパレータ。

[3]

上記第1の層の空孔率が、上記第1の層全体に対する、上記凸部に含まれる  
空孔と上記凹部の空隙との合計の割合である

[2]に記載のセパレータ。

[4]

上記基材の空孔率が、25%以上40%以下であり、

上記第1の層の空孔率が、60%以上90%以下であり、

上記第2層の空孔率が、40%以上65%以下である

[2]～[3]の何れかに記載のセパレータ。

[5]

上記第1の層が、上記第2の層の厚みと同等または上記第2の層の厚みよりも厚く形成される

[2]～[4]の何れかに記載のセパレータ。

[6]

上記表面層が、粒子と樹脂材料とを含有し、該粒子が該表面層中に分散して存在する

[1] ~ [5] の何れかに記載のセパレータ。

[7]

上記表面層が、上記粒子が三次元網目構造に形成された上記樹脂材料に分散して担持される

[6] に記載のセパレータ。

[8]

上記粒子が、酸化アルミニウム、ベーマイト、酸化イットリウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化亜鉛、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化チタン、炭化ケイ素、炭化ホウ素、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫酸バリウム、多孔質アルミノケイ酸塩、層状ケイ酸塩、 $\text{Li}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{LiF}$ 、水酸化アルミニウム、黒鉛、カーボンナノチューブおよびダイヤモンドの中から選ばれた少なくとも1つを含む

[6] ~ [7] の何れかに記載のセパレータ。

[9]

上記樹脂材料がポリフッ化ビニリデンまたはアラミドを含む

[6] ~ [8] の何れかに記載のセパレータ。

[10]

上記表面層が凹凸形状を有し、該凹凸形状が、上記粒子および上記樹脂材料が偏在して形成される

[6] ~ [9] の何れかに記載のセパレータ。

[11]

正極および負極がセパレータを介して対向する電極体と、  
電解質と  
を備え、

上記セパレータが、  
基材と、

上記基材の少なくとも一方の面に形成され、上記基材よりも高い空孔率を有する表面層と  
からなる電池。

[ 1 2 ]

上記表面層が、凸部と、空隙として存在する凹部とからなる第 1 の層と、  
該第 1 の層と上記セパレータとの間に形成される第 2 の層とを備え、

上記第 2 の層が、上記基材よりも高い空孔率を有し、

上記第 1 の層が、上記第 2 の層よりも高い空孔率を有する

[ 1 1 ] に記載の電池。

[ 1 3 ]

上記負極に含まれる負極活物質が、金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として含む材料からなる

[ 1 1 ] に記載の電池。

[ 1 4 ]

正極および負極がセパレータを介して対向する電極体と、  
電解質と、

上記セパレータと、該セパレータを介して対向する上記正極および上記負極の少なくとも一方との間に、上記セパレータよりも高い空孔率を有する層と

を備える

電池。

[ 1 5 ]

[ 1 1 ] ~ [ 1 4 ] の何れかに記載の電池と、

上記電池を制御する制御部と、

上記電池を内包する外装を有する

電池パック。

[16]

[11] ~ [14] の何れかに記載の電池を有し、  
上記電池から電力の供給を受ける  
電子機器。

[17]

[11] ~ [14] の何れかに記載の電池と、  
上記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、  
上記電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う制御装  
置とを有する  
電動車両。

[18]

[11] ~ [14] の何れかに記載の電池を有し、  
上記電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置。

[19]

他の機器とネットワークを介して信号を送受信する電力情報制御装置を備  
え  
上記電力情報制御装置が受信した情報に基づき、上記電池の充放電制御を  
行う

[18] に記載の蓄電装置。

[20]

[11] ~ [14] の何れかに記載の電池から電力の供給を受け、または  
、発電装置もしくは電力網から上記電池に電力が供給される  
電力システム。

### 符号の説明

[0433] 1…セパレータ、2…基材、3…表面層、10…非水電解質電池、11…  
電池缶、12a, 12b…絶縁板、13…電池蓋、14…安全弁、14a…  
凸部、15…ディスクホルダ、16…遮断ディスク、16a…孔部、17…  
熱感抵抗素子、18…ガスケット、19…サブディスク、20…巻回電極体



、 2 1 …正極、 2 1 A …正極集電体、 2 1 B …正極活物質層、 2 2 …負極、  
2 2 A …負極集電体、 2 2 B …負極活物質層、 2 4 …センターピン、 2 5 …  
正極リード、 2 6 …負極リード、 3 0 …非水電解質電池、 3 1 …外装缶、 3  
2 …電池蓋、 3 3 …電極ピン、 3 4 …絶縁体、 3 5 …貫通孔、 3 6 …内圧解  
放機構、 3 6 a …第 1 の開口溝、 3 6 b …第 2 の開口溝、 3 7 …電解液注  
入口、 3 8 …封止部材、 4 0 …巻回電極体、 4 1 …正極端子、 5 0 …巻回電  
極体、 5 1 …正極リード、 5 2 …負極リード、 5 3 …正極、 5 3 A …正極集  
電体、 5 3 B …正極活物質層、 5 4 …負極、 5 4 A …負極集電体、 5 4 B …負  
極活物質層、 5 6 …非水電解質、 5 7 …保護テープ、 6 0 …外装部材、 6 1  
…密着フィルム、 6 2 …非水電解質電池、 7 0 …積層電極体、 7 1 …正極リ  
ード、 7 2 …負極リード、 7 3 …正極、 7 4 …負極、 7 5 …セパレータ、 7  
6 …固定部材、 8 0 …セル、 8 1 …回路基板、 8 2 a …トップカバー、 8 2  
b …ボトムカバー、 8 3 …硬質ラミネートフィルム、 8 4 …切り欠き部、 8  
5 …軟質ラミネートフィルム、 8 6 …凹部、 8 7 …接着フィルム、 9 0 …電  
池パック、 1 0 0 …蓄電システム、 1 0 1 …住宅、 1 0 2 a …火力発電、 1  
0 2 b …原子力発電、 1 0 2 c …水力発電、 1 0 2 …集中型電力系統、 1 0  
3 …蓄電装置、 1 0 4 …家庭内発電装置、 1 0 5 …電力消費装置、 1 0 5 a  
…冷蔵庫、 1 0 5 b …空調装置、 1 0 5 c …テレビジョン受信機、 1 0 5 d  
…風呂、 1 0 6 …電動車両、 1 0 6 a …電気自動車、 1 0 6 b …ハイブリッ  
ドカー、 1 0 6 c …電気バイク、 1 0 7 …スマートメータ、 1 0 8 …パワー  
ハブ、 1 0 9 …電力網、 1 1 0 …制御装置、 1 1 1 …センサ、 1 1 2 …情報  
網、 1 1 3 …サーバ、 2 0 0 …ハイブリッド車両、 2 0 1 …エンジン、 2 0  
2 …発電機、 2 0 3 …電力駆動力変換装置、 2 0 4 a, 2 0 4 b …駆動輪、  
2 0 5 a, 2 0 5 b …車輪、 2 0 8 …バッテリー、 2 0 9 …車両制御装置、  
2 1 0 …各種センサ、 2 1 1 …充電口、 3 0 1 …組電池、 3 0 1 a …二次電  
池、 3 0 2 a …充電制御スイッチ、 3 0 2 b …ダイオード、 3 0 3 a …放電  
制御スイッチ、 3 0 3 b …ダイオード、 3 0 4 …スイッチ部、 3 0 7 …電流  
検出抵抗、 3 0 8 …温度検出素子、 3 1 0 …制御部、 3 1 1 …電圧検出部、

