

(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
2012 年 8 月 30 日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/115092 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01G 9/02 (2006.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054102
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 21 日(21.02.2012)
- (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 2011-038317 2011 年 2 月 24 日(24.02.2011) JP
特願 2011-159106 2011 年 7 月 20 日(20.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松本 和明 (MATSUMOTO, Kazuaki) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 井上 和彦 (INOUE, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 20 号 第 16 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

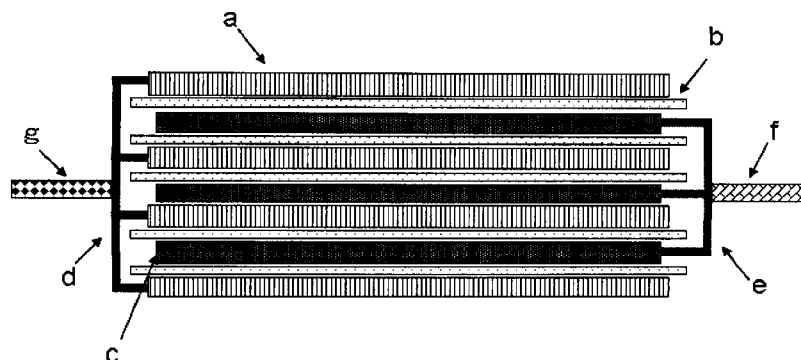
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SEPARATOR FOR ACCUMULATORS, AND ACCUMULATOR

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用セパレータ及び蓄電デバイス

【図1】



(57) Abstract: Provided is a separator for accumulators, that has minimal heat shrinkage under high-temperature conditions, and with which it is possible to minimize increases in battery temperature. The present embodiment is a separator for accumulators, which contains a cellulose derivative represented by a predetermined formula. Said separator for accumulators can be obtained by treating a cellulose separator that contains cellulose with a phosphite ester or a phosphite ester.

(57) 要約: 本実施形態は、高温環境下での熱収縮が小さく、電池の温度上昇を抑制可能な蓄電デバイス用セパレータを提供することを目的とする。本実施形態は、所定の式で表されるセルロース誘導体を含む蓄電デバイス用セパレータである。当該蓄電デバイス用セパレータは、例えば、セルロースを含むセルロースセパレータをリン酸エステルあるいは亜リン酸エステルで処理することにより得ることができる。

WO 2012/115092 A1

明 細 書

発明の名称：蓄電デバイス用セパレータ及び蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイス用セパレータ及び当該セパレータを備える蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] ノート型パソコン、携帯電話、電気自動車などの急速な市場拡大に伴い、キャパシタや二次電池などの蓄電デバイスが盛んに研究されている。中でも二次電池は、より多くのエネルギーを蓄えることができる点で、魅力的である。現在は更に高エネルギー密度の二次電池が求められており、その候補としてスズやシリコンなどの金属あるいはそれらの合金や酸化物を負極活物質として利用することが提案されている。また、リチウム空気電池などの理論容量の大きな電池を用いることも提案されている。しかしながら、より高エネルギー密度な電池は、過充電等により異常発熱が起こる場合がある。そのため、高エネルギー密度だけでなく、安全性も優れた電池を開発することが望まれていた。

[0003] 電池の安全性を高める方法として、電解液を難燃化する方法が提案されている（非特許文献１）。また、高温時にセパレータが溶解して目詰まりを起こさせることにより、イオンの動きを止める機能（いわゆるシャットダウン機能）も提案されている。これらの方法は一定の効果を有するが、大型・高容量な電池の安全性を確保するためには、より安全な技術が求められている。

[0004] ここで、特許文献１には、セパレータとして、耐熱性の高いセルロース繊維を使用して作製した紙を用いる技術が記載されている。また、特許文献２には、セルロースの水酸基（ -OH ）基の酸化・還元反応を抑制するため、セルロースの水酸基をエステル化する手法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平8－306352号公報

特許文献2：特開2003－123724号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Journal of The Electrochemical Society, 148 (10) A1058－A1065 (2001)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] これまで主として用いられていたセパレータはポリプロピレンやポリエチレン材料からなるポリオレフィン系の微多孔質セパレータである。しかし、ポリオレフィン系の微多孔質セパレータは、高温時に収縮する場合がある。そのため、ポリオレフィン系の微多孔質セパレータは、異常発熱時に熱収縮を起こし、正極と負極の短絡が生じる場合がある。

[0008] このような課題を解決するため、上述のように、特許文献1では、耐熱性の高いセルロースを主成分として含むセパレータを用いることが提案されている。セルロースは180℃付近まで高温にしても、熱収縮が起こらないといった優れた性質を有している。

[0009] また、エネルギー密度の高い二次電池は、過充電した場合や外部から強い衝撃を与えた場合、電池の温度が上昇しやすい傾向がある。そのため、過充電や外部からの衝撃においても温度上昇が小さい電池が望まれている。

[0010] そこで、本発明に係る実施形態は、高温環境下での熱収縮が小さく、電池の温度上昇を抑制可能な蓄電デバイス用セパレータを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

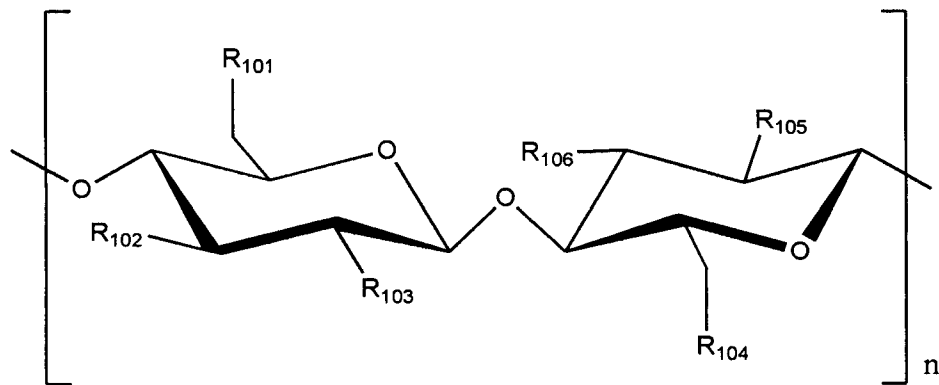
[0011] 本実施形態の一は、
無機繊維を主成分とするセパレータの繊維表面にあるヒドロキシ基がリン

酸残基又は亜リン酸残基に置換された蓄電デバイス用セパレータである。

[0012] 本実施形態の一は、

式(1)で表されるセルロース誘導体を含むことを特徴とする蓄電デバイス用セパレータである。

[0013] [化1]



式(1)

[0014] [式(1)中、R₁₀₁～R₁₀₆は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、リン酸残基、又は亜リン酸残基を表し、R₁₀₁～R₁₀₆のうち少なくとも一つがリン酸残基又は亜リン酸残基である。nは2以上の整数であり、R₁₀₁～R₁₀₆のそれぞれはnごとにそれぞれ独立している。]。

[0015] 本実施形態の一は、

セルロース繊維を主成分とするセパレータの繊維表面のヒドロキシ基がリン酸残基又は亜リン酸残基に置換されている蓄電デバイス用セパレータである。

[0016] 本実施形態の一は、

前記蓄電デバイス用セパレータと、負極活物質を有する負極と、支持塩及び非水電解溶媒を含む電解液と、を含む蓄電デバイスである。

[0017] 本実施形態の一は、

表面にヒドロキシ基を有する無機繊維を含む無機材料含有セパレータを、

リン酸エステル又は亜リン酸エステルと水とを含む溶液に接触させることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータの製造方法である。

[0018] 本実施形態の一は、

セルロースを主成分とするセルロースセパレータを、リン酸エステル又は亜リン酸エステルと、水とを含む溶液に接触させることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータの製造方法である。

[0019] 本実施形態の一は、

前記製造方法により製造された蓄電デバイス用セパレータと、負極活物質を有する負極と、支持塩及び非水電解溶媒を含む電解液と、を含む蓄電デバイスである。

発明の効果

[0020] 本発明に係る実施形態により、高温環境下での熱収縮が小さく、電池の温度上昇を抑制可能であり、初回放電容量に優れる蓄電デバイス用セパレータを提供することができる。したがって、本発明に係る実施形態の蓄電デバイス用セパレータを備える蓄電デバイスは、高い初回放電容量を有し、また、高い安全性を有する。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]積層ラミネート型の二次電池が有する電極素子の構造を示す模式的断面図である。

[図2]製造例1におけるリン酸エステルセルロースセパレータのIRスペクトルである。

[図3]リン酸エステル処理前のセルロースセパレータのIRスペクトルである。

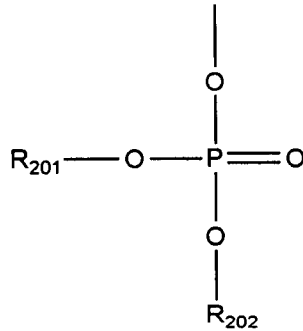
発明を実施するための形態

[0022] (実施形態1)

本実施形態の一は、上述のように、式(1)で表されるセルロース誘導体を含む蓄電デバイス用セパレータである。

[0023] 式(1)において、リン酸残基は下記式(2)で表される。

[0024] [化2]

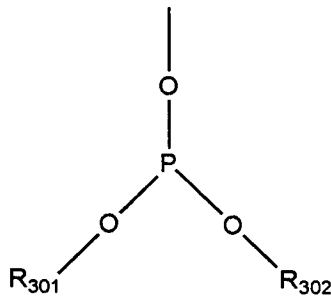


式 (2)

[0025] 式 (2) 中、 R_{201} 及び R_{202} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。

[0026] また、式 (1) において、亜リン酸残基は下記式 (3) で表される。

[0027] [化3]



式 (3)

[0028] 式 (3) 中、 R_{301} 及び R_{302} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。

[0029] 式 (2) 及び (3) において、アルキル基は、総炭素数 1～8 のアルキル基であることが好ましく、総炭素数 1～6 のアルキル基であることがより好ましく、総炭素数 1～4 のアルキル基であることがさらに好ましい。また、アルキル基は、直鎖状のアルキル基、分岐鎖状のアルキル基、又は環状のアルキル基を含む。

[0030] 式 (2) 及び (3) において、アリール基は、総炭素数 6～18 のアリー

ル基であることが好ましく、総炭素数6～12のアリール基であることがより好ましく、総炭素数6～10のアリール基であることがさらに好ましい。

[0031] 式(2)及び(3)において、アルキル基又はアリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子が挙げられる。

[0032] また、式(2)において、 R_{201} 及び R_{202} の間で炭素-炭素結合により環状構造を形成していてもよい。式(3)においても同様であり、 R_{301} 及び R_{302} の間で炭素-炭素結合により環状構造を形成していてもよい。

[0033] 式(2)において、 R_{201} 及び R_{202} 並びに R_{301} 及び R_{302} は、不可逆容量の増加を抑制する観点から、アルキル基であることが好ましい。

[0034] 本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、例えば、いわゆる抄紙法により、リン酸エステル化したセルロースの繊維をすいて形成すればよい。また、リン酸エステル化したセルロースの繊維を織物にして形成したものでもよい。また、従来からセパレータとして用いられているセルロースセパレータをリン酸エステル化又は亜リン酸エステル化処理して得ることもできる。この場合、セルロース紙を製造する際に用いられている可能性があるポリエチレンイミン、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリルアミド等のバインダーを、リン酸エステル化処理する前に若しくは際に除去されることが望ましい。

[0035] 本実施形態の蓄電デバイス用セパレータの厚さは、特に限定されるものではないが、1枚を単独で用いる場合には、 $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下とすることがより好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下であることがさらに望ましい。 $10\mu\text{m}$ 以上とすることにより、膜厚方向の強度が向上され、内部短絡の発生率を抑えることができるからである。また、 $50\mu\text{m}$ 以下とすることにより、内部抵抗の増加や放電容量の減少を抑えることができる。なお、他の膜と積層してセパレータとする場合には、積層して形成された膜の全体の厚さを考慮して、それぞれの厚さを適宜決定すればよい。

[0036] また、空隙率は、30%以上99%以下とすることが望ましい。平均孔径

の場合と同様、30%以上とすることにより、膜の抵抗が低減し、電池性能が向上するからである。より液抵抗を減らすために、55%以上であることが望ましい。より好ましくは、60%以上である。また、99%以下とすることにより、内部短絡の発生が抑制されるからである。空隙率は、例えば、微多孔膜の原料となる材料の真密度や総体積、微多孔膜の重量および体積とから求めることができる。さらに、内部短絡の発生を抑制するという観点から、膜厚方向における突刺し強度がある程度以上の値であることが望ましい。突刺し強度は、例えば、テクスチャーアナライザー等の強度試験機を用いて、測定対象となる微多孔膜に金属針（直径1～2 mm、先端部 $r = 0.5$ mm）を一定速度で突き刺した際の荷重で評価することができる。

