(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6724342号
(P6724342)

(45)発行日　令和2年7月15日(2020.7.15)　(24)登録日　令和2年6月29日(2020.6.29)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| H01M 2/18 | (2006.01) | H01M | 2/18 | Z |
| H01M 2/16 | (2006.01) | H01M | 2/16 | P |
| H01M 10/0566 | (2010.01) | H01M | 10/0566 | |
| H01M 10/058 | (2010.01) | H01M | 10/058 | |
| H01G 11/84 | (2013.01) | H01G | 11/84 | |

請求項の数 16　(全 28 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2015-223367(P2015-223367)
(22)出願日　平成27年11月13日(2015.11.13)
(65)公開番号　特開2017-91929(P2017-91929A)
(43)公開日　平成29年5月25日(2017.5.25)
審査請求日　平成30年10月4日(2018.10.4)

(73)特許権者　000004237
日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目７番１号
(74)代理人　100106297
弁理士　伊藤　克博
(72)発明者　井上　和彦
東京都港区芝五丁目７番１号　日本電気株式会社内
(72)発明者　志村　健一
東京都港区芝五丁目７番１号　日本電気株式会社内

審査官　鈴木　雅雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電池用セパレータ、前記セパレータを有する電池、前記セパレータの製造方法および前記電池の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

正極と負極とを対向配置させた電池用のセパレータであって、

互いに対向配置された第１の部分および第２の部分を有する、融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂を含有する、二つ折りにされた１枚の多孔質シートまたは重ね合わせられた２枚の多孔質シートを有し、

前記第１の部分と前記第２の部分とに跨って存在する部分を有する接合部によって、前記多孔質シートが、前記電池の正極または負極を収納可能とする筒状に形成され、

前記接合部では、融点またはガラス転移温度が２００℃以上であり、かつ、前記多孔質シートが含有する樹脂と異なる樹脂からなるアンカーによって前記第１の部分と前記第２の部分とが一体化されているセパレータ。

【請求項２】

前記接合部では、前記第１の部分と前記第２の部分とを跨いで前記第１の部分の空隙と前記第２の部分の空隙を充填する前記アンカーによって前記第１の部分と前記第２の部分とが一体化されている請求項１に
記載のセパレータ。

【請求項３】

前記アンカーはアラミド樹脂からなる請求項１または２に記載のセパレータ。

【請求項４】

前記多孔質シートはポリイミド微多孔膜である請求項３に記載のセパレータ。

【請求項５】
前記多孔質シートは、一端が開口し他端が閉塞した袋状の形態に形成されている請求項１から４のいずれか一項に記載のセパレータ。
【請求項６】
対向配置された正極および負極と、
請求項１から５のいずれか一項に記載のセパレータと、
を有し、
前記正極または前記負極が前記セパレータに収納されている電池。
【請求項７】
正極と負極とを対向配置させた電池用のセパレータの製造方法であって、
融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂を含有する１枚または２枚の多孔質シートであって、二つ折りにされることによって互いに対向する第１の部分および第２の部分を構成する１枚の多孔質シート、または重ね合わせられることによって互いに対向する第１の部分および第２の部分を構成する２枚の多孔質シートを用意する工程と、
前記多孔質シートに、接合剤を用いて、前記電池の正極または負極を収納可能とする筒状体が形成されるように、前記第１の部分と前記第２の部分とを一体化する接合部を、前記第１の部分と前記第２の部分とに跨って存在するアンカーを有して形成する工程と、
を有し、
前記接合部を形成する工程は、
前記接合剤として、融点またはガラス転移温度が２００℃以上であり、かつ、前記多孔質シートが含有する樹脂と異なる樹脂を、前記多孔質シートが含有する樹脂を溶解または膨潤させることはできない溶媒で溶解した溶液を得る工程と、
前記第１の部分と前記第２の部分とを互いに重ね合わせる工程と、
前記接合剤を、前記第１の部分および前記第２の部分の少なくとも一方の前記接合部となる領域に塗布する工程と、
前記第１の部分と前記第２の部分とが互いに重ね合わせられ、かつ、前記接合剤が塗布された後、前記接合剤から前記溶媒を除去する工程と、
を有するセパレータの製造方法。
【請求項８】
前記アンカーは、前記第１の部分と前記第２の部分とを跨いで前記第１の部分の空隙と前記第２の部分の空隙を充填する請求項７に
記載のセパレータの製造方法。
【請求項９】
前記接合剤が含有する樹脂はアラミド樹脂である請求項７または８に記載のセパレータの製造方法。
【請求項１０】
前記多孔質シートはポリイミド微多孔膜である請求項９に記載のセパレータの製造方法。
【請求項１１】
前記接合部を形成する工程は、前記多孔質シートを、一端が開口し他端が閉塞した袋状の形態とすることを含む請求項７から１０のいずれか一項に記載のセパレータの製造方法。
【請求項１２】
融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂を含有する多孔質シートであって、二つ折りにされることによって互いに対向する第１の部分および第２の部分を構成する１枚の多孔質シート、または重ね合わせられることによって互いに対向する第１の部分および第２の部分を構成する２枚の多孔質シート、正極および負極を用意する工程と、
前記第１の部分と前記第２の部分との間に前記正極または前記負極を配置する工程と、
前記多孔質シートに、接合剤を用いて、前記正極または前記負極を収納可能とする筒状体が形成されるように、前記第１の部分と前記第２の部分とを一体化する接合部を、前記

第１の部分と前記第２の部分とに跨って存在するアンカーを有して形成する工程と、
前記正極または前記負極が前記第１の部分と前記第２の部分との間に配置され、かつ、前記第１の部分と前記第２の部分とで前記筒状体が形成された後、前記正極と前記負極とを積層することによって電極積層体を得る工程と、
前記電極積層体を電解液とともに外装体内に封入する工程と、
を有し、
前記接合部を形成する工程は、
前記接合剤として、融点またはガラス転移温度が２００℃以上であり、かつ、前記多孔質シートが含有する樹脂と異なる樹脂を、前記多孔質シートが含有する樹脂を溶解または膨潤させることはできない溶媒で溶解した
溶液を得る工程と、
前記第１の部分と前記第２の部分とを互いに重ね合わせる工程と、
前記接合剤を、前記第１の部分および前記第２の部分の少なくとも一方の前記接合部となる領域に塗布する工程と、
前記第１の部分と前記第２の部分とが互いに重ね合わせられ、かつ、前記接合剤が塗布された後、前記接合剤から前記溶媒を除去する工程と、
を有する電池の製造方法。
【請求項１３】
前記アンカーは、前記第１の部分と前記第２の部分とを跨いで前記第１の部分の空隙と前記第２の部分の空隙を充填する請求項１２に記載の電池の製造方法。
【請求項１４】
前記接合剤が含有する樹脂はアラミド樹脂である請求項１２または１３に記載の電池の製造方法。
【請求項１５】
前記多孔質シートはポリイミド微多孔膜である請求項１４に記載の電池の製造方法。
【請求項１６】
前記接合部を形成する工程は、前記多孔質シートを、一端が開口し他端が閉塞した袋状の形態とすることを含む請求項１２から１５のいずれか一項に記載の電池の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電極を収納できるように筒状に加工された電池用セパレータ、およびこのセパレータを有する電池に関する。本発明はまた、上記セパレータの製造方法および電池の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ノート型パソコン、携帯電話、電気自動車などの急速な市場拡大に伴い、キャパシタや二次電池などの蓄電デバイスが盛んに研究されている。中でも二次電池は、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、より高エネルギー密度の電池ほど、放出できるエネルギーが大きくなるため、安全性についての配慮がより重要になる。
【０００３】
例えばリチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスにおいて、セパレータは、正極と負極の短絡を防ぎ、リチウムイオンを効果的に移動させる役割を果たす。これまで、ポリプロピレンやポリエチレン材料からなるポリオレフィン系の微多孔質セパレータが主として用いられてきた。その理由は、これらの材料がもつシャットダウン効果が、電池の発熱時の安全性に寄与するためである。しかし、ポリオレフィン系の微多孔質セパレータでは、ポ

