

(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
2013年12月19日(19.12.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/187458 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/066288
- (22) 国際出願日: 2013年6月6日(06.06.2013)
- (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 2012-132591 2012年6月12日(12.06.2012) JP
特願 2013-047947 2013年3月11日(11.03.2013) JP
特願 2013-048301 2013年3月11日(11.03.2013) JP
特願 2013-052923 2013年3月15日(15.03.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱製紙株式会社(MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) [JP/JP]; 〒1300026 東京都墨田区両国2丁目10番14号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 渡邊 宏明(WATANABE, Hiroaki); 〒1300026 東京都墨田区両国2丁目10番14号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 真(KATO, Makoto); 〒1300026 東京都墨田区両国2丁目10番14号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 隆久(KATO, Takahisa); 〒1300026 東京都墨田区両国2丁目10番14号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP). 増田 敬生(MASUDA, Takao); 〒1300026 東京都墨田区両国2丁目10番14号

三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP). 高濱 信子(TAKAHAMA, Nobuko); 〒1300026 東京都墨田区両国2丁目10番14号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP). 落合 貴仁(OCHIAI, Takahito); 〒1300026 東京都墨田区両国2丁目10番14号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 加寿美(KATO, Kazumi); 〒1300026 東京都墨田区両国2丁目10番14号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP). 笠井 誉子(KASAI, Noriko); 〒1300026 東京都墨田区両国2丁目10番14号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 中村 静男(NAKAMURA, Shizuo); 〒1100016 東京都台東区台東2丁目24番10号 エスティビル3階 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, IS, JP, 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, 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.

[続葉有]

- (54) Title: SEPARATOR FOR LITHIUM ION CELL
- (54) 発明の名称: リチウムイオン電池用セパレータ

【図4】



(57) Abstract: A separator for a lithium ion cell, the separator comprising at least a porous body principally made of inorganic particles, wherein the separator is characterized in that the organic particles are of amorphous configuration. The performance of the separator for a lithium ion cell is such that internal resistance is low, pinholing and flaking is minimal, and current leakage is small.

(57) 要約: 少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含むリチウムイオン電池用セパレータにおいて、該無機粒子の形状が不定形であることを特徴とし、低内部抵抗、ピンホールや粉落ちが発生し難い、漏れ電流が少ないといった性能を兼ね備えたリチウムイオン電池用セパレータ。

WO 2013/187458 A1



(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))

明細書

発明の名称

リチウムイオン電池用セパレータ

5 技術分野

[0001]

本発明はリチウムイオン電池用セパレータ（以下、「セパレータ」と略記する場合がある）に関する。

10 背景技術

[0002]

電気化学素子のひとつであるリチウムイオン電池は、エネルギー密度が高いという特徴を有する二次電池である。携帯電話、携帯型音楽プレーヤー、ノート型パーソナルコンピューター等の携帯型電気機器の電源として広く利用されている。また、電気自転車、ハイブリッド自動車、電気自動車等の大型機器にも、リチウムイオン電池を利用する動きが広がっている。そのため、リチウムイオン電池には高容量化、大電流での充放電特性といった性能が求められている。しかし、リチウムイオン電池は非水系電池であるため、水系電池と比較して、発煙、発火、破裂等の危険性が高いことが知られており、安全性の向上も要求されている。

[0003]

リチウムイオン電池では、外熱による温度上昇、過充電、内部短絡、外部短絡等によって発煙等の危険性が高まる。これらは、外部保護回路によってある程度防ぐことが可能である。また、リチウムイオン電池用セパレータとして使用されているポリオレフィン系樹脂の多孔質フィルムが120℃付近で熔融し、孔が閉塞して電流やイオンの流れを遮断することによって、電池の温度上昇が抑制される。これは、シャットダウン機能と呼ばれている。しかし、外熱によって温度が上昇した場合や温度上昇によって電池内部で化学反応が起きた場合には、シャットダウン機能が働いても電池温度はさらに上昇する。そして、電池温度が150℃以上にまで達すると、多孔質フィルムが収縮して内部短絡

が起り、発火等が起きることがあった。

[0004]

このように、セパレータのシャットダウン機能では電池の発火を抑制することができ難くなっている。また、電池の高容量化に伴って充放電における大電
5 流化も進んでおり、その際に発生するジュール熱を抑制するために、電解液を
含浸したセパレータの抵抗値そのものを下げることも必要になっている。その
ため、ポリオレフィン系樹脂の多孔質フィルムよりも熱収縮温度を上げること
によって、内部短絡を起り難くして電池の発火を抑制すると共に、抵抗値を
10 下げることを目的として、金属酸化物粒子を用いたセパレータが開発されてい
る。このセパレータでは、金属酸化物粒子によって細孔径をコントロールし、
内部短絡の抑制、耐熱性の向上、抵抗値の低下が可能となっている。

[0005]

例えば、無機粒子である擬似ベーマイトとバインダーとを混合し、別に準備
したフィルム上にコーティング後に乾燥及び剥離することによって、多孔質フ
15 ィルムとして得られた微細多孔擬似ベーマイト層を有するセパレータが提案さ
れている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、このセパレータは、熱
収縮温度は向上しているものの、粉落ちやひび割れが起り易いために、巻き
取り状のセパレータとして単独で取り出すのが難しく、電池製造時のハンドリ
ング性が悪いという問題があった。

20 [0006]

また、不織布上及び不織布中に多孔性の無機被覆を有し、該無機被覆が、無
機粒子であるアルミニウム（Al）、ケイ素（Si）及び／又はジルコニウム
（Zr）の酸化物粒子を有しているセパレータが提案されている（例えば、特
許文献2及び3参照）。このセパレータは、基材として不織布を利用している
25 ため、ハンドリング性が向上している。しかし、ゾルゲル法によって生成する
シリカ粒子によって他の無機粒子を目止めしているために、衝撃や変形による
粉落ちやひび割れが発生し易く、これがピンホールの生成につながって、微小
な内部短絡に起因する漏れ電流の原因となり、有用なセパレータとはいい難か
った。

30 [0007]

不織布上及び不織布中に、無機粒子と有機バインダーを含有してなる多孔質体を設けたセパレータも提案されている（例えば、特許文献4及び5参照）。特許文献4では、無機粒子として、平板状のベーマイト粒子が提案されている。しかし、平板状のベーマイト粒子を用いた場合、漏れ電流の抑制効果は向上するものの、平板状の無機粒子がセパレータの細孔を塞ぐため、リチウムイオンの通過を妨げ、内部抵抗が上昇するといった問題があった。

[0008]

また、特許文献5では、無機粒子として、一次粒子の連なった二次粒子構造を有するベーマイト粒子が提案されている。リチウムイオン電池において、より小さな電池体積により多くのエネルギーを貯蔵するためには、発電に直接寄与しないセパレータ等の部材はできる限り薄型化することが好ましい。しかし、このような無機粒子を基材上に塗工したセパレータにおいては、該無機粒子の分散状態や塗工方式によっては、ピンホールが発生する場合があります、セパレータを薄くした場合に、正極材料と負極材料の間の絶縁を十分に保つことができず、漏れ電流が増大する場合があります。

[0009]

また、不織布上及び不織布中に、無機粒子と有機バインダーを含有してなる多孔質体を設けたセパレータにおいて、多孔質体の付与量(以下、「塗工量」と略記する場合があります)が少ない場合には、漏れ電流の小さな電池が得られないという問題があり、塗工量が多い場合には、厚みが薄くて内部抵抗の低いセパレータが得られないという問題がある。この問題を解決するため、細孔径の異なる2つの塗層を積層してなるセパレータが提案されているが(例えば、特許文献6参照)、漏れ電流と内部抵抗を高い水準で両立しているものではなかった。

25

先行技術文献

特許文献

[0010]

30 [特許文献1] 特表2001-527274号公報

[特許文献2] 特表2005-536658号公報

[特許文献3] 特表2009-507353号公報

[特許文献4] 特開2007-157723号公報

[特許文献5] 国際公開第2008/114727号パンフレット

5 [特許文献6] 特表2006-507635号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

10 [0011]

本発明の課題は、少なくとも無機粒子を含有してなる耐熱性の高いリチウムイオン電池用セパレータにおいて、低内部抵抗、ピンホールや粉落ちが発生し難い、漏れ電流が少ないといった性能を兼ね備えたりチウムイオン電池用セパレータを提供することにある。

15

課題を解決するための手段

[0012]

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、下記発明を見出した。

20 [0013]

(1) 少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなるリチウムイオン電池用セパレータにおいて、該無機粒子の形状が不定形であることを特徴とするリチウムイオン電池用セパレータ。

25 (2) 無機粒子が凹みのある形状を有する(1)記載のリチウムイオン電池用セパレータ。

[0014]

(3) 無機粒子がアルミナ水和物である(1)又は(2)記載のリチウムイオン電池用セパレータ。

[0015]

30 (4) 少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなるリチウムイオ

ン電池用セパレータにおいて、無機粒子が、その20質量%水分散物のpHが7.0以上8.3以下であり、該水分散物の粘度が50 mPa・s以上2000 mPa・s以下であるアルミナ水和物であることを特徴とするリチウムイオン電池用セパレータ。

5 [0016]

(5) 不織布基材を含有してなる(1)～(4)のいずれか記載のリチウムイオン電池用セパレータ。

(6) 少なくとも片面に、不織布基材の繊維が露出してなる(5)記載のリチウムイオン電池用セパレータ。

10 [0017]

(7) 不織布基材に、分散粒子径が1.0 μm以上3.0 μm以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする第1の多孔質体と、形状が不定形であり、凹みのある形状であり、分散粒子径が1.0 μm未満であり、凝集構造を有さない無機粒子を主体とする第2の多孔質体とが、この順に積層されており、不織布基材の片面が実質的に第2の多孔質体によって被覆されており、反対面には不織布基材の繊維が露出してなることを特徴とするリチウムイオン電池用セパレータ。

発明の効果

20 [0018]

本発明では、少なくとも無機粒子を含有してなる耐熱性の高いリチウムイオン電池用セパレータにおいて、低内部抵抗、ピンホールや粉落ちが発生し難い、漏れ電流が少ないといった性能を兼ね備えたリチウムイオン電池用セパレータを提供することができる。

25 [0019]

少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなるリチウムイオン電池用セパレータにおいて、該無機粒子の形状が不定形であることを特徴とするリチウムイオン電池用セパレータにより、ピンホール及び粉落ちが少ないという効果を達成することができる。

30 [0020]

また、無機粒子が凹みのある形状を有することにより、無機粒子で充填された状態でも、凹みにより、空隙が形成されやすくなるため、漏れ電流が少なく、かつ内部抵抗が低いという効果を達成することができる。

[0021]

5 無機粒子がアルミナ水和物であることにより、セパレータの耐熱性が高くなり、かつこれを用いた電池の寿命も長くなるという効果を達成することができる。

[0022]

10 少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなるリチウムイオン電池用セパレータにおいて、無機粒子が、その20質量%水分散物のpHが7.0以上8.3以下であり、該水分散物の粘度が50mPa・s以上2000mPa・s以下であるアルミナ水和物であることを特徴とするリチウムイオン電池用セパレータにより、ピンホールが少ないという効果を達成することができる。

15 [0023]

また、少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなるリチウムイオン電池用セパレータにおいて、さらに不織布基材を含有してなることにより、ハンドリング性に優れ、性能が均一で、引っ張り強度が高いセパレータが得られるという効果を達成することができる。

20 [0024]

また、不織布基材を含有してなるセパレータの少なくとも片面において、不織布基材の繊維が露出してなることにより、漏れ電流が小さいという効果を達成することができる。

[0025]

