

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4151852号
(P4151852)

(45) 発行日 平成20年9月17日(2008.9.17)

(24) 登録日 平成20年7月11日(2008.7.11)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 2/16 (2006.01)

H O 1 M 2/16

L

H O 1 M 2/16

P

H O 1 M 2/16

N

H O 1 M 2/16

M

請求項の数 40 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2007-522324 (P2007-522324)	(73) 特許権者	000005810
(86) (22) 出願日	平成18年12月8日(2006.12.8)		日立マクセル株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/324581		大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(87) 国際公開番号	W02007/066768	(74) 代理人	110000040
(87) 国際公開日	平成19年6月14日(2007.6.14)		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
審査請求日	平成19年5月8日(2007.5.8)		
(31) 優先権主張番号	PCT/JP2005/022540	(72) 発明者	片山 秀昭
(32) 優先日	平成17年12月8日(2005.12.8)		大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	阿部 敏浩
(31) 優先権主張番号	特願2006-281076 (P2006-281076)		大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(32) 優先日	平成18年10月16日(2006.10.16)	(72) 発明者	松本 修明
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
早期審査対象出願			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子用セパレータとその製造方法、並びに電気化学素子とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1セパレータ層と、第2セパレータ層とを含む多孔質の電気化学素子用セパレータであって、

前記第1セパレータ層は、融点が80～130である樹脂Aを主体として含み、

前記第2セパレータ層は、耐熱温度が150以上のフィラーを主体として含むとともに有機バインダーを含み、かつ、厚みが2μm以上30μm以下であり、

前記第2セパレータ層の前記フィラーは前記有機バインダーにより固定されており、

前記第1セパレータ層および前記第2セパレータ層の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする電気化学素子用セパレータ。

【請求項2】

第1セパレータ層と、第2セパレータ層とを含む多孔質の電気化学素子用セパレータであって、

前記第1セパレータ層は、融点以上の温度で溶融して空孔を塞ぐことにより105～135の範囲でシャットダウンを生じさせる樹脂Aを主体として含み、

前記第2セパレータ層は、耐熱温度が150以上のフィラーを主体として含むとともに有機バインダーを含み、かつ、厚みが2μm以上30μm以下であり、

前記第2セパレータ層の前記フィラーは前記有機バインダーにより固定されており、

前記第1セパレータ層および前記第2セパレータ層の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする電気化学素子用セパレータ。

10

20

【請求項 3】

前記樹脂 A は、ポリエチレン、エチレン - ビニルモノマー共重合体およびポリオレフィンワックスよりなる群から選択される少なくとも 1 種の樹脂である請求項 1 または 2 に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 4】

前記樹脂 A は、微粒子である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 5】

前記フィラーは、無機酸化物からなる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

10

【請求項 6】

前記無機酸化物は、ベーマイト、 Al_2O_3 および SiO_2 よりなる群から選択される少なくとも 1 種を含む請求項 5 に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 7】

前記フィラーは、板状粒子を含む請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 8】

前記フィラーは、板状のベーマイトを含む請求項 7 に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 9】

20

前記板状粒子のアスペクト比が、5 ~ 100 である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 10】

セパレータの表面近傍に位置する前記板状粒子の平板面が、セパレータの膜面に対して略平行である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 11】

セパレータの全構成成分中、前記樹脂 A の含有量が 10 体積% 以上である請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 12】

セパレータの全構成成分中、前記樹脂 A の含有量が 80 体積% 以下である請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

30

【請求項 13】

前記フィラーの数平均粒子径が、 $0.01\mu m$ 以上 $15\mu m$ 以下である請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 14】

空孔率が 15 % 以上である請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 15】

空孔率が 70 % 以下である請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

40

【請求項 16】

前記第 2 セパレータ層の空孔率が 10 ~ 50 % であり、前記第 1 セパレータ層に含まれる前記樹脂 A の体積が、前記第 2 セパレータ層の全空孔体積の 50 % 以上である請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 17】

前記第 1 セパレータ層が、有機バインダーを含む請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 18】

セパレータの全構成成分中、前記板状粒子の含有量が 25 体積% 以上である請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

50

【請求項 19】

前記第2セパレータ層の全固形分量中、前記フィラーの含有量が70体積%以上である請求項1～18のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 20】

前記第1セパレータ層および前記第2セパレータ層の少なくとも一方が、耐熱温度が150以上の多孔質基体をさらに含む請求項1～17のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 21】

前記第1セパレータ層と前記第2セパレータ層とは、前記多孔質基体を共有して一体化している請求項20に記載の電気化学素子用セパレータ。

10

【請求項 22】

前記多孔質基体は、繊維状物で構成されている請求項20または21に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 23】

前記繊維状物は、セルロースおよびその変成体、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、アラミド、ポリアミドイミド、ポリイミドおよび無機酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種の材料からなる請求項22に記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 24】

前記多孔質基体は、織布または不織布である請求項22または23に記載の電気化学素子用セパレータ。

20

【請求項 25】

前記電気化学素子用セパレータの150における熱収縮率が、1%以下である請求項1～24のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 26】

前記第2セパレータ層の厚みが、2μm以上10μm以下である請求項1～25のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 27】

前記第1セパレータ層の厚みが、3μm以上20μm以下である請求項1～26のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

30

【請求項 28】

厚みが30μm以下である請求項1～27のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 29】

ガーレー値が10～300secである請求項1～28のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 30】

前記第1セパレータ層および前記第2セパレータ層の少なくとも一方を複数含む請求項1～29のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項 31】

正極、負極、非水電解液および請求項1～30のいずれかに記載の電気化学素子用セパレータを含む電気化学素子。

40

【請求項 32】

前記セパレータの前記第1セパレータ層および前記第2セパレータ層の少なくとも一方が、前記正極および前記負極の少なくとも一方の電極と一体化されている請求項31に記載の電気化学素子。

【請求項 33】

前記第1セパレータ層と前記第2セパレータ層とが一体化されている請求項32に記載の電気化学素子。

【請求項 34】

50

前記非水電解液の共存下において、150 での内部抵抗が、25 における内部抵抗の5倍以上である請求項31～33のいずれかに記載の電気化学素子。

【請求項35】

請求項1に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法であって、
融点が80～130 である樹脂Aを含むスラリー状の第1セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、

耐熱温度が150 以上のフィラーと有機バインダーを含むスラリー状の第2セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、

前記第1セパレータ層形成用組成物を多孔質基体に塗布して、前記樹脂Aを主体として含む第1セパレータ層を形成する工程と、

前記第2セパレータ層形成用組成物を前記多孔質基体に塗布して、前記フィラーを主体として含むとともに前記フィラーが前記有機バインダーにより固定されてなる第2セパレータ層を形成する工程とを含み、

前記第1セパレータ層形成用組成物および前記第2セパレータ層形成用組成物の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする電気化学素子用セパレータの製造方法。

【請求項36】

前記第1セパレータ層形成用組成物および前記第2セパレータ層形成用組成物のいずれか一方の組成物を多孔質基体に塗布し、塗布した組成物が乾燥する前に他方の組成物を前記多孔質基体に塗布する請求項35に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法。

【請求項37】

請求項1に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法であって、
融点が80～130 である樹脂Aを含むスラリー状の第1セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、

耐熱温度が150 以上のフィラーと有機バインダーを含むスラリー状の第2セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、

前記第1セパレータ層形成用組成物を第1の多孔質基体に塗布して、前記樹脂Aを主体として含む第1セパレータ層を形成する工程と、

前記第2セパレータ層形成用組成物を第2の多孔質基体に塗布して、前記フィラーを主体として含むとともに前記フィラーが前記有機バインダーにより固定されてなる第2セパレータ層を形成する工程とを含み、

前記第1セパレータ層形成用組成物および前記第2セパレータ層形成用組成物の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする電気化学素子用セパレータの製造方法。

【請求項38】

前記第1セパレータ層と前記第2セパレータ層とは、電気化学素子内で重ね合わされてセパレータを形成する請求項37に記載の電気化学素子用セパレータの製造方法。

【請求項39】

請求項32に記載の電気化学素子の製造方法であって、

耐熱温度が150 以上のフィラーと有機バインダーを含むスラリー状の第2セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、

活物質含有層形成用組成物を準備する工程と、

前記活物質含有層形成用組成物を集電体に塗布し、塗布した組成物が乾燥する前に前記第2セパレータ層形成用組成物を塗布して、前記フィラーを主体として含むとともに前記フィラーが前記有機バインダーにより固定されてなる第2セパレータ層を形成する工程と

、

前記第2セパレータ層を、前記第1セパレータ層と重ねあわせてセパレータを構成する工程とを含み、

前記第2セパレータ層形成用組成物は、板状粒子を含むことを特徴とする電気化学素子の製造方法。

【請求項40】

前記フィラーは、ベーマイトを含む請求項39に記載の電気化学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【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電気化学素子用セパレータ、およびこれを用いてなり、高温環境下においても安全な電気化学素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池やスーパーキャパシタに代表される非水電解液を用いた電気化学素子は、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電気化学素子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。

10

【0003】

現行のリチウム二次電池では、正極と負極との間に介在させるセパレータとして、例えば厚みが20～30μm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（異常発熱）温度以下でセパレータの構成樹脂を溶融させて空孔を閉塞させ、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（PE）が適用されることがある。

【0004】

ところで、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増大しており、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いえない。

20

【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。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、内部短絡による異常発熱の危険性があるからである。

30

【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にはポリプロピレン（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開示されている。

40

【0007】

上記のような耐熱性の樹脂や耐熱性の繊維を用いたセパレータは、高温での寸法安定性に優れ、薄型化が可能であるが、高温時に孔が閉塞する所謂シャットダウン特性を持たないために、外部短絡や内部短絡といった電池の温度が急激に上昇する異常時の安全性を十分に確保することができない。

【0008】

このような問題を解決する技術として、特許文献7や特許文献8には、不織布を基材とし、これに熱溶融性のポリオレフィンを含ませた構成のセパレータに関する技術が示されている。このような構成のセパレータでは、確かに高温時に熱収縮することなく、また

50

ポリオレフィンの融点以上の温度になるとポリオレフィンが溶融してシャットダウン特性を示す。しかし、本発明者らが検討した結果では、上記のような構成のセパレータではポリオレフィンが柔軟であるために、例えばリチウム電池の正極に通常用いられているような無機酸化物粒子を活物質とする正極を併用して電池とすると、無機酸化物粒子が非常に硬いために、正極と負極とをセパレータを介して押し付けた場合に、正極の無機酸化物粒子の突起がセパレータを突き抜けて負極と接して短絡する可能性があり、電池の信頼性を確保するという点では問題がある。

【 0 0 0 9 】

また、特許文献 9 や特許文献 1 0 には、上記の短絡を防止する目的で、不織布に無機フィラーを含有させてセパレータを構成する方法が提案されている。しかし、このような構成のセパレータでは、シャットダウン機能が付与されていないため、安全性の確保という点に問題がある。また、特許文献 9 や特許文献 1 0 に示されている例では無機フィラーとして単なる粒状の微粒子を用いているが、本発明者らの検討によれば、粒状の無機微粒子からなる多孔質膜は、リチウムデンドライトが発生した場合にこのデンドライトが多孔質膜を容易に突き抜ける可能性が高く、デンドライトに起因する内部短絡に対する信頼性を十分に確保することができない。

【 0 0 1 0 】

更に、特許文献 9 に示されている例では無機フィラーを結着するためのバインダーを用いておらず、他方、特許文献 1 0 に示されている例では無機バインダーを用いている。このような構成のセパレータでは、折り曲げずに用いる場合には問題はないが、リチウム電池で一般的に用いているような、正極と負極とセパレータとを渦巻状に巻回して作製する巻回体とすると、無機フィラーからなるセパレータに割れが生じ易く、この割れが短絡などを引き起こす可能性がある。特に、屈曲部の径の小さい巻回体を用いる角形電池においては、セパレータの割れによる短絡などの問題が顕著である。