[0037] また、本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、セルロース繊維を主成分とし、該セルロース繊維の表面のヒドロキシ基の少なくとも一部がリン酸残基あるいは亜リン酸残基に置換されているセパレータである。

[0038] セルロース繊維はセパレータの構成材料のうち30質量%以上含まれていることが好ましく、50%以上含まれていることがより好ましく、70%以上含まれていることがさらに好ましく、90%以上含まれていることが特に好ましい。

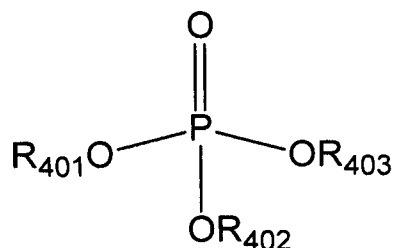
[0039] （実施形態2）

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、セルロースを主成分とするセルロースセパレータを、リン酸エステル又は亜リン酸エステルと、水とを含む溶液に接触させて、好ましくは接触させた状態で加熱処理して得られる。つまり、本実施形態の製造方法は、セルロースを主成分とするセルロースセパレータをリン酸エステル又は亜リン酸エステルと水とを含む溶液に接触させる蓄電デバイス用セパレータの製造方法とも把握できる。

[0040] 本実施形態において、リン酸エステルは式（4）で表される。

[0041]

[化4]

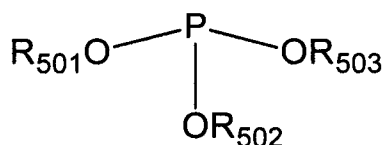


式(4)

[0042] 式(4)中、 R_{401} 乃至 R_{403} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、 R_{401} 乃至 R_{403} のいずれかは、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基である。

[0043] 本実施形態において、亜リン酸エステルは式(5)で表される。

[0044] [化5]



式(5)

[0045] 式(5)中、 R_{501} 乃至 R_{503} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、 R_{501} 乃至 R_{503} のいずれかは、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基である。

[0046] 式(4)及び(5)において、アルキル基は、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～6のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることがさらに好ましい。また、アルキル基は、直鎖状のアルキル基、分岐鎖状のアルキル基、又は環状のアルキル基を含む。

[0047] 式(4)及び(5)において、アリール基は、炭素数6～18のアリール基であることが好ましく、炭素数6～12のアリール基であることがより好ましく、炭素数6～10のアリール基であることがさらに好ましい。

[0048] 式（４）及び（５）において、アルキル基又はアリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子が挙げられる。

[0049] また、式（４）において、 R_{401} 乃至 R_{403} は全てアルキル基であることが好ましい。また、式（５）において、 R_{501} 乃至 R_{503} は全てアルキル基であることが好ましい。

[0050] 本実施形態においては、セルロースセパレータをリン酸エステルを用いて処理することが好ましい。

[0051] リン酸エステルとしては、具体的には、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル等が挙げられる。また、無置換のリン酸エステルの水素原子の一部又は全部をフッ素原子や塩素原子などのハロゲン原子にて置換した構造の化合物を用いてもよく、例えば、リン酸トリストリフルオロエチル、リン酸トリストリクロロエチル等が挙げられる。これらの中でも特に、常温で液体であり、電気化学的にも比較的安定なリン酸トリエチル、リン酸トリオクチル等が好ましい。

[0052] また、本実施形態において、セルロースセパレータを亜リン酸エステルを用いて処理してもよい。亜リン酸エステルとしては、具体的には、例えば、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリオクチル、又は亜リン酸トリフェニルなどが挙げられる。また、無置換の亜リン酸エステルの水素原子の一部又は全部をフッ素原子や塩素原子などのハロゲン原子にて置換した構造の化合物を用いてもよく、このような化合物としては、例えば、亜リン酸トリストリフルオロエチル、又は亜リン酸トリストリクロロエチル等が挙げられる。

[0053] ここで、リン酸エステルによるセルロースセパレータの処理について記載する。本実施形態において、セルロースを主成分とするセルロースセパレータを、リン酸エステル又は亜リン酸エステルと、水とを含む溶液に接触させる。また、該溶液にセルロースセパレータを接触させた状態で加熱処理する

ことが好ましい。ここで、リン酸エステルにセルロースセパレータを浸した後に、水を加えることが好ましい。予めセルロースセパレータをリン酸エステルに浸しておいてから水を加えることにより、加水分解により生じるリン酸がセルロースセパレータを溶かすことをより低減することができる。この際、セルロースセパレータをリン酸エステル又は亜リン酸エステルに浸した後、加熱処理により所定の温度に制御した状態で水を添加することが好ましい。なお、セルロースセパレータをリン酸エステル又は亜リン酸エステルに浸した後、水を加えてから、加熱処理により溶液を所定の温度にしてもよい。

[0054] 加熱処理における溶液の温度は、セルロースのヒドロキシ基と加水分解したリン酸エステルとが反応してリン酸残基を生成し易いという観点から、70℃以上150℃以下であることが好ましく、100℃以上140℃以下であることがより好ましい。

[0055] 加熱処理の時間は、特に制限されるものではないが、例えば、30分以上である。

[0056] また、水は、セルロースセパレータを浸したリン酸エステル又は亜リン酸エステルに所定の量までゆっくりと加えることが好ましい。

[0057] 水の量は、特に制限されるものではないが、例えば、リン酸エステル又は亜リン酸エステル100質量部に対して、1質量部以上50質量部以下であり、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましい。水の量をリン酸エステル又は亜リン酸エステルに対して1質量部以上とすることにより、リン酸エステルあるいは亜リン酸エステルを加水分解させ易くなる。また、40質量部以下とすることにより、リン酸エステルあるいは亜リン酸エステルが加水分解する割合を制御し易くなる。

[0058] セルロースセパレータをリン酸エステルと水とを含む溶液と接触させる、好ましくは溶液中で加熱することにより、セルロースのヒドロキシ基がリン酸エステル化されると考えられる。つまり、リン酸トリエチル等のリン酸エステルに水を加えるとリン酸エステルが加水分解する。そして、加熱処理を

施すことにより、加水分解したリン酸エステルがセルロースのヒドロキシ基と反応を起こすことにより、リン酸残基がセルロースセパレータに付加されるものと考えられる。この際、加熱処理を施すことにより、加水分解したリン酸エステルとセルロースのヒドロキシ基との反応を促進することができるものと考えられる。また、加熱処理により水が蒸発し、脱水反応がさらに生じやすくもなる。

[0059] このとき、加水分解したリン酸エステルとセルロースのヒドロキシル基の反応を促進させるため、溶液中に適量の酸を加えてもよい。酸としては、例えば、塩酸、硫酸、濃硫酸、リン酸などが挙げられる。溶液のpHは、1～8であることが好ましく、3～7であることがより好ましい。

[0060] また、上述のようにリン酸エステルを用いて処理することにより、セルロースセパレータのセルロース繊維の表面にリン酸残基が導入される。

[0061] リン酸エステル処理を施すセルロースセパレータは、特に制限されるものではなく、セルロースを含むセパレータならば特に問題なく用いることができ、例えば、セルロースを含有する公知のセパレータを用いることができる。

[0062] また、セルロース繊維を主成分とするセルロースセパレータとは、セルロース繊維がセパレータの構成材料のうち30質量%以上含まれていることが好ましく、50質量%以上含まれていることがより好ましく、70%以上含まれていることがさらに好ましく、90%以上含まれていることが特に好ましい。また、セルロース繊維を主成分とするセルロースセパレータとしては、セルロース繊維を主成分として含むことが好ましい。

[0063] また、セルロースセパレータは、セルロース繊維が含まれていれば、強度を上げるためにセルロース以外のものを含んで作製された不織布であってもよい。セルロース以外のものとしては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミドイミド等の樹脂材料等が挙げられる。また、セルロース紙の片面又は両面に、これらの材料を化学

的に修飾、あるいはスピンコートなどにより物理的に修飾したものを用いてもよい。また、酸化アルミニウムを表面に塗布あるいはスピンコートなどによって物理的にコートしてあるセルロース紙を用いてもよい。

[0064] また、セルロースセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリアミドイミドなどの樹脂材料からなる膜あるいは紙状のものを、セルロース紙に積層したものをを用いることもできる。

[0065] また、セルロースセパレータは、電解液に浸した時の強度を保つため、セルロース成分を構成材料中30質量%以上含んでいることが好ましい。また、セルロース成分が50質量%以上含まれている場合、より電池の内部短絡を抑制することができる。さらに好ましくは、セルロース成分が構成材料中70質量%以上含まれている不織布である。

[0066] 溶液中で加熱処理した後、適宜乾燥処理を実施することができる。

[0067] ヒドロキシ基をリン酸残基又は亜リン酸残基に置換した後、溶液を洗浄して除去することができる。洗浄に用いる溶媒は、例えば、クロロホルム、アセトニトリル又はヘキサン等の非水溶媒が挙げられる。

[0068] また、製造に用いるセルロースセパレータの厚さは、特に限定されるものではないが、1枚を単独で用いる場合には、10 μ m以上200 μ m以下とすることが好ましく、20 μ m以上100 μ m以下とすることがより好ましく、50 μ m以下であることがさらに望ましい。10 μ m以上とすることにより、膜厚方向の強度が向上され、内部短絡の発生率を抑えることができるからである。また、50 μ m以下とすることにより、内部抵抗の増加や放電容量の減少を抑えることができる。なお、他の膜と積層してセパレータとする場合には、積層して形成された膜の全体の厚さを考慮して、それぞれの厚さを適宜決定すればよい。

[0069] また、製造に用いるセルロースセパレータの空隙率は、30%以上99%以下とすることが望ましい。平均孔径の場合と同様、30%以上とすることにより、膜の抵抗が低減し、電池性能が向上するからである。より液抵抗を

減らすために、55%以上であることが望ましい。より好ましくは、60%以上である。また、99%以下とすることにより、内部短絡の発生が抑制されるからである。空隙率は、例えば、微多孔膜の原料となる材料の真密度や総体積、微多孔膜の重量および体積とから求めることができる。さらに、内部短絡の発生を抑制するという観点から、膜厚方向における突刺し強度がある程度以上の値であることが望ましい。突刺し強度は、例えば、テクスチャーアナライザー等の強度試験機を用いて、測定対象となる微多孔膜に金属針（直径1～2mm、先端部 $r=0.5\text{mm}$ ）を一定速度で突き刺した際の荷重で評価することができる。

[0070] （実施形態3）

別の実施形態として、表面にヒドロキシ基を有する無機繊維を含む無機材料含有セパレータを、リン酸エステル又は亜リン酸エステルを含む溶液に接触させる蓄電デバイス用セパレータの製造方法について説明する。

[0071] 本実施形態におけるリン酸エステル又は亜リン酸エステルとしては、上述のものをを用いることができる。

[0072] 無機材料含有セパレータは、表面にヒドロキシ基を有する無機繊維を主成分として含有する。該無機繊維としては、例えば、アルミナ繊維、炭素繊維、又はガラス繊維、酸化チタン繊維やホウ素酸化物繊維等が挙げられる。また、無機繊維は、セラミックからなる繊維や、リチウムイオン伝導体などの無機電解質材料からなる繊維であってもよい。また、これらの中でも、無機繊維として、アルミナ繊維又はガラス繊維が好ましく用いられる。ガラス繊維としては、例えば、マイクロファイバーウールや、長繊維、グラスウール、グラスファイバー等が挙げられる。

[0073] また、無機材料含有セパレータは、無機材料からなる粒子（以下、無機粒子とも略す）を含んでもよい。無機粒子としては、例えば、アルミナ粒子、シリカ粒子、又は炭素材料粒子、酸化チタン粒子やホウ素酸化物粒子、石英ガラス粒子、珪素酸化物粒子、酸化カルシウム粒子や酸化マグネシウム粒子、酸化カリウム粒子、酸化ナトリウム粒子、窒化アルミニウム粒子、窒化シ

リコン粒子等が挙げられる。これらの中でも、無機粒子としては、アルミナ粒子又はシリカ粒子が好ましく用いられる。無機粒子は、例えば、バインダ等を用いて無機繊維中に固定することができる。また、無機粒子は無機繊維中に含まれていてもよい。

[0074] また、無機材料含有セパレータは、例えば、フッ化カルシウム、硫酸バリウム、フッ化バリウム、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩、アミド硫酸塩等を含む溶液で表面処理してから用いてもよい。なお、本実施例にて用いた無機材料含有セパレータとしては、ガラス繊維を織物状にしたガラスクロス（サワダケミカル社；不燃メッシュ）にアミド硫酸塩を含んだ水溶液（サワダケミカル社；ノットバーン）をスプレーにて吹きかけることにより表面処理したセパレータを用いている。

[0075] 無機材料含有セパレータは、200℃で10秒間保持した場合に収縮率が30%以下であることが好ましく、300℃で10秒間保持した場合に収縮率が10%以下であることがより好ましい。

