

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年3月13日 (13.03.2008)

PCT

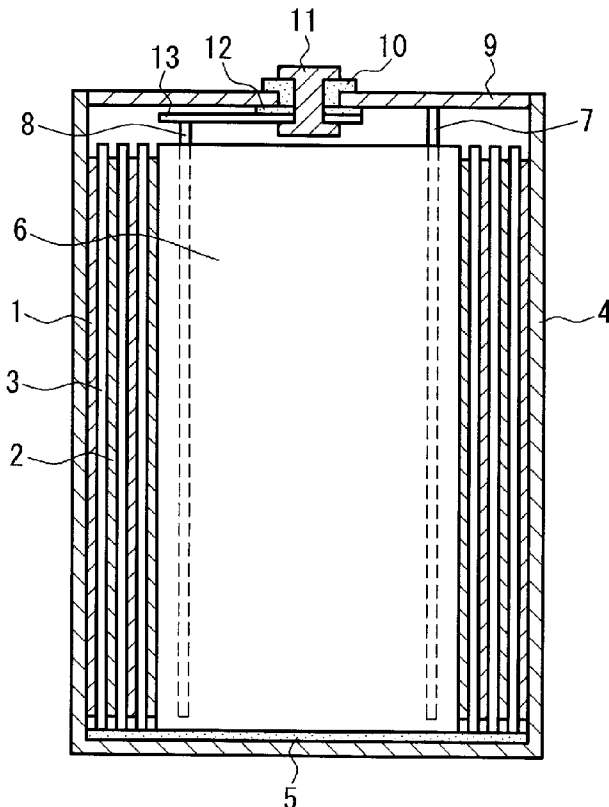
(10) 国際公開番号  
WO 2008/029922 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/067528
- (22) 国際出願日: 2007年9月7日 (07.09.2007)
- (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2006-242301 2006年9月7日 (07.09.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片山秀昭 (KATAYAMA, Hideaki). 児島映理 (KOJIMA, Eri).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

[ 続葉有 ]

(54) Title: BATTERY SEPARATOR, METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 電池用セパレータとその製造方法、およびリチウム二次電池



(57) Abstract: Disclosed is a battery separator which has an insulating layer comprising a fibrous material having a service temperature limit of 150°C or higher, an inorganic microparticle having an insulating property and a binder or, alternatively, which has an insulating layer comprising a porous layer composed of a thermally meltable resin, an inorganic microparticle having an insulating property and a binder. The battery separator has a water content per unit volume of 1 mg/cm<sup>3</sup> or less, as measured after maintaining the battery separator under the atmosphere of 20°C and 60% RH for 24 hours. By using the battery separator, it becomes possible to provide a lithium secondary battery which has good reliability and safety and is excellent in storage properties and charge-discharge cycle properties.

(57) 要約: 本発明の電池用セパレータは、150°C以上の耐熱温度を有する繊維状物と、絶縁性の無機微粒子と、バインダとを含む絶縁層を備える電池用セパレータ、または熱溶融性樹脂の多孔質層と、絶縁性の無機微粒子とバインダとを含む絶縁層とを備える電池用セパレータであって、20°Cで相対湿度60%の雰囲気下に24時間保持したときの、単位体積あたりの含有水分量が、1 mg/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする。本発明の電池用セパレータを用いることにより、良好な信頼性と安全性を有し、かつ貯蔵特性および充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供できる。

WO 2008/029922 A1



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

## 明 細 書

### 電池用セパレータとその製造方法、およびリチウム二次電池

#### 技術分野

[0001] 本発明は、安価で高温時の寸法安定性に優れたセパレータとその製造方法、およびこれを用いてなり、高温環境下においても安全なリチウム二次電池に関するものである。

#### 背景技術

[0002] 非水電池の一種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から、携帯電話やノート型パーソナルコンピューターなどの携帯機器の電源として広く用いられている。携帯機器の高性能化に伴ってリチウムイオン電池の高容量化が更に進む傾向にあり、安全性の確保が重要となっている。

[0003] 現行のリチウムイオン電池では、正極と負極の間に介在させるセパレータとして、例えば厚みが20～30  $\mu\text{m}$ 程度のポリオレフィン系の多孔性フィルムが使用されている。また、セパレータの素材としては、電池の熱暴走温度以下でセパレータの構成樹脂を熔融させることで空孔を閉塞させ、これにより電池の内部抵抗を上昇させて短絡の際などに電池の安全性を向上させる所謂シャットダウン効果を確保するため、融点の低いポリエチレンが用いられることがある。

[0004] こうしたセパレータとしては、例えば、多孔化と強度向上のために一軸延伸あるいは二軸延伸したフィルムが用いられている。このようなセパレータは、単独で存在する膜として供給されるため、作業性などの点で一定の強度が要求され、これを上記延伸によって確保している。しかし、このような延伸フィルムでは結晶化度が增大しており、シャットダウン温度も、電池の熱暴走温度に近い温度にまで高まっているため、電池の安全性確保のためのマージンが十分とは言い難い。

[0005] また、上記延伸によってフィルムにはひずみが生じており、これが高温に曝されると、残留応力によって収縮が起こるといった問題がある。収縮温度は、融点、すなわちシャットダウン温度と非常に近いところに存在する。このため、ポリオレフィン系の多孔性フィルムセパレータを使用するときには、充電異常時などに電池の温度がシャットダウン

温度に達すると、電流を直ちに減少させて電池の温度上昇を防止しなければならない。セパレータの空孔が十分に閉塞せず、電流を直ちに減少できなかった場合には、電池の温度は容易にセパレータの収縮温度にまで上昇するため、内部短絡による発熱の危険性があるからである。

[0006] このような熱収縮による短絡を防ぐために、耐熱性の樹脂を用いた微多孔膜や不織布をセパレータとして用いる方法が提案されている。例えば、特許文献1には、全芳香族ポリアミドの微多孔膜を用いたセパレータが、特許文献2には、ポリイミド多孔膜を用いたセパレータが、それぞれ開示されている。また、特許文献3には、ポリアミド不織布を用いたセパレータ、特許文献4にはアラミド繊維を用いた不織布を基材としたセパレータ、特許文献5にはポロプロピレン(PP)不織布を用いたセパレータ、特許文献6にはポリエステル不織布を用いたセパレータに関する技術が、それぞれ開示されている。

[0007] しかし、ポリアミドやポリイミドといった耐熱性の樹脂を用いた微多孔膜は高温での寸法安定性に優れ、薄型化が可能であるが、高価である。また、ポリアミド繊維やアラミド繊維といった耐熱性の繊維を用いた不織布も、寸法安定性に優れるが、高価である。PP繊維やポリエステル繊維を用いた不織布は安価であり、高温での寸法安定性に優れるが、不織布のままでは孔径が大きすぎるために、例えば30 $\mu$ m以下の厚みでは、正負極間の接触による短絡や、リチウムデンドライトの発生による短絡を十分に防止することができない。

[0008] また、安価な材料で構成される不織布などに種々の加工を施してセパレータとして用いる技術も提案されている。例えば、特許文献7には、耐熱性を有するポリブチレンテレフタレートなどの不織布に、ポリエチレン粒子やアルミナ粒子などを充填したセパレータが開示され、特許文献8には、無機粒子を主体とする耐熱セパレータ層と、ポリエチレン粒子などの有機粒子を主体とする熱溶融性セパレータ層とを積層したセパレータが開示されている。

[0009] 特許文献1:特開平5-335005号公報

特許文献2:特開2000-306568号公報

特許文献3:特開平9-259856号公報

特許文献4:特開平11-40130号公報

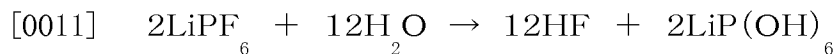
特許文献5:特開2001-291503号公報

特許文献6:特開2003-123728号公報

特許文献7:国際公開第2006/62153号パンフレット

特許文献8:国際公開第2007/66768号パンフレット

[0010] ところで、リチウムは水分と激しく反応することから、リチウム二次電池において、その優れた特性および信頼性を確保するためには、できるだけ水分を電池内から排除することが重要である。また、リチウム二次電池において、有機電解液中に若干の水分が不可避免的に混入していたり、他の電池材料に水分が吸着していたりすると、次に示すような反応が起こり、フッ化水素(HF)のごときハロゲン酸が発生する。



上記の反応によって発生するフッ化水素は、集電体、正極活物質などの電池を構成する材料を劣化させ、更には電池性能を劣化させるという問題がある。そして、構成材料が劣化した電池では、その内部抵抗が上昇してしまう。また、正極集電体にはアルミニウム製のものを使用することが一般的であるが、フッ化水素によってこうした正極集電体が溶解した場合には、溶出した金属イオンが負極に析出することで、自己放電特性の悪化を引き起こしてしまう。更に、電池内に持ち込まれた水分は、フッ化水素などのハロゲン酸の他、水素の発生も引き起こすことがあるが、これらのフッ化水素や水素は、電池を高温環境下で貯蔵した場合の電池膨れの原因となったり、電池の充放電サイクル特性の低下の原因となることがある。

[0012] リチウム二次電池の分野においては、近年の脱水技術は大きく進歩しており、有機溶媒の含水率は20ppm以下程度とすることが可能となっている。また、正極、負極やセパレータも、減圧処理により含有する水分量を低減することができ、その水分が電池内の有機電解液中に移動したと仮定した場合の電解液の含水率に換算して、200ppm以下とすることが可能である。例えば、従来公知のセパレータであるポリオレフィン系の多孔質フィルムでは、100°C以下の減圧熱処理により、比較的容易に水分除去して、上記のような含水率を達成することが可能である。

[0013] しかしながら、上述の、無機粒子や有機粒子を含有する従来のセパレータでは、使

用する粒子や接着に用いるバインダの含水量も含めてセパレータの水分量を厳密に管理しなければ、電池内に不要な水分を持ち込む虞があった。

#### 発明の開示

- [0014] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、良好な信頼性と安全性を有し、かつ貯蔵特性および充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池、該リチウム二次電池を構成し得るセパレータ、および該電池用セパレータの製造方法を提供することにある。
- [0015] 本発明の第1の電池用セパレータは、150°C以上の耐熱温度を有する繊維状物と、絶縁性の無機微粒子と、バインダとを含む絶縁層を備える電池用セパレータであって、20°Cで相対湿度60%の雰囲気下に24時間保持したときの、単位体積あたりの含有水分量が、 $1\text{mg}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする。
- [0016] また、本発明の第2の電池用セパレータは、熱溶融性樹脂の多孔質層と、絶縁性の無機微粒子とバインダとを含む絶縁層とを備える電池用セパレータであって、20°Cで相対湿度60%の雰囲気下に24時間保持したときの、単位体積あたりの含有水分量が、 $1\text{mg}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする。
- [0017] また、本発明の第1の電池用セパレータの製造方法は、150°C以上の耐熱温度を有する繊維状物と、絶縁性の無機微粒子と、バインダとを含む絶縁層を備える電池用セパレータを製造する方法であって、前記無機微粒子の表面を疎水化处理する工程を含むことを特徴とする。
- [0018] また、本発明の第2の電池用セパレータの製造方法は、熱溶融性樹脂の多孔質層と、絶縁性の無機微粒子とバインダとを含む絶縁層とを備える電池用セパレータを製造する方法であって、前記無機微粒子の表面を疎水化处理する工程を含むことを特徴とする。
- [0019] また、本発明のリチウム二次電池は、負極、正極、有機電解液および上記本発明の第1または第2の電池用セパレータを含むことを特徴とする。
- [0020] また、本発明の第3の電池用セパレータの製造方法は、150°C以上の耐熱温度を有する繊維状物と、絶縁性の無機微粒子と、バインダとを含む絶縁層を備える電池用セパレータを製造する方法であって、前記無機微粒子と、界面活性剤および前記

