

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-46230
(P2015-46230A)

(43) 公開日 平成27年3月12日(2015.3.12)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16	5H021
	HO 1 M 2/16	P
	HO 1 M 2/16	M

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2013-175157 (P2013-175157)</p> <p>(22) 出願日 平成25年8月27日 (2013.8.27)</p>	<p>(71) 出願人 000005980 三菱製紙株式会社 東京都墨田区両国二丁目10番14号</p> <p>(72) 発明者 加藤 真 東京都墨田区両国2丁目10番14号三菱製紙株式会社内</p> <p>(72) 発明者 加藤 加寿美 東京都墨田区両国2丁目10番14号三菱製紙株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 5H021 BB12 BB13 CC02 CC03 CC04 EE01 EE15 EE21 EE23 EE32</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用セパレータおよびリチウムイオン二次電池用セパレータの製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、不織布、無機粒子及び有機バインダーが複合されてなる耐熱性の高いリチウムイオン二次電池用セパレータであって、内部抵抗の低いリチウムイオン二次電池用セパレータを提供することと、当該リチウムイオン二次電池用セパレータを製造するためのリチウムイオン二次電池用セパレータの製造方法を提供することにある。

【解決手段】不織布、無機粒子、有機バインダーを複合した耐熱性の高いリチウムイオン二次電池用セパレータであって、無機粒子の表面が水素添加スチレン-ブタジエンゴムで被覆されたことを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。無機粒子及び有機バインダーを含む塗工液を付与した後、当該塗工液の媒体を乾燥除去し、次いで、水素添加スチレン-ブタジエンゴムを炭化水素に溶解した処理液を付与した後、炭化水素を乾燥除去することを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータの製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不織布、無機粒子及び有機バインダーが複合されてなるリチウムイオン二次電池用セパレータであって、無機粒子の表面が水素添加スチレン-ブタジエンゴムで被覆されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項 2】

不織布に、無機粒子及び有機バインダーを含む塗工液を付与した後、当該塗工液の媒体を乾燥除去し、次いで、水素添加スチレン-ブタジエンゴムを炭化水素に溶解した処理液を付与した後、炭化水素を乾燥除去することを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用セパレータおよびリチウムイオン二次電池用セパレータの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池（以下、「電池」と略記することがある）は、高いエネルギー密度を有することから、電気自動車、電気貯蔵システム等に用いる蓄電デバイスとして注目されている。しかし、リチウムイオン二次電池には、内部に可燃性の電解液や負極を用いることから、内部短絡等が引き金となって発火する等の危険性がある。とりわけ、リチウムイオン二次電池用セパレータ（以下、「セパレータ」と略記することがある）の小さな穿孔から始まり、「短絡」-「短絡電流による発熱」-「セパレータの収縮による穿孔の拡大」-「短絡電流の増大」のサイクルを繰り返して急激に短絡電流が増大する事象（熱暴走）は、特に危険な事象として知られている。

【0003】

リチウムイオン二次電池用セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンからなる多孔質フィルムが広く用いられている。しかし、これら多孔質フィルムからなるセパレータは高温に曝された場合に収縮しやすく、熱暴走防止という観点から好ましいセパレータではない。高温に曝された場合の収縮を抑制するために、多孔質フィルムの表面に耐熱性粒子を主体とする塗工層を設けたセパレータが提案されているが、熱収縮を好ましい水準まで抑制できるには至っていない。

【0004】

高温下での収縮が少ないセパレータとして、ポリエチレンテレフタレート等の、耐熱性が良好な繊維からなる不織布に無機粒子等の耐熱性粒子を含む層を形成してなるセパレータが提案されている。その例として、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1参照）。このセパレータは、被覆物が柔軟性のない無機物のみから構成されているために、衝撃や変形による粉落ちやひび割れ等の損傷が発生しやすく、これら損傷により、表裏に連通路が形成されて内部短絡が生じやすいことから、有用なセパレータとは言い難かった。