25 また、不織布基材に、分散粒子径が1.0 μ m以上3.0 μ m以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする第1の多孔質体と、形状が不定形であり、凹みのある形状であり、分散粒子径が1.0 μ m未満であり、凝集構造を有さない無機粒子を主体とする第2の多孔質体とが、この順に積層されており、不織布基材の片面が実質的に第2の多孔質体によって被覆されており、
30 反対面には不織布基材の繊維が露出してなることを特徴とするリチウムイオ

ン電池用セパレータによって、漏れ電流が小さく、厚みが薄く、かつ内部抵抗が低いという効果を達成することができる。

図面の簡単な説明

5 [0026]

[図1] 形状が不定形である無機粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

[図2] 菱形柱状を有する無機粒子のSEM写真である。

[図3] キューブ状を有する無機粒子のSEM写真である。

10 [図4] 凹みのある形状を有する無機粒子のSEM写真である。

[図5] 平板状を有する無機粒子のSEM写真である。

[図6] 円柱状を有する無機粒子のSEM写真である。

[図7] 不織布基材と少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなるリチウムイオン電池用セパレータの断面構造を示す概念図である。

15 [図8] 不織布基材と少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなるリチウムイオン電池用セパレータの断面構造を示す概念図である。

[図9] 不織布基材と少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなるリチウムイオン電池用セパレータの断面構造を示す概念図である。

20 [図10] 不織布基材と少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなるリチウムイオン電池用セパレータの断面構造を示す概念図である。

[図11] 不織布基材と少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなるリチウムイオン電池用セパレータの断面構造を示す概念図である。

発明を実施するための形態

25 [0027]

本発明のセパレータは、少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなるリチウムイオン電池用セパレータである。多孔質体は、少なくとも無機粒子を多数集合させたものである。例えば、無機粒子のみが多数集合されてなる多孔質体、無機バインダー、有機バインダー等から選ばれる少なくとも一種
30 と共に無機粒子が多数集合されてなる多孔質体等が挙げられる。本発明におい

て、「少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体」とは、「空隙以外の部分の70体積%以上が無機粒子から構成されている多孔質体」を言う。

[0028]

本発明のセパレータ(1)では、無機粒子の形状が不定形であることを特徴として
5 している。図1は、形状が不定形である無機粒子のSEM写真である。図2及び図3は、
定形の無機粒子のSEM写真である。図2は菱形柱状の無機粒子であり、図3は
キューブ状の無機粒子である。図1は、平板状の粒子であるが、各粒子の形状が
均一ではなく、不定形である。無機粒子の形状が不定形であることによって、
10 多孔質体中で無機粒子がランダムな状態でありながら、密に充填され、複雑な
配置となるため、粉落ちが防止され、ピンホールが抑制される。そして、低い
漏れ電流を実現することができる。

[0029]

不定形である無機粒子を作製する方法は、特に制限はない。例えば、無機粒子
の結晶を成長させる段階で成長条件を操作することにより不定形とする方法
15 、無機粒子を砕いて形成する方法が挙げられる。

[0030]

本発明のセパレータ(2)のように、形状が不定形である無機粒子が凹みのある
形状を有していることが好ましい。図4は、凹みのある形状を有する無機粒子の
SEM写真である。図2、図3、図5及び図6は、凹みのない形状を有する無機
20 粒子のSEM写真である。図5は不定形の平板状無機粒子である。図6は、
定形の円柱状無機粒子である。図2は定形の菱形柱状の無機粒子である。図3
は定形のキューブ状の無機粒子である。図4は、図5と同様に、不定形の
平板状無機粒子であるが、その外縁の一部に凹みを有している(白色矢印部
分)。この凹みが存在することによって、多孔質体中で無機粒子が密に充填さ
25 れた場合でも、空隙が形成される。密に充填されることで、漏れ電流を抑制
することができる。凹みによる空隙の形成によって、内部抵抗を低くする
ことができる。

[0031]

無機粒子の凹みを形成する方法は、特に制限はない。例えば、無機粒子の結
30 晶を成長させる段階で成長条件を操作することにより凹みを形成させる方法、

無機粒子を砕いて形成する方法等が挙げられる。

[0032]

本発明において、無機粒子としては、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ等のアルミナ；ペーマイト等のアルミナ水和物；酸化マグネシウム、酸化カルシウム等のアルカリ土類金属の酸化物；シリカ；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩；ケイ酸アルミニウム等の複合酸化物等が挙げられる。特に安定性の点から、アルミナ又はアルミナ水和物が好ましく用いられる。また、本発明のセパレータ（3）のように、無機粒子がアルミナ水和物であることがより好ましい。アルミナ水和物としては、ギブサイト型、ペーマイト型、擬ペーマイト型、バイヤライト型、ジアスポア型の各種結晶型のものが挙げられる。本発明においては、耐熱性が高く、サイクル寿命の良好な電池が得られる点から、合成ペーマイトであることが好ましい。

[0033]

本発明のセパレータ（4）は、無機粒子が、その20質量%水分散物のpHが7.0以上8.3以下であり、該水分散物の粘度が50 mPa・s以上2000 mPa・s以下であるアルミナ水和物であることを特徴としている。該水分散物の粘度は、より好ましくは100 mPa・s以上500 mPa・s以下である。

[0034]

無機粒子の20質量%水分散物のpHは、電導率0.5 μ S/cm以下のイオン交換水を用い、20質量%に調製したアルミナ水和物粒子の水分散物における25℃でガラス電極pH計により測定されるpHである。

[0035]

無機粒子の20質量%水分散物の粘度とは、JIS-Z8803に準じ、ブルックフィールド粘度計（B型粘度計）を用い、電導率0.5 μ S/cm以下のイオン交換水を用い、20質量%に調製したアルミナ水和物粒子の水分散物における25℃での測定値を表す。

[0036]

本発明のセパレータ（4）において、アルミナ水和物としては、ギブサイト型、ペーマイト型、擬ペーマイト型、バイヤライト型、ジアスポア型の各種結

晶型のものが挙げられる。本発明においては、耐熱性が高く、サイクル寿命の良好な電池が得られる点から、合成ペーマイトであることが好ましい。また、アルミナ水和物における粒子の形状については、特に制限はなく、略球状、ラグビーボール状、キューブ状などの粒状でもよく、鱗片状や針状、板状などでもよい。また、一次粒子が凝集し二次粒子となったものでも、非凝集粒子でも用いることができる。しかし、粒子の形状が不定形であることが好ましく、凹みのある形状を有することがより好ましい。

[0037]

本発明において、無機粒子を接着させる目的で、バインダーを多孔質体に含有させてもよい。バインダーとしては、電気化学的に安定かつ非水電解液に対して安定であれば特に制限はなく、無機バインダーを使用してもよいし、有機バインダーを使用してもよい。

[0038]

無機バインダーとしては、例えば、一般にはシランカップリング剤とも称され、脱水又は脱アルコール反応等を経て、無機酸化物と有機化合物とを化学結合させる、3-グリシジルオキシトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等の有機官能基を有するシリコン化合物と、シリカや酸化ジルコニウム等の無機酸化物ゾルとの混合物が、接着強度や耐熱性に優れるために好ましいが、これに限定されるものではない。

[0039]

有機バインダーとしては、例えば、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、アクリレート共重合体、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム(SBR)、アクリレート共重合体、ポリウレタンなどの樹脂等の非水溶性バインダーが挙げられる。これらの樹脂の一部に、非水電解液への溶解を防止するために架橋構造を導入したものも用いることができる。また、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの合成高分子；カルボキシメチルセルロースの塩、ヒドロキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体；でんぷん、ゼラチン及びそれらの変性物、カゼイン、アルブミン、アルギン酸及びその塩等の天然高分子等の水溶性バインダーを用いることができる。これらのバイン

ダーは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、SBR、アクリレート共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの合成高分子；カルボキシメチルセルロースの塩、ヒドロキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体が特に好ましい。

5 [0040]

バインダーの添加量としては、セパレータに必要とされるイオンの透過性を維持する観点から、空隙を除く多孔質体の体積の30体積%未満である必要があり、20体積%未満であることが好ましい。また、多孔質体からの粉落ちを減らす観点からは、3体積%以上であることが好ましい。

10 [0041]

本発明のセパレータは、多孔質体単独でセパレータとすることもできるが、セパレータとして必要な強度を持たせる観点からは、多孔質フィルム、織布、不織布、編物等の基材を含有することが好ましい。具体的には、多孔質フィルム上に多孔質体を有するセパレータ、織布、不織布、編物等の繊維状物からなる
15 基材上又は基材内部の空孔内に多孔質体を有するセパレータ等が挙げられる。

[0042]

多孔質体を形成する方法としては、例えば、剥離性能を有するフィルム等に無機粒子を含有する塗工液を塗工・乾燥した後、剥離して多孔質体を形成する
20 方法、リチウムイオン電池用の正極又は負極上に無機粒子を含有する塗工液を塗工・乾燥して多孔質体を形成する方法、織布、不織布、編物、多孔質フィルム等の基材に無機粒子を含有する塗工液を塗工・乾燥して多孔質体を形成する方法などが挙げられる。

[0043]

25 織布、不織布、編物、多孔質フィルム等の基材の構成材料は、電気化学的に安定かつ非水電解液に対して安定であれば特に制限はない。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及びそれらの誘導体、芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルなどのポリエステル；ポリオレフィン；アクリルポリマー；ポリアセタール；ポリカーボネート；脂肪族ポリケトン
30 、芳香族ポリケトンなどのポリケトン；脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド

、全芳香族ポリアミド、半芳香族ポリアミドなどのポリアミド；ポリイミド；
ポリアミドイミド；ポリフェニレンスルフィド；ポリベンゾイミダゾール；ポ
リエーテルエーテルケトン；ポリエーテルスルホン；ポリ（パラフェニレン
5 ベンゾビスチアゾール）；ポリ（パラフェニレン-2, 6-ベンゾビスオキ
サゾール）；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ
素樹脂；ポリビニルアルコール；ポリウレタン；ポリ塩化ビニルなどが挙げら
れる。これらの構成材料から2種以上を組み合わせて使用してもよい。これら
の中で、融点が高く、また、電池に用いられる電解液への耐性が高いことから
、ポリエステル又は芳香族ポリアミドが好ましい。

10 [0044]

無機粒子の塗工液を塗工する方法に特に制限はなく、例えば、エアドクター
コーター、ブレードコーター、ナイフコーター、ロッドコーター、スクイズコ
ーター、含浸コーター、グラビアコーター、キスロールコーター、ダイコータ
ー、リバースロールコーター、トランスファーロールコーター、スプレーコー
15 ター、ローターダンプニング等を用いた方法が挙げられる。

[0045]

本発明において、塗工後に乾燥する方法は、特に限定されないが、特に熱風
を吹きつける方法、赤外線を照射する方法など、加熱により乾燥する方法は、
生産性が良く好ましく用いられる。

20 [0046]

上記の方法において、より均一な多孔質体を作製するために、必要に応じて
、増粘剤、消泡剤、ぬれ剤、防腐剤等を適宜使用することができる。

[0047]

本発明において、セパレータの坪量は $10.0 \sim 40.0 \text{ g/m}^2$ が好まし
25 く、 $15.0 \sim 37.5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。また、セパレータの厚みは
 $10.0 \sim 40.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15.0 \sim 35.0 \mu\text{m}$ がより好ましい
。セパレータの密度としては $0.4 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、 $0.6 \sim$
 1.0 g/cm^3 がより好ましい。

[0048]