【 0 0 1 1 】

この他、特許文献 1 1 には、不織布と無機フィラーからなる多孔質膜にポリオレフィン粒子からなるシャットダウン層を設け、シャットダウン機能を確保した構成のセパレータが示されている。この構成によれば、セパレータの耐熱性を確保しつつ、シャットダウン機能を付与することができるが、基本となる不織布と無機フィラーからなる多孔質膜が、特許文献 1 0 に示されている構成と同様であるために、上記の問題点、すなわち、デンドライトに起因する内部短絡に対する耐性や屈曲に対する信頼性を確保するのが困難である。

【 0 0 1 2 】

【特許文献 1】特開平 5 - 3 3 5 0 0 5 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 3 0 6 5 6 8 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 2 5 9 8 5 6 号公報

【特許文献 4】特開平 1 1 - 4 0 1 3 0 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 1 - 2 9 1 5 0 3 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 3 - 1 2 3 7 2 8 号公報

【特許文献 7】特開昭 6 0 - 1 3 6 1 6 1 号公報

【特許文献 8】特開平 5 - 7 4 4 3 6 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 3 - 2 2 8 4 3 号公報

【特許文献 1 0】特表 2 0 0 5 - 5 0 2 1 7 7 号公報

【特許文献 1 1】特表 2 0 0 5 - 5 3 6 8 5 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

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、異常発熱した際の安全性と、各種原因による内部短絡に対する信頼性に優れた電気化学素子を構成し得るセパレータとその製造方法、並びにそのセパレータを備えた電気化学素子とその製造方法を提供す

10

20

30

40

50

ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の第1の電気化学素子用セパレータは、第1セパレータ層と、第2セパレータ層とを含む多孔質の電気化学素子用セパレータであって、前記第1セパレータ層は、融点が80～130である樹脂Aを主体として含み、前記第2セパレータ層は、耐熱温度が150以上のフィラーを主体として含むとともに有機バインダーを含み、かつ、厚みが2μm以上30μm以下であり、前記第2セパレータ層の前記フィラーは前記有機バインダーにより固定されており、前記第1セパレータ層および前記第2セパレータ層の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする。また、本発明の第2の電気化学素子用セパレータは、第1セパレータ層と、第2セパレータ層とを含む多孔質の電気化学素子用セパレータであって、前記第1セパレータ層は、融点以上の温度で熔融して空孔を塞ぐことにより105～135の範囲でシャットダウンを生じさせる樹脂Aを主体として含み、前記第2セパレータ層は、耐熱温度が150以上のフィラーを主体として含むとともに有機バインダーを含み、かつ、厚みが2μm以上30μm以下であり、前記第2セパレータ層の前記フィラーは前記有機バインダーにより固定されており、前記第1セパレータ層および前記第2セパレータ層の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする。

10

【0015】

また、本発明の電気化学素子は、正極、負極、非水電解液および前記本発明の電気化学素子用セパレータを含むことを特徴とする。

20

【0016】

また、本発明の電気化学素子用セパレータの第1の製造方法は、融点が80～130である樹脂Aを含むスラリー状の第1セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、耐熱温度が150以上のフィラーと有機バインダーを含むスラリー状の第2セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、前記第1セパレータ層形成用組成物を多孔質基体に塗布して、前記樹脂Aを主体として含む第1セパレータ層を形成する工程と、前記第2セパレータ層形成用組成物を前記多孔質基体に塗布して、前記フィラーを主体として含むとともに前記フィラーが前記有機バインダーにより固定されてなる第2セパレータ層を形成する工程とを含み、前記第1セパレータ層形成用組成物および前記第2セパレータ層形成用組成物の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする。

30

【0017】

また、本発明の電気化学素子用セパレータの第2の製造方法は、融点が80～130である樹脂Aを含むスラリー状の第1セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、耐熱温度が150以上のフィラーと有機バインダーを含むスラリー状の第2セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、前記第1セパレータ層形成用組成物を第1の多孔質基体に塗布して、前記樹脂Aを主体として含む第1セパレータ層を形成する工程と、前記第2セパレータ層形成用組成物を第2の多孔質基体に塗布して、前記フィラーを主体として含むとともに前記フィラーが前記有機バインダーにより固定されてなる第2セパレータ層を形成する工程とを含み、前記第1セパレータ層形成用組成物および前記第2セパレータ層形成用組成物の少なくとも一方は、板状粒子を含むことを特徴とする。

40

【0018】

また、第1セパレータ層および第2セパレータ層の少なくとも一方が、正極および負極の少なくとも一方の電極と一体化された前記本発明の電気化学素子の製造方法は、耐熱温度が150以上のフィラーと有機バインダーを含むスラリー状の第2セパレータ層形成用組成物を準備する工程と、活物質含有層形成用組成物を準備する工程と、前記活物質含有層形成用組成物を集電体に塗布し、塗布した組成物が乾燥する前に前記第2セパレータ層形成用組成物を塗布して、前記フィラーを主体として含むとともに前記フィラーが前記有機バインダーにより固定されてなる第2セパレータ層を形成する工程と、前記第2セパレータ層を、前記第1セパレータ層と重ねあわせてセパレータを構成する工程とを含み、前記第2セパレータ層形成用組成物は、板状粒子を含むことを特徴とする。

50

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、各種原因による内部短絡に対する信頼性に優れ、また、短絡や過充電などにより電池の温度が異常に上昇したときの安全性にも優れた電気化学素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明の電気化学素子用セパレータ（以下、単に「セパレータ」という。）は、多孔質の第1セパレータ層と、多孔質の第2セパレータ層とを備えた多孔質膜である。上記第1セパレータ層は、融点以上の温度で溶融する樹脂A、および、加熱により非水電解液（以下、単に「電解液」という場合がある。）を吸収して膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂Bより選ばれる少なくとも1種の樹脂（以下、単に「樹脂Aおよび/または樹脂B」という場合がある。）を主体として含んでいる。また、上記第2セパレータ層は、耐熱温度が150 以上のフィラーを主体として含むとともに有機バインダーを含んでいる。更に、上記第1セパレータ層および上記第2セパレータ層の少なくとも一方は、板状粒子を含んでいる。

【0021】

本発明のセパレータに係る第1セパレータ層は、シャットダウン機能を確保するためのものである。上記第1セパレータ層が樹脂Aを含有している場合には、本発明のセパレータが組み込まれた電気化学素子の温度が、樹脂Aの融点以上に達したときに、樹脂Aが溶融してセパレータの空孔を塞ぎ、電気化学反応の進行を抑制するシャットダウンを生じる。他方、上記第1セパレータ層が樹脂Bを含有している場合には、本発明のセパレータが組み込まれた電気化学素子の温度の上昇によって、樹脂Bが電気化学素子内の電解液を吸収して膨潤し、膨潤した粒子がセパレータの空孔を塞ぐと共に、セパレータの空孔内部に存在する流動可能な電解液が減少することにより、シャットダウンを生じる。なお、本発明のセパレータでは、第1セパレータ層に樹脂Aが含まれる場合、セパレータの空孔を塞ぐことによりシャットダウンを生じるのではなく、セパレータの表面で溶融した樹脂Aが膜を形成してLiイオンの伝導を阻害し、シャットダウンを生じる場合もある。セパレータの表面に、樹脂Aを含む第1セパレータ層が存在し、セパレータ表面での樹脂Aの体積割合が高い場合に、このようなシャットダウン機構を生じやすくなると思われる。この場合、セパレータの空孔を塞いでシャットダウンを生じるよりも、シャットダウンの応答速度が速くなることが期待できる。

【0022】

また、本発明のセパレータに係る第2セパレータ層は、セパレータ本来の機能、主に正極と負極との直接の接触による短絡を防止する機能を備えたものであり、耐熱温度が150 以上のフィラーによって、その機能を確保している。すなわち、第2セパレータ層により、電気化学素子が通常使用される温度域では、セパレータを介して正極と負極とを押し付けて電極体を構成する場合などにおいて、正極活物質がセパレータを突き抜けて負極と接触することによる短絡の発生を防止することができる。また、電気化学素子が高温となった場合には、第2セパレータ層によって、セパレータの熱収縮を抑えて、その形状を維持できるため、セパレータが熱収縮した場合に発生し得る正負極の直接の接触による短絡を防止することもできる。なお、後記の多孔質基体を除き、本明細書でいう「耐熱温度が150 以上」とは、少なくとも150 において軟化などの変形が見られないことを意味する。耐熱温度の上限は特に限定されない。

【0023】

更に、本発明のセパレータでは、第1セパレータ層および第2セパレータ層の少なくとも一方が板状粒子を含有している。第1セパレータ層、第2セパレータ層の少なくとも一方が板状粒子を含有することで、セパレータにおける正極負極間の経路、すなわち所謂曲路率が大きくなる。そのため、本発明のセパレータを用いた電気化学素子では、デンドライトが生成した場合でも、このデンドライトが負極から正極に到達し難くなり、デンドラ

イトに起因する内部短絡に対する信頼性を高めることができる。また、第2セパレータ層が板状粒子を含有する場合は、この板状粒子が「耐熱温度が150以上のフィラー」を兼ねることができ、第2セパレータ層に含まれるフィラーの少なくとも一部を板状粒子で構成することができる。

【0024】

本明細書でいう第1セパレータ層における「樹脂Aおよび/または樹脂Bを主体とする」とは、層内の固形分比率（ただし、後記の多孔質基体を有する場合においては、多孔質基体を除いた固形分比率）で、樹脂Aおよび/または樹脂Bが50体積%以上であることを意味している。また、本明細書でいう第2セパレータ層における「耐熱温度が150以上のフィラーを主体として含む」とは、層内の固形分比率（ただし、後記の多孔質基体を有する場合においては、多孔質基体を除いた固形分比率）で、耐熱温度が150以上のフィラーが50体積%以上であることを意味する。

10

【0025】

第1セパレータ層に係る樹脂Aは、融点が80～130のものが使用される。樹脂Aの融点は、例えば、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により求めることができる。

【0026】

樹脂Aとしては、電気絶縁性を有しており、電気化学素子が有する電解液に対して安定であり、更に、電気化学素子の作動電圧範囲において酸化還元されにくい電気化学的に安定な材料が好ましい。具体的には、ポリエチレン（PE）、共重合ポリオレフィン、またはポリオレフィン誘導体（塩素化ポリエチレンなど）、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）、あるいは、エチレン-メチルアクリレート共重合体やエチレン-エチルアクリレート共重合体などの、エチレン-アクリル酸共重合体が例示できる。上記共重合ポリオレフィンにおけるエチレン由来の構造単位は、85モル%以上であることが望ましい。また、ポリシクロオレフィンなどを用いることもできる。樹脂Aには、上記例示の樹脂を1種単独で用いてもよく、2種以上を用いても構わない。

20

【0027】

樹脂Aとしては、上記例示の材料の中でも、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が好適に用いられる。また、樹脂Aは、必要に応じて、樹脂に一般に添加される各種添加剤、例えば、酸化防止剤などを含有していても構わない。

30

【0028】

第1セパレータ層に係る樹脂Bとしては、通常、電気化学素子が使用される温度領域（およそ70以下）では、電解液を吸収しないかまたは吸収量が限られており、従って膨潤の度合いが一定以下であるが、シャットダウンが必要となる温度まで加熱されたときには、電解液を吸収して大きく膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大するような性質を有する樹脂が用いられる。第1セパレータ層に樹脂Bを含有するセパレータを用いた電気化学素子では、シャットダウン温度より低温側においては、樹脂Bに吸収されない流動可能な電解液がセパレータの空孔内に存在するため、セパレータ内部のLi（リチウム）イオンの伝導性が高くなり、良好な負荷特性を有する電気化学素子となる。一方、温度上昇に伴って膨潤度が増大する性質（以下、「熱膨潤性」という場合がある。）が現れる温度以上に加熱された場合には、樹脂Bは電気化学素子内の電解液を吸収して大きく膨潤し、膨潤した樹脂Bがセパレータの空孔を塞ぐと共に、流動可能な電解液が減少して電気化学素子が液枯れ状態となることにより、シャットダウンが生じて電気化学素子の安全性が確保される。しかも、シャットダウン温度を超える高温となった場合、熱膨潤性により上記液枯れが更に進行し、電気化学素子の反応が更に抑制されることになるため、シャットダウン後の高温安全性をより高めることもできる。