【0005】

このような問題を回避するために、不織布等が無機物粒子及びバインダー高分子（有機バインダー）の混合物によりコートされた多孔性基材の、表面または気孔部にスチレン-ブタジエン系ゴムをコートしてなるセパレータが提案されている（例えば、特許文献2参照）。この技術で得られたセパレータは、衝撃や変形による粉落ちやひび割れが発生し難く、内部短絡が生じにくいという点では優れたセパレータであるものの、内部抵抗が高い課題を有しており、優れたセパレータとは言い難かった。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【0006】

【特許文献1】特表2005-536658号公報

【特許文献2】特表2008-521964号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、不織布、無機粒子及び有機バインダーが複合されてなる耐熱性の高いリチウムイオン二次電池用セパレータであって、内部抵抗の低いリチウムイオン二次電池用セパレータを提供することにある。また、当該リチウムイオン二次電池用セパレータを製造するためのリチウムイオン二次電池用セパレータの製造方法を提供することにある。

10

【0008】

上記課題を解決するために鋭意研究し、下記手段を見出した。

【0009】

(1) 不織布、無機粒子及び有機バインダーが複合されてなるリチウムイオン二次電池用セパレータであって、無機粒子の表面が水素添加スチレン-ブタジエンゴムで被覆されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【0010】

(2) 不織布に、無機粒子及び有機バインダーを含む塗工液を付与した後、当該塗工液の媒体を乾燥除去し、次いで、水素添加スチレン-ブタジエンゴムを炭化水素に溶解した処理液を付与した後、炭化水素を乾燥除去することを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータの製造方法。

20

【発明の効果】

【0011】

不織布、無機粒子及び有機バインダーが複合されてなり、無機粒子の表面が水素添加スチレン-ブタジエンゴムで被覆されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータによって、耐熱性が高く、内部抵抗の低いリチウムイオン二次電池用セパレータを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のセパレータは、不織布、無機粒子及び有機バインダーが複合されてなるリチウムイオン二次電池用セパレータであって、無機粒子の表面が水素添加スチレン-ブタジエンゴムで被覆されていることを特徴とする。本発明のセパレータは、不織布、無機粒子及び有機バインダーが複合されてなり、無機粒子の表面が水素添加スチレン-ブタジエンゴムで被覆されていない、従来公知のセパレータと比較して、内部抵抗が低いという優れた特徴を有する。以下、このような効果が得られる理由について説明する。

30

【0013】

リチウムイオン二次電池の内部抵抗が増大する主たる要因は、電解質の濃度分極にある。電解質の濃度分極とは、セパレータ内に浸透している電解液を通じた正極-負極間のリチウムイオン移動が円滑に行われないうために、放電の場合に、正極近傍のリチウムイオン濃度が不足し、かつ負極付近でのリチウムイオン濃度が過剰になる現象や、充電の場合に、正極近傍のリチウムイオン濃度が過剰になり、かつ負極付近でのリチウムイオン濃度が不足する現象である。濃度分極を最小限に抑え、内部抵抗の低い電池を得るためには、正極-負極間のリチウムイオンの移動を阻害する要因を除去する必要がある。

40

【0014】

ところで、リチウムイオン二次電池の電解液において、リチウムイオンは、裸のイオンではなく、電解液溶媒の分子で溶媒和された状態で存在している。一般に、液相と固相の親和性が高い場合、液相と固相の間に生じる摩擦力は大きくなる。溶媒和されたリチウムイオンが、セパレータの細孔内に存在している電解液内を円滑に移動できるためには、当該細孔の壁面を構成する素材が、電解液溶媒と親和性の低い材料で構成されている必要がある。

50

【0015】

無機粒子は、電気陰性度の高い非金属元素と、電気陰性度の低い金属元素からなる化合物であるために、その表面は一般に強く分極している。一方、電解液に用いられる溶媒としては、リチウム塩を溶解せしめられるだけの十分に高い極性を有し、かつ高い電気化学的な安定性を有するという点で、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等の環状炭酸エステル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等、炭酸エチルメチル等の鎖状炭酸エステルを主体とする、極性の高い混合溶媒が用いられている。