バインダを含むエマルジョンとを、溶媒に分散させて液状組成物を作製する工程と、前記界面活性剤を除去する工程とを含むことを特徴とする。

[0021] また、本発明の第4の電池用セパレータの製造方法は、熱溶融性樹脂の多孔質層と、絶縁性の無機微粒子とバインダとを含む絶縁層とを備える電池用セパレータを製造する方法であって、前記無機微粒子と、界面活性剤および前記バインダを含むエマルジョンとを、溶媒に分散させて液状組成物を作製する工程と、前記界面活性剤を除去する工程とを含むことを特徴とする。

[0022] 更に、負極、正極、有機電解液および電池用セパレータを含むリチウム二次電池であって、前記セパレータは、150°C以上の耐熱温度を有する繊維状物と、絶縁性の無機微粒子と、バインダとを含む絶縁層を備え、前記有機電解液の総水分濃度が、500ppm以下であることを特徴とするリチウム二次電池も、本発明に含まれる。

[0023] また、負極、正極、有機電解液および電池用セパレータを含むリチウム二次電池であって、前記セパレータは、熱溶融性樹脂の多孔質層と、絶縁性の無機微粒子とバインダとを含む絶縁層とを備え、前記有機電解液の総水分濃度が、500ppm以下であることを特徴とするリチウム二次電池も、本発明に含まれる。

[0024] 本発明によれば、良好な信頼性と安全性を有し、かつ貯蔵特性および充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池、該リチウム二次電池を構成し得るセパレータ、および該電池用セパレータの製造方法を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0025] [図1]図1は、本発明のリチウム二次電池の一例である角形リチウム二次電池を模式的に示す平面図である。

[図2]図2は、図1のI-I線の矢視断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0026] 本発明の電池用セパレータ(以下、単に「セパレータ」と略す場合がある。)は、20°Cで相対湿度60%の雰囲気下に24時間保持したときの、単位体積あたりの含有水分量が、 $1\text{mg}/\text{cm}^3$ 以下、好ましくは $0.5\text{mg}/\text{cm}^3$ 以下である。

[0027] リチウム二次電池内に水分が多量に存在すると、例えば、水分に起因して発生するフッ化水素や水素などのガスが、電池の高温貯蔵時に電池膨れの原因となることが

ある。また、上記のガスによって、電極表面上の充放電反応が不均一となることで、部分的な電流集中を引き起こし、これにより微小なリチウムデンドライトが析出して、微弱な短絡が生じて電池の信頼性が損なわれたり、充放電サイクル特性が低下したりする。

[0028] しかし、上記特定の環境下で保持した際の単位体積あたりの含有水分量が、上記特定値を満足するセパレータであれば、該セパレータを用いてリチウム二次電池を作製した場合に、上記リチウム二次電池中に持ち込まれる水分量を容易に低減できるため、電池の貯蔵特性や信頼性、充放電サイクル特性を高めることができる。

[0029] なお、セパレータにおける上記の含有水分量(20°Cで相対湿度60%の雰囲気下に24時間保持したときの、単位体積あたりの含有水分量)は少ないほど好ましく、0mg/cm<sup>3</sup>であることが最も好ましいが、このようにすることは困難であり、通常は0.1mg/cm<sup>3</sup>程度が下限値となる。

[0030] セパレータの含有水分量は、例えば、下記の方法によって測定することができる。窒素ガスをフローした150°Cの加熱炉に測定サンプルを入れ1分間保持する。そして、フローした窒素ガスをカールフィッシャー水分計の測定セルに導入し、水分量を測定する。滴定終点までの積算値を含有水分量とする。水分量測定は、露点-60°Cのグローブボックス中で行う。セパレータの単位体積あたりの含有水分量は、上記測定値をサンプルの見かけの体積で割ることにより算出する。ここで、サンプルの見かけの体積は、セパレータ内部の空孔を含む体積であり、サンプルの面積と厚みとの積で求められる値である。

[0031] 本発明の第1のセパレータは、150°C以上の耐熱温度を有する繊維状物(A)と、絶縁性の無機微粒子(B)と、バインダ(C)とを含有する絶縁層を有するものである。あるいは、本発明の第2のセパレータは、熱溶融性樹脂(E)の多孔質層と、絶縁性の無機微粒子(B)とバインダ(C)とを含有する絶縁層とを有するものである。

[0032] 本発明のセパレータでは、特に絶縁性の無機微粒子(B)またはバインダ(C)によって、セパレータの疎水性を制御して、上記含有水分量の低減を実現することができる。

[0033] 本発明では、セパレータの主体をなす繊維状物(A)は、150°C以上の耐熱温度を



有していることから、例えば130°C程度の温度でセパレータの他の構成材料の一部が熔融してセパレータの空隙を塞ぎ、セパレータ中のイオンの移動を遮断する機能(所謂シャットダウン機能)が作用した場合に、更に20°C以上セパレータの温度が上昇したとしても、繊維状物(A)と、絶縁性の無機微粒子(B)と、バインダ(C)とを含有する絶縁層の形状が安定に保たれ、短絡の発生を防止することができる。そのため、電池内が異常発熱した際の信頼性・安全性を確保することができる。

[0034] また、ポリエチレンなどの熱溶融性樹脂(E)の多孔質層を有する場合にも、無機微粒子(B)とバインダ(C)により形成される絶縁層が、電池内での短絡の発生を防ぐため、上記多孔質層の厚みが薄い場合や、上記多孔質層として従来のPE製多孔質フィルムが用いられるような場合であっても、上記と同様に、電池内が異常発熱した際の信頼性・安全性を確保することができる。

[0035] このように、本発明によれば高温時におけるセパレータの熱収縮に起因する短絡の防止を、例えばセパレータを厚くする以外の構成で達成できるため、本発明のセパレータでは、その厚みを比較的薄くすることが可能であり、これを用いた電池のエネルギー密度の低下を可及的に抑制することもできる。

[0036] 本発明でいう繊維状物における「150°C以上の耐熱温度」とは、150°Cにおいて実質的に変形しないこと、より具体的には、150°Cに加熱された繊維状物を目視観察した際に熱収縮が確認できないことをいう。

[0037] 繊維状物(A)は、150°C以上の耐熱温度を有し、かつ電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に後で詳述する有機電解液(以下、「電解液」と略す場合がある。)や、セパレータ製造の際に使用する絶縁性の無機微粒子(B)などを含有する液状組成物(詳しくは後述する。)に用いる溶媒に安定であれば、特に制限はない。なお、本発明でいう「繊維状物」とは、アスペクト比[長尺方向の長さ/長尺方向に直交する方向の幅(直径)]が4以上のものを意味している。本発明に係る繊維状物(A)のアスペクト比は、10以上であることが好ましい。

[0038] 繊維状物(A)の具体的な構成材料としては、例えば、セルロース、セルロース変成体(カルボキシメチルセルロースなど)、ポリプロピレン(PP)、ポリエステル[ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレー

ト(PBT)など]、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどの樹脂;ガラス、アルミナ、シリカなどの無機材料(無機酸化物);などが挙げられる。繊維状物(A)は、これらの構成材料の1種を含有していてもよく、2種以上を含有していても構わない。また、繊維状物(A)は、構成成分として、上記の構成材料の他に、必要に応じて、公知の各種添加剤(例えば、樹脂である場合には酸化防止剤など)を含有していても構わない。

[0039] 繊維状物(A)の直径は、セパレータの厚み以下であればよいが、例えば、0.01～5 $\mu$ mであることが好ましい。直径が大きすぎると、繊維状物同士の絡み合いが不足して、これらで構成されるシート状物の強度、延いてはセパレータの強度が小さくなって取扱いが困難となることがある。また、直径が小さすぎると、セパレータの空隙が小さくなりすぎて、イオン透過性が低下する傾向にあり、電池の負荷特性を低下させてしまうことがある。

[0040] 本発明のセパレータにおける繊維状物(A)の含有量は、セパレータの構成成分の全体積中、例えば、10体積%以上、より好ましくは30体積%以上であって、90体積%以下、より好ましくは70体積%以下であることが望ましい。セパレータ(シート状物)中での繊維状物(A)の存在状態は、例えば、繊維状物(A)の長軸(長尺方向の軸)と、セパレータ面との角度が平均して30°以下であることが好ましく、20°以下であることがより好ましい。繊維状物(A)の平均角度がセパレータの膜面に対して30°以下となるよう面内方向の配向性を高めることにより、繊維状物(A)によるセパレータの強度向上効果が大きくなり、20°以下とすることにより、より一層の効果が期待できるためである。

[0041] 絶縁性の無機微粒子(B)[以下、単に「無機微粒子(B)」と記載する。]は、本発明のセパレータにおいて、繊維状物(A)同士の間形成される空隙を埋めるなどして、リチウム dendrite に起因する短絡の発生を抑制する作用を有している。無機微粒子(B)としては、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に後述する電解液や、セパレータ製造の際に使用する液状組成物に用いる溶媒に安定であり、高温状態で電解液に溶解しないものであれば、特に制限はない。本明細書でいう「高温状態」とは、具体的には150°C以上の温度であり、このような温度の電解液中で変形

および化学的組成変化の起こらない安定な粒子であればよい。また、本明細書でいう「電気化学的に安定」とは、電池の充放電の際に化学変化が生じないことを意味している。

[0042] このような無機微粒子(B)(無機粉末)の具体例としては、例えば、酸化鉄、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaTiO}_2$ 、 $\text{ZrO}$ などの酸化物微粒子；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物微粒子；フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶微粒子；シリコン、ダイヤモンドなどの共有結合性結晶微粒子；タルク、モンモリロナイトなどの粘土微粒子；ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、セリサイト、ベントナイトなどの鉱物資源由来物質あるいはそれらの人造物；などが挙げられる。また、金属微粒子； $\text{SnO}_2$ 、スズーインジウム酸化物(ITO)などの酸化物微粒子；カーボンブラック、グラファイトなどの炭素質微粒子；などの導電性微粒子の表面を、電気絶縁性を有する材料(例えば、上記の電気絶縁性の無機微粒子を構成する材料や、後述する有機微粒子を構成する材料など)で表面処理することで、電気絶縁性を持たせた微粒子であってもよい。無機微粒子(B)には、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0043] 無機微粒子(B)の形態としては、球状、略球状、板状などいずれの形態であってもよいが、板状の粒子を含むことが好ましい。板状粒子としては、各種市販品が挙げられ、例えば、旭硝子エスアイテック社製「サンラブリー」( $\text{SiO}_2$ )、石原産業社製「NST-B1」の粉砕品( $\text{TiO}_2$ )、堺化学工業社製の板状硫酸バリウム「Hシリーズ」、「HLシリーズ」、林化成社製「ミクロンホワイト」(タルク)、林化成社製「ベンゲル」(ベントナイト)、河合石灰社製「BMM」や「BMT」(ベーマイト)、河合石灰社製「セラシュールBMT-B」[アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )]、キンセイマテック社製「セラフ」(アルミナ)、斐川鉱業社製「斐川マイカ Z-20」(セリサイト)などが入手可能である。この他、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{CeO}_2$ については、特開2003-206475号公報に開示の方法により作製することができる。