リプロピレンやポリエチレン材料の融点は一般に１１０℃～１６０℃である。そのため、高エネルギー密度の電池に用いた場合、高温時にセパレータの熱収縮が生じ、また、シャットダウン効果が得られる前にセパレータが溶融し、広い面積で電極間の短絡が発生する可能性がある。

【０００４】

このような有機高分子セパレータに代えて、無機材料または有機高分子－無機複合材料をリチウムイオン電池において使用することも提案されている。無機材料は、上述のシャットダウン効果は有しないものの、有機高分子に比べて圧倒的に融点が高いので、むしろ安全性に優れる場合がある。また、有機高分子として、耐熱性の高い材料を用いてセパレータの溶融や収縮を防止することも提案されている。

【０００５】

特許文献１（特許第５６４４５０６号）には、高耐熱樹脂であるアラミド（芳香族ポリアミド）樹脂を含有するアラミド多孔質膜を用いたセパレータが開示されている。特許文献２（特許第５５８７５５５号）には、さらに高耐熱樹脂であるポリイミド樹脂を用いたセパレータが開示されている。

【０００６】

特許文献３（国際公開第２００６／０９５５７９号）には、袋状に加工されたセパレータを用いた積層型電池が開示されている。セパレータは、熱可塑性樹脂からなる２枚のシートを重ね合わせ、その外周縁を連続的または間欠的に熱融着することによって形成される。正極または負極がセパレータの中に収納され、これによって、運搬時の振動等でセパレータがずれて正極と負極との短絡を防止できる。

【０００７】

特許文献４（特開２０１５－６９７４５号公報）には、アラミド樹脂からなる多孔質膜の少なくとも２辺を結合して袋状としたセパレータが開示されている。多孔質膜の結合方法として、結合部分に溶媒を塗布して貼り合わせた後、乾燥する方法、接着剤を用いる方法、結合部分に低融点の熱可塑性樹脂を挟み、加圧および熱処理する方法、多孔質膜に低温プラズマ処理等の表面処理を施した後、圧縮および加熱により積層する方法、アラミドからなる糸で縫合する方法などが記載されている。特許文献５（特開平５－２９０８２２号公報）には、非晶質アラミド樹脂を含む、溶融による袋状加工が可能なセパレータが開示されている。

【０００８】

特許文献６（特開２００６－５９７１７号公報）には、アラミドおよび／またはポリイミドからなる繊維を含む繊維集合体によって構成された、シート状または袋状のセパレータが開示されている。繊維集合体を袋状に形成する方法として、熱融着による接合方法が開示されている。特許文献７（国際公開第２０１４／１９９９９７９号）にも、アラミド樹脂およびポリイミド樹脂といった高耐熱樹脂からなる２枚のシート材を重ね合わせ、その周辺部を噛み合わせることによって袋状に形成したセパレータが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】特許第５６４４５０６号
【特許文献２】特許第５５８７５５５号
【特許文献３】国際公開第２００６／０９５５７９号
【特許文献４】特開２０１５－６９７４５号公報
【特許文献５】特開平５－２９０８２２号公報
【特許文献６】特開２００６－５９７１７号公報
【特許文献７】国際公開第２０１４／１９９９９７９号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

特許文献１、２に記載された、アラミド樹脂やポリイミド樹脂のような高耐熱性樹脂を用いたセパレータでは、高温時の熱収縮の問題は小さいと考えられる。しかし、高耐熱性樹脂を用いたセパレータでは、特許文献３に記載されたセパレータのように熱融着によって袋状とする加工ができない。結果的に、電池の組み立て時や電池の運搬時にセパレータがずれ、正極と負極が短絡する可能性がある。

【００１１】

一方、特許文献４には、アラミド樹脂からなる多孔質膜を熱溶着によらずに接合する幾つかの方法が記載されているが、これらの方法は、以下に述べるような点で、工業的に生産するうえでの課題がある。溶媒を利用する方法および接着剤を利用する方法では、溶媒や接着剤の塗布方法および塗布量などによっては適切に接合されない場合があることが考えられる。熱可塑性樹脂を用いる方法では、高温時に熱可塑性樹脂が溶融してしまい、接合の機能を果たさなくなるおそれがある。縫合による方法は、実現化が難しい。さらに、低温プラズマ処理による方法は、多孔質膜の表面同士の接合となるため、実接合面での質的な接触面積は小さく、結果的に十分な接合強度が得られないおそれがある。

【００１２】

特許文献５に記載のセパレータでは、非晶質アラミド樹脂を含むことによりセパレータの耐熱性が低下してしまい、高耐熱性樹脂本来の優位性が損なわれる結果となる。

【００１３】

さらに、特許文献６に記載された方法は、実際にアラミド樹脂やポリイミド樹脂を熱融着により接合することは困難である。特許文献７に記載された方法は、シート材同士の機械的な噛み合わせによる接合であるため、十分な噛み合わせ領域を確保しないと十分な接合強度が得られないおそれがある。

【００１４】

そこで本発明は、耐熱性樹脂をセパレータに使用した場合に十分な接合強度で袋状のセパレータを形成できるようにすることによって、電極とセパレータとの位置ずれを防止し、それによって、電池の生産性を向上させつつ、電極間の短絡を防止することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１５】

本発明のセパレータは、正極と負極とを対向配置させた電池用のセパレータであって、

互いに対向配置された第１の部分および第２の部分を有する、融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂を含有する、二つ折りにされた１枚の多孔質シートまたは重ね合わせられた２枚の多孔質シートを有し、

前記第１の部分と前記第２の部分とに跨って存在する部分を有し前記第１の部分と前記第２の部分とを一体化する接合部によって、前記多孔質シートが、前記電池の正極または負極を収納可能とする筒状に形成されている。

【００１６】

本発明の電池は、対向配置された正極および負極と、

上記本発明のセパレータと、

を有し、

前記正極または前記負極が前記セパレータに収納されている。

【００１７】

また本発明はセパレータの製造方法および電池の製造方法を提供する。本発明のセパレータの製造方法は、正極と負極とを対向配置させた電池用のセパレータの製造方法であって、

融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂を含有する１枚または２枚の多孔質シートであって、二つ折りにされることによって互いに対向する第１の部分および第２の部分を構成する１枚の多孔質シート、または重ね合わせられることによって互いに対向する第１の部分および第２の部分を構成する２枚の多孔質シートを用意する工程と、