40

【0029】

50

樹脂 B が熱膨潤性を示し始める温度は、75 以上であることが好ましい。樹脂 B が熱膨潤性を示し始める温度を 75 以上とすることにより、Li 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温度（いわゆるシャットダウン温度）を、およそ 80 以上に設定することができるからである。一方、熱膨潤性を示す温度の下限が高くなるほど、セパレータのシャットダウン温度が高くなるので、シャットダウン温度をおよそ 130 以下に設定するために、樹脂 B の熱膨潤性を示し始める温度は、125 以下とするのが好ましく、115 以下とするのがより好ましい。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、電気化学素子の安全性向上効果が十分に確保できないことがあり、また、熱膨潤性を示す温度が低すぎると、通常の電気化学素子の使用温度域（およそ 70 以下）における Li イオンの伝導性が低くなりすぎる

10

【0030】

また、熱膨潤性を示す温度より低い温度では、樹脂 B は電解液をできるだけ吸収せず、膨潤が少ない方が望ましい。これは、電気化学素子の使用温度領域、例えば室温では、電解液は、樹脂 B に取り込まれるよりもセパレータの空孔内に流動可能な状態で保持される方が、電気化学素子の負荷特性などの特性が良好になるからである。

【0031】

常温（25 ）において樹脂 B が吸収する電解液量は、樹脂 B の体積変化を表す下記式（1）で定義される膨潤度 B_R により評価することができる。

【0032】

$$B_R = (V_0 / V_i) - 1 \quad (1)$$

ただし、上記式中、 V_0 は、電解液中に 25 で 24 時間浸漬後の樹脂 B の体積（ cm^3 ）、 V_i は、電解液に浸漬する前の樹脂 B の体積（ cm^3 ）をそれぞれ表す。

20

【0033】

本発明のセパレータにおいては、常温（25 ）における樹脂 B の膨潤度 B_R は、1 以下であることが好ましく、電解液の吸収による膨潤が小さいこと、すなわち、 B_R はできるだけ 0 に近い小さな値となることが望まれる。また、熱膨潤性を示す温度より低温側では、膨潤度の温度変化ができるだけ小さくなるものが望ましい。樹脂 B をバインダー樹脂で結着させたセパレータでは、バインダー樹脂と共に存在する状態で樹脂 B の膨潤度が小さな値となればよい。

30

【0034】

その一方で、樹脂 B としては、熱膨潤性を示す温度の下限以上に加熱された時は、電解液の吸収量が大きくなり、熱膨潤性を示す温度範囲において、温度と共に膨潤度が増大するものが用いられる。例えば、120 において測定される、下記式（2）で定義される膨潤度 B_T が、1 以上であるものが好ましく用いられる。

【0035】

$$B_T = (V_1 / V_0) - 1 \quad (2)$$

ただし、上記式中、 V_0 は、電解液中に 25 で 24 時間浸漬後の樹脂 B の体積（ cm^3 ）、 V_1 は、電解液中に 25 で 24 時間浸漬後、電解液を 120 に昇温させ、120 で 1 時間経過後における樹脂 B の体積（ cm^3 ）をそれぞれ表す。

40

【0036】

一方、上記式（2）で定義される樹脂 B の膨潤度は、大きくなりすぎると電気化学素子（例えば、電池）の変形を発生させることもあるため、10 以下であるのが望ましい。

【0037】

上記式（2）で定義される膨潤度は、樹脂 B の大きさの変化を、光散乱法や CCD カメラなどにより撮影された画像の画像解析といった方法を用いて、直接測定することにより見積もることができるが、例えば以下の方法を用いてより正確に測定することができる。

【0038】

上記式（1）および式（2）と同様に定義される、25 および 120 における膨潤度が分かっているバインダー樹脂を用い、その溶液またはエマルジョンに、樹脂 B を混合

50

してスラリーを調製し、これをポリエチレンテレフタレート（PET）シートやガラス板などの基材上に塗布してフィルムを作製し、その質量を測定する。次に、このフィルムを、25℃の電解液中に24時間浸漬して質量を測定し、更に、電解液を120℃に加熱昇温させ、120℃で1時間経過後における質量を測定し、下記式（3）～（9）によって膨潤度 B_T を算出する。なお、下記式（3）～（9）では、25℃から120℃までの昇温した際の、電解液以外の成分の体積増加は無視できるものとする。

【0039】

$$V_i = M_i \times W / P_A \quad (3)$$

$$V_B = (M_0 - M_i) / P_B \quad (4)$$

$$V_C = M_1 / P_C - M_0 / P_B \quad (5)$$

$$V_V = M_i \times (1 - W) / P_V \quad (6)$$

$$V_0 = V_i + V_B - V_V \times (B_B + 1) \quad (7)$$

$$V_D = V_V \times (B_B + 1) \quad (8)$$

$$B_T = \{V_0 + V_C - V_D \times (B_C + 1)\} / V_0 - 1 \quad (9)$$

【0040】

ここで、上記式（3）～（9）中、

V_i ：電解液に浸漬する前の樹脂Bの体積（ cm^3 ）、

V_0 ：電解液中に25℃で24時間浸漬後の樹脂Bの体積（ cm^3 ）、

V_B ：電解液中に常温で24時間浸漬後に、フィルムに吸収された電解液の体積（ cm^3 ）

、

V_C ：電解液中に常温で24時間浸漬した時点から、電解液を120℃まで昇温させ、更に120℃で1時間経過するまでの間に、フィルムに吸収された電解液の体積（ cm^3 ）

、

V_V ：電解液に浸漬する前のバインダー樹脂の体積（ cm^3 ）、

V_D ：電解液中に常温で24時間浸漬後のバインダー樹脂の体積（ cm^3 ）、

M_i ：電解液に浸漬する前のフィルムの質量（g）、

M_0 ：電解液中に常温で24時間浸漬後のフィルムの質量（g）、

M_1 ：電解液中に常温で24時間浸漬した後、電解液を120℃まで昇温させ、更に120℃で1時間経過した後におけるフィルムの質量（g）、

W：電解液に浸漬する前のフィルム中の樹脂Bの質量比率、

P_A ：電解液に浸漬する前の樹脂Bの比重（ g / cm^3 ）、

P_B ：常温における電解液の比重（ g / cm^3 ）、

P_C ：所定温度での電解液の比重（ g / cm^3 ）、

P_V ：電解液に浸漬する前のバインダー樹脂の比重（ g / cm^3 ）、

B_B ：電解液中に常温で24時間浸漬後のバインダー樹脂の膨潤度、

B_C ：上記式（2）で定義される昇温時のバインダー樹脂の膨潤度である。

【0041】

また、上記の方法により上記式（3）および上記式（7）から求められる V_i および V_0 から、上記式（1）を用いて常温での膨潤度 B_R を求めることができる。

【0042】

なお、本発明のセパレータは、非水電解液を有する電気化学素子に用いられるものであるが、従来の非水電解液を有する電気化学素子では、例えば、リチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液が非水電解液として用いられている（リチウム塩や有機溶媒の種類、リチウム塩濃度などの詳細は後述する。）。よって、樹脂Bとしては、リチウム塩の有機溶媒溶液中で、75～125℃のいずれかの温度に達した時に上記の熱膨潤性を示し始め、好ましくは上記溶液中において膨潤度 B_R および B_T が上記の値を満足するように膨潤し得るものが推奨される。

【0043】

樹脂Bとしては、耐熱性および電気絶縁性を有しており、電解液に対して安定であり、

10

20

30

40

50

更に、電気化学素子の作動電圧範囲において酸化還元されにくい電気化学的に安定な材料が好ましく、そのような材料としては、例えば、樹脂架橋体が挙げられる。より具体的には、スチレン樹脂〔ポリスチレン（P S）など〕、スチレンブタジエンゴム（S B R）、アクリル樹脂〔ポリメチルメタクリレート（P M M A）など〕、ポリアルキレンオキシド〔ポリエチレンオキシド（P E O）など〕、フッ素樹脂〔ポリフッ化ビニリデン（P V D F）など〕およびこれらの誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂の架橋体；尿素樹脂；ポリウレタン；などが例示できる。樹脂Bには、上記例示の樹脂を1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、樹脂Bは、必要に応じて、樹脂に一般に添加される各種添加剤、例えば、酸化防止剤などを含有していても構わない。

【0044】

10

樹脂Bとしては、例示の材料の中でも、スチレン樹脂架橋体、アクリル樹脂架橋体およびフッ素樹脂架橋体が好ましく、架橋P M M Aが特に好ましく用いられる。

【0045】

これら樹脂架橋体が、温度上昇により電解液を吸収して膨潤するメカニズムについては明らかでないが、ガラス転移点（T g）との相関が考えられる。すなわち、樹脂は、一般にそのT gまで加熱されたときに柔軟になるため、上記のような樹脂は、T g以上の温度で多くの電解液の吸収が可能となり膨潤するのではないかと推定される。従って、樹脂Bとしては、実際にシャットダウン作用が生じる温度が、樹脂Bが熱膨潤性を示し始める温度より多少高くなることを考慮し、75～125の範囲にT gを有する樹脂架橋体を用いることが望ましいと考えられる。なお、本明細書でいう樹脂Bである樹脂架橋体のT g

20

【0046】

上記樹脂架橋体では、電解液を含む前の所謂乾燥状態においては、温度上昇により膨張しても、温度を下げることに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ある程度可逆性があり、また、熱膨潤性を示す温度よりもかなり高い耐熱温度を有するため、熱膨潤性を示す温度の下限が100くらいであっても、200またはそれ以上まで加熱することが可能な材料を選択することができる。そのため、セパレータの作製工程などで加熱を行っても、樹脂が溶解したり樹脂の熱膨潤性が損なわれたりすることがなく、一般の加熱プロセスを含む製造工程での取り扱いが容易となる。

【0047】

30

樹脂Aおよび樹脂Bの使用形態については特に制限はなく、微粒子状のまま使用してもよく、その他に、例えば、後記の多孔質基体を構成する繊維状物を芯材として、樹脂Aまたは樹脂Bをその表面に付着させたり、その表面を被覆させたりして、第1セパレータ層に含有させてもよい。また、後記の第2セパレータ層における「耐熱温度が150以上のフィラー」などをコアとし、樹脂Aまたは樹脂Bをシェルとするコアシェル構造の形態で、第1セパレータ層に含有させてもよい。更に、樹脂Aと樹脂Bとを共に用いる場合は、例えば樹脂Bの表面に樹脂Aを付着させたり、樹脂Bの表面を樹脂Aで被覆させたりして、一体化して使用することもできる。上記使用形態において、樹脂Aおよび樹脂Bは、特に微粒子状のものをを用いることが好ましい。

【0048】

40

微粒子状の樹脂Aおよび樹脂Bを使用する場合には、乾燥時におけるこれらの樹脂の粒径がセパレータの厚みより小さければ良いが、セパレータの厚みの1/100～1/3の平均粒径を有することが好ましい。具体的には、樹脂Aおよび樹脂Bの平均粒径が0.1～20μmであることが好ましい。樹脂Aや樹脂Bの粒径が小さすぎる場合は、粒子同士の隙間が小さくなり、イオンの伝導パスが長くなって電気化学素子の特性が低下することがある。また、粒径が大きすぎると、第1セパレータ層の厚みが大きくなり、電気化学素子のエネルギー密度の低下を招くために好ましくない。本明細書でいう微粒子（樹脂A、樹脂B、後記のフィラー、後記の板状粒子）の平均粒径は、例えば、レーザー散乱粒度分布計（例えば、H O R I B A社製“L A - 920”）を用い、樹脂Aや樹脂Bの場合には、これらの樹脂を膨潤させない媒体（例えば水）に、後記のフィラーや板状粒子の場合に