[0044] 無機微粒子(B)が板状である場合には、セパレータ中において、無機微粒子(B)を、その平板面がセパレータの面に略平行となるように配向させることで、短絡の発生をより良好に抑制できる。これは、無機微粒子(B)を上記のように配向させることで

、無機微粒子(B)同士が平板面の一部で重なるように配置されるため、セパレータの片面から他面に向かう空隙(貫通孔)が、直線ではなく曲折した形で形成されると考えられ、これにより、リチウムデンドライトがセパレータを貫通することを防止できることから、短絡の発生がより良好に抑制されるものと推定される。

- [0045] 無機微粒子(B)が板状の粒子である場合の形態としては、例えば、アスペクト比(板状粒子中の最大長さ/板状粒子の厚み)が、5以上、より好ましくは10以上であって、100以下、より好ましくは50以下であることが望ましい。また、粒子の平板面の長軸方向長さと短軸方向長さの比(長軸方向長さ/短軸方向長さ)の平均値は、3以下、より好ましくは2以下であることが望ましい。板状の無機微粒子(B)が、上記のようなアスペクト比や平板面の長軸方向長さと短軸方向長さの比の平均値を有する場合には、上記の短絡防止作用がより有効に発揮される。
- [0046] 無機微粒子(B)が板状である場合における上記の平板面の長軸方向長さと短軸方向長さの比の平均値は、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)により撮影した画像を画像解析することにより求めることができる。更に、無機微粒子(B)が板状である場合における上記のアスペクト比も、SEMにより撮影した画像を画像解析することにより求めることができる。
- [0047] また、無機微粒子(B)は、上記例示の各種無機微粒子を構成する材料(無機材料)を2種以上含有する粒子であってもよい。
- [0048] 本発明のセパレータでは、無機微粒子(B)または後述するバインダ(C)によって、セパレータの疎水性を制御して、上記特定の含有水分量とすることができる。無機微粒子(B)によってセパレータの疎水性を制御するには、上記例示の無機微粒子の表面に疎水化処理を施して使用することが好ましい。他方、バインダ(C)によってセパレータの疎水性を制御する場合(詳しくは後述する。)には、無機微粒子(B)として、表面の疎水化処理を施していない上記例示の無機微粒子を用いてもよいが、上記例示の無機微粒子の表面に疎水化処理を施したものをを用いることがより好ましい。
- [0049] 無機微粒子(B)の表面の疎水化処理方法としては、例えば、シラザン、シランカップリング剤、シリコーンオイル、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、およびジルコネートカップリング剤よりなる群から選択される少なくとも1種の表面改質

剤を用いて、無機微粒子の表面処理を行う方法を用いることができる。これらの表面改質剤は、トナーの疎水化処理用の表面改質剤として知られているが、例えば、水共存下で、表面改質剤の有するアルコキシ基の加水分解などにより、無機微粒子表面の水酸基と共有結合することで、無機微粒子表面の親水性を低下させる作用、すなわち、疎水化する作用を有している。

- [0050] 上記の表面改質剤は、処理する無機微粒子の種類や、疎水化処理を行う系(使用する溶剤など)に合わせて、分子内に含有する官能基(側鎖官能基)を適宜選択することが好ましい。具体的には、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、スルフィド基、クロロ基、フロロ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキル基、アルコキシ基などの官能基を有する表面改質剤を用いることができる。アルキル基の場合には、炭素数が1(メチル基)から10(デシル基)の間で選択することが好ましい。
- [0051] 上記の表面改質剤による疎水化処理は、強制攪拌している無機微粒子に、表面改質剤を直接または溶剤で希釈した溶液の状態で、乾燥空気や窒素ガスによって噴射させていく乾式法;無機微粒子を水に分散させ、スラリー状態になったところで表面改質剤を直接または溶剤に希釈した溶液の状態で添加し、攪拌後に沈降分離して乾燥する湿式法;などにより行うことができる。
- [0052] 湿式法の場合には、系内のpHを、例えば3~4に調整することが好ましい。また、湿式法の場合には、無機微粒子および表面改質剤を含有するスラリーに、バインダやその他の材料を添加して、セパレータを作製すると同時に無機微粒子の疎水化処理を行ってもよい。更に、無機微粒子と表面改質剤との反応性を高めるために、無機微粒子の活性化処理を行ってもよい。
- [0053] 表面改質剤の使用量は、例えば、表面改質剤と無機微粒子との総質量に対して、0.2~2質量%とすることが好ましい。
- [0054] また、上記乾式法、湿式法のいずれの方法の場合にも、乾燥を行うことが好ましく、上記乾燥は、不活性雰囲気下または減圧下で行うことがより好ましい。なお、乾燥温度は、上記の乾式法や湿式法のうち、無機微粒子の表面の疎水化処理のみを行う場合には、処理後の無機微粒子(B)の耐熱温度以下とすればよいが、湿式法のうち、セパレータの形成と同時に無機微粒子の疎水化処理を行う場合には、セパレータ

の各構成材料の耐熱温度以下とすることが好ましい。

- [0055] また、シリカ、アルミナ、ベーマイトなどの特定の無機微粒子を用いる場合には、熱処理を施すことで表面を疎水化することができる。これらの無機微粒子では、例えば300～1000℃、より好ましくは500～1000℃での熱処理(焼成)によって、表面吸着水を除去し、表面に存在する水酸基を脱水縮合させて、その疎水性を高めることができる。
- [0056] 更に、上記の熱処理によって表面を疎水化した無機微粒子について、表面改質剤を用いる上記の方法によって、更に疎水化処理を行ってもよい。この場合、例えば熱処理用の炉から取り出した直後の無機微粒子に、表面改質剤を直接または溶剤で希釈した溶液の状態でスプレーするスプレー法を採用することもできる。
- [0057] 無機微粒子(B)の大きさとしては、その乾燥時における粒径がセパレータの厚みより小さければよいが、セパレータの厚みより小さく、セパレータの厚みの1/100より大きい平均粒径を有することが好ましく、具体的には、平均粒径が、0.01 μm以上、より好ましくは0.1 μm以上であることが望ましい。無機微粒子(B)の平均粒径を上記特定値とすることで、粒子(B)同士の隙間をある程度大きくして、セパレータ中のイオンの伝導パスを短くし、電池特性を高めることができる。なお、無機微粒子(B)が大きすぎると、粒子(B)同士の隙間が大きくなりすぎて、リチウムデンドライトの発生に起因する短絡を防止する効果が小さくなることがあるため、その平均粒径は、10 μm以下であることが好ましく、5 μm以下であることがより好ましい。
- [0058] ここで、上記の無機微粒子(B)および後述する膨潤性樹脂(D)の微粒子ならびに熱溶融性樹脂(E)の微粒子の平均粒径は、レーザー散乱粒度分布計(HORIBA社製「LA-920」)を用い、樹脂(D)が膨潤しない媒体(例えば水)に分散させて測定した数平均粒子径である。
- [0059] 本発明のセパレータにおける無機微粒子(B)の含有量は、セパレータの構成成分の全体積中、20体積%以上、より好ましくは40体積%以上であって、70体積%以下、より好ましくは60体積%以下であることが望ましい。
- [0060] 本発明のセパレータでは、繊維状物(A)同士をシート状物とするために結着したり、繊維状物(A)で構成されるシート状物と無機微粒子(B)やその他の樹脂の微粒子

[後述する膨潤性樹脂(D)、熱溶融性樹脂(E)など]などを結着したりする目的で、バインダ(C)を使用する。

[0061] バインダ(C)としては、電気化学的に安定且つ電解液に対して安定で、更に繊維状物(A)や無機微粒子(B)、その他の粒子などを良好に接着できるものであればよいが、例えば、酢酸ビニル由来の構造単位が20～35モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのエチレン-アクリレート共重合体、ポリアクリレートの架橋体、フッ素系ゴム、スチレンブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルブチラール(PVB)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが挙げられ、これらを単独で使用してもよく、2種以上を併用しても構わない。なお、これらバインダ(C)を使用する場合には、後述するセパレータ形成用の液状組成物の溶媒に溶解させるか、または分散させたエマルジョンの形態で用いることができる。

[0062] また、例えば、後述する膨潤性樹脂(D)や熱溶融性微粒子(E)が単独で接着性を有する場合には、これらがバインダ(C)を兼ねることもできる。よって、バインダ(C)には、後述の膨潤性樹脂(D)や熱溶融性微粒子(E)のうち、単独で接着性を有するものも含まれる。

[0063] なお、バインダ(C)のうち、エチレン-アクリレート共重合体(エチレン-エチルアクリレート共重合体など)、ポリアクリレートの架橋体およびSBRなどは、バインダが界面活性剤により液体中に分散されたエマルジョンの形態で供給されるのが一般的である。このようなバインダ(C)を用いてセパレータを作製すると、バインダ(C)中の界面活性剤もセパレータ中に取り込まれるが、界面活性剤は水分を吸着し易いため、セパレータの含有水分量を高める虞がある。

[0064] そこで、エマルジョンの形態で供給されることが一般的な上記の例示のバインダ(C)を使用する場合には、バインダ(C)中の界面活性剤を除去することによっても、セパレータの疎水性を制御することができ、上記特定の含有水分量を確保できるようになる。

[0065] バインダ(C)から界面活性剤を除去するには、バインダ(C)に熱処理を施す方法が

好ましく採用される。なお、セパレータ製造に供する前のバインダ(C)に熱処理を施して界面活性剤を除去しようとする、バインダ(C)がエマルジョンの形態を取れなくなり、セパレータ製造が困難となる虞がある。そのため、バインダ(C)から界面活性剤を除去するための熱処理は、セパレータの形態とした後に行うことが好ましい。熱処理方法の詳細については後述する。

[0066] また、セパレータにシャットダウン機能を付与するために、電解液中で膨潤でき、かつ温度の上昇により膨潤度が增大する膨潤性樹脂(D)や、80~140°Cで溶融する熱溶融性樹脂(E)の微粒子を添加することも可能である。また、セパレータには、膨潤性樹脂(D)と熱溶融性樹脂(E)の両者を添加してもよく、更にこれらの複合体を添加しても構わない。

[0067] 膨潤性樹脂(D)や熱溶融性樹脂(E)を用いた場合などにおけるセパレータに係る上記のシャットダウン機能は、例えば、モデルセルの温度による抵抗上昇により評価することが可能である。すなわち、正極、負極、セパレータ、および電解液を備えたモデルセルを作製し、このモデルセルを高温槽中に保持し、5°C/分の速度で昇温しながらモデルセルの内部抵抗値を測定し、測定された内部抵抗値が、加熱前(室温で測定した抵抗値)の5倍以上となる温度を測定することで、この温度をセパレータの有するシャットダウン温度として評価することができる。膨潤性樹脂(D)や熱溶融性樹脂(E)を用いるなどしたセパレータでは、このようにして評価されるシャットダウン温度を130°C程度の温度とすることができ、通常の電池の使用環境下では十分なイオン伝導性を確保して、電池の放電特性を良好なものとしつつ、電池内温度が上昇した場合には、比較的早い段階でシャットダウンが生じるため、電池の安全性を確保することができる。

