

(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
2015年2月19日(19.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/022862 A1

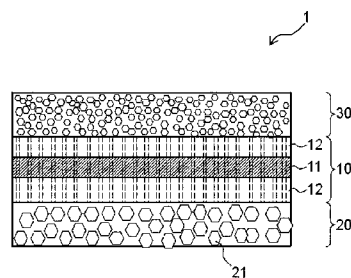
- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
B32B 5/32 (2006.01) H01M 10/058 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070105
- (22) 国際出願日: 2014年7月30日(30.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-168174 2013年8月13日(13.08.2013) JP
特願 2013-168724 2013年8月14日(14.08.2013) JP
特願 2013-205433 2013年9月30日(30.09.2013) JP
- (71) 出願人: 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 満永 雅一(MITSUNAGA, Masakazu); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 高森 良幸 (TAKAMORI, Yoshiyuki); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 野家 明彦(NOIE, Akihiko); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 松本 修明
- (74) 代理人: 永井 冬紀(NAGAI, Fuyuki); 〒1000011 東京都千代田区幸町2丁目2番2号 富国生命ビル 永井特許事務所 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), ユーロパ (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

[続葉有]

(54) Title: SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICES, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 電気化学素子用セパレータおよび電気化学素子

【図1】



(57) Abstract: This separator for electrochemical devices is characterized by being provided with: a microporous first separator layer which is mainly formed of a thermoplastic resin and shuts down at a predetermined temperature; a microporous second separator layer which has heat resistance; and a microporous third separator layer which contains a low-melting-point material that melts at a lower temperature than the thermoplastic resin of the first separator layer, and which shuts down at a temperature that is lower than the shutdown temperature of the first separator layer. This separator for electrochemical devices is also characterized in that the low-melting-point material of the third separator layer has a melt viscosity of from 5 mPa·s to 100,000 mPa·s (inclusive) at 140°C.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/022862 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

電気化学素子用セパレータは、熱可塑性樹脂を主体とし、所定の温度でシャットダウンを行う微多孔性の第 1 セパレータ層と、耐熱性を有し、かつ微多孔性の第 2 セパレータ層と、第 1 セパレータ層の熱可塑性樹脂よりも低い温度で熔融する低融点材を含有し、第 1 セパレータ層のシャットダウン温度よりも低温でシャットダウンを行う微多孔性の第 3 セパレータ層とを備え、第 3 セパレータ層の低融点材の 140℃における熔融粘度が、5 mPa・s 以上、10000 mPa・s 以下であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：電気化学素子用セパレータおよび電気化学素子

技術分野

[0001] 本発明は、電気化学素子用セパレータおよび電気化学素子に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの電気化学素子は、携帯電話、ノートパソコン、電気自動車、電源用大型蓄電池などの種々の用途で利用されているが、電源供給時間の長時間化や出力増大の必要から、その高容量化、高エネルギー密度化、高電圧化などが要請されている。また、リチウムイオン二次電池では、高エネルギー密度化などに伴って、異常発熱などの熱暴走の危険性が高まることから、安全対策も強く求められている。

[0003] 例えば、リチウムイオン二次電池では、主要部材として正極、負極、セパレータおよび非水電解液を有しており、セパレータは、絶縁性の多孔質膜からなり、正極と負極との間に配置され、これらを隔てることで電池の内部短絡を防止しつつ、その貫通孔を通じて非水電解液中のイオンを透過させるといった役割を担っている。

[0004] リチウムイオン二次電池の熱暴走の殆どは、電池の内部短絡をトリガーとして発生していることから、セパレータへの機能付与がリチウムイオン二次電池の安全対策において重要な位置を占めているといえる。リチウムイオン二次電池の安全性を考慮したセパレータへの機能付与としては、これまで、電池が発熱した際に、セパレータが、その素材であるポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂の融点を超えると融解して貫通孔を閉じ、電流を遮断することにより、電池の更なる発熱を抑制するといったシャットダウン機能の付与が一般的である。

[0005] セパレータにおけるシャットダウン機能を発揮する温度は、シャットダウン温度と呼ばれる。電池の温度上昇によりシャットダウン温度に到達すると、シャットダウン機能により電流を遮断する。しかし、電池が安全に停止す

る場合であっても、シャットダウン温度到達後にすぐに温度低下に転じるわけではなく、シャットダウン温度をある程度越えてから、温度低下に入る。

[0006] リチウムイオン二次電池に用いられるセパレータは、熱可塑性樹脂製の微多孔性の膜（以降、微多孔膜と呼ぶ。）であり、多孔性と強度向上のために、一軸延伸や二軸延伸が施される。上記延伸のために、上記の微多孔膜にはひずみが生じており、これが原因となって、電池温度上昇時の熱収縮によって破膜が起こることがある。この破膜が起こる温度は、シャットダウン温度より高くはあるが、非常に近い位置にある。

[0007] 上記の微多孔膜のみを用いたセパレータは、電池温度の上昇によってシャットダウン温度に到達した後、シャットダウン機能を発揮して電流を遮断する。しかし、上記の事情により、電池の温度は、上昇速度が抑えられつつも、上昇を続ける。熱収縮による破膜が起こる温度に到達すると、上記セパレータが破膜してしまい、正極と負極の接触による内部短絡を引き起こすおそれがある。

[0008] そこで、特許文献1に示されるセパレータでは、上記のような微多孔膜を使用せず、破膜するおそれのない織布や不織布などを使用している。そして、このような織布や不織布はシャットダウン機能を持たないため、シャットダウン機能を持った樹脂を織布や不織布に含ませている。

[0009] 従来の微多孔膜を用いたセパレータでは上述の破膜の問題がある。また、特許文献1に記載のセパレータでは、破膜の問題はなくなったものの、シャットダウン温度よりもかなり高い温度まで電池温度が上昇すると、シャットダウン機能を持った樹脂が織布や不織布から流出するという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：日本国特開2007-157723号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] このように、シャットダウン機能を持つ構成が1つしかない場合、温度上昇の抑制が十分でないという問題がある。

課題を解決するための手段

[0012] (1) 本発明の第1の態様によると、電気化学素子用セパレータは、熱可塑性樹脂を主体とし、所定の温度でシャットダウンを行う微多孔性の第1セパレータ層と、耐熱性を有し、かつ微多孔性の第2セパレータ層と、第1セパレータ層の熱可塑性樹脂よりも低い温度で溶融する低融点材を含有し、第1セパレータ層のシャットダウン温度よりも低温でシャットダウンを行う微多孔性の第3セパレータ層とを有し、第3セパレータ層の低融点材の140℃における溶融粘度が、5 mPa・s以上、100000 mPa・s以下である。

(2) 本発明の第2の態様によると、電気化学素子用セパレータは、第1の態様の電気化学素子用セパレータにおいて、第1セパレータ層の一方の面に第2セパレータ層が積層され、他方の面に第3セパレータ層が積層されることが好ましい。

(3) 本発明の第3の態様によると、電気化学素子用セパレータは、第2の態様の電気化学素子用セパレータにおいて、第3のセパレータ層の第1セパレータ層に対する140℃での溶融充填率が、3%以上200%以下であることが好ましい。

(4) 本発明の第4の態様によると、電気化学素子用セパレータは、第1～3の態様のいずれかの電気化学素子用セパレータにおいて、融点の異なる複数の微多孔膜より形成されることが好ましい。

(5) 本発明の第5の態様によると、電気化学素子用セパレータは、第1～4のいずれかの電気化学素子用セパレータにおいて、熱可塑性樹脂の融点が125℃以上170℃以下であり、低融点材の融点が、80℃以上140℃以下であることが好ましい。

(6) 本発明の第6の態様によると、電気化学素子用セパレータは、第1～5のいずれかの態様の電気化学素子用セパレータにおいて、第2セパレータ

層が無機フィラーを含有することが好ましい。

(7) 本発明の第7の態様によると、電気化学素子用セパレータは、第6の態様の電気化学素子用セパレータにおいて、無機フィラーが、水酸化アルミニウム、ベーマイト、アルミナ、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウムおよびシリカよりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

(8) 本発明の第8の態様によると、電気化学素子用セパレータは、第1～7のいずれかの態様の電気化学素子用セパレータにおいて、第1セパレータ層は延伸法および空孔形成法の少なくともいずれか一方を用いて形成された微多孔膜であって、第2セパレータ層および第3セパレータ層は、第1セパレータ層にセパレータ層形成用組成物を塗布して形成されたものであることが好ましい。

(9) 本発明の第9の態様によると、電気化学素子用セパレータは、第1～7のいずれかの態様の電気化学素子用セパレータにおいて、第1セパレータ層の厚みが4～20 μm であり、第2セパレータ層の厚みが3～10 μm であり、第3セパレータ層の厚みが3～10 μm であることが好ましい。

(10) 本発明の第10の態様によると、電気化学素子用セパレータは、第1～7のいずれかの態様の電気化学素子用セパレータにおいて、第2セパレータ層は、無機フィラーと有機バインダーとを含み、無機フィラーの含有率は第2セパレータ層の全体積当たり40体積%以上95体積%以下であり、有機バインダーの含有率は第2セパレータ層の全体積当たり0.5体積%以上10体積%以下であることが好ましい。

(11) 本発明の第11の態様によると、電気化学素子用セパレータは、第1～7のいずれかの態様の電気化学素子用セパレータにおいて、第3セパレータ層は、熱可塑性樹脂と有機バインダーとを含み、熱可塑性樹脂の含有率は第3セパレータ層の構成成分の全体積当たり70体積%以上であり、有機バインダーの含有率は第3セパレータ層の構成成分の全体積当たり0.5体積%以上であることが好ましい。

(12) 本発明の第12の態様によると、電気化学素子は、正極、負極、セパレータ、非水電解液を有し、セパレータは、第1～11の電気化学素子用セパレータである。

(13) 本発明の第13の態様によると、電気化学素子は、第12の態様の電気化学素子において、第3セパレータ層は、負極に対向することが好ましい。

(14) 本発明の第14の態様によると、電気化学素子は、第11または12の態様の電気化学素子において、セパレータが、正極と負極の少なくともいずれか一方と一体化されていることが好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、安全性の高い電気化学素子用セパレータ、および、電気化学素子を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明のセパレータの断面図。

[図2]本発明のセパレータの断面図。

[図3]セパレータと電池に関する、実施例と比較例の比較表。

[図4]本発明のセパレータの抵抗値の温度依存性。

[図5]従来のセパレータの抵抗値の温度依存性。

発明を実施するための形態

[0015] セパレータは、正極と負極との間に介在させて重ね合わせられ、リチウムイオン二次電池等の電気化学素子の電極群を構成する。本発明のセパレータの実施形態について述べた後、当該セパレータが搭載される、本発明の電気化学素子の実施形態について述べる。

[0016] ——セパレータの実施形態——

以下、本発明のセパレータについて説明する。本発明のセパレータは、少なくとも第1セパレータ層、第2セパレータ層、第3セパレータ層という3層を有し、複数設定されたシャットダウン温度でそれぞれシャットダウンを行う多層構造となっている。さらに、熱収縮や素材の融解による破膜に対す

る耐性を備える。まず、各セパレータ層について述べ、次に、本発明のセパレータの構成等について述べる。

[0017] <第1セパレータ層>

第1セパレータ層は、セパレータの基材となるものであり、主に第1セパレータ層によって、電気化学素子の有する正極と負極とが隔離される。セパレータは、一方面側と他方面側を連通するリチウムイオンが通過可能な複数の空孔を有している。第1セパレータ層は、熱可塑性樹脂を主体とするものであり、セパレータを用いた電気化学素子の内部温度が、第1セパレータ層を構成する熱可塑性樹脂の融点以上になった際には、熱可塑性樹脂が溶融して第1セパレータ層の微多孔を塞ぎ、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。この第1セパレータ層によるシャットダウン層を2次シャットダウン層と呼ぶ。第1セパレータ層は、不織布などの多孔質基体を備える構成としてもよい。なお、本発明によるセパレータは、2次シャットダウン層よりも低温で溶融する1次シャットダウン層、すなわち低温シャットダウン層をも含むことを特徴とするが、この1次シャットダウン層もしくは低温シャットダウン層については後述する。