50

は、これらを溶解しない媒体に、これら微粒子を分散させて測定した数平均粒子径として規定することができる。

【0049】

樹脂 A および樹脂 B は、それぞれ単独で第 1 セパレータ層に含有させることもでき、また、両者を併用することもできる。

【0050】

セパレータにおける樹脂 A および樹脂 B の含有量は、シャットダウンの効果をより得やすくするために、例えば、下記のことであることが好ましい。セパレータの全構成成分の全体積中における樹脂 A と樹脂 B との合計体積は、10 体積% 以上であることが好ましく、20 体積% 以上であることがより好ましい。また、樹脂 A と樹脂 B との合計体積が、第 1 セパレータ層の全構成成分の全体積中（後記の多孔質基体を用いる場合には、該多孔質基体を除く全構成成分の全体積中）、50 体積% 以上であることが好ましく、70 体積% 以上であることがより好ましく、80 体積% 以上であることが特に好ましい。更に、後記の方法により求められる第 2 セパレータ層の空孔率が 10 ~ 50 % であり、且つ樹脂 A と樹脂 B との合計体積が、第 2 セパレータ層の全空孔体積の 50 % 以上であることが好ましい。樹脂 A は、発熱時に溶解して第 2 セパレータ層の空孔を塞ぐことによりシャットダウン効果を発揮するため、樹脂 A の体積は第 2 セパレータ層の全空孔体積に対して一定以上であることが望ましい。また、樹脂 B は、発熱時にセパレータに保持されている電解液を吸収して膨潤して液枯れを生じさせることによりシャットダウン効果を発揮し、また第 2 セパレータ層の全空孔体積が樹脂 B の膨潤に使用できる電解液の量に関係するため、樹脂 B の体積は第 2 セパレータ層の全空孔体積に対して一定以上であることが望ましい。樹脂 A と樹脂 B との合計体積の上限は特に限定されない。

【0051】

一方、セパレータの高温時における形状安定性確保の点から、セパレータの全構成成分の全体積中における樹脂 A と樹脂 B との合計体積は、80 体積% 以下であることが好ましく、40 体積% 以下であることがより好ましい。

【0052】

第 2 セパレータ層に係るフィラーは、耐熱温度が 150 以上で、電気絶縁性を有しており、電解液やセパレータ製造の際に使用する溶媒に対して安定であり、更に電気化学素子の作動電圧範囲において酸化還元されにくい電気化学的に安定なものであれば、有機粒子でも無機粒子でもよいが、分散性などの点から微粒子であることが好ましく、安定性などの点から無機微粒子がより好ましく用いられる。

【0053】

上記無機粒子の構成材料の具体例としては、例えば、酸化鉄、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 BaTiO_2 、 ZrO_2 などの無機酸化物；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの無機窒化物；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；シリコン、ダイヤモンドなどの共有結合性結晶；モンモリロナイトなどの粘土；などが挙げられる。ここで、上記無機酸化物は、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、マイカなどの鉱物資源由来物質またはこれらの人造物などであってもよい。また、金属； SnO_2 、スズ-インジウム酸化物（ITO）などの導電性酸化物；カーボンブラック、グラファイトなどの炭素質材料；などで例示される導電性材料の表面を、電気絶縁性を有する材料、例えば、上記の無機酸化物などで被覆することにより電気絶縁性を持たせた粒子であってもよい。上記の無機酸化物の中でも、 Al_2O_3 、 SiO_2 およびベーマイトが好ましく、リチウムデンドライトの発生に起因する内部短絡を防止する効果が最も高いベーマイトが特に好ましく用いられる。上記ベーマイトとしては、粒径や形状を制御しやすく、電気化学素子の特性に悪影響を与えるイオン性の不純物を低減できる合成ベーマイトであることがさらに望ましい。

【0054】

また、上記有機微粒子（有機粉末）としては、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレン、架橋ポリジビニルベンゼン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体架橋物、ポ

リイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン - ホルムアルデヒド縮合物などの各種架橋高分子微粒子（ただし、樹脂 B に該当しないもの）や、ポリプロピレン（PP）、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド、ポリアセタール、熱可塑性ポリイミドなどの耐熱性高分子微粒子などが例示できる。また、これらの有機微粒子を構成する有機樹脂（高分子）は、上記例示の材料の混合物、変性体、誘導体、共重合体（ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体）、架橋体（上記の耐熱性高分子微粒子の場合）であってもよい。

【0055】

フィラーの形状としては、例えば、球状に近い形状であってもよく、板状であってもよいが、短絡防止の点からは、板状の粒子であることが好ましい。板状粒子の代表的なものとしては、板状の Al_2O_3 や板状のベーマイトなどが挙げられる。

10

【0056】

フィラーの粒径は、前述の測定法で測定される数平均粒子径で、例えば、好ましくは $0.01 \mu m$ 以上、より好ましくは $0.1 \mu m$ 以上であって、好ましくは $15 \mu m$ 以下、より好ましくは $5 \mu m$ 以下である。

【0057】

フィラーの含有量は、内部短絡防止の効果を向上させるためには、セパレータの全構成成分の全体積中、20 体積% 以上とするのが好ましく、50 体積% 以上とするのがより好ましい。また、セパレータにおける樹脂 A や樹脂 B の含有量を確保してシャットダウン特性を維持するためには、セパレータの全構成成分中におけるフィラーの含有量は、80 体積% 以下に抑制することが好ましい。

20

【0058】

フィラーを主体として含む第 2 セパレータ層には、後記の繊維状物や上記の樹脂 A、樹脂 B、その他の添加粒子などを含有させることもできるが、上記の通り、第 2 セパレータ層は主に正負極の短絡を防止するセパレータとしての本来の機能を確保するためのものであり、第 2 セパレータ層中のフィラーの含有量が少ないと、この機能を確保するのが困難になる。そのため、第 2 セパレータ層中におけるフィラーの含有量は、全固形分量（後記の多孔質基体を用いる場合には、多孔質基体を除いた全固形分量）の全体積中、50 体積% 以上であることが好ましく、70 体積% 以上であることがより好ましく、80 体積% 以上であることが更に好ましい。

30

【0059】

本発明のセパレータでは、第 1 セパレータ層および第 2 セパレータ層の少なくとも一方に板状粒子を含有させる。第 2 セパレータ層が板状粒子を含有する場合には、前述の通り、板状粒子が第 2 セパレータ層に係るフィラーを兼ねることができる。

【0060】

板状粒子の形態としては、アスペクト比が $2 \sim 100$ であることが好ましく、より好ましくは 5 以上、最も好ましくは 10 以上であって、また、50 以下であることがより望ましい。また、粒子の平板面の長軸方向長さ（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、1 に近い値であることが望ましい。

40

【0061】

板状粒子における上記の平板面の長軸方向長さ（長軸方向長さ / 短軸方向長さ）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、板状粒子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。

【0062】

また、板状粒子の平均粒径としては、セパレータの厚みより小さければよく、一方、セパレータの厚みの $1/100$ 以上とするのが好ましい。より具体的には、前述の測定法で測定される数平均粒子径で、例えば、好ましくは $0.01 \mu m$ 以上、より好ましくは $0.1 \mu m$ 以上であって、好ましくは $15 \mu m$ 以下、より好ましくは $5 \mu m$ 以下である。

50

【0063】

セパレータ中での板状粒子の存在形態は、平板面がセパレータの面に対して略平行であることが好ましく、より具体的には、セパレータの表面近傍における板状粒子について、その平板面とセパレータの面との平均角度が 30° 以下であることが好ましく、最も好ましくは、当該平均角度が 0° 、すなわち、セパレータの表面近傍における板状粒子の平板面が、セパレータの面に対して平行であることである。ここでいう「表面近傍」とは、セパレータの表面から全体厚みに対しておよそ 10% の範囲を指す。板状粒子の存在形態が上記のような場合には、電極表面に析出するリチウムデンドライトや電極表面の活物質の突起により内部短絡が生じるのをより効果的に防ぐことができる。

【0064】

板状粒子の材質としては、板状のフィラーの具体例として上で例示した無機微粒子（代表的には、板状の Al_2O_3 や板状のベーマイトなど）の他に、耐熱温度が $150^{\circ}C$ 以上の樹脂材料などを用いることもできる。板状粒子の構成材料は、2種以上を併用することもできる。

【0065】

第1セパレータ層および第2セパレータ層の少なくとも一方に板状粒子を含有させることによる効果をより有効に発揮させるためには、板状粒子の含有量は、セパレータの全構成成分の全体積中（ただし、後記の多孔質基体を用いる場合には、多孔質基体を除いた全構成成分の全体積中）、 25% 以上であることが好ましく、 40% 以上であることがより好ましく、 70% 以上であることが更に好ましい。

【0066】

板状粒子は、第2セパレータ層に含有させることがより好ましく、第2セパレータ層において、フィラーを板状粒子とすることが更に好ましい。

【0067】

本発明のセパレータに係る第1セパレータ層および第2セパレータ層には、セパレータの形状安定性の確保などのために有機バインダーを含有させることが好ましく、一方のみでもよいが、それぞれの層に含有させることが好ましい。有機バインダーとしては、EVA（酢酸ビニル由来の構造単位が $20\sim 35\%$ のもの）、エチレン-エチルアクリレート共重合体（EEA）などのエチレン-アクリル酸共重合体、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）、ポリビニルブチラル（PVB）、ポリビニルピロリドン（PVP）、架橋アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが挙げられるが、特に、 $150^{\circ}C$ 以上の耐熱温度を有する耐熱性のバインダーが好ましく用いられる。有機バインダーは、上記例示のものを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0068】

上記例示の有機バインダーの中でも、EVA、エチレン-アクリル酸共重合体、フッ素系ゴム、SBRなどの柔軟性の高いバインダーが好ましい。このような柔軟性の高い有機バインダーの具体例としては、三井デュポンポリケミカル社のEVA“エバフレックスシリーズ”、日本ユニカー社のEVA、三井デュポンポリケミカル社のエチレン-アクリル酸共重合体“エバフレックス-EEAシリーズ”、日本ユニカー社のEEA、ダイキン工業社のフッ素ゴム“ダイエルラテックスシリーズ”、JSR社のSBR“TRD-2001”、日本ゼオン社のSBR“BM-400B”などがある。

【0069】

上記の有機バインダーを使用する場合には、後記するセパレータ形成用の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ればよい。

【0070】

また、セパレータの形状安定性や柔軟性を確保するために、繊維状物などをフィラーや樹脂A、樹脂Bと混在させてもよい。繊維状物としては、耐熱温度が $150^{\circ}C$ 以上であって、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に下記に詳述する電解液や、セパ

10

20

30

40

50

レータ製造の際に使用する溶媒に安定であれば、特に材質に制限はない。本明細書でいう「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おり、アスペクト比は１０以上であることが好ましい。

【００７１】

繊維状物の具体的な構成材料としては、例えば、セルロースおよびその変成体〔カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ヒドロキシプロピルセルロース（ＨＰＣ）など〕、ポリオレフィン〔ポリプロピレン（ＰＰ）、プロピレンの共重合体など〕、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）、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、ジルコニア、シリカなどの無機酸化物；などを挙げることができ、これらの構成材料を２種以上併用して繊維状物を構成してもよい。また、繊維状物は、必要に応じて、各種添加剤、例えば、繊維状物が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。

【００７２】

また、本発明のセパレータでは、上記有機バインダーによりフィラーを固定する場合は、第２セパレータ層が、セパレータの基材としてある程度は機能するため、セパレータを電極と一体化する場合にはその取り扱い性はさほど問題にはならないが、独立膜として用いた場合の取り扱い性を向上させるためには、独立した多孔質基体を基材として用いることが望ましい。多孔質基体は、上記の繊維状物が織布、不織布（紙を含む）などのシート状物を形成してなる耐熱温度が１５０℃以上のものであり、市販の不織布などを多孔質基体として用いることができる。この態様のセパレータでは、多孔質基体の空隙内にフィラーや樹脂Ａ、樹脂Ｂの微粒子を含有させることが好ましい。また、多孔質基体と、フィラーや樹脂Ａ、樹脂Ｂの微粒子とを結着させるため、前述の有機バインダーを用いることもできる。

【００７３】

また、本発明のセパレータに係る第１セパレータ層および／または第２セパレータ層を電極と一体化させずに独立膜として扱う場合には、多孔質基体を用いることで強度が増し、より取り扱いが容易となるので望ましい。