3 1 3 …電流測定部、3 1 4 …スイッチ制御部、3 1 7 …メモリ、3 1 8 …  
温度検出部、3 2 1 …正極端子、3 2 2 …負極端子

## 請求の範囲

- [請求項1] 基材と、  
上記基材の少なくとも一方の面に形成され、上記基材よりも高い空孔率を有する表面層と  
からなるセパレータ。
- [請求項2] 上記表面層が、凸部と、空隙として存在する凹部とからなる第1の層と、該第1の層と上記基材との間に形成される第2の層とを備え、  
上記第2の層が、上記基材よりも高い空孔率を有し、  
上記第1の層が、上記第2の層よりも高い空孔率を有する  
請求項1に記載のセパレータ。
- [請求項3] 上記第1の層の空孔率が、上記第1の層全体に対する、上記凸部に含まれる空孔と上記凹部の空隙との合計の割合である  
請求項2に記載のセパレータ。
- [請求項4] 上記基材の空孔率が、25%以上40%以下であり、  
上記第1の層の空孔率が、60%以上90%以下であり、  
上記第2層の空孔率が、40%以上65%以下である  
請求項2に記載のセパレータ。
- [請求項5] 上記第1の層が、上記第2の層の厚みと同等または上記第2の層の厚みよりも厚く形成される  
請求項2に記載のセパレータ。
- [請求項6] 上記表面層が、粒子と樹脂材料とを含有し、該粒子が該表面層中に分散して存在する  
請求項1に記載のセパレータ。
- [請求項7] 上記表面層が、上記粒子が三次元網目構造に形成された上記樹脂材料に分散して担持される  
請求項6に記載のセパレータ。
- [請求項8] 上記粒子が、酸化アルミニウム、ベーマイト、酸化イットリウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸

化亜鉛、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化チタン、炭化ケイ素、炭化ホウ素、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫酸バリウム、多孔質アルミノケイ酸塩、層状ケイ酸塩、 $Li_2O_4$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $LiF$ 、水酸化アルミニウム、黒鉛、カーボンナノチューブおよびダイヤモンドの中から選ばれた少なくとも1つを含む請求項6に記載のセパレータ。

[請求項9] 上記樹脂材料がポリフッ化ビニリデンまたはアラミドを含む請求項6に記載のセパレータ。

[請求項10] 上記表面層が凹凸形状を有し、該凹凸形状が、上記粒子および上記樹脂材料が偏在して形成される請求項6に記載のセパレータ。

[請求項11] 正極および負極がセパレータを介して対向する電極体と、電解質とを備え、上記セパレータが、基材と、上記基材の少なくとも一方の面に形成され、上記基材よりも高い空孔率を有する表面層とからなる電池。

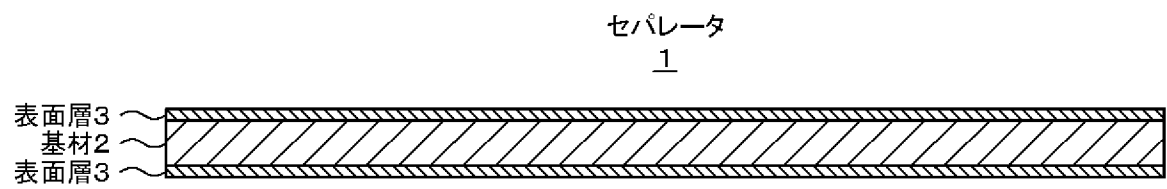
[請求項12] 上記表面層が、凸部と、空隙として存在する凹部とからなる第1の層と、該第1の層と上記セパレータとの間に形成される第2の層とを備え、上記第2の層が、上記基材よりも高い空孔率を有し、上記第1の層が、上記第2の層よりも高い空孔率を有する請求項11に記載の電池。

[請求項13] 上記負極に含まれる負極活物質が、金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を構成元素として含む材料からなる請求項11に記載の電池。

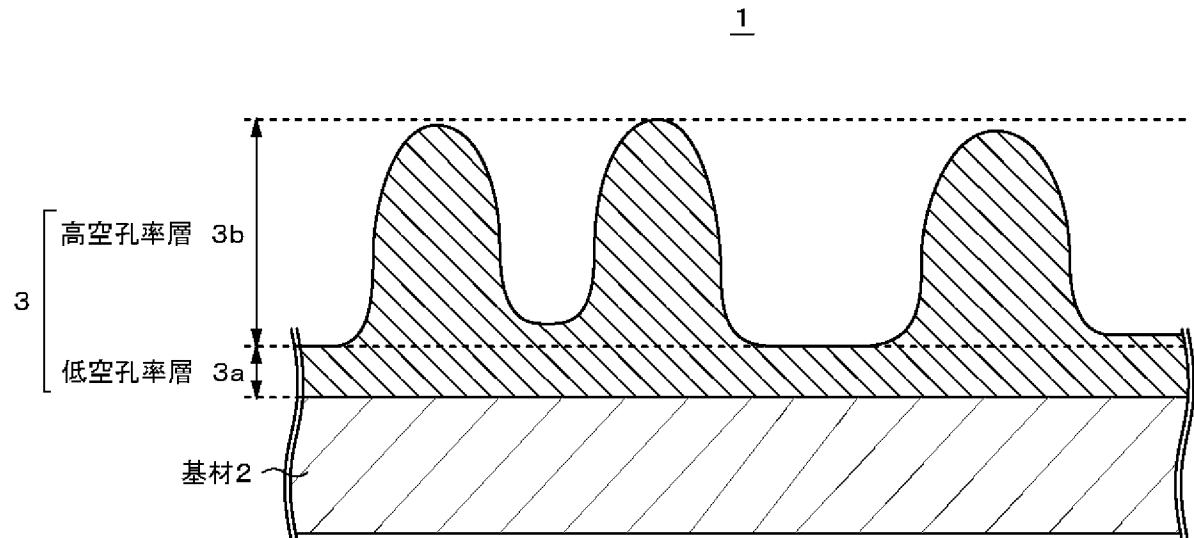
- [請求項14] 正極および負極がセパレータを介して対向する電極体と、  
電解質と、  
上記セパレータと、該セパレータを介して対向する上記正極および  
上記負極の少なくとも一方との間に、上記セパレータよりも高い空孔  
率を有する層と  
を備える電池。
- [請求項15] 請求項11に記載の電池と、  
上記電池を制御する制御部と、  
上記電池を内包する外装を有する  
電池パック。
- [請求項16] 請求項11に記載の電池を有し、  
上記電池から電力の供給を受ける  
電子機器。
- [請求項17] 請求項11に記載の電池と、  
上記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置  
と、  
上記電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う  
制御装置とを有する  
電動車両。
- [請求項18] 請求項11に記載の電池を有し、  
上記電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置。
- [請求項19] 他の機器とネットワークを介して信号を送受信する電力情報制御装  
置を備え  
上記電力情報制御装置が受信した情報に基づき、上記電池の充放電  
制御を行う  
請求項18に記載の蓄電装置。
- [請求項20] 請求項11に記載の電池から電力の供給を受け、または、発電装置  
もしくは電力網から上記電池に電力が供給される

