

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年6月19日(19.06.2014)

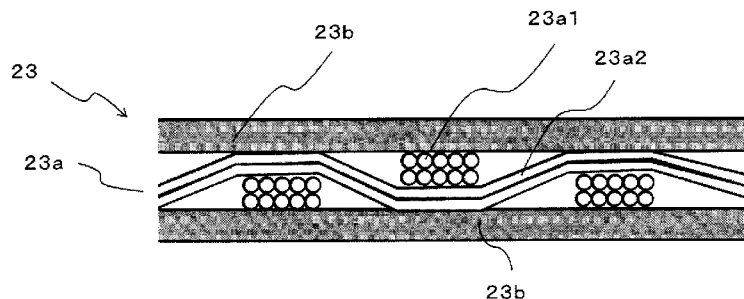


(10) 国際公開番号
WO 2014/091857 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) H01G 11/52 (2013.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080596
 - (22) 国際出願日: 2013年11月12日(12.11.2013)
 - (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 2012-271288 2012年12月12日(12.12.2012) JP
 - (71) 出願人: 日本電気株式会社(NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 志村 健一 (SHIMURA, Kenichi); 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 井上 和彦 (INOUE, Kazuhiko); 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 伊藤 克博, 外(ITO, Katsuhiko et al.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町3丁目10番9号 ティーエスビル7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, IR, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

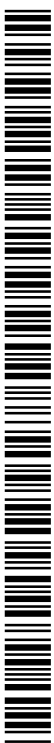
(54) Title: SEPARATOR, ELECTRODE ELEMENT, ENERGY STORAGE DEVICE, AND METHOD FOR PRODUCING SEPARATOR

(54) 発明の名称: セパレータ、電極素子、蓄電デバイスおよび前記セパレータの製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a separator having good ion conductivity, wherein, even while using an inorganic material, short circuiting between electrodes is significantly reduced. The separator (23) comprises: a substrate (23a) containing a layer in which a plurality of openings are formed by using an inorganic material; and inorganic fiber layers (23b) that are laminated on one or both surfaces of the substrate (23a) in such a manner as to cover the openings of the substrate (23a) without occluding the openings. The thickness of the separator (23) is 100 μm or less.

(57) 要約: 本発明は、無機材料を使用しつつも、電極間の短絡が大幅に低減され、かつ良好なイオン伝導性を有するセパレータを提供する。セパレータ23は、無機材料を用いて複数の開口を有して形成された層を含む基材23aと、基材23aの片面または両面に、基材23aの開口を閉塞することなく開口を覆うように基材23aに積層された無機繊維層23bとを有する。また、セパレータ23の厚さは100 μm以下である。



WO 2014/091857 A1

明 細 書

発明の名称：

セパレータ、電極素子、蓄電デバイスおよび前記セパレータの製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、無機材料を含む基材を有するセパレータ、このセパレータを用いた電極素子および蓄電デバイスに関する。本発明はまた、上記セパレータの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ノート型パソコン、携帯電話、電気自動車などの急速な市場拡大に伴い、キャパシタや二次電池などの蓄電デバイスが盛んに研究されている。中でもリチウムイオン二次電池は、より多くのエネルギーを蓄えることができる点で、魅力的である。現在は更に高エネルギー密度の電池が求められており、その候補としてスズやシリコンなどの金属あるいはそれらの合金や酸化物を負極活物質として利用することが提案されている。しかし、より高エネルギー密度の電池ほど、放出できるエネルギーが大きくなるため、安全性についての配慮がより必要になる。

[0003] 例えばリチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスにおいて、セパレータは、正極板と負極板の短絡を防ぎ、かつリチウムイオンを効果的に移動させる役割を果たす。これまで、ポリプロピレンやポリエチレン材料からなるポリオレフィン系の微多孔質セパレータが主として用いられてきた。その理由は、これらの材料がもつシャットダウン効果が、電池の発熱時の安全性に寄与するためである。しかしながら、高エネルギー密度の電池にポリエチレン材料を用いると、シャットダウン効果が得られる前にセパレータが熔融してしまい、広い面積で電極間の短絡が発生する可能性がある。

[0004] 高耐熱性、高強度のセパレータ基材として、無機材料からなる基材、特に織布からなる基材、なかでもガラスクロスを用いることが検討されている。ガラスクロスは強度が高く、融点も電子基板材料用の無アルカリガラス（E

ガラス)で800℃以上と高い。ポリオレフィン系の微多孔質セパレータのような、シャットダウン効果は有しないものの、有機高分子に比べて圧倒的に融点が高いので、むしろ安全性に優れる場合がある。

[0005] ガラスクロスはガラス繊維を束ねた糸を織ったものであるため、切断加工すると、切断部から織り目が崩れてほつれてしまうことや、蓄電デバイスの組み立て工程で変形してしまうこともある。また、面に垂直方向の力を受けると、織り目が広がり、正極板と負極板が短絡する恐れがある。そこで、ガラスクロスを補強するために、有機高分子材料、特に熱可塑性高分子材料と複合化する検討がなされている。

[0006] 特許文献1(特開平10-12211号公報)には、特定の高分子量のポリオレフィンからなるポリオレフィン微多孔膜に、特定の物性のガラス繊維の織布、または不織布を積層した電池セパレータ用複合膜が開示されている。積層処理は、通常のカレンダー処理により行われている。

[0007] 特許文献2(特許第4831937号)には、ガラスクロスを基材として用い、その表裏に、バインダとして有機高分子からなる層が一体化されたセパレータが記載されている。有機高分子として、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン共重合体またはポリフッ化ビニリデンなどが例示されている。これにより、補強と過充電防止機能を付与している。

[0008] 特許文献3(特開2004-269579号報)には、リチウム電池用のセパレータに好適な微多孔膜として、ポリオレフィンと溶媒とからなる組成物から形成されたフィルム層を、ガラス繊維織物に重ね合わせ、プレスして組成物をガラス繊維織物に含浸し、冷却して、次いで、脱溶媒して多孔化して得られるガラス繊維織物補強ポリオレフィン微多孔膜が開示されている。

[0009] 鉛蓄電池においても、機械的強度の観点からガラス繊維織物を含むセパレータが検討されている。鉛蓄電池用のセパレータにおいて、ガラス繊維織物は、電解質(電解液)を吸収して不動化する繊維質層を支える支持材として用いられる。特許文献4(特表2005-503652号公報は、密閉型鉛蓄電池用のセパレータとして、電解質(電解液)を吸収して不動化する繊維

質層としてガラス繊維を開示するとともに、繊維質層の支持層としてガラス繊維織物を開示している。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献 1 : 特開平 10-12211 号公報
特許文献 2 : 特許第 4831937 号公報
特許文献 3 : 特開 2004-269579 号公報
特許文献 4 : 特表 2005-503652 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] ポリオレフィン系の微多孔質セパレータでは、ポリプロピレンやポリエチレン材料自身にイオン伝導性がないため、リチウムイオン伝導度を高めるためには、セパレータの空隙や穴のサイズを大きくする必要がある。また、ポリプロピレンやポリエチレン材料の融点は、180℃以下であるため、高温時に熱収縮が起き、短絡が生じる可能性が指摘されていた。
- [0012] 特許文献 1～特許文献 3 に記載されたように、有機高分子膜とガラスなどの無機材料の織布を複合化すると、セパレータ全体の形状が無機材料で維持されるため熱収縮に対する耐性が高くなる。また無機材料の織布の糸は、有機高分子膜に固定されるので、切断部からほつれることがなくなる。
- [0013] しかし、有機高分子膜とガラスなどの無機材料の織布の複合膜はイオン伝導性の制御が難しい。一般に、無機材料の織布は開口のサイズが大きく、電極表面に異常な凸部が存在したり、外力で電極が変形したりした場合、開口を介して電極間が短絡することがあるため、有機高分子膜は、その短絡を防止するために複合される。しかし、電解液に対して膨潤性のある有機高分子膜を用いても、電解液のイオン伝導度は 1 mS/cm 未満となり、電池の内部抵抗の上昇をもたらす。また、事故などで電池が高温にさらされると、有機高分子膜が収縮し、無機材料の織布の開口を覆うことができなくなり、そ