【００７４】

多孔質基体の「耐熱性」は、軟化などによる実質的な寸法変化が生じないことを意味し、対象物の長さの変化、すなわち、多孔質基体においては、室温での長さに対する収縮の割合（収縮率）が５％以下を維持することのできる上限温度（耐熱温度）がシャットダウン温度よりも十分に高いか否かで耐熱性を評価する。シャットダウン後の電気化学素子の安全性を高めるために、多孔質基体は、シャットダウン温度よりも２０℃以上高い耐熱温度を有することが望ましく、より具体的には、多孔質基体の耐熱温度は、１５０℃以上であることが好ましく、１８０℃以上であることがより好ましい。耐熱温度の上限は特に限定されない。

【００７５】

多孔質基体は、樹脂Ａおよび／または樹脂Ｂを主体とする第１セパレータ層に用いることもできるし、フィラーを主体として含む第２セパレータ層に用いることもできる。また、第１セパレータ層と第２セパレータ層の両者に多孔質基体を用いることもできる。その場合、第１セパレータ層と第２セパレータ層とが、１つの多孔質基体を共有して一体化していてもよく、第１セパレータ層、第２セパレータ層ごとに別の多孔質基体を有していてもよい。

【００７６】

多孔質基体を用いてセパレータを構成する場合には、樹脂Ａ、樹脂Ｂ、フィラーおよび板状粒子などの全部または一部が、多孔質基体の空隙内に存在する形態とすることが好ましい。このような形態とすることで、樹脂Ａ、樹脂Ｂ、フィラーおよび板状粒子などの作用をより有効に発揮させることができる。

【００７７】

繊維状物（多孔質基体を構成する繊維状物、その他の繊維状物を含む）の直径は、セパレータの厚み以下であればよいが、例えば、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。径が大きすぎると、繊維状物同士の絡み合いが不足するため、例えばシート状物を形成して多孔質基体を構成する場合に、その強度が小さくなって取り扱いが困難となることがある。また、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、電気化学素子の負荷特性を低下させてしまうことがある。

【0078】

本発明のセパレータにおける繊維状物の含有量は、全構成成分の全体積中、例えば、10体積%以上、より好ましくは20体積%以上であって、90体積%以下、より好ましくは80体積%以下であることが望ましい。セパレータ中での繊維状物の存在状態は、例えば、長軸（長尺方向の軸）の、セパレータ面に対する角度が平均で 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。

10

【0079】

また、繊維状物を多孔質基体として用いる場合には、多孔質基体の占める割合が、セパレータの全構成成分の全体積中、10体積%以上90体積%以下となるように、他の成分の含有量を調整するのが望ましい。

【0080】

電気化学素子における短絡防止効果をより高め、セパレータの強度を確保して取り扱い性を良好にする観点から、本発明のセパレータの厚みは、 $3 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。他方、電気化学素子のエネルギー密度をより高める観点からは、本発明のセパレータの厚みは、 $30 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

20

【0081】

また、第1セパレータ層の厚みは、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上であって、好ましくは $15 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下である。そして、第2セパレータ層の厚みは、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以上であって、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下である。

【0082】

また、本発明のセパレータの空孔率としては、電解液の保液量を確保してイオン透過性を良好にするために、乾燥した状態で、15%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましい。一方、セパレータ強度の確保と内部短絡の防止の観点から、本発明のセパレータの空孔率は、乾燥した状態で、70%以下であることが好ましく、60%以下であることがより好ましい。セパレータの空孔率： $P(\%)$ 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、下記(10)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。

30

【0083】

$$P = 100 - \left(\sum_i a_i / \rho_i \right) \times (m / t) \quad (10)$$

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

40

【0084】

また、上記式(10)において、 m を第2セパレータ層の単位面積あたりの質量(g/cm^2)とし、 t を第2セパレータ層の厚み(cm)とすることで、上記式(10)を用いて第2セパレータ層の空孔率： $P(\%)$ を求めることもできる。この方法により求められる第2セパレータ層の空孔率は、前述の通り、10~50%であることが好ましい。

【0085】

樹脂Bを含むセパレータでは、電気化学素子の組み立て後において、樹脂Bが電解液を吸収して膨潤し、セパレータの空孔率が多少低下しても問題はなく、セパレータの空孔率が10%以上であれば好適である。

【0086】

50

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 g/mm^2 の圧力下で100mLの空気が膜を透過する秒数で示されるガーレー値が、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。さらに、セパレータの強度としては、直径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場合がある。

【0087】

本発明のセパレータのシャットダウン特性は、例えば、非水電解液の共存下において、電気化学素子の内部抵抗の温度変化により求めることができる。具体的には、電気化学素子を恒温槽中に設置し、温度を室温(25)から毎分1の割合で上昇させ、電気化学素子の内部抵抗が上昇する温度を求めることで測定することが可能である。この場合、150における電気化学素子の内部抵抗は、室温(25)の5倍以上であることが好ましく、10倍以上であることが更に好ましい。上記内部抵抗の上限は特に限定されない。

【0088】

本発明のセパレータは、従来のPE製多孔質フィルムで構成されるセパレータとは異なり、強い応力をかけることなく製造することが可能であるため、製造後の残留応力が殆どないかまたは全くなく、第2セパレータ層の存在と相まって、熱収縮し難い構成となっている。加えて、前述の多孔質基体を用いて構成したセパレータでは、多孔質基体为本質的に殆ど熱収縮しないため、より熱収縮が抑制される。このように本発明のセパレータは、製造方法の面からも、高温下における電気化学素子の安全性向上を図ることができる。

【0089】

このような本発明のセパレータでは、上記の各構成を採用することによって、150での熱収縮率を1%以下とすることができる。すなわち、電気化学素子の内部が150程度になっても、セパレータの収縮が殆ど生じないため、正負極の接触による短絡を防止することができ、高温での電気化学素子の安全性を高めることができる。熱収縮率の下限値は特に限定されず、0%に近ければ近いほど好ましい。本明細書でいうセパレータにおける「150の熱収縮率」とは、セパレータを恒温槽に入れ、温度を150まで上昇させて30分放置した後に取り出して、恒温槽に入れる前のセパレータの寸法と比較することで求められる寸法の減少割合を百分率で表したものである。

【0090】

本発明のセパレータの製造方法としては、例えば、下記の(a)～(d)の方法を採用できる。製造方法(a)は、多孔質基体に、樹脂Aおよび/または樹脂Bを含有する第1セパレータ層形成用組成物(スラリーなどの液状組成物など)、または耐熱温度が150

以上のフィラーを含有する第2セパレータ層形成用組成物(スラリーなどの液状組成物など)を塗布した後、所定の温度で乾燥し、その後他方の組成物を塗布してから所定の温度で乾燥する製造方法である。この場合の多孔質基体としては、具体的には、上記例示の各材料を構成成分に含む繊維状物の少なくとも1種で構成される織布や、これら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が例示できる。

【0091】

第1セパレータ層形成用組成物は、樹脂Aおよび/または樹脂B(例えば、微粒子状のもの)の他、必要に応じて、フィラー(板状粒子とすることもできる。)、有機バインダーなどを含有し、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。なお、有機バインダーについては溶媒に溶解させることもできる。第1セパレータ層形成用組成物に用いられる溶媒は、樹脂Aや樹脂B、フィラーなどを均一に分散でき、また、有機バインダー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、一般に有機溶媒が好適に用いられる。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サイ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、有機バインダー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。

【0092】

第2セパレータ層形成用組成物は、フィラー（板状粒子とすることもできる）の他、必要に応じて樹脂Aや樹脂B（例えば、微粒子状のもの）、有機バインダーなどを含有し、これらを溶媒に分散させたものである。溶媒には、第1セパレータ層形成用組成物用のものとして例示した各種溶媒と同じものを用いることができ、また、適宜界面張力を制御する成分として第1セパレータ層形成用組成物に関して例示した上記の各種成分を加えてもよい。

10

【0093】

第1セパレータ層形成用組成物および第2セパレータ層形成用組成物は、樹脂A、樹脂B、フィラーおよび有機バインダーを含む固形分含量を、例えば10～80質量%とすることが好ましい。

【0094】

上記多孔質基体の空孔の開口径が比較的大きい場合、例えば、5 μ m以上の場合には、これが電気化学素子の短絡の要因となりやすい。よって、この場合には、樹脂Aや樹脂B、フィラー、板状粒子などの全部または一部が、多孔質基体の空隙内に存在する構造とすることが好ましい。多孔質基体の空隙内に樹脂Aや樹脂B、フィラー、板状粒子などを存在させるには、例えば、これらを含有するセパレータ層形成用組成物を多孔質基体に塗布した後、一定のギャップを通し、余分の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。

20

【0095】

セパレータに含有させる板状粒子の配向性を高めてその機能をより有効に作用させるためには、板状粒子を含有するセパレータ層形成用組成物を多孔質基体に塗布し含浸させた後、上記組成物にシェアや磁場をかけるといった方法を用いればよい。例えば、上記のように、板状粒子を含有するセパレータ層形成用組成物を多孔質基体に塗布した後、一定のギャップを通すことで、上記組成物にシェアをかけることができる。

30

【0096】

また、樹脂Aや樹脂B、フィラー、板状粒子など、それぞれの構成物の持つ作用をより有効に発揮させるために、上記構成物を偏在させて、セパレータの膜面と平行または略平行に、上記構成物が層状に集まった形態としてもよい。このような形態とするには、例えば、ダイコーターやリバースロールコーターのヘッドやロールを2つ用いて、多孔質基体の裏表両方向から別々の組成物、例えば、第1セパレータ層形成用組成物と第2セパレータ層形成用組成物を別々に塗布し、乾燥する方法が採用できる。

【0097】

本発明のセパレータの製造方法（b）は、多孔質基体に第1セパレータ層形成用組成物または第2セパレータ層形成用組成物を塗布し、塗布した組成物が乾燥する前に他方の組成物を塗布し、乾燥させる方法である。

40

【0098】

本発明のセパレータの製造方法（c）は、第1セパレータ層形成用組成物を多孔質基体に塗布し、乾燥して、樹脂Aおよび/または樹脂Bを主体とする第1セパレータ層を形成し、別の多孔質基体に第2セパレータ層形成用組成物を塗布し、乾燥して、耐熱温度が150以上のフィラーを主体として含む第2セパレータ層を形成し、これら2つのセパレータ層を重ね合わせて1つのセパレータとする方法である。この場合、第1セパレータ層と第2セパレータ層とは一体化されていてもよいし、それぞれ独立した構成であって、電気化学素子の組み立てにより、電気化学素子内で重ね合わされた状態で一体のセパレータ

50

として機能するものであってもよい。

【0099】

本発明のセパレータの製造方法(d)は、第1セパレータ層形成用組成物および第2セパレータ層形成用組成物に、更に必要に応じて繊維状物を含有させ、これをフィルムや金属箔などの基板上に塗布し、所定の温度で乾燥した後に、該基板から剥離する方法である。(d)の方法でも、(c)の方法と同様に、樹脂Aおよび/または樹脂Bを主体とする第1セパレータ層とフィラーを主体として含む第2セパレータ層とは、それぞれ独立した構成としてもよいし、一体化された構成としてもよい。第1セパレータ層と第2セパレータ層とが一体化された構成とする場合は、(a)の方法と同様に一方のセパレータ層を形成し乾燥した後に他方のセパレータ層を形成してもよいし、一方のセパレータ層形成用組成物を塗布し、乾燥する前に他方のセパレータ層形成用組成物を塗布してもよいし、両者のセパレータ層形成用組成物を同時に塗布する所謂同時重層塗布方式を用いてもよい。

10

【0100】

また、(d)の方法によって、電気化学素子を構成する正極および負極の少なくとも一方の電極の表面に、第1セパレータ層または第2セパレータ層を形成して、セパレータと電極とを一体化した構造としてもよい。この場合、両方のセパレータ層を正極および負極の少なくとも一方の電極に形成することもできるし、いずれかのセパレータ層を両方の電極に形成することもできるし、第1セパレータ層を正極または負極の一方に形成し、第2セパレータ層を他方の電極に形成することも可能である。