電力システム。

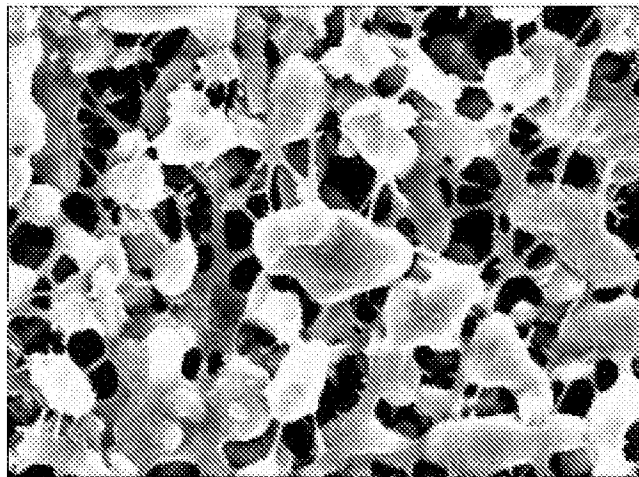
[図1]



[図2]

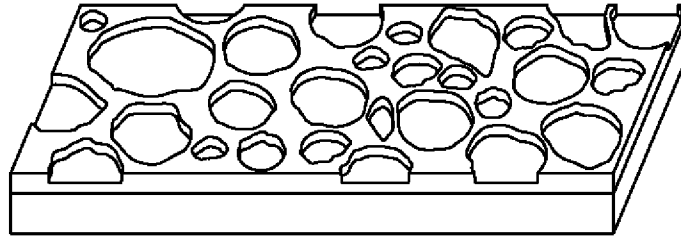


[図3]

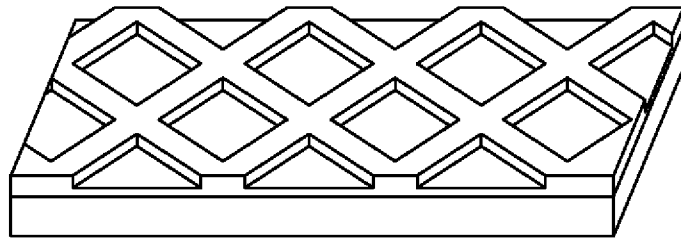


[図4]