[0068] 有機電解液中で膨潤でき、かつ温度の上昇により膨潤度が增大する膨潤性樹脂(D)は、これを用いたセパレータを備えた電池が高温に曝されると、膨潤性樹脂(D)における温度上昇に伴って膨潤度が增大する性質(以下、「熱膨潤性」という場合がある。)により、膨潤性樹脂(D)が電池内の電解液を吸収して膨潤する。この際、セパレータの空隙内部に存在する電解液量が不足するいわゆる「液枯れ」状態となり、また、膨潤した粒子がセパレータ内部の空隙を塞ぐことにもなるので、電池内でのリチ



ウムイオンの伝導性が著しく減少して電池の内部抵抗が上昇するため、上記のシャットダウン機能を確保することができる。

[0069] 膨潤性樹脂(D)としては、上記の熱膨潤性を示す温度が、75～125℃のものが好ましい。熱膨潤性を示す温度が高すぎると、電池内の活物質の熱暴走反応を十分に抑制できず、電池の安全性向上効果が十分に確保できないことがある。また、熱膨潤性を示す温度が低すぎると、通常の使用温度域における電池内でのリチウムイオンの伝導性が低くなりすぎて、機器の使用に支障をきたす場合が生じることがある。すなわち、本発明のセパレータでは、シャットダウン機能を付与する場合、電池内のリチウムイオンの伝導性が著しく減少する温度(いわゆるシャットダウン温度)を、上記の通り、およそ80～130℃の範囲とすることが望ましく、このため、膨潤性樹脂(D)が温度上昇により熱膨潤性を示し始める温度は、75～125℃の範囲にあることが好ましい。

[0070] 膨潤性樹脂(D)の構成材料の具体例としては、ポリスチレン(PS)、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリアルキレンオキシド、フッ素樹脂、スチレンブタジエンゴム(SBR)などやこれらの誘導体およびその架橋体;尿素樹脂;ポリウレタン;などが挙げられる。膨潤性樹脂(D)は、上記の樹脂を1種単独で含有していてもよく、2種以上を含有していても構わない。また、膨潤性樹脂(D)は、必要に応じて、上記の構成材料の他に、樹脂に添加される公知の各種添加剤(例えば、酸化防止剤など)を含有していても構わない。

[0071] 例えば、膨潤性樹脂(D)が上記例示の樹脂架橋体で構成される場合、一旦温度上昇により膨張しても温度を下げることにより再び収縮するというように、温度変化に伴う体積変化に可逆性があり、また、これらの樹脂架橋体は、電解液を含まない所謂乾燥状態においては、熱膨張する温度よりも更に高い温度まで安定である。そのため、上記の樹脂架橋体で構成される膨潤性樹脂(D)を用いたセパレータでは、セパレータの乾燥や電池作製時の電極群の乾燥といった加熱プロセスを通して、膨潤性樹脂(D)の熱膨潤性が損なわれることはないため、こうした加熱プロセスでの取り扱いが容易となる。更に、上記可逆性を有することにより、一旦、温度上昇によりシャットダウン機能が働いた場合であっても、電池内の温度低下により安全性が確保され

た場合は、再度セパレータとして機能させることも可能である。

- [0072] 上記例示の構成材料の中でも、架橋PS、架橋アクリル樹脂[例えば、架橋ポリメチルメタクリレート(PMMA)]、架橋フッ素樹脂[例えば、架橋ポリフッ化ビニリデン(PVDF)]が好ましく、架橋PMMAが特に好ましい。
- [0073] これらの膨潤性樹脂(D)が温度上昇により膨潤するメカニズムについては、詳細は明らかでないが、例えば架橋PMMAでは、粒子の主体をなすPMMAのガラス転移点(Tg)が100°C付近にある場合、PMMAのTg付近で架橋PMMA粒子が柔軟になって、より多くの電解液を吸収して膨潤するといったメカニズムが考えられる。従って、膨潤性樹脂(D)のTgは、およそ75~125°Cの範囲にあるものが望ましいと考えられる。
- [0074] また、無機微粒子や有機微粒子などの耐熱性微粒子に、樹脂を化学的に結合させた粒子、具体的には、電解液に対して安定な無機微粒子や有機微粒子をコアとし、膨潤性樹脂(D)を構成し得る上記の樹脂をシェルとして複合化したコアシェル構造の粒子を、膨潤性樹脂(D)として用いることもできる。
- [0075] コアシェル構造の膨潤性樹脂(D)のコアとなり得る耐熱性微粒子としては、有機電解液中において、150°C以上の高温に曝された場合に、化学変化や熱変形などの変化がなく、安定に存在し得る無機微粒子または有機微粒子が挙げられる。このうち無機微粒子としては、無機微粒子(B)について例示した上記の各種無機微粒子が挙げられる。また、有機微粒子としては、ポリイミド、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、架橋PMMA、架橋PS、ポリジビニルベンゼン(PDVB)、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合体[ただし、膨潤性樹脂(D)に該当し得るものは除く]などの各種高分子からなる粒子などが挙げられる。かかる粒子を構成する高分子は、混合物、変性体、誘導體、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであってもよく、上記高分子は、架橋体であっても、架橋体でなくても、いずれであってもよい。
- [0076] 上記のようなコアシェル構造の膨潤性樹脂(D)としては、例えば、シランカップリング剤などにより表面処理するなどした耐熱性微粒子の共存下で、スチレンやアクリル系モノマー[(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレートなど]を重合して得られる粒子

が挙げられる。

[0077] 膨潤性樹脂(D)の大きさとしては、その乾燥時における粒径がセパレータの厚みより小さければよいが、セパレータの厚みの $1/3 \sim 1/100$ の平均粒径を有することが好ましく、具体的には、平均粒径が、 $0.001 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。膨潤性樹脂(D)の平均粒径を上記特定値とすることで、粒子(D)同士や、粒子(D)とその他の粒子[無機微粒子(B)など]との隙間をある程度大きくして、セパレータ中のイオンの伝導パスを短くし、電池特性を高めることができる。なお、膨潤性樹脂(D)が大きすぎると、粒子(D)同士や、粒子(D)とその他の粒子との隙間が大きくなりすぎて、リチウム dendrite の発生に起因する短絡を防止する効果が小さくなることがあるため、その平均粒径は、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $15 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0078]  $80 \sim 140^\circ\text{C}$ で溶融する熱溶融性樹脂(E)、すなわち、日本工業規格(JIS)K 7121の規定に準じて、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定される融解温度が $80 \sim 140^\circ\text{C}$ の樹脂を含有するセパレータでは、セパレータが $80 \sim 140^\circ\text{C}$ (またはそれ以上の温度)に曝されたときに、熱溶融性樹脂(E)が溶融してセパレータの空隙が閉塞されるため、リチウムイオンの移動が阻害され、高温時における急激な放電反応が抑制される。よって、前述のモデルセルの内部抵抗上昇により評価されるセパレータのシャットダウン温度は、およそ熱溶融性樹脂(E)の融点付近の温度となる。

[0079] 熱溶融性樹脂(E)の構成材料の具体例としては、ポリエチレン(PE)、エチレン由来の構造単位が85モル%以上の共重合ポリオレフィン、ポリプロピレン、またはポリオレフィン誘導体(塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなど)、ポリオレフィンワックス、石油ワックス、カルナバワックスなどが挙げられる。上記共重合ポリオレフィンとしては、エチレン-ビニルモノマー共重合体、より具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-メチルアクリレート共重合体、またはエチレン-エチルアクリレート共重合体が例示できる。また、ポリシクロオレフィンなどを用いることもできる。熱溶融性樹脂(E)は、これらの構成材料の1種のみを有していてもよく、2種以上を有していても構わない。これらの中でも、PE、ポリオレフィンワックス、またはエチ

レン由来の構造単位が85モル%以上のEVAが好適である。また、熱溶融性樹脂(E)は、構成成分として、上記の構成材料の他に、必要に応じて、樹脂に添加される公知の各種添加剤(例えば、酸化防止剤など)を含有していても構わない。

- [0080] 熱溶融性樹脂(E)の微粒子を用いる場合は、その粒径としては、例えば、0.001  $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 以上であって、15  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以下であることが推奨される。
- [0081] 良好なシャットダウン機能を確保する点からは、セパレータ中における膨潤性樹脂(D)および/または熱溶融性樹脂(E)の含有量は、セパレータの構成成分の全体積中、5~70体積%であることが好ましい。これらの微粒子の含有量が少なすぎると、これらを含有させることによるシャットダウン効果が小さくなることがあり、多すぎると、セパレータ中における繊維状物(A)や無機微粒子(B)の含有量が減ることになるため、これらによって確保される効果が小さくなることがある。
- [0082] また、本発明のセパレータに用いる熱溶融性樹脂の多孔質層としては、熱溶融性樹脂(E)の微粒子がバインダ(C)により結着されて形成される多孔質膜を例示することができるが、市販されているポリエチレンなどの多孔質フィルムであってもよい。
- [0083] 本発明のセパレータのより具体的な態様としては、例えば、下記(1)、(2)または(3)の態様が挙げられる。
- [0084] (1)の態様に係るセパレータは、繊維状物(A)が多数集合して、これらのみによりシート状物を形成しているもの、例えば、織布、不織布(紙を含む)といった形態のものを用い、このシート状物の空隙に無機微粒子(B)や必要に応じてその他の微粒子を含有させ、バインダ(C)によりシート状物に係る繊維状物(A)や無機微粒子(B)などを結着し、絶縁層としたものである。
- [0085] (2)の態様に係るセパレータは、繊維状物(A)と無機微粒子(B)(更には、必要に応じてその他の微粒子)とが均一に分散し、これらがバインダ(C)により結着されてシートを形成し、絶縁層となっているものである。
- [0086] なお、(1)の態様と(2)の態様とを合わせた形態、すなわち、繊維状物(A)で構成される独立したシート状物中に、別の繊維状物と無機微粒子(B)(更には、必要に応じてその他の微粒子)とが分散し、バインダ(C)により結着されている形態を有してい

てもよい。

[0087] (3)の態様に係るセパレータは、例えば熱溶融性樹脂(E)の微粒子がバインダ(C)により結着されて形成された多孔質層に、バインダ(C)により無機微粒子(B)などを結着して形成された絶縁層を積層してシート状物としたものである。上記多孔質層として、市販の多孔質フィルムを用いることもできる。また、上記絶縁層は、上記(1)あるいは(2)の態様の絶縁層であってもよく、上記多孔質層は、繊維状物(A)を含むこともできる。すなわち、織布あるいは不織布の内部の一方の側に、熱溶融性樹脂(E)の多孔質層が形成され、もう一方の側に、絶縁層が形成されたものであってもよい。さらに、熱溶融性樹脂(E)の多孔質層がバインダ(C)を含む場合は、絶縁層に含まれるバインダと同じであってもよく、異なってもよい。

[0088] 電池の短絡防止効果をより高め、セパレータの強度を確保して、その取り扱い性を良好とする観点から、セパレータの厚みは、例えば、 $3\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上とすることがより好ましい。他方、電池のエネルギー密度をより高める観点からは、セパレータの厚みは、 $30\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下とすることがより好ましい。