の結果、電極間が短絡するおそれがあった。

[0014] 一方、特許文献4に記載された、繊維質層およびその支持層がガラス繊維で構成された密閉型蓄電池用のセパレータは、有機高分子膜を含まないため、高い耐熱性が期待できる。しかし、繊維質層には、電解液を吸収して保持する働きがあるため、200 μ m以上といった厚さが要求されている。そのため、正極と負極とが大きく隔てられ、電池の内部抵抗が大きくなってしまふ。また、厚いセパレータを用いた電池は、単位体積あたり、および単位重量あたりの充電可能なエネルギー密度が低くなってしまふ。

[0015] 本発明は、高温時に熱収縮が生じないように無機材料を使用しつつ、電極間の短絡の低減および良好なイオン伝導性など、電池にとって重要な諸性能に優れるセパレータ、電極素子および蓄電デバイスを提供することを目的とする。また本発明は、そのようなセパレータの製造方法を提供することを他の目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 上記目的を達成するため本発明者らが検討を重ねた結果、少なくとも無機材料を用いて形成した層と、無機繊維で構成された層を積層することによって、電極間の短絡を防止しつつ、良好なイオン伝導性を有するセパレータが得られることを見出した。

[0017] 上記目的を達成するため本発明のセパレータは、正極と負極とを対向配置させた電極素子用のセパレータであって、少なくとも無機材料を用いて複数の開口を有して形成された層を含む基材と、基材の片面または両面に、開口を閉塞することなく開口を覆うように基材に積層された無機繊維層と、を有し、全体の厚さが100 μ m以下である。無機材料からなる層としては、無機繊維から作られた織物または編物、特にガラスクロスを用いることが好ましく、また、無機繊維層はガラス繊維を含むことが好ましい。

[0018] また、本発明の電極素子は、上記本発明のセパレータと、前記セパレータを間において対向配置された正極および負極と、を有する。

[0019] また、本発明の蓄電デバイスは、上記本発明の電極素子と、電解液と、前

記電極素子および前記電解液を内包する外装体と、を有する。

[0020] 本発明は、セパレータの製造方法をさらに提供する。本発明のセパレータの製造方法は、正極と負極とを対向配置させた電極素子用のセパレータの製造方法であって、少なくとも無機材料を用いて複数の開口を有して形成された層を含む基材を用意する工程と、基材の片面または両面に無機繊維層を積層する工程と、を有し、セパレータ全体の厚さが100 μ m以下となるように基材および無機繊維層の厚さを選択する。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、イオン伝導性が良好であり、かつ、電極素子および蓄電デバイスにおける電極間の短絡の発生が極めて低減されるなど、諸性能に優れたセパレータ、電極素子および蓄電デバイスを提供することができる。また、製造工程においては、歩留まりが向上するとともに取り扱いが容易であり、電極素子および蓄電デバイスの生産性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の一実施形態による蓄電デバイスである二次電池の分解斜視図である。

[図2]図1に示す電極素子の模式的分解図である。

[図3]図2に示す正極および負極の模式的断面図である。

[図4]図2に示すセパレータの一例の模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の一実施形態は、正極と負極とを対向配置させた電極素子用のセパレータであって、少なくとも無機材料を用いて複数の開口を有して形成された層を含む基材と、基材の片面または両面に、開口を閉塞することなく開口を覆うように基材に積層された無機繊維層と、を有し、全体の厚さが100 μ m以下であるセパレータに関する。また、本発明の他の形態は、このセパレータを有する電極阻止および蓄電デバイスに関する。また、本発明の他の形態は、正極と負極とを対向配置させた電極素子用のセパレータの製造方法であって、少なくとも無機材料を用いて複数の開口を有して形成された層を

含む基材を用意する工程と、基材の片面または両面に無機繊維層を積層する工程と、を有し、セパレータ全体の厚さが100 μ m以下となるように基材および無機繊維層の厚さを選択する製造方法に関する。

[0024] 以下、上述した各構成部材および構成材料について説明する。

[0025] <セパレータ>

セパレータは、少なくとも無機材料を用いて形成された層を含む基材を有している。セパレータは、電解液とともに正極と負極の間に存在して、正極と負極との短絡を防止しつつ、イオン伝導性を有するように構成される。基材に含まれる無機材料からなる層は電気伝導性を有していないが、セパレータ自体はイオン伝導性を有している。また、セパレータは、電解液に侵されにくいことが好ましい。さらに、セパレータに必要な強度および形状保持性は、基材が担う。よって、基材に含まれる層は、セパレータが、イオン伝導性を有し、電解液に侵されにくく、かつ必要な強度および形状保持性を有するように構成されるようなものであれば、どのような無機材料を含んでいてもよい。基材が少なくとも無機材料で形成された層を有することで、セパレータとして必要な機械的強度を確保しつつ、加熱時の熱収縮がほとんど生じない、温度変化による寸法安定性に優れたセパレータを得ることができる。

[0026] 基材に含まれる層は、複数の開口を有する。ここでいう開口は、層の表面側と裏面側を連通するものであり、層の表面から裏面までは任意の経路を辿っていてよい。各開口は、互いに独立していてもよいし、複数の開口が層の中でつながっていてもよい。

[0027] 基材に用いられる無機材料としては、セラミックやガラスなどが挙げられる。また、無機材料の形態としては、無機繊維および無機多孔膜が挙げられる。無機繊維は、織物、編物、または不織布として形成されることによって、基材に含まれる層を形成することができる。この場合は、無機繊維間の隙間によって複数の開口が形成される。無機多孔膜は、無機材料で形成したシートにパンチング等により機械的に複数の孔を開けたもの、セラミック粒子の疎な焼結体（粒界が完全に埋まっていないもの）、あるいは無機粒子をバ

インダでフィルム状に成形したもの等によって、基材に含まれる層として構成することができる。これら無機材料の種々の形態の中でも、アルミナ繊維またはガラス繊維を好ましく用いることができ、特にガラス繊維が好ましい。ガラス繊維は、プリント基板をはじめとする電子材料用途や船舶などに用いるFRP樹脂用途など、工業的に広く普及しており、容易に得られる材料であるからである。ガラス繊維としては、例えば、マイクロファイバークールや、グラスウール、グラスファイバー等が挙げられる。

[0028] 基材に含まれる層が無機繊維で構成される場合、その無機繊維は、長繊維であってもよいし短繊維であってもよい。無機繊維が長繊維の場合は、そのまま織るまたは編み、それによって得られた無機繊維からなる織物または編物を用いて基材を製造することができる。無機繊維が短繊維の場合は、その短繊維を撚って糸状とし、それを織るまたは編んで得られた織物または編物を用いて基材を製造することができる。

[0029] 無機繊維の形態としては、織物であることが好ましい。これは、 $50\mu\text{m}$ 以下の厚みの薄いセパレータを容易に得ることができるからである。織物は、後述するように基材がバインダをさらに含む場合に、バインダの使用量を少なくすることができる。セパレータの厚みは、電池エネルギーの重量密度や体積密度に影響するため、できるだけ薄いほうが好ましい。織り方としては、例えば、平織、綾織、朱子織、からみ織、模紗織、破れ斜紋織、二重織等が挙げられ、これらの中でも、薄く軽いセパレータが得られるという観点からは、特に平織が好ましい。また、織目が小さく密なものほど絶縁機能に優れるため、この観点からは、平織、綾織、朱子織が好ましい。また同様の理由から、無機繊維は細いものの方がよく、繊維径は、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。一方、無機繊維の強度および製造の容易性の点から、繊維径は $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。繊維径が $1\mu\text{m}$ 未満の無機繊維は製造が困難であり、結果的に基材の高コスト化を招くおそれがある。