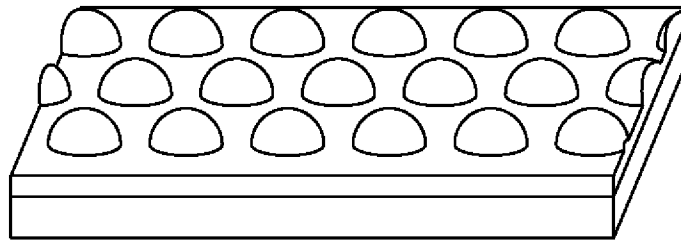
A



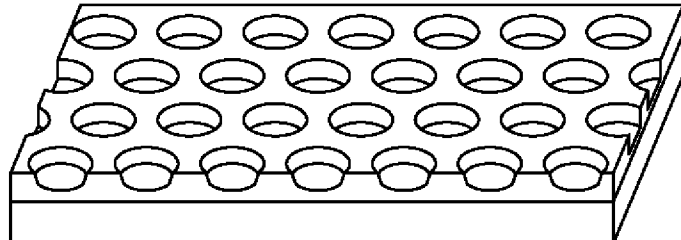
B



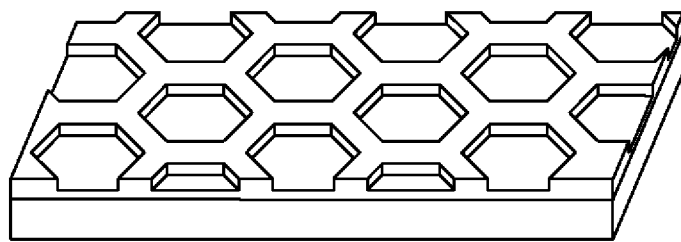
C



D

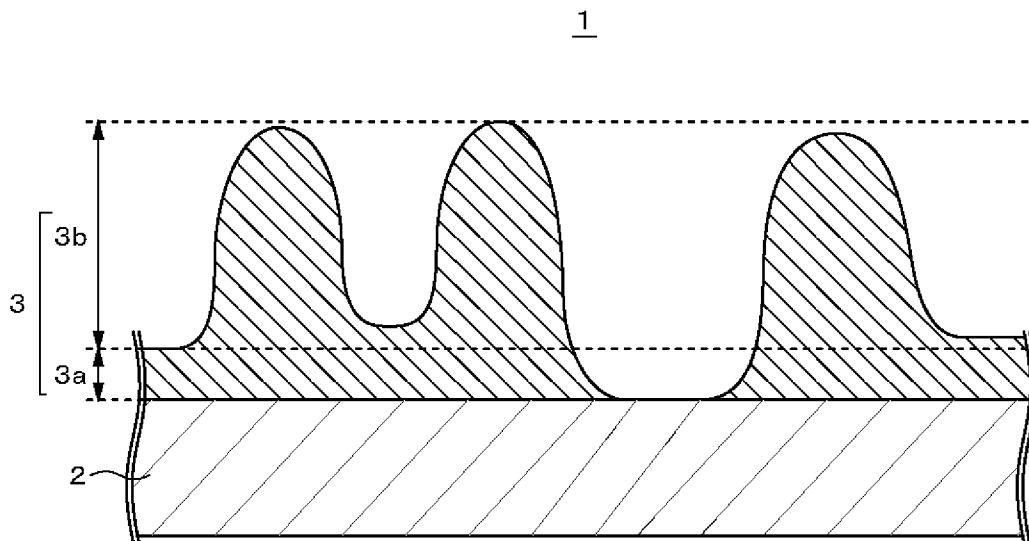


E

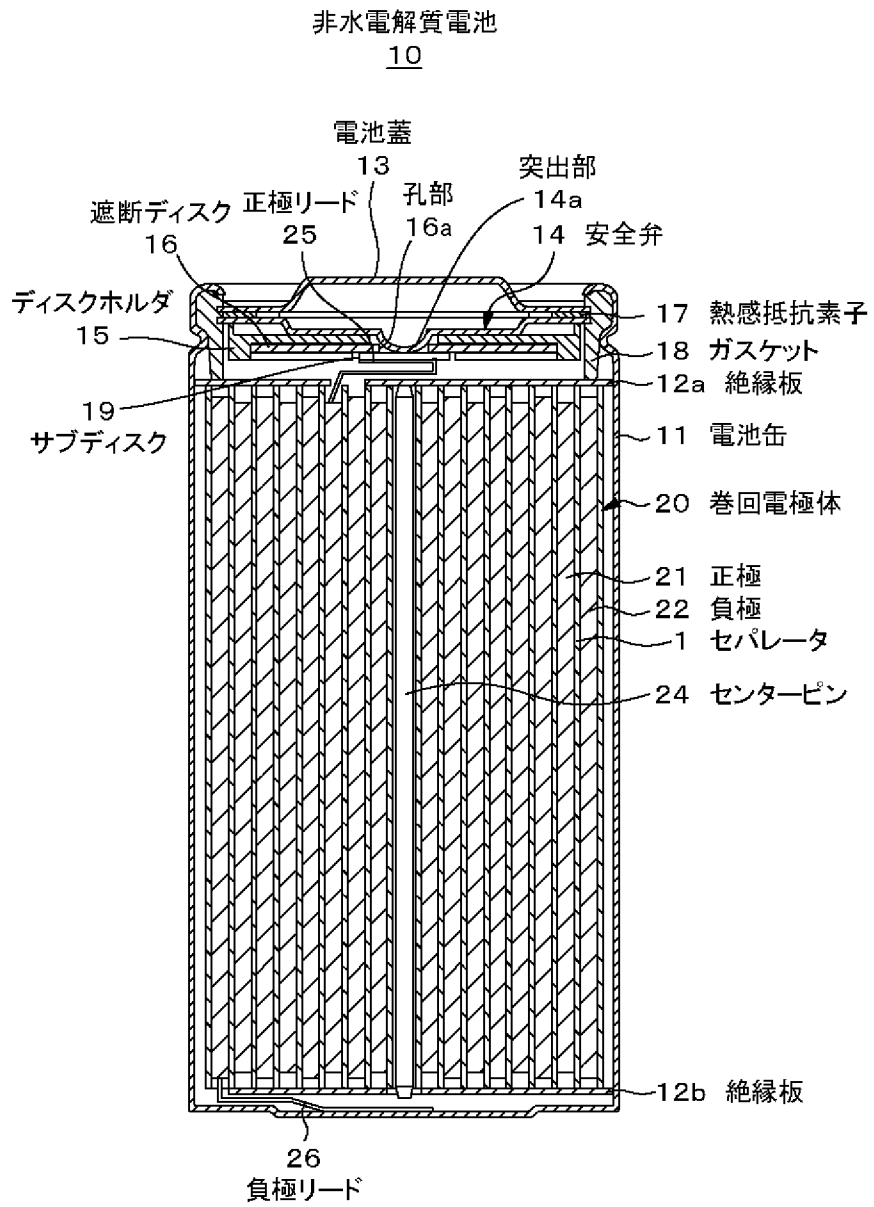




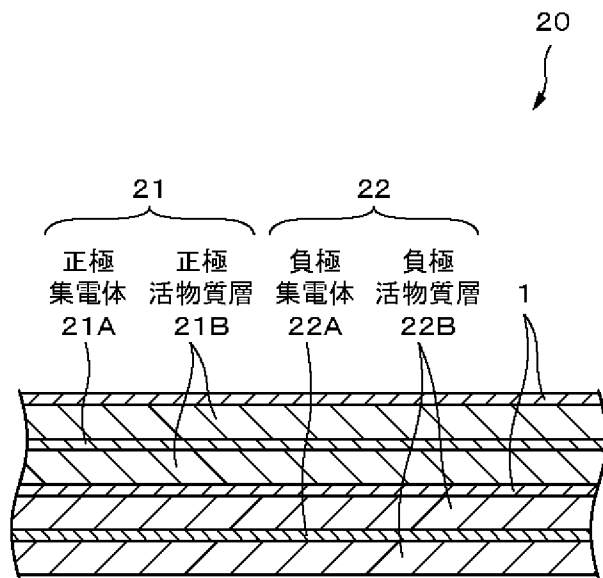
[図5]



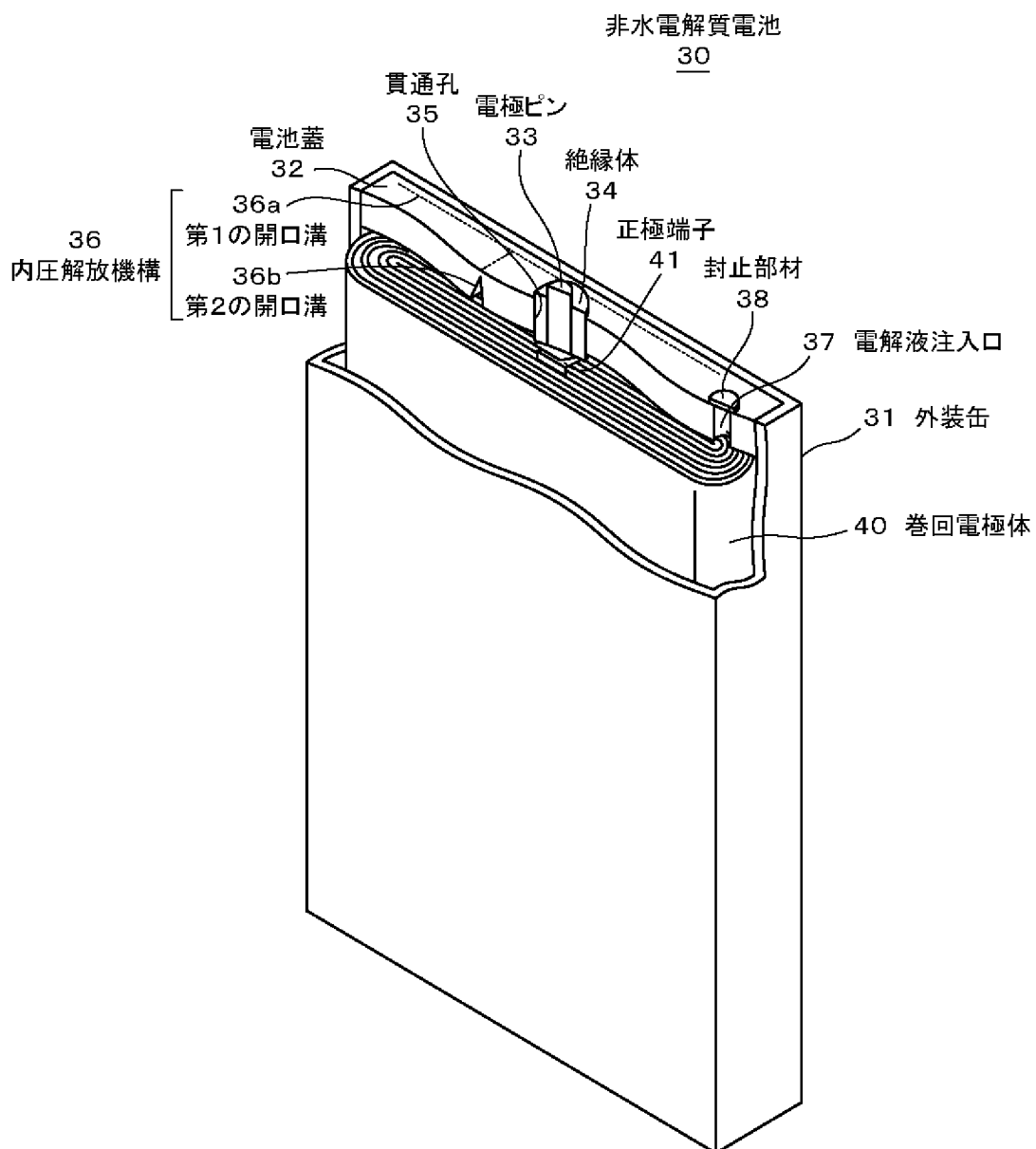
[図6]