融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂を溶解または膨潤させることのできる

溶媒を含む接合剤を用いて、前記電池の正極または負極を収納可能とする筒状体が形成されるように、前記第１の部分と前記第２の部分とを一体化する接合部を、前記第１の部分と前記第２の部分とに跨って存在する部分を有して形成する工程と、
を有する。
【００１８】
本発明の電池の製造方法は、融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂を含有する多孔質シートであって、二つ折りにされることによって互いに対向する第１の部分および第２の部分を構成する１枚の多孔質シート、または重ね合わせられることによって互いに対向する第１の部分および第２の部分を構成する２枚の多孔質シート、正極および負極を用意する工程と、
前記第１の部分と前記第２の部分との間に前記正極または前記負極を配置する工程と、
融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂を溶解または膨潤させることのできる溶媒を含む接合剤を用いて、前記正極または前記負極を収納可能とする筒状体が形成されるように、前記第１の部分と前記第２の部分とを一体化する接合部を、前記第１の部分と前記第２の部分とに跨って存在する部分を有して形成する工程と、
前記正極または前記負極が前記第１の部分と前記第２の部分との間に配置され、かつ、前記第１の部分と前記第２の部分とで前記筒状体が形成された後、前記正極と前記負極とを積層することによって電極積層体を得る工程と、
前記電極積層体を電解液とともに外装体内に封入する工程と、
を有する。
【発明の効果】
【００１９】
本発明によれば、融点またはガラス転移温度が２００℃以上の耐熱樹脂を含有する多孔質シートを筒状に形成するための接合部が十分な接合強度で形成されるため、接合部での多孔質シートの破れ等が発生しにくいセパレータを得ることができる。このようなセパレータに正極または負極が収納されることによって、電極とセパレータとの位置ずれが防止され、電極間の短絡を良好に防止することができる。
【図面の簡単な説明】
【００２０】
【図１】本発明の一実施形態による二次電池の分解斜視図である。
【図２】図１に示す電極積層体の分解斜視図である。
【図３】図２に示す負極がセパレータに挿入される前の状態の、負極およびセパレータの斜視図である。
【図４】正極端子および負極端子が同じ方向に引き出された本発明の一実施形態による二次電池の分解斜視図である。
【図５】本発明によるセパレータの製造方法の一例を説明する図である。
【図６】本発明によるセパレータの製造方法の他の例を説明する図である。
【図７】本発明におけるセパレータの接合部の断面の一形態を模式的に示す図である。
【図８】本発明におけるセパレータの接合部の断面の他の形態を模式的に示す図である。
【図９】本発明の電池を備えた電気自動車の一例を示す模式図である。
【図１０】本発明の電池を備えた蓄電装置の一例を示す模式図である。
【発明を実施するための形態】
【００２１】
以下、図面を参照して本発明の形態を詳細に説明する。
【００２２】
［電極積層体および蓄電デバイス］
電極積層体および蓄電デバイスは、電荷を蓄積できるものであれば、種々のデバイスに適用できる。代表的なデバイスとしては、リチウムイオン二次電池などの電池が挙げられるが、その他の二次電池、さらには電気二重層キャパシタ等のキャパシタに適用することが可能である。以下の説明ではリチウムイオン二次電池を例に説明するが、これに限定さ

れるものではなく、本発明が適用されるデバイスの種類に応じて、形状、構成および材料を適宜変更することができる。

【００２３】

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

【００２４】

図１を参照すると、電極積層体１０と、外装材２１、２２によって電極積層体１０をその厚み方向両側から包囲することによって、電極積層体１０を電解液とともに内包する外装体とを有する、本発明の一実施形態による二次電池１の分解斜視図が示されている。電極積層体１０には負極端子３１および正極端子３２が、それぞれ一部を外装体から突出させて接続されている。

【００２５】

電極積層体１０は、図２および図３に示すように、複数の負極１１と複数の正極１２とが交互に位置するように対向配置された構成を有する。セパレータ１３は、多孔質シートを用いて筒状に形成された筒状体を有して構成されている。図に示す例では、セパレータ１３は全体として一端が開口し他端が閉塞した袋状に形成されており、正極１２は、セパレータ１３の開口した一端側から挿入されている。これによって、負極１１と正極１２とはセパレータ１３を介して対向配置され、負極１１と正極１２は、セパレータ１３によって互いに絶縁状態を保っている。

【００２６】

負極１１は、金属箔で形成することができる負極集電体１１ａと、負極集電体１１ａの両面または片面に形成された負極活物質１１ｂとを有する。負極集電体１１ａは、セパレータ１３と対向する部分から延長した延長部を有して形成され、この延長部には負極活物質１１ｂは形成されていない。

【００２７】

正極１２も、負極１１と同様、金属泊で形成することができる正極集電体１２ａと、正極集電体１２ａの両面または片面に形成された正極活物質１２ｂとを有する。正極集電体１２ａは、セパレータ１３に収納された部分から延長した延長部を有して形成され、この延長部には正極活物質１２ｂは形成されていない。

【００２８】

負極１１および正極１２は、それぞれの延長部が互いに反対方向に向かって延びるように積層される。複数の負極１１は、延長部同士が溶接によって電気的に接続されて、図１に示す負極タブ１０ａを形成する。複数の正極１２も、延長部同士が溶接によって電気的に接続されて、図１に示す正極タブ１０ｂを形成する。負極端子３１は負極タブ１０ａに電気的に接続され、正極端子３２は正極タブ１０ｂに電気的に接続される。

【００２９】

このような平面的な積層構造を有する電極積層体１０は、曲率半径の小さい部分（捲回構造の巻き芯に近い領域）がないため、捲回構造を持つ電極素子に比べて、充放電に伴う電極の体積変化に対する影響を受けにくいという利点がある。すなわち、体積膨張を起こしやすい活物質を用いた電極積層体に有効である。

【００３０】

なお、図１～３に示す例では、負極端子３１および正極端子３２が互いに反対方向に引き出されているが、負極端子３１および正極端子３２の引き出し方向は任意であってよい。例えば、図４に示すように、電極積層体１０の同じ辺から負極端子３１および正極端子３２が引き出されていてもよいし、図示しないが、電極積層体１０の隣り合う２辺から負極端子３１および正極端子３２がそれぞれ引き出されていてもよい。いずれの場合でも、負極１１および正極１２の活物質に覆われていない延長部（タブ）は、負極端子３１およ

び正極端子３２が引き出される位置に対応した位置に形成される。

【００３１】

また、図に示した例では、正極１２をセパレータ１３に収納しているが、負極１１と正極１２がセパレータ１３を介して対向する構成とすることができれば、正極１２ではなく負極１１をセパレータ１３に収納することもできる。さらには、負極１１および正極１２をそれぞれセパレータ１３に収納し、セパレータ１３に収納された負極１１と、セパレータ１３に収納された正極１２とを対向配置してもよい。

【００３２】

上記のとおり、セパレータ１３を筒状とし、その中に負極１１または正極１２を収納することで、セパレータ１３の位置ずれ防止することができる。

【００３３】

以下、上述した二次電池を構成する各要素について詳細に説明する。

【００３４】

（セパレータ）

セパレータ１３は、耐熱樹脂を基材として含有する多孔質シートを扁平な筒状に形成した筒状体として構成されている。筒状体は、正極１２または負極１１を収容できるサイズを有している。正極１２または負極１１が筒状体に収納されることで、正極１２と負極１１との間に存在する筒状体の部分を介して正極１２と負極１１とが対向配置され、正極１２と負極１１との短絡を防止するセパレータとして機能する。多孔質シートは、電気伝導性を有しておらず、正極１２と負極１１との短絡を防止でき、かつ、イオン伝導性を有するように筒状体を構成することができるものであれば、任意の無機フィラーおよび／または有機フィラーを含んでいてもよい。また、無機多孔質層が多孔質シートに積層されていてもよい。