[0030] 基材は、無機繊維を補強する目的で、バインダを含有してもよい。バイン

ダを加えることにより、無機繊維の織目が緩みにくくなり、自己支持性も増すため、電池を組み立てる際の生産性が向上する。バインダは、無機材料からなる無機バインダであってもよいし、有機材料を含む有機バインダであってもよい。

[0031] 無機バインダとしては、特に限定はされないが、シリカ系材料、アルミナ系材料、シリカアルミナ系材料、リン酸アルミニウム系材料、等が挙げられる。有機バインダであれば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）及びこれらの高分子の共重合体を好適に用いることができる。これらのバインダは、単独の材料が用いられてもよいし、2種以上の材料を混合したものが用いられてもよい。また、水溶性樹脂のポリビニルアルコール（PVA）も使用することができる。

[0032] 基材の片面または両面には、無機繊維を含む無機繊維層が積層されている。つまり、無機繊維層は、セパレータの表層に存在する。無機繊維層は、基材の開口を閉塞することなく開口を覆っている。基材が無機繊維からなる織物を有している場合は、織物の目開き（織り目によって形成される繊維の間隙）が基材の開口となる。

[0033] 前述したように、基材は、複数の開口を有する層を含んでいる。開口は、セパレータにイオン伝導性を持たせるために必要な構造である。しかし、この層は、セパレータに必要な機械的強度および熱変化に対する寸法安定性を確保する観点から無機材料を含んで構成され、例えば、無機繊維で作られた織物や、無機材料で形成したシートに機械的に孔を開けたものなどが用いられる。そのため、実際の製造においては、セパレータとして用いるには開口のサイズが大きすぎることが多い。よって、基材のみでセパレータを構成した場合、セパレータが電極素子に組み込まれたときに、正極および／または負極の表面に存在することのある異常な凸部が開口を通過して正極と負極とが短絡してしまうことがある。

[0034] そこで、このような基材に無機繊維層を積層することで、基材は無機繊維

層で覆われるが、無機繊維層には繊維間に隙間を有しており、基材の開口は閉塞されない。そのため、セパレータを電解液に浸したとき、イオンは、基材の開口および無機繊維層の繊維間の隙間を通過してセパレータの表側と裏側を流通することができる。しかも、イオンが流通する経路は、無機繊維層に起因する繊維間の隙間を含んでいるので、セパレータの表裏にわたって直線的な経路とはならない。結果的に、無機繊維層は、正極および／または負極の異常な凸部を受け止め、その凸部が基材の開口を通過するのを防止する。

[0035] つまり、無機繊維層は、正極および／または負極の異常な凸部が基材の開口を通過しないように凸部を受け止めつつ、セパレータとして必要なイオン伝導度を確保する働きを有する。そのため、無機繊維層は、孔のサイズ、具体的には繊維間の隙間の大きさが、基材が有する開口のサイズよりも小さいことが好ましい。これにより、無機繊維層は、基材に積層されることによって、基材の開口のサイズをより小さくなるように制限し、結果的に、基材の開口を閉塞することなく開口を覆う。ただし、無機繊維層の孔のサイズが基材の開口のサイズ以上であっても、基材の開口の上に無機繊維が位置するなど、セパレータの表裏にわたって直線的に連通する構造がなければ、無機繊維層は正極および／または負極の上記凸部を受け止めることができる。本発明で用いられる基材における開口のサイズは、通常は $1\ \mu\text{m}$ 以上である。よって、無機繊維層の孔のサイズは $1\ \mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。

[0036] 無機繊維を形成する無機材料としては、セラミックやガラスなどが挙げられる。これらの中でもシリカ繊維、アルミナ繊維またはガラス繊維を好ましく用いることができ、特にガラス繊維が好ましい。ガラス繊維は、プリント基板をはじめとする電子材料用途や船舶などに用いるFRP樹脂用途、断熱材、フィルター用途など、広く普及しており、容易に得られる材料であるからである。ガラス繊維としては、例えば、マイクロファイバーウールや、グラスウール、グラスファイバー等が挙げられる。無機繊維は、単一の材料を使用してもよいし、2種以上を混合して使用することも可能である。

[0037] 無機繊維層の厚みは、マイクロショートを防止する機能を高くするという観点からは厚い方が良く、具体的には、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上である。一方、厚みが薄い方が、エネルギー密度を高くできるという点で有利であり、この観点からは、無機繊維層の厚みは、好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0038] 無機繊維層を形成する繊維の直径は、無機繊維層の厚さを抑えるために $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下である。直径の下限は、強度の観点から $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましい。無機繊維層内で無機繊維の直径に分布があっても構わない。

[0039] 無機繊維層は、無機材料または有機高分子材料を用いて、無機繊維同士が互いに固定され、さらには基材とも固定されることができる。無機繊維層の繊維同士を固定する方法、およびさらに無機繊維層の繊維と基材とを固定する方法としては、以下に挙げるような方法がある。

(1) 無機系または有機系のバインダ溶液に無機繊維を分散させたものを基材の表面に塗布し、バインダを固化する方法。

(2) 熱可塑性樹脂をあらかじめ無機繊維の表面に付着させておき、熱可塑性樹脂を加熱溶融することによって、無機繊維同士を熱溶着する方法。

(3) 無機繊維層に繊維状または粉末状の熱可塑性樹脂を添加し、熱可塑性樹脂を加熱溶融することによって無機繊維同士を熱溶着する方法。

(4) 基材の表面に熱可塑性樹脂による接着層を形成し、その上に無機繊維層を形成した後、熱可塑性樹脂を加熱溶融することによって、基材と無機繊維層とを熱溶着する方法。

(5) 溶融した熱可塑性樹脂を基材に浸透させ、熱可塑性樹脂が溶融した状態で基材の上に無機繊維を分散させ、熱可塑性樹脂を固化させる方法。

[0040] 上記方法(1)～(5)のうち、方法(1)、(4)および(5)によれば、無機繊維層の繊維同士の固定および無機繊維層と基材との固定を同時に行うことができる。方法(2)および(3)は、無機繊維層への熱可塑性樹脂の付着あるいは添加を基材上で行えば、無機繊維層の繊維同士の固定およ

び無機繊維層と基材との固定を同時に行うことができる。上記の各方法において、熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどを挙げることができる。

[0041] また、方法（１）では、バインダを用いて無機繊維層と基材とを固定するが、ここで用いるバインダは、前述した、基材を補強する目的で使用するバインダを兼ねていてもよいし、基材を補強するバインダとは別であってもよい。方法（１）を適用するにあたり、バインダで補強した基材を用いれば、基材を補強するバインダは、無機繊維層と基材とを固定するバインダとは別である。ただし、バインダの種類としては、同じものを用いる場合もあるし、異なるものを用いる場合もある。

[0042] 一方、バインダで補強していない基材を用いて方法（１）を適用すると、そのバインダによって基材を補強することもできる。その場合は、方法（１）で用いたバインダは、基材を補強するバインダを兼ねる。この方法は、基材の補強、無機繊維層の繊維同士の固定および無機繊維層と基材との固定が一つの工程で済み、セパレータの製造工程を簡略化することができる。また、基材と無機繊維層との境界でバインダが連続するため、構造的に強固になるという利点も有する。

[0043] なお、上述した方法（１）～（５）等による無機繊維同士の固定および無機繊維と基材との固定に際して、バインダ溶液および熱可塑性樹脂は、連続した膜としては形成されないことが重要である。そのため、バインダ溶液および熱可塑性樹脂は、無機繊維間の隙間および基材の開口を充填することなく無機繊維層および基材に浸透させられて形成される。