[0076] また、モルタルやコンクリートに耐アルカリ性ガラス繊維を混入し、補強したものを無機材料含有セパレータとして用いても良い。

[0077] 無機材料含有セパレータは、例えば、上述の無機繊維をシート状、膜状、メッシュ状、クロス状に形成することにより得ることができる。例えば、上述の無機繊維を機械的に又は化学的な作用を利用して絡み合わせてシート状又は布状に形成し、無機材料含有セパレータを得ることができる。このとき、無機繊維をより密着させるためにバインダを添加してもよい。また、無機材料含有セパレータは、無機繊維を撚って糸状にしたものを織って、布状、膜状、シート状、メッシュ状、クロス状にして得ることもできる。無機材料含有セパレータとしては、例えば、ガラス繊維で作られた不織布や薄膜ガラスクロスが挙げられる。無機材料含有セパレータとしては、バインダ量が少なく、また50μm以下の薄膜化も容易なため、織物が望ましい。また、無機繊維を編んでシート状若しくはメッシュ状にした編物に、有機若しくは無機バインダを塗布した後、ガスバーナー等を使用して数秒間炙って熱処理し

たものを、あるいは100℃以上の真空中で乾燥処理したものを、無機材料含有セパレータとしてもよい。この熱処理や熱乾燥処理による編物の熱収縮率は、元の大きさの20%以下であることが望ましく、5%以下であることがより望ましい。

[0078] 無機繊維は1種又は2種以上を併せて用いてもよい。

[0079] 無機材料含有セパレータは、主成分として、表面にヒドロキシ基を有する無機繊維を含むことが好ましい。

[0080] また、無機材料含有セパレータは、例えば、ガラス繊維を主成分とし、シリカ粒子、アルミナ粒子を含む構成が好ましく挙げられる。

[0081] 無機材料含有セパレータは、無機繊維をセパレータの構成成分のうち30質量%以上含むことが好ましく、50質量%以上含むことがより好ましく、70%以上含むことがさらに好ましく、90%以上含むことが特に好ましい。

[0082] また、無機材料含有セパレータは、前記無機繊維を主成分として用い、該無機繊維を有機若しくは無機のバインダにて強度を増したものであってもよい。有機バインダの量は、無機材料含有セパレータの構成成分中20質量%以下であることが耐熱性を向上させる観点から好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

[0083] また、無機材料含有セパレータの形状は、特に制限されるものではないが、例えば、紙状、メッシュ状、板状である。これらの中でも、バインダの量を減らすため、無機繊維を編物のように織り込んだメッシュ状ものが望ましい。織り方としては、例えば平織、綾織、朱子織、からみ織、模紗織、破れ斜紋織、二重織等が挙げられる。

[0084] 製造に用いる無機材料含有セパレータの厚さは、特に限定されるものではないが、1枚を単独で用いる場合には、10μm以上200μm以下とすることが好ましく、20μm以上100μm以下とすることがより好ましく、50μm以下であることがさらに望ましい。10μm以上とすることにより、膜厚方向の強度が向上され、内部短絡の発生率を抑えることができるから

である。また、 $50\mu\text{m}$ 以下とすることにより、内部抵抗の増加や放電容量の減少を抑えることができる。なお、他の膜と積層してセパレータとする場合には、積層して形成された膜の全体の厚さを考慮して、それぞれの厚さを適宜決定すればよい。

[0085] また、製造に用いる無機材料含有セパレータの空隙率は、 30% 以上 99% 以下とすることが望ましい。平均孔径の場合と同様、 30% 以上とすることにより、膜の抵抗が低減し、電池性能が向上するからである。より液抵抗を減らすために、 55% 以上であることが望ましい。より好ましくは、 60% 以上である。また、 99% 以下とすることにより、内部短絡の発生が抑制されるからである。空隙率は、例えば、微多孔膜の原料となる材料の真密度や総体積、微多孔膜の重量および体積とから求めることができる。さらに、内部短絡の発生を抑制するという観点から、膜厚方向における突刺し強度がある程度以上の値であることが望ましい。突刺し強度は、例えば、テクスチャーアナライザー等の強度試験機を用いて、測定対象となる微多孔膜に金属針（直径 $1\sim 2\text{mm}$ 、先端部 $r=0.5\text{mm}$ ）を一定速度で突き刺した際の荷重で評価することができる。

[0086] 本実施形態の一は、表面にヒドロキシ基を有する無機繊維を含む無機材料含有セパレータを、リン酸エステル又は亜リン酸エステルと水とを含む溶液に接触させる蓄電デバイス用セパレータの製造方法である。

[0087] 無機材料含有セパレータのリン酸エステル又は亜リン酸エステルを用いて処理する方法としては、上述のセルロースセパレータと同様の方法にて行うことができる。つまり、本実施形態の製造方法は、無機材料含有セパレータをリン酸エステル又は亜リン酸エステルと水とを含む溶液に接触させる蓄電デバイス用セパレータの製造方法とも把握できる。また、該溶液に無機材料含有セパレータを接触させた状態で加熱処理することが好ましい。

[0088] また、溶液は、少なくともリン酸エステル又は亜リン酸エステルと水とを含むが、これらに加え、反応を促進させる観点から、酸を含んでもよい。反応系に加える酸としては、特に制限されるものではないが、例えば、濃硫酸

、硫酸、塩酸、リン酸等が挙げられる。溶液のpHは、1～8であることが好ましく、3～7であることがより好ましい。

[0089] ヒドロキシ基をリン酸残基又は亜リン酸残基に置換した後、溶液を洗浄して除去することができる。洗浄に用いる溶媒は、例えば、クロロホルム、アセトニトリル又はヘキサン等の非水溶媒が挙げられる。

[0090] なお、上述のリン酸エステル又は亜リン酸エステルを用いた処理を無機繊維に対して実施し、該処理後の無機繊維を用いて布状、シート状、メッシュ状、膜状、クロス状に形成することにより無機材料含有セパレータを得てもよい。

[0091] また、無機材料含有セパレータに、リン酸あるいは亜リン酸と、濃硫酸等の酸と、を用いて、無機材料含有セパレータのヒドロキシ基をリン酸残基又は亜リン酸残基に置換することもできる。この方法により、無機材料含有セパレータのヒドロキシ基をリン酸基又は亜リン酸基に効率的に置換できる。なお、無機材料含有セパレータでは、耐性があるのでこれらの酸を好ましく用いることができる。上述のように加熱処理することも好ましい。

[0092] リン酸の溶液中の含有量は、例えば、100～200質量%であり、150～190質量%であることが好ましい。酸の溶液中の含有量は、例えば、1～50質量%であり、20～40質量%であることが好ましい。溶液のpHは、1～8であることが好ましく、3～7であることがより好ましい。

[0093] 以上の方法で製造される蓄電デバイス用セパレータは、無機繊維を主成分とする無材料含有セパレータの前記無機繊維の表面にあるヒドロキシ基がリン酸残基又は亜リン酸残基に置換されたセパレータである。リン酸残基又は亜リン酸残基は、上述と同様である。

[0094] 本参考形態の蓄電デバイス用セパレータは、上述の実施形態において説明した二次電池の構成に好ましく適用することができる。なお、例えばキャパシタ等にも適用可能である。

[0095] (実施形態4)

以下、本実施形態の二次電池について、詳細に説明する。なお、以下では

蓄電デバイスの一実施形態としてリチウム二次電池を例に挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えばキャパシタ等にも適用可能である。

[0096] 本実施形態に係る二次電池は、本実施形態の蓄電デバイス用セパレータを備える二次電池である。

[0097] 正極および負極が対向配置された電極素子と、本実施形態の蓄電デバイス用セパレータと、電解液と、が外装体に内包されている。二次電池の形状は、円筒型、扁平捲回角型、積層角型、コイン型、扁平捲回ラミネート型および積層ラミネート型のいずれでもよい。これらのうち、二次電池の形状は、セパレータが破れ難い観点から、積層ラミネート型であることが好ましい。以下、積層ラミネート型の二次電池について説明する。

[0098] 図1は、積層ラミネート型の二次電池が有する電極素子の構造を示す模式的断面図である。この電極素子は、正極cの複数および負極aの複数、セパレータbを挟みつつ交互に積み重ねられて形成されている。各正極cが有する正極集電体eは、正極活物質に覆われていない端部で互いに溶接されて電氣的に接続され、さらにその溶接箇所正極端子fが溶接されている。各負極aが有する負極集電体dは、負極活物質に覆われていない端部で互いに溶接されて電氣的に接続され、さらにその溶接箇所負極端子gが溶接されている。

[0099] このような平面的な積層構造を有する電極素子は、Rの小さい部分（捲回構造の巻き芯に近い領域）がないため、捲回構造を持つ電極素子に比べて、充放電に伴う電極の体積変化に対する影響を受けにくいという利点がある。すなわち、体積膨張を起こしやすい活物質を用いた電極素子として有効である。

[0100] <負極>

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

[0101] 本実施形態における負極活物質は、特に制限されるものでなく、例えば、

又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料（a）、リチウムと合金可能な金属（b）、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物（c）、を含むことができる。

[0102] 本実施形態における負極活物質は、特に制限されるものではなく、例えば、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料（a）、リチウムと合金可能な金属（b）、又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物（c）等が挙げられる。

[0103] 炭素材料（a）としては、例えば、炭素、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ、またはこれらの複合物等が挙げられる。ここで、結晶性の高い炭素は、電気伝導性が高く、銅などの金属からなる負極集電体との接着性および電圧平坦性が優れている。一方、結晶性の低い非晶質炭素は、体積膨張が比較的小さいため、負極全体の体積膨張を緩和する効果が高く、かつ結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくい。

[0104] 金属（b）としては、例えば、Al、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La、またはこれらの2種以上の合金等が挙げられる。また、これらの金属又は合金は2種以上混合して用いてもよい。また、これらの金属又は合金は1種以上の非金属元素を含んでもよい。本実施形態では、負極活物質としてスズ若しくはシリコンを含むことが好ましく、シリコンを含むことがより好ましい。その理由として、本実施形態の蓄電デバイス用セルロースに含まれるリン酸残基はスズやシリコンと反応し難いため、不可逆容量が増大するのを抑制することができるからである。

[0105] 金属酸化物（c）としては、例えば、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、またはこれらの複合物等が挙げられる。本実施形態では、負極活物質として酸化スズ若しくは酸化シリコンを含むことが好ましく、酸化シリコンを含むことがより好ましい。これは、酸化シリコンは、比較的安定で他の化合物との反応を引き起こしにくいからである。また、金属酸化物（c）に、窒素、ホウ素およびイオウ

の中から選ばれる一種または二種以上の元素を、例えば0.1～5質量%添加することもできる。こうすることで、金属酸化物(c)の電気伝導性を向上させることができる。

[0106] 金属酸化物(c)は、その全部または一部がアモルファス構造を有することが好ましい。アモルファス構造の金属酸化物(c)は、他の負極活物質である炭素材料(a)や金属(b)の体積膨張を抑制することができる。このメカニズムは明確ではないが、金属酸化物(c)がアモルファス構造であることにより、炭素材料(a)と電解液の界面への皮膜形成に何らかの影響があるものと推定される。また、アモルファス構造は、結晶粒界や欠陥といった不均一性に起因する要素が比較的少ないと考えられる。なお、金属酸化物(c)の全部または一部がアモルファス構造を有することは、エックス線回折測定(一般的なXRD測定)にて確認することができる。具体的には、金属酸化物(c)がアモルファス構造を有しない場合には、金属酸化物(c)に固有のピークが観測されるが、金属酸化物(c)の全部または一部がアモルファス構造を有する場合が、金属酸化物(c)に固有ピークがブロードとなって観測される。

[0107] 本実施形態における負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素材料(a)と、リチウムと合金可能な金属(b)と、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る金属酸化物(c)と、を含むことが好ましい。また、金属(b)はシリコンであり、金属酸化物(c)は酸化シリコンであることが好ましい。つまり、負極活物質は、シリコン、酸化シリコン及び炭素材料の複合体(以下、Si/SiO/C複合体とも称す)からなることが好ましい。

[0108] また、あらかじめリチウムを化学的・熱的にドーピングした負極活物質を用いることも可能である。例えば、熱ドーピングは、負極活物質とリチウム金属を接触させ、全体を温めることによって、負極活物質にリチウムをドーピングすることができる。

[0109] Si/SiO/C複合体において、シリコンは、その全部または一部が酸化シリコン中に分散していることが好ましい。シリコンの少なくとも一部を

酸化シリコン中に分散させることで、負極全体としての体積膨張をより抑制することができ、電解液の分解も抑制することができる。なお、シリコンの全部または一部が酸化シリコン中に分散していることは、透過型電子顕微鏡観察（一般的なTEM観察）とエネルギー分散型X線分光法測定（一般的なEDX測定）を併用することで確認することができる。具体的には、シリコン粒子を含むサンプルの断面を観察し、酸化シリコン中に分散しているシリコン粒子の酸素濃度を測定し、酸化物となっていないことを確認することができる。