30 本発明において、多孔質体の量としては、乾燥固形分で、 $1.0 \sim 20.0$

g/m²が好ましく、さらに4.0～17.5 g/m²がより好ましい。多孔質体の量が1.0 g/m²未満であると、細孔径が大きくなり、ショートが発生するなどして、良好な電池特性が発現しなくなる場合がある。一方、多孔質体の量が20.0 g/m²を超えると、セパレータの薄膜化が困難となる場合がある。

[0049]

本発明において、多孔質体表面の平坦化や厚みをコントロールする目的で、カレンダー処理や熱カレンダー処理により、セパレータの表面を平滑化してもよい。

[0050]

本発明のセパレータが、多孔質フィルム、織布、不織布、編物等の基材を含有する場合、ハンドリング性に優れていること、性能が均一なセパレータが得られやすいこと、引っ張り強度を高くできることなどの理由から、不織布基材を含有させたセパレータ（5）であることがより好ましい。

[0051]

不織布基材としては、例えば、スパンボンド法、メルトブロー法、その他の乾式法；湿式法；エレクトロスピンング法などの方法によって製造した不織布基材を使用することができる。

[0052]

本発明において、不織布基材表面の平坦化や厚みをコントロールする目的で、カレンダー処理や熱カレンダー処理により不織布基材を平滑化してもよい。

[0053]

本発明のリチウムイオン電池用セパレータに用いる不織布基材としては、目付が5.0～20.0 g/m²であるのが好ましい。目付が20.0 g/m²を超えると、不織布基材だけでセパレータの大半を占めることとなり、多孔質体による効果が得られにくい場合がある。5.0 g/m²未満であると、不織布基材としての均一性を得ることが難しい場合がある。不織布基材の目付としては、7.0～20.0 g/m²がより好ましい。なお、目付はJIS P 8124（紙及び板紙—坪量測定法）に規定された方法に基づく坪量を意味する

。

[0054]

本発明のセパレータが不織布基材を含有してなる場合、多孔質体は、不織布
基材の表面に独立して存在しても良いし、不織布基材の内部に浸透して不織布
基材と混然一体になって存在しても良い。また、多孔質体の一部が不織布基材
5 の内部に浸透し、多孔質体の残りの部分が不織布基材の表面に独立して存在し
ても良い。

[0055]

本発明のセパレータが不織布基材を含有してなる場合、好ましくは、少なく
ともその1面において、不織布基材の繊維が、表面に露出してなるセパレータ
10 (6)であることが好ましい。「不織布基材の繊維が露出してなる」とは、走
査型電子顕微鏡で観察したときに、観察野の面積の80%以下が多孔質体で被
覆されていることを言う。不織布基材の両面が多孔質体によって被覆されてい
る場合、漏れ電流を小さくすることが難しくなる場合がある。このような現象
の理由は不明であるが、多孔質体で被覆されている面近傍での細孔径が相対的
15 に小さく、反対面近傍での細孔径が相対的に大きいことが、漏れ電流を抑制す
る何らかの作用を及ぼすものと推定される。また、不織布基材の繊維が両面の
表面に露出しているセパレータでも、多くの場合、両面の露出度合いには差が
生じることから、このことによって生じる両面の細孔径差が、漏れ電流を抑制
する何らかの作用を及ぼすものと推定される。

20 [0056]

図7～図11は、不織布基材を含有してなるセパレータ(5)の断面構造を
示す概念図である。図7の(A)では、不織布基材1の内部に多孔質体3が浸
透して、不織布基材1と多孔質体3とが混然一体となって存在している。そし
て、不織布基材1の両面において、不織布基材1の繊維が露出している。

25 [0057]

(B)では、不織布基材1の片面に多孔質体3が独立して存在している。(C)
では、多孔質体3の一部が不織布基材1の内部に浸透し、多孔質体3の残
りの部分が不織布基材1の片面に独立して存在している。(B)及び(C)で
は、多孔質体3が独立して存在している面とは反対面では、不織布基材1の繊
30 維が露出している。

[0058]

図8の(D)では、多孔質体3の一部が不織布基材1の内部全体に浸透し、多孔質体3の残りの部分が不織布基材1の片面に独立して存在している。(D)では、不織布基材1の繊維は露出していない。

5 [0059]

図9の(E)では、多孔質体3の一部が不織布基材1の内部全体に浸透し、多孔質体3の残りの部分が不織布基材1の両面に独立して存在している。(F)では、不織布基材1の両面に多孔質体3が独立して存在している。(G)では、多孔質体3の一部が不織布基材1の内部に浸透し、多孔質体3の残りの部分
10 部分が不織布基材1の両面に独立して存在している。不織布基材1の断面中央部には、多孔質体3が浸透していない領域が存在している。

[0060]

図10～図11の(H)～(M)は、多孔質体3、不織布基材1の他に、別の多孔質体2を含有してなるセパレータである。別の多孔質体2(以下、「多孔質体2」と略記する
15 場合がある)は、セパレータ(1)～(4)における無機粒子とは異なる無機粒子を主体とする多孔質体である。

[0061]

(H)では、多孔質体2が不織布基材1の内部に浸透して、不織布基材1と混然一体になって存在している。多孔質体3の一部は不織布基材1の内部に浸透し、多孔質体3の残りの部分が不織布基材1の片面に独立して存在している。
20 (I)では、多孔質体2と多孔質体3の両方が、この順で不織布基材1の片面に独立して存在している。(J)では、多孔質体2の一部が不織布基材1の内部に浸透し、多孔質体2の残りの部分が不織布基材1の片面に独立して存在している。多孔質体3は、不織布基材1の片面において、多孔質体2上に独立して存在している。
25 (H)～(J)において、多孔質体3が最表面に独立して存在している面とは反対面では、不織布基材1の繊維が露出している。

[0062]

(K)では、多孔質体3が不織布基材1の内部に浸透して、不織布基材1と混然一体になって存在している。多孔質体2の一部は不織布基材1の内部に浸透し、多孔質体2の残りの部分が不織布基材1の片面に独立して存在している
30

。(L)では、多孔質体3と多孔質体2の両方が、この順で不織布基材1の片面に独立して存在している。(M)では、多孔質体3の一部が不織布基材1の内部に浸透し、多孔質体3の残りの部分が不織布基材1の片面に独立して存在している。多孔質体2は、不織布基材1の片面において、多孔質体3上に独立して存在している。(K)～(M)において、多孔質体2が最表面に独立して存在している面とは反対面では、不織布基材1の繊維が露出している。

[0063]

多孔質体3、不織布基材1の他に、別の多孔質体2を含有してなるセパレータにおいて、より好ましい態様である本発明のセパレータ(7)を詳説する。

10 [0064]

セパレータ(7)では、不織布基材に、分散粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする第1の多孔質体と、形状が不定形であり、凹みのある形状であり、分散粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 未満であり、凝集構造を有さない無機粒子を主体とする第2の多孔質体とが、この順に積層されており、不織布基材の片面が実質的に第2の多孔質体によって被覆されており、反対面には不織布基材の繊維が露出してなる。セパレータ(7)によって、漏れ電流が小さく、厚みが薄く、かつ内部抵抗が低いという効果を達成することができる。なお、「第1の多孔質体」が「別の多孔質体2」に相当し、「第2の多孔質体」が「多孔質体3」に相当する。

20 [0065]

「不織布基材の片面が実質的に第2の多孔質体によって被覆されている」とは、走査型電子顕微鏡で観察したときに、観察野の面積の95%以上が第2の多孔質体で被覆されていることを言う。「不織布基材の繊維が露出してなる」とは、走査型電子顕微鏡で観察したときに、観察野の面積の80%以下が第1の多孔質体及び第2の多孔質体のいずれかで被覆されていることを言う。

[0066]

無機粒子の「分散粒子径」は、多孔質体の形成に用いられる塗工液を、レーザー回折型粒度分布計で測定し、その50%値を示す。

[0067]

30 第2の多孔質体における無機粒子の分散粒子径は、好ましくは $0.80\mu\text{m}$

未満である。また、細孔径が小さすぎると、低い内部抵抗が得られない可能性があるので、 $0.10\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0068]

無機粒子の凝集構造の有無は、走査型電子顕微鏡で観察される無機粒子の対角間距離の中央値が、上記分散粒子径の $1/2$ 未満である場合を「凝集構造あり」とし、 $1/2$ 以上である場合を「凝集構造なし」として判断する。図3は、定形のキューブ状の無機粒子であるが、分散粒子径 $2.3\ \mu\text{m}$ であり、「凝集構造あり」の無機粒子である。図4は、不定形の平板状無機粒子であるが、分散粒子径は $0.4\ \mu\text{m}$ であり、「凝集構造なし」の無機粒子である。

10 [0069]

セパレータ(7)によって達成できる効果を得るためには、分散粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする第1の多孔質体と、形状が不定形であり、凹みのある形状を有し、分散粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 未満であり、凝集構造を有さない無機粒子を主体とする第2の多孔質体とが、この順に積層されてなることが必須である。第1の多孔質体及び第2の多孔質体のいずれかを単独で用いた場合、第1の多孔質体及び第2の多孔質体のいずれかが異なる構成のものであった場合、積層の順番が異なるものであった場合、第2の多孔質体により不織布基材の片面が実質的に被覆されていなかった場合、反対面に不織布基材の繊維が露出していなかった場合等
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995

では、セパレータ(7)によって達成できる効果を得ることが難しい。以下、この点について詳説する。

[0070]

不織布基材に、分散粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする第1の多孔質体のみを設けた場合、漏れ電流を小さくするためには、厚みが $10\ \mu\text{m}$ を超える第1の多孔質体を設ける必要がある。このため、厚みの薄いセパレータを製造することが難しい。また、不織布基材に、形状が不定形であり、凹みのある形状を有し、分散粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 未満であり、凝集構造を有さない無機粒子を主体とする第2の多孔質体のみを設けた場合には、第2の多孔質体にピンホールが生じやすいことから、漏れ電流の小さなセパレータを製造するためには、不織布基材として、例

えば微細な繊維を含有せしめる、厚みを厚くするなどにより、ピンホールを生じにくい不織布基材を選択する必要性が生じる。そのため、ピンホールの生成しにくさ以外のコスト・強度等の観点から最適な不織布基材を選択することが難しくなる。

5 [0071]

不織布基材に、分散粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 未満であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする第1の多孔質体と、形状が不定形であり、凹みのある形状を有し、分散粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 未満であり、凝集構造を有さない無機粒子を主体とする第2の多孔質体とが、この順に積層された場合、内部抵抗の低いセパレータを製造することが難しい。

[0072]

不織布基材に、凝集構造を有さない無機粒子を主体とする第1の多孔質体と、形状が不定形であり、凹みのある形状を有し、分散粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 未満であり、凝集構造を有さない無機粒子を主体とする第2の多孔質体とが、この順に積層された場合は、第1の多孔質体にピンホールが生じやすく、ピンホールの生成しにくさ以外のコスト・強度等の観点から最適な不織布基材を選択することが難しくなる。

[0073]

第1の多孔質体と第2の多孔質体の界面では、第2の多孔質体の無機粒子が第1の多孔質体の粒子間の空隙に進入する可能性がある。不織布基材に、分散粒子径が $3.0\ \mu\text{m}$ を超え、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする第1の多孔質体と、形状が不定形であり、凹みのある形状を有し、分散粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 未満であり、凝集構造を有さない無機粒子を主体とする第2の多孔質体とが、この順に積層された場合、粒子間の空隙に進入する第2の多孔質体における無機粒子の量が多くなり過ぎて目詰まりし、内部抵抗の低いセパレータを製造することが難しくなる。