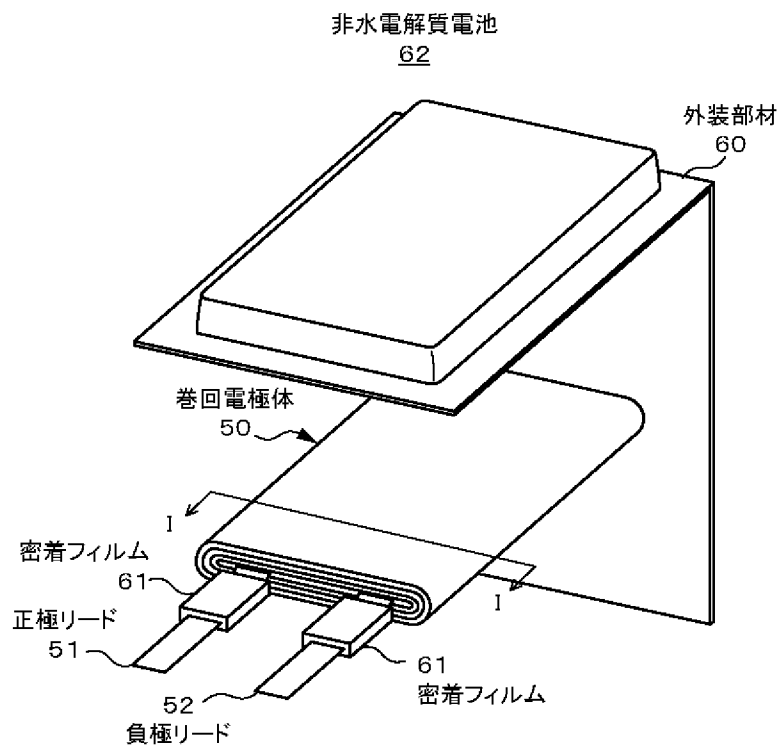
[図7]



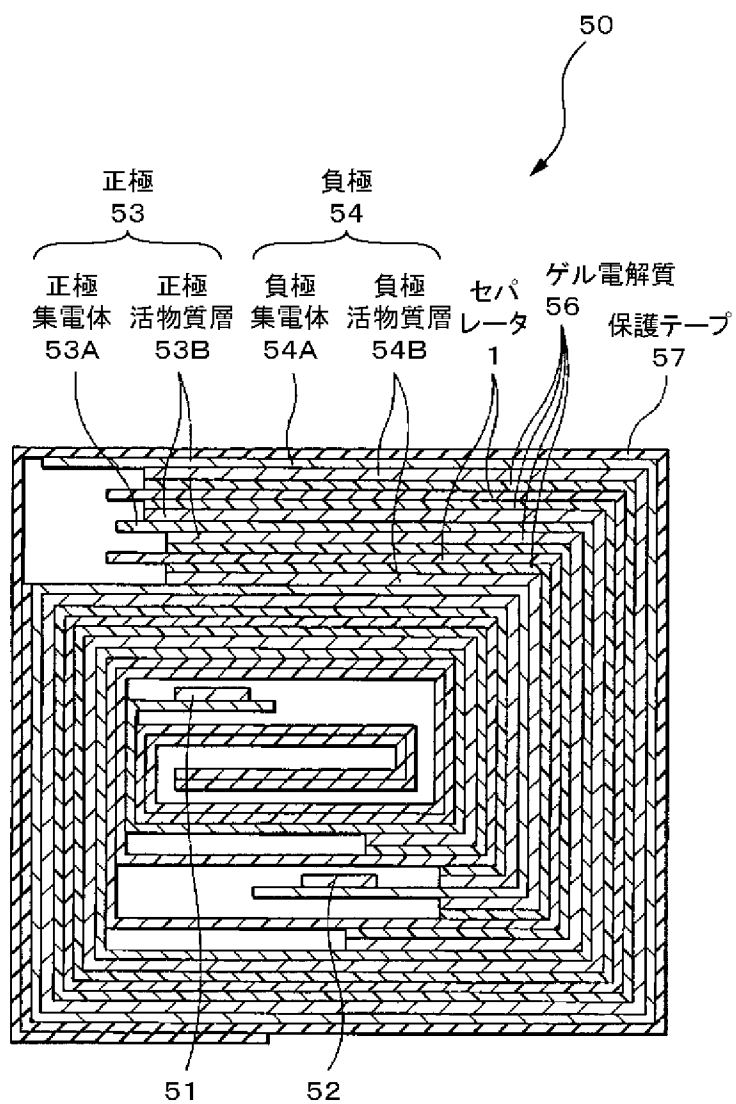
[図8]



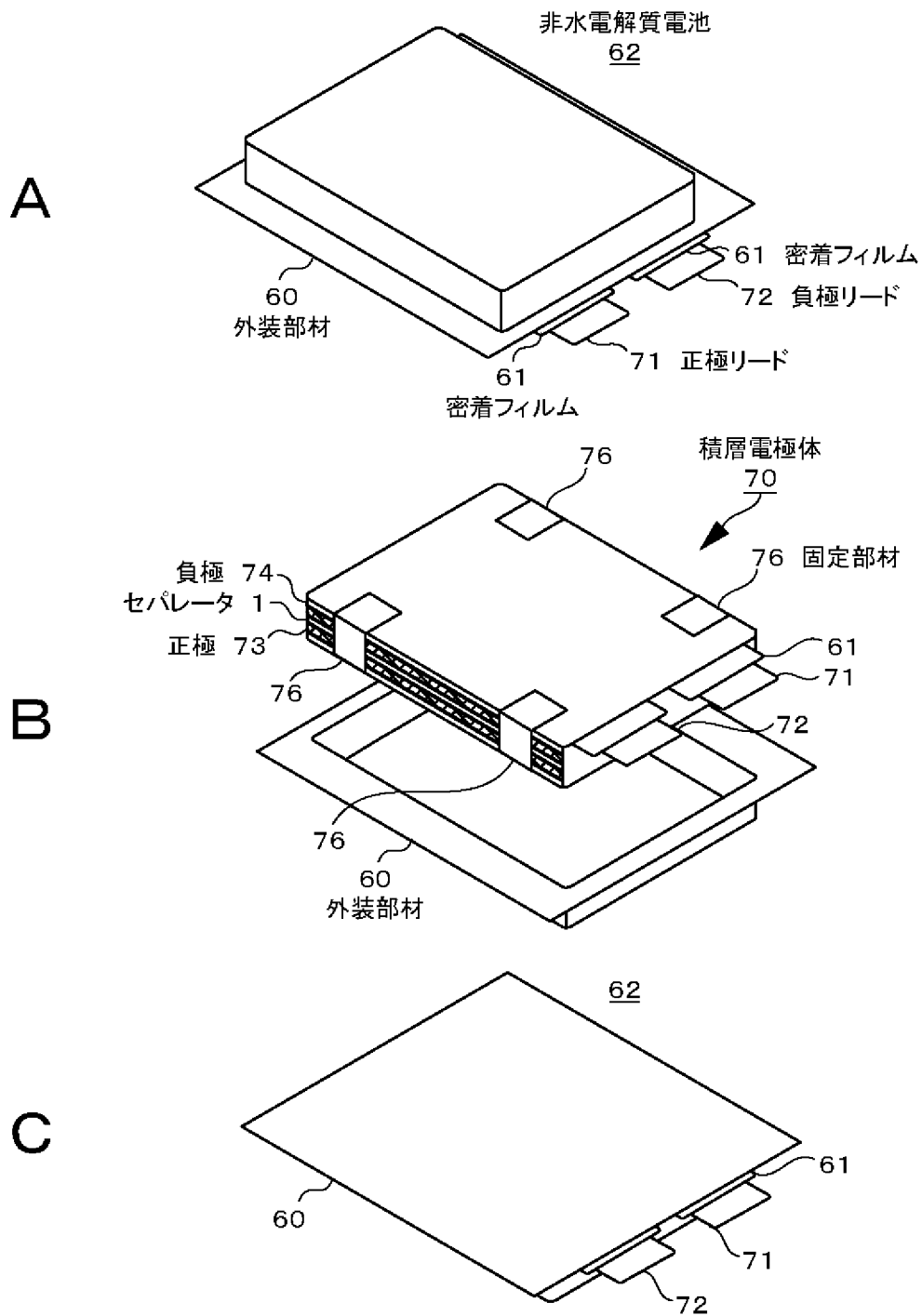
[図9]