[0044] 上述のように、基材に積層される繊維層の繊維同士の固定、さらには繊維層と基材との固定には加熱処理がなされることが多い。基材に積層される繊維層は無機繊維層であるので、その繊維そのものは加熱処理によっても熔融せず、したがって、イオンを通過させるための繊維間の隙間が維持され、かつ、基材の開口を閉塞してしまうこともない。一方、繊維層をオレフィン系樹脂で構成した場合は、加熱処理により繊維自身が熔融し、基材の開口を閉

塞してしまうおそれがある。

[0045] セパレータの厚みは、特に限定されるものではないが、電池のエネルギー密度を高くできるという観点からは、薄い方が好ましい。また、セパレータが薄い方が、電池の内部抵抗を低減できることから、エネルギーを有効利用することができる。一方、セパレータの強度や電極間の絶縁能力の観点からは、厚い方が好ましい。これは、厚さ方向の強度が向上し、内部短絡の発生率を抑えることができるからである。したがって、セパレータ全体の厚みは、 $100\mu\text{m}$ 以下とされ、 $50\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。セパレータ全体の厚みを $100\mu\text{m}$ 以下とすることで、これを用いて電極素子および蓄電デバイスを製造したときに、内部抵抗が低く、かつ、エネルギー密度の高い電極素子および蓄電デバイスを得ることができる。また、セパレータ厚みの下限は、 $5\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

[0046] 以上のように、セパレータ全体の厚みを $100\mu\text{m}$ 以下とすることで、これを用いて電極素子および蓄電デバイスを製造したときに、内部抵抗が低く、かつ、エネルギー密度の高い電極素子および蓄電デバイスを得ることができる。また、セパレータの厚さが $100\mu\text{m}$ 以下であるので、セパレータの製造に際しては、全体の厚さが $100\mu\text{m}$ 以下となるように、基材および無機繊維層の厚さが選択される。

[0047] セパレータの空隙率は、 30% 以上 99% 以下とすることが望ましい。空隙率を 30% 以上とすることにより、セパレータの抵抗値が低減し、電池性能が向上するからである。この効果を高めるためには、空隙率は 50% 以上であることが望ましく、より好ましくは 60% 以上である。また、空隙率の上限値は 99% とすることにより、内部短絡の発生を抑制できる。空隙率は、例えば、セパレータの原料となる材料の真密度や総体積、セパレータの重量および体積とから求めることができる。さらに、内部短絡の発生を抑制するという観点から、セパレータの厚み方向における突刺し強度は高い値であることが望ましい。突刺し強度は、例えば、テクスチャーアナライザー等の

強度試験機を用いて、測定対象となるセパレータに金属針（直径1～2 mm、先端部 $r = 0.5$ mm）を一定速度で突き刺した際の荷重で評価することができる。

[0048] セパレータのイオン伝導度の値は、電池の内部抵抗値に大きく影響するため、大きいほうが好ましい。たとえば、リチウム2次電池の電解液として、 10^{-3} S/cmを用いた場合、これを浸漬した状態で、セパレータのイオン伝導度は $10^{-3} \sim 10^{-6}$ S/cmであることが望ましい。

[0049] <電極素子および蓄電デバイスの構成>

本発明は、上述した本発明によるセパレータと、セパレータを間において対向配置された正極および負極と、を有する電極素子に関する。また、本発明は、上記電極素子と、電解液と、これら電極素子および電解液を内包する外装体と、を有する蓄電デバイスに関する。

[0050] 本発明の電極素子および蓄電デバイスは、電荷を蓄積できるものであれば、種々のデバイスに適用できる。代表的なデバイスとしては、リチウムイオン二次電池が挙げられるが、その他の二次電池、さらには電気二重層キャパシタ等のキャパシタに適用することが可能である。以下の説明ではリチウムイオン二次電池を例に説明するが、これに限定されるものではなく、本発明が適用されるデバイスの種類に応じて、形状、構成および材料を適宜変更することができる。

[0051] 二次電池は、電極の構造や形状等により、円筒型、扁平捲回角型、積層角型、コイン型、扁平捲回ラミネート型および積層ラミネート型等、種々のタイプがある。本発明はこれらの何れのタイプにも適用可能である。これらのうち、本発明が適用される二次電池の形状は、セパレータが破れ難い観点から、積層ラミネート型であることが好ましい。以下、積層ラミネート型の二次電池について説明する。

[0052] 図1に、電極素子10と、外装材11、12によって電極素子10をその厚み方向両側から包囲することによって、電極素子10を電解液とともに内包する外装体とを有する、本発明の一実施形態による二次電池1の分解斜視

図が示されている。電極素子 10 には負極タブ 13 および正極タブ 14 が、それぞれ一部を外装体から突出させて接続されている。

[0053] 図 2 に示すように、電極素子 10 は、複数の負極 21 と複数の正極 22 とがセパレータ 23 を介して対向配置された構造を有する。負極 21 と正極 22 は、セパレータ 23 によって互いに絶縁状態を保っている。

[0054] 図 3 に示すように、負極 21 は、金属箔で形成することができる負極集電体 21a と、負極集電体 21a の両面に形成された負極活物質 21b とを有する。負極集電体 21a は、セパレータ 23 と対向する部分から延長した延長部を有して形成され、この延長部には負極活物質 21b は形成されていない。

[0055] 正極 22 も、負極 21 と同様、金属箔で形成することができる正極集電体 22a と、正極集電体 22a の両面に形成された正極活物質 22b とを有する。正極集電体 22a は、セパレータ 23 と対向する部分から延長した延長部を有して形成され、この延長部には正極活物質 22b は形成されていない。

[0056] 負極 21 の延長部と正極 22 の延長部とは互いに反対方向に向かって延びるように配置されている。複数の負極 21 は、延長部同士が溶接によって電氣的に接続されて一体化され、図 1 に示す負極タブ 13 に接続される。複数の正極 22 も、延長部同士が溶接によって電氣的に接続されて一体化され、図 1 に示す正極タブ 14 に接続される。

[0057] 図 4 に、図 2 に示すセパレータ 23 の模式的断面図を示す。セパレータ 23 は、上述した基材 23a と、基材 23a の片面または両面に積層された無機繊維層 23b とを基本構成として有する。図 4 に示す例では、基材 23a は無機繊維で織られた織物で構成され、縦糸 23a1 および横糸 23a2 を有している。また、図 4 に示す例では、無機繊維層 23b は基材 23a の両面に積層されているが、片面のみに積層されていてもよい。

[0058] このような平面的な積層構造を有する電極素子 10 は、曲率半径の小さい部分（捲回構造の巻き芯に近い領域）がないため、捲回構造を持つ電極素子

に比べて、充放電に伴う電極の体積変化に対する影響を受けにくいという利点がある。すなわち、体積膨張を起こしやすい活物質を用いた電極素子として有効である。

[0059] <負極>

本実施形態のリチウム二次電池は、負極活物質を有する負極を備える。負極活物質は負極用結着材によって負極集電体上に結着されることができる。

[0060] 本実施形態における負極活物質は、特に制限されるものではなく、例えば、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料（a）、リチウムと合金可能な金属（b）、およびリチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物（c）等が挙げられる。

[0061] 炭素材料（a）としては、例えば、炭素、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ、またはこれらの複合物等が挙げられる。ここで、結晶性の高い炭素は、電気伝導性が高く、銅などの金属からなる負極集電体との接着性および電圧平坦性が優れている。一方、結晶性の低い非晶質炭素は、体積膨張が比較的小さいため、負極全体の体積膨張を緩和する効果が高く、かつ結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくい。

[0062] 金属（b）としては、例えば、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La、またはこれらの2種以上の合金等が挙げられる。また、これらの金属又は合金は2種以上混合して用いてもよい。また、これらの金属又は合金は1種以上の非金属元素を含んでもよい。本実施形態では、負極活物質としてスズ若しくはシリコンを含むことが好ましく、シリコンを含むことがより好ましい。その理由として、スズやシリコンは1原子あたり最大4.4個のLi原子を収蔵できるため容量が大きく、また元素自体が多方面で使用されている実績があり、取り扱いが容易なためである。さらにシリコンは、スズよりも軽い元素であるため、単位重量あたりの容量が高い。