[0074]

不織布基材に、分散粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする第1の多孔質体と、分散粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の無機粒子を主体とする第2の多孔質体とが、この順に積層された場

合、小さな漏れ電流を実現するためには、 10.0 g/m^2 を超える塗工量が必要となる場合があり、厚みの薄いセパレータを製造することが難しくなる。不織布基材に、分散粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする第1の多孔質体と、凝集構造を有する無機
5 粒子を主体とする第2の多孔質体とが、この順に積層された場合も、同様に、小さな漏れ電流を実現するためには、 10.0 g/m^2 を超える塗工量が必要となる場合があり、厚みの薄いセパレータを製造することが難しくなる。

[0075]

不織布基材に、形状が不定形であり、凹みのある形状を有し、分散粒子径が
10 $1.0 \mu\text{m}$ 未満であり、凝集構造を有さない無機粒子を主体とする第1の多孔質体と、分散粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする第2の多孔質体とが、この順に積層されてなるセパレータでは、第1の多孔質体にピンホールが生じやすく、このピンホールを閉塞して漏れ電流を小さくするために、 10.0 g/m^2 を超える塗工量の第
15 2の多孔質体を設ける必要があることから、厚みの薄いセパレータを製造することが難しくなる。

[0076]

不織布基材の片面が実質的に第2の多孔質体によって被覆されていないセパ
レータや、反対面において、不織布基材の繊維が露出していないセパレータで
20 は、漏れ電流を小さくすることが難しくなる。このような現象の理由は不明であるが、実質的に第2の多孔質体で被覆されている面近傍での細孔径が相対的に小さく、反対面近傍での細孔径が相対的に大きいことが、漏れ電流を抑制する何らかの作用を及ぼすものと推定される。

[0077]

セパレータ(7)は、不織布基材に、分散粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$
25 m 以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする第1の多孔質体の塗工液と、形状が不定形であり、凹みのある形状を有し、分散粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ 未満であり、凝集構造を有さない無機粒子を主体とする第2の多孔質体の塗工液を、この順に塗工することで製造される。第1の多孔質体の塗工液を塗
30 工後、第1の多孔質体の塗工液を乾燥させてから、第2の多孔質体の塗工液を

塗工後、第2の多孔質体の塗工液を乾燥することもできる。また、第1の多孔質体の塗工液を塗工後、第1の多孔質体の塗工液を乾燥させずに第2の多孔質体の塗工液を塗工し、第1の多孔質体の塗工液と第2の多孔質体の塗工液を一緒に乾燥することもできる。第1の多孔質体の塗工液と第2の多孔質体の塗工液が乾燥前に混合した場合、第1の多孔質体が目詰まりし、内部抵抗が高くなる
5 ことがあるため、第1の多孔質体の塗工液の揮発分を少なくとも部分的には乾燥除去した後に、第2の多孔質体の塗工液を塗工することが好ましい。

[0078]

セパレータ(7)において、第1の多孔質体及び第2の多孔質体の塗工液を不織布基材に塗工する方法としては、上述した無機粒子の塗工液の塗工方法を用いることができる。より好ましい方法は、グラビアコーター、ダイコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ロールコーター等を用いる方法である。特に、第1の多孔質体の塗工液の塗工には、グラビアコーター、ダイコーターを用いる方法が好ましい。これら2つの塗工方式は、塗工液を不織布基材中
10 に浸入させるような動圧を生じにくく、第1の多孔質体にピンホールが生じにくいからである。

[0079]

セパレータ(7)において、第1の多孔質体の塗工量は、乾燥固形分で、 3.0 g/m^2 以上 10.0 g/m^2 以下であることが好ましく、 4.0 g/m^2 以上 8.0 g/m^2 以下であることがより好ましい。第1の多孔質体の塗工量が少なすぎる場合、ピンホールが生じて漏れ電流が大きくなることがある。また、第1の多孔質体の塗工量が多すぎる場合、セパレータの厚みが厚くなり、また内部抵抗も高くなる
20 ことがある。

[0080]

セパレータ(7)において、第2の多孔質体の塗工量は、乾燥固形分で、 2.0 g/m^2 以上 8.0 g/m^2 以下であることが好ましく、 3.0 g/m^2 以上 6.0 g/m^2 以下であることがより好ましい。第2の多孔質体の塗工量が少なすぎる場合、漏れ電流が大きくなる
25 ことがある。また、第2の多孔質体の塗工量が多すぎる場合、セパレータの厚みが厚くなり、また内部抵抗も高くなる
30 ことがある。

[0081]

セパレータ（7）の厚みは、好ましくは30 μ m未満であり、より好ましくは25 μ m未満である。これよりも厚いセパレータについては、セパレータ（7）のような構成でなくとも、不織布基材の選択が著しく制限されることなく、漏れ電流の小さいセパレータを製造することができる。

[0082]

セパレータ（7）に用いる不織布基材は、その直径が3.5 μ m以下の繊維を50質量%以上含むことが好ましい。これによって、多孔質体にピンホールが生じることをより確実に防止することができる。また、セパレータ（7）に用いる不織布基材の厚みは、好ましくは10 μ m以上であり、より好ましくは15 μ m以上である。これによって、多孔質体にピンホールが生じることをより確実に防止することができる。一方、セパレータ（7）に用いる不織布基材の厚みが厚すぎる場合は、セパレータの厚みが厚くなり過ぎることから、不織布基材の厚みは好ましくは30 μ m以下であり、より好ましくは25 μ m以下である。

実施例

[0083]

以下、本発明の実施例を示す。なお、実施例において、百分率（%）及び部は、断りのない限り、全て質量基準である。（）内に部数を示す場合は、液中の不揮発分（固形分）の部数を示す。また、塗工量は乾燥塗工量である。

[0084]

《第一の実験》

25 <不織布基材1の作製>

繊維度0.06 d t e x（平均繊維径2.4 μ m）、繊維長3mmの配向結晶化ポリエチレンテレフタレート（PET）系短繊維45部と繊維度0.1 d t e x（平均繊維径3.0 μ m）、繊維長3mmの配向結晶化PET系短繊維15部と繊維度0.2 d t e x（平均繊維径4.3 μ m）、繊維長3mmの単一成分型バインダー用PET系短繊維（軟化点120 $^{\circ}$ C、融点230 $^{\circ}$ C）40部とを

一緒に混合し、パルパーにより水中で離解させ、アジテーターによる攪拌のもと、濃度1%の均一な抄造用スラリーを調製した。円網抄紙機を用い、この抄造用スラリーを湿式法で抄き上げ、120℃のシリンダードライヤーによって、
5 . 2 g/m²の不織布とした。さらに、この不織布を金属ローラー-金属ローラーからなる1ニップの熱カレンダーを使用して、ロール温度185℃、線圧740 N/cm、搬送速度20 m/分で加熱処理を実施し、厚み21 μmの不織布基材1を作製した。

[0085]

10 (実施例1)

形状が不定形の無機粒子(図1、アルミナ水和物)を固形分換算で90部、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩(1%水溶液B粘度200 mPa·s、エーテル化度0.65)を固形分換算で0.2部をホモジナイザーにて混合、攪拌し、次いでカルボキシメチルセルロースナトリウム塩(1%水溶液B
15 粘度7000 mPa·s、エーテル化度0.7)を固形分換算で0.2部を混合、攪拌し、次にスチレンブタジエンゴムのラテックスを固形分換算で6部を混合、攪拌し、さらにイオン交換水を加えて、固形分濃度20%の多孔質体の塗工液を作製した。上記熱カレンダー処理後の不織布基材1に、グラビアコーターにて、乾燥固形分10.2 g/m²となるように、不織布基材1の片面に
20 この塗工液を均一に塗工・乾燥して、厚み25.2 μmのセパレータを得た。

[0086]

(比較例1)

無機粒子として、定形の菱形柱状の無機粒子(図2、アルミナ水和物)を用いた以外は、実施例1と同様にして、塗工液を調製、塗工・乾燥し、多孔質体
25 の乾燥固形分10.6 g/m²、厚み25.8 μmのセパレータを得た。

[0087]

(比較例2)

無機粒子として、定形のキューブ状の無機粒子(図3、アルミナ水和物)を用いた以外は、実施例1と同様にして、塗工液を調製、塗工・乾燥し、多孔質体
30 の乾燥固形分10.1 g/m²、厚み25.2 μmのセパレータを得た。

[0088]

<評価>

実施例及び比較例で得られたセパレータについて、下記の評価を行い、結果を表1に示した。

5 [0089]

[表1]

【表1】

	粉落ち	ピンホール
実施例 1	○	○
比較例 1	×	×
比較例 2	×	×

[0090]

[粉落ち評価]

- 10 作製したセパレータについて、50mm幅×200mmの短冊状に切り、上端をテープにて固定し、その上を50gの重りを載せた黒色の布を滑らせて、その時の黒色の布及びセパレータについて目視にて確認し、次の度合いで評価した。

[0091]

- 15 ○：黒色の布への多孔質体の付着及び多孔質体に剥がれも見られない。
 ×：黒色の布の表面に多孔質体がついており、多孔質体に剥がれが見られる。

[0092]

[ピンホール評価]

- 20 作製したセパレータについて、透過光を用いて、10cm×10cmのセパレータにおけるピンホールの発生状況を目視で確認し、次の度合いで評価した。

[0093]

- ：全く透過光が観察されず、ピンホールの発生は見られない。
 25 ×：ピンホールの発生もしくはムラが見られる。

[0094]

実施例 1 は、少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなるセパレータにおいて、該無機粒子の形状が不定形であるため、ピンホール評価及び粉落ち評価ともに、良好な結果が得られた。比較例 1 及び 2 では、無機粒子が不定形ではないため、ピンホール評価又は粉落ち評価において、悪い結果とな

5 った。

[0095]

《第二の実験》

(実施例 2)

無機粒子として、形状が不定形で、平板状で、凹みを有する無機粒子 (図 4、アルミナ水和物) を用いた以外は、実施例 1 と同様に塗工液を調製、塗工・乾燥し、多孔質体の乾燥固形分 10.2 g/m^2 、厚み $25.2 \mu\text{m}$ のセパレータを得た。

10

[0096]

(実施例 3)

無機粒子として、形状が不定形で、平板状で、凹みがない無機粒子 (図 5、アルミナ水和物) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして塗工液を調製、塗工・乾燥し、多孔質体の乾燥固形分 10.5 g/m^2 、厚み $26.0 \mu\text{m}$ のセパレータを得た。

15

[0097]

20 (比較例 3)

無機粒子として、定形の円柱状の無機粒子 (図 6、アルミナ水和物) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして塗工液を調製、塗工・乾燥し、多孔質体の乾燥固形分 10.2 g/m^2 、厚み $25.4 \mu\text{m}$ のセパレータを得た。

[0098]

25 <評価>

実施例及び比較例で得られたセパレータについて、下記の評価を行い、結果を表 2 に示した。

[0099]

[リチウムイオン二次電池の作製]

30 正極活物質としてマンガン酸リチウム、負極活物質として人造黒鉛、電極液

としてヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) の炭酸エチレン／炭酸ジエチル／炭酸ジメチル混合溶媒 (体積比 1 / 1 / 1) 溶液 (1 mol / L)、セパレータとして上記作製した各セパレータを用い、セパレータの塗工面を負極活物質側になるようにして、設計容量 30 mAh のパウチ型リチウムイオン電池を組み立てた。

[0100]

[漏れ電流評価]

上記作製した各リチウムイオン二次電池を用い、1 C、4.2 V で定電流定電圧充電 (1 / 10 C カット) を行った時の充電容量を計測し、設計容量との比を計算して次の度合いで評価した。