【００３５】

多孔質シートに含有される耐熱樹脂としては、融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂であることが好ましく、より好ましくは、融点またはガラス転移温度が２５０℃以上である。そのような樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、アラミド樹脂（芳香族ポリイミド樹脂）、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルフォン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアミドイミド樹脂などが挙げられる。耐熱樹脂が含有できる、または上記無機多孔質層を構成することができる無機フィラーとしては、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化チタン、$BaTiO_2$、ＺｒＯ、アルミナ－シリカ複合酸化物等の無機酸化物粒子；窒化アルミニウム、窒化硼素等の無機窒化物粒子；シリコーン、ダイヤモンド等の共有結合性結晶粒子；硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等の難溶性イオン結晶粒子；タルク、モンモリロナイトなどの粘土微粒子等が挙げられる。これらの無機フィラーは、元素置換、表面処理、あるいは固溶体化等が必要に応じて実施されていてもよい。また、これらの無機フィラーは、１種が単独で用いられてもよいし、２種以上が組合せられて用いられてもよい。これらの無機フィラーの中でも、電解液中での安定性と電位安定性の観点から特に好ましいのは無機酸化物粒子である。

【００３６】

筒状体は、両端が開口した形態だけでなく、一端のみが開口し他端が閉塞した袋状の形態であってもよい。筒状体一端のみが開口した筒状体は、正極１２または負極１１をより安定に保持でき、正極１２と負極１１との短絡をより効果的に防止できることから、好ましく用いることができる。

【００３７】

筒状体は、図５に示すように、２枚の多孔質シートを重ね合わせることによって互いに対向配置された第１の部分１３１と第２の部分１３２とを、例えば外縁に沿った適宜部位で接合することによって構成することができる。あるいは、図６に示すように、１枚の多孔質シートを二つ折りにすることによって互いに対向配置された第１の部分１３１と第２の部分１３２とを、例えば外縁に沿った適宜部位で接合することによっても筒状体を構成

することができる。いずれの場合においても、第１の部分１３１と第２の部分１３２とを接合することによって、筒状体は、第１の部分１３１と第２の部分１３２とが接合された部分である接合部１３３を有している。この接合部１３３では、第１の部分１３１と第２の部分１３２とは一体化されている。

【００３８】

ここで、第１の部分１３１および第２の部分１３２は、１つのセパレータ１３が１枚の多孔質シートから作られるか２枚の多孔質シートから作られるかにかかわらず、１つのセパレータ１３を構成する多孔質シートの部分を意味する。また、向かい合って配置される第１の部分１３１および第２の部分１３２は、好ましくは同じサイズおよび形状を有しているが、正極１２または負極１１を覆うことができれば、サイズおよび形状は互いに異なっていてもよい。図示した形態では、第１の部分１３１および第２の部分１３２は、同じサイズおよび形状を有している。

【００３９】

接合部１３３の形成は、正極１２または負極１１が第１の部分１３１と第２の部分１３２との間に配置された後に行ってもよいし、配置される前に行ってもよい。正極１２または負極１１が第１の部分１３１と第２の部分１３２との間に配置された後に接合部１３３を形成することによって、接合部１３３の形成と同時に、正極１２または負極１１が収納されたセパレータ１３が得られる。また、正極１２または負極１１が第１の部分１３１と第２の部分１３２との間に配置される前に接合部１３３を形成する場合は、接合により形成された筒状のセパレータ１３に正極１２または負極１１が挿入され、これによって、正極１２または負極１１が収納されたセパレータ１３が得られる。

【００４０】

接合部１３３の形成には接合剤が用いることができる。接合剤として、例えば、融点またはガラス転移温度が２００℃以上の耐熱樹脂を溶解または膨潤させることができる溶媒を用いることができる。耐熱樹脂は、分子間力が強いため極性溶媒により溶解することが可能である場合が多い。このような溶媒としては、たとえば、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、クロロホルム、ジクロロメタンアセトン、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、テトラメチルウレア（ＴＭＵＡ）などが挙げられる。

【００４１】

溶媒は、多孔質シートの第１の部分１３１および第２の部分１３２の少なくとも一方の互いの対向面の接合部１３３を形成する部位に塗布される。溶媒の塗布後、少なくとも溶媒が塗布された部分で第１の部分１３１と第２の部分１３２とを密着させ、この状態を維持したまま、乾燥などによって溶媒が除去される。

【００４２】

塗布された溶媒は、多孔質シートの空隙内に浸透し、耐熱樹脂を溶解または膨潤させる。溶媒の塗布後、第１の部分１３１と第２の部分１３２との密着状態が維持されるので、溶媒による耐熱樹脂の溶解または膨潤は、第１の部分１３１および第２の部分１３２の双方で生じる。これにより、溶媒が塗布された部分では第１の部分１３１と第２の部分１３２との境界は実質的に消失し、また、空隙も実質的に消失する。その結果、図７に模式的に示すように、溶媒が除去されることによって形成される接合部１３３では、第１の部分１３１と第２の部分１３２とは、他のいかなる部材が介在せず第１の部分１３１および第２の部分１３２に跨る一つの層として構成される。つまり、接合部１３３では、第１の部分１３１と第２の部分１３２とを跨って存在する部分を有しており、これによって第１の部分１３１と第２の部分１３２とが一体化される。また、接合部１３３では、空隙が存在しないか、または他の部分と比較して空隙率が低くなっている。

【００４３】

一方、接合剤には、多孔質シートに含有される耐熱樹脂として例示した上述の樹脂をこれらの溶媒で溶解した溶液（以下、「樹脂溶液」という）を用いることも可能である。そのような溶液として具体的には、ポリアミド樹脂やアラミド樹脂（芳香族ポリアミド樹脂

）をＮＭＰに溶解した溶液、ポリフェニレンスルフィド樹脂をジフェニルエーテル、ＮＭＰまたはＮ－Ｃｙｃｌｏｈｅｘｙｌｐｒｒｏｌｉｄｏｎｅに溶解した溶液、ポリスルホン樹脂をジクロロメタンまたはメチルピロリドンに溶解した溶液、ポリエーテルスルフォン樹脂をＮＭＰ、テトレメチルウレア、ＤＭＡｃ、ＤＭＳＯまたはＤＭＦに溶解した溶液、ポリエーテルイミド樹脂をＮＭＰに溶解した溶液、ポリエーテルエーテルケトン樹脂をＤＭＳＯ、ＤＭＡｃ、クロロホルムまたはＴＨＦに溶解した溶液、ポリアミドイミド樹脂をＮＭＰ、ＤＭＡｃ、ＤＭＦまたはＤＭＳＯに溶解した溶液などが挙げられる。

【００４４】

接合剤として樹脂溶液を用いる場合であっても、樹脂溶液は、溶媒と同様、多孔質シートの第１の部分１３１および第２の部分１３２の少なくとも一方の互いの対向面の接合部１３３を形成する部位に塗布される。また、塗布後に第１の部分１３１と第２の部分とを少なくとも樹脂溶液が塗布された部分で密着させ、この状態を維持したまま、乾燥などによって溶媒が除去されることも、接合剤として溶媒を用いた場合と同様である。

【００４５】

ただし、第１の部分１３１と第２の部分１３２との一体化の形態は、樹脂溶液中の溶媒が第１の部分１３１および第２の部分１３２を構成する多孔質シートに含まれる耐熱樹脂を溶解または膨潤させ得るか否かによって異なる。