[0089] また、上述のいずれの態様をとる場合でも、セパレータの空隙率は、乾燥した状態で、例えば、20%以上、より好ましくは30%以上であって、70%以下、より好ましくは60%以下であることが望ましい。セパレータの空隙率が小さすぎると、イオン透過性が小さくなることがあり、また、空隙率が大きすぎると、セパレータの強度が不足することがある。なお、セパレータの空隙率:P(%)は、セパレータの厚み、面積あたりの質量、構成成分の密度から、次式を用いて各成分iについての総和を求めることにより計算できる。

$$[0090] \quad P=100-(\sum_i a_i \rho_i)/(m/t)$$

ここで、上記式中、 $a_i$ :質量%で表した成分iの比率、 $\rho_i$ :成分iの密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $m$ :セパレータの単位面積あたりの質量( $\text{g}/\text{cm}^2$ )、 $t$ :セパレータの厚み(cm)である。

[0091] 更に、上述のいずれの態様においても、セパレータの強度としては、直径が1mmのニードルを用いた突き刺し強度で50g以上であることが望ましい。かかる突き刺し強度が小さすぎると、リチウムのデンドライト結晶が発生した場合に、セパレータの突

き破れによる短絡が発生する虞がある。

[0092] また、本発明のセパレータは、JIS P 8117に準拠した方法で行われ、 $0.879\text{g}/\text{mm}^2$ の圧力下で100mLの空気が膜を透過する秒数で表されるガーレー値で示されるセパレータの透気度が、10～300secであることが望ましい。透気度が大きすぎると、イオン透過性が小さくなり、他方、小さすぎると、セパレータの強度が小さくなることがある。

[0093] 本発明のセパレータの製造方法としては、例えば、下記の(I)、(II)または(III)の方法が採用できる。

[0094] (I)の方法は、 $150^\circ\text{C}$ で実質的に変形しないイオン透過性のシート状物に、無機微粒子(B)およびバインダ(C)を含む液状組成物(スラリーなど)を塗布または含浸させた後、所定の温度で乾燥する製造方法である。

[0095] すなわち、(I)の方法でいう「シート状物」には、繊維状物(A)で構成されたシート状物(各種織布、不織布など)が該当する。具体的には、前述の構成材料からなる繊維状物の少なくとも1種で構成される織布や、2種以上の繊維状物同士が絡み合った構造を有する不織布などの多孔質シートなどが挙げられる。より具体的には、紙、PP不織布、ポリエステル不織布(PET不織布、PEN不織布、PBT不織布など)、PAN不織布などの不織布などが例示できる。

[0096] 本発明のセパレータを形成するための上記液状組成物は、無機微粒子(B)およびバインダ(C)、更には必要に応じて、膨潤性樹脂(D)、熱溶融性樹脂(E)などを含有し、これらを溶媒(分散媒を含む、以下同じ。)に分散させたものであるが、バインダ(C)については溶解していてもよい。液状組成物に用いられる溶媒は、無機微粒子(B)や膨潤性樹脂(D)、熱溶融性樹脂(E)を均一に分散でき、また、バインダ(C)を均一に溶解または分散できるものであればよいが、例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素;テトラヒドロフランなどのフラン類;メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類;などの有機溶媒が好適である。なお、これらの溶媒に、界面張力を制御する目的で、アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコールなど)、または、モノメチルアセテートなどの各種プロピレンオキシド系グリコールエーテルなどを適宜添加してもよい。また、バインダ(C)が水溶性である場合、エマルジョンとして使用す

る場合などでは、水を溶媒としてもよく、この際にもアルコール類(メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど)を適宜加えて界面張力を制御することもできる。

[0097] 上記液状組成物では、無機微粒子(B)、バインダ(C)、膨潤性樹脂(D)、熱溶融性樹脂(E)を含む固形分含量を、例えば10~40質量%とすることが好ましい。

[0098] 上記シート状物が、紙、PP不織布、ポリエステル不織布などの不織布のように、繊維状物(A)で構成されるものであって、特にその空隙の開口径が比較的大きい場合(例えば、空隙の開口径が5 $\mu$ m以上の場合)には、これが電池の短絡の要因となりやすい。よって、この場合には、無機微粒子(B)の一部または全部がシート状物の空隙内に存在する構造とすることが好ましい。また、無機微粒子(B)以外の微粒子[膨潤性樹脂(D)および熱溶融性樹脂(E)の微粒子]の一部または全部が、シート状物の空隙内に存在する構造とすることがより好ましい。このような構造とすることで、無機微粒子(B)以外の微粒子を用いることによる効果(シャットダウン効果など)がより有効に発揮されるようになる。シート状物の空隙内に無機微粒子(B)や膨潤性樹脂(D)、熱溶融性樹脂(E)を存在させるには、例えば、上記した液状組成物をシート状物に含浸させた後、一定のギャップを通し、余分の液状組成物を除去した後、乾燥するなどの工程を用いればよい。上記方法により、(1)の態様のセパレータを製造することができる。

[0099] また、無機微粒子(B)とバインダ(C)とを含む液状組成物と、バインダ(C)と熱溶融性樹脂(E)の微粒子とを含む液状組成物とを、シート状物の一方の面および他方の面からそれぞれ塗布し、乾燥することにより、熱溶融性樹脂の多孔質層と、絶縁性の無機微粒子とバインダとを含有する絶縁層とが積層された(3)の態様のセパレータを製造することもできる。

[0100] また、セパレータ中において、無機微粒子(B)として板状粒子を用いた場合、その配向性を高めるには、上記液状組成物を含浸させたシート状物において、該液状組成物にシエアをかければよい。例えば、(1)の製造方法においては、無機微粒子(B)などをシート状物の空隙内に存在させる方法として、上述した液状組成物をシート状物に含浸させた後、一定のギャップを通す方法により、液状組成物にシエアをかける

ことが可能であり、これにより無機微粒子(B)の配向性を高めることができる。あるいは乾燥前に磁場をかけることにより配向させることも可能である。

[0101] 本発明のセパレータの(II)の製造方法は、上記液状組成物に、更に繊維状物(A)を含有させ、これをフィルムや金属箔などの基材上に塗布し、所定の温度で乾燥した後に、該基材から剥離する方法である。すなわち、繊維状物(A)のシート化と無機微粒子(B)などを含有させる操作を同時に行う方法である。上記方法により、(2)の態様のセパレータを製造することができる。なお、(II)の方法で使用する液状組成物は、繊維状物(A)を含有させることが必須である点を除き、(I)の方法で用いる液状組成物と同じであり、繊維状物(A)を含めた固形分量が、例えば10~40質量%であることが好ましい。また、(II)の方法で得られるセパレータにおいても、繊維状物(A)で形成されるシート状物の空隙内に、無機微粒子(B)の一部または全部が存在する構造とすることが望ましい。

[0102] 本発明のセパレータの(III)の製造方法は、無機微粒子(B)とバインダ(C)とを含む液状組成物を、熱溶融性樹脂(E)がバインダ(C)により結着されて形成される多孔質膜や、市販されている多孔質フィルムの上に塗布し、所定の温度で乾燥し、積層体とする方法である。また、(II)の製造方法のように、上記液状組成物をフィルムや金属箔などの基材上に塗布し、所定の温度で乾燥した後に上記多孔質膜や多孔質フィルムを重ね、該基材から剥離して積層体を得る方法でもよい。上記方法により、(3)の態様のセパレータを製造することができる。

[0103] 本発明のセパレータは、上記に示した各構造に限定されるものではなく、例えば、無機微粒子(B)は、個々に独立して存在していなくてもよく、互いに、または、繊維状物(A)に、一部が融着されていても構わない。

[0104] なお、(I)、(II)および(III)の製造方法のいずれにおいても、セパレータの疎水性を制御し、上記の含有水分量を確保するにあたっては、表面を疎水化処理した無機微粒子(B)を使用するか、またはバインダ(C)が界面活性剤を含むエマルジョンで構成されている場合には、該バインダ(C)中の界面活性剤を除去することが好ましい。

[0105] 表面を疎水化処理した無機微粒子(B)をセパレータに含有させるには、上述したように、予め表面を疎水化処理した無機微粒子(B)を上記液状組成物に添加してもよ



く、上記液状組成物に未処理の無機微粒子と表面改質剤とを添加して、セパレータの形成と同時に無機微粒子の表面を疎水化してもよい。また、上記特定のバインダ(C)をセパレータに用い、かつ該バインダ(C)の界面活性剤を除去するには、上記特定のバインダ(熱処理を施していないもの)を用いて調製した上記液状組成物をシート状物に含浸させたり、基材上に塗布したりするなどした後の乾燥の際や乾燥後に、セパレータに熱処理を施して、バインダ(C)中の界面活性剤を除去することが好ましい。

[0106] バインダ中の界面活性剤を除去するための熱処理の温度は、セパレータ中に熱溶融性樹脂(E)を含む場合には、セパレータのシャットダウン温度未満の温度とする。シャットダウン温度以上の温度で熱処理を施すと、セパレータの有する空孔が閉塞してしまい、電池の特性に影響するからである。セパレータ中に熱溶融性樹脂(E)を含まず、シャットダウン特性付与を膨潤性樹脂(D)により確保する態様のセパレータの場合は、前述したように、乾燥状態で熱処理を行ってもセパレータの特性に影響を与えないので、樹脂の熱分解温度未満の温度であれば熱処理温度に特に制限は無い。また、絶縁性の無機微粒子とバインダとを含有する絶縁層を予め形成しておき、後で熱溶融性樹脂の多孔質層と一体化する場合にも、一体化の前に熱処理を行えば、熱処理温度が熱溶融性樹脂の融点により制限されないので、より効果的に処理を行うことができる。

[0107] 具体的な熱処理温度としては、例えば、70°C以上、より好ましくは100°C以上で、200°C以下、より好ましくは140°C以下であり、また、熱処理の時間としては、例えば、1時間以上、より好ましくは3時間以上であって、72時間以下、より好ましくは24時間以下とすることが望ましい。このような熱処理は、例えば、温風循環型の恒温槽中で行うことができる。また、必要に応じて真空乾燥機を用いて減圧乾燥を合わせて行うてもよい。

[0108] 本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のセパレータを有していれば、負極、正極、有機電解液、その他の構成や構造については特に制限はなく、従来公知の構成、構造が採用できる。

[0109] リチウム二次電池の形態としては、スチール缶やアルミニウム缶などを外装缶として

使用した筒形(角筒形や円筒形など)などが挙げられる。また、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池とすることもできる。

[0110] 正極としては、従来公知のリチウム二次電池に用いられている正極、すなわち、Liイオンを吸蔵放出可能な活物質を含有する正極であれば特に制限はない。例えば、活物質として、 $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2$  ( $-0.1 < x < 0.1$ , M: Co, Ni, Mnなど) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などのリチウムマンガン酸化物;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  のMnの一部を他元素で置換した  $\text{LiMn}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ ; オリビン型  $\text{LiMPO}_4$  (M: Co, Ni, Mn, Fe);  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ;  $\text{Li}_{(1+a)}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$  ( $-0.1 < a < 0.1$ ,  $0 < x < 0.5$ ,  $0 < y < 0.5$ ); などを適用することが可能であり、これらの正極活物質に公知の導電助剤(カーボンブラックなどの炭素材料など)やポリフッ化ビニリデン(PVDF)などのバインダなどを適宜添加した正極合剤を、集電体を芯材として成形体(すなわち、正極合剤層)に仕上げたものなどを用いることができる。