【0016】

無機粒子と電解液に用いられる溶媒は、いずれも極性の高い物質であるために、それらの間には一般に高い親和性がある。このような場合、当該溶媒の分子で溶媒和されたリチウムイオンの移動が、セパレータ内の細孔の壁面との大きな摩擦力により阻害されてしまうことが、不織布、無機粒子及び有機バインダーが複合されてなるセパレータにおいて、低い内部抵抗を得ることが難しい理由である。本発明は、この点に着目し、不織布、無機粒子及び有機バインダーが複合されてなるセパレータにおいて、無機粒子の表面を極性が低い、言い換えれば電解液溶媒との親和性が低い水素添加スチレン-ブタジエンゴムで被覆することによって、無機粒子と電解液溶媒分子で溶媒和されたリチウムイオンとの摩擦力を軽減し、ひいては内部抵抗が低いセパレータを得ようとするものである。

【0017】

水素添加スチレン-ブタジエンゴムとは、溶液重合法によって合成されたスチレン-ブタジエン共重合体を、触媒の存在下で水素を作用させて、ブタジエン単位に存在する二重結合のほぼ全てを飽和結合に変換した重合体である。水素添加スチレン-ブタジエンゴムは、化学構造が異なるのみならず、二重結合に起因する主鎖回転の制約がない点で、化学的特性、物理的特性についても、スチレン-ブタジエンゴムとは大きく異なる重合体である。水素添加スチレン-ブタジエンゴムには、非常に極性が低いために、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素等の非極性溶媒には良く溶解する一方、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル等の極性溶媒には、殆ど溶解しない特性がある。市販されている水素添加スチレン-ブタジエンゴムとして、例えば、J S R株式会社製ダイナロン（登録商標）1320P、1321P、2324Pを挙げることができる。

【0018】

本発明のセパレータに用いる無機粒子の組成については、電解液溶媒に対し不安定であったり、電池の内部に短絡を生じせしめるような導電性を有したりするものでない限り特に制限はない。例えば、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩；水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛等の金属酸化物、ベーマイト等の金属酸化物水和物；酸化ケイ素等の非金属酸化物；フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウム、硫酸バリウム等の難溶性金属塩、ゼオライト、カオリン等の複合酸化物及びその水和物等の各種無機粒子を用いることができる。電池の安全性を特に高めるという観点からは、電池の動作温度を超える、例えば200のような温度に到達した場合に、吸熱的な分解反応を起こす無機粒子であることが好ましく、例えばベーマイトや水酸化マグネシウムであることが好ましい。

【0019】

本発明のセパレータに用いる無機粒子の形状についても特に制限はない。例えば、略球状、直方体状、板状のような形状であっても良い。しかし、リチウムイオンの流路となるセパレータ内の細孔を形成する無機粒子間の空隙を高度に形成せしめるという観点からは、非等方的な形状、例えば、針状、繊維状、最も面積の大きな面が四辺形ではない平板状等の形状を有することが好ましい。媒体中に分散した場合に、一次粒子がそのまま分散する無機粒子であってもよいし、一次粒子が凝集し二次凝集体以上の高次凝集体となる無機粒子であってもよく、いずれをも用いることができる。

【0020】

10

20

30

40

50

本発明のセパレータには、無機粒子を結着するために有機バインダーが用いられる。具体的には、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、(メタ)アクリル酸エステルを主体とする共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリウレタン等の重合体を用いることができる。これらの有機バインダーは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの樹脂には、無機粒子との相互作用を高めるため、少量の(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸等の極性モノマーが共重合されたものであることが好ましい。また、これらの重合体は、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であることが好ましい。架橋構造が導入された重合体は、溶液とすることができないため、通常、ラテックス等の水性分散液の形態で添加される。スチレン-ブタジエンまたは(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主体とし、少量の(メタ)アクリル酸等の極性モノマーを共重合した共重合体のラテックスは、無機粒子に対する結着力が強く、特に好ましく用いられる。