【００４６】

樹脂溶液中の溶媒が、多孔質シートに含まれる耐熱樹脂を溶解または膨潤させ得る溶媒である場合は、耐熱樹脂は樹脂溶液によって溶解または膨潤する。そのため、接合剤として溶媒を用いた場合と同様、第１の部分１３１と第２の部分１３２とは、両者に跨る一つの層として構成された接合部１３３によって一体化される。

【００４７】

ところが、樹脂溶液中の溶媒が、多孔質シートに含まれる耐熱樹脂を溶解または膨潤させることのできない溶媒である場合、塗布された樹脂溶液は、第１の部分１３１および第の部分１３２の空隙内に浸透する。空隙内に浸透した樹脂溶液から溶媒が除去されると、樹脂溶液中の耐熱樹脂が空隙内に残り、空隙内で固化する。図８に示すように、空隙内で固化した耐熱樹脂のうち第１の部分１３１および第２の部分１３２の両方に跨って存在する部分１３４が第１の部分１３１と第２の部分１３２とを固定するアンカーとして機能し、これによって第１の部分１３１と第２の部分１３２とが一体化された接合部１３３が形成される。また、接合部１３３では、第１の部分１３１および第２の部分１３２の空隙は、樹脂溶液に含まれていた樹脂が充填されているため、空隙は実質的に存在していない。

【００４８】

以上のように、第１の部分１３１と第２の部分１３２との接合部１３３が、第１の部分１３１と第２の部分１３２とに跨って存在する部分を有して構成されることにより、第１の部分１３１と第２の部分１３２とが十分な接合強度で接合される。その結果、接合部１３３での破れが発生しにくい筒状のセパレータ１３を得ることができる。このようなセパレータ１３に正極１２または負極１１が収納されることによって、電池の製造中から電池として完成した後までの電極（正極１２および負極１１）とセパレータ１３との位置ずれが防止され、電極間の短絡を良好に防止することができる。

【００４９】

また、接合部１３３の、第１の部分１３１と第２の部分１３２とに跨って存在する部分は、融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂で構成されている。そのため、例えば異常発生により電池が高温になった場合であってもこの跨って存在する部分が溶融したり軟化したりせず、第１の部分１３１と第２の部分１３２との接合状態が良好に維持される。

【００５０】

多孔質シートへの溶媒または樹脂溶液の塗布に際し、多孔質シートは、これら溶媒また

は樹脂溶液の浸透性に優れており、溶媒または樹脂溶液が浸透した領域では、多孔質シートの多孔性が喪失する。そのため、溶媒または樹脂溶液の塗布量が多すぎると、多孔性が喪失する領域が拡がりすぎてセパレータ１３としての機能が失われるおそれがある。よって、溶媒または樹脂溶液は塗布量が十分に管理されることが重要である。塗布量を良好に管理可能な塗布方法としては、例えば、スタンプを用いて溶媒または樹脂溶液を多孔質シートに転写する方法、溶媒または樹脂溶液を微細なノズルより吐出する方法（インクジェット法）または噴霧する方法（スプレー法）、マイクロディスペンサーにより微量の溶媒または樹脂溶液を添加する方法などが挙げられる。

【００５１】

接合部１３３は、正極１２または負極１１の周囲となる位置であれば、部分的に形成されてもよいし線状に連続的に形成されてもよい。ただし、接合部１３３の接合強度は、接合部の面積に依存し、一般に接合部の面積が大きいほど高い接合強度が得られることから、セパレータ１３が筒状の形態を良好に維持できるようにするためには、接合部１３３は線状に形成することが好ましい。この観点から言えば、接合部１３３を部分的に形成する場合は、接合部１３３が点線状に形成されることが好ましい。接合部１３３を点線状に形成した場合、セパレータ１３内に収納された正極１２または負極１１に電解液を含浸させる際に、接合部１３３の点線状の隙間を通じて電解液がセパレータ１３に浸入しやすくなる。その結果、電池の製造時間を短縮することができる。

【００５２】

接合部１３３の幅は、第１の部分１３１と第２の部分１３２とを良好に接合するためには０．０５ｍｍ以上であることが好ましく、また、より高い接合強度が得られるという観点からは、０．１ｍｍ以上であることがより好ましい。一方、接合部１３３の幅が広すぎると、セパレータ１３の面積が、収納される正極１２または負極１１の面積に比べて大きくなり、電池自体の大型化を招く。このことは、単位体積当たりの電池容量が小さくなったり、単位重量当たりの電池容量が小さくなったりすることを意味する。したがって、接合部１３３の幅は、３ｍｍ以下であることが好ましく、より好ましくは１ｍｍ以下である。

【００５３】

ここで、接合部１３３の幅とは、セパレータ１３の外表面から見た、接合部１３３の長さ方向に垂直な方向の寸法をいう。セパレータ１３は多孔質シートから作られており多数の空隙を有しているが、前述したように、接合部１３３では、空隙が存在しないか、または他の部分と比較して空隙率が低くなっている。よって、セパレータ１３は、この空隙率の違いに起因する光の透過率の違いから、例えばセパレータ１３１の外表面からの目視観察または拡大観察などによって、接合部１３３と接合部１３３以外の部分とを区別することができる。

【００５４】

接合部１３３を形成するための溶媒または樹脂溶液の塗布量は、０．１μＬ／ｃｍ$^2$～３μＬ／ｃｍ$^2$であることが好ましく、特に、厚みが１５～３０μｍ、空隙率が３０～３０％の多孔質シートに塗布する場合は、０．４５μＬ／ｃｍ$^2$～２．４μＬ／ｃｍ$^2$とすることが好ましい。上述した、塗布量を良好に管理可能な塗布方法によれば、こういった塗布量での溶媒または樹脂溶液の塗布を容易に行うことができる。また、転写によって塗布する場合、溶媒または樹脂溶液を適切な量で塗布するためには、スタンプの少なくとも転写面となる部分が、不織布または多孔質体で構成されることが好ましい。

【００５５】

なお、多孔質シートに溶媒または樹脂溶液を塗布する際、実際には、塗布された溶媒または樹脂溶液は多孔質シートの空隙に浸透して拡がる。そのため、最終的に得られる接合部１３３の幅を上記のような好ましい幅とするためには、溶媒または樹脂溶液の塗布幅は、その拡がりを考慮した幅とすることが好ましい。ただし、上述したような塗布量を良好に管理可能な塗布方法で塗布する場合は、溶媒または樹脂溶液の拡がりを最小限に抑制できることから、溶媒または樹脂溶液の塗布幅は接合部１３３の幅と実質的に等しいと考え

て差し支えない。

【００５６】

溶媒または樹脂溶液の塗布後、多孔質シートの第１の部分１３１と第２の部分１３２との接合を促すため、溶媒または樹脂溶液が塗布された領域で第１の部分１３１と第２の部分１３２とを加圧することが好ましい。さらに、接合部１３３とされる領域に超音波を照射しながら加圧すると、第１の部分１３１と第２の部分１３２との境界部での、溶解した耐熱樹脂（ここでいう耐熱樹脂は、多孔質シートに含まれる耐熱樹脂であってもよいし、樹脂溶液に含まれる耐熱樹脂であってもよい。）の混合が促されるため、より好ましい。