[0063] 金属酸化物（c）としては、例えば、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、またはこれらの複合

物等が挙げられる。本実施形態では、負極活物質として酸化スズ若しくは酸化シリコンを含むことが好ましく、酸化シリコンを含むことがより好ましい。これは、酸化シリコンは、比較的安定で他の化合物との反応を引き起こしにくいからである。また、金属酸化物(c)に、窒素、ホウ素およびイオウの中から選ばれる一種または二種以上の元素を、例えば0.1~5質量%添加することもできる。こうすることで、金属酸化物(c)の電気伝導性を向上させることができる。

[0064] 金属酸化物(c)は、その全部または一部がアモルファス構造を有することが好ましい。アモルファス構造の金属酸化物(c)は、他の負極活物質である炭素材料(a)や金属(b)の体積膨張を抑制することができる。このメカニズムは明確ではないが、金属酸化物(c)がアモルファス構造であることにより、炭素材料(a)と電解液の界面への皮膜形成に何らかの影響があるものと推定される。また、アモルファス構造は、結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する要素が比較的少ないと考えられる。なお、金属酸化物(c)の全部または一部がアモルファス構造を有することは、エックス線回折測定(一般的なXRD測定)にて確認することができる。具体的には、金属酸化物(c)がアモルファス構造を有しない場合には、金属酸化物(c)に固有のピークが観測されるが、金属酸化物(c)の全部または一部がアモルファス構造を有する場合は、金属酸化物(c)に固有ピークがブロードとなって観測される。

[0065] また、金属(b)はシリコンであり、金属酸化物(c)は酸化シリコンであることが好ましい。つまり、負極活物質は、シリコン、酸化シリコン及び炭素材料の複合体(以下、Si/SiO/C複合体とも称す)からなることが好ましい。また、あらかじめ、負極活物質が、リチウムを化学的・熱的にドーピングした材料を用いることも可能である。例えば、化学的ドーピングは、リチウム金属あるいはリチウム化合物を含んだ溶媒と還元剤を用いて、活物質に強制的にリチウムをドーピングする方法で得られることができる。また、熱ドーピングは、負極活物質とリチウム金属を接触させ、全体を温めることによって、

負極活物質にリチウムをドーブさせることが出来る。

[0066] Si/SiO/C複合体において、例えば、酸化シリコンの全部または一部がアモルファス構造であり、シリコンはその全部または一部が酸化シリコン中に分散している。このようなSi/SiO/C複合体は、例えば、特開2004-47404号公報で開示されているような方法で作製することができる。すなわち、Si/SiO/C複合体は、例えば、酸化シリコンをメタンガスなどの有機物ガスを含む雰囲気下でCVD処理を行うことで得ることができる。このような方法で得られるSi/SiO/C複合体は、シリコンを含む酸化シリコンからなる粒子の表面がカーボンで被覆された形態となる。また、シリコンは酸化シリコン中にナノクラスター化している。

[0067] Si/SiO/C複合体において、炭素材料、シリコンおよび酸化シリコンの割合は、特に制限はない。炭素材料は、Si/SiO/C複合体に対し、2質量%以上50質量%以下とすることが好ましく、より好ましくは2質量%以上30質量%以下である。シリコンは、Si/SiO/C複合体に対し、5質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、20質量%以上50質量%以下とすることがより好ましい。酸化シリコンは、Si/SiO/C複合体に対し、5質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、40質量%以上70質量%以下とすることがより好ましい。

[0068] また、Si/SiO/C複合体は、炭素材料、シリコンおよび酸化シリコンの混合物からなることができる。例えば、Si/SiO/C複合体は、それぞれの炭素材料、シリコンおよび酸化シリコンが粒子状のものを混合して得ることができる。例えば、シリコンの平均粒子径は、炭素材料の平均粒子径および酸化シリコンの平均粒子径よりも小さい構成とすることができる。このようにすれば、充放電時に伴う体積変化の大きいシリコンが相対的に小粒径となり、体積変化の小さい炭素材料や酸化シリコンが相対的に大粒径となるため、デンドライト生成および合金の微粉化がより効果的に抑制される。また、充放電の過程で大粒径の粒子、小粒径の粒子、大粒径の粒子の順にリチウムが吸蔵、放出されることとなり、この点からも、残留応力、残留歪

みの発生が抑制される。シリコンの平均粒子径は、例えば $20\ \mu\text{m}$ 以下とすることができ、 $15\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

[0069] 負極用結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル酸等を用いることができる。中でも、結着性が強いことから、ポリイミドまたはポリアミドイミドが好ましい。使用する負極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、負極活物質 100 質量部に対して、 $5\sim 25$ 質量部が好ましい。

[0070] 負極集電体としては、電気化学的な安定性から、アルミニウム、ニッケル、ステンレス、クロム、銅、銀、およびそれらの合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

[0071] 負極は、負極集電体上に、負極活物質と負極用結着剤を含む負極活物質層を形成することで作製することができる。負極活物質層の形成方法としては、ドクターブレード法、ダイコーター法、CVD法、スパッタリング法などが挙げられる。予め負極活物質層を形成した後に、蒸着、スパッタ等の方法でアルミニウム、ニッケルまたはそれらの合金の薄膜を形成して、負極としてもよい。

[0072] <正極>

正極は、例えば、正極活物質が正極用結着剤によって正極集電体を覆うように結着されてなる。

[0073] 正極活物質としては、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)、 Li_2MnO_3 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) 等の層状構造を持つマンガン酸リチウムまたはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム； LiCoO_2 、 LiNiO_2 またはこれらの遷移金属の一部を他の金属で置き換えたもの； $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ などの特定の遷移金属が半数を超えな

リチウム遷移金属酸化物；これらのリチウム遷移金属酸化物において化学量論組成よりもLiを過剰にしたもの； LiFePO_4 などのオリビン構造を有するもの等が挙げられる。また、これらの金属酸化物に、Al、Fe、P、Ti、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La等により一部置換した材料も使用することができる。特に、 $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Al}_\delta\text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.7$ 、 $\gamma \leq 0.2$) または $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Mn}_\delta\text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.6$ 、 $\gamma \leq 0.2$) が好ましい。正極活物質は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0074] また、ラジカル材料等を正極活物質として用いることも可能である。

[0075] 正極用結着剤としては、負極用結着剤と同様のものと用いることができる。中でも、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。使用する正極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、正極活物質100質量部に対して、2～15質量部が好ましい。

[0076] 正極集電体としては、負極集電体と同様のものを用いることができる。

[0077] 正極活物質を含む正極活物質層には、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助材を添加してもよい。導電補助材としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子が挙げられる。

[0078] <電解液>

本実施形態で用いる電解液は、リチウム塩（支持塩）と、この支持塩を溶解する非水溶媒を含む非水電解液を用いることができる。

[0079] 非水溶媒としては、炭酸エステル（鎖状又は環状カーボネート）、カルボン酸エステル（鎖状又は環状カルボン酸エステル）、リン酸エステル等の非プロトン性有機溶媒を用いることができる。

[0080] 炭酸エステル溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート（DMC）、

ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類；プロピレンカーボネート誘導体が挙げられる。

[0081] カルボン酸エステル溶媒としては、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

[0082] これらの中でも、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（MEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の炭酸エステル（環状または鎖状カーボネート類）が好ましい。