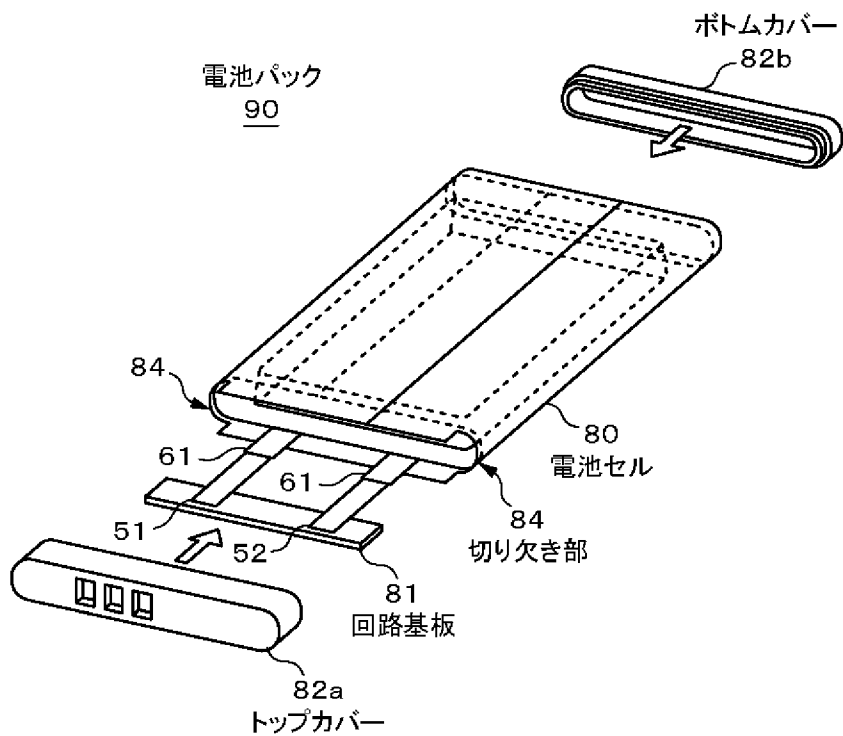
[図10]



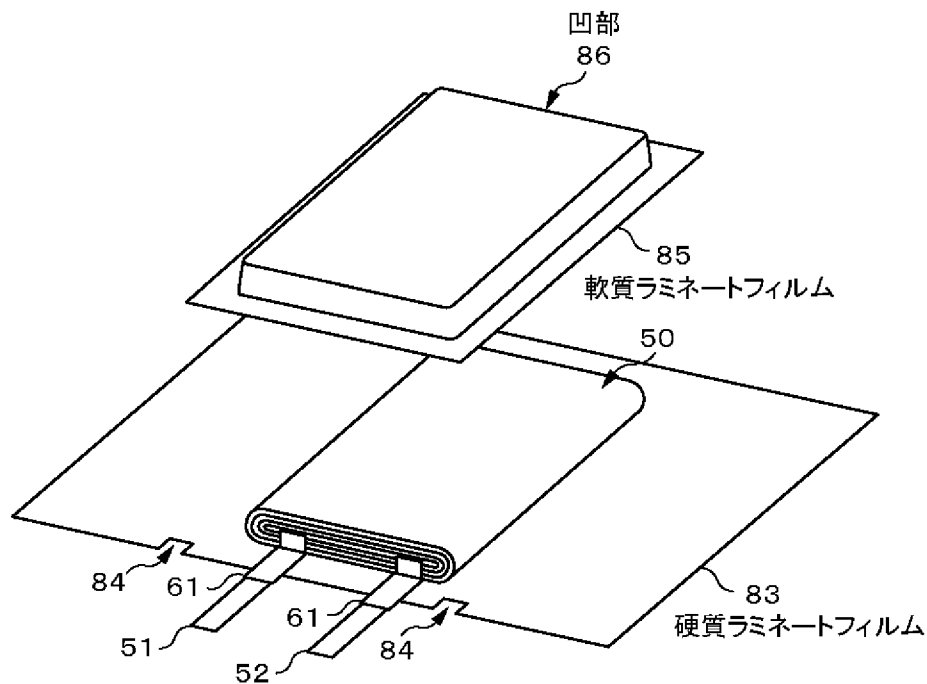
[図11]



[図12]

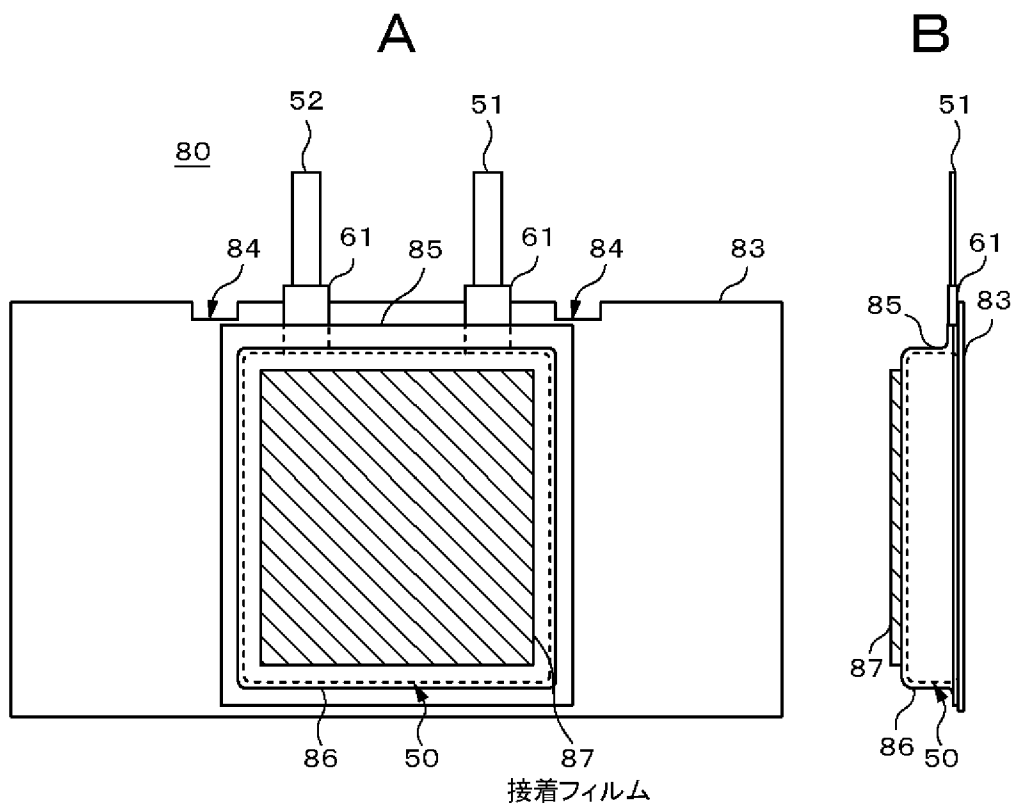


[図13]