【００５７】

溶媒の除去に際しては、溶媒または樹脂溶液が塗布された多孔質シートの部分を加熱することが好ましい。これにより、溶媒の揮発による除去が促進される。また、溶媒が多孔質シートの耐熱樹脂を溶解し得る溶媒である場合は、溶媒塗布部での溶媒による多孔質シートの溶解を促進することもできる。このときの多孔質シートの加熱温度は、３０℃以上であることが好ましく、より好ましくは５０℃以上である。加熱温度が高ければ高いほど、多孔質シートの溶解がより促進される。ただし、溶媒の沸点近い温度では、揮発性が高くなり過ぎ、第１の部分１３１と第２の部分１３２との接合が困難になる場合がある。この観点からは、多孔質シートの加熱温度は溶媒の沸点以下であることが好ましく、より好ましくは、溶媒の沸点より３０℃以上低い温度、さらに好ましくは溶媒の沸点より５０℃以上低い温度である。また、溶媒除去のための加熱は、減圧環境下で行うことが好ましい。これにより、沸点以下の温度でも溶媒の蒸気圧を高めることができ、その結果、耐熱樹脂やその他の材料の熱劣化を引き起こすことなく、溶媒の乾燥除去を促進することができる。

【００５８】

多孔質シートの形態としては、多孔質フィルム、織布や不織布といった繊維集合体、および微多孔膜など、任意の形態を採用することができる。これらの中でも微多孔膜は、リチウムが析出しにくく、正極と負極との短絡を抑制することができることから特に好ましい。また、多孔質シートは、負極側の表面の空隙径が小さいほうが、リチウムの析出を抑制でき、好ましい。

【００５９】

多孔質シートの空隙率は、パレータとして要求される特性に応じて適宜設定することができる。例えば、電池の良好なレート特性を得るためには、空隙率は３５％以上であることが好ましく、４０％以上であることがより好ましい。また、セパレータとしての機械的強度を高めるためには、多孔質シートの空隙率は８０％以下であることが好ましく、７０％以下であることがより好ましい。

【００６０】

多孔質シートの空隙率は、ＪＩＳ　Ｐ　８１１８に準じて嵩密度を測定し、下記式により計算することができる。

【００６１】

【数１】

$$\text{空隙率（％）}=1-\frac{\text{嵩密度}\ \rho\ (\mathrm{g/cm^3})}{\text{材料の理論密度}\ \rho_0(\mathrm{g/cm^3})}\times\ \ 100$$

【００６２】

空隙率の他の測定方法としては、電子顕微鏡による直接観察法、水銀ポロシメータによる圧入法なども挙げられる。

【００６３】

多孔質シートの平均空隙径は、１μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは０．５μｍ以下、さらに好ましくは０．１μｍ以下である。また、荷電体を良好に透過させるため、多孔質シートは負極側の表面での空隙径が０．００５μｍ以上であることが好まし

く、より好ましくは０．０１μｍ以上である。
【００６４】
平均空隙径の一例として、多孔質シートの平均空隙径は、アラミド樹脂からなる微多孔フィルムの場合で０．５μｍ程度、ポリイミド樹脂からなる微多孔フィルムの場合で０．３μｍ程度、ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる微多孔フィルムの場合で０．５μｍ程度であってもよい。
【００６５】
多孔質シートの空隙径は、ＳＴＭ－Ｆ－３１６記載のバブルポイント法およびミーンフロー法により求めることができる。また、平均空隙径は、多孔質シートの任意の５箇所においてそれぞれ空隙径を測定し、その測定値の平均値とすることができる。
【００６６】
多孔質シートの厚みは、絶縁性および機械的強度を維持する観点からは厚いほうが好ましい。一方、電池のエネルギー密度向上の観点からは薄いほうが好ましい。具体的な値としては、正極と負極との短絡防止および十分な耐熱性付与のため、多孔質シートの厚みは３μｍ以上であることが好ましく、より好ましくは５μｍ以上、さらに好ましくは８μｍ以上である。一方、通常要求されるエネルギー密度など、電池の仕様に対応するために、多孔質シートの厚みは、４０μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは３０μｍ以下、さらに好ましくは２５μｍ以下である。一例として、アラミド樹脂からなる微多孔フィルム、ポリイミド樹脂からなる微多孔フィルムおよびポリフェニレンスルフィド樹脂からなる微多孔フィルムのいずれの場合も、多孔質シートの厚みは２０μｍ程度とすることができる。
【００６７】
セパレータの高温での絶縁性を示す指標として、絶縁層の厚みＴｓを用いることができる。多孔質シートには空隙があり、電極合剤層にも空隙がある。電極およびセパレータは、過充電等で局部的に４００℃になることもある。したがって、この場合、４００℃での絶縁性が重要である。４００℃以下で溶融する樹脂は、セパレータの空隙を失うことにより、絶縁性能が低下する。また、溶融した樹脂が電極合剤層の空隙に入り込むことにより、電極間の間隔が狭まり絶縁性能が低下する。４００℃での絶縁層の厚み（Ｔｓ）は、３μｍ以上であることが好ましく、より好ましくは５μｍ以上である。
【００６８】
多孔質シートには、無機多孔質層を積層することができる。無機多孔質層の積層には無機バインダおよび有機バインダを用いることができる。無機バインダとしては、特に限定はされず、シリカ系材料、アルミナ系材料、シリカアルミナ系材料、アルミニウム系、リン酸アルミニウム系材料、銀系等を用いることができる。有機バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、ポリエチレンオキサイド（ＰＥＯ）、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）及びこれらの高分子の共重合体を好適に用いることができる。これらのバインダは、単独の材料が用いられてもよいし、２種以上の材料を混合したものが用いられてもよい。
【００６９】
セパレータのイオン伝導度の値は、電池の内部抵抗値に大きく影響するため、大きいほうが好ましい。たとえば、リチウム二次電池の電解液は、$10^{-3}$Ｓ/ｃｍであり、これを浸漬した状態で、$10^{-4}$～$10^{-6}$Ｓ/ｃｍであることが望ましい。
【００７０】
（負極）
負極は、負極活物質が、負極結着剤により一体化された負極活物質層として集電体上に積層された構造を有する。負極活物質は、充放電に伴いリチウムイオンを可逆的に受容、放出可能な材料である。
【００７１】
本発明の一形態において、負極は、金属および／または金属酸化物ならびに炭素を負極活物質として含む。金属としては、例えば、Ｌｉ、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。

【００７２】

金属酸化物としては、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も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、酸化シリコンが、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、金属酸化物に、窒素、ホウ素および硫黄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、金属酸化物の電気伝導性を向上させることができる。また、金属や金属酸化物を、たとえば蒸着などの方法で、炭素等の導電物質を用いて被覆することでも、同様に電気伝導度を向上させることができる。

【００７３】

炭素としては、例えば、黒鉛、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、結晶性の高い黒鉛は、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。