【0101】

20

本発明のセパレータは、上記(a)~(d)の方法で製造した各構造に限定されるものではない。例えば、(c)の方法と(d)の方法を組み合わせることで形成される態様、すなわち第1セパレータ層または第2セパレータ層のいずれか一方に多孔質基体を用い、他方に多孔質基体を用いない構成とすることもできる。また、第1セパレータ層または第2セパレータ層の一方を電極と一体化した構成とし、他方を独立したセパレータ層とすることもできる。

【0102】

また、樹脂Aおよび/または樹脂Bを主体とする第1セパレータ層と、フィラーを主体として含む第2セパレータ層とは、それぞれ1層ずつである必要はなく、複数の層がセパレータ中にあってもよい。例えば、第2セパレータ層の両面に第1セパレータ層を形成した構成としてもよい。ただし、層数を増やすことでセパレータの厚みを増やして、内部抵抗の増加やエネルギー密度の低下を招く虞があるので、層数を多くしすぎるのは好ましくなく、セパレータ層の層数は5層以下であることが好ましい。また、樹脂Aや樹脂Bは、粒子状で個々に独立して存在していてもよく、互いに、または繊維状物などに、一部が融着されていても構わない。また、第1セパレータ層と第2セパレータ層とは、一体化して独立膜としてセパレータを構成する以外に、それぞれ独立した構成要素とし、電気化学素子が組み立てられた段階で、電気化学素子内で重ね合わされた状態となり、正極と負極の間に介在するセパレータとして機能するようにすることもできる。さらに、第1セパレータ層と第2セパレータ層とは接している必要はなく、それらの間に別の層、例えば、多孔質基体を構成する繊維状物の層などが介在していてもよい。

30

40

【0103】

本発明のセパレータを適用できる電気化学素子は、非水電解液を用いるものであれば特に限定されるものではなく、リチウム二次電池の他、リチウム一次電池やスーパーキャパシタなど、高温での安全性が要求される用途であれば好ましく適用できる。すなわち、本発明の電気化学素子は、上記本発明のセパレータを備えていれば、その他の構成・構造については特に制限はなく、従来の非水電解液を有する各種電気化学素子(リチウム二次電池、リチウム一次電池、スーパーキャパシタなど)が備えている各種構成・構造を採用することができる。

【0104】

以下、本発明の電気化学素子の一例として、リチウム二次電池への適用について詳述す

50

る。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。

【0105】

正極としては、従来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、正極活物質として、 $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2$ （ $-0.1 < x < 0.1$ 、 $\text{M} : \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Mg}$ など）で表される層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物、 LiMn_2O_4 やその元素の一部を他元素で置換したスピネル構造のリチウムマンガン酸化物、 LiMPO_4 （ $\text{M} : \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$ など）で表されるオリビン型化合物などを用いることが可能である。上記層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 や $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_{x-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ （ $0.1 > x > 0.3$ 、 $0.01 > y > 0.2$ ）などのほか、少なくとも Co 、 Ni および Mn を含む酸化物（ $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{5/12}\text{Ni}_{5/12}\text{Co}_{1/6}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{3/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ など）などを例示することができる。

10

【0106】

上記正極活物質には、導電助剤としてカーボンブラックなどの炭素材料、およびバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（ PVDF ）などフッ素樹脂が添加されて正極合剤が調製される。この正極合剤を用いて、例えば集電体の上に正極活物質含有層が形成される。

【0107】

また、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 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔が好適に用いられる。

20

【0108】

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活物質含有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。

【0109】

負極としては、従来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、負極活物質として、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（ MCMCB ）、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。

30

【0110】

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 などのバインダー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（負極活物質含有層）に仕上げたもの、あるいは、上記各種合金やリチウム金属の箔を単独、もしくは集電体上に積層したものなどが負極として用いられる。

40

【0111】

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、下限は $5 \mu\text{m}$ であることが望ましい。また、負極側のリード部は、正極側のリード部と同様にして形成すればよい。

【0112】

電極は、上記正極と上記負極とを、本発明のセパレータを介して積層した電極積層体や、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。

50

【0113】

非水電解液としては、前述したように、リチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液が用いられる。リチウム塩としては、溶媒中で解離して 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しにくいものであれば特に制限は無い。例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 などの無機リチウム塩、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3(2 \leq n \leq 5)$ 、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ （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。

【0114】

非水電解液に用いる有機溶媒としては、上記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、

- ブチロラクトンなどの環状エステル、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、メトキシプロピオニトリルなどのニトリル類、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、これらは2種以上混合して用いることもできる。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。

【0115】

上記リチウム塩の非水電解液中での濃度としては、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ とすることが好ましく、 $0.9 \sim 1.25 \text{ mol/L}$ とすることがより好ましい。

【0116】

上記のような正極活物質含有層を有する正極や、負極活物質含有層を有する負極は、例えば、正極合剤をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの溶媒に分散させてなる正極活物質含有層形成用組成物(スラリーなど)や、負極合剤をNMPなどの溶媒に分散させてなる負極活物質層形成用組成物(スラリーなど)を集電体上に塗布し、乾燥することにより作製される。この場合、例えば、正極活物質含有層形成用組成物を集電体上に塗布し、該組成物が乾燥する前に、前述の第1セパレータ層形成用組成物および第2セパレータ層形成用組成物の少なくとも一方を塗布することにより、正極と、第1セパレータ層および/または第2セパレータ層との一体化物を形成することができる。また、負極活物質含有層形成用組成物を集電体上に塗布し、該組成物が乾燥する前に、第1セパレータ層形成用組成物および第2セパレータ層形成用組成物の少なくとも一方を塗布することにより、負極と、第1セパレータ層および/または第2セパレータ層との一体化物を形成することができる。

【0117】

本発明の電気化学素子(例えば、上記リチウム二次電池)は、上記のように電極とセパレータ層とを一体化することにより製造することができる。また、本発明の電気化学素子は、従来の電気化学素子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。

【実施例】

【0118】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0119】

10

20

30

40

50

本実施例における樹脂 B の膨潤度 B_R および B_T は、前述の手法により、前述の式 (1) ~ (9) に基づいて求められた膨潤度である。また、各実施例で示す第 1 セパレータ層および第 2 セパレータ層における各成分の体積含有率は、多孔質基体 (不織布) を使用している場合には、この多孔質基体を除く全構成成分の全体積中の体積含有率である。更に、各実施例で示す樹脂 A の融点 (融解温度) および樹脂 B の T_g は、いずれも JIS K 7121 の規定に準じて、DSC を用いて測定した値である。

【0120】

< 製造例 1 (負極の作製) >

負極活物質である黒鉛 : 95 質量部と、バインダーである 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、集電体となる厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅箔の両面に、活物質塗布長が表面 320mm 、裏面 260mm 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 45mm になるように切断して、長さ 330mm 、幅 45mm の負極を作製した。更に、この負極の銅箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

【0121】

< 製造例 2 (正極の作製) >

正極活物質である 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、およびバインダーである PVDF : 5 質量部を、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 $319 \sim 320\text{mm}$ 、裏面 $258 \sim 260\text{mm}$ 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 $150\ \mu\text{m}$ 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 330mm 、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タブを溶接してリード部を形成した。

【0122】

(実施例 1)

製造例 1 で作製した負極の両面に、PE 微粒子 (平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 、融点 125°C) の水分散体 (固形分濃度 40 質量%) [液状組成物 (1-A)] をブレードコーターにより塗布して乾燥し、厚みが $5\ \mu\text{m}$ になるように、樹脂 A である PE を主体とする第 1 セパレータ層を形成した。また、製造例 2 で作製した正極の両面にも同様に、厚み $5\ \mu\text{m}$ の、樹脂 A である PE 微粒子を主体とする第 1 セパレータ層を形成した。正極上および負極上に形成した第 1 セパレータ層は、樹脂 A である PE 微粒子のみにより構成されており、第 1 セパレータ層における樹脂 A の体積含有率は 100% である。

【0123】

次に、PE 微粒子 (平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 、融点 125°C) の水分散液 (固形分濃度 40 質量%) 2000g とエタノール 800g とを容器に入れ、ディスパーで、 2800rpm の条件で 1 時間攪拌して分散させ、更に、フィラーとしてシリカ (SiO_2) 微粒子 (平均粒径 : $0.4\ \mu\text{m}$ 、粒度分布 : $0.3 \sim 0.7\ \mu\text{m}$) 2400g 、バインダーとして自己架橋性アクリル樹脂エマルジョンを固形分量としてフィラー 100 質量部に対して 3 質量部になるように加えて 3 時間攪拌して、均一なスラリー状の液状組成物 (2-A) を得た。この液状組成物 (2-A) 中に、多孔質基体となる厚みが $15\ \mu\text{m}$ の PP 製メルトブロー不織布を通し、引き上げ塗布により液状組成物 (2-A) を塗布した後、乾燥することにより、不織布の空隙内に樹脂 A (PE) およびフィラー (シリカ微粒子) を含有し、シリカ微粒子を主体とする第 2 セパレータ層となる多孔質膜 (厚み $20\ \mu\text{m}$) を得た。

【0124】

本実施例で用いたシリカ微粒子は、SEM 観察による結果から板状粒子を 25 体積% 含んでいる。また、PE の比重を 1.0g/cm^3 、シリカの比重を 2.2g/cm^3 、アクリル樹脂の比重を 1.2g/cm^3 として算出した第 2 セパレータ層中のシリカ微粒子の体積含有率は、58% である。

10

20

30

40

50

【0125】

上記第1セパレータ層を有する正極および上記第1セパレータ層を有する負極と共に、第2セパレータ層となる多孔質膜を渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。この巻回電極体を押しつぶして扁平状にし、電池容器内に装填した。また、非水電解液として、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比1:2で混合した溶媒に、 LiPF_6 を1.2 mol/Lの濃度で溶解させた溶液を準備した。上記非水電解液を上記電池内に注入した後、封止を行って、リチウム二次電池とした。なお、本実施例におけるセパレータは、上記正極上および上記負極上に形成した第1セパレータ層と、不織布を基材とした第2セパレータ層（多孔質膜）の両方を合わせた全体を指す（後記の各実施例においても、同様である。）。

10

【0126】

（実施例2）

シリカ微粒子に代えて、板状アルミナ（ Al_2O_3 ）微粒子（平均粒径2 μm 、アスペクト比50）を4400 g用いた以外は、実施例1の液状組成物（2-A）と同様にして、液状組成物（2-B）を調製した。液状組成物（2-B）と実施例1で使用した液状組成物（1-A）とを、互いに対向する位置にダイを2つ備えたダイコーターを用いて、厚み18 μm のPET製湿式不織布（多孔質基体）の両面に同時に塗布することで、樹脂AであるPEを主体とする第1セパレータ層と、フィラーである板状アルミナ微粒子を主体とする第2セパレータ層とを有する多孔質膜を得た。第1セパレータ層および第2セパレータ層の厚みは、それぞれおよそ10 μm であった。

20

【0127】

PEの比重を1.0 g/cm³、アルミナの比重を4.0 g/cm³として算出した第2セパレータ層中の板状アルミナ微粒子の体積含有率は、58%である。

【0128】

製造例1で作製した負極と、上記多孔質膜と、製造例2で作製した正極とを、上記多孔質膜の第2セパレータ層側が負極側となるように重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。この巻回電極体を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0129】

（実施例3）

フィラーとして板状ベーマイト（平均粒径1 μm 、アスペクト比10）1000 gを水1000 gに分散させ、更にバインダーとしてSBRラテックス120 gを加えて均一に分散させて、液状組成物（2-C）を調製した。液状組成物（2-C）中に厚みが15 μm のPP製メルトブロー不織布（多孔質基体）を通し、引き上げ塗布により液状組成物（2-C）を塗布した後、乾燥することにより、不織布の空隙内にフィラー（板状ベーマイト）を含有し、この板状ベーマイトを主体とする第2セパレータ層となる多孔質膜（厚み20 μm ）を得た。この多孔質膜を、実施例1で使用した液状組成物（1-A）中通し、引き上げ塗布により液状組成物（1-A）を塗布した後、乾燥することにより、第2セパレータ層の表裏両面に樹脂AであるPE微粒子を主体とする第1セパレータ層を有する多孔質膜を得た。