[0111] 正極の集電体としては、アルミニウムなどの金属の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、厚みが10~30  $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔が好適に用いられる。

[0112] 正極側のリード部は、通常、正極作製時に、集電体の一部に正極合剤層を形成せずに集電体の露出部を残し、そこをリード部とすることによって設けられる。ただし、リード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたものであることは要求されず、集電体にアルミニウム製の箔などを後から接続することによって設けてもよい。

[0113] 負極としては、従来公知のリチウム二次電池に用いられている負極、すなわち、Liイオンを吸蔵放出可能な活物質を含有する負極であれば特に制限はない。例えば、活物質として、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、炭素繊維などの、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料の1種または2種以上の混合物が用いられる。また、Si、Sn、Ge、Bi、Sb、Inなどの元素およびその合金、リチウム含有窒化物またはリチウム含有酸化物などのリチウム金属に近い低電圧で充放電できる化合物、もしくはリチウム金属やリチウム/アルミニウム合金も負極活物質として用いることができる。これらの負極活物質に導電助剤(カーボンブラックなどの炭素材料など)やPVDFなどのバ

インダなどを適宜添加した負極合剤を、集電体を芯材として成形体(負極合剤層)に仕上げたものや、上記の各種合金やリチウム金属の箔を単独、若しくは集電体上に形成したものなどが、負極として用いられる。

[0114] 負極に集電体を用いる場合には、集電体としては、銅製やニッケル製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、銅箔が用いられる。この負極集電体は、高エネルギー密度の電池を得るために負極全体の厚みを薄くする場合、厚みの上限は $30\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、また、下限は $5\ \mu\text{m}$ であることが望ましい。

[0115] 負極側のリード部も、正極側のリード部と同様に、通常、負極作製時に、集電体の一部に負極層(負極活物質を有する層、負極合剤層を含む。)を形成せずに集電体の露出部を残し、そこをリード部とすることによって設けられる。ただし、この負極側のリード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたものであることは要求されず、集電体に銅製の箔などを後から接続することによって設けてもよい。

[0116] 電極は、上記の正極と上記の負極とを、本発明のセパレータを介して積層した積層体や、更にこれを巻回した電極巻回体の形態で用いることができる。

[0117] 有機電解液としては、リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水溶液が用いられる。リチウム塩としては、溶媒中で解離して $\text{Li}^+$ イオンを形成し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こさないものであれば特に制限は無い。例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ などの無機リチウム塩; $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5(\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3)_2\text{SO}_2$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $2 \leq n \leq 7$ )、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$  [ここで、Rfはフルオロアルキル基]などの有機リチウム塩;などを用いることができる。

[0118] 上記電解液に用いる有機溶媒としては、上記のリチウム塩を溶解し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こさないものであれば特に限定されない。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート;ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート;プロピオン酸メチルなどの鎖状エステル; $\gamma$ -ブチロラクトンといった環状エステル;ジメトキシエタン、ジエチ

ルエーテル、1, 3-ジオキソラン、ジグリム、トリグリム、テトラグリムなどの鎖状エーテル; ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル; アセトニトリル、プロピオニトリル、メキシプロピオニトリルといったニトリル類; エチレングリコールサルファイトなどの亜硫酸エステル類; などが挙げられ、これらを1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても構わない。なお、より良好な特性の電池とするためには、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒など、高い導電率を得ることができる組み合わせで用いることが望ましい。また、これらの電解液に安全性や充放電サイクル特性、高温貯蔵性といった特性を向上させる目的で、ビニレンカーボネート類、1, 3-プロパンサルトン、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキサン、ビフェニル、フルオロベンゼン、*t*-ブチルベンゼンなどの添加剤を適宜加えることもできる。

[0119] 上記リチウム塩の電解液中の濃度としては、0.5~1.5mol/Lとすることが好ましく、0.9~1.25mol/Lとすることがより好ましい。

[0120] また、上記の有機溶媒の代わりに、エチルーメチルイミダゾリウムトリフルオロメチルスルホニウムイミド、ヘプチルトリメチルアンモニウムトリフルオロメチルスルホニウムイミド、ピリジニウムトリフルオロメチルスルホニウムイミド、グアジニウムトリフルオロメチルスルホニウムイミドといった常温溶融塩を用いることもできる。

[0121] 更に、上記の有機電解液を含有してゲル化するような高分子材料を添加して、有機電解液をゲル状にして電池に用いてもよい。有機電解液をゲル状とするための高分子材料としては、PVDF、PVDF-ヘキサフルオロプロピレン(HFP)共重合体、PAN、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、主鎖または側鎖にエチレンオキシド鎖を有する架橋ポリマー、架橋したポリ(メタ)アクリル酸エステルなど、公知のゲル状電解質形成可能なホストポリマーが挙げられる。

[0122] また、本発明のリチウム二次電池では、上述の本発明のセパレータを備えることにより、電池内の水分量を容易に調整でき、電池内に存在する電解液の総水分濃度を、500ppm(質量基準、電解液の水分濃度について、以下同じ。)以下、好ましくは400ppm以下とすることができる。よって、本発明のリチウム二次電池は、電池内に存

在する水分に起因する貯蔵特性の劣化や充放電サイクル特性の劣化を防止でき、これらの特性が優れたものとなる。すなわち、上述したように、無機微粒子(B)および/またはバインダ(C)によってその疎水性を制御したセパレータ、好ましくは、電池組み立て前の単位体積あたりの含有水分量が $1\text{mg}/\text{cm}^3$ 以下、更に好ましくは $0.5\text{mg}/\text{cm}^3$ 以下のセパレータを備えることにより、電池内の水分量を容易に調整できる。

[0123] 電池内に存在する電解液の総水分濃度は低いほどよく、0ppmであることが最も好ましいが、このようにすることは困難であり、通常は100ppm程度が下限値となる。

[0124] 電池内の電解液の総水分濃度は、酸分測定によりフッ化水素(HF)の定量を行って、その値から算出することもできるが、露点 $-60^\circ\text{C}$ のドライボックス内で電池を分解して内部の電解液を取り出し、前述したセパレータの含有水分量の測定方法と同じ方法で測定してもよい。

[0125] 本発明のリチウム二次電池は、従来公知のリチウム二次電池が用いられている各種用途と同じ用途に適用することができる。

[0126] 次に、本発明のリチウム二次電池の一例について図面に基づき説明する。図1は、本発明のリチウム二次電池の一例である角形リチウム二次電池を模式的に示す平面図であり、図2は、図1のI-I線の矢視断面図である。図1および図2においては、同一部分には同一の符号を付けて重複する説明を省略する場合がある。

[0127] 図2において、正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状巻回構造の電極積層体6として、角形の電池ケース4に電解液とともに収容されている。ただし、図2では、煩雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用した集電体としての金属箔や電解液などは図示していない。また、図2では、セパレータ3、および電極積層体6の中央部は断面にしていない。

[0128] 電池ケース4はアルミニウム合金などで形成され、電池の外装材となるものであり、この電池ケース4は正極端子を兼ねている。また、電池ケース4の底部にはポリテトラフルオロエチレンシートなどからなる絶縁体5が配置されている。正極1、負極2およびセパレータ3からなる扁平状巻回構造の電極積層体6からは正極1および負極2のそれぞれ一端に接続された正極リード体7と負極リード体8が引き出されている。また

、電池ケース4の開口部を封口するアルミニウム合金などからなる蓋板9には、ポリプロピレンなどからなる絶縁パッキング10を介してステンレス鋼などからなる端子11が取り付けられ、この端子11には絶縁体12を介してステンレス鋼などからなるリード板13が取り付けられている。さらに、この蓋板9は電池ケース4の開口部に挿入され、両者の接合部を溶接することによって、電池ケース4の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。また、セパレータ3には、前述の本発明の電池用セパレータが用いられている。

[0129] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

[0130] (実施例1)

板状ペーマイト(平均粒径:1 $\mu$ m、アスペクト比:10)の表面を、表面処理剤であるメチルトリエトキシシラン[東レダウコーニング社製の「SZ6072(商品名)」]を用いて、下記の方法で疎水化処理した微粒子を無機微粒子(B)として用いた。pH4の水1000gに上記表面処理剤10gを滴下後、1時間攪拌した。この表面処理剤液に、板状ペーマイト1000gと水1000gとのスラリーを、攪拌しながら添加した後、60分間攪拌し、その後静置して微粒子を沈降分離し、120 $^{\circ}$ C、15時間減圧乾燥して表面を疎水化処理した無機微粒子(B)を得た。

[0131] 上記の無機微粒子(B)1000gに水1000gを加えてスラリーとし、これに界面活性剤を含むエマルジョンからなるバインダ(C)であるSBRラテックス(固形分比率:3質量%)600gを加え、スリーワンモーターで1時間攪拌して分散させ、均一なスラリーとした。このスラリー中に、厚みが15 $\mu$ mのPET製不織布を通し、引き上げ塗布によりスラリーを塗布した後、所定の間隔を有するギャップの間を通し、その後60 $^{\circ}$ C、15時間減圧乾燥して、厚みが20 $\mu$ mのセパレータを得た。

[0132] 実施例1のセパレータについて、無機微粒子(B)の比重を3g/cm<sup>3</sup>、バインダの比重を1g/cm<sup>3</sup>、PET製不織布に係るPETの比重を1.38g/cm<sup>3</sup>として算出した無機微粒子(B)の体積含有率は43.5%である。

[0133] (実施例2)

表面改質剤として東レダウコーニング社製「AV43-206M(商品名)」を用いた以外は、実施例1と同様にして表面を疎水化処理した無機微粒子(B)を作製し、この無

機微粒子(B)を用いた以外は、実施例1と同様にしてセパレータを作製した。

[0134] 実施例2のセパレータについて、無機微粒子(B)の比重を $3\text{g}/\text{cm}^3$ 、バインダの比重を $1\text{g}/\text{cm}^3$ 、PET製不織布に係るPETの比重を $1.38\text{g}/\text{cm}^3$ として算出した無機微粒子(B)の体積含有率は43.5%である。

[0135] (実施例3)

表面改質剤として東レダウコーニング社製「AV43-210MC(商品名)」を用いた以外は、実施例1と同様にして表面を疎水化処理した無機微粒子(B)を作製し、この無機微粒子(B)を用いた以外は、実施例1と同様にしてセパレータを作製した。

[0136] 実施例3のセパレータについて、無機微粒子(B)の比重を $3\text{g}/\text{cm}^3$ 、バインダの比重を $1\text{g}/\text{cm}^3$ 、PET製不織布に係るPETの比重を $1.38\text{g}/\text{cm}^3$ として算出した無機微粒子(B)の体積含有率は43.5%である。

[0137] (実施例4)

表面改質剤として信越化学社製ヘキサメチルジシラザン「HDMS3(商品名)」を用いた以外は、実施例1と同様にして表面を疎水化処理した無機微粒子(B)を作製し、この無機微粒子(B)を用いた以外は、実施例1と同様にしてセパレータを作製した。