[0101]

○ : 設計容量の 125% 未満

△ : 設計容量の 125% 以上 150% 以下

× : 設計容量の 150% より多い

15 [0102]

[内部抵抗評価]

上記作製した各リチウムイオン二次電池を用い、1 C で 3 サイクルのエイジング (慣らし充放電) を行った後、1 C、4.2 V で定電流定電圧充電 (1 / 10 C カット) を行い、次に 0.2 C 及び 1 C にて放電を行い、下記の式 (1) から内部抵抗値 (Ω) を算出した。

[0103]

式 (1) 内部抵抗値 (Ω) = (A - B) / C

[0104]

A = 0.2 C で放電し、1 C での放電容量の 9 割の容量になる電圧

25 B = 1 C で放電し、1 C での放電容量の 9 割の容量になる電圧

C = (0.2 C の電流値) - (1 C の電流値)

[0105]

[表 2]

【表 2】

	漏れ電流	内部抵抗値 (Ω)
実施例 2	○	4.1
実施例 3	○	5.1
比較例 1	×	4.9
比較例 2	×	4.1
比較例 3	×	4.7

[0106]

実施例 2 のセパレータは、少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなり、該無機粒子が、不定形で凹みのある形状を有するため、漏れ電流及び内部抵抗の評価ともに、良好な結果が得られた。

[0107]

実施例 3 のセパレータは、形状が不定形であるが、凹みがない無機粒子であるため、実施例 2 のセパレータと比較すると、内部抵抗が上昇する傾向が見られたが、漏れ電流の評価では良好な結果が得られた。比較例 1～3 では、無機粒子は定形で凹みのない形状を有しているため、漏れ電流の評価において悪化する傾向が見られた。また、内部抵抗の評価でも、比較例 1 及び 3 のセパレータでは、実施例 2 のセパレータと比較して、内部抵抗値が高かった。

[0108]

《第 3 の実験》

15 <不織布基材 2 の作製>

繊維度 0.06 d t e x (平均繊維径 2.4 μ m)、繊維長 3 mm の配向結晶化 P E T 系短繊維 45 部と繊維度 0.1 d t e x (平均繊維径 3.0 μ m)、繊維長 3 mm の配向結晶化 P E T 系短繊維 15 部と繊維度 0.2 d t e x (平均繊維径 4.3 μ m)、繊維長 3 mm の単一成分型バインダー用 P E T 系短繊維 (軟化点 120℃、融点 230℃) 40 部とを一緒に混合し、パルパーにより水中で離解させ、アジテーターによる攪拌のもと、濃度 1% の均一な抄造用スラリーを調製した。円網抄紙機を用い、この抄造用スラリーを湿式法で抄き上げ、120℃のシリンダードライヤーによって、バインダー用 P E T 系短繊維を接着させて不織布強度を発現させ、目付 15.2 g/m² の不織布とした。さらに、この不織布を金属ローラー-金属ロールからなる 1 ニップの熱カレンダー

を使用して、ロール温度 185℃、線圧 740 N/cm、搬送速度 20 m/分で加熱処理を実施し、厚み 27 μm の不織布基材 2 を作製した。

[0109]

(実施例 4)

5 無機粒子として、pH 7.8、粘度 348 mPa・s のアルミナ水和物（ベーマイト、ナバルテック（Nabaltec）社製、商品名：APYRAL（登録商標）-AOH100XP）を固形分換算で 90 部、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（1%水溶液 B 粘度 200 mPa・s、エーテル化度 0.65）を固形分換算で 0.2 部をホモジナイザーにて混合、攪拌し、次いで
10 カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（1%水溶液 B 粘度 7000 mPa・s、エーテル化度 0.7）を固形分換算で 0.2 部を混合、攪拌し、次にスチレンブタジエンゴムのラテックスを固形分換算で 9 部を混合、攪拌し、さらにイオン交換水を加えて、固形分濃度 20% の塗工液を作製した。上記熱カレンダー処理後の不織布基材 2 の片面に、グラビアコーターにて、多孔質体の乾燥固形分が 10.2 g/m² となるように、この塗工液を均一に塗工・乾燥し
15 て、厚み 30.2 μm のセパレータを得た。

[0110]

(比較例 4)

無機粒子として、pH 8.4、粘度 2750 mPa・s のアルミナ水和物（
20 ベーマイト、ナバルテック社製、商品名：ACTILOX（登録商標）-200SM）を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、塗工液を調製、塗工・乾燥し、多孔質体の乾燥固形分 10.7 g/m²、厚み 31.2 μm のセパレータを得た。

[0111]

25 (比較例 5)

無機粒子として、pH 7.9、粘度 6 mPa・s のアルミナ水和物（ベーマイト、ナバルテック社製、商品名：APYRAL（登録商標）-AOH60）を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、塗工液を調製、塗工・乾燥し、多孔質体の乾燥固形分 10.5 g/m²、厚み 31.0 μm のセパレータを得た。

30 [0112]

(比較例6)

無機粒子として、pH8.4、粘度47mPa・sのアルミナ水和物（ベーマイト、大明化学工業社製、商品名：C20）を用いた以外は、実施例4と同様にして、塗工液を調製、塗工・乾燥し、多孔質体の乾燥固形分10.1g/m²、厚み30.7μmのセパレータを得た。

[0113]

(比較例7)

無機粒子として、pH9.3、粘度1720mPa・sのアルミナ水和物（ベーマイト、大明化学工業社製、商品名：C06）を用いた以外は、実施例4と同様にして、塗工液を調製、塗工・乾燥し、多孔質体2の乾燥固形分10.4g/m²、厚み31.0μmのセパレータを得た。

[0114]

(比較例8)

無機粒子として、pH4.0、粘度9mPa・sのアルミナ水和物（ベーマイト、サソール（SASOL）社製、商品名：DISPERAL（登録商標）-8F4）を用いた以外は、実施例4と同様にして、塗工液を調製、塗工・乾燥し、多孔質体の乾燥固形分10.7g/m²、厚み31.2μmのセパレータを得た。

[0115]

20 <評価>

実施例及び比較例で作製したセパレータについて、下記の評価を行い、結果を表3に示した。

[0116]

[表3]

【表 3】

		ピンホール
実施例	4	○
比較例	4	△
比較例	5	△
比較例	6	△
比較例	7	×
比較例	8	×

[0117]

[ピンホール評価]

5 作製したセパレータのピンホールの状態について、透過光を用いて、A4サイズ1枚を目視にて確認し、次の度合いで評価した。

[0118]

○：目視でのピンホールの発生は見られない。

△：うっすらと透過光が観察される部分が存在する。

×：明らかに透過光が多数観察される。

10 [0119]

実施例4のセパレータでは、無機粒子がその20質量%水分散物のpHが7.0以上8.3以下であり、粘度が50mPa・s以上2000mPa・s以下であるアルミナ水和物であるため、ピンホールが少ないという良好な結果が得られた。

15 [0120]

水分散物のpHが8.3を超え、粘度も2000mPa・sを超える比較例4のセパレータ、粘度が50mPa・s未満である比較例5及び6のセパレータでは、ピンホールが実施例4のセパレータよりも多かった。また、pHが8.3を大きく超える比較例7のセパレータ、pHが7.0を大きく下回り、粘度も50mPa・s未満である比較例8のセパレータでは、ピンホールが著しく増加した。

[0121]

《第4の実験》

<不織布基材3の作製>

繊維度 0.1 d t e x (平均繊維径 3.0 μ m)、繊維長 3 mm の配向結晶化 P E T 系短繊維 60 部と繊維度 0.2 d t e x (平均繊維径 4.3 μ m)、繊維長 3 mm の単一成分型バインダー用 P E T 系短繊維 (軟化点 120 $^{\circ}$ C、融点 230 $^{\circ}$ C) 40 部とをパルパーにより水中に分散し、濃度 1% の均一な抄造用スラリーを調製した。この抄造用スラリーを、円網型抄紙機にて、湿式法で抄き上げ、135 $^{\circ}$ C のシリンダードライヤーによって、バインダー用 P E T 系短繊維同士の間及びバインダー用 P E T 系短繊維と配向結晶化 P E T 系短繊維の間を接着させて不織布強度を発現させ、目付 11 g / m² の不織布を得た。さらに、この不織布を、誘導加熱ロール (金属製熱ロール) 及び弾性ロールからなる 1 ニップ式熱カレンダーを使用して、熱ロール温度 200 $^{\circ}$ C、線圧 100 k N / m、処理速度 30 m / 分の条件で熱カレンダー処理し、厚み 15 μ m の不織布基材 3 を作製した。

[0122]

<第 1 の多孔質体の塗工液 (第 1 塗工液) の調製>

15 無機粒子として、分散粒子径 2.3 μ m、比表面積 3 m² / g のアルミナ水和物 100 部を、1% 水溶液の 25 $^{\circ}$ C における粘度が 200 m P a · s のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.3% 水溶液 (0.4 部) に混合して十分攪拌した。次いで、1% 水溶液の 25 $^{\circ}$ C における粘度が 7000 m P a · s のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 0.5% 水溶液 (0.3 部) 及び、バインダーとして、ガラス転移点 -18 $^{\circ}$ C、分散粒子径 0.2 μ m のアクリル酸エステル樹脂エマルジョン (固形分濃度 50%) (6 部) を混合して攪拌し、第 1 の多孔質体の塗工液を作製した。

[0123]

25 なお、図 3 は、使用したアルミナ水和物の走査型電子顕微鏡写真である。この走査型電子顕微鏡写真で観察される無機粒子の対角間距離の中央値は、上記分散粒子径の 1 / 2 よりも明らかに小さく、このアルミナ水和物は「凝集構造を有する」と判断される。表 4 には、無機粒子が「凝集構造を有する」場合、「凝集」と記した。

[0124]

30 <第 2 の多孔質体の塗工液 (第 2 塗工液) の調製>

無機粒子として、形状が不定形で、凹みを有し、分散粒子径 $0.4\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $11\ \text{m}^2/\text{g}$ のアルミナ水和物100部を、1%水溶液の 25°C における粘度が $200\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.3%水溶液(0.4部)に混合して十分攪拌した。次いで、1%水溶液の 25°C における粘度が $7000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.5%水溶液(0.3部)、バインダーとして、ガラス転移点 -18°C 、不揮発分濃度50%・分散粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ のアクリル酸エステル樹脂エマルジョン(6部)を混合して攪拌し、第2の多孔質体の塗工液を作製した。

[0125]

10 なお、図4は、使用したアルミナ水和物の走査型電子顕微鏡写真である。この走査型電子顕微鏡写真で観察される無機粒子の対角間距離の中央値は、上記分散粒子径の $1/2$ よりも明らかに大きく、このアルミナ水和物は「凝集構造を有さない」と判断される。表4には、無機粒子が「凝集構造を有さない」場合、「非凝集」と記した。

15 [0126]

(実施例5)

キスリバース方式のグラビアコーターを用い、前記の不織布基材3上に、第1塗工液を塗工量が $6.0\ \text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工し、熱風乾燥機で乾燥して、第1の多孔質体を形成した。次いで、キスリバース方式のグラビアコーターを用い、第1多孔質体の表面に、第2塗工液を塗工量が $4.0\ \text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工し、熱風乾燥機で乾燥して、厚み(マイクロメーターで測定) $22\ \mu\text{m}$ のセパレータを作製した。

[0127]

(実施例6~9、比較例9~18)