【００７４】

金属および金属酸化物は、リチウムの受容能力が炭素に比べて遥かに大きいことが特徴である。したがって、負極活物質として金属および金属酸化物を多く使用することで電池のエネルギー密度を改善することができる。高エネルギー密度を達成するため、負極活物質中の金属および／または金属酸化物の含有比率が高い方が好ましく、負極に含まれる炭素のリチウム受容可能な量が、正極のリチウム放出可能な量より少なくなるように、金属および／または金属酸化物を負極中に配合する。本明細書において正極のリチウム放出可能な量、負極に含まれる炭素のリチウム受容可能な量は、それぞれの理論容量を意味する。正極のリチウム放出可能な量に対する負極に含まれる炭素のリチウム受容可能な量の比率は、０．９５以下が好ましく、０．９以下がより好ましく、０．８以下がさらに好ましい。金属および／または金属酸化物は、多いほど負極全体としての容量が増加するので好ましい。金属および／または金属酸化物は、負極活物質の０．０１質量％以上の量で負極に含まれることが好ましく、０．１質量％以上がより好ましく、１質量％以上が更に好ましい。しかしながら、金属および／または金属酸化物は、炭素にくらべてリチウムを吸蔵・放出した際の体積変化が大きくなり、電気的な接合が失われる場合があることから、９９質量％以下、好ましくは９０質量％以下、更に好ましくは８０質量％以下である。上述した通り、負極活物質は、負極中の充放電に伴いリチウムイオンを可逆的に受容、放出可能な材料であり、それ以外の結着剤などは含まない。

【００７５】

負極用結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライド－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－テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン－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、アクリル、ポリイミド、ポリアミドイミド等を用いることができる。前記のもの以外にも、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）等が挙げられる。ＳＢＲ系エマルジョンのような水系の結着剤を用いる場合、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）等の増粘剤を用いることもできる。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、０．５～２０質量部が好ましい。上記の負極用結着剤は、混合して用いることもできる。

【００７６】

負極活物質は、導電補助材と共に用いることができる。導電補助材としては、具体的には、正極において具体的に例示するものと同様のものを挙げることができ、その使用量も

同様とすることができる。

【００７７】

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。

【００７８】

負極活物質を含む塗工層には、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、鱗片状、煤状、繊維状の炭素質微粒子等、例えば、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、気相法炭素繊維（昭和電工製ＶＧＣＦ（登録商標））等が挙げられる。

【００７９】

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、スパッタリング法等が挙げられる。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、負極集電体としてもよい。

【００８０】

（正極）

正極とは、電池内における高電位側の電極のことをいい、一例として、充放電に伴いリチウムイオンを可逆的に受容、放出可能な正極活物質を含み、正極活物質が正極結着剤により一体化された正極活物質層として集電体上に積層された構造を有する。本発明の一形態において、正極は、単位面積当たりの充電容量を３ｍＡｈ／ｃｍ$^2$以上有し、好ましくは３．５ｍＡｈ／ｃｍ$^2$以上有する。また、安全性の観点などから単位面積当たりの正極の充電容量が、１５ｍＡｈ／ｃｍ$^2$以下であることが好ましい。ここで、単位面積当たり充電容量とは、活物質の理論容量から計算される。すなわち、単位面積当たりの正極の充電容量は、（正極に用いられる正極活物質の理論容量）／（正極の面積）によって計算される。なお、正極の面積とは、正極両面ではなく片面の面積のことを言う。

【００８１】

正極の高エネルギー密度化のため、正極に使用される正極活物質は、リチウムを受容放出するもので、より高容量の化合物であることが好ましい。高容量の化合物としては、リチウム酸ニッケル（$LiNiO_2$）のＮｉの一部を他の金属元素で置換したリチウムニッケル複合酸化物が挙げられ、下式（Ａ）で表される層状リチウムニッケル複合酸化物が好ましい。

【００８２】

$$Li_yNi_{(1-x)}M_xO_2 \qquad (A)$$

（但し、$0 \leqq x < 1$、$0 < y \leqq 1.2$、ＭはＣｏ、Ａｌ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｔｉ及びＢからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素である。）

【００８３】

高容量の観点では、Ｎｉの含有量が高いこと、即ち式（Ａ）において、ｘが０．５未満が好ましく、さらに０．４以下が好ましい。このような化合物としては、例えば、$Li_\alpha Ni_\beta Co_\gamma Mn_\delta O_2$（$0 < \alpha \leqq 1.2$好ましくは$1 \leqq \alpha \leqq 1.2$、$\beta+\gamma+\delta=1$、$\beta \geqq 0.7$、$\gamma \leqq 0.2$）、$Li_\alpha Ni_\beta Co_\gamma Al_\delta O_2$（$0 < \alpha \leqq 1.2$好ましくは$1 \leqq \alpha \leqq 1.2$、$\beta+\gamma+\delta=1$、$\beta \geqq 0.6$好ましくは$\beta \geqq 0.7$、$\gamma \leqq 0.2$）などが挙げられ、特に、$LiNi_\beta Co_\gamma Mn_\delta O_2$（$0.75 \leqq \beta \leqq 0.85$、$0.05 \leqq \gamma \leqq 0.15$、$0.10 \leqq \delta \leqq 0.20$）が挙げられる。より具体的には、例えば、$LiNi_{0.8}Co_{0.05}Mn_{0.15}O_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O_2$等を好ましく用いることができる。

【００８４】

また、熱安定性の観点では、Ｎｉの含有量が０．５を超えないこと、即ち、式（Ａ）において、ｘが０．５以上であることも好ましい。また特定の遷移金属が半数を超えないこ

とも好ましい。このような化合物としては、$Li_{\alpha}Ni_{\beta}Co_{\gamma}Mn_{\delta}O_2$（$0<\alpha\leqq1.2$好ましくは$1\leqq\alpha\leqq1.2$、$\beta+\gamma+\delta=1$、$0.2\leqq\beta\leqq0.5$、$0.1\leqq\gamma\leqq0.4$、$0.1\leqq\delta\leqq0.4$）が挙げられる。より具体的には、$LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$（ＮＣＭ４３３と略記）、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（ＮＣＭ５２３と略記）、$LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O_2$（ＮＣＭ５３２と略記）など（但し、これらの化合物においてそれぞれの遷移金属の含有量が１０％程度変動したものも含む）を挙げることができる。

【００８５】

また、式（Ａ）で表される化合物を２種以上混合して使用してもよく、例えば、ＮＣＭ５３２またはＮＣＭ５２３とＮＣＭ４３３とを９：１～１：９の範囲（典型的な例として、２：１）で混合して使用することも好ましい。さらに、式（Ａ）においてＮｉの含有量が高い材料（ｘが０．４以下）と、Ｎｉの含有量が０．５を超えない材料（ｘが０．５以上、例えばＮＣＭ４３３）とを混合することで、高容量で熱安定性の高い電池を構成することもできる。

【００８６】

上記以外にも正極活物質として、例えば、$LiMnO_2$、$Li_xMn_2O_4$（$0<x<2$）、$Li_2MnO_3$、$Li_xMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$（$0<x<2$）等の層状構造またはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム；$LiCoO_2$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；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；及び$LiFePO_4$などのオリビン構造を有するもの等が挙げられる。さらに、これらの金属酸化物を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。上記に記載した正極活物質はいずれも、１種を単独で、または２種以上を組合せて用いることができる。

【００８７】

正極用結着剤としては、負極用結着剤と同様のものを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またはポリテトラフルオロエチレンが好ましく、ポリフッ化ビニリデンがより好ましい。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、２～１０質量部が好ましい。

【００８８】

正極活物質を含む塗工層には、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、鱗片状、煤状、線維状の炭素質微粒子等、例えば、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、気相法炭素繊維（例えば、昭和電工製ＶＧＣＦ）等が挙げられる。

【００８９】

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。特に正極としては、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄・ニッケル・クロム・モリブデン系のステンレスを用いた集電体が好ましい。