[0110] Si/SiO/C複合体において、例えば、酸化シリコンの全部または一部がアモルファス構造であり、シリコンはその全部または一部が酸化シリコン中に分散している。このようなSi/SiO/C複合体は、例えば、特許文献3（特開2004-47404号公報）で開示されているような方法で作製することができる。すなわち、Si/SiO/C複合体は、例えば、酸化シリコンをメタンガスなどの有機物ガスを含む雰囲気下でCVD処理を行うことで得ることができる。このような方法で得られるSi/SiO/C複合体は、シリコンを含む酸化シリコンからなる粒子の表面がカーボンで被覆された形態となる。また、シリコンは酸化シリコン中にナノクラスター化している。

[0111] Si/SiO/C複合体において、炭素材料、シリコンおよび酸化シリコンの割合は、特に制限はない。炭素材料は、Si/SiO/C複合体に対し、2質量%以上50質量%以下とすることが好ましく、より好ましくは2質量%以上30質量%以下である。シリコンは、Si/SiO/C複合体に対し、5質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、20質量%以上50質量%以下とすることが好ましい。酸化シリコンは、Si/SiO/C複合体に対し、5質量%以上90質量%以下とすることが好ましく、40質量%以上70質量%以下とすることが好ましい。

[0112] また、Si/SiO/C複合体は、炭素材料、シリコンおよび酸化シリコンの混合物からなることができる。例えば、Si/SiO/C複合体は、そ

れぞれの炭素材料、シリコンおよび酸化シリコンが粒子状のものを混合して得ることができる。例えば、シリコンの平均粒子径は、炭素材料の平均粒子径および酸化シリコンの平均粒子径よりも小さい構成とすることができる。このようにすれば、充放電時に伴う体積変化の小さいシリコンが相対的に小粒径となり、体積変化の大きい炭素材料や酸化シリコンが相対的に大粒径となるため、デンドライト生成および合金の微粉化がより効果的に抑制される。また、充放電の過程で大粒径の粒子、小粒径の粒子、大粒径の粒子の順にリチウムが吸蔵、放出されることとなり、この点からも、残留応力、残留歪みの発生が抑制される。シリコンの平均粒子径は、例えば $20\ \mu\text{m}$ 以下とすることができ、 $15\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

[0113] 負極用結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル酸等を用いることができる。中でも、結着性が強いことから、ポリイミドまたはポリアミドイミドが好ましい。使用する負極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、負極活物質 100 質量部に対して、5～25 質量部が好ましい。

[0114] 負極集電体としては、電気化学的な安定性から、アルミニウム、ニッケル、ステンレス、クロム、銅、銀、およびそれらの合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

[0115] 負極は、負極集電体上に、負極活物質と負極用結着剤を含む負極活物質層を形成することで作製することができる。負極活物質層の形成方法としては、ドクターブレード法、ダイコーター法、CVD法、スパッタリング法などが挙げられる。予め負極活物質層を形成した後に、蒸着、スパッタ等の方法でアルミニウム、ニッケルまたはそれらの合金の薄膜を形成して、負極としてもよい。

[0116] <正極>

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

[0117] 正極活物質としては、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)、 Li_2MnO_3 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) 等の層状構造を持つマンガン酸リチウムまたはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム； LiCoO_2 、 LiNiO_2 またはこれらの遷移金属の一部を他の金属で置き換えたもの； $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ などの特定の遷移金属が半数を超えないリチウム遷移金属酸化物；これらのリチウム遷移金属酸化物において化学量論組成よりも Li を過剰にしたもの； LiFePO_4 などのオリビン構造を有するもの等が挙げられる。また、これらの金属酸化物に、 Al 、 Fe 、 P 、 Ti 、 Si 、 Pb 、 Sn 、 In 、 Bi 、 Ag 、 Ba 、 Ca 、 Hg 、 Pd 、 Pt 、 Te 、 Zn 、 La 等により一部置換した材料も使用することができる。特に、 $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Al}_\delta\text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.7$ 、 $\gamma \leq 0.2$) または $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Co}_\gamma\text{Mn}_\delta\text{O}_2$ ($1 \leq \alpha \leq 1.2$ 、 $\beta + \gamma + \delta = 1$ 、 $\beta \geq 0.6$ 、 $\gamma \leq 0.2$) が好ましい。正極活物質は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0118] また、ラジカル材料等を正極活物質として用いることも可能である。

[0119] 正極用結着剤としては、負極用結着剤と同様のものと用いることができる。中でも、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。使用する正極用結着剤の量は、トレードオフの関係にある「十分な結着力」と「高エネルギー化」の観点から、正極活物質 100 質量部に対して、2 ～ 15 質量部が好ましい。

[0120] 正極集電体としては、負極集電体と同様のものを用いることができる。

[0121] 正極活物質を含む正極活物質層には、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助材を添加してもよい。導電補助材としては、グラファイト、カーボンプラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子が挙げられる。

[0122] <電解液>

本実施形態で用いる電解液は、特に制限されるものではないが、例えば、支持塩と非水電解溶媒とを含む。

[0123] 非水電解溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類；プロピレンカーボネート誘導体；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；などの非プロトン性有機溶媒が挙げられる。非水電解溶媒は、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（MEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の環状または鎖状カーボネート類が好ましい。非水電解溶媒は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせ使用することができる。

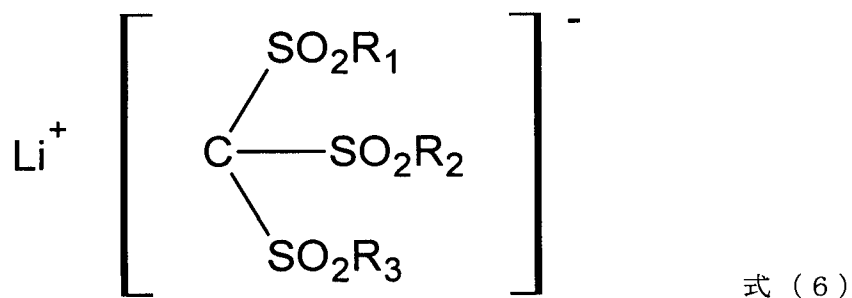
[0124] また、非水電解溶媒としては、その他にも、例えば、エチレンサルファイト（ES）、プロパンサルトン（PS）、ブタンスルトン（BS）、Dioxathiolane-2,2-dioxide（DD）、スルホレン、3-メチルスルホレン、スルホラン（SL）、無水コハク酸（SUCAH）、無水プロピオン酸、無水酢酸、無水マレイン酸、ジアリルカーボネート（DAC）、ジフェニルジサルファイド（DPS）、ジメトキシエタン（DME）、ジメトキシメタン（DMM）、ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、ジエチルエーテル、フェニルメチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、テトラヒドロピラン（THP）、1,4-ジオキサン（DIOX）、1,3-ジオキソラン（DOL）、アセトニトリル、プロピオンニ

トリル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられる。

[0125] 支持塩としては、特に制限されるものではないが、例えば、 LiPF_6 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、環状の $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2(\text{CF}_2)$ 等が挙げられる。また、支持塩としては、例えば、 LiPF_6 の少なくとも一つのフッ素原子をフッ化アルキル基で置換した、 $\text{LiPF}_5(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 等も挙げられる。

[0126] また、リチウム塩として、式(6)で示される化合物からなる塩も挙げられる。

[0127] [化6]



[0128] 式(6)における R_1 、 R_2 、及び R_3 は、ハロゲン原子及びフッ化アルキル基からなる群から選ばれ、それぞれ異なっても同じでもよい。式(6)で表される化合物の具体例としては、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ が挙げられる。

[0129] 支持塩は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせで使用することができる。

[0130] リチウム塩の濃度は、特に制限されるものではないが、たとえば、電解液中0.01M(mol/L)以上3M(mol/L)以下である。また、リ

チウム塩の濃度は、電解液中0.5 M (mol/L) 以上1.5 M (mol/L) 以下であることが好ましい。

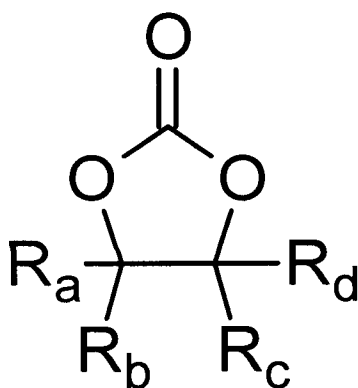
[0131] また、本実施形態において、非水電解溶媒はフッ素化カーボネートを含むことが好ましい。

[0132] フッ素化カーボネートは、環状及び鎖状のものを含み、具体的には、フッ素化環状カーボネート、フッ素化鎖状カーボネートが挙げられる。また、フッ素化環状カーボネートであることが好ましい。

[0133] フッ素化環状カーボネートとしては、特に制限されないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートの一部をフッ素化した化合物等を用いることもできる。より具体的には、例えば、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン（フルオロエチレンカーボネート、以下FECとも称す）、(cis又はtrans) 4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-フルオロ-5-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オン等を用いることができる。これらの中でも、フルオロエチレンカーボネートが好ましい。

[0134] また、フッ素化カーボネートとして、上述の記載と重複する化合物もあるが、下記式(7)で表される化合物が好ましく挙げられる。

[0135] [化7]



式(7)

[0136] 式(7)中、R_a、R_b、R_c、及びR_dは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又はフッ素含有アルキル基であり、R_a、R_b、R_c、及びR_dの少

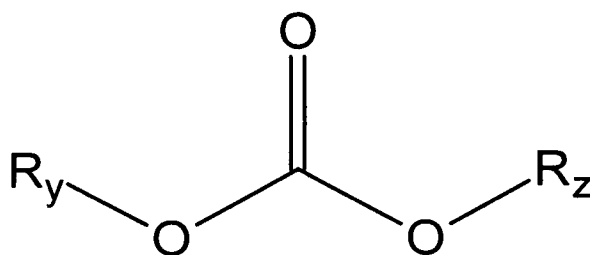
なくとも1つはフッ素原子又はフッ素含有アルキル基である。

[0137] フッ素含有アルキル基は、少なくとも1つのフッ素原子を有し、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置換されている形態が好ましい。また、フッ素含有アルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状を含み、炭素数が1～5であることが好ましい。

[0138] フッ素化鎖状カーボネートとしては、特に制限されないが、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネートの一部あるいは全部の水素をフッ素に置換した化合物を用いることもできる。より具体的には、例えば、ビス（フルオロエチル）カーボネート、3-フルオロプロピルメチルカーボネート、3, 3, 3-トリフルオロプロピルメチルカーボネート等が挙げられる。

[0139] また、フッ素化鎖状カーボネートとしては、上述の記載と重複する化合物もあるが、下記式（8）で表される化合物が好ましく挙げられる。

[0140] [化8]



式（8）

[0141] 式（8）中、 R_y 及び R_z は、それぞれ独立に、水素原子、又はフッ素含有アルキル基であり、 R_y 及び R_z の少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素含有アルキル基である。

[0142] フッ素含有アルキル基は、少なくとも1つのフッ素原子を有し、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置換されている形態が好ましい。また、フッ素含有アルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状を含み、炭素数が1～5である

ことが好ましい。

[0143] フッ素化カーボネートの含有量は、非水電解溶媒中、0.01質量%以上50質量%以下であることが好ましい。フッ素化カーボネートは電解液中に含まれていると放電容量が大きくなるが、多すぎると電解液中の粘度が上がり抵抗が上がる傾向がある。そのため、フッ素化カーボネートの含有量は、非水電解溶媒中、1質量%以上30質量%以下であることが好ましく、2質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。

[0144] 非水電解溶媒は、フッ素化カーボネート以外のカーボネート（以下、非フッ素化カーボネートとも称す）とフッ素化カーボネートとを含むことが好ましい。非フッ素化カーボネートを用いることにより、電解液のイオン解離性が向上し、また電解液の粘度が下がる。そのため、イオン移動度を向上することができる。非フッ素化カーボネートとしては、上述のように、鎖状のものや環状のもの（非フッ素化）が挙げられる。この場合、非水電解溶媒は非フッ素化カーボネートを主溶媒として含むことが好ましく、非水電解溶媒は70～99.9質量%の非フッ素化カーボネートと0.1～15質量%のフッ素化カーボネートとを含むことがより好ましい。

[0145] また、非水電解溶媒は、リン酸エステルを主溶媒として含むことが好ましい。主溶媒としてリン酸エステルを用いることにより、本実施形態のセパレータと非水電解溶媒との親和性がよくなり、非水電解溶媒が本実施形態のセパレータへの染込み易くなり、イオン電導性が向上するためである。リン酸エステルとしては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル等が挙げられる。リン酸エステルの非水電解溶液中の含有量は、例えば、70質量%以上であり、80質量%以上であることが好ましい。また、アルキルリン酸エステルの部分フッ素化したリン酸トリフルオロエチル等を用いてもよい。

[0146] 非水電解溶液は、主溶媒としてのリン酸エステルとフッ素化カーボネートとを含むことが好ましい。この場合、非水電解溶液は、70～99.9質量%のリン酸エステルと0.1～15質量%のフッ素化カーボネートとを含む