25 第1塗工液及び第2塗工液の無機粒子の凝集構造、分散粒子径、各多孔質体の塗工量を表1のように変更した以外は、実施例5と同様にして、セパレータを作製した。表4には、各セパレータの厚みも示す。

[0128]

(比較例19)

30 グラビアコーターの代わりにスクイズコーターを用いて第1塗工液、第2塗

工液の塗工を行った以外は、実施例 5 と同様にして、厚み 20 μm のセパレータを作製した。

[0129]

(比較例 20)

- 5 実施例 5 のセパレータの第 2 塗工液が塗工された面と反対面に、もう 1 回第 2 塗工液を塗工量が 6.0 g/m^2 となるように塗工して第 3 の多孔質体を形成した以外は、実施例 5 と同様にして、厚み 32 μm のセパレータを作製した。

[0130]

10 (比較例 21)

実施例 5 のセパレータの第 2 塗工液が塗工された面と反対面に、もう 1 回第 1 塗工液を塗工量が 6.0 g/m^2 となるように塗工して第 3 の多孔質体を形成した以外は、実施例 5 と同様にして、厚み 32 μm のセパレータを作製した。

15 [0131]

<評価>

[顕微鏡観察]

- 作製した各セパレータの表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、実施例 5 ~ 9、比較例 9 ~ 18 のセパレータについては、不織布基材の片面が第 2 の多孔質体で被覆されており、反対面には不織布基材の繊維が露出していた。比較例 19 のセパレータについては、いずれの面にも不織布基材の繊維が露出していた。比較例 20 のセパレータについては、片面が第 2 の多孔質体で被覆されており、反対面が第 3 の多孔質体（実施例 5 の第 2 塗工液使用）で被覆されており、いずれの面にも不織布基材の繊維は露出していなかった。比較例 21 のセパレータについては、片面が第 2 の多孔質体で被覆されており、反対面が第 3 の多孔質体（実施例 5 の第 1 塗工液使用）で被覆されており、いずれの面にも不織布基材の繊維は露出していなかった。

[0132]

[表 4]

30

表4

セ/バレータ	第1の多孔質体 無機粒子 凝集構造/分散粒子径 (μm)	第1の 多孔質体 塗工量 g/m^2	第2の多孔質体 無機粒子 凝集構造/分散粒子径 (μm)	第2の 多孔質体 塗工量 g/m^2	厚み μm	漏れ電流	内部抵抗	備考
実施例5	凝集/2.3	6.0	非凝集/0.4	4.0	22	○	○	-
実施例6	凝集/1.3	6.0	非凝集/0.4	4.0	21	○	○	-
実施例7	凝集/2.8	6.0	非凝集/0.4	4.0	23	○	○	-
実施例8	凝集/2.3	6.0	非凝集/0.9	4.0	23	○	○	-
実施例9	凝集/2.3	6.0	非凝集/0.2	4.0	22	○	○	-
比較例9	凝集/2.3	6.0	凝集/2.3	4.0	26	×	○	-
比較例10	凝集/2.3	8.0	凝集/2.3	8.0	35	○	×	-
比較例11	非凝集/0.4	6.0	非凝集/0.4	4.0	22	×	△	-
比較例12	非凝集/2.0	6.0	非凝集/0.4	4.0	23	×	×	-
比較例13	凝集/0.9	6.0	非凝集/0.4	4.0	22	○	×	-
比較例14	凝集/3.2	6.0	非凝集/0.4	4.0	25	△	×	-
比較例15	凝集/2.3	6.0	凝集/0.6	4.0	25	×	○	-
比較例16	凝集/2.3	8.0	凝集/0.6	8.0	30	△	×	-
比較例17	非凝集/0.4	4.0	凝集/2.3	6.0	25	×	△	-
比較例18	非凝集/0.4	6.0	凝集/2.3	10.0	32	△	×	-
比較例19	凝集/2.3	5.5	非凝集/0.4	4.8	20	×	△	両面に不織布基材の繊維露出
比較例20	凝集/2.3	6.0	非凝集/0.4	4.0	32	×	△	第2の多孔質体と反対面が第3の 多孔質体(実施例5の第2塗工液使 用)で被覆($6.0\text{g}/\text{m}^2$)
比較例21	凝集/2.3	6.0	非凝集/0.4	4.0	32	×	△	第2の多孔質体と反対面が第3の 多孔質体(実施例5の第1塗工液使 用)で被覆($6.0\text{g}/\text{m}^2$)

[0133]

[評価用電池の作製]

正極活物質にマンガン酸リチウム、負極活物質にメソカーボンマイクロビー
5 ズ、電解液にヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) の 1mol/L 炭

酸ジエチル／炭酸エチレン（体積比 7 / 3）混合溶媒溶液をそれぞれ用い、セパレータとして上記で作製した各セパレータを第 2 の多孔質体が負極に対向するようにして、設計容量 30 mA h のパウチ型のリチウムイオン電池を作製した。

5 [0134]

[漏れ電流の評価]

各評価用電池について、「30 mA 定電流充電→4.2 V 定電圧充電（終止電流 3 mA）」のシーケンスで初回充電を行った際の充電容量を測定した。各セパレータを、充電容量により下記の 3 水準に区分した。充電容量が設計容量
10 である 30 mA h を大幅に超過することは、電池内部で漏れ電流が生じていることを意味する。

[0135]

○：初回充電容量 35 mA h 未満

△：初回充電容量 35 mA h 以上 40 mA h 未満

15 ×：初回充電容量 40 mA h 以上

[0136]

[内部抵抗の評価]

漏れ電流評価後の各評価用電池について、「30 mA 定電流充電→4.2 V 定電圧充電（1 時間）→30 mA で定電流放電（終止電圧 2.8 V）」のシー
20 ケンスで、2 サイクルのエイジング（慣らし充放電）を行った。次いで「30 mA 定電流充電→4.2 V 定電圧充電（1 時間）」で充電後、90 mA で定電流放電を行った。放電開始 480 秒後（計算上の残り充電率 60%）の電圧 E から、次の式（2）で内部抵抗を求めた。

[0137]

25 式（2） 内部抵抗 = $(3.88 \text{ V} - E) / 90 \text{ mA}$

[0138]

なお、3.88 V は、本評価用電池の残り充電率 50% 時の電池の開回路電圧であり、セパレータに依存せず、一定な値であることが確認されている。

[0139]

30 ○：内部抵抗 4.0 Ω 未満

△：内部抵抗 4.0 Ω 以上 5.0 Ω 未満

×：内部抵抗 5.0 Ω 以上

[0140]

表4に記すように、不織布基材に、分散粒子径が1.0 μm以上3.0 μm
5 以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする第1の多孔質体と、
形状が不定形であり、凹みのある形状であり、分散粒子径が1.0 μm未満で
あり、凝集構造を有さない無機粒子を主体とする第2の多孔質体とが、この順
に積層されており、不織布基材の片面が実質的に第2の多孔質体によって被覆
されており、反対面には不織布基材の繊維が露出してなる実施例5～9のセパ
10 レータは、漏れ電流が小さく、厚みが薄く、内部抵抗が低い。

[0141]

これに対し、分散粒子径が1.0 μm以上3.0 μm以下であり、凝集構造
を有してなる無機粒子を主体とする多孔質体のみを積層してなる比較例9のセ
パレータは漏れ電流が大きかった。また、分散粒子径が1.0 μm以上3.0
15 μm以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする多孔質体を厚く
して、積層してなる比較例10のセパレータでは、漏れ電流を抑制することが
できたが、厚みが厚く、内部抵抗も高かった。形状が不定形であり、凹みのある
形状であり、分散粒子径が1.0 μm未満であり、凝集構造を有さない無機
粒子を主体とする多孔質体のみを積層してなる比較例11のセパレータは漏れ
20 電流が大きかった。

[0142]

第1の多孔質体が凝集構造を有さない無機粒子を主体とする比較例12のセ
パレータも、漏れ電流が大きかった。第1の多孔質体が、分散粒子径が1.0
μm未満であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体としてなる比較例13
25 のセパレータは、内部抵抗が高かった。第1の多孔質体が、分散粒子径が3.
0 μmを超える凝集構造を有してなる無機粒子を主体としてなる比較例14の
セパレータも、内部抵抗が高かった。

[0143]

第2の多孔質体が凝集構造を有してなる無機粒子を主体としてなる比較例1
30 5のセパレータは、漏れ電流が大きかった。凝集構造を有してなる無機粒子を

主体とする第2の多孔質体を厚くした比較例16のセパレータは、漏れ電流を抑制することができたが、厚みが厚く、内部抵抗も高かった。

[0144]

第1の多孔質体が、形状が不定形であり、凹みのある形状であり、分散粒子径が1.0 μm 未満であり、凝集構造を有さない無機粒子を主体としてなり、
5 第2の多孔質体が、分散粒子径が1.0 μm 以上3.0 μm 以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体としてなる比較例17のセパレータは、漏れ電流が大きかった。第1の多孔質体が、形状が不定形であり、凹みのある形状であり、分散粒子径が1.0 μm 未満であり、凝集構造を有さない無機粒子を
10 主体としてなり、第2の多孔質体が、分散粒子径が1.0 μm 以上3.0 μm 以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体としてなり、各多孔質体を厚くした比較例18のセパレータは、漏れ電流を抑制することができたが、厚みが厚く、内部抵抗も高かった。

[0145]

分散粒子径が1.0 μm 以上3.0 μm 以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする第1の多孔質体と、形状が不定形であり、凹みのある形状であり、分散粒子径が1.0 μm 未満であり、凝集構造を有さない無機粒子を主体とする第2の多孔質体とが、この順に積層されているが、不織布基材の
15 片面が実質的に第2の多孔質体によって被覆されておらず、セパレータの両面とも繊維が露出している比較例19のセパレータ、セパレータの両面が多孔質体によって被覆されていて、不織布基材の繊維が露出していないセパレータ20及び21では、漏れ電流が大きかった。

産業上の利用可能性

25 [0146]

本発明のリチウムイオン電池用セパレータは、リチウムイオン電池用途に用いられるものであるが、これ以外にも、マンガン乾電池、アルカリマンガン電池、酸化銀電池、リチウム一次電池、鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池、
30 ニッケル-水素蓄電池、ニッケル-亜鉛蓄電池、酸化銀-亜鉛蓄電池、リチウムポリマー電池、各種のゲル電解質電池、亜鉛-空気蓄電池、鉄-空気蓄電

池、アルミニウム-空気蓄電池、燃料電池、太陽電池、ナトリウム硫黄電池、ポリアセン電池、電解コンデンサー、電気二重層キャパシター、リチウムイオンキャパシター等に利用できる。

5 符号の説明

[0147]

- 1 不織布基材
- 2 別の多孔質体
- 3 多孔質体

10

請求の範囲

[請求項 1]

少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなるリチウムイオン電池用セパレータにおいて、該無機粒子の形状が不定形であることを特徴とする
5 リチウムイオン電池用セパレータ。

[請求項 2]

無機粒子が凹みのある形状を有する請求項 1 記載のリチウムイオン電池用セパレータ。

[請求項 3]

10 無機粒子がアルミナ水和物である請求項 1 又は 2 記載のリチウムイオン電池用セパレータ。

[請求項 4]

少なくとも無機粒子を主体とする多孔質体を含有してなるリチウムイオン電池用セパレータにおいて、無機粒子が、その 20 質量%水分散物の pH が 7.
15 0 以上 8.3 以下であり、該水分散物の粘度が 50 mPa・s 以上 2000 mPa・s 以下であるアルミナ水和物であることを特徴とするリチウムイオン電池用セパレータ。

[請求項 5]