[0018] 第1セパレータ層を構成する熱可塑性樹脂としては、電気絶縁性を有し、電気化学素子内に保持される非水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難く、電気化学的に安定な材料が好ましい。このような熱可塑性樹脂の具体例としては、例えば、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、変性ポリエチレン（変性PE）、ポリプロピレン（PP）、パラフィン、蠟共重合ポリオレフィン、ポリオレフィン誘導体（塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、フッ素樹脂など）などのポリオレフィン；ポリビニルアルコール；ポリイミド；アラミドなどが挙げられる。また、共重合ポリオレフィンとしては、エチレンービニルモノマー共重合体（EVA）、より具体的には、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメチルアクリレート共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、

エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体などが挙げられる。第1セパレータ層には、例示した各熱可塑性樹脂のうちの1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0019] 例示した各熱可塑性樹脂の中でも、融点、すなわち、J I S K 7 1 2 1の規定に準じて示差走査熱量計（D S C）を用いて測定される融解温度が125℃以上170℃以下の樹脂を使用することが好ましい。この場合には、セパレータにおけるシャットダウンがより好ましい条件で発現するようになる。

[0020] また、第1セパレータ層には、融点が125℃以上170℃以下の熱可塑性樹脂〔以下、「樹脂（A）」という〕と共に、これよりも融点が高い熱可塑性樹脂〔以下、「樹脂（B）」という〕とを併用することが好ましい。樹脂（A）と樹脂（B）とを含有する第1セパレータ層の場合には、樹脂（A）の溶融によってシャットダウンが生じた後、樹脂（B）の融点に至るまでの間、第1セパレータ層の形状（セパレータの形状）を保ち得るようにできる。したがって、シャットダウンの発現後に素子温度の上昇が継続していた場合でも、正極と負極とを隔離した状態を維持することができ、電気化学素子の安全性をより高めることができる。また、電気化学素子内の温度が樹脂（B）の融点を上回った場合には、樹脂（B）も溶融し、溶融後の樹脂（A）と樹脂（B）とで形成される厚い層が形成されることで、シャットダウン機能が増強される。さらに、単層構造とした場合に比して、高温状態でセパレータの形状が安定する効果を奏する。

[0021] 第1セパレータ層において、樹脂（A）と樹脂（B）とを併用する場合には、例えば、樹脂（A）で構成された層と樹脂（B）で構成された層との2層構造や、樹脂（A）で構成された層の両面に樹脂（B）で構成された層を有していたり、樹脂（B）で構成された層の両面に樹脂（A）で構成された層を有していたりする3層構造などの多層構造とすることが好ましい。この場合には、樹脂（A）と樹脂（B）とを併用することによる上記の効果を、より良好に確保することができる。

- [0022] 樹脂（Ｂ）の融点は、樹脂（Ａ）の融点よりも高ければよいが、例えば、樹脂（Ａ）の融点よりも１０℃以上高いことが好ましい。更に、樹脂（Ｂ）の具体的な融点は、１３０℃以上であることが好ましく、また、２００℃以下であることが好ましい。
- [0023] 第１セパレータ層における熱可塑性樹脂の含有率〔上記の樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）とを併用する場合には、それらの合計含有率〕は、第１セパレータ層の構成成分の全体積（空孔部分を除く全体積）中、５０体積％以上であり、７０体積％以上であることが好ましく、１００体積％、すなわち、熱可塑性樹脂のみで構成されていてもよい。
- [0024] 第１セパレータ層には、通常のリチウムイオン二次電池などの電気化学素子でセパレータとして使用されている熱可塑性樹脂製の微多孔膜、例えば、ポリオレフィン製微多孔膜を用いることができる。例えば延伸法によって微多孔膜を形成することができる。すなわち、無機フィラーなどを混合した上記熱可塑性樹脂を用いて形成したフィルムやシートに一軸または二軸延伸を施して微細な空孔を形成した後、必要に応じて無機フィラーを除去することで製造することができる。また、溶媒による空孔形成法によっても微多孔膜を形成することができる。すなわち、上記例示の熱可塑性樹脂と、他の樹脂やパラフィンとを混合してフィルムやシートとし、その後、上記他の樹脂やパラフィンのみを溶解する溶媒中に、これらのフィルムやシートを浸漬して、他の樹脂やパラフィンのみを溶解させて空孔を形成して製造することもできる。更に、延伸法と空孔形成法とを組み合わせた方法によって製造された熱可塑性樹脂製の微多孔膜を用いることもできる。
- [0025] このような熱可塑性樹脂製の微多孔膜のうち、樹脂（Ａ）のみを用いたものの具体例としては、例えば、ＰＥを含有する単層からなる微多孔膜やＰＰを含有する単層からなる微多孔膜が挙げられる。また、樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）とを併用したものの具体例としては、例えば、ＰＥを含有する層の片面にＰＰを含有する層を有する２層構造の微多孔膜、ＰＥを含有する層の両面にＰＰを含有する層を有する３層構造の微多孔膜などが挙げられる。

[0026] 特に、二種の樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）とを併用する場合は、三層構造とすることが好ましい。二層構造とすると、それぞれの樹脂の物性の違いによりセパレータ層が湾曲するなど、電池製造上の課題が生じる場合があるが、三層構造であれば取扱いが容易となるためである。また、二種の樹脂（Ａ）と樹脂（Ｂ）とを併用する三層構造の場合、外層を構成する樹脂の融点が、内層を構成する樹脂の融点よりも高いことが好ましいため、樹脂（Ａ）で構成された層の両面に樹脂（Ｂ）で構成された層を備えるものが最も好ましい。このような多層構造としては、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンの組み合わせが例示され、高密度ポリエチレンであれば融点が $125^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、ポリプロピレンの場合 $160^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。なお、高温時の形状安定機能を維持する機能を付与するため、少なくとも１層に、融点が 140°C 以上の材料（ポリプロピレン等）を採用することが好ましい。

[0027] また、第１セパレータ層には、樹脂（Ａ）、樹脂（Ｂ）とともに、融点が 125°C 以上 170°C 以下で、樹脂（Ｂ）よりも高温の融点を備える熱可塑性樹脂〔以下、「樹脂（Ｃ）」という〕を併用することができる。樹脂（Ａ）、樹脂（Ｂ）、樹脂（Ｃ）の組み合わせの例としては、融点が $80^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ の低密度ポリエチレン、融点が $125^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ の高密度ポリエチレン、融点が $160^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$ のポリプロピレンの三層構造が例示される。第１セパレータ層に、融点が 140°C 以上の部位を少なくとも一層設けることにより、高温時の構造を維持する形状安定機能を備えるため好ましい。

[0028] 第１セパレータ層の多孔性の程度は気孔率として表せる。気孔率は、セパレータの厚み（ t ） $\times$ 幅（ w ） $\times$ 長さ（ l ）から求められる見かけ上の体積（ V ）に対して、実際の樹脂が占める実体積（ v ）を用いて $(V - v) / V$ で表すことができる。樹脂の比重が既知の場合は、切り出したセパレータの重量を測定し、比重から実体積（ v ）が求められる。見かけ上の体積（ V ）を求める場合、第１セパレータ層の厚みについては、例えば、ミットヨ製デジタルチックインジケータ（５４７－４０１）を用いて測定することができ

る。また、気孔率を実測で求める際は、ウルトラピクノメーターや水銀ポロシメーターを用いれば良い。第1セパレータ層の気孔率は30%以上が好ましく、35%以上がより好ましい。30%以下だと、セパレータが抵抗になり、該セパレータを用いて作製した電気化学素子の出力が低下する。気孔率は90%以下が好ましく、80%以下がより好ましい、気孔率が90%以上の場合、内部短絡の危険性が増すことになる。

[0029] <第2セパレータ層>

第2セパレータ層20は、耐熱性材料を有し、熱収縮を抑えることにより、セパレータの破膜による内部短絡を抑制する作用を有する。第2セパレータ層は、耐熱性材料の無機フィラーのみで構成されていてもよく、また、無機フィラーと有機バインダーとを含み、無機フィラー同士が有機バインダーで結着された構造を有していてもよい。

[0030] 耐熱性の高い無機フィラーを有する第2セパレータ層を含むセパレータは、電気化学素子内が、第1セパレータ層が収縮するような温度になっても、無機フィラーの作用によって第1セパレータ層の収縮や破膜を抑制することができる。また、第1セパレータ層が破膜しても、無機フィラーを有する第2セパレータ層が正極と負極とを仕切るスペーサーとして作用するため、電気化学素子の内部短絡を抑制する効果が期待できる。また、無機フィラーは、セパレータの突き刺し強度を向上させることができ、リチウムのデンドライト結晶が発生した場合も、セパレータの突き破れ、短絡の発生を防止できる。そのため、無機フィラーも有する第2セパレータ層を含むセパレータは、電気化学素子の安全性をより一層高めることができる。

[0031] 無機フィラーとしては、耐熱温度が150℃以上のものが好ましい。本明細書でいう無機フィラーおよび後述する繊維状物における「耐熱温度が150℃以上」とは、少なくとも150℃において形状変化が目視で確認されないことを意味している。

[0032] このような耐熱温度を有する無機フィラーの構成材料の具体例としては、例えば、酸化鉄、酸化マグネシウム、 SiO_2 （シリカ）、 Al_2O_3 （アルミ

ナ)、 TiO_2 、 BaTiO_2 、 ZrO_2 などの無機酸化物； $\text{Al}(\text{OH})_3$ （水酸化アルミニウム）、水酸化マグネシウムなどの無機水酸化物；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、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でなどであってもよい。また、金属； SnO_2 、スズーインジウム酸化物（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。無機フィラーには、上で例示の材料で構成された微粒子のうちの1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0033] 上で例示した無機フィラーの中でも、アルミナ、シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウムおよびベーマイトがより好ましく、その中でもベーマイトが更に好ましい。ベーマイトの中でも、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が特に好ましい。無機フィラーの形状については特に制限はなく、略球状（真球状を含む）や楕円体状、板状など、いずれの形状であってもよい。無機フィラーの粒径は、後述する方法で測定される平均粒径で、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0034] 有機バインダーの具体例としては、例えば、EVA（酢酸ビニル由来の構造単位が20～35モル%のもの）、エチレンーエチルアクリレート共重合体（EEA）などのエチレンー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）、

ポリビニルブチラール（PVB）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリ-N-ビニルアセトアミド（PNVA）、ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体、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℃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。

[0035] 上で例示した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、ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体、PVP、CMC、PNVA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「エバフレックスシリーズ（EVA）」、日本ユニカー社のEVA、三井デュポンポリケミカル社の「エバフレックス-EEAシリーズ（エチレン-アクリル酸共重合体）」、日本ユニカー社のEEA、ダイキン工業社の「ダイエルラテックスシリーズ（フッ素ゴム）」、JSR社の「TRD-2001（SBR）」、日本ゼオン社の「BM-400B（SBR）」などが挙げられる。

[0036] 上記の有機バインダーを使用する場合には、後述する第2セパレータ層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状態で用いればよい。

[0037] 第2セパレータ層には、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を含有させてもよい。繊維状物は、耐熱温度が150℃以上であることが好ましい。

[0038] 繊維状物としては、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、電気化学素子が有する非水電解液や、セパレータ製造の際に使用する溶媒に安定であり、好ましくは上記の耐熱温度を有していれば、特に材質に制限はない。

[0039] 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（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。