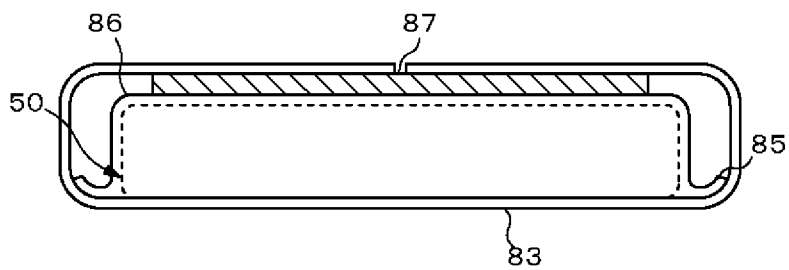




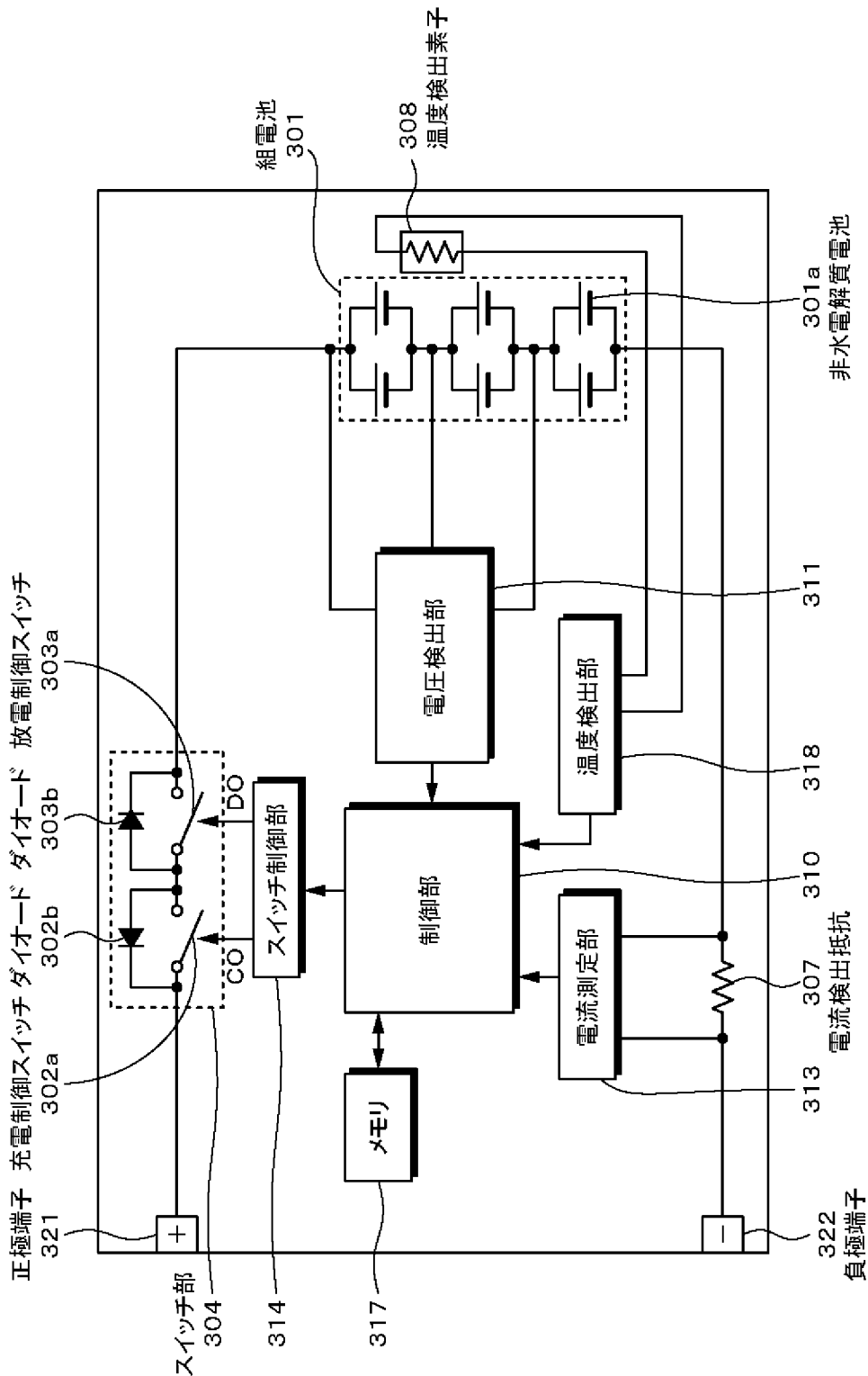
[図14]



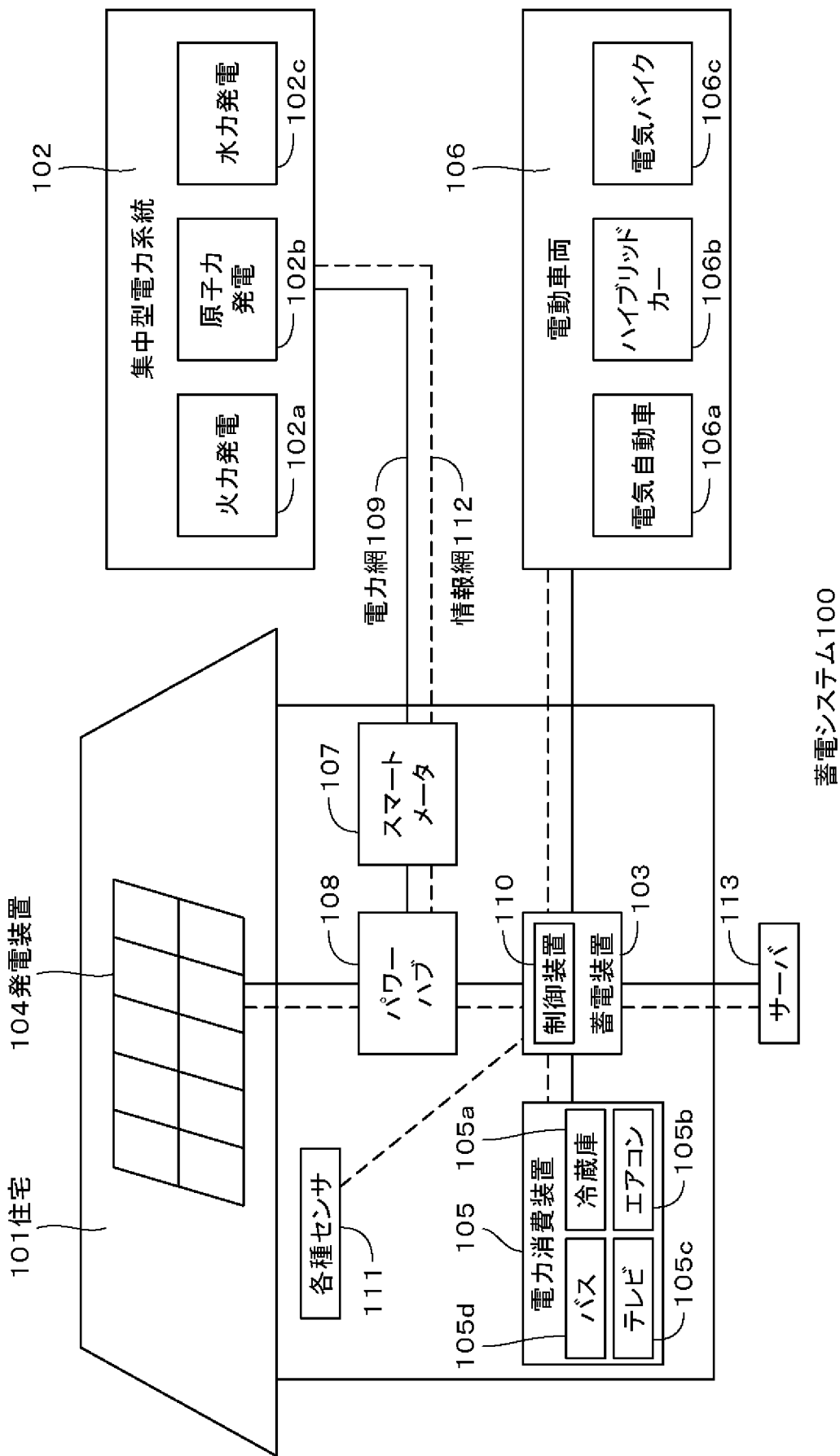
[図15]