ことがより好ましい。

[0147] また、電解液は、難燃効果を高めるために、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル、 $R_{v1}-O-R_{v2}$ (R_{v1} , R_{v2} はそれぞれアルキル基あるいはフッ素アルキル基) 構造をもつフッ素化エーテル、イオン液体、ホスファゼン等を混合させてもよい。

[0148] 電解液の量は、正極、負極、セパレータの空隙率をもとに、適宜調整することが望ましい。電解液の量は、正極、負極、及びセパレータの空隙体積を合計したものを1.0とした場合、0.2以上2.0以下であることが好ましく、0.5以上1.5以下であることがより好ましい。また、高温時のガス発生をさらに抑制し易くする観点から、電解液の量を1.2以下とすることがさらに好ましく、1.0以下とすることが特に好ましい。

[0149] <外装体>

外装体としては、電解液に安定で、かつ十分な水蒸気バリア性を持つものであれば、適宜選択することができる。例えば、積層ラミネート型の二次電池の場合、外装体としては、アルミニウム、シリカをコーティングしたポリプロピレン、ポリエチレン等のラミネートフィルムを用いることができる。特に、体積膨張を抑制する観点から、アルミニウムラミネートフィルムを用いることが好ましい。

[0150] (実施例)

以下、本実施形態を実施例により具体的に説明する。

[0151] (製造例1)

<セルロースセパレータのリン酸エステル処理方法>

セルロースセパレータ(日本高度紙工業社製、厚さ; 25 μ m、不織布: 空隙率71%、TF4425)を20質量部のリン酸トリエチルに浸した後、加熱し、110℃に制御した。その後、6質量部の水をゆっくり加え、溶液の温度が110℃となるように1時間加熱処理した。水が十分に蒸発した後、リン酸エステルで処理したセパレータを取出し、一晩乾燥した。以下、

得られたセパレータをリン酸エステルセルロースセパレータとも略す。

[0152] リン酸エステルセルロースセパレータをクロロホルムにて洗浄し、十分に真空乾燥した後、IRにて測定を行った。IRスペクトルを図2に示す。比較としてリン酸エステル処理前のセルロースセパレータのIRスペクトルについても図3に示す。IRの測定は、日本分光社製の装置を用い、分解能 4 cm^{-1} 、スキャン回数500回にて、透過測定にて行った。

[0153] セルロースセパレータのIRスペクトル（図3）に比べ、リン酸エステルセルロースセパレータのIRスペクトル（図2）では、 825 cm^{-1} や 1640 cm^{-1} でピークが検出された。また、 1253 cm^{-1} （P=O伸縮振動）の吸収ピークも確認された。これらのピークはリン酸エステルに固有のピークであることから、セルロースのヒドロキシ基がリン酸エステル化されていると考察できる。

[0154] また、リン酸エステルセルロースセパレータについて、下記に示すように、熱安定性について評価した。

[0155] （製造例2）

＜無機材料含有セパレータのリン酸エステル処理方法＞

無機材料含有セパレータ（サワダケミカル社製（不燃メッシュ#30）、厚さ $32\text{ }\mu\text{m}$ 、メッシュ状）を20質量部のリン酸トリエチルに浸した後、加熱し、 110°C に制御した。その後、6質量部の水をゆっくり加え、溶液の温度が 110°C になるように1時間加熱処理した。水が十分に蒸発した後、リン酸エステルで処理したセパレータを取出し、一晩乾燥した。得られたセパレータ（以下、リン酸エステル無機材料セパレータとも略す）について、下記に示すように、熱安定性について評価した。

[0156] （セパレータの熱安定性試験）

まず、作製したリン酸エステルセルロースセパレータ、及びリン酸エステル無機材料セパレータについて、熱安定性試験を以下の手法により行った。

[0157] それぞれのセパレータを 120°C に温めたヒーターの上に置き、1時間後の面積を測定した。そして、高温環境下に置く前と置いた後の面積から熱収

縮率を求め、表 1 に示した。

[0158] また、参考比較例として、ポリエチレンからなるセパレータ（セルガード社製、膜厚； $23\mu\text{m}$ 、空隙率 50% ）も、同様に熱安定性試験を実施して、熱収縮率を求めた（表 1）。

[0159] 熱収縮率とは、熱収縮率 $=\{(\text{加熱前セパレータの面積})-(\text{加熱後セパレータの面積})\}/(\text{加熱前セパレータの面積})\times 100\]$ と定義する。

[0160] [表1]

【表 1】

	セパレータの種類	熱収縮率（％）
製造例 1	リン酸エステルセルローズセパレータ	1
製造例 2	リン酸エステル無機材料セパレータ	0
参考比較例 1	ポリエチレンセパレータ	3.6

[0161] リン酸エステルセルローズセパレータは、ポリエチレンセパレータに比べ、高温環境における熱収縮率が小さく、熱安定性が高いことがわかる。

[0162] 上記の結果より、熱安定性の高いリン酸エステルセルローズセパレータを用いることで、電池内で異常発熱が起きた場合、熱収縮による短絡面積の増加が抑制できることが分かる。

[0163] これらのリン酸エステルセルローズセパレータにおいて観測された効果は、リン酸エステル無機材料セパレータにおいても、同様の効果が得られることがわかる（製造例 2）。

[0164] （実施例 1）

＜二次電池の性能評価＞

次に、リン酸エステルセルローズセパレータを用いて二次電池を作製した。

[0165] 負極活物質として、メタンガスを含む雰囲気下 1150°C で 6 時間 CVD 処理を行うことで、シリコン／酸化シリコン／カーボン複合体（以下、 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{C}$ 複合体とも称す）を得た。 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{C}$ 複合体は、シリコンと酸化シリコンとからなる粒子の表面がカーボンで被覆された形態を有していた。また、シリコンは酸化シリコン中にナノクラスター化していた。ま

た、 $\text{Si} / \text{SiO} / \text{C}$ の質量比はおよそ $29 / 61 / 10$ となるように調整した。

[0166] 上記負極活物質（平均粒径 $D_{50} = 5 \mu\text{m}$ ）と、負極用結着剤としてのポリイミド（宇部興産株式会社製、商品名：UワニスA）とを、 $90 : 10$ の質量比で計量し、それらを n -メチルピロリドンと混合して、負極スラリーとした。負極スラリーを厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔に塗布した後に乾燥し、さらに窒素雰囲気 300°C の熱処理を行うことで、負極を作製した。

[0167] 正極活物質としてのニッケル酸リチウム（ $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）と、導電補助材としてのカーボンブラックと、正極用結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、 $90 : 5 : 5$ の質量比で計量し、それらを n -メチルピロリドンと混合して、正極スラリーとした。正極スラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔に塗布した後に乾燥し、さらにプレスすることで、正極を作製した。

[0168] 得られた正極の3層と負極の4層を、上記リン酸エステルセルロースセパレータを挟みつつ交互に重ねた。正極活物質に覆われていない正極集電体および負極活物質に覆われていない負極集電体の端部をそれぞれ溶接し、さらにその溶接箇所に、アルミニウム製の正極端子およびニッケル製の負極端子をそれぞれ溶接して、平面的な積層構造を有する電極素子を得た。

[0169] また、電解液としては、 $\text{EC} : \text{DEC}$ （ $30 : 70$ ）からなる非水電解溶媒に、支持塩として LiPF_6 を 1mol/L の濃度で溶解したものをを用いた。

[0170] 上記電極素子を外装体としてのアルミニウムラミネートフィルムで包み、内部に電解液を注液した後、 0.1 気圧まで減圧しつつ封止することで、二次電池を作製した。

[0171] 上述のように作製した二次電池について、初回充電容量を測定した。初回充放電の条件は、 0.2C の電流、 20°C 環境下、 4.2V 上限、 2.5V 下限とした。測定した放電容量を表2に示す。

[0172] 次に、正極1層、負極1層をリン酸エステルセルロースセパレータを介して配置し、電解液を注入したアルミラミネートセルを作製した。作製したセ

ルのコンディショニングを行った後、0.2 Cの電流にて上限電圧4.3 Vまで充電した。充電状態のセルに対して、上から重さ5 kgの重りを高さ50 cmから落とすことによりセルに衝撃を与えた。セルに衝撃を与えた後、セルの外側につけた熱電対によりセルの温度を測定した。衝撃試験後最高到達温度と衝撃試験前のセル温度とからセル上昇温度を算出し、表2に示す。

[0173] (実施例2)

非水電解溶媒として、EC:DEC(30:70)にフルオロエチレンカーボネートを2質量%混合させたものを用いた以外は、実施例1と同様にして二次電池及びセルを作製し、評価した。

[0174] (実施例3)

非水電解溶媒として、EC:DEC(30:70)にフルオロエチレンカーボネートを5質量%混合させたものを用いた以外は、実施例1と同様にして二次電池及びセルを作製し、評価した。

[0175] (実施例4)

非水電解溶媒として、EC:DEC(30:70)にフルオロエチレンカーボネートを10質量%混合させたものを用いた以外は、実施例1と同様にして二次電池及びセルを作製し、評価した。

[0176] (実施例5)

リン酸エステルセルロースセパレータの代わりに上述のように処理したリン酸エステル無機材料セパレータを用いた以外は、実施例1と同様にして二次電池及びセルを作製し、評価した。

[0177] (実施例6)

非水電解溶媒として、EC:DEC(30:70)にフルオロエチレンカーボネートを2質量%混合させたものを用いた以外は、実施例5と同様にして二次電池及びセルを作製し、評価した。

[0178] (実施例7)

非水電解溶媒として、リン酸トリエチル(以下、TEPとも略記する)にフルオロエチレンカーボネートを2質量%混合させたものを用いた以外は、

実施例 5 と同様にして二次電池及びセルを作製し、評価した。

[0179] (実施例 8)

非水電解溶媒として、TEP にフルオロエチレンカーボネートを 5 質量% 混合させたものを用いた以外は、実施例 5 と同様にして二次電池及びセルを作製し、評価した。

[0180] (比較例 1)

リン酸エステルセルロースセパレータの代わりにポリエチレンセパレータを用いた以外は、実施例 1 と同様にして二次電池及びセルを作製し、評価した。

[0181] (比較例 2)

リン酸エステルセルロースセパレータの代わりに、セルロースセパレータ (リン酸エステル処理前のセパレータ) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして二次電池及びセルを作製し、評価した。

[0182] (比較例 3)

非水電解溶媒として、EC : DEC (30 : 70) にフルオロエチレンカーボネートを 5 質量% 混合させたものを用いた以外は、比較例 2 と同様にして二次電池及びセルを作製し、評価した。

[0183] (比較例 4)

リン酸エステルセルロースセパレータの代わりに、無機材料含有セパレータ (リン酸エステル処理前のセパレータ) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして二次電池及びセルを作製し、評価した。

(比較例 5)

非水電解溶媒として、TEP にフルオロエチレンカーボネートを 2 質量% 混合させたものを用いた以外は、比較例 4 と同様にして二次電池およびセルを作製し、評価した。

[0184]

[表2]

【表 2】

	セパレータ	非水電解溶媒				初回放電容量 (mAh)	セル上昇温度 (°C)
実施例1	リン酸エステルセルロースセパレータ	EC/DEC	100%	-	-	1486	4
実施例2	リン酸エステルセルロースセパレータ	EC/DEC	98%	FEC	2%	1581	3
実施例3	リン酸エステルセルロースセパレータ	EC/DEC	95%	FEC	5%	1586	3
実施例4	リン酸エステルセルロースセパレータ	EC/DEC	90%	FEC	10%	1571	4
実施例5	リン酸エステル無機材料セパレータ	EC/DEC	100%	-	-	1574	2
実施例6	リン酸エステル無機材料セパレータ	EC/DEC	98%	FEC	2%	1618	2
実施例7	リン酸エステル無機材料セパレータ	TEP	98%	FEC	2%	1612	1
実施例8	リン酸エステル無機材料セパレータ	TEP	95%	FEC	5%	1624	2
比較例1	ポリエチレンセパレータ	EC/DEC	100%	-	-	2450	26
比較例2	セルロースセパレータ	EC/DEC	100%	-	-	1201	8
比較例3	セルロースセパレータ	EC/DEC	95%	FEC	5%	1225	7
比較例4	無機材料含有セパレータ	EC/DEC	100%	-	-	1328	3
比較例5	無機材料含有セパレータ	TEP	98%	FEC	2%	1317	2

[0185] これらの結果について以下に考察する。なお、本発明は以下の考察に制限されるものではない。

[0186] セルロースセパレータを用いた場合、ポリエチレンセパレータを用いた場合に比べ初回放電容量が低い（比較例1、比較例2）。これはセルロースセパレータのヒドロキシ基が正極又は負極と反応したため、容量の低下が起きた可能性が考えられる。しかしながら、衝撃試験においては、セルロースセパレータを用いたほうが、ポリエチレンセパレータを用いた場合に比べてセル上昇温度が低かった。これは、セルロースセパレータの耐熱性が、ポリエチレンセパレータより優れているため、異常発熱によるセパレータの収縮が小さいためであると考えられる。また、無機材料含有セパレータを用いた場合、さらに熱安定性が高くなるため、セル上昇温度は低くなることがわかる（比較例4）。