[0040] 繊維状物の形状としては、例えば、平均径が $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、平均長が $0.1 \sim 50000 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0041] 本明細書でいう微粒子（無機フィラーおよび後述する低融点材）の平均粒径は、例えば、微粒子の水分散体を用意し、大塚電子社製の濃厚系粒径アナライザー「FPAR-1000」を使用して、動的光散乱により測定される D_{50} （体積累積頻度が50%なる粒径）として規定することができる。

[0042] 第2セパレータ層に有機バインダーが含有される場合には、有機バインダーによる効果をより良好に確保する観点から、その含有率は、第2セパレータ層の構成成分の全体積中、0.2体積%以上であることが好ましく、0.5体積%以上であることがより好ましい。ただし、第2セパレータ層における有機バインダーの量が多すぎると、他の成分の量が少なくなりすぎて、それらによる効果が十分に確保し得ない虞があることから、第2セパレータ層における有機バインダーの含有率は、第2セパレータ層の構成成分の全体積中、20体積%以下であることが好ましく、10体積%以下であることがより好ましい。

[0043] 第2セパレータ層に無機フィラーが含有される場合には、無機フィラーによる上記の効果をより良好に確保する観点から、その含有率は、第2セパレータ層の構成成分の全体積中、10体積%以上であることが好ましく、40体積%以上であることがより好ましい。ただし、第2セパレータ層における無機フィラーの量が多すぎると、他の成分の量が少なくなりすぎて、それら

による効果が十分に確保し得ない虞があることから、第2セパレータ層における無機フィラーの含有率は、第2セパレータ層の構成成分の全体積中、99体積%以下であることが好ましく、95体積%以下であることがより好ましい。

[0044] 第2セパレータ層に繊維状物が含有される場合には、繊維状物による上記の効果をもより良好に確保する観点から、その含有率は、第2セパレータ層の構成成分の全体積中、5体積%以上であることが好ましく、10体積%以上であることがより好ましい。ただし、第2セパレータ層における繊維状物の量が多すぎると、他の成分の量が少なくなりすぎて、それらによる効果が十分に確保し得ない虞があることから、第2セパレータ層における繊維状物の含有率は、第2セパレータ層の構成成分の全体積中、90体積%以下であることが好ましく、60体積%以下であることがより好ましい。

[0045] なお、上記の無機フィラー、有機バインダーおよび繊維状物が、第1セパレータ層に含有されていてもよい。

[0046] なお、後述する実施例の室温での透気度抵抗度の測定結果などからもわかるように、第2セパレータ層は、イオン透過性を有している。

[0047] <第3セパレータ層>

第3セパレータ層を構成する熱可塑性樹脂は、シャットダウンを起こす熱可塑性樹脂層（2次シャットダウン層）として上で例示した、「樹脂（A）」の融点よりも低い融点を有する材料〔以下、「低融点材」という〕である。この樹脂層を1次シャットダウン層（もしくは低温シャットダウン層）と呼ぶ。この樹脂層は、電気絶縁性を有し、電気化学素子内に保持される非水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難く、電気化学的に安定な材料が好ましい。第3セパレータ層は、第1セパレータ層が維持された状態で熔融し、セパレータの表面にリチウムイオンの通過を遮断する膜を形成する。

[0048] このような熱可塑性樹脂の具体例としては、他の層との親和性（例えば接着性および非反応性）、およびリチウムイオン電池に用いる電解液への耐性

などの観点から、例えば、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、変性ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）、パラフィン、蠟、エチレンープロピレン共重合体などの共重合ポリオレフィン、ポリオレフィン誘導体（塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、フッ素樹脂など）などのポリオレフィン；ポリビニルアルコール；ポリイミド；アラミドなどが挙げられる。また、上記共重合ポリオレフィンとしては、エチレンービニルモノマー共重合体（EVA）、より具体的には、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーメチルアクリレート共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体などが挙げられる。第3セパレータ層には、上で例示した各熱可塑性樹脂のうちの1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの熱可塑性樹脂よりなり、融解温度が異なる層を複数組み合わせ使用してもよい。

[0049] 上で例示した各熱可塑性樹脂の中でも、融点、すなわち、JISK 7121の規定に準じて示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される融解温度が80～140℃、特に125℃以下のものを使用することが好ましい。この場合には、セパレータにおけるシャットダウンがより好ましい条件で発現するようになる。より好ましくは、融解温度が100℃以上120℃以下の範囲である。第1セパレータ層の2次シャットダウン層と第3セパレータ層を構成する熱可塑性樹脂の融点の差は30℃以内、特に20℃以内であることが望ましい。

[0050] さらに言えば、第3次、第4次シャットダウン層のように異なる融点を有するシャットダウン層を増加させることについては特に制限はない。

[0051] 第3セパレータ層における熱可塑性樹脂の含有率は、第3セパレータ層の構成成分の全体積（空孔部分を除く全体積）中、50体積%以上であり、70体積%以上であることが好ましく、100体積%、すなわち、熱可塑性樹脂のみで構成されていてもよい。第3セパレータ層は、低融点材のみで構成

されていてもよく、また、低融点材と有機バインダーとを含み、低融点材同士が有機バインダーで結着された構造を有していてもよい。

[0052] 第3セパレータ層に用いる有機バインダーは、第2セパレータ層に用いられる有機バインダーとして挙げられた有機バインダーの中から、適宜、用いられる。第3セパレータ層に有機バインダーを使用する場合には、後述する第3セパレータ層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状態で用いればよい。第3セパレータ層にも、第2セパレータ層と同様に繊維状物を含有させてもよい。

[0053] 第3セパレータ層に有機バインダーを含有させる場合には、有機バインダーによる効果をより良好に確保する観点から、その含有率は、第3セパレータ層の構成成分の全体積中、0.2体積%以上であることが好ましく、0.5体積%以上であることがより好ましい。ただし、第2セパレータ層における有機バインダーの量が多すぎると、他の成分の量が少なくなりすぎて、それらによる効果が十分に確保し得ない虞があることから、第2セパレータ層における有機バインダーの含有率は、第2セパレータ層の構成成分の全体積中、20体積%以下であることが好ましく、10体積%以下であることがより好ましい。

[0054] 少なくとも低融点材、バインダー、界面活性剤を含む第3セパレータの塗布量（ w ）は、高温で溶融した際の体積（溶融体積）の、第1セパレータ層の空孔体積に占める割合（溶融充填率）が所定範囲となるように設定することが好ましい。例えば、140℃では、溶融充填率3%以上であることが好ましく、10%以上がより好ましい。3%より小さくなると、シャットダウン効果が弱くなり、該電気化学素子用セパレータを用いて作製した電気化学素子の発熱抑制の効果が弱まる。溶融充填率は200%以下が好ましく、150%以下がより好ましい。溶融充填率が200%を超えると、該セパレータが抵抗になり、該セパレータを用いて作製した電気化学素子の出力が低下する。

[0055] 溶融充填率を、第1セパレータ層1m²当たりの第3セパレータ層の重量（

w) を用いて、溶融体積を式で表すと、以下の式 (1) で表される。

[数1]

【数1】

$$\text{溶融体積} = \left(\frac{w}{d} \right) \{1 + \beta(T - t)\} \quad \left[\text{ここで、} \beta = 3\alpha \right] \quad \cdots (1)$$

そして、溶融充填率は、以下の式 (2) で表される。

[数2]

【数2】

$$\text{溶融充填率} = \frac{\left(\frac{w}{d} \right) \{1 + \beta(T - t)\}}{(V - v)} \quad \cdots (2)$$

ここで、

w : 第1セパレータ層 1 m²あたりに形成された第3セパレータ層の重量

d : 第3セパレータ層の比重 (真密度)

α : 第3セパレータ層の線膨張率

β : 第3セパレータ層の体積膨張率

T : シャットダウン温度

t : 室温

V : 第1セパレータ層の 1 m²あたりの見かけ上の体積

v : 第1セパレータ層の 1 m²あたりの実体積

である。

[0056] 第3セパレータ層の比重 (真密度) (バインダー、界面活性剤等、第3セパレータ層形成用組成物を含む) は、例えば、乾燥品をウルトラピクノメーターで測定することにより求めることができる。

[0057] 第3セパレータ層に用いられる低融点材の溶融粘度は 140℃で 5 mPa・s 以上が好ましく、8 mPa・s 以上がより好ましい。5 mPa・s より小さいと、シャットダウン時に溶融した低融点材がセパレータ外に流れ出し

やすくなる。低融点材の溶融粘度は 140°C で $100000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、 $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下がより好ましい。 $100000\text{mPa}\cdot\text{s}$ より大きい場合、低融点材が溶融した際、流動性が小さく、セパレータの気孔を閉塞できない。特に、 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満がセパレータの気孔を閉塞しやすく、最も好ましい。また、第3セパレータ層に用いられる低融点材の溶融粘度は、第1セパレータ層を構成する熱可塑性樹脂よりも低くすることで、塗布性と、シャットダウン性能の両方の性能向上を図ることが可能となる。

[0058] なお、後述する実施例の室温での透気度抵抗度の測定結果などからもわかるように、第3セパレータ層は、イオン透過性を有している。

[0059] 以下、セパレータの構成、厚み、透気度、強度、製造方法について述べる。

<セパレータの構成>

図1は、本実施の形態におけるセパレータの代表的な構成の一例を示す断面図である。セパレータ1は、第1セパレータ層10の一方面に第2セパレータ層20が設けられ、第1セパレータ層10の他方面に第3セパレータ層30が設けられている。第1セパレータ層10は、樹脂(A)で構成されたA層11の両面に、樹脂(B)で構成されたB層12、12を有する3層構造を有している。A層11は、樹脂(A)として、例えば融点が 137°C のPEを用いており、かかる融点以上のシャットダウン温度で溶融して微多孔を閉塞するシャットダウンを行う。B層12は、樹脂(B)として例えば融点が 170°C のPPを用いており、素子温度の上昇時にかかる融点までは構造を維持し、その後溶融して微多孔を閉塞するシャットダウンを行う。

[0060] 第2セパレータ層20は、例えば耐熱性材料である無機フィラー21を有しており、耐熱温度が 150°C 以上に設定されている。これにより、少なくとも 150°C 以下ではセパレータ1の熱収縮を抑制することができる。第2セパレータ層の耐熱温度が高いほど、より高い温度でもセパレータの熱収縮を抑制することができ、安全性が向上する。

[0061] 第3セパレータ層30は、第1セパレータ層10の樹脂(A)の融点よりも低い融点を有する低融点材である、例えば融点が100℃～125℃のPEを用いており、電気化学素子の内部温度がかかる融点を超えると溶融して微多孔を閉塞するシャットダウン(1次シャットダウン)を行う。第3セパレータ層30は、このような1次シャットダウン層(低温シャットダウン層)であり、第1セパレータ層10である2次シャットダウン層のシャットダウン温度よりも低温でシャットダウンを行う。したがって、より早い段階でシャットダウンを行うことができ、熱暴走へと至る発熱を抑制できる。

[0062] 1段階目のシャットダウンが起こった後に、内部短絡等、何らかの要因でさらなる発熱が起こった場合には、低融点材が溶解後、さらに温度上昇することにより、第3セパレータ層30はより低粘度化する。この際、セパレータ1からの低融点材の流出が起こり、シャットダウンの持続効果が消失する可能性がある。したがって、第1セパレータ層10が2次シャットダウン層を持たないとすると、さらなる発熱の可能性が高まる。しかし、本実施形態のセパレータ1は、第1セパレータ層10が2次シャットダウン層を有するので、1次シャットダウン層のシャットダウンの持続効果が消失しても、第1セパレータ層10内の2次シャットダウン層の溶解温度に達した際に、再度、シャットダウンが可能となる。このように、異なるシャットダウン温度を有するシャットダウン層が複数存在することにより、より、広い温度範囲で発熱を抑制でき、安全性の向上に寄与する。