不織布基材を含有してなる請求項 1～4 のいずれか記載のリチウムイオン電池用セパレータ。
20

[請求項 6]

少なくとも片面に不織布基材の繊維が露出してなる請求項 5 記載のリチウムイオン電池用セパレータ。

[請求項 7]

25 不織布基材に、分散粒子径が 1.0 μm 以上 3.0 μm 以下であり、凝集構造を有してなる無機粒子を主体とする第 1 の多孔質体と、形状が不定形であり、凹みのある形状であり、分散粒子径が 1.0 μm 未満であり、凝集構造を有さない無機粒子を主体とする第 2 の多孔質体とが、この順に積層されており、不織布基材の片面が実質的に第 2 の多孔質体によって被覆されており、反対面
30 には不織布基材の繊維が露出してなることを特徴とするリチウムイオン電池用

セパレータ。

図面

[図 1]

【図 1】



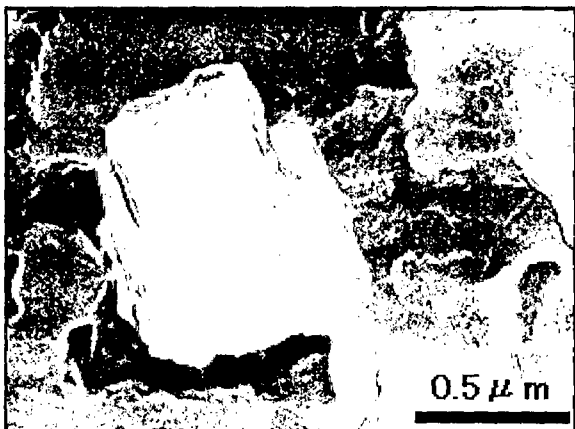
[図 2]

【図 2】



[図 3]

【図 3】



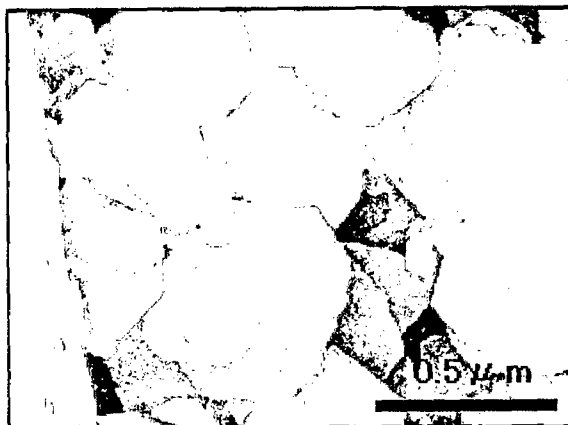
[図 4]

【 図 4 】



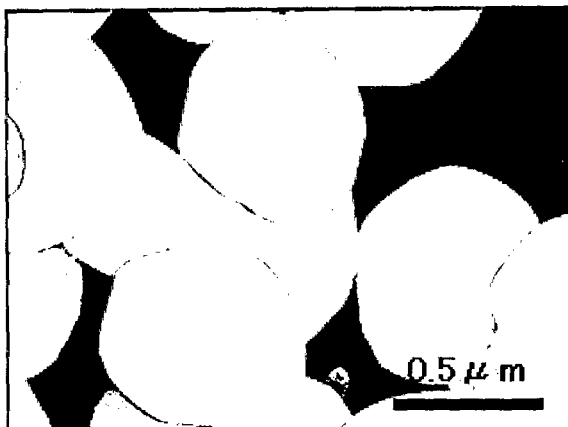
[図 5]

【 図 5 】



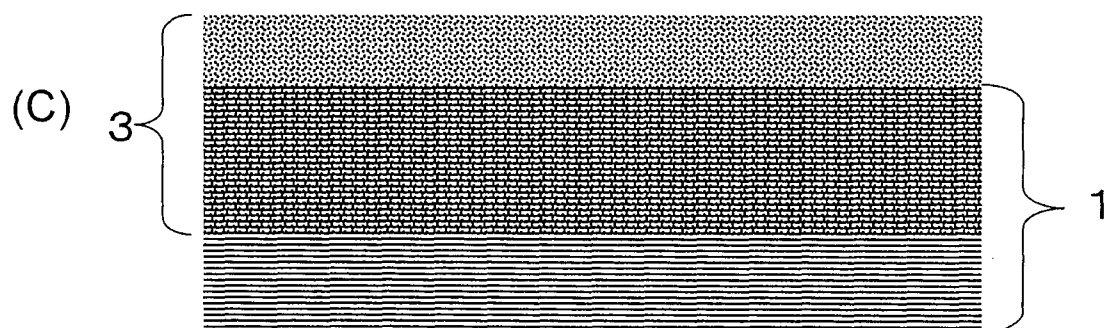
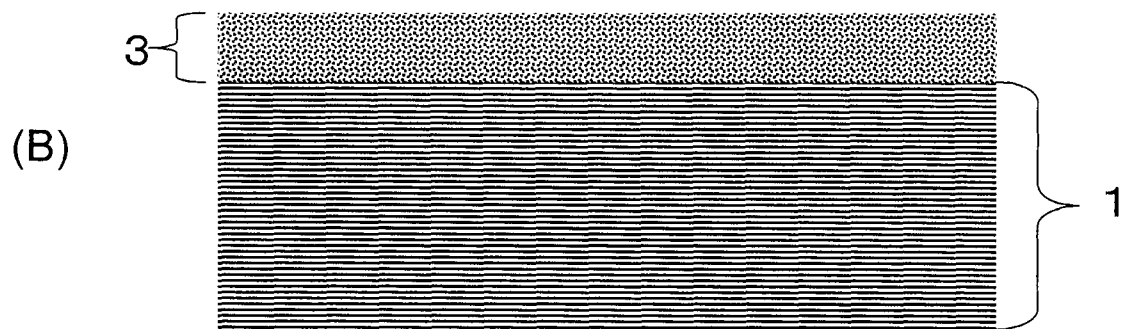
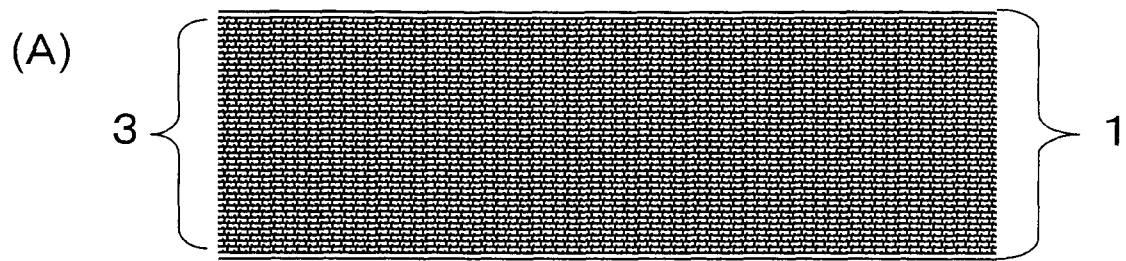
[図 6]

【 図 6 】



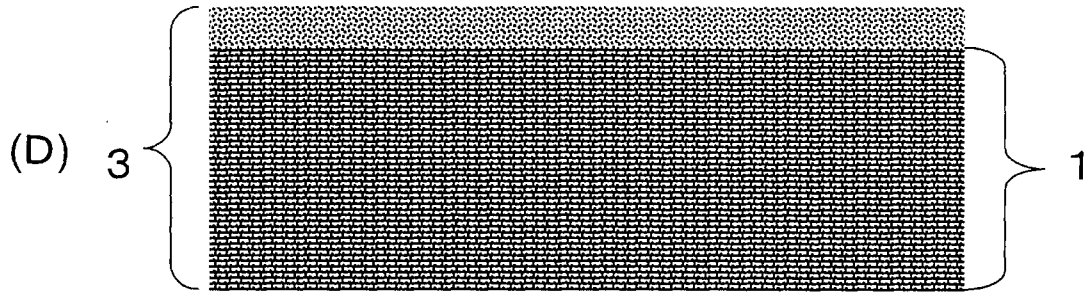
[図 7]

図7



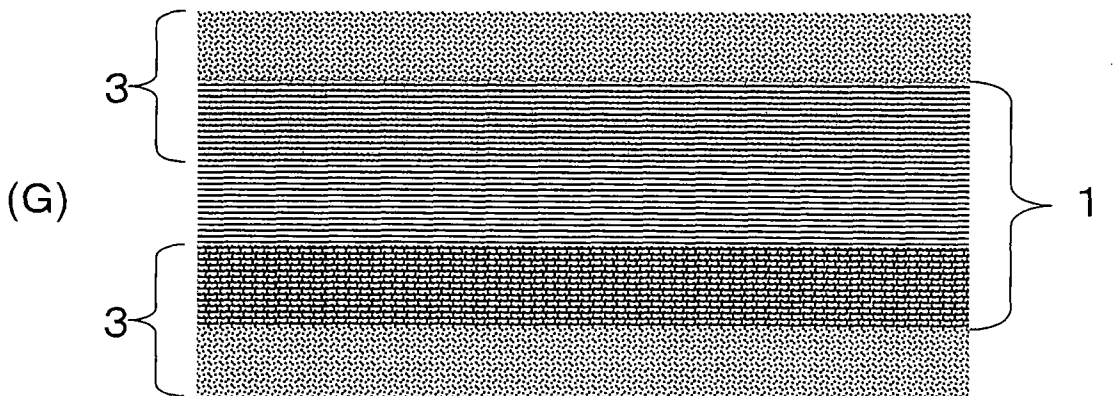
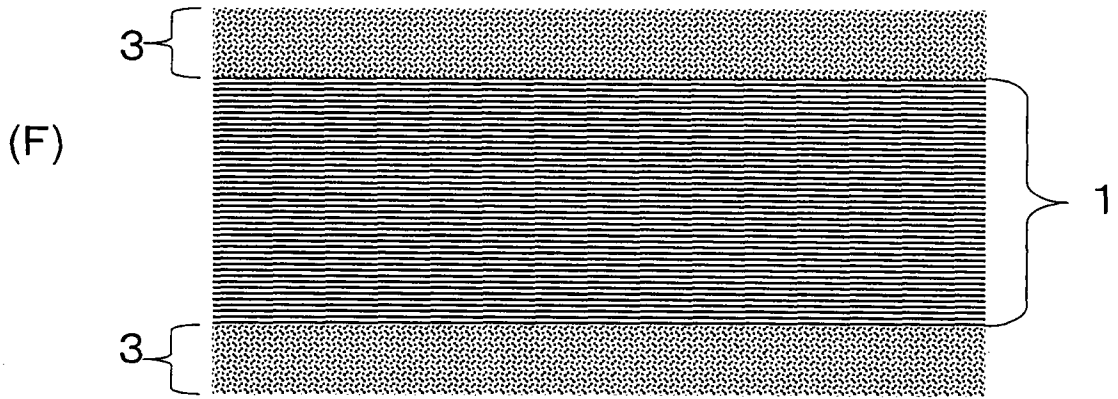
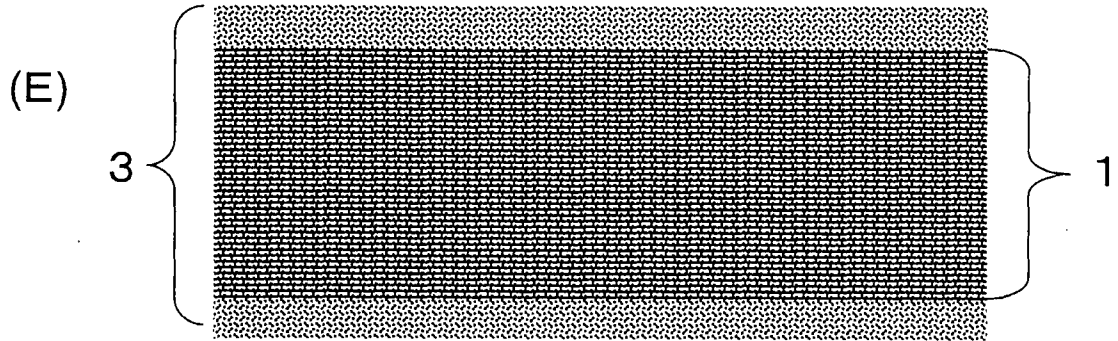
[図 8]