[0187] また、実施例1より、リン酸エステルセルロースセパレータを用いること

で、セルロースセパレータより初回放電容量が向上する（実施例 1、比較例 2）。これは、耐酸化性の高いリン酸残基がセルロースセパレータに導入されたことで、充電時の酸化分解を抑制したためであると考えられる。同様の傾向が、リン酸エステル無機材料セパレータにおいても観測された（実施例 5、6）。特に、電解液にリン酸エステルを用いた場合、セル上昇温度が低くなり、カーボネートを用いた場合と同等の初回放電容量が得られる。これは、リン酸エステルを含む電解液とリン酸エステル無機材料セパレータとの親和性が良好であるため、電解液のセパレータへの染込み性が向上し、イオン伝導性が向上したためであると考えられる。リン酸エステルセルロースセパレータを用いた場合でも、リン酸エステルとの親和性が良好であると考えられるため、電解液の染み込み性が向上するものと考えられる。

[0188] また、電解液中にフッ素化カーボネートを添加することにより、さらに初回放電容量が向上する（実施例 2、3、4）。これは、フッ素化カーボネートが充電時に負極表面上に被膜を形成し、リン酸残基の還元分解を防ぐためであると考えられる。そのため、リン酸エステルセルロースセパレータを用いる場合には、電解液中にフッ素化カーボネートを混合させたほうが好ましい。これは、リン酸エステル無機材料セパレータを用いた場合にも同様の傾向が機能していると思われる（実施例 5、6）。

[0189] また、リン酸エステルセルロースを用いることで、衝撃試験後の上昇温度がより下がることも分かった（実施例 1）。これは、セルロース骨格を有するため高い熱安定性を有することに加え、リン酸残基による温度上昇抑制機構が作用したためであると考えられる。リン酸残基による温度上昇抑制機構とは、以下のメカニズムによるものと推測される。まず、セルロースのヒドロキシル基部分に嵩高いリン酸残基を導入することにより、電解液の染込みが若干低下する。そして、電解液の染み込みが低下すると抵抗が上昇し、結果として、衝撃時のイオン伝導が低下し、ジュール熱の発生が阻害されるものと考えられる。あるいは、衝撃を与えた部分にて温度が上昇し、リン酸残基が熱分解したことによるラジカルトラップ効果が発生するものとも考えら

れる。

[0190] 一般に、セルの温度が上がると、活物質の劣化や電解液が蒸発し液枯れが起きるため望ましくない。また、衝撃により急激な温度上昇があると、デバイスに電池を組み込んだ場合には、IC回路や周辺機器に悪影響を与える懸念がある。そのため、衝撃においても温度上昇が少ないセルは、温度制御装置等の機構を備え付ける必要も無くなる点で望ましい。

[0191] この出願は、2011年2月24日に提出された日本出願特願2011-038317と2011年7月20日に提出された日本出願特願2011-159106を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

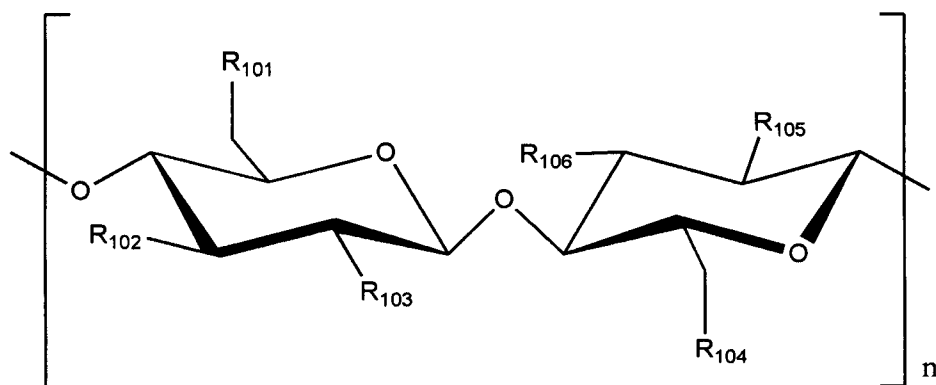
[0192] 以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

[0193] 「付記」

(付記1)

式(1)で表されるセルロース誘導体を含むことを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ；

[0194] [化9]



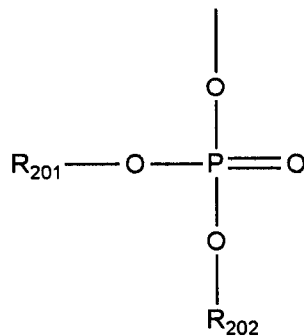
式(1)

[0195] [式(1)中、 $R_{101} \sim R_{106}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、リン酸残基、又は亜リン酸残基を表し、 $R_{101} \sim R_{106}$ のうち少なくとも一つがリン酸残基又は亜リン酸残基である。 n は2以上の整数であり、 $R_{101} \sim R_{106}$ のそれぞれは n ごとにそれぞれ独立している。]

[0196] (付記2)

前記リン酸残基は式(2)で表され、前記亜リン酸残基は式(3)で表される付記1に記載の蓄電デバイス用セパレータ；

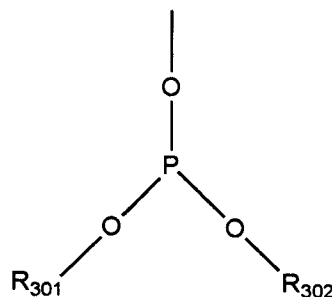
[0197] [化10]



式(2)

[0198] [式(2)中、 R_{201} 及び R_{202} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。]

[0199] [化11]



式(3)

[0200] [式(3)中、 R_{301} 及び R_{302} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若し

くは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。]

。

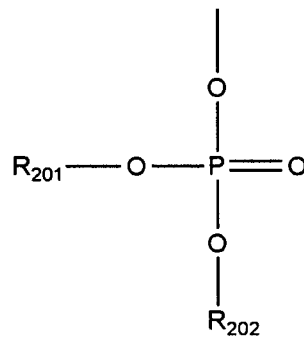
[0201] (付記3)

セルロース繊維を主成分とするセルロースセパレータの繊維表面のヒドロキシ基がリン酸残基又は亜リン酸残基に置換された蓄電デバイス用セパレータ。

[0202] (付記4)

前記リン酸残基は式(4)で表され、前記亜リン酸残基は式(5)で表される付記3に記載の蓄電デバイス用セパレータ；

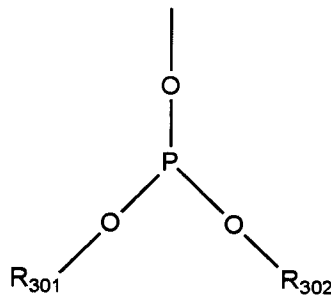
[0203] [化12]



式(4)

[0204] [式(4)中、 R_{201} 及び R_{202} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。]

[0205] [化13]



式(5)

[0206] [式(5)中、 R_{301} 及び R_{302} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。]

。

[0207] (付記5)

前記セルロースセパレータが前記セルロース繊維を30質量%以上含む付記3又は4に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

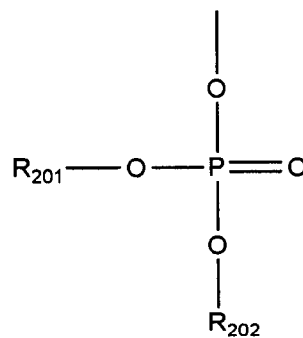
[0208] (付記6)

無機繊維を主成分とする無機材料含有セパレータの繊維表面にあるヒドロキシ基がリン酸残基又は亜リン酸残基に置換された蓄電デバイス用セパレータ。

[0209] (付記7)

前記リン酸残基は式(6)で表され、前記亜リン酸残基は式(7)で表される付記6に記載の蓄電デバイス用セパレータ；

[0210] [化14]

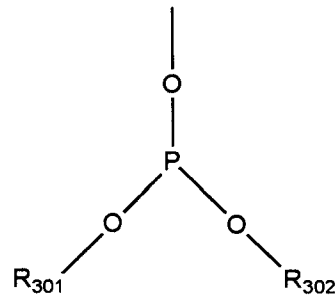


式(6)

[0211] [式(6)中、 R_{201} 及び R_{202} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基、を表す。]

[0212]

[化15]



式 (7)

[0213] [式 (7) 中、R₃₀₁ 及び R₃₀₂ は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。]

。

[0214] (付記 8)

前記無機繊維を主成分とする無機材料含有セパレータが前記無機繊維を 30 質量%以上含む付記 6 又は 7 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[0215] (付記 9)

付記 1 乃至 8 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータと、負極活物質を有する負極と、支持塩及び非水電解溶媒を含む電解液と、を含む蓄電デバイス。

[0216] (付記 10)

前記負極活物質がシリコン及び酸化シリコンから選ばれる少なくとも 1 種を含む付記 9 に記載の蓄電デバイス。

[0217] (付記 11)

前記負極活物質が、前記シリコン、前記酸化シリコン、及び炭素材料からなる付記 10 に記載の蓄電デバイス。

[0218] (付記 12)

前記非水電解溶媒がフッ素化カーボネートを含む付記 9 乃至 11 のいずれ

かに記載の蓄電デバイス。

[0219] (付記 1 3)

前記非水電解溶媒がリン酸エステルを主溶媒として含む付記 9 乃至 1 2 のいずれかに記載の蓄電デバイス。

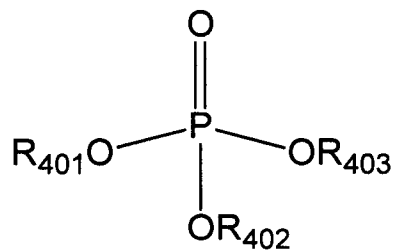
[0220] (付記 1 4)

セルロースを主成分とするセルロースセパレータを、リン酸エステル又は亜リン酸エステルと水とを含む溶液に接触させることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0221] (付記 1 5)

前記リン酸エステルは式 (8) で表され、前記亜リン酸エステルは式 (9) で表される付記 1 4 に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法；

[0222] [化16]

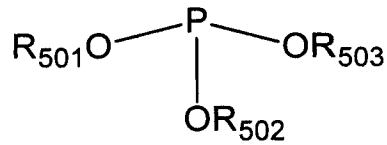


式 (8)

[0223] [式 (8) 中、 R_{401} 乃至 R_{403} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、 R_{401} 乃至 R_{403} のいずれかは、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基である。]

[0224]

[化17]



式(9)

[0225] [式(9)中、 R_{501} 乃至 R_{503} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、 R_{501} 乃至 R_{503} のいずれかは、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基である。]

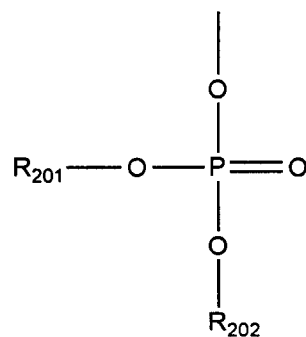
[0226] (付記16)

前記セルロースセパレータを前記溶液に接触させ、前記セルロースのヒドロキシ基をリン酸残基又は亜リン酸残基に置換する付記14又は15に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0227] (付記17)

前記リン酸残基は式(10)で表され、前記亜リン酸残基は式(11)で表される付記16に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法；

[0228] [化18]



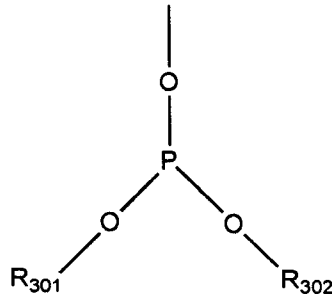
式(10)

[0229] [式(10)中、 R_{201} 及び R_{202} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若

しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。

]

[0230] [化19]



式 (1 1)

[0231] [式 (1 1) 中、 R_{301} 及び R_{302} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。

]

[0232] (付記 1 8)

前記セルロースセパレータを前記溶液に接触させた状態で加熱処理を行う付記 1 4 乃至 1 7 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

。

[0233] (付記 1 9)

前記加熱処理により前記溶液の温度を 70°C 以上 150°C 以下とする付記 1 8 に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0234] (付記 2 0)

前記セルロースセパレータを前記リン酸エステル又は前記亜リン酸エステルに浸した後に前記水を加える付記 1 4 乃至 1 9 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0235] (付記 2 1)

前記セルロースセパレータが浸されている前記リン酸エステル又は前記亜リン酸エステルの温度を加熱により制御した状態で、前記水を加える付記 2

0に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0236] (付記22)

前記水の量は、前記リン酸エステル又は前記亜リン酸エステル100質量部に対して1質量部以上40質量部以下である付記14乃至21のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