30

40

【0130】

SBRの比重を0.97 g/cm³、ベーマイトの比重を3.0 g/cm³として算出した第2セパレータ層中の板状ベーマイトの体積含有率は、87%である。

【0131】

上記多孔質膜を用いた以外は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を作製した。なお、本実施例のセパレータについて、単独で、150℃まで加熱して室温まで冷却した後、その断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、セパレータの表面に、第1セパレータ層のPE微粒子の熔融により形成された薄膜が存在していることを確認した。

【0132】

（実施例4）

50

実施例 3 で調製した液状組成物 (2 - C) に、更に架橋 P M M A (平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ 、 $B_R = 0.5$ 、 $B_T = 4$ 、 $T_g : 105$) の水分散体 (固形分比率 40 質量%) を 330 g 加え、均一に分散させて液状組成物 (2 - D) とした。

【 0 1 3 3 】

液状組成物 (2 - C) の代わりに液状組成物 (2 - D) を用いた以外は、実施例 3 と同様に、板状ペーマイトを主体とし更に樹脂 B である架橋 P M M A を含有する第 2 セパレータ層の表裏両面に、樹脂 A である P E 微粒子を主体とする第 1 セパレータ層を有する多孔質膜を得た。この多孔質膜を用いた以外は、実施例 2 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 3 4 】

S B R の比重を $0.97 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、ペーマイトの比重を $3.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、架橋 P M M A の比重を $1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ として算出した第 2 セパレータ層中の板状ペーマイトの体積含有率は、68% である。

【 0 1 3 5 】

(実施例 5)

樹脂 B である架橋 P M M A 微粒子 (平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 、 $B_R = 1.0$ 、 $B_T = 5$ 、 $T_g : 85$) の水分散体 (固形分比率 40 質量%) 1000 g に、バインダーとして実施例 3 で用いたものと同じ S B R ラテックス 100 g を加え、均一になるように分散させて液状組成物 (1 - B) とした。

【 0 1 3 6 】

液状組成物 (1 - A) の代わりに液状組成物 (1 - B) を用いた以外は、実施例 3 と同様に、板状ペーマイトを主体とする第 2 セパレータ層の表裏両面に、樹脂 B である架橋 P M M A 微粒子を主体とする第 1 セパレータ層を有する多孔質膜を得た。この多孔質膜を用いた以外は、実施例 2 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 3 7 】

S B R の比重を $0.97 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、架橋 P M M A の比重を $1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ として算出した第 1 セパレータ層中の架橋 P M M A 微粒子の体積含有率は、89% である。

【 0 1 3 8 】

(実施例 6)

フィラーとして、実施例 3 で用いたものと同じ板状ペーマイトと、更に別の板状ペーマイト (平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 50) とを、質量比で 4 : 1 に混合した混合物を用いた以外は、実施例 3 の液状組成物 (2 - C) と同様にして液状組成物 (2 - E) を調製した。この液状組成物 (2 - E) 中に、多孔質基体となる厚みが $15 \mu\text{m}$ の P E T 製湿式不織布を通し、引き上げ塗布により液状組成物 (2 - E) を塗布した後、乾燥することにより、不織布の空隙内にフィラー (板状ペーマイト) を含有し、この板状ペーマイトを主体とする第 2 セパレータ層となる多孔質膜 (厚み $20 \mu\text{m}$) を得た。

【 0 1 3 9 】

S B R の比重を $0.97 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、ペーマイトの比重を $3.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ として算出した第 2 セパレータ層中の板状ペーマイトの体積含有率は、87% である。

【 0 1 4 0 】

また、実施例 1 と同様にして、製造例 1 で作製した負極の両面に液状組成物 (1 - A) を塗布し、乾燥して、樹脂 A である P E 微粒子を主体とする第 1 セパレータ層を形成した。

【 0 1 4 1 】

上記負極と製造例 2 で作製した正極とを上記多孔質膜を介して重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。この巻回電極体を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 4 2 】

(実施例 7)

フィラーとして、実施例 1 で用いたものと同じシリカ微粒子 1000 g を用い、これを

10

20

30

40

50

水 1 0 0 0 g 中に分散させた。更に、バインダーとして、実施例 3 で用いたものと同じ S B R ラテックスを 1 2 0 g 加え、均一に分散させて液状組成物 (2 - F) とした。この液状組成物 (2 - F) に厚みが 1 5 μ m の P P 製メルトブロー不織布 (多孔質基体) を通し、引き上げ塗布により液状組成物 (2 - F) を塗布した後、乾燥する前に液状組成物 (1 - A) をダイコーターを用いて塗布し、乾燥して、樹脂 A である P E 微粒子を主体とする第 1 セパレータ層と、フィラーであるシリカ微粒子 (板状のものを含む) を主体とする第 2 セパレータ層とを有する多孔質膜 (厚み 2 3 μ m) を得た。

【 0 1 4 3 】

S B R の比重を 0 . 9 7 g / c m ³、シリカの比重を 2 . 2 g / c m ³として算出した第 2 セパレータ層中のシリカ微粒子の体積含有率は、 9 0 % である。

10

【 0 1 4 4 】

上記多孔質膜を用いた以外は、実施例 2 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 4 5 】

(実施例 8)

バインダーである E V A (酢酸ビニル由来の構造単位が 3 4 モル %) 1 0 0 g、およびトルエン 6 k g を容器に入れ、均一に溶解するまで室温にて攪拌した。更に、樹脂 A として、P E 微粒子 (平均粒径 5 μ m、融点 1 0 5) 1 k g を加え、ディスパーで、2 8 0 0 r p m の条件で 1 時間攪拌して分散させた。更に、アルミナ微粒子 (平均粒径 0 . 4 μ m) を 1 k g 加え、攪拌して液状組成物 (1 - C) を調製した。液状組成物 (1 - C) を、実施例 1 と同様に製造例 1 で作製した負極の両面に塗布し、乾燥して、厚みが 1 0 μ m の、樹脂 A である P E を主体とし更にアルミナ微粒子を含有する第 1 セパレータ層を負極上に形成した。

20

【 0 1 4 6 】

P E の比重を 1 . 0 g / c m ³、E V A の比重を 0 . 9 4 g / c m ³、アルミナの比重を 4 . 0 g / c m ³として算出した第 1 セパレータ層中の P E 微粒子の体積含有率は、 7 4 % である。

【 0 1 4 7 】

次に、製造例 2 で作製した正極の両面に、液状組成物 (2 - C) をブレードコーターを用いて、乾燥時の厚みが 1 0 μ m になるように塗布し、乾燥して、フィラーである板状ベーマイトを主体とする第 2 セパレータ層を正極上に形成した。

30

【 0 1 4 8 】

上記第 1 セパレータ層を形成した負極と第 2 セパレータ層を形成した正極とを重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。この巻回電極体を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 4 9 】

(実施例 9)

液状組成物 (1 - A) 1 k g に、更にアルミナ微粒子 (平均粒径 0 . 4 μ m) を 4 0 0 g 加え、均一に分散させて液状組成物 (1 - D) を調製した。

【 0 1 5 0 】

液状組成物 (2 - D) 中に、厚みが 1 5 μ m の P E T 製湿式不織布 (多孔質基体) を通し、引き上げ塗布により液状組成物 (2 - D) を塗布した後、乾燥する前に、更に液状組成物 (1 - D) をダイコーターを用いて塗布して乾燥し、樹脂 A である P E 微粒子を主体とし更にアルミナ微粒子を含有する第 1 セパレータ層および板状ベーマイトを主体とし更に樹脂 B である架橋 P M M A を含有する第 2 セパレータ層を有する多孔質膜 (厚み 2 0 μ m) を得た。

40

【 0 1 5 1 】

P E の比重を 1 . 0 g / c m ³、アルミナの比重を 4 . 0 g / c m ³として算出した第 1 セパレータ層中の P E 微粒子の体積含有率は、 8 0 % である。

【 0 1 5 2 】

上記多孔質膜を用いた以外は、実施例 2 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

50

【 0 1 5 3 】

(実施例 1 0)

アルミナ微粒子 (平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$) 1 kg を水 1 kg 中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーに、更にバインダーとして自己架橋性アクリル樹脂エマルジョン (固形分比率 $45 \text{ 質量}\%$) を 100 g 加えて攪拌し、液状組成物 (2 - G) を調製した。

【 0 1 5 4 】

製造例 1 で作製した負極の両面に、液状組成物 (2 - G) をブレードコーターにより塗布して乾燥し、厚みが $5 \mu\text{m}$ になるように、フィラーであるアルミナ微粒子を主体とする第 2 セパレータ層を形成した。

【 0 1 5 5 】

バインダーの比重を $1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、アルミナの比重を $4 \text{ g} / \text{cm}^3$ として算出した第 2 セパレータ層中のアルミナ微粒子の体積含有率は、 87% である。

【 0 1 5 6 】

また、液状組成物 (1 - A) 1 kg に、更に実施例 3 で用いたものと同じ板状ペーマイト 1 kg を加え、均一に分散させて液状組成物 (1 - E) を調製した。この液状組成物 (1 - E) 中に厚みが $15 \mu\text{m}$ の PP 製メルトブロー不織布 (多孔質基体) を通し、引き上げ塗布により液状組成物 (1 - E) を塗布した後、乾燥することにより、不織布の空隙内に樹脂 A (PE 微粒子) および板状粒子 (板状ペーマイト) を含有し、PE 微粒子を主体とする第 1 セパレータ層となる多孔質膜 (厚み $20 \mu\text{m}$) を得た。

【 0 1 5 7 】

PE の比重を $1.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、ペーマイトの比重を $3.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ として算出した第 1 セパレータ層中の PE 微粒子の体積含有率は 55% で、板状ペーマイトの体積含有率は 45% である。

【 0 1 5 8 】

上記負極と製造例 2 で作製した正極とを上記多孔質膜を介して重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。この巻回電極体を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 5 9 】

(実施例 1 1)

液状組成物 (2 - C) 中に厚み $15 \mu\text{m}$ の PET 製湿式不織布 (多孔質基体) を通し、引き上げ塗布により液状組成物 (2 - C) を塗布した後、乾燥することにより、不織布の空隙内にフィラー (板状ペーマイト) を含有し、板状ペーマイトを主体とする第 2 セパレータ層となる多孔質膜 (厚み $20 \mu\text{m}$) を得た。

【 0 1 6 0 】

樹脂 B である架橋 PMMA (平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 、 $B_T = 1.0$ 、 $B_R = 5$ 、 $T_g : 85$) の水分散体 (固形分比率 $40 \text{ 質量}\%$) 1 kg に、バインダーとして実施例 3 で用いたものと同じ SBR ラテックス 100 g を加えて攪拌し、液状組成物 (1 - F) を調製した。この液状組成物 (1 - F) を、製造例 1 で作製した正極の両面にブレードコーターを用いて塗布して乾燥し、厚みが $6 \mu\text{m}$ の、樹脂 B である架橋 PMMA 微粒子を主体とする第 1 セパレータ層を形成した。

【 0 1 6 1 】

SBR の比重を $0.97 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、架橋 PMMA の比重を $1.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ として算出した第 1 セパレータ層中の架橋 PMMA 微粒子の体積含有率は、 89% である。

【 0 1 6 2 】

製造例 1 で作製した負極と第 2 セパレータ層を形成した正極とを上記多孔質膜を介して重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。この巻回電極体を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 6 3 】

(実施例 1 2)

液状組成物 (1 - A) を用いた以外は、実施例 1 0 と同様にして、樹脂 A である PE 微

10

20

30

40

50

粒子を主体とする第1セパレータ層となる多孔質膜（厚み20 μ m、多孔質膜1）を得た。また、液状組成物（2-C）を用い、実施例11と同様にして、板状ペーマイトを主体とする第2セパレータ層となる多孔質膜（厚み20 μ m、多孔質膜2）を得た。

【0164】

製造例1で作製した正極と製造例2で作製した負極とを、上記多孔質膜1および多孔質膜2を多孔質膜2が負極側となるように介在させつつ重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を得た。この巻回電極体を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0165】