10

【0021】

本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータの製造方法(以下、「製造方法」と略記することがある)は、無機粒子と有機バインダーを含む塗工液を付与し、次いで当該塗工液の媒体を乾燥除去した不織布(以下、「塗工済基材」と略記する場合があります)に、さらに水素添加スチレン-ブタジエンゴムを炭化水素に溶解した処理液を付与し、次いで当該処理液の炭化水素を乾燥除去することを特徴とする。

20

【0022】

本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータを製造するために、あらかじめ表面を水素添加スチレン-ブタジエンゴムで被覆された無機粒子を、有機バインダーと共に媒体中に分散し、不織布に塗工しようとする場合、以下の問題がある。すなわち、表面が水素添加スチレン-ブタジエンゴムで被覆された無機粒子は、炭化水素等の非極性有機溶媒以外の媒体の親和性が低いため、水性塗工液や、極性有機溶媒を媒体とする塗工液を調製することが困難である。また、媒体に炭化水素等の非極性有機溶媒を用いた場合には、無機粒子を被覆している水素添加スチレン-ブタジエンゴムが再溶解し、無機粒子が露出してしまふ。

【0023】

これに対し、まず塗工済基材を作製してから無機粒子の表面を水素添加スチレン-ブタジエンゴムで被覆する本発明の製造方法であれば、無機粒子を水中や極性有機溶媒中に分散した塗工液を不織布に付与することは従来公知の方法で可能であり、有機バインダーとしても、従来公知のラテックス等を用いることができる。また、水素添加スチレン-ブタジエンゴムを炭化水素に溶解した処理液を付与することで、無機粒子の表面を被覆した後に、無機粒子が露出してしまうような工程を行う必要もない。

30

【0024】

本発明の製造方法において、水素添加スチレン-ブタジエンゴムを炭化水素に溶解した処理液の固形分濃度は、0.5~5質量%であることが好ましい。かかる固形分濃度が低すぎる場合には、無機粒子の表面が十分に被覆されず、内部抵抗が低いという本発明の効果を十分に得ることができないことがある。かかる固形分濃度が高すぎる場合には、セパレータ内の細孔を目詰まりさせてしまい、却って内部抵抗が高くなってしまふことがある。塗工済基材に対する当該処理液の好適な付与量は、塗工済基材に吸収されず、表面に残存した過剰な処理液を除去した時の量である。当該好適な付与量は、塗工済基材に含まれる空隙の割合等によっても変わり、空隙が多い塗工済基材程、より多くの付与量が好適となる。本発明においては、処理液の濃度を前記のように規定することによって、塗工済基材に吸収されず、塗工済基材の表面に残存した過剰な処理液を除去した場合に、水素添加スチレン-ブタジエンゴムの付与量を、自動的に好適な付与量に調整することができる。

40

【0025】

本発明の製造方法において、水素添加スチレン-ブタジエンゴムを炭化水素に溶解した処理液に用いる媒体としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン

50

、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素が好ましく用いられ、これらの中でもトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が、水素添加スチレン-ブタジエンゴムに対する溶解力が強く、セパレータ内の細孔を目詰まりさせる原因となる未溶解物などを含まない、均一な処理液を調製できることから好ましく用いられる。なお、かかる媒体には、空気中の水分等に起因する少量の水が処理斑の原因となることを防ぐために、少量の極性溶媒を添加することもできる。極性溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等が例示される。

【0026】

本発明において、不織布の構成材料としては、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；ポリアセタール；ポリカーボネート；脂肪族ポリケトン、芳香族ポリケトンなどのポリケトン；脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、全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等のフッ素樹脂；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の樹脂からなる繊維が例示される。本発明に用いる不織布は、これらの構成材料の2種以上を含有していても構わない。