[0083] リン酸エステルとしては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル等が挙げられる。

[0084] また、非水電解液に含有できる溶媒としては、その他にも、例えば、エチレンサルファイト（ES）、プロパンサルトン（PS）、ブタンスルトン（BS）、Dioxathiolane-2,2-dioxide（DD）、スルホレン、3-メチルスルホレン、スルホラン（SL）、無水コハク酸（SUCAH）、無水プロピオン酸、無水酢酸、無水マレイン酸、ジアリルカーボネート（DAC）、2,5-ジオキサヘキサン二酸ジメチル、2,5-ジオキサヘキサン二酸ジメチル、フラン、2,5-ジメチルフラン、ジフェニルジサルファイド（DPS）、ジメトキシエタン（DME）、ジメトキシメタン（DMM）、ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン、クロロエチレンカーボネート、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、ジエチルエーテル、フェニルメチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTHF）、テトラヒドロピラン（THP）、1,4-ジオキサン（DIOX）

、1,3-ジオキソラン(DOL)、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、イソプロピルアセテート、ブチルアセテート、メチルジフルオロアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、メチルフォルメイト、エチルフォルメイト、エチルブチレート、イソプロピルブチレート、メチルイソブチレート、メチルシアノアセテート、ビニルアセテート、ジフェニルジスルフィド、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、アジポニトリル、バレロニトリル、グルタロニトリル、マロノニトリル、スクシノニトリル、ピメロニトリル、スベロニトリル、イソブチロニトリル、ビフェニル、チオフェン、メチルエチルケトン、フルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、カーボネート電解液、グライム、エーテル、アセトニトリル、プロピオンニトリル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、ジメチルスルホキシド(DMSO)イオン液体、ホスファゼン、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、又は、これらの化合物の一部の水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられる。

[0085] 本実施形態における支持塩としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等の通常のリチウムイオン電池に使用可能なリチウム塩を用いることができる。支持塩は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0086] 非水溶媒は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0087] フッ素化カーボネートの含有量は、非水電解液中、0.01質量%以上50質量%以下であることが好ましい。フッ素化カーボネートは電解液中に含まれていると放電容量が大きくなるが、多すぎると電解液中の粘度が上がり抵抗が上がる傾向がある。そのため、フッ素化カーボネートの含有量は、非水電解液中、0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、2質量%以上であることがさらに好ましい。また、フ

ッ素化カーボネートの含有量は、非水電解液中、30質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。

[0088] 更に難燃効果を上げるため、 $Rv1-O-Rv2$ ($Rv1$, $Rv2$ はそれぞれアルキル基あるいはフッ素アルキル基) 構造をもつフッ素化エーテル、イオン液体、ホスファゼン等を混合させてもよい。

[0089] <外装体>

外装体としては、電解液に安定で、かつ十分な水蒸気バリア性を持つものであれば、適宜選択することができる。例えば、積層ラミネート型の二次電池の場合、外装体としては、アルミニウム、シリカをコーティングしたポリプロピレン、ポリエチレン等のラミネートフィルムを用いることができる。特に、体積膨張を抑制する観点から、アルミニウムラミネートフィルムを用いることが好ましい。また、外装体は、単一の部材で構成してもよいし、図1に示したように複数の部材(外装材21、22)を組み合わせて構成してもよい。

[0090] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

[0091] <実施例1>

<電池の作製>

(正極作製方法)

正極活物質として、リチウムマンガン複合酸化物($LiMn_2O_4$)材料を85質量%、導電助剤としてアセチレンブラックを7質量%、バインダとしてポリフッ化ビニリデン8質量%とを混合し、これをN-メチルピロリドン(NMP)に分散させてスラリーとした後、正極集電体としてのアルミニウム箔($15\mu m$)に塗布し、乾燥させた。乾燥後、電極をプレス処理し、処理後の厚さが $80\mu m$ になるように作製した。活物質塗布部分は幅100mm、長さ200mmとした。

[0092] (負極作製方法)

負極活物質として、黒鉛材料を90質量%、バインダとしてポリフッ化ビ

ニリデン10質量%とを混合し、N-メチルピロリドン（NMP）に分散させてスラリーとした後、負極集電体として10 μ mの銅箔に塗布し、乾燥させた。乾燥後、電極をプレス処理し、処理後の厚さが65 μ mになるように作製した。活物質塗布部分は幅102mm、長さ202mmとした。

[0093] （セパレータの作製）

基材に含まれる複数の開口を有して形成された層を構成するものとして、厚さが20 μ m、目開きの大きさがおよそ100 μ m \times 100 μ m、ガラス繊維の直径が2~3 μ mの、平織のガラスクロスを用意した。基材の上に設ける無機繊維層の材料として、繊維の直径が3 μ mから5 μ mのグラスウールを用意した。グラスウールは長さが1mm未満になるように切断した。

[0094] バインダ溶液として、リン酸アルミニウムの1%水溶液を用意し、この中に切断したグラスウールを分散した。

[0095] グラスウールを分散したバインダ溶液を、ガラスクロスの片方の表面から含浸させた。より詳しくは、フッ素樹脂製のメッシュの上に置いたガラスクロスの上から、バインダ溶液を浸透させた。ガラスクロスが保持できないバインダ溶液はガラスクロスの下に排出された。次に、バインダ溶液を含浸したガラスクロスを室温で乾燥させ、乾燥したガラスクロスをメッシュ上から回収し、さらに大気中で300 $^{\circ}$ Cまで加熱してバインダを固化した。これによって、ガラスクロスの、バインダ溶液を供給した側の面にガラス繊維層が形成されたセパレータを得た。

[0096] 得られたセパレータの厚さは30 μ mであった。よって、ガラス繊維層の厚さは10 μ mとなる。ガラスの密度とセパレータの密度から見積もった空隙率は、68%であった。得られたセパレータを、幅104mm、長さ204mmに切断し、電極素子用のセパレータが完成した。完成したセパレータは、切断した箇所での繊維のほつれがなく、取り扱い中の変形も無かった。

[0097] （電極素子の作製）

上述のようにして得られた負極、正極およびセパレータを、負極・セパレータ・正極・セパレータ・負極・セパレータ・正極・セパレータ・負極の順

に積層して、電極素子を作製した。

[0098] 正極活物質に覆われていない正極集電体の端部を重ね、その上にさらにアルミニウム製の正極タブを重ね、それらをまとめて超音波溶接した。負極についても同様に、負極活物質に覆われていない負極集電体の端部を重ね、その上にさらに銅製の負極タブを重ね、これらをまとめて超音波溶接した。以上により、平面的な積層構造を有する電極素子を得た。

[0099] (電解液)

体積比で、EC/PC/DMC/EMC/DEC=20/20/20/20/20からなるカーボネート系非水電解液を調製し、さらに、支持塩としてのLiPF₆を1モル/リットルの濃度で溶解して、電解液を形成した。

[0100] (電池の組み立て)

上記電極素子を外装体としてのアルミラミネートフィルムで包み、内部に電解液を注液した後、0.1気圧の減圧雰囲気下で封止することで、二次電池を作製した。

[0101] 上述のように作製した二次電池10個について、正極と負極が短絡しているものをカウントした。これらは、組み立て時にガラスクロスがほつれ、電極間が短絡したものであると考えられる。次に、短絡していなかった電池に対して、初回放電容量を測定した。初回充放電の条件は、0.05Cの電流、20℃環境下、4.2V上限、2.5V下限とした。このとき、電位がかからず充電することができないものや、充電は可能であるものの充電電位が4.2Vに至らないもの、また、充放電効率(=放電容量/充電容量)が60%に満たないものは、マイクロショートが発生しているものと判断した。

[0102] <実施例2>

実施例1において、ガラス繊維を固定するバインダ溶液をポリビニルアルコール(PVA)の2%水溶液とした。グラスウールを分散したPVA水溶液をガラスクロスの片側表面から浸透させ、室温で乾燥した後、PVAの耐水性、耐溶剤性を上げるために、140℃で20分間熱処理を行った。このようにして作製したセパレータの厚さは、30μmであった。その他のセパ