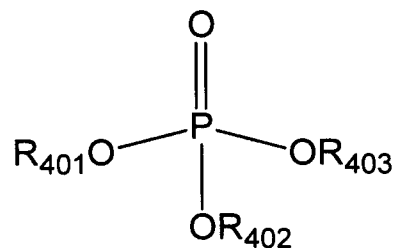
[0237] (付記23)

表面にヒドロキシ基を有する無機繊維を含む無機材料含有セパレータを、リン酸エステル又は亜リン酸エステルと水とを含む溶液に接触させることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0238] (付記24)

前記リン酸エステルは式(12)で表され、前記亜リン酸エステルは式(13)で表される付記23に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法；

[0239] [化20]

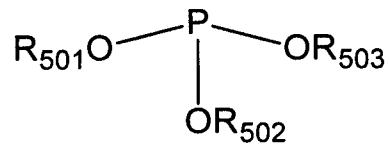


式(12)

[0240] [式(12)中、 R_{401} 乃至 R_{403} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、 R_{401} 乃至 R_{403} のいずれかは、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基である。]

[0241]

[化21]



式 (1 3)

[0242] [式 (1 3) 中、 R_{501} 乃至 R_{503} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、 R_{501} 乃至 R_{503} のいずれかは、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基である。]

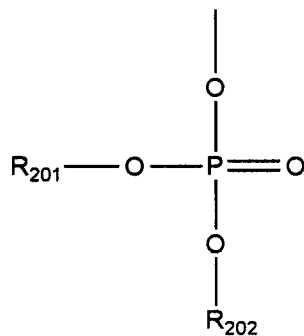
[0243] (付記 2 5)

前記無機材料含有セパレータを前記溶液に接触させ、前記無機繊維のヒドロキシ基をリン酸残基又は亜リン酸残基に置換する付記 2 3 又は 2 4 に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0244] (付記 2 6)

前記リン酸残基は式 (1 4) で表され、前記亜リン酸残基は式 (1 5) で表される付記 2 5 に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法；

[0245] [化22]

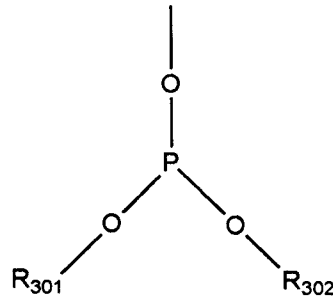


式 (1 4)

[0246] [式 (1 4) 中、 R_{201} 及び R_{202} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若

しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基、を表す。
。]

[0247] [化23]



式 (1 5)

[0248] [式 (1 5) 中、 R_{301} 及び R_{302} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。
]。

[0249] (付記 2 7)

前記無機繊維は、アルミナ繊維、炭素繊維、又はガラス繊維である付記 2 3 乃至 2 6 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0250] (付記 2 8)

前記無機材料含有セパレータを前記溶液に接触させた状態で加熱処理を行う付記 2 3 乃至 2 8 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0251] (付記 2 9)

前記加熱処理により前記溶液の温度を 70°C 以上 150°C 以下とする付記 2 8 に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0252] (付記 3 0)

前記無機材料含有セパレータを前記リン酸エステル又は前記亜リン酸エステルに浸した後に前記水を加える付記 2 3 乃至 2 9 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0253] (付記 3 1)

前記無機材料含有セパレータが浸されている前記リン酸エステル又は前記亜リン酸エステルの温度を加熱により制御した状態で、前記水を加える付記 3 0 に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0254] (付記 3 2)

前記溶液は、さらに酸を含む付記 2 3 乃至 3 1 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0255] (付記 3 3)

前記酸は濃硫酸である付記 3 2 に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0256] (付記 3 4)

前記水の量は、前記リン酸エステル又は前記亜リン酸エステル 1 0 0 質量部に対して 1 質量部以上 4 0 質量部以下である付記 2 3 乃至 3 3 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[0257] (付記 3 5)

付記 1 4 乃至 3 4 のいずれかに記載の製造方法により製造された蓄電デバイス用セパレータと、負極活物質を有する負極と、支持塩及び非水電解溶媒を含む電解液と、を含む蓄電デバイス。

[0258] (付記 3 6)

前記負極活物質がシリコン及び酸化シリコンから選ばれる少なくとも 1 種を含む付記 3 5 に記載の蓄電デバイス。

[0259] (付記 3 7)

前記負極活物質が、前記シリコン、前記酸化シリコン、及び炭素材料からなる付記 4 3 6 に記載の蓄電デバイス。

[0260] (付記 3 8)

前記非水電解溶媒がフッ素化カーボネートを含む付記 3 5 乃至 3 7 のいずれかに記載の蓄電デバイス。

[0261] (付記 3 9)

前記非水電解溶媒が主溶媒としてリン酸エステルを含む付記 3 5 乃至 3 7 のいずれかに記載の蓄電デバイス。

産業上の利用可能性

[0262] 本実施形態は、電源を必要とするあらゆる産業分野、ならびに電氣的エネルギーの輸送、貯蔵および供給に関する産業分野にて利用することができる。具体的には、携帯電話、ノートパソコンなどのモバイル機器の電源；電気自動車、ハイブリッドカー、電動バイク、電動アシスト自転車などの電動車両を含む、電車や衛星や潜水艦などの移動・輸送用媒体の電源；UPSなどのバックアップ電源；太陽光発電、風力発電などで発電した電力を貯める蓄電設備；などに、利用することができる。

符号の説明

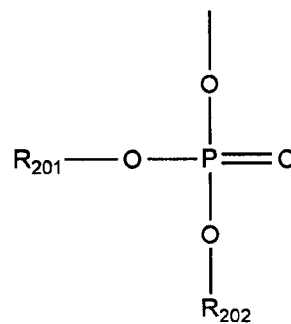
- [0263]
- a 負極
 - b セパレータ
 - c 正極
 - d 負極集電体
 - e 正極集電体
 - f 正極端子
 - g 負極端子

請求の範囲

[請求項1] 無機繊維を主成分とする無機材料含有セパレータの繊維表面にあるヒドロキシ基がリン酸残基又は亜リン酸残基に置換された蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項2] 前記リン酸残基は式（6）で表され、前記亜リン酸残基は式（7）で表される請求項1に記載の蓄電デバイス用セパレータ；

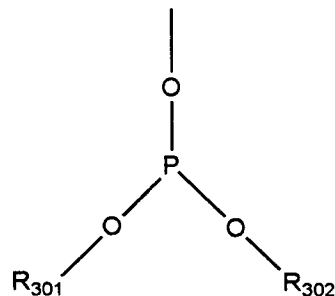
[化1]



式（6）

[式（6）中、 R_{201} 及び R_{202} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。]

[化2]



式（7）

[式（7）中、 R_{301} 及び R_{302} は、それぞれ独立に、水素原子、

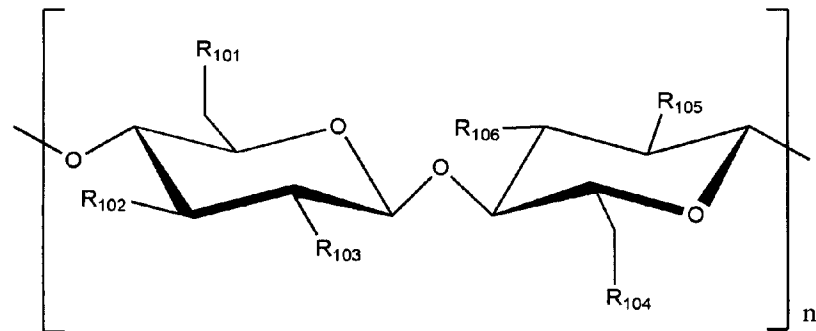
置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。】。

[請求項3] 前記無機繊維は、アルミナ繊維、炭素繊維、又はガラス繊維である請求項1又は2に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項4] 前記無機材料含有セパレータが前記無機繊維を30質量%以上含む請求項1乃至3のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項5] 式(1)で表されるセルロース誘導体を含むことを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ；

[化3]

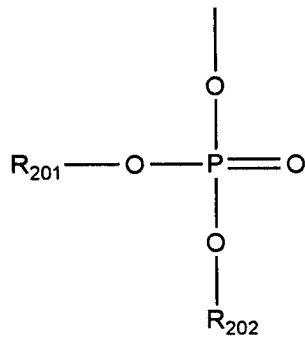


式(1)

[式(1)中、 $R_{101} \sim R_{106}$ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、リン酸残基、又は亜リン酸残基を表し、 $R_{101} \sim R_{106}$ のうち少なくとも一つがリン酸残基又は亜リン酸残基である。 n は2以上の整数であり、 $R_{101} \sim R_{106}$ のそれぞれは n ごとにそれぞれ独立している。】。

[請求項6] 前記リン酸残基は式(2)で表され、前記亜リン酸残基は式(3)で表される請求項5に記載の蓄電デバイス用セパレータ；

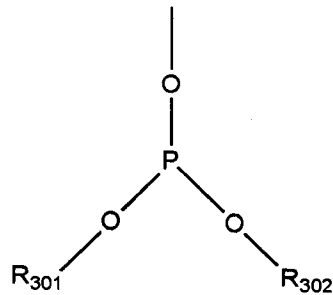
[化4]



式 (2)

[式 (2) 中、 R_{201} 及び R_{202} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。]

[化5]



式 (3)

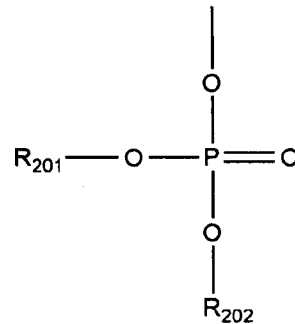
[式 (3) 中、 R_{301} 及び R_{302} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。]。

[請求項7] セルロース繊維を主成分とするセルロースセパレータの繊維表面のヒドロキシ基がリン酸残基又は亜リン酸残基に置換された蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項8] 前記リン酸残基は式 (4) で表され、前記亜リン酸残基は式 (5)

で表される請求項 7 に記載の蓄電デバイス用セパレータ；

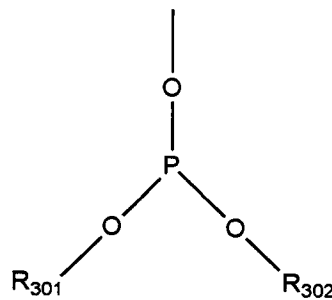
[化6]



式 (4)

[式 (4) 中、 R_{201} 及び R_{202} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。]

[化7]



式 (5)

[式 (5) 中、 R_{301} 及び R_{302} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。]。

[請求項9] 前記セルロースセパレータが前記セルロース繊維を 30 質量%以上含む請求項 7 又は 8 に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[請求項10] 請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータと、

負極活物質を有する負極と、支持塩及び非水電解溶媒を含む電解液と、を含む蓄電デバイス。

[請求項11] 前記負極活物質がシリコン及び酸化シリコンから選ばれる少なくとも１種を含む請求項１０に記載の蓄電デバイス。

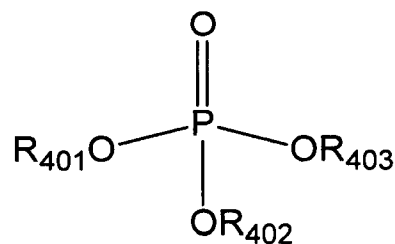
[請求項12] 前記非水電解溶媒がフッ素化カーボネートを含む請求項１０又は１１に記載の蓄電デバイス。

[請求項13] 前記非水電解溶媒がリン酸エステルを主溶媒として含む請求項１０乃至１２のいずれかに記載の蓄電デバイス。

[請求項14] 表面にヒドロキシ基を有する無機繊維を含む無機材料含有セパレータを、リン酸エステル又は亜リン酸エステルと水とを含む溶液に接触させることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[請求項15] 前記リン酸エステルは式（１２）で表され、前記亜リン酸エステルは式（１３）で表される請求項１４に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法；

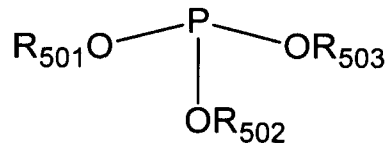
[化8]



式（１２）

[式（１２）中、 R_{401} 乃至 R_{403} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、 R_{401} 乃至 R_{403} のいずれかは、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基である。]

[化9]



式 (1 3)

[式 (1 3) 中、 R_{501} 乃至 R_{503} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、 R_{501} 乃至 R_{503} のいずれかは、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基である。]

[請求項16] 前記無機材料含有セパレータを前記溶液に接触させ、前記無機繊維のヒドロキシ基をリン酸残基又は亜リン酸残基に置換する請求項 1 4 又は 1 5 に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[請求項17] 前記無機繊維は、アルミナ繊維、炭素繊維、又はガラス繊維である請求項 1 4 乃至 1 6 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