10

【0027】

本発明において、不織布は、その直径が3.5 μm 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、面内の塗工量分布が不均一になることをより確実に防止することができる。また、不織布の厚みは、好ましくは10 μm 以上であり、より好ましくは15 μm 以上である。これによって、塗工液の分布が不均一になることを防ぐことができる。一方、不織布が厚すぎる場合は、セパレータが厚くなりすぎることから、不織布の厚みは好ましくは30 μm 以下であり、より好ましくは25 μm 以下である。

20

【0028】

本発明において、不織布に無機粒子と有機バインダーを含む塗工液を付与する方法、水素添加スチレン-ブタジエンゴムを炭化水素に溶解した処理液を塗工済基材に付与する方法に特に制限はなく、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、スプレーコーター等を用いることができる。本発明において、不織布に対する無機粒子と有機バインダーを含む塗工液の付与量としては、媒体を乾燥除去した後の付与量として、3.0~30.0 g/m^2 が好ましく、4.0~20 g/m^2 がより好ましい。付与量が少なすぎる場合、得られたセパレータの細孔径が大きすぎて、内部短絡が発生する等、良好な電池が得られなくなる場合がある。一方、付与量が多すぎる場合、内部抵抗が高くなる場合がある。

30

【0029】

本発明において、無機粒子と有機バインダーを含む塗工液の媒体を乾燥除去し、または水素添加スチレン-ブタジエンゴムを炭化水素に溶解した処理液に用いる媒体を乾燥除去するのに用いる乾燥方法は、特に限定されず、エアドライヤ、赤外線ドライヤ、マイクロウェーブ乾燥、真空乾燥等、種々の乾燥方法を用いることができる。これらの中でも、エアドライヤによる乾燥は、乾燥速度が速く生産性が高くなることから好ましく用いられる。

40

【実施例】

【0030】

以下、本発明の実施例を示す。

【0031】

実施例1

50

[不織布]

織度 0.1 d t e x、カット長 3 m m の延伸結晶化ポリエチレンテレフタレートステープル 70 質量部および織度 0.2 d t e x、カット長 3 m m の非延伸ポリエチレンテレフタレートステープル 30 質量部からなり、表面温度 200 の熱カレンダーにより繊維間を融着させつつ厚み調整を行った、坪量 10 g / m²、厚み 18 μ m の湿式抄造不織布を作製した。

【 0032 】

[塗工液の調製]

固形分の質量構成比が、アルミナ水和物（ベーマイト）：アクリルエステル系ラテックス：マレイン酸 - アクリル酸共重合体のナトリウム塩：1 質量% 水溶液の粘度が 7000 m P a · s e c であるカルボキシメチルセルロース = 40 : 2 : 0.4 : 0.2 である、固形分濃度 40 質量% の塗工液を調製した。

10

【 0033 】

[処理液の調製]

水素添加スチレン - ブタジエン共重合体（J S R 株式会社製、ダイナロン（登録商標）1320P）5 g、メチルエチルケトン 25 g にトルエンを加え、全量を 500 g とし、完全に攪拌溶解して、固形分濃度 1 質量% の処理液を調製した。

【 0034 】

[塗工済基材の作製]

前記の不織布に、前記の塗工液を、乾燥後の付与量が 8 g / m² となるように、ワイヤーを用いて付与し、熱風式乾燥機を用いて媒体である水を乾燥除去し、塗工済基材を作製した。

20

【 0035 】

[セパレータの作製]

前記の塗工済基材を、前記の処理液中を通過させて、処理液を付与した。処理液を付与された塗工済基材の表面を、ろ紙で軽く拭き取り、表面に付着した過剰の処理液を除去した後、熱風式乾燥機を用いて媒体であるトルエン及びメチルエチルケトンを乾燥除去して、実施例 1 のセパレータを作製した。

【 0036 】

実施例 2

塗工済基材における塗工液の乾燥後の付与量を、10 g / m² とした以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 のセパレータを作製した。