レータ作製条件、二次電池の作製条件は実施例 1 と同一とし、作製した二次電池は、実施例 1 と同様の評価を行った。

[0103] <実施例 3>

実施例 1 で用いたのと同じガラスクロスに、厚さ 10 μm のポリエチレンフィルムを重ねて 180°C で 20 分加熱した。この処理により、溶融したポリエチレンをガラスクロスに浸透させた。次に、このガラスクロスの表面に、実施例 1 と同じく切断したグラスウールを散布した。切断したグラスウールを散布したガラスクロスに 180°C で 10 分間加熱したところ、再度溶融したポリエチレンにより、グラスウールがガラスクロスに固定された。また、室温まで冷却した後、ガラスクロスに固定されなかったグラスウールを除去した。このようにして作製したセパレータの厚さは、28 μm であった。よって、ガラス繊維層の厚さは 8 μm となる。この他は実施例 1 と同じ条件で二次電池を作製し、作製した二次電池について実施例 1 と同様の評価を行った。

[0104] <比較例 1>

ガラスクロス単体をセパレータとした。セパレータにガラスクロスを用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で二次電池を作製し、作製した二次電池について実施例 1 と同様の評価を行なった。

[0105] <比較例 2>

ガラスクロスに、実施例 1 と同じく切断したグラスウールを PVA 15% 水溶液に分散した溶液を塗布し、室温乾燥の後、140°C で 20 分間の熱処理を行ったものをセパレータとした。ガラスクロスの目開きは、PVA 被膜で閉塞されていた。このようにして作製したセパレータの厚さは、30 μm であった。セパレータ以外は、実施例 1 と同じ条件で二次電池を作製し、作製した二次電池について実施例 1 と同様の評価を行なった。

[0106] 実施例と比較例の結果を表 1 に示す。ガラスクロス単体の比較例 1 は、イオン伝導性は良いが、殆どの電池でショートが発生した。ガラスクロスの織り目を固定していないために、クロスがほつれたためと考えている。比較例

2は抵抗が高く、充電が不可能であった。これは、PVA膜によって目開きが塞がれてイオンが伝導できなかったことが原因である。

[0107] 実施例1～3は、Liイオンの伝導、電極間の絶縁ともに良好である。良好なイオン伝導は、無機繊維層がバインダで埋め込まれていないことを示している。また、良好な電極間の絶縁は、バインダや熱可塑性樹脂により、ガラスクロスの織り目と、無機繊維層の繊維の固定がなされていることを示している。

[0108] [表1]

| | 無機繊維層の厚み (μm) | イオン伝導度 (S/cm) | 組み立て後 ショート個数 | 初回充放電での マイクロショート個数 |
|------|-------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------------|
| 実施例1 | 10 | $10^{-3} \leq$ | 0 | 0 |
| 実施例2 | 10 | $10^{-3} \leq$ | 0 | 0 |
| 実施例3 | 8 | $10^{-3} \leq$ | 0 | 1/10 |
| 比較例1 | 0 | $10^{-3} \leq$ | 5/10 | 3/5 |
| 比較例2 | 10 目開きがPVAで閉塞 している。 | $\leq 10^{-6}$ | 0 | 充電不可 |

産業上の利用可能性

[0109] 本発明は、電源を必要とするあらゆる産業分野、ならびに電気的エネルギーの輸送、貯蔵および供給に関する産業分野にて利用することができる。具体的には、携帯電話、ノートパソコンなどのモバイル機器の電源；電気自動車、ハイブリッドカー、電動バイク、電動アシスト自転車などの電動車両を含む、電車や衛星や潜水艦などの移動・輸送用媒体の電源；UPSなどのバックアップ電源；太陽光発電、風力発電などで発電した電力を貯める蓄電設備；などに、利用することができる。

符号の説明

[0110] 1 二次電池

- 1 0 電極素子
- 1 1 外装材
- 1 2 外装材
- 1 3 負極タブ
- 1 4 正極タブ
- 2 1 負極
- 2 1 a 負極集電体
- 2 1 b 負極活物質
- 2 2 正極
- 2 2 a 正極集電体
- 2 2 b 正極活物質
- 2 3 セパレータ
- 2 3 a 基材
- 2 3 a 1 縦糸
- 2 3 a 2 横糸
- 2 3 b 無機繊維層

請求の範囲

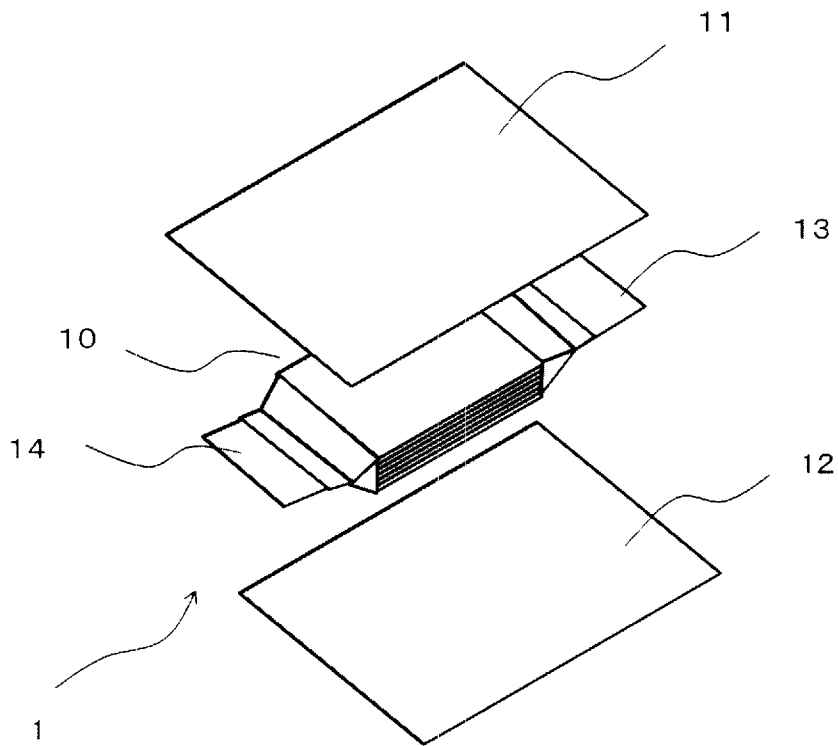
- [請求項1] 正極と負極とを対向配置させた電極素子用のセパレータであって、少なくとも無機材料を用いて複数の開口を有して形成された層を含む基材と、
- 前記基材の片面または両面に、前記開口を閉塞することなく前記開口を覆うように前記基材に積層された無機繊維層と、
- を有し、全体の厚さが100 μ m以下であるセパレータ。
- [請求項2] 前記無機材料からなる層は、無機繊維から作られた織物または編物である請求項1に記載のセパレータ。
- [請求項3] 前記無機材料からなる層はガラスクロスである請求項2に記載のセパレータ。
- [請求項4] 前記無機繊維層はガラス繊維を含む請求項1から3の何れか一項に記載のセパレータ。
- [請求項5] 前記基材および前記無機繊維層の少なくとも一方がバイндаによって固定されている請求項1から4の何れか一項に記載のセパレータ。
- [請求項6] 請求項1から5の何れか一項に記載のセパレータと、
- 前記セパレータを間において対向配置された正極および負極と、
- を有する電極素子。
- [請求項7] 請求項6に記載の電極素子と、
- 電解液と、
- 前記電極素子および前記電解液を内包する外装体と、
- を有する蓄電デバイス。
- [請求項8] 正極と負極とを対向配置させた電極素子用のセパレータの製造方法であって、
- 少なくとも無機材料を用いて複数の開口を有して形成された層を含む基材を用意する工程と、
- 前記基材の片面または両面に無機繊維層を積層する工程と、
- を有し、セパレータ全体の厚さが100 μ m以下となるように前記基