[0063] また、上記のように、第2セパレータ層20は、耐熱性材料を有し、熱収縮を抑える機能を有する。熱収縮を抑えることにより、セパレータの破膜による内部短絡を抑制できる。よって、本発明のセパレータ1は、異なる融点を有する複数の熱可塑性樹脂層による多段階のシャットダウンと耐熱材料による破膜防止の機能を兼ね備えた構造となっている。

[0064] 本実施形態の電気化学素子において、第3セパレータ層が比較的低い融解温度を有する熱可塑性樹脂を含むことを利用し、事前昇温することにより第3セパレータ層を部分的に溶融させて電極(正極または負極の少なくともい

ずれか一方）に密着させることができる。すなわち、セパレータと電極とを組み合わせ電気化学素子を作製した際、予め第3セパレータに含まれる熱可塑性樹脂の融解温度付近で短時間（好ましくは10分以内、より好ましくは3分以内）加熱することにより、熱可塑性樹脂を部分的に溶融させ、セパレータと電極とを密着させる接着剤のように利用することができる。リチウムイオン二次電池は、充放電を繰り返すと膨張と収縮が交互に起こり、電極とセパレータの間に隙間が生じて電池性能の劣化を引き起こすことが知られている。しかし、第3セパレータ層が電極の近くに設けられることで、セパレータと電極とを密着させやすく、さらに第3セパレータ層を利用してセパレータと電極とを密着させることにより、そのような劣化を抑制することができる。

[0065] さらに、以下の事情により、本実施形態のセパレータ1は、第3セパレータ層30が負極に対向し、第2セパレータ層20が正極に対向して配置されることが好ましい。電気化学素子は、長期間の使用によりデンドライトが析出し、負極から正極に向かって成長する。このデンドライトは電解液と反応するため、この反応を早期に抑える方法として、デンドライトを物理的に覆うことが挙げられる。上述したセパレータ配置の電気化学素子では、シャットダウン時間の短縮効果が見られた。上述したセパレータ配置の電気化学素子では、電気化学素子の温度が高騰して第3セパレータ層30が溶融する際、溶融した第3セパレータ層30の低融点材がデンドライトおよび負極を直接覆う可能性がある。負極側での被膜形成により、デンドライトと電解液の反応を早期に抑えることができる。また、仮に第2セパレータ層が負極に対向して配置されており、長期間の使用によりデンドライトが析出し、負極から正極に向かって成長し、先端部が第2セパレータ層から正極側に突出した状態でシャットダウンする場合、第3セパレータが溶融すると、デンドライトの先端が正極に到達して短絡する恐れがあるが、逆の配置とすることで絶縁の維持が可能となる。以上より、上述した配置によって電気化学素子の安全性をより高めることができる。

[0066] 一方、正極側に第3セパレータ層30が配置された場合、デンドライトを有する負極と第3セパレータ層30との間には、第1セパレータ層10と第2セパレータ層20が存在することになる。よって、正極側に第3セパレータ層30が配置されている場合には、本発明の通常の効果は得られるものの、溶融した第3セパレータ層30の低融点材が、デンドライトおよび負極を直接覆うことができないため、負極側に配置された場合と比して、デンドライトと電解液の反応を抑制するのに時間がかかると推察される。

[0067] 図2は、本実施形態におけるセパレータの代表的な構成の他の一例を示す断面図である。セパレータ1は、第1のセパレータ層10の一方面に第2セパレータ層20が設けられ、第2のセパレータ層20の一方面に重ねて第3セパレータ層30が設けられている。そして、第3セパレータ層30が負極に対向し、第1セパレータ層10が正極に対向して配置される。この構成においても、図1に示すセパレータ1と同様の作用効果を奏することができる。

[0068] また、他の構成として、第1のセパレータ層の一方面に第2セパレータ層を設け、他方面に第3セパレータ層を設けるとともに、第2のセパレータ層の一方面に重ねて第3セパレータ層を設ける。その結果、第3セパレータ層に両面から熱が伝わりやすく、電池温度に対するシャットダウンのレスポンスが良くなり、電池の安全性を一層向上させる。

[0069] <セパレータの厚み>

正極と負極と十分に絶縁させるとともに、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、リチウムイオンの移動の過度の障害となることを防止し、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、 $45\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0070] 第1セパレータ層の厚みは、 $2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $4\mu\text{m}$ 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。第2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。第3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。

[0071] <セパレータの透気抵抗度>

本発明のセパレータの透気抵抗度測定は、JIS P 8117に準拠した方法で行われ、室温（ 25°C ）において 100mL の空気が膜を透過する秒数で示されるガーレー値が、 $10\sim 500\text{sec}$ 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。これまで説明してきた構成のセパレータとすることで、このような透気度を確保することができる。

[0072] <セパレータの強度>

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。例えば、無機フィラーも含有する第2セパレータ層を有するセパレータとすることで、このような強度を確保することができる。

[0073] <セパレータの製造方法>

セパレータは、各セパレータ層をそれぞれ成膜し貼り合せて製造することも可能であるが、第2、第3セパレータ層が塗布により設けられるものであることが好ましい。スラリー、ペースト状の組成物が、微多孔膜である第1セパレータと密着性高く結着するため、界面剥離等の欠陥が生じにくい。また、第3セパレータが開孔近傍に入り込むため、シャットダウン時には、溶融した第3セパレータ層の低融点材が他のセパレータの開口部を閉塞しやすく、シャットダウン性能の向上が見込める。例えば、第1セパレータ層を構

成する熱可塑性樹脂製の微多孔膜などに、第2セパレータ層形成用組成物（スラリー、ペーストなど）および第3セパレータ層形成用組成物（スラリー、ペーストなど）を順番に、あるいは同時に塗布し、所定の温度で乾燥して、第2セパレータ層および第3セパレータ層を形成することにより製造することができる。必要に応じて塗料に界面活性剤を用いるか、または、第1セパレータ層に表面処理（コロナ処理、オゾン処理、電子線処理、プライマー処理等）を施した後、塗布しても構わない。セパレータ層形成用組成物の塗布は、バーコーター、グラビアコーター、コンマコーター、スリットコーター、ダイコーター、スプレー装置などを用いて行うことができる。

[0074] 第2セパレータ層形成用組成物は、無機フィラー、繊維状物などを溶媒に分散させ、また必要に応じて使用される有機バインダーや界面活性剤を上記溶媒に分散または溶解させて調製される。

[0075] 第3セパレータ層形成用組成物は、低融点材、繊維状物などを溶媒に分散または溶解させ、また必要に応じて使用される有機バインダーや界面活性剤を上記溶媒に分散または溶解させて調製される。第3セパレータ層形成用組成物の形態が分散体またはエマルジョンの場合、その微粒子の形状については特に制限はなく、略球状（真球状を含む）や楕円体状、板状など、いずれの形状であってもよい。該第3セパレータ層形成用組成物の粒径は、上記の方法で測定される平均粒径で、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0076] 第2セパレータ層形成用組成物および第3セパレータ層形成用組成物に用いられる溶媒は、無機フィラー、低融点材および繊維状物などを均一に分散でき、かつ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、界面張力を制御し

、分散性を向上する目的で、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の界面活性剤を適宜添加してもよい。添加する場合、界面活性剤の含有量は、溶媒に対して2質量%以上とすることが好ましい。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。水を溶媒とすると、セパレータを塗布後乾燥させる工程で、有害な有機溶剤の蒸気が発生することがなく、安全に作業が可能である。

[0077] 第2セパレータ層形成用組成物および第3セパレータ層形成用組成物における固形分含量（溶媒を除く全成分の合計含量）は、例えば、10～40質量%とすることが好ましい。例えば、第3セパレータ層形成用組成物は、界面活性剤が0.1～3質量%、バインダーが1～10体積%、低融点材が6～40質量%とすることができる。特に、低融点材の濃度を15～40質量%以上とすることで、均一な層を形成し、かつシャットダウンに必要な単位面積当たりの低融点材量を確保するとともに、第1セパレータの孔を閉塞させない。

[0078] ――電気化学素子の実施形態――

＜電気化学素子の構成例＞

以下、本発明のセパレータを用いた電気化学素子の一例として、リチウムイオン二次電池（以下、単に「電池」ともいう）への適用について詳述する。リチウムイオン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。

[0079] 正極としては、例えば、正極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物、バインダーおよび導電助剤などを含有する正極合剤層を、集電体の片面また

は両面に有する構造のものを使用できる。

[0080] 正極活物質としては、従来のリチウムイオン二次電池に用いられている活物質、すなわち、 $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2$ ($-0.1 < x < 0.1$ 、 $\text{M} : \text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 Al 、 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 ($\text{M} : \text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 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 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.2$) 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。

[0081] 正極のバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などフッ素樹脂などが、また、正極の導電助剤としては、例えば、カーボンブラックなどの炭素材料などが使用される。

[0082] 正極は、例えば、正極活物質、導電助剤およびバインダーを含む正極合剤を、 N -メチル-2-ピロリドン (NMP) などの溶剤に分散させて正極合剤含有組成物 (スラリー、ペーストなど) を調製し、これを集電体に塗布し乾燥し、更に必要に応じてカレンダー処理などのプレス処理を施す工程を経て製造することができる。ただし、正極の製造方法は、上記の方法に限定される訳ではなく、他の方法で製造してもよい。

[0083] 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。

[0084] 正極側のリード部は、通常、正極作製時に、集電体の一部に正極合剤層を形成せずに集電体の露出部を残し、そこをリード部とすることによって設けられる。ただし、リード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたもので

あることは要求されず、集電体にアルミニウム製の箔などを後から接続することによって設けてもよい。

[0085] 負極としては、従来のリチウムイオン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(MCMB)、炭素繊維などの、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料の1種または2種以上の混合物が用いられる。また、 Si 、 Sn 、 Ge 、 Bi 、 Sb 、 In などの元素およびその合金、リチウム含有窒化物、またはリチウム含有酸化物などのリチウム金属に近い低電圧で充放電できる化合物、もしくはリチウム金属やリチウム／アルミニウム合金も負極活物質として用いることができる。これらの負極活物質に導電助剤（カーボンブラックなどの炭素材料など）やPVDfなどのバインダ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（負極合剤層）に仕上げたもの、また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。

[0086] 負極合剤層を有する負極の場合、例えば、負極活物質およびバインダー、更には必要に応じて導電助剤などを含む負極合剤を、NMPや水などの溶剤に分散させて負極合剤含有組成物（スラリー、ペーストなど）を調製し、これを集電体に塗布し乾燥し、更には必要に応じてカレンダー処理などのプレス処理を施す工程を経て製造することができる。ただし、負極合剤層を有する負極の製造方法は、上記の方法に限定される訳ではなく、他の方法で製造してもよい。

[0087] 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 $30\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、下限は $5\text{ }\mu\text{m}$ 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形成すればよい。

[0088] 正極と負極は、本発明のセパレータを介して積層した積層体や、更にこれを巻回した巻回体などの電極体の形態で用いることができる。

[0089] 電極体においては、セパレータは、正極および負極のうちの少なくとも一方と一体化されていてもよい。セパレータを正極と一体化するには、例えば、正極合剤含有組成物を集電体に塗布して塗膜を形成し、乾燥する前のこの塗膜上にセパレータを重ねる方法などが採用できる。また、セパレータを負極と一体化する場合にも、例えば、負極合剤含有組成物を集電体に塗布して塗膜を形成し、乾燥する前のこの塗膜上にセパレータを重ねる方法などが採用できる。

[0090] 非水電解液としては、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。

[0091] 非水電解液に用いる有機溶媒としては、上記のリチウム塩を溶解し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こさないものであれば特に限定されない。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート；プロピオン酸メチルなどの鎖状エステル、 γ -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。

[0092] また、これらの非水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、シクロヘキシルベンゼン、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。