図 8



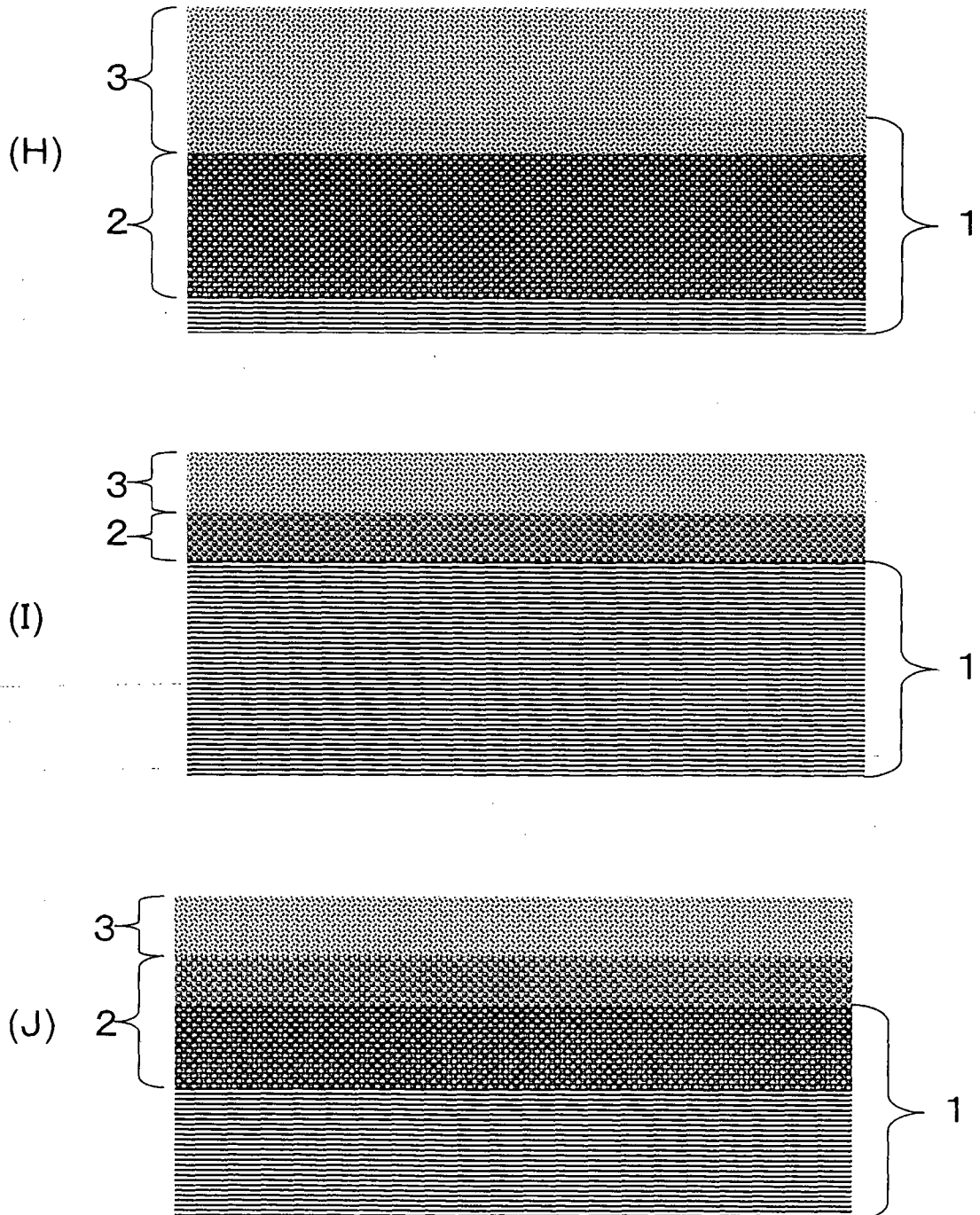
[図 9]

図9



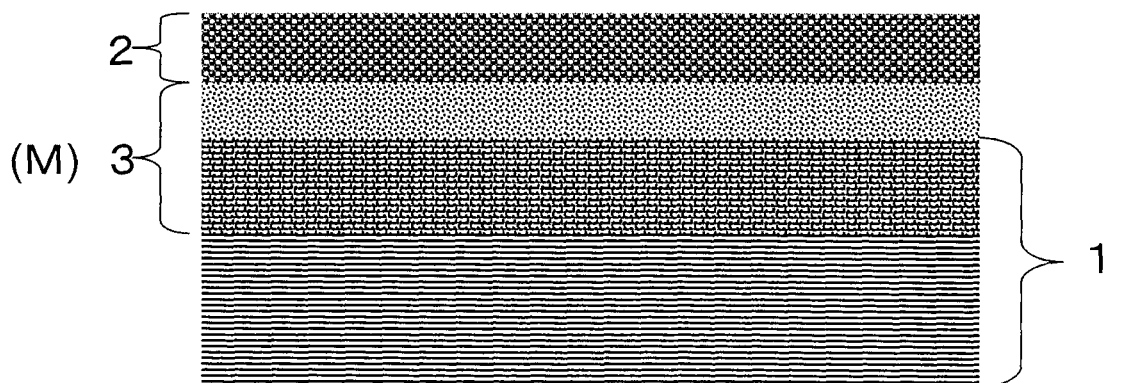
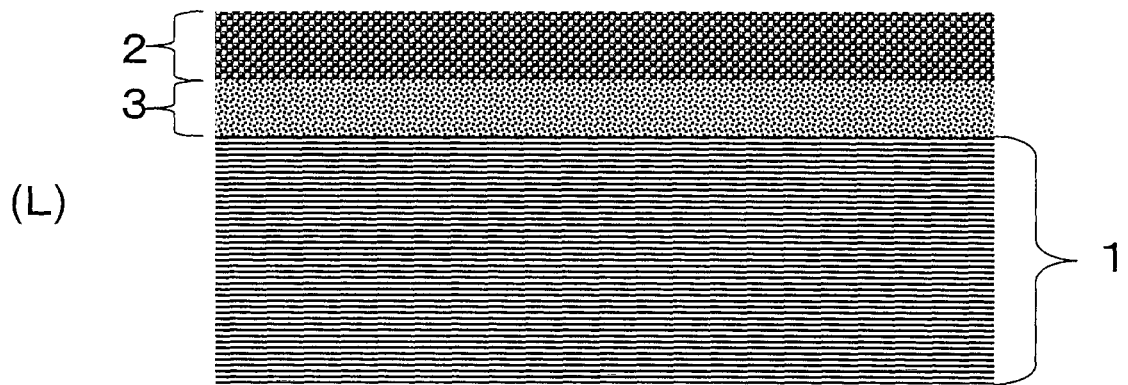
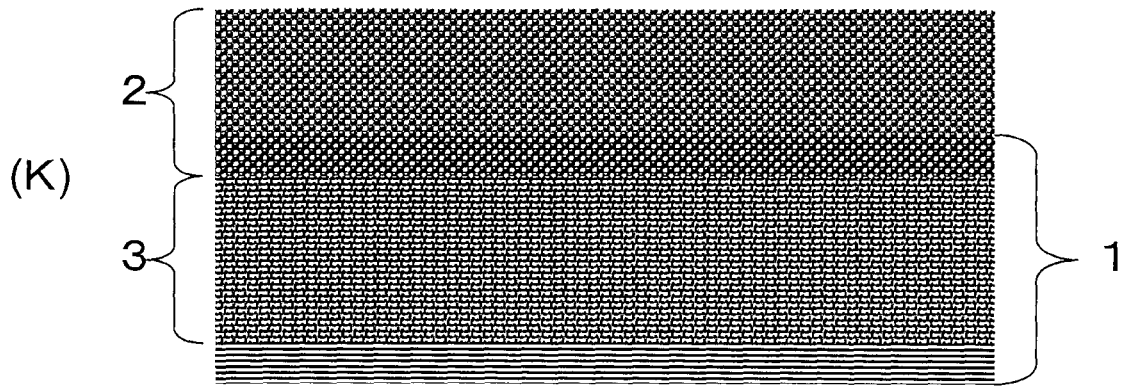
[図10]

図10



[図 11]

図 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(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

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/151054 A1 (Hitachi Maxell, Ltd.), 17 December 2009 (17.12.2009), claim 1; paragraph [0038] & US 2011/0039145 A1 & KR 10-2010-0135955 A	1-6 7
X A	WO 2005/124899 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 December 2005 (29.12.2005), paragraphs [0010], [0027], [0037] & JP 4781263 B & US 2006/0105245 A1 & EP 1657767 A1	1-3, 5, 6 4, 7

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 August, 2013 (20.08.13)Date of mailing of the international search report
03 September, 2013 (03.09.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066288

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2005/078828 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 August 2005 (25.08.2005), paragraphs [0009], [0033] & JP 5095103 B & US 2007/0042270 A1 & EP 1734600 A1	1-3, 5, 6 4, 7
P, X	JP 2013-084367 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 09 May 2013 (09.05.2013), paragraph [0019] (Family: none)	4-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066288

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the invention of claim 1 and claims 2, 3, 5 and 6 dependent on claim 1, the invention of claim 4 and claims 5 and 6 dependent on claim 4, and the invention of claim 7 is a separator which contains a porous body that is mainly composed of inorganic particles. This common technical feature, however, is a well known commonly-used art, and thus it cannot be considered that there is a same or corresponding special technical feature among the above-mentioned three inventions.

Consequently, the present application is lack in unity of invention.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

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		
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		
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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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 A	WO 2009/151054 A1 (日立マクセル株式会社) 2009. 12. 17, 請求項 1, 0038 段落 & US 2011/0039145 A1 & KR 10-2010-0135955 A	1-6 7
X A	WO 2005/124899 A1 (松下電器産業株式会社) 2005. 12. 29, 0010, 0027, 0037 段落 & JP 4781263 B & US 2006/0105245 A1 & EP 1657767 A1	1-3, 5, 6 4, 7
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 20.08.2013	国際調査報告の発送日 03.09.2013	
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) 赤樫 祐樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 3438

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
X A	WO 2005/078828 A1 (松下電器産業株式会社) 2005. 08. 25, 0009, 0033 段落 & JP 5095103 B & US 2007/0042270 A1 & EP 1734600 A1	1-3, 5, 6 4, 7
P, X	JP 2013-084367 A (三菱製紙株式会社) 2013. 05. 09, 0019 段落 (ファミリーなし)	4-6

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明および請求項1を引用する請求項2, 3, 5, 6に係る発明と、請求項4に係る発明および請求項4を引用する請求項5, 6に係る発明と、請求項7に係る発明との間に共通する事項は、無機粒子を主体とする多孔質体含有してなるセパレータという事項であるが、当該事項は周知慣用技術であり、上記3つの発明の間に同一のまたは対応する特別な技術的特徴は認められない。

よって、この出願は発明の単一性が欠如している。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。