（実施例13）

液状組成物（1-A）の代わりに液状組成物（1-D）を用いた以外は、実施例12における多孔質膜1と同様にして、樹脂AであるPE微粒子を主体とし更にアルミナ微粒子を含有する第1セパレータ層となる多孔質膜3を作製した。また、液状組成物（2-C）の代わりに液状組成物（2-D）を用いた以外は、実施例12における多孔質膜2と同様にして、板状ペーマイトを主体とし更に樹脂Bである架橋PMMAM微粒子を含有する第2セパレータ層となる多孔質膜4を作製した。

【0166】

製造例1で作製した正極と製造例2で作製した負極とを、上記多孔質膜3および多孔質膜4を多孔質膜4が負極側となるように介在させつつ重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を得た。この巻回電極体を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0167】

（実施例14）

板状アルミナ（平均粒径2 μ m、アスペクト比50）1kgに、水1kg、バインダーであるEVAのエマルジョン（酢酸ビニル由来の構造単位が20モル%、固形分比率50質量%）100gを加え、ディスパーで、2800rpmの条件で1時間攪拌して分散させ、更に、アルミナ繊維（平均繊維径3 μ m、平均繊維長10cm）300gを加え、均一になるまで室温にて攪拌して、液状組成物（2-H）を得た。液状組成物（2-H）を、ダイコーターを用いて、塗布厚50 μ mでPET基材上に塗布し、乾燥した後、PET基材から剥離することにより、フィラーである板状アルミナを主体とする第2セパレータ層となる多孔質膜（厚み15 μ m）を得た。

【0168】

EVAの比重を0.94g/cm³、アルミナの比重を4.0g/cm³として算出した第2セパレータ層中の板状アルミナの体積含有率は、66%である。

【0169】

また、液状組成物（1-C）を用いて、実施例8と同様にして、厚みが10 μ mの、樹脂AであるPE微粒子を主体とし更にアルミナ微粒子を含有する第1セパレータ層を負極上に形成した。

【0170】

第1セパレータ層を有する負極と上記多孔質膜と製造例2で作製した正極とを重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体とした。この巻回電極体を用いた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0171】

（実施例15）

液状組成物（2-H）を用い、実施例14と同様にPET基材上に塗布し、乾燥する前に、更に液状組成物（1-A）をブレードコーターを用いて塗布厚15 μ mで塗布し、乾燥した後にPET基材から剥離することにより、樹脂AであるPE微粒子を主体とする第1セパレータ層と、フィラーである板状アルミナを主体とする第2セパレータ層とを有する多孔質膜を得た。

【0172】

10

20

30

40

50

製造例 1 で作製した正極と製造例 2 で作製した負極とを、上記多孔質膜を第 2 セパレータ層が負極側となるように重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体とした。この巻回電極体を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 7 3 】

(比較例 1)

実施例 1 2 で作製した多孔質膜 2 のみをセパレータとして用いた以外は、実施例 1 2 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 7 4 】

(比較例 2)

実施例 1 2 で作製した多孔質膜 1 のみをセパレータとして用いた以外は、実施例 1 2 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 7 5 】

(比較例 3)

P E 製微多孔膜 (厚み 2 0 μ m) を用い、製造例 1 で作製した負極と製造例 2 で作製した正極とを、上記 P E 製微多孔膜を介在させつつ重ね合わせ、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。この巻回電極体を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【 0 1 7 6 】

実施例 1 ~ 1 5 および比較例 1 ~ 3 におけるセパレータの構成を表 1 および表 2 に示す。表 1 および表 2 において、空孔率は前述の式 (1 0) により求めたものであり、また、「樹脂体積 / 空孔体積」とは、第 2 セパレータ層の空孔体積を 1 0 0 % としたときの、第 1 セパレータ層に含まれる樹脂 A と樹脂 B との合計体積の比率 (%) を意味している。更に、各層の構成では、多孔質基体 (不織布) やバインダーは省略しており、構成中のサイズは、特に断りが無い限り平均粒径であり、その他のサイズは平均値である。

【 0 1 7 7 】

【表 1】

	第1セパレータ層		第2セパレータ層	
	構成	樹脂体積／ 空孔体積 (%)	構成	空孔率 (%)
実施例1	PE微粒子(1 μ m)	100	シリカ(0.4 μ m) PE微粒子(1 μ m)	25
実施例2	PE微粒子(1 μ m)	143	アルミナ(2 μ m、アスペクト比50) PE微粒子(1 μ m)	35
実施例3	PE微粒子(1 μ m)	93	ペーマイト(1 μ m、アスペクト比10)	27
実施例4	PE微粒子(1 μ m)	89	ペーマイト(1 μ m、アスペクト比10) 架橋PMMA(0.4 μ m)	28
実施例5	架橋PMMA(0.1 μ m)	93	ペーマイト(1 μ m、アスペクト比10)	27
実施例6	PE微粒子(1 μ m)	38	ペーマイト(1 μ m、アスペクト比10) ペーマイト(0.8 μ m、アスペクト比50)	33
実施例7	PE微粒子(1 μ m)	72	シリカ(0.4 μ m)	27
実施例8	PE微粒子(5 μ m) アルミナ(0.4 μ m)	100	ペーマイト(1 μ m、アスペクト比10)	40
実施例9	PE微粒子(1 μ m) アルミナ(0.4 μ m)	56	ペーマイト(1 μ m、アスペクト比10) 架橋PMMA(0.4 μ m)	28

【 0 1 7 8 】

【表 2】

	第1セパレータ層		第2セパレータ層	
	構成	樹脂体積／ 空孔体積 (%)	構成	空孔率 (%)
実施例10	PE微粒子(1 μ m) ペーマイト(1 μ m、アスペクト比10)	275	アルミナ(0.3 μ m)	40
実施例11	架橋PMMA(0.1 μ m)	56	ペーマイト(1 μ m、アスペクト比10)	27
実施例12	PE微粒子(1 μ m)	185	ペーマイト(1 μ m、アスペクト比10)	27
実施例13	PE微粒子(1 μ m) アルミナ(0.4 μ m)	143	ペーマイト(1 μ m、アスペクト比10) 架橋PMMA(0.4 μ m)	28
実施例14	PE微粒子(5 μ m) アルミナ(0.4 μ m)	53	アルミナ(2 μ m、アスペクト比50) アルミナ(径3 μ m、繊維長10cm)	50
実施例15	PE微粒子(1 μ m)	53	アルミナ(2 μ m、アスペクト比50) アルミナ(径3 μ m、繊維長10cm)	50
比較例1	なし	—	ペーマイト(1 μ m、アスペクト比10)	27
比較例2	PE微粒子(1 μ m)	—	なし	—
比較例3	PE製微多孔膜			

10

20

【0179】

また、実施例1～15および比較例1～3の各リチウム二次電池について、下記の評価を行った。

【0180】

まず、実施例1～15および比較例1、3のリチウム二次電池について、以下の方法により、それぞれの電池に用いたセパレータのシャットダウン温度を求めた。電池を恒温槽に入れ、30 から150 まで毎分1 の割合で温度上昇させて加熱し、電池の内部抵抗の温度変化を求めた。そして、抵抗値が30 での値の5倍以上に上昇したときの温度を、シャットダウン温度とした。また、150 に達した状態で更に30分間温度を維持し、電池の表面温度および電池電圧を測定した。

30

【0181】

更に、比較例2の電池についても、同様に内部抵抗の温度変化を測定しようとしたが、電池作製時に内部短絡が生じていることが判明し、電池としての評価を行うことができなかった。すなわち、比較例2のセパレータは、フィラーを含有する第2セパレータ層がないために、両面からの押し付けに対する強度が弱く、電池作製時に正極と負極が押し付けられて内部短絡を生じたものと思われる。

【0182】

上記の評価結果を表3に示す。また、実施例3および比較例3の電池における内部抵抗の温度変化をそれぞれ図1および図2に示す。

【0183】

40

【表 3】

	シャットダウン温度 (°C)	150°Cで30分保持 した際の状況
実施例1	122	異常なし
実施例2	122	異常なし
実施例3	122	異常なし
実施例4	122	異常なし
実施例5	135	異常なし
実施例6	122	異常なし
実施例7	122	異常なし
実施例8	105	異常なし
実施例9	122	異常なし
実施例10	122	異常なし
実施例11	135	異常なし
実施例12	122	異常なし
実施例13	122	異常なし
実施例14	105	異常なし
実施例15	122	異常なし
比較例1	—	表面温度上昇
比較例3	137	電圧低下

【0184】

表3に示すように、実施例1～15のセパレータでは、シャットダウン温度が105～135の範囲となり、電池の高温での安全性を確保するのに適切な温度範囲でシャットダウンを生じることが明らかとなった。また、実施例1～15の電池では、その後150で30分保持しても、電池の表面温度が上昇したり、電圧が低下するといった異常は見られなかった。

【0185】

また、実施例3の電池では、図1に示すように、150で30分保持しても内部抵抗が低下することなくシャットダウンの状態が保たれ、シャットダウン後の安全性が維持された。

【0186】

これに対し、比較例1のセパレータは、シャットダウン機能を確保するための樹脂Aおよび樹脂Bを有していないため、シャットダウンが生じなかった。また、150で30分保持することにより、電池の表面温度が異常に上昇した。これは、シャットダウンが働かなかったためと推測される。

【0187】

また、比較例3の電池では、図2に示すように、150で30分保持することで、内部抵抗が急激に低下して内部短絡を生じやすい状態となることがわかった。これは、セパレータが収縮しているためと推測される。更に、比較例3の電池では、表3に示すように、150で30分保持することで、電池電圧が低下する異常が認められた。

【0188】

更に、実施例1～15、比較例3のリチウム二次電池について、以下の条件で充電を行い、充電容量および放電容量をそれぞれ求め、充電容量に対する放電容量の割合を充電効率として評価した。充電は、0.2Cの電流値で電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電を行い、次いで、4.2Vでの定電圧充電を行う定電流 - 定電圧充電とした。充電終了

までの総充電時間は15時間とした。充電後の電池は、0.2Cの放電電流で、電池電圧が3.0Vになるまで放電を行ったところ、実施例1～15の電池は、比較例3の電池と同様に、充電効率がほぼ100%となり、充電時のリチウムデンドライトの生成が抑止され電池として良好に作動することが確認できた。

【0189】

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】

10

【0190】

以上説明したように、本発明によれば、各種原因による内部短絡に対する信頼性に優れ、また、短絡や過充電などにより電池の温度が異常に上昇したときの安全性にも優れた電気化学素子を提供することができる。

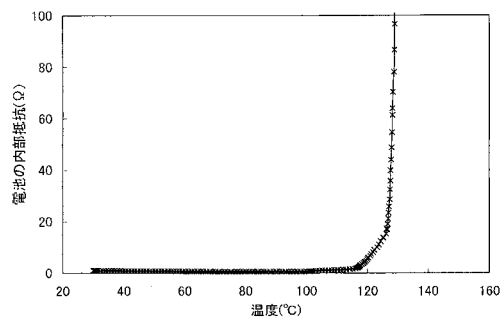
【図面の簡単な説明】

【0191】

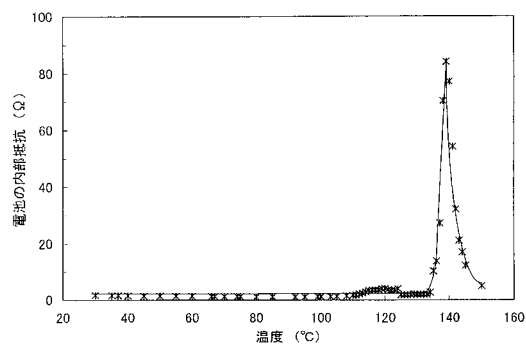
【図1】実施例3のリチウム二次電池における内部抵抗の温度変化を示す図である。

【図2】比較例3のリチウム二次電池における内部抵抗の温度変化を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 吉宣

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開2004-014127(JP,A)

特開2007-149507(JP,A)

特開2007-125821(JP,A)

特開2007-273443(JP,A)

特開2007-005158(JP,A)

特開2003-007279(JP,A)

特開2003-317693(JP,A)

特開2004-241135(JP,A)

特開2000-048639(JP,A)

特開2002-151040(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/16

H01M 10/40