[0093] リチウム塩の非水電解液中での濃度としては、0.5～1.5 mol/Lとすることが好ましく、0.9～1.25 mol/Lとすることがより好ましい。

[0094] 本発明の電気化学素子は、正極、負極、セパレータおよび非水電解液を有しており、かつセパレータが本発明のセパレータであればよく、その他の構成および構造については特に制限はなく、従来から知られている電気化学素子で採用されている各種構成および構造を適用することができる。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、リチウムイオン二次電池の他、リチウムイオン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、正極、負極、セパレータおよび非水電解液を有しており、かつセパレータが本発明のセパレータであればよく、その他の構成および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（リチウムイオン二次電池、リチウムイオン一次電池、スーパーキャパシタなど）が備えている各種構成および構造を採用することができる。

[0095] 本発明の電気化学素子において、本発明のセパレータは、正極と負極の少なくともいずれか一方に固定されて一体化された構成を有していてもよい。

[0096] 本発明の電気化学素子は、従来から知られている電気化学素子と同様の用途に適用することができる。

[0097] ——実施例——

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。図3に、本実施例を一覧表にして示した。なお、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

[0098] <セパレータの実施例>

(実施例 a 1)

ベーマイト微粒子：97質量部、バインダーであるアクリレート共重合体（モノマー成分としてブチルアクリレートを主成分とする市販のアクリレート共重合体）3質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が22質量%の第2セパレータ層形成用スラリーを調製した。

[0099] このスラリーを、両面にコロナ放電処理をしたPP／高密度PE／PPの3層構造の微多孔膜（厚み16 μm 、気孔率49%）の片面に塗布し乾燥して、第1セパレータ層の片面に厚みが5 μm の第2セパレータ層を有するセパレータ r 1を得た。

[0100] 変性ポリエチレン：97質量部、バインダーであるアクリレート共重合体3質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が30質量%の第3セパレータ層形成用スラリーを調製した。変性ポリエチレンは140℃で溶融粘度300 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ のものをを用いた。なお、ここで用いた変性ポリエチレンの融点は、110℃～115℃である。なお、本実施例で用いた140℃における溶融粘度は、例えば、キャピログラフ（東洋精機社製）を使用し、長さ（L）：10mm、直径（D）：1.0mmのノズルを用いて、せん断速度を100 s^{-1} として測定した値を用いることができる。

[0101] このスラリーを、第1セパレータ層の片面に厚みが5 μm の第2セパレータ層を有するセパレータ r 1の第2セパレータ層の反対側の面に厚みが5 μm の第3セパレータ層を塗布し乾燥して、第1セパレータ層の両面にそれぞれ、第2、第3セパレータ層を有するセパレータ a 1を得た。溶融充填率を計算した結果、23.3%だった。セパレータ構成の概略図は図1と同様で

ある。

[0102] (実施例 a 2)

ベーマイト微粒子：97質量部、バインダーであるアクリレート共重合体（モノマー成分としてブチルアクリレートを主成分とする市販のアクリレート共重合体）3質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が22質量%の第2セパレータ層形成用スラリーを調製した。

[0103] このスラリーを、両面にコロナ放電処理をしたPP／高密度PE／PPの3層構造の微多孔膜（厚み16 μm 、気孔率49%）の片面に塗布し乾燥して、第1セパレータ層の片面に厚みが5 μm の第2セパレータ層を有するセパレータ r 2を得た。

[0104] 変性ポリエチレン：97質量部、バインダーであるアクリレート共重合体3質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が30質量%の第3セパレータ層形成用スラリーを調製した。変性ポリエチレンは140℃で熔融粘度300 mPa・sのものをを用いた。なお、ここで用いた変性ポリエチレンの融点は、110℃～115℃である。

[0105] このスラリーを、第1セパレータ層の片面に厚みが5 μm の第2セパレータ層を有するセパレータ r 2の第2セパレータ層の反対側の面に厚みが9 μm の第3セパレータ層を塗布し乾燥して、第1セパレータ層の両面にそれぞれ、第2、第3セパレータ層を有するセパレータ a 2を得た。熔融充填率を計算した結果、49.3%だった。セパレータ構成の概略図は図1と同様である。

[0106] (実施例 a 3)

ベーマイト微粒子：97質量部、バインダーであるアクリレート共重合体（モノマー成分としてブチルアクリレートを主成分とする市販のアクリレート共重合体）3質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が22質量%の第2セパレータ層形成用スラリーを調製した。

[0107] このスラリーを、両面にコロナ放電処理をしたPP／高密度PE／PPの3層構造の微多孔膜（厚み16 μm 、気孔率49%）の片面に塗布し乾燥し

て、第1セパレータ層の片面に厚みが $3\mu\text{m}$ の第2セパレータ層を有するセパレータ $r3$ を得た。

[0108] 変性ポリエチレン：97質量部、バインダーであるアクリレート共重合体3質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が35質量%の第3セパレータ層形成用スラリーを調製した。変性ポリエチレンは 140°C で熔融粘度 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ のものを用了。なお、ここで用了変性ポリエチレンの融点は、 $110^{\circ}\text{C}\sim 115^{\circ}\text{C}$ である。

[0109] このスラリーを、第1セパレータ層の片面に厚みが $3\mu\text{m}$ の第2セパレータ層を有するセパレータ $r3$ の第2セパレータ層の反対側の面に厚みが $2\mu\text{m}$ の第3セパレータ層を塗布し乾燥して、第1セパレータ層の両面にそれぞれ、第2、第3セパレータ層を有するセパレータ $a3$ を得た。熔融充填率を計算した結果、 10.2% だった。セパレータ構成の概略図は図1と同様である。

[0110] (実施例a4)

ベーマイト微粒子：97質量部、バインダーであるアクリレート共重合体（モノマー成分としてブチルアクリレートを主成分とする市販のアクリレート共重合体）3質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が22質量%の第2セパレータ層形成用スラリーを調製した。

[0111] このスラリーを、両面にコロナ放電処理をしたPP／高密度PE／PPの3層構造の微多孔膜（厚み $16\mu\text{m}$ 、気孔率49%）の片面に塗布し乾燥して、第1セパレータ層の片面に厚みが $3\mu\text{m}$ の第2セパレータ層を有するセパレータ $r4$ を得た。

[0112] 変性ポリエチレン：97質量部、バインダーであるアクリレート共重合体3質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が35質量%の第3セパレータ層形成用スラリーを調製した。変性ポリエチレンは 140°C で熔融粘度 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ のものを用了。なお、ここで用了変性ポリエチレンの融点は、 $110^{\circ}\text{C}\sim 115^{\circ}\text{C}$ である。

[0113] このスラリーを、第1セパレータ層の片面に厚みが $3\mu\text{m}$ の第2セパレー

タ層を有するセパレータ r 4 の第 2 セパレータ層の反対側の面に厚みが $4\ \mu\text{m}$ の第 3 セパレータ層を塗布し乾燥して、第 1 セパレータ層の両面にそれぞれ、第 2、第 3 セパレータ層を有するセパレータ a 4 を得た。溶融充填率を計算した結果、 27.9% だった。セパレータ構成の概略図は図 1 と同様である。

[0114] (実施例 a 5)

ベーマイト微粒子：97 質量部、バインダーであるアクリレート共重合体（モノマー成分としてブチルアクリレートを主成分とする市販のアクリレート共重合体）3 質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が 22 質量% の第 2 セパレータ層形成用スラリーを調製した。

[0115] このスラリーを、両面にコロナ放電処理をした PP / 高密度 PE / PP の 3 層構造の微多孔膜（厚み $20\ \mu\text{m}$ 、気孔率 52% ）の片面に塗布し乾燥して、第 1 セパレータ層の片面に厚みが $3\ \mu\text{m}$ の第 2 セパレータ層を有するセパレータ r 5 を得た。

[0116] 変性ポリエチレン：97 質量部、バインダーであるアクリレート共重合体 3 質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が 35 質量% の第 3 セパレータ層形成用スラリーを調製した。変性ポリエチレンは 140°C で溶融粘度 $20\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ のものを用いた。なお、ここで用いた変性ポリエチレンの融点は、 $110^\circ\text{C}\sim 115^\circ\text{C}$ である。

[0117] このスラリーを、第 1 セパレータ層の片面に厚みが $3\ \mu\text{m}$ の第 2 セパレータ層を有するセパレータ r 5 の第 2 セパレータ層の反対側の面に厚みが $2\ \mu\text{m}$ の第 3 セパレータ層を塗布し乾燥して、第 1 セパレータ層の両面にそれぞれ、第 2、第 3 セパレータ層を有するセパレータ a 5 を得た。溶融充填率を計算した結果、 11.3% だった。セパレータ構成の概略図は図 1 と同様である。

[0118] (実施例 a 6)

ベーマイト微粒子：97 質量部、バインダーであるアクリレート共重合体（モノマー成分としてブチルアクリレートを主成分とする市販のアクリレー

ト共重合体) 3 質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が 30 質量%の第2セパレータ層形成用スラリーを調製した。

[0119] このスラリーを、両面にコロナ放電処理をした高密度PEの単層の微多孔膜(厚み16 μm 、気孔率45%)の片面に塗布し乾燥して、第1セパレータ層の片面に厚みが5 μm の第2セパレータ層を有するセパレータ r 6を得た。

[0120] 変性ポリエチレン: 97 質量部、バインダーであるアクリレート共重合体 3 質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が 30 質量%の第3セパレータ層形成用スラリーを調製した。変性ポリエチレンは140°Cで熔融粘度300 mPa $\cdot$ sのものを用了。なお、ここで用了変性ポリエチレンの融点は、110°C~115°Cである。このスラリーを、第1セパレータ層の片面に厚みが5 μm の第2セパレータ層を有するセパレータ r 6の第2セパレータ層の反対側の面に厚みが5 μm の第3セパレータ層を塗布し乾燥して、第1セパレータ層の両面にそれぞれ、第2、第3セパレータ層を有するセパレータ a 6を得た。熔融充填率を計算した結果、49.3%だった。

[0121] (実施例 a 7)

ベーマイト微粒子: 97 質量部、バインダーであるアクリレート共重合体(モノマー成分としてブチルアクリレートを主成分とする市販のアクリレート共重合体) 3 質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が 30 質量%の第2セパレータ層形成用スラリーを調製した。

[0122] このスラリーを、片面にコロナ放電処理をしたPP/高密度PE/PPの3層構造の微多孔膜(厚み16 μm 、気孔率49%)の片面(コロナ放電処理面)に塗布し乾燥して、第1セパレータ層の片面に厚みが5 μm の第2セパレータ層を有するセパレータ r 7を得た。

[0123] 変性ポリエチレン: 97 質量部、バインダーであるアクリレート共重合体 3 質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が 30 質量%の第3セパレータ層形成用スラリーを調製した。変性ポリエチレンは140°C

で溶融粘度 $300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のものを用いた。なお、ここで用いた変性ポリエチレンの融点は、 $110^{\circ}\text{C} \sim 115^{\circ}\text{C}$ である。

[0124] このスラリーを、第1セパレータ層の片面に厚みが $5 \mu\text{m}$ の第2セパレータ層を有するセパレータ $r7$ の第2セパレータ層の上面に厚みが $5 \mu\text{m}$ の第3セパレータ層を重ねて塗布し乾燥して、第1セパレータ層の片面に第2セパレータ層、第3セパレータ層を順に重ね塗りしたセパレータ層を有するセパレータ $a7$ を得た。セパレータ構成の概略図を図2に示す。溶融充填率を計算した結果、 44.6% だった。

[0125] (比較例 $b1$)

ベーマイト微粒子：97質量部、バインダーであるアクリレート共重合体（モノマー成分としてブチルアクリレートを主成分とする市販のアクリレート共重合体）3質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が30質量%の第2セパレータ層形成用スラリーを調製した。