材および前記無機繊維層の厚さを選択する製造方法。

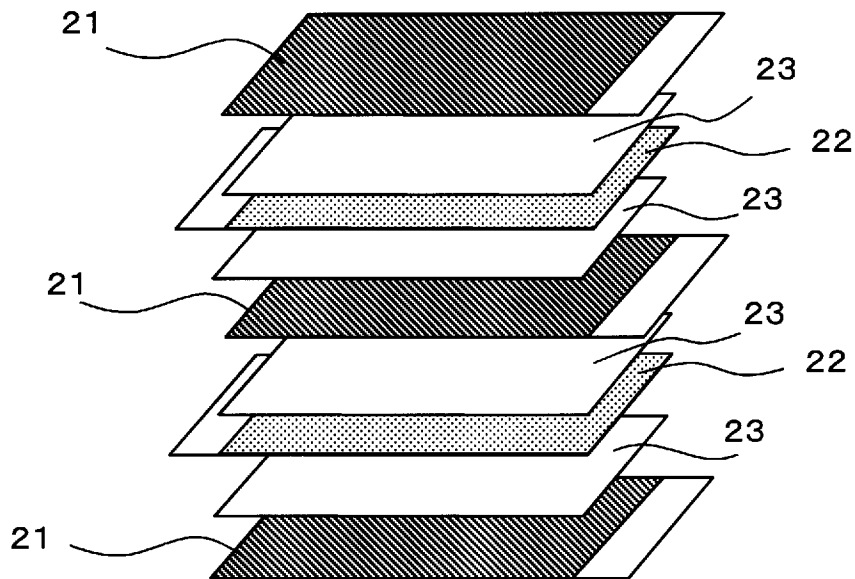
[請求項9] 前記無機繊維を積層する工程は、前記基材と前記無機繊維層とをバインダで固定することを含む請求項8に記載の製造方法。

[請求項10] 前記無機繊維を積層する工程は、前記基材と前記無機繊維層とを熱可塑性樹脂で固定することを含む請求項8に記載の製造方法。

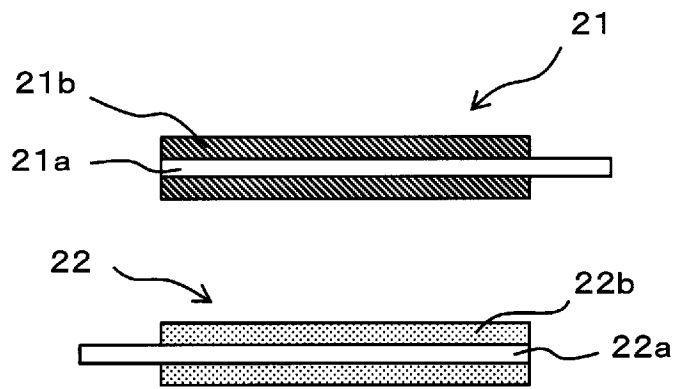
[図1]



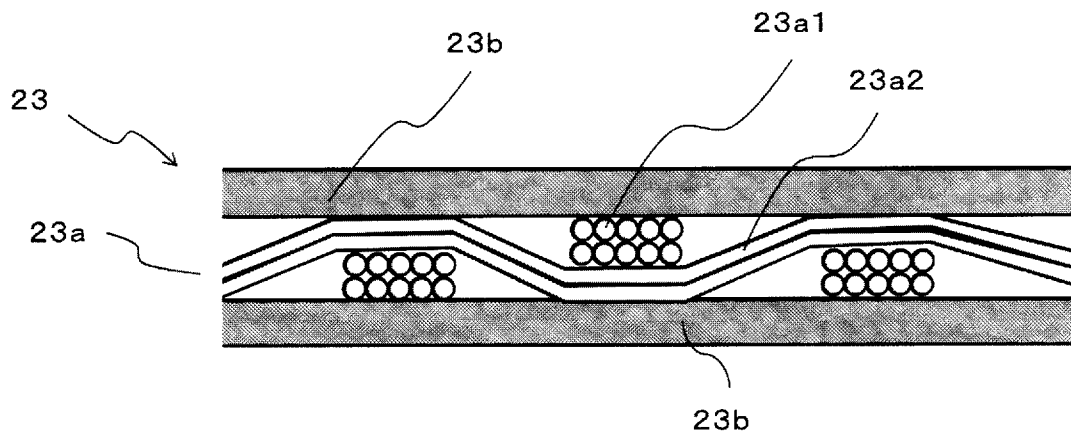
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01)i, H01G11/52(2013.01)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, H01G11/52

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 63-284755 A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 22 November 1988 (22.11.1988), claims; page 2; page 4, lower right column (Family: none) | 1-10 |
| A | JP 2005-502177 A (Creavis Gesellschaft fuer Technologie und Innovation mbH), 20 January 2005 (20.01.2005), paragraphs [0014], [0023] to [0058] & US 2005/0031942 A1 & EP 1419544 A & WO 2003/021697 A2 & DE 10142622 A & DE 50201967 D & TW 561643 B & AT 286627 T & AU 2002333473 A | 1-10 |

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
07 January, 2014 (07.01.14)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2014 (14.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080596

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 4-82155 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 16 March 1992 (16.03.1992), examples (Family: none) | 1-10 |
| A | JP 2007-317405 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 06 December 2007 (06.12.2007), claims (Family: none) | 1-10 |
| A | JP 2011-507191 A (P.H. Glatfelter Co.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims & US 2009/0148760 A1 & EP 2235767 A & WO 2009/076401 A1 & AU 2008335203 A & CA 2709285 A & KR 10-2010-0096232 A & CN 101919088 A & EA 201070727 A & IL 206231 D & AT 519240 T & ES 2370608 T | 1-10 |
| A | JP 1-307156 A (Shorin Industry Co, Ltd.), 12 December 1989 (12.12.1989), page 1, lower column (Family: none) | 1-10 |
| A | JP 58-212056 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 December 1983 (09.12.1983), entire text (Family: none) | 1-10 |
| A | JP 2005-347032 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 15 December 2005 (15.12.2005), entire text (Family: none) | 1-10 |

| | | |
|--|--|----------------|
| 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, H01G11/52(2013.01)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, H01G11/52 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | JP 63-284755 A（湯浅電池株式会社）1988. 11. 22, 特許請求の範囲, 第2頁, 第4頁右下欄（ファミリーなし） | 1-10 |
| A | JP 2005-502177 A（クレアヴィス ゲゼルシャフト フュア テヒ ノロジー ウント イノヴェイション ミット ベシユレンクテル ハフツング）2005. 01. 20, 【0014】, 【0023】 - 【0058】 & US 2005/0031942 A1 & EP 1419544 A & WO 2003/021697 A2 & DE 10142622 A & DE 50201967 D & TW 561643 B & AT 286627 T & AU 2002333473 A | 1-10 |
| <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 07. 01. 2014 | 国際調査報告の発送日 14. 01. 2014 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官（権限のある職員） 富士 美香 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 | 4 X 9 2 7 1 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | JP 4-82155 A (日本電池株式会社) 1992. 03. 16, 実施例 (ファミリーなし) | 1-10 |
| A | JP 2007-317405 A (日本板硝子株式会社) 2007. 12. 06, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし) | 1-10 |
| A | JP 2011-507191 A (ピー エイチ グラットフェルター カンパニ ー) 2011. 03. 03, 【特許請求の範囲】 & US 2009/0148760 A1 & EP 2235767 A & WO 2009/076401 A1 & AU 2008335203 A & CA 2709285 A & KR 10-2010-0096232 A & CN 101919088 A & EA 201070727 A & IL 206231 D & AT 519240 T & ES 2370608 T | 1-10 |
| A | JP 1-307156 A (松林工業株式会社) 1989. 12. 12, 第1頁下欄 (ファミリーなし) | 1-10 |
| A | JP 58-212056 A (松下電器産業株式会社) 1983. 12. 09, 全文 (ファミリーなし) | 1-10 |
| A | JP 2005-347032 A (新神戸電機株式会社) 2005. 12. 15, 全文 (ファミリーなし) | 1-10 |