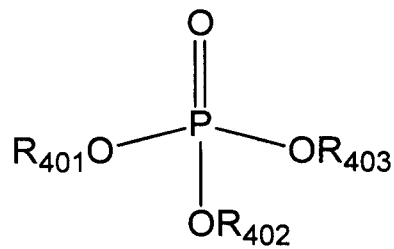
[請求項18] 前記無機材料含有セパレータを前記溶液に接触させた状態で加熱処理を行う請求項 1 4 乃至 1 7 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[請求項19] 前記溶液は、さらに酸を含む請求項 1 4 乃至 1 8 のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[請求項20] セルロースを主成分とするセルロースセパレータを、リン酸エステル又は亜リン酸エステルと水とを含む溶液に接触させることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[請求項21] 前記リン酸エステルは式 (8) で表され、前記亜リン酸エステルは式 (9) で表される請求項 2 0 に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法；

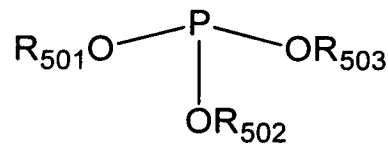
[化10]



式 (8)

[式(8)中、 R_{401} 乃至 R_{403} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、 R_{401} 乃至 R_{403} のいずれかは、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基である。]

[化11]



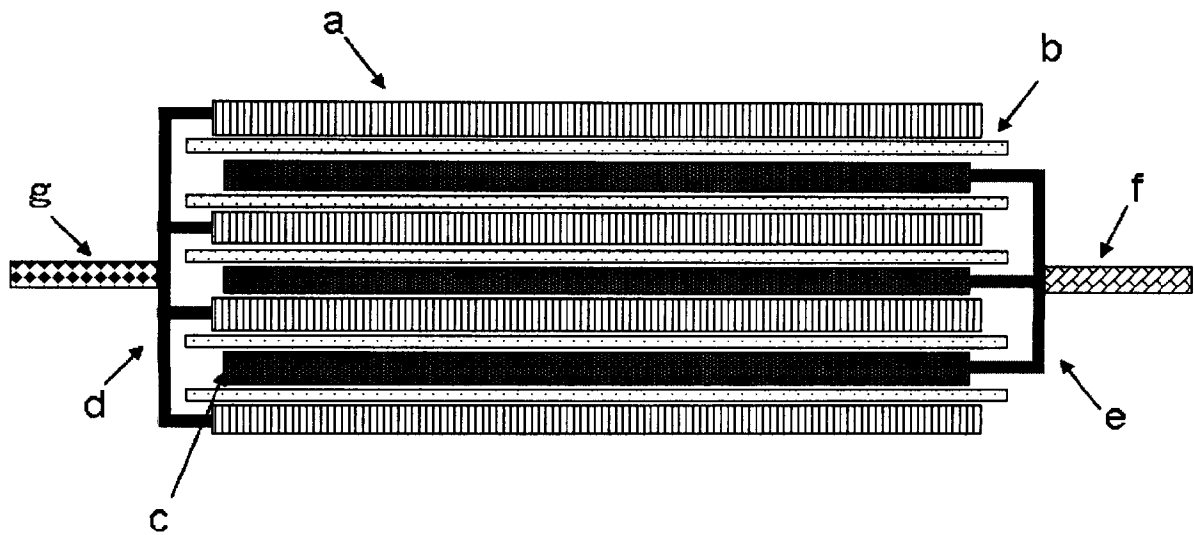
式 (9)

[式(9)中、 R_{501} 乃至 R_{503} は、それぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、 R_{501} 乃至 R_{503} のいずれかは、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基である。]。

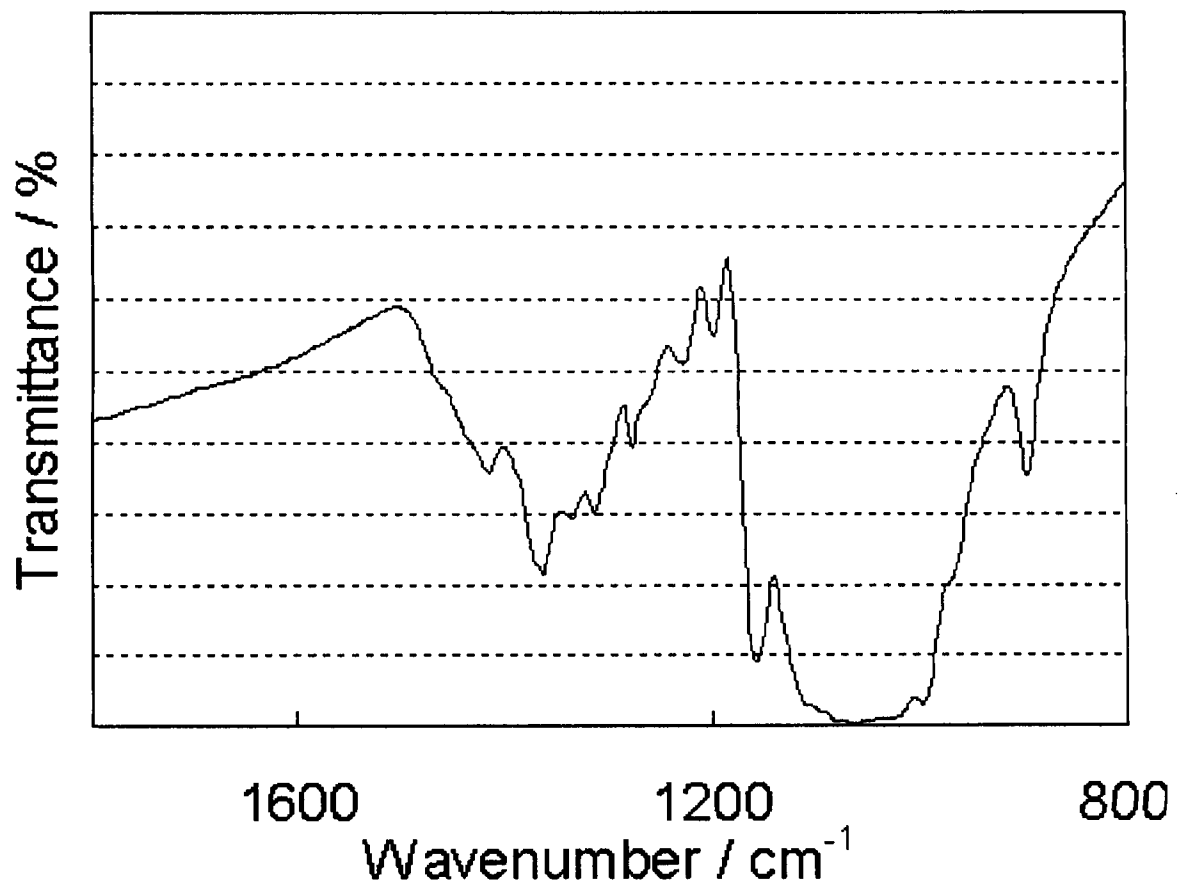
[請求項22] 前記セルロースセパレータを前記溶液に接触させ、前記セルロースのヒドロキシ基をリン酸残基又は亜リン酸残基に置換する請求項20又は21に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[請求項23] 前記セルロースセパレータを前記溶液に接触させた状態で加熱処理を行う請求項20乃至22のいずれかに記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

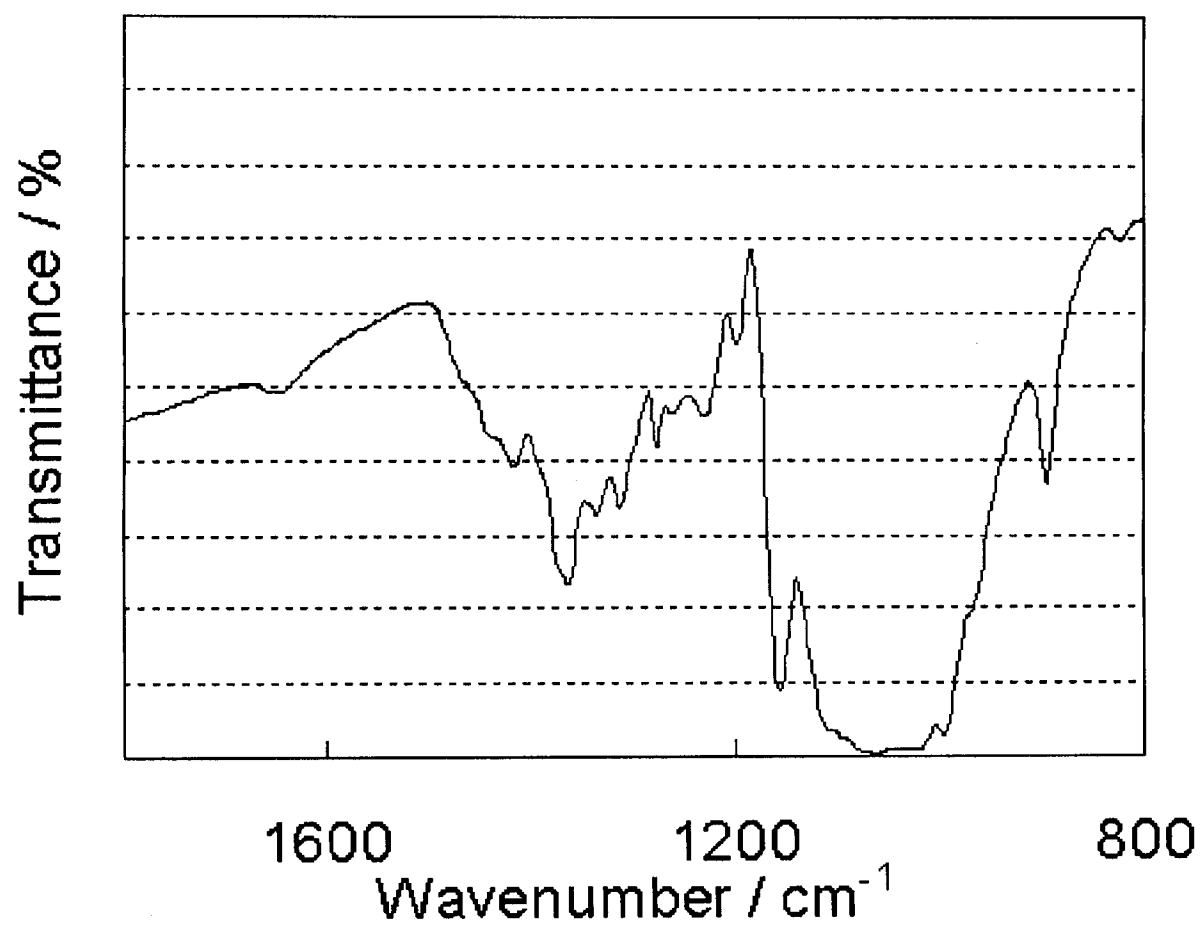
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01)i, H01G9/02(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)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)

H01M2/16, H01G9/02, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/0569

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-202987 A (Asahi Kasei Corp.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims 1 to 20; paragraphs [0078] to [0079]; examples (Family: none)	1-23
A	JP 7-161342 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 June 1995 (23.06.1995), claims 1, 2; examples (Family: none)	1-23
A	JP 2000-48792 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 18 February 2000 (18.02.2000), claims 1 to 5; entire text of Detailed Explanation of the Invention (Family: none)	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* 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
10 May, 2012 (10.05.12)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054102

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98/32184 A1 (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 23 July 1998 (23.07.1998), full descriptions & EP 898316 A1 & US 6511774 B1 & JP 4491075 B & CA 2248357 A & CN 1216163 A	1-23
A	JP 2004-342318 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 02 December 2004 (02.12.2004), entire text of Detailed Explanation of the Invention & WO 2003/030292 A1 & EP 1471591 A1 & US 2004/0234865 A1 & CN 1568558 A	1-23
A	JP 2000-173574 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 23 June 2000 (23.06.2000), claims 1 to 3; entire text of Detailed Explanation of the Invention (Family: none)	1-23

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, H01G9/02(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i,
H01M10/0569(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, H01G9/02, H01M10/052, H01M10/0567, H01M10/0569

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-202987 A (旭化成株式会社) 2010.09.16, 請求項 1-20、【0078】 - 【0079】、実施例 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 7-161342 A (松下電器産業株式会社) 1995.06.23, 請求項 1, 2、実施例 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2000-48792 A (三菱製紙株式会社) 2000.02.18, 請求項 1-5、発明の詳細な説明全文 (ファミリーなし)	1-23

☒ 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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

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 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植前 充司

4 X

9 4 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 98/32184 A1 (三菱製紙株式会社) 1998.07.23, 明細書全文 & EP 898316 A1 & US 6511774 B1 & JP 4491075 B & CA 2248357 A & CN 1216163 A	1-23
A	JP 2004-342318 A (日清紡績株式会社) 2004.12.02, 発明の詳細な説明全文 & WO 2003/030292 A1 & EP 1471591 A1 & US 2004/0234865 A1 & CN 1568558 A	1-23
A	JP 2000-173574 A (三菱製紙株式会社) 2000.06.23, 請求項 1-3、発明の詳細な説明全文 (ファミリーなし)	1-23