[0126] このスラリーを、片面にコロナ放電処理をしたPP/高密度PE/PPの3層構造の微多孔膜（厚み $16 \mu\text{m}$ 、気孔率49%）の片面（コロナ放電処理面）に塗布し乾燥して、第1セパレータ層の片面に厚みが $5 \mu\text{m}$ の第2セパレータ層を有するセパレータ $b1$ を得た。

[0127] (比較例 $b2$)

ベーマイト微粒子：97質量部、バインダーであるアクリレート共重合体（モノマー成分としてブチルアクリレートを主成分とする市販のアクリレート共重合体）3質量部に、溶媒である水を加えて分散させて、固形分顔料が25質量%の第2セパレータ層形成用スラリーを調製した。

[0128] このスラリーを、片面にコロナ放電処理をしたPP/高密度PE/PPの3層構造の微多孔膜（厚み $20 \mu\text{m}$ 、気孔率52%）の片面（コロナ放電処理面）に塗布し乾燥して、第1セパレータ層の片面に厚みが $5 \mu\text{m}$ の第2セパレータ層を有するセパレータ $b2$ を得た。

[0129] (比較例 $b3$)

PP/高密度PE/PPの3層構造の微多孔膜（厚み $16 \mu\text{m}$ ）から成る

第1セパレータ層のみのセパレータb3を種々の実験に用いた。気孔率をウルトラピクノメーターで測定した結果、49%だった。

[0130] (比較例b4)

PP/高密度PE/PPの3層構造の微多孔膜(厚み20 μ m)から成る第1セパレータ層のみのセパレータb4を種々の実験に用いた。気孔率をウルトラピクノメーターで測定した結果、52%だった。

[0131] (比較例b5)

高密度PEの単層の微多孔膜(厚み16 μ m、気孔率45%)から成る第1セパレータ層のみのセパレータをセパレータb5とする。

[0132] 以上のセパレータa1~a7、b1~b5の構成は、図3(a)の欄に示した。

[0133] <電気化学素子の実施例>

(負極の作製) 製造例1

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 μ mの銅箔の両面に、塗布長が630mm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131 μ mになるように負極合剤層の厚みを調整し、幅56mmになるように切断して、長さ650mm、幅56mm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。

[0134] (正極の作製) 製造例2

正極活物質であるLiCoO₂:85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20 μ mのアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、全厚が125 μ mになるように正極合剤層の厚みを調整し、幅54mmになるように切断して、長さ6

10 mm、幅54 mm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。

[0135] (実施例 A 1)

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、実施例 a 1 で作製したセパレータ a 1 を介在させつつ重ね、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。なお、この巻回電極体では、セパレータの第 2 セパレータ層が正極と対向するようにした。上記の巻回電極体を 18650 仕様の電池容器内に装填した。また、非水電解液、すなわち、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で溶解させた溶液を電池容器内に注入した後、封止を行って、リチウムイオン二次電池 A 1 を得た。

[0136] (実施例 A 2)

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、実施例 a 2 で作製したセパレータ a 2 を介在させつつ重ね、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。なお、この巻回電極体では、セパレータの第 2 セパレータ層が正極と対向するようにした。上記の巻回電極体を 18650 仕様の電池容器内に装填した。また、非水電解液、すなわち、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で溶解させた溶液を電池容器内に注入した後、封止を行って、リチウムイオン二次電池 A 2 を得た。

[0137] (実施例 A 3)

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、実施例 a 3 で作製したセパレータ a 3 を介在させつつ重ね、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。なお、この巻回電極体では、セパレータの第 2 セパレータ層が正極と対向するようにした。上記の巻回電極体を 18650 仕様の電池容器内に装填した。また、非水電解液、すなわち、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で溶解させた溶液を電池容器内に注入した後、封止を行って、リチ

ウムイオン二次電池 A 3 を得た。

[0138] (実施例 A 4)

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、実施例 a 4 で作製したセパレータ a 4 を介在させつつ重ね、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。なお、この巻回電極体では、セパレータの第 2 セパレータ層が正極と対向するようにした。上記の巻回電極体を 18650 仕様の電池容器内に装填した。また、非水電解液、すなわち、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で溶解させた溶液を電池容器内に注入した後、封止を行って、リチウムイオン二次電池 A 4 を得た。

[0139] (実施例 A 5)

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、実施例 a 5 で作製したセパレータ a 5 を介在させつつ重ね、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。なお、この巻回電極体では、セパレータの第 2 セパレータ層が正極と対向するようにした。上記の巻回電極体を 18650 仕様の電池容器内に装填した。また、非水電解液、すなわち、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で溶解させた溶液を電池容器内に注入した後、封止を行って、リチウムイオン二次電池 A 5 を得た。

[0140] (実施例 A 6)

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、実施例 a 6 で作製したセパレータ a 6 を介在させつつ重ね、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。なお、この巻回電極体では、セパレータの第 2 セパレータ層が正極と対向するようにした。上記の巻回電極体を 18650 仕様の電池容器内に装填した。また、非水電解液、すなわち、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で溶解させた溶液を電池容器内に注入した後、封止を行って、リチウムイオン二次電池 A 6 を得た。

[0141] (比較例 B 1)

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、比較例 b 1 で作製したセパレータ b 1 を介在させつつ重ね、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。なお、この巻回電極体では、セパレータの第 2 セパレータ層が正極と対向するようにした。上記の巻回電極体を 18650 仕様の電池容器内に装填した。また、非水電解液、すなわち、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で溶解させた溶液を電池容器内に注入した後、封止を行って、リチウムイオン二次電池 B 1 を得た。

[0142] (比較例 B 2)

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、比較例 b 2 で作製したセパレータ b 2 を介在させつつ重ね、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。なお、この巻回電極体では、セパレータの第 2 セパレータ層が正極と対向するようにした。上記の巻回電極体を 18650 仕様の電池容器内に装填した。また、非水電解液、すなわち、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で溶解させた溶液を電池容器内に注入した後、封止を行って、リチウムイオン二次電池 B 2 を得た。

[0143] 上記実施例 a 1 ~ a 7 のセパレータ、比較例 b 1 ~ b 5 のセパレータ、実施例 A 1 ~ A 6 のリチウムイオン二次電池、比較例 B 1、B 2 のリチウムイオン二次電池を用いて測定および試験を行った。具体的には、

(I) 実施例 a 1 および比較例 b 3 のセパレータについて、電極で挟んだセパレータの電解液中での加熱による抵抗変化の測定を行った。

(II) 実施例 a 1 ~ a 7 および比較例 b 1 ~ b 5 のセパレータについて、透気度測定を行った。

(III) 実施例 a 1 ~ a 7 および比較例 b 1 ~ b 5 について、下記の熱収縮率測定を行った。

(IV) また、実施例 A 1 ~ A 6 と比較例 B 1、B 2 のリチウムイオン二次電

池について、下記の過充電試験を行った。

[0144] (I)＜電極で挟んだセパレータの電解液中での加熱による抵抗変化の測定＞

実施例 a 1 で作製したセパレータ a 1、比較例 b 3 で作製したセパレータ b 3 に関して以下に示す抵抗変化の測定を行った。

[0145] 電極として配置したアルミ箔と銅箔の間にセパレータを配置し、耐圧容器（10気圧）の中に入れ、セパレータ部分に非水電解液、すなわち、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートを体積比2：4：4で混合した溶媒にLiPF₆を1.2mol/Lの濃度で溶解させた溶液を加え、密閉した。耐圧容器の外側から内部の電極に接続する端子を設け、内部の電極と接触し、電極間の抵抗を測定できる構造とし、同時にセパレータ部位に熱電対の先端が配置されるように温度計を接続した。耐圧容器を恒温槽の中に入れ、1時間当たり約100℃の温度上昇速度で、電極に挟まれたセパレータの抵抗と温度をモニタリングした。

[0146] 実施例 a 1 および比較例 b 3 のセパレータに関する抵抗変化の測定結果をそれぞれ、図4、図5に示す。実施例 a 1 のセパレータ a 1 ではシャットダウンに相当する抵抗値の上昇が100℃付近で開始し、110℃付近で飽和に達している。これに対して、比較例 b 3 のセパレータ b 3 では抵抗の飽和値を示す温度が128℃付近となり、セパレータ a 1 のシャットダウン温度を上回っている。第1、第2、第3セパレータ層を有するセパレータ a 1 は第3セパレータ層を形成する低融点材である変性ポリエチレンにより110℃付近でシャットダウンを起こす。一方、第1セパレータ層のみから形成されるセパレータ b 3 は高密度ポリエチレンの融解により高温でのシャットダウンとなる。以上より、実施例 a 1 のセパレータ a 1 は、比較例 b 3 のセパレータ b 3 に比べて、低温でシャットダウンが可能で、より安全性が高い電池用セパレータであると考えられる。

[0147] 本測定での抵抗値が飽和に達する温度は、当該セパレータのシャットダウン温度と考えられる。図3（b）「セパレータの特性」欄の、（d）「抵抗値から見るシャットダウン温度（℃）」欄に、セパレータ a 1 およびセパレ

ータ b 3 の当該温度をそれぞれ示した。

[0148] (II)＜セパレータの透気抵抗度測定＞

実施例 a 1 ～ a 7 および比較例 b 1 ～ b 5 のセパレータの単体について、室温に保持したまま、非加熱での透気抵抗度と 110℃で30分加熱した後の室温での透気抵抗度を測定した。上記透気抵抗度の測定結果を、溶融充填率とともに図3（e）の欄に示す。

[0149] まず、室温での透気抵抗度について述べる。図3（e）の欄に示すように、第1セパレータ層のみで構成されているセパレータが透気抵抗度を最も低く示す傾向にある。値としては、270～290.6秒となっている。続いて、第1セパレータ層と第2セパレータ層のみで構成されているセパレータが、それに準じた結果を示す傾向にある。値としては、278～318.1秒となっている。最後に、第1セパレータ層、第2セパレータ層、第3セパレータ層のすべてを有するセパレータが最も高い透気抵抗度を示す傾向にある。値としては、329～414秒となっている。セパレータの構成のその他の違いなどもあるため、透気抵抗度の値が前後するところもあるが、全体的に見てセパレータ層が多くなるほど透気抵抗度が高くなることが分かる。しかし、測定不能という結果にまでは至っておらず、第1、第2、第3セパレータ層をすべて有していてもイオン透過性があることが分かる。これは、すなわち、第1セパレータ層のみならず、第2セパレータ層や第3セパレータ層においても、イオン透過性を有していることを示している。

[0150] 次に、110℃で30分加熱したときの透気抵抗度について述べる。図3（e）の欄に示すように、実施例 a 2、a 4、a 6、a 7において、110℃で30分加熱において測定不能となり、セパレータが閉塞（シャットダウン）したことが示された。測定不能とは、セパレータを装置にセットし、測定を開始しても、内筒がほとんど動かず、計測が開始されなかったことを示す。これは、セパレータ膜の閉塞を意味する。実施例 a 1についても1990と大きく上昇し、実施例 a 3、a 5においてもそれぞれ、646、539と大きく上昇した。これに対して、比較例 b 1～b 5ではそれぞれ、342

、 8、 285、 315、 2、 280、 325、 2となり、 110℃ではセパレータが閉塞していないことがわかった。これにより、 110℃で低融点材層によるセパレータの閉塞が確認された。

[0151] また、実施例 a 1～a 5において、溶融充填率も含めて、透気抵抗度の測定結果を考察するに、溶融充填率が高いセパレータの方が、室温、 110℃ともに高い値を示すことが分かる。

[0152] (III)＜セパレータの熱収縮率測定＞

実施例 a 1～a 7および比較例 b 1～b 5の各セパレータを、 10cm×5cmのサイズに切り出して試験片を作製した。なお、この試験片では、 10cmとする方向（長手方向）を、セパレータに係る 3層構造の微多孔膜の長手方向（微多孔膜の製造時の延伸方向）と平行にした。各試験片を 150℃に調整した恒温槽内に入れ、 30分後に取り出して熱収縮の度合いを測定した。