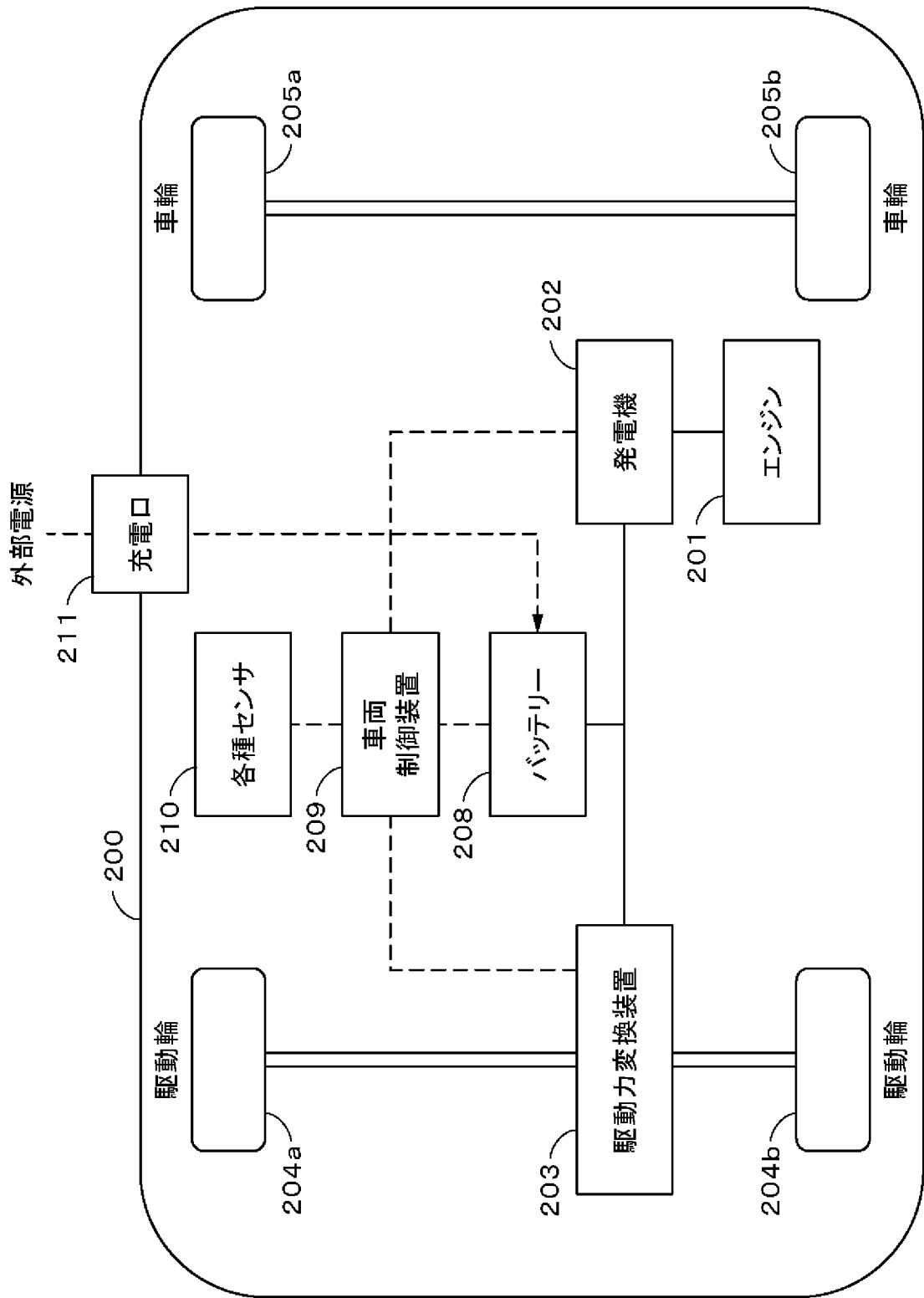
[図16]



[図17]



[図18]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/000909

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01M2/16(2006.01)i, H01M2/10(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01M2/16, H01M2/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-018861 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims 1 to 11; paragraphs [0016] to [0022], [0043], [0088] to [0094], [0099] to [0107]; fig. 1 (Family: none)	1-15, 16-20
Y	JP 2012-043752 A (Toyota Motor Corp.), 01 March 2012 (01.03.2012), paragraphs [0040] to [0042] (Family: none)	16-20
Y	JP 2004-171896 A (Sony Corp.), 17 June 2004 (17.06.2004), paragraph [0056] (Family: none)	16-20

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

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

Date of the actual completion of the international search 09 April, 2014 (09.04.14)	Date of mailing of the international search report 22 April, 2014 (22.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000909

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-329990 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 December 1996 (13.12.1996), entire text (Family: none)	16-20
X A	JP 2002-319386 A (Sony Corp.), 31 October 2002 (31.10.2002), paragraphs [0098], [0099], [0120], [0103] & US 2003/0118896 A1 & US 2006/0222936 A1 & EP 1251573 A2	1, 11 2-10, 12-20
A	JP 2006-287176 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), entire text & JP 2006-287175 A	1-20
A	JP 2010-033968 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 2000-331666 A (NEC Corp.), 30 November 2000 (30.11.2000), entire text (Family: none)	1-20
P, X	JP 2013-054972 A (Sony Corp.), 21 March 2013 (21.03.2013), claims 1 to 20 (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, H01M2/10(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M2/16, H01M2/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-018861 A（日産自動車株式会社）2007.01.25, 【請求項1】-【請求項11】、【0016】-【0022】、【0043】、【0088】-【0094】、 【0099】-【0107】、【図1】（ファミリーなし）	1-15, 16-20
Y	JP 2012-043752 A（トヨタ自動車株式会社）2012.03.01, 【0040】-【0042】（ファミリーなし）	16-20
Y	JP 2004-171896 A（ソニー株式会社）2004.06.17, 【0056】（ファミリーなし）	16-20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 100px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 引用文献のカテゴリー	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
09.04.2014	22.04.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 富士 美香 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X   9 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 8-329990 A (松下電器産業株式会社) 1996. 12. 13, 全文 (ファミリーなし)	16-20
X A	JP 2002-319386 A (ソニー株式会社) 2002. 10. 31, 【0098】, 【0099】, 【0120】, 【0103】 & US 2003/0118896 A1 & US 2006/0222936 A1 & EP 1251573 A2	1, 11 2-10, 12-20
A	JP 2006-287176 A (日本板硝子株式会社) 2006. 10. 19, 全文 & JP 2006-287175 A	1-20
A	JP 2010-033968 A (日産自動車株式会社) 2010. 02. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2000-331666 A (日本電気株式会社) 2000. 11. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-20
P, X	JP 2013-054972 A (ソニー株式会社) 2013. 03. 21, 【請求項 1】 - 【請求項 20】 (ファミリーなし)	1-20