[0138] 実施例4のセパレータについて、無機微粒子(B)の比重を $3\text{g}/\text{cm}^3$ 、バインダの比重を $1\text{g}/\text{cm}^3$ 、PET製不織布に係るPETの比重を $1.38\text{g}/\text{cm}^3$ として算出した無機微粒子(B)の体積含有率は43.5%である。

[0139] (実施例5)

実施例1で用いたものと同じ板状ベーマイトを、表面の疎水化処理を行わないで無機微粒子(B)として用いた以外は、実施例1と同様にしてセパレータを作製し、その後このセパレータを $120^\circ\text{C}$ で15時間熱処理して、バインダ(C)であるSBR中の界面活性剤を除去した。

[0140] 実施例5のセパレータについて、無機微粒子(B)の比重を $3\text{g}/\text{cm}^3$ 、バインダの比重を $1\text{g}/\text{cm}^3$ 、PET製不織布に係るPETの比重を $1.38\text{g}/\text{cm}^3$ として算出した無機微粒子(B)の体積含有率は44%である。

[0141] (実施例6)

実施例1で用いたものと同じ板状ベーマイトを、表面の疎水化処理を行わないで無機微粒子(B)として用いた以外は、実施例1と同様にしてセパレータを作製した。作製後、このセパレータを、減圧下、120°Cで15時間熱処理して、界面活性剤の除去を行った。

[0142] 実施例6のセパレータについて、無機微粒子(B)の比重を $3\text{g}/\text{cm}^3$ 、バインダの比重を $1\text{g}/\text{cm}^3$ 、PET製不織布に係るPETの比重を $1.38\text{g}/\text{cm}^3$ として算出した無機微粒子(B)の体積含有率は44%である。

[0143] (比較例1)

実施例1で用いたものと同じ板状ベーマイトを、表面の疎水化処理を行わずに無機微粒子(B)として用いた以外は、実施例1と同様にしてセパレータを作製した。

[0144] <セパレータの吸湿特性>

実施例1～6および比較例1のセパレータ、並びに比較例2として従来公知のセパレータである厚みが $20\mu\text{m}$ のPE製微多孔膜を、それぞれ幅47mm、長さ20mmに切り出した後(比較例2のセパレータについては、60°Cで15時間減圧乾燥した後)、気温20°C、相対湿度60%の恒温恒湿機に24時間静置して、その作製直後(貯蔵前)および前記雰囲気での貯蔵後の水分量を、平沼産業社製の微量水分測定装置「AQ7」および水分気化装置「EV6」を用いて下記のように測定した。

[0145] 窒素ガスをフローした水分気化装置を加熱炉に入れて150°Cに保ち、その水分気化装置内に測定サンプルを入れて1分間保持し、フローした窒素ガスを微量水分測定装置の測定セルに導入し、水分気化装置内の測定サンプルから取り出される水分量を測定した。なお、水分量の測定は、外部からの水分の混入を防止するために、露点-60°C以下のグローブボックス内で行った。

[0146] 上記測定により得られた水分量から算出した各セパレータの単位体積あたりの含有水分量を表1に示す。

[0147] [表1]



	セパレータの含有水分量 (mg/cm <sup>3</sup> )	
	貯蔵前	貯蔵後
実施例 1	0.3	1
実施例 2	0.3	0.5
実施例 3	0.3	0.3
実施例 4	0.3	0.3
実施例 5	0.3	0.3
実施例 6	0.3	0.3
比較例 1	1.5	3
比較例 2	0.1	0.1

[0148] 実施例1～4のセパレータおよび比較例1のセパレータでは、無機微粒子(B)とバインダ(C)のエマルジョンとを含むスラリーの乾燥温度が低かったため、セパレータ中に界面活性剤が残留した。しかし、表1から分かるように、実施例1～4のセパレータでは、表面処理剤により表面を疎水化処理した無機微粒子(B)を用いたため、残留する界面活性剤の影響を低減することができ、比較例1のセパレータに比べて、貯蔵後(気温20℃、相対湿度60%の恒温恒湿機に24時間静置後)の含有水分量を低減することができた。また、実施例5、6のセパレータは、比較例1と同じく表面を疎水化処理していない無機微粒子(B)を用いたが、熱処理により界面活性剤を除去したため、実施例1～4と同じく、貯蔵後の含有水分量を低減することができた。

[0149] (実施例7)

<正極の作製>

正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ :85質量部、導電助剤であるアセチレンブラック:10質量部、およびバインダであるPVDF:5質量部を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を溶剤として均一になるように混合して、正極合剤含有ペーストを調製した。このペーストを、集電体となる厚さ15 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に、活物質塗布長が表面320mm、裏面250mmになるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、全厚が150 $\mu\text{m}$ になるように正極合剤層の厚みを調整し、幅43mmになるように切断して、長さ340mm、幅43mmの正極を作製した。更に、この正極のアルミニウム箔の露出部にアルミニウム製のタブを接続した。

[0150] <負極の作製>

負極活物質である黒鉛:90質量部と、バインダであるPVDF:5質量部とを、NMP

を溶剤として均一になるように混合して負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストを、銅箔からなる厚さ $10\mu\text{m}$ の集電体の両面に、活物質塗布長が表面 $20\text{mm}$ 、裏面 $260\text{mm}$ になるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って全厚が $142\mu\text{m}$ になるように負極合剤層の厚みを調整し、幅 $45\text{mm}$ になるように切断して、長さ $330\text{mm}$ 、幅 $45\text{mm}$ の負極を作製した。更に、この負極の銅箔の露出部に銅製のタブを接続した。

[0151] <電池の組み立て>

上記のようにして得られた正極と負極とを、実施例1のセパレータを介して重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体とした。この巻回電極体を押しつぶして扁平状にし、厚み $4.2\text{mm}$ 、幅 $34\text{mm}$ の角形状の電池ケース内に挿入し、電解液(エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを $1:2$ の体積比で混合した溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を $1.2\text{mol/L}$ の濃度で溶解させた溶液)を注入し、電池ケースの開口部を封止し、リチウム二次電池を作製した。電池組み立て後の予備充電(化成充電)では、電池の定格容量 $750\text{mAh}$ に対して $20\%$ にあたる電気量となるように、 $150\text{mA}$ で $4.2\text{V}$ までの定電流充電と、その後 $4.2\text{V}$ での定電圧充電を、合計 $6$ 時間行い、その後、 $150\text{mA}$ で $3\text{V}$ まで定電流放電を行った。

[0152] (実施例8~12および比較例3、4)

セパレータを実施例2~6または比較例1、2で作製したものに変更した以外は、実施例7と同様にしてそれぞれリチウム二次電池を作製し、予備充電・定電流放電を行った。

[0153] 次に、実施例7~12および比較例3、4のリチウム二次電池について、下記の各評価を行った。

[0154] <電解液の総水分濃度およびセパレータによって増加した電解液の水分濃度>

実施例7~12および比較例3、4の各電池を、露点 $-60^\circ\text{C}$ のドライボックス内で分解し、遠心分離により電解液を取り出して、その水分濃度を平沼産業社製の微量水分測定装置「AQ7」によって測定した。また、セパレータによって増加した電解液の水分濃度(セパレータに起因する水分濃度)は、電解液を注液する前の各電池を露点 $-60^\circ\text{C}$ のドライボックス内で分解してセパレータを取り出し、これらセパレータ中の

水分量を上記と同様の方法で測定し、下記式により算出した。これらの結果を表2に示す。

$$[0155] \quad C = 10^6 \times (M \times S_1 / S_2) / W$$

ここで、上記式中、Cはセパレータによって増加した電解液の水分濃度(ppm)、Mはセパレータの測定サンプルについて求めた水分量(g)、 $S_1$ は電池内のセパレータ面積(mm<sup>2</sup>)、 $S_2$ はセパレータの測定サンプルの面積(mm<sup>2</sup>)、Wは電池内の電解液重量(mg)である。

[0156] <貯蔵特性試験>

実施例7~12および比較例3、4の電池について、電解液の総水分濃度測定に用いたものと別の電池を用意し、前述の予備充電およびその後の定電流放電と同じ条件での充放電を5回繰り返した後、予備充電と同じ条件での定電流定電圧充電を行った。次に、電池の厚みを測定し、その後85°Cの恒温槽に電池を入れて24時間貯蔵し、取り出して電池の厚みを測定した。その結果を表3に示す。

[0157] <充放電サイクル特性試験>

いずれの評価にも供していない実施例7~12および比較例3、4の電池を用意し、45°Cの恒温槽中で、前述の予備充電およびその後の定電流放電と同じ条件での充放電を50サイクル繰り返し、充電容量に対する50サイクル目の放電容量比率(充放電効率)を求めた。その結果を表3に示す。

[0158] <信頼性試験>

いずれの評価にも供していない実施例7~12および比較例3、4の電池を用意し、前述の予備充電と同じ条件での定電流定電圧充電を行った後、恒温槽に入れ、室温から150°Cまで5°C/分の条件で昇温させ、その後150°Cで60分間貯蔵し、電池の短絡発生までの時間を求めた。その結果を表3に示す。

[0159] [表2]

	電解液の水分濃度 (ppm)	
	セパレータに起因する水分濃度	総水分濃度
実施例 7	179	479
実施例 8	170	470
実施例 9	159	459
実施例 10	120	420
実施例 11	100	400
実施例 12	95	395
比較例 3	914	1214
比較例 4	50	350

[0160] [表3]

	電池厚み (mm)		サイクル試験後の 充放電効率 (%)	信頼性試験結果
	貯蔵前	貯蔵後		
実施例 7	4.4	6.1	93.0	短絡発生なし
実施例 8	4.3	6.0	96.0	短絡発生なし
実施例 9	4.3	6.0	97.0	短絡発生なし
実施例 10	4.3	6.0	97.5	短絡発生なし
実施例 11	4.3	6.0	98.3	短絡発生なし
実施例 12	4.3	6.0	98.5	短絡発生なし
比較例 3	5.8	6.7	91.0	短絡発生なし
比較例 4	4.3	6.0	99.0	12分後に短絡

[0161] 表2から明らかなように、その疎水性を制御した実施例1～6のセパレータを使用した実施例7～12のリチウム二次電池では、セパレータにより増加する水分濃度を低減して、電解液の総水分濃度を500ppm以下に抑えているのに対し、疎水性を制御していない比較例1のセパレータを使用した比較例3のリチウム二次電池では、セパレータにより増加した電解液の水分濃度が高く、電解液の総水分濃度も500ppmを超えている。

[0162] また、表3に示すように、実施例7～12のリチウム二次電池は、貯蔵後の電池厚みが小さく、45°Cでの充放電50サイクル目の充放電効率も良好であるのに対し、電解液の総水分濃度が高い比較例3の電池は、貯蔵後の厚みが大きく、45°Cでの充放電50サイクル目の充放電効率も劣っている。これは、電解液中のLiPF<sub>6</sub>と水分が反応して発生するフッ化水素(HF)や水素によって電池厚みが増加し、また、ガス発生による電極表面上の充放電反応の不均一化によって部分的に電流集中が起こり、微小なリチウムデンドライトが析出して微弱な短絡が起きたため、45°Cでの充放電50サイクル目の充放電効率低下が生じたと考えられる。