30

【 0037 】

比較例 1

処理液を付与しない実施例 1 の塗工済基材を、そのまま比較例 1 のセパレータとして用いた。

【 0038 】

比較例 2

処理液を付与しない実施例 2 の塗工済基材を、そのまま比較例 2 のセパレータとして用いた。

40

【 0039 】

比較例 3

処理液として、水素添加スチレン - ブタジエン共重合体のメチルエチルケトン - トルエン混合溶媒溶液に代え、市販のスチレン - ブタジエンゴムラテックスを水で希釈した水性分散液（固形分濃度 1 質量%）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして比較例 3 のセパレータを作製した。

【 0040 】

[評価用電池の作製]

正極活物質がマンガン酸リチウム、負極活物質がメソフェーズカーボンマイクロビーズ、電解液が 1 L あたり 1 m o l の L i P F₆ を E C : D E C (30 : 70 v o l %) 混

50

合溶媒に溶解した溶液であり、セパレータが各実施例および比較例のセパレータである、設計容量 30 mAh のパウチ型リチウムイオン二次電池を作製した。

【0041】

[評価用電池の充電]

評価用電池に対して、30 mA で定電流充電を行った。正負極間の電圧が 4.2 V に達した後は、この電圧で定電圧充電を行った。充電電流が 3 mA に低下した時点で充電終了とした。

【0042】

[内部抵抗の測定]

充電した各評価用電池について、30 mA の定電流放電を行い、放電開始 6 分後の電圧 E_{30} (V) を記録した。次いで各評価用電池を再度充電した後、60 mA で定電流放電を行い、放電開始 3 分後の電圧 E_{60} (V) を記録した。内部抵抗 R () = $(E_{30} - E_{60}) / 0.03$ (A) によって算出した。結果を表 1 に示す。

10

【0043】

【表 1】

	塗工量 g/m ²	処理	内部抵抗 Ω
実施例1	8	HSBR	4.2
実施例2	10	HSBR	4.3
比較例1	8	なし	4.4
比較例2	10	なし	4.6
比較例3	8	SBR	4.6

20

HSBR 水素添加スチレン-ブタジエンゴムのメチルエチルケトン-トルエン混合溶媒溶液
SBR スチレン-ブタジエンゴムの水性分散液

【0044】

表 1 に示されるように、不織布、無機粒子及び有機バインダーが複合されてなるリチウムイオン二次電池用セパレータであって、無機粒子の表面が水素添加スチレン-ブタジエンゴムで被覆されている本発明のセパレータ(実施例 1 及び 2)は、無機粒子の表面が被覆されていない本発明外のセパレータ(比較例 1 及び 2)や、無機粒子の表面がスチレン-ブタジエンゴムで被覆されているセパレータ(比較例 3)と比較して、内部抵抗が低い。

30

【0045】

無機粒子及び有機バインダーの塗工量が 8 g/m² と同一の条件である実施例 1 と比較例 1 及び 2 とを比較すると、無機粒子の表面が水素添加スチレン-ブタジエンゴムで被覆されている実施例 1 のセパレータの内部抵抗が 4.2 であるのに対し、無機粒子の表面が被覆されていない比較例 1 のセパレータの内部抵抗は 4.4 と高く、無機粒子の表面がスチレン-ブタジエンゴムで被覆されている比較例 3 のセパレータの内部抵抗は 4.6 と更に高い。また、無機粒子及び有機バインダーの塗工量が 10 g/m² と同一の条件である実施例 2 と比較例 2 とを比較すると、無機粒子の表面が水素添加スチレン-ブタジエンゴムで被覆されている実施例 2 のセパレータの内部抵抗が 4.3 であるのに対し、無機粒子の表面が被覆されていない比較例 2 のセパレータの内部抵抗は 4.6 と高い。

40

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータ及びリチウムイオン二次電池用セパレータの製造方法は、リチウムイオン二次電池やリチウムポリマー二次電池用のセパレータ及びその製造方法として利用できる。