[0153] 図 3（f）の欄に、実施例 a 1～a 7および比較例 b 1～b 5の熱収縮率測定結果を示す。 3層構造の微多孔膜である比較例 b 3、 b 4のセパレータ b 3、 b 4は長手方向に 40%収縮、比較例 b 5の単層のセパレータ b 5は長手方向に 50%収縮したのに対し、実施例 a 1、 a 2のセパレータ a 1、 a 2は 3%以内、実施例 a 3のセパレータ a 3は 6%、実施例 a 4のセパレータ a 4は 8%、実施例 a 5のセパレータ a 5は 13%、実施例 a 6のセパレータ a 6は 25%、実施例 a 7のセパレータ a 7は 26%、比較例 b 1のセパレータ b 1は 3%以内、比較例 b 2のセパレータ b 2は 4%だった。セパレータ a 1～a 5は、耐熱材層である第 2セパレータ層と低融点材層である第 3セパレータ層を有し、第 2セパレータ層に係る無機フィラーの作用によって良好な耐熱収縮性を確保できている。また、セパレータ a 6、 a 7はセパレータ b 3、 b 4、 b 5に比べて一定の耐熱収縮性を確保できていると言える。第 1、第 2、第 3セパレータ層を有するセパレータを用いることで、リチウムイオン二次電池などの電気化学素子では、内部短絡の発生を抑制でき、温度上昇を低減することができる。

[0154] (IV)＜過充電試験＞

実施例 A 1 ～ A 6 と比較例 B 1、B 2 で作製したリチウムイオン二次電池 A 1 ～ A 6、B 1、B 2 の過充電試験を行った。それぞれのリチウムイオン二次電池を満充電し、さらに充電レート 2 C、上限電圧 8.4 V の CC/C V 充電で過充電を行った。なお、実施例 A 1 ～ A 6 のリチウムイオン二次電池 A 1 ～ A 6 は、それぞれ実施例 a 1 ～ a 6 のセパレータ a 1 ～ a 6 を用いて作製したリチウムイオン二次電池である。同様に、比較例 B 1、B 2 のリチウムイオン二次電池 B 1、B 2 は、それぞれ比較例 b 1、b 2 のセパレータ b 1、b 2 を用いて作製したリチウムイオン二次電池である。

[0155] 図 3 (c) に、当該過充電試験の結果を示す。過充電を行うことにより、徐々に温度上昇が起こり、実施例 A 1 ～ A 6 のリチウムイオン二次電池 A 1 ～ A 6 では、110℃付近でシャットダウンし、ピーク温度は140℃でさらなる発熱を抑制した。比較例 B 1、B 2 のリチウムイオン二次電池 B 1、B 2 では、135℃付近でシャットダウンし、ピーク温度は160℃でさらなる発熱を抑制した。セパレータ a 1 ～ a 6 はセパレータ b 1、b 2 に比べて、より低温でリチウムイオン二次電池のシャットダウンを可能とする。このことにより、第 1、第 2、第 3 セパレータ層を有するセパレータ a 1 ～ a 6 を部材とするリチウムイオン二次電池 A 1 ～ A 6 は、セパレータ b 1、b 2 を部材とするリチウムイオン二次電池 B 1、B 2 より低温でシャットダウンすることから、電流の遮断が必要な状態、例えば電池の過充電時において、より安全性が高いリチウムイオン二次電池であると言える。

[0156] 以上の実施形態および実施例による、電気化学素子用セパレータおよび電気化学素子は、以下のような作用効果を奏する。

(1) 本発明の電気化学素子用セパレータは異なる温度でシャットダウンすることが可能である。すなわち、イオン透過性を持つ微多孔を有し、かつ、温度上昇により微多孔を閉塞してイオン透過性を停止する第 1 シャットダウン機能を有する微多孔膜と、第 1 シャットダウン機能が発揮される温度よりも低い温度で溶融し、微多孔を閉塞してイオン透過性を停止する第 2 シャット

トダウン機能を有する低融点材、たとえば第3セパレータ層30とを含むものである。

異なる温度でシャットダウンすることにより、電池の温度が上昇する過程において、はじめに低融点材が溶融して微多孔膜の孔が閉塞され、そのシャットダウンで電池の温度上昇が十分に抑制されない場合は、微多孔膜自身がシャットダウンすることで温度上昇を抑制することができる。このように、多段階のシャットダウンをすることが可能となり、温度上昇を多段階に抑制することが可能となる。

(2) 本発明の電気化学素子用セパレータは、低融点材の140℃における溶融粘度が、5 mPa・s以上、100000 mPa・s以下であるので、溶融した低融点材がセパレータ1にとどまって、且つ、微多孔膜の孔に浸入し孔を閉塞した状態を継続することができる。

(3) 本発明の電気化学素子用セパレータは3層構造であり、第1～第3セパレータ層10～30を有する。第1セパレータ層10は、微多孔膜からなる層が複数積層され、複数の層11, 12のそれぞれが、たとえば137℃と170℃でシャットダウン機能を発揮する。第2セパレータ層20は、第1セパレータ層10の一方の面に設けられ、耐熱性を有する。第3セパレータ層は低融点材から成り、第1セパレータ層10の他方の面に設けられるか、または、第1セパレータ層10の一方の面に設けられた第2セパレータ層20の上に重ねて設けられる第3セパレータ層30の低融点材が最初に電池の温度上昇を抑制することができ、仮に十分に温度が抑制されない場合は、第1セパレータ層10の複数積層された微多孔膜であるA層11, B層12によって、多段階に温度上昇を抑制することができる。また、第2セパレータ層20によって、第1セパレータ層10の熱収縮を抑制し、破膜を防ぐことができる。

このように、何重にもシャットダウンをすることができ、さらに温度が上昇しすぎても破膜することのない安全なセパレータおよび、電気化学素子を提供することができる。

(4) 第3セパレータ層30の低融点材を、第1セパレータ層に対する溶融充填率を3%以上にすれば、第1セパレータ層10の孔を閉塞するのに十分である。

(5) 本発明の電気化学素子用セパレータの微多孔膜を、融点が125℃以上170℃以下の範囲の熱可塑性樹脂とし、低融点材を、融点が微多孔膜より低く、且つ、80℃以上140℃以下の範囲での熱可塑性樹脂とすることにより、一般的なシャットダウン温度の範囲でシャットダウンする微多孔膜を用いて、かつ、低融点材が電池の実使用に影響を与えることなく、微多孔膜のシャットダウンよりも先に低融点材によりシャットダウンできる。

(6) 本発明の電気化学素子用セパレータの第2セパレータ層20が無機フィラーを含むようにすれば、第1セパレータ層10の熱収縮を無機フィラー21が抑制し、破膜を防ぐことができる。

(7) 本発明の電気化学素子用セパレータの無機フィラー21を、水酸化アルミニウム、ベーマイト、アルミナ、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウムおよびシリカよりなる群から選択される少なくとも1種とすることにより、上記化合物(群)が、第1セパレータ層10の熱収縮をより一層抑制し、破膜を効果的に防ぐことができる。

(8) 本発明の電気化学素子は、正極、負極、本発明の電気化学素子用セパレータ、非水電解液を有するようにしたので、多段階に電池温度の上昇を抑制することができる。

(9) 本発明の電気化学素子の第3セパレータ層30を、負極に対向するように配置することにより、シャットダウン時間の短縮が可能となる。

(10) 本発明の電気化学素子のセパレータは正極と負極の少なくともいずれか一方に固定されて一体化されている。これにより、少なくとも一方の電極の面に対してセパレータがずれることがないので、その電極面を常に覆うことができ、正極と負極の短絡を防ぐことができる。

[0157] 以上の説明はあくまで一例であり、発明は、上記の実施形態および実施例に何ら限定されるものではない。

[0158] 次の優先権基礎出願の開示内容は引用文としてここに組み込まれる。

日本国出願 2013 年第 168174 号 (2013 年 8 月 13 日)

日本国出願 2013 年第 168724 号 (2013 年 8 月 14 日)

日本国出願 2013 年第 205433 号 (2013 年 9 月 30 日)

符号の説明

[0159] 1 : セパレータ、

10 : 第 1 セパレータ層、

11 : A 層、

12 : B 層、

20 : 第 2 セパレータ層、

21 : 無機フィラー、

30 : 第 3 セパレータ層、

a1 ~ a7 : 実施例のセパレータ、

b1 ~ b5 : 比較例のセパレータ、

A1 ~ A6 : 実施例のリチウムイオン二次電池、

B1、B2 : 比較例のリチウムイオン二次電池

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂を主体とし、所定の温度でシャットダウンを行う微多孔性の第1セパレータ層と、
耐熱性を有し、かつ微多孔性の第2セパレータ層と、
前記熱可塑性樹脂よりも低い温度で熔融する低融点材を含有し、前記第1セパレータ層のシャットダウン温度よりも低温でシャットダウンを行う微多孔性の第3セパレータ層とを有し、
前記低融点材の140℃における熔融粘度が、5 mPa・s以上、100000 mPa・s以下である電気化学素子用セパレータ。
- [請求項2] 前記第1セパレータ層の一方の面に前記第2セパレータ層が積層され、他方の面に前記第3セパレータ層が積層された請求項1に記載の電気化学素子用セパレータ。
- [請求項3] 前記第3セパレータ層の前記第1セパレータ層に対する140℃での熔融充填率が、3%以上200%以下である請求項2に記載の電気化学素子用セパレータ。
- [請求項4] 前記第1セパレータ層が、融点の異なる複数の微多孔膜より形成されている請求項1～3のいずれか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。
- [請求項5] 前記熱可塑性樹脂の融点が125℃以上170℃以下であり、
前記低融点材の融点が、80℃以上140℃以下である請求項1～4のいずれか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。
- [請求項6] 前記第2セパレータ層が、無機フィラーを含有する請求項1～5のいずれか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。
- [請求項7] 前記無機フィラーが、水酸化アルミニウム、ベーマイト、アルミナ、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウムおよびシリカ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6に記載の電気化学素子用セパレータ。
- [請求項8] 前記第1セパレータ層は延伸法および空孔形成法の少なくともいずれ

れか一方を用いて形成された微多孔膜であって、前記第2セパレータ層および前記第3セパレータ層は、前記第1セパレータ層にセパレータ層形成用組成物を塗布して形成されたものである請求項1～7のいずれか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。

[請求項9] 前記第1セパレータ層の厚みが4～20 μm であり、前記第2セパレータ層の厚みが3～10 μm であり、前記第3セパレータ層の厚みが3～10 μm である請求項1～7のいずれか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。

[請求項10] 前記第2セパレータ層は、無機フィラーと、有機バインダーとを含み、前記無機フィラーの含有率は前記第2セパレータ層の全体積当たり40体積%以上95体積%以下であり、前記有機バインダーの含有率は前記第2セパレータ層の全体積当たり0.5体積%以上10体積%以下である請求項1～7のいずれか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。

[請求項11] 前記第3セパレータ層は、熱可塑性樹脂と有機バインダーとを含み、前記熱可塑性樹脂の含有率は第3セパレータ層の構成成分の全体積当たり70体積%以上であり、前記有機バインダーの含有率は第3セパレータ層の構成成分の全体積当たり0.5体積%以上である請求項1～7のいずれか一項に記載の電気化学素子用セパレータ。