[0163] 更に、信頼性試験では、実施例7～12の電池は、150°Cといった非常に過酷な条件下で60分間の貯蔵によっても変化が見られておらず、安全性が優れているといえる。これに対し、従来公知の電池に相当する比較例4の電池では、比較的短い時間で電池の機能が失われている。

[0164] (実施例13)

実施例1で用いたものと同じスラリーを、シリコーンコートポリエステルフィルム基材上に塗布し、乾燥することにより厚みが4  $\mu\text{m}$ の絶縁層を形成した。次に、60°Cで15時間減圧乾燥した厚みが16  $\mu\text{m}$ のPE製微多孔膜に、上記絶縁層を重ね、基材を剥離することにより熱溶融性樹脂の多孔質層と、無機微粒子およびバインダを含む絶縁層とからなるセパレータを形成した。前述と同様の方法により、このセパレータの吸湿特性を測定したところ、貯蔵前および試験後での単位体積あたりの含有水分量は、ともに0.1  $\text{mg}/\text{cm}^3$ であり、市販の熱溶融性樹脂多孔質フィルムと同程度にまで吸湿性を抑制することができた。

[0165] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、上記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、これらに限定はされない。本発明の範囲は、上述の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれるものである。

#### 産業上の利用可能性

[0166] 以上のように本発明は、良好な信頼性と安全性を有し、かつ貯蔵特性および充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することができ、本発明のリチウム二次電池は、各種携帯機器の電源として広く用いることができる。

## 請求の範囲

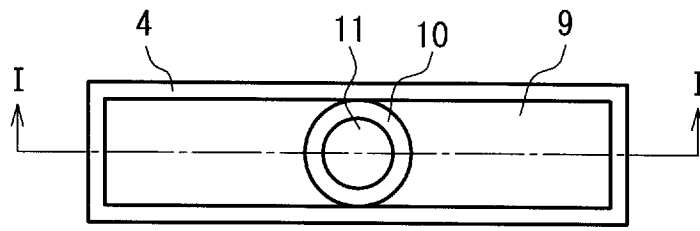
- [1] 150°C以上の耐熱温度を有する繊維状物と、絶縁性の無機微粒子と、バインダとを含む絶縁層を備える電池用セパレータであって、  
20°Cで相対湿度60%の雰囲気下に24時間保持したときの、単位体積あたりの含有水分量が、 $1\text{mg}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする電池用セパレータ。
- [2] 熱溶融性樹脂の多孔質層と、  
絶縁性の無機微粒子とバインダとを含む絶縁層とを備える電池用セパレータであって、  
20°Cで相対湿度60%の雰囲気下に24時間保持したときの、単位体積あたりの含有水分量が、 $1\text{mg}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする電池用セパレータ。
- [3] 前記無機微粒子は、その表面が疎水化処理されている請求項1または2に記載の電池用セパレータ。
- [4] 前記無機微粒子は、シラザン、シランカップリング剤、シリコンオイル、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、およびジルコネートカップリング剤よりなる群から選択される少なくとも1種の表面改質剤により表面が疎水化処理されている請求項3に記載の電池用セパレータ。
- [5] 前記無機微粒子は、熱処理されたシリカ、アルミナまたはベーマイトである請求項1または2に記載の電池用セパレータ。
- [6] 前記無機微粒子は、板状の粒子を含む請求項1または2に記載の電池用セパレータ。
- [7] 150°C以上の耐熱温度を有する繊維状物と、絶縁性の無機微粒子と、バインダとを含む絶縁層を備える電池用セパレータを製造する方法であって、  
前記無機微粒子の表面を疎水化処理する工程を含むことを特徴とする電池用セパレータの製造方法。
- [8] 熱溶融性樹脂の多孔質層と、絶縁性の無機微粒子とバインダとを含む絶縁層とを備える電池用セパレータを製造する方法であって、  
前記無機微粒子の表面を疎水化処理する工程を含むことを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

- [9] 前記無機微粒子の表面の疎水化処理を、シラザン、シランカップリング剤、シリコーンオイル、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、およびジルコネートカップリング剤よりなる群から選択される少なくとも1種の表面改質剤により行う請求項7または8に記載の電池用セパレータの製造方法。
- [10] 前記無機微粒子の表面の疎水化処理を、熱処理により行う請求項7または8に記載の電池用セパレータの製造方法。
- [11] 150°C以上の耐熱温度を有する繊維状物と、絶縁性の無機微粒子と、バインダとを含む絶縁層を備える電池用セパレータを製造する方法であって、  
前記無機微粒子と、界面活性剤および前記バインダを含むエマルジョンとを、溶媒に分散させて液状組成物を作製する工程と、  
前記界面活性剤を除去する工程とを含むことを特徴とする電池用セパレータの製造方法。
- [12] 熱溶融性樹脂の多孔質層と、絶縁性の無機微粒子とバインダとを含む絶縁層とを備える電池用セパレータを製造する方法であって、  
前記無機微粒子と、界面活性剤および前記バインダを含むエマルジョンとを、溶媒に分散させて液状組成物を作製する工程と、  
前記界面活性剤を除去する工程とを含むことを特徴とする電池用セパレータの製造方法。
- [13] 熱処理により前記界面活性剤を除去する請求項11または12に記載の電池用セパレータの製造方法。
- [14] 負極、正極、有機電解液および請求項1または2に記載の電池用セパレータを含むことを特徴とするリチウム二次電池。
- [15] 負極、正極、有機電解液および電池用セパレータを含むリチウム二次電池であって、  
前記セパレータは、150°C以上の耐熱温度を有する繊維状物と、絶縁性の無機微粒子と、バインダとを含む絶縁層を備え、  
前記有機電解液の総水分濃度が、500ppm以下であることを特徴とするリチウム二次電池。

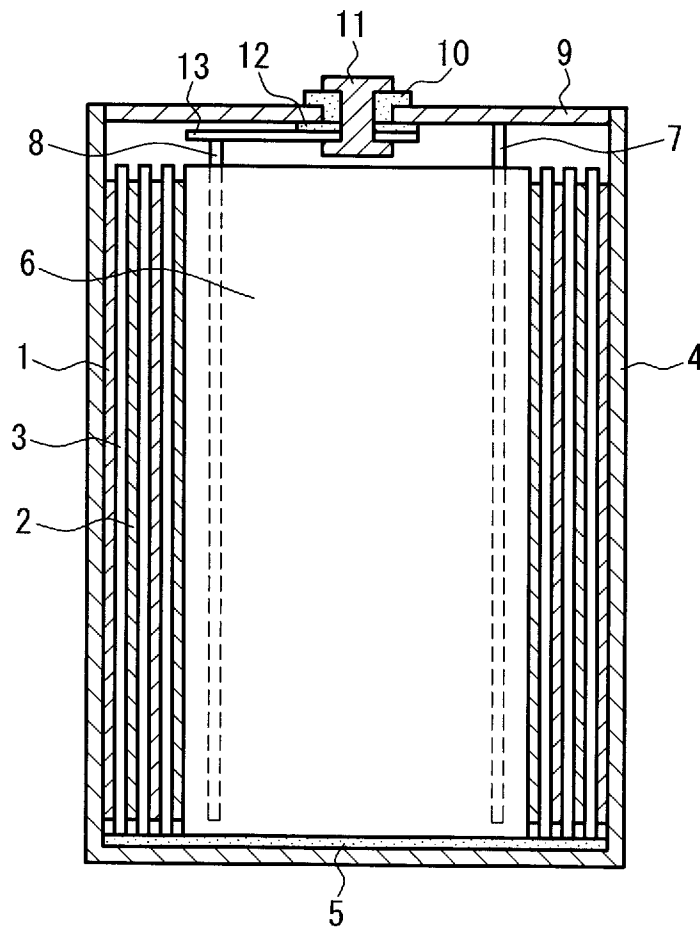
- [16] 負極、正極、有機電解液および電池用セパレータを含むリチウム二次電池であつて、  
前記セパレータは、熱溶融性樹脂の多孔質層と、絶縁性の無機微粒子とバインダとを含む絶縁層とを備え、  
前記有機電解液の総水分濃度が、500ppm以下であることを特徴とするリチウム二次電池。
- [17] 前記無機微粒子は、その表面が疎水化処理されている請求項15または16に記載のリチウム二次電池。
- [18] 前記無機微粒子は、シラザン、シランカップリング剤、シリコーンオイル、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、およびジルコネートカップリング剤よりなる群から選択される少なくとも1種の表面改質剤により表面が疎水化処理されている請求項17に記載のリチウム二次電池。
- [19] 前記無機微粒子は、熱処理されたシリカ、アルミナまたはベーマイトである請求項15または16に記載のリチウム二次電池。
- [20] 前記無機微粒子は、板状の粒子を含む請求項15または16に記載のリチウム二次電池。



[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/067528

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M2/16(2006.01) i, H01M10/40(2006.01) n

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, H01M10/40

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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	WO 2005/104269 A1 (DEGUSSA AG.), 03 November, 2005 (03.11.05), Column 9, lines 17 to 29; column 30, line 24 to column 34, line 19; Claims & EP 1738424 A1                      & JP 2007-534123 W & KR 2007-012833 A	1, 3-7, 9-11, 13-15, 17-20
X	WO 2005/038946 A2 (DEGUSSA AG.), 28 April, 2005 (28.04.05), Column 8, lines 3 to 22; column 23, line 29 to column 31, line 4; Claims & EP 1673822 A2                      & JP 2007-508670 W & CN 1868077 A                      & KR 2007-19952 A	1, 3-7, 9-11, 13-15, 17-20

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  
01 December, 2007 (01.12.07)

Date of mailing of the international search report  
18 December, 2007 (18.12.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/067528

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-93498 A (Nippon Muki Co., Ltd.), 06 April, 2001 (06.04.01), Claims 1, 2; Par. Nos. [0009] to [0014]; examples (Family: none)	2-6, 8-10, 11-14, 16-20
X	JP 2001-266828 A (Nippon Muki Co., Ltd.), 28 September, 2001 (28.09.01), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0006] to [0017]; examples (Family: none)	2-6, 8-10, 11-14, 16-20

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, H01M10/40(2006.01)n			
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, H01M10/40			
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号	
X	WO 2005/104269 A1 (DEGUSSA AG) 2005.11.03, 第9欄第17-29行、 第30欄第24行-第34欄第19行、特許請求の範囲 & EP 1738424 A1 & JP 2007-534123 W & KR 2007-012833 A	1, 3-7, 9-11, 13-15, 17-20	
X	WO 2005/038946 A2 (DEGUSSA AG) 2005.04.28, 第8欄第3-22行、 第23欄第29行-第31欄第4行、特許請求の範囲 & EP 1673822 A2 & JP 2007-508670 W & CN 1868077 A & KR 2007-19952 A	1, 3-7, 9-11, 13-15, 17-20	
<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		の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 01.12.2007		国際調査報告の発送日 18.12.2007	
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) 植前 充司	4 X   9 4 4 5
		電話番号 03-3581-1101	内線 3477

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 請求の範囲の番号
X	JP 2001-93498 A (日本無機株式会社) 2001. 04. 06, 請求項 1, 2、段落 0009-0014、実施例 (ファミリーなし)	2-6, 8-10, 11- 14, 16-20
X	JP 2001-266828 A (日本無機株式会社) 2001. 09. 28, 請求項 1-5、段落 0006-0017、実施例 (ファミリーなし)	2-6, 8-10, 11- 14, 16-20