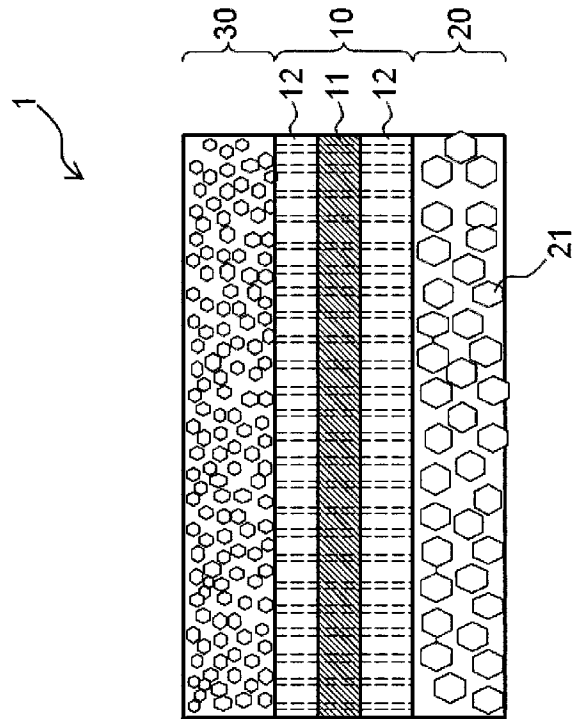
[請求項12] 正極、負極、セパレータおよび非水電解液を有し、
前記セパレータが、請求項1～11のいずれか一項に記載の電気化学素子用セパレータである電気化学素子。

[請求項13] 前記第3セパレータ層が、負極に対向する請求項12に記載の電気化学素子。

[請求項14] 前記セパレータが、正極または負極の少なくとも一方と一体化されている請求項11または12に記載の電気化学素子。

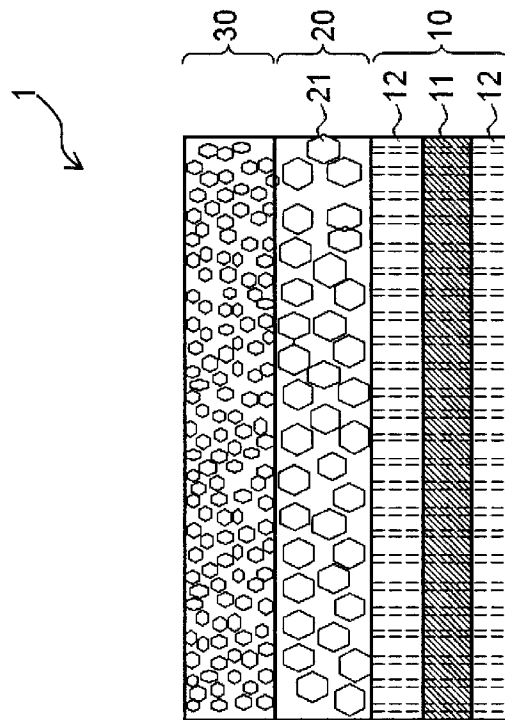
[図1]

【図1】



[図2]

【図2】



[図3]

【図3】

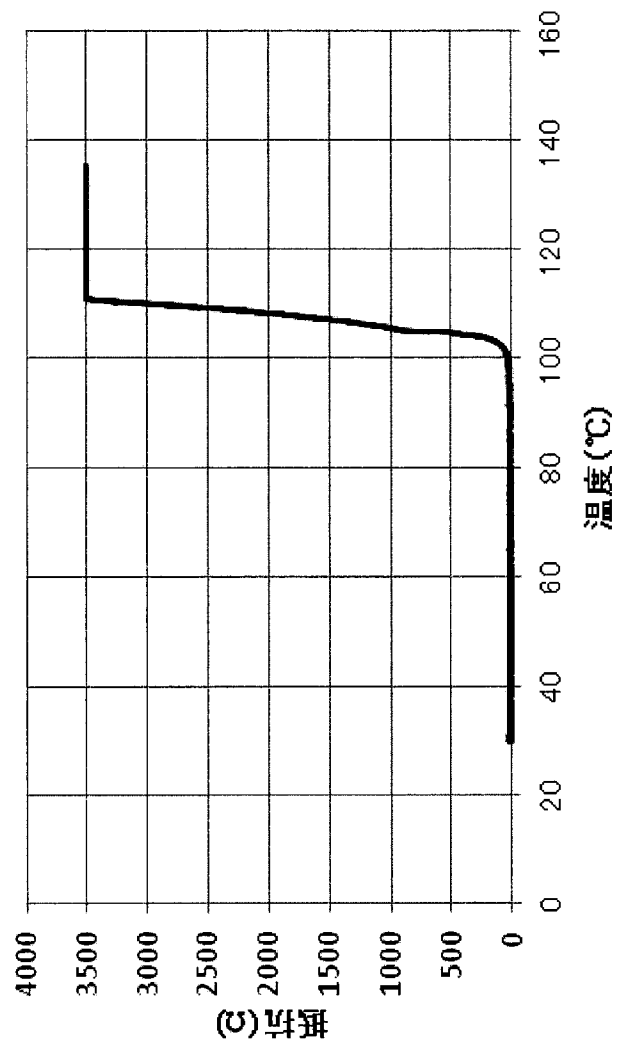
実施例・比較例の名称		実施例							比較例					
セパレータの名称		実施例a1	実施例a2	実施例a3	実施例a4	実施例a5	実施例a6	実施例a7	比較例b1	比較例b2	比較例b3	比較例b4	比較例b5	
(a)	第1セパレータ層 (微多孔膜)	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	b1	b2	b3	b4	b5	
	微多孔膜へのコロナ放電処理	両面	両面	両面	両面	両面	両面	片面	片面	片面	なし	なし	なし	
	構造	3層	3層	3層	3層	3層	単層	3層	3層	3層	3層	3層	単層	
	PEの融点:137℃	16	16	16	16	20	16	16	16	20	16	20	16	
	PPの融点:170℃	49	49	49	49	52	45	49	49	52	49	52	45	
	第2セパレータ層 (前熱材層)	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	なし		
	ベーマイト微粒子(質量部)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
	アクリレート共重合体(質量部)	22	22	22	22	22	30	30	30	25	25			
	固形分顔料(%)	5	5	3	3	3	5	5	5	5	5			
	厚み(μm)	97	97	97	97	97	97	97	97	なし				
第3セパレータ層 (低融点材層)	3	3	3	3	3	3	3	3	3					3
変性ポリエチレン(変性PE)(質量部)	30	30	35	35	35	30	30	30	30					30
アクリレート共重合体(質量部)	300	300	20	20	20	300	300	300	300					300
変性PEの融点 :110~115℃	反対側	反対側	反対側	反対側	反対側	反対側	反対側	上面	上面					上面
第2セパレータ層との位置関係	5	9	2	4	2	5	5	5	5					5
厚み(μm)	110	49.3	10.2	27.9	11.3	49.3	44.6	44.6	44.6					44.6
(d) 抵抗値から見るシャットダウン温度(℃)	23.3	49.3	10.2	27.9	11.3	49.3	44.6	44.6	44.6					44.6
溶融充填率(%)	233	49.3	10.2	27.9	11.3	49.3	44.6	44.6	44.6					44.6
(b)	セパレータの特性	350	374	365	414	329	390.3	390.3	318.1					278
(c)	当該セパレータが搭載された電池、及び、その特性	110℃30分加熱の透気抵抗度(秒)	1990	測定不能	646	測定不能	539	測定不能	342.8	285	315.2	280	325.2	
		(f) 熱収縮率(%)	≤3	≤3	6	8	13	25	26	≤3	4	40	40	50
		実施例・比較例の名称	実施例A1	実施例A2	実施例A3	実施例A4	実施例A5	実施例A6	実施例A6	比較例B1	比較例B2	比較例B2	比較例B2	比較例B2
		電池の名称	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A6	B1	B2	B2	B2	B2
(c)	電池のピーク温度(℃)	140	140	140	140	140	140	140	160	160	160	160	160	
		140	140	140	140	140	140	140	140	160	160	160	160	

※空欄は未測定

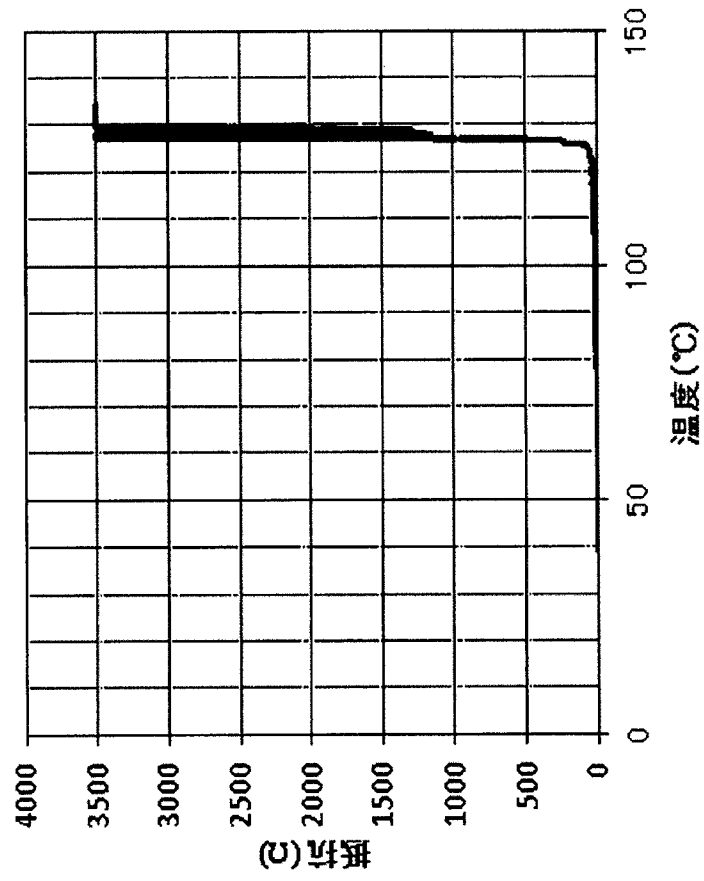
[図4]

【図4】

実施例a1



[図5]

【図5】
比較例b3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M2/16(2006.01)i, B32B5/32(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i</i>				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>H01M2/16, B32B5/32, H01M10/0566, H01M10/058</i>				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014</i> <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014</i>				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	JP 2011-198532 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims 1, 2; paragraph [0023] (Family: none)	1-14		
X	WO 2012/120608 A1 (Hitachi Maxell, Ltd.), 13 September 2012 (13.09.2012), claims 1 to 4; paragraphs [0021], [0043] & US 2013/0101888 A1 & EP 2573837 A1	1-14		
A	WO 2008/143005 A1 (Hitachi Maxell, Ltd.), 27 November 2008 (27.11.2008), claims 1 to 3 & US 2009/0325058 A1 & CN 101617433 A	1-14		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 27 August, 2014 (27.08.14)		Date of mailing of the international search report 22 September, 2014 (22.09.14)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070105

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 2000-348703 A (Ube Industries, Ltd.), 15 December 2000 (15.12.2000), claim 2 (Family: none)	1-14
A	JP 2002-216734 A (Asahi Kasei Corp.), 02 August 2002 (02.08.2002), claim 1 (Family: none)	1-14
A	JP 2000-044722 A (Nitto Denko Corp.), 15 February 2000 (15.02.2000), claim 1 (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, B32B5/32(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M2/16, B32B5/32, H01M10/0566, H01M10/058			
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	
X	JP 2011-198532 A（日立マクセル株式会社）2011.10.06, 請求項 1, 2, 0023 段落 （ファミリーなし）	1-14	
X	WO 2012/120608 A1（日立マクセル株式会社）2012.09.13, 請求項 1-4, 0021, 0043 段落 & US 2013/0101888 A1 & EP 2573837 A1	1-14	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ 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 27.08.2014		国際調査報告の発送日 22.09.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 赤樫 祐樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3438

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	WO 2008/143005 A1 (日立マクセル株式会社) 2008. 11. 27, 請求項 1-3 & US 2009/0325058 A1 & CN 101617433 A	1-14
A	JP 2000-348703 A (宇部興産株式会社) 2000. 12. 15, 請求項 2 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2002-216734 A (旭化成株式会社) 2002. 08. 02, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2000-044722 A (日東電工株式会社) 2000. 02. 15, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-14