【００９０】

正極は、負極と同様に、正極集電体上に、正極活物質と正極用結着剤を含む正極活物質層を形成することで作製することができる。

【００９１】

（電解液）

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の電解液としては特に限定されないが、電池の動作電位において安定な非水溶媒と支持塩を含む非水電解液が好ましい。

【００９２】

非水溶媒の例としては、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）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；ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル等のエーテル類、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のリン酸エステル類等の非プロトン性有機溶媒、及び、これらの化合物の水素原子の少なくとも一部をフッ素原子で置換したフッ素化非プロトン性有機溶媒等が挙げられる。

【００９３】

金属または金属酸化物を負極に含む二次電池において、それらが劣化して崩壊することで、表面積が増大し電解液の分解を促進する場合がある。電解液の分解により生じるガスは負極のリチウムイオンの受容を阻害する要因の１つである。このため、本発明のように金属および／または金属酸化物の負極中の含有比率が多いリチウムイオン二次電池においては、耐酸化性が高く、分解しにくい溶媒が好ましい。耐酸化性の強い溶媒として、例えば、フッ素化エーテルやフッ素化リン酸エステルなどのフッ素化非プロトン性有機溶媒が挙げられる。

【００９４】

その他にもエチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、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も特に好ましい溶媒として挙げられる。

【００９５】

非水溶媒は、１種を単独で、または２種以上を組み合わせて使用することができる。

【００９６】

支持塩としては、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiAlCl_4$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$等のリチウム塩が挙げられる。支持塩は、１種を単独で、または２種以上を組み合わせて使用することができる。低コスト化の観点からは$LiPF_6$が好ましい。

【００９７】

電解液は、さらに添加剤を含むことができる。添加剤としては特に限定されるものではないが、ハロゲン化環状カーボネート、不飽和環状カーボネート、及び、環状または鎖状ジスルホン酸エステル等が挙げられる。これらの化合物を添加することにより、サイクル特性等の電池特性を改善することができる。これは、これらの添加剤がリチウムイオン二次電池の充放電時に分解して電極活物質の表面に皮膜を形成し、電解液や支持塩の分解を抑制するためと推定される。

【００９８】

次に、上述した電池の製法および応用例等を説明する。

【００９９】

［二次電池の製造方法］

前述した積層ラミネート型のリチウムイオン二次電池は、例えば、次のようにして作製することができる。まず、前述のようにして複数の正極１２および複数の負極１１を作製する。

【０１００】

次に、乾燥空気または不活性雰囲気において、筒状に形成されたセパレータ１３に正極１２が収納された正極入りセパレータを作製する。正極入りセパレータの作製は、前述したように、正極１２を第１の部分１３１と第２の部分１３２との間に配置した後に第１の部分１３１と第２の部分１３２とを接合することによって作製することができる。この場合は、正極タブ１０ｂがセパレータ１３から延長する部分を除いて正極１２の全周にわたって接合部１３３を形成してもよい。あるいは、２辺または３辺で第１の部分１３１と第２の部分１３２とが接合された筒状のセパレータ１３を作製した後に、このセパレータ１３に正極１２を挿入することによって、正極入りセパレータを作製することもできる。こ

の場合は、セパレータ１３に正極１２を挿入した後に、接合されていない残りの辺で第１の部分１３１と第２の部分１３２とを接合することによって、正極タブ１０ｂがセパレータ１３から延長する部分を除いて正極１２の全周にわたって接合部１３３を形成することができる。

【０１０１】

以上のようにして複数の正極入りセパレータを作製し、これらを負極１１と交互に重ね合わせる。このとき、正極入りセパレータおよび負極１１の向きを、負極１１ごとおよび正極入りセパレータごとに揃え、負極１１の延長部同士および正極１２の延長部同士をそれぞれ接合し、負極タブ１０ａおよび正極タブ１０ｂを形成する。これにより、複数の正極１２および複数の負極１１がセパレータ１３を介して積層された電極積層体１０が作製される。正極１２および負極１１の積層数は、目的とする電池の容量に応じて決定される。なお、上記の例では正極１２のみをセパレータ１３に収納しているが、負極１１のみをセパレータ１３に収納することも可能である。

【０１０２】

次に、負極タブ１０ａに負極端子３１を接合するとともに、正極端部１０ｂに正極端子３２を接合する。これら端子の接合後、電極積層体１０を外装体に収納する。外装体としてラミネートフィルムを用いた場合、電極積層体１０の周囲でラミネートフィルムを熱融着することによって、外装体へ電極積層体１０を収納することができる。このとき、負極探知３１および正極端子３２は外装体から突出させた状態とされる。また、ラミネートフィルムは、後工程で電解液を注入するための開口部となる部分を残して熱融着される。

【０１０３】

外装体への電極積層体１０の収納後、外装体の開口部から電解液を注入し、電極積層体１０に電解液を含浸させる。その後、開口部を封入し、これによって二次電池が製造される。

【０１０４】

上述した積層構造の電池は、一般的なセパレータを用いた場合に熱収縮によるセパレータの変形や位置ずれが生じやすいことから、本発明により大きな作用効果が得られる好ましい形態の１つである。

【０１０５】

［組電池］

複数の二次電池を組み合わせて組電池とすることができる。組電池は、例えば、本実施形態に係る２以上の二次電池を、直列および／または並列に接続した構成とすることができる。二次電池の直列数および並列数はそれぞれ、組電池の目的とする電圧および容量似応じて適宜選択することができる。

【０１０６】

［車両］

上述した二次電池またはその組電池は、車両に用いることができる。二次電池または組電池を利用できる車両としては、ハイブリッド車、燃料電池車、電気自動車（いずれも四輪車（乗用車、トラック、バス等の商用車、軽自動車等）のほか、二輪車（バイク）や三輪車を含む）が挙げられる。なお、本実施形態に係る車両は自動車に限定されるわけではなく、他の車両、例えば電車等の移動体の各種電源として用いることもできる。このような車両の一例として、図９に電気自動車の模式図を示す。図９に示す電気自動車２００は、上述した二次電池を複数、直列および並列に接続し、必要とされる電圧および容量を満たすように構成された組電池２１０を有する。

【０１０７】

［蓄電装置］

上述した二次電池またはその組電池は、蓄電装置に用いることができる。二次電池または組電池を利用した蓄電装置としては、例えば、一般家庭に供給される商用電源と家電製品等の負荷との間に接続され、停電時等のバックアップ電源や補助電源として使用されるものや、太陽光発電等の、再生可能エネルギーによる時間変動の大きい電力出力を安定化

するための、大規模電力貯蔵用としても使用されるものが挙げられる。このような蓄電装置の一例を、図１０に模式的に示す。図１０に示す蓄電装置３００は、上述した二次電池を複数、直列および並列に接続し、必要とされる電圧および容量を満たすように構成された組電池３１０を有する。

【０１０８】

［その他］

さらに、上述した二次電池またはその組電池は、携帯電話、ノートパソコンなどのモバイル機器の電源などとしてもとして利用できる。

【０１０９】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【０１１０】

［実施例１］

（正極の作製）

層状リチウムニッケル複合酸化物（$LiNi_{0.8}Co_{1.5}Al_{0.05}O_2$）と、カーボンブラック（商品名：「＃３０３０Ｂ」、三菱化学株式会社製）と、ポリフッ化ビニリデン（商品名：「Ｗ＃７２００」、株式会社クレハ製）とを、それぞれ９３：２：５の質量比で計量した。これらと、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）とを混合し、スラリーとした。ＮＭＰと固形分との質量比は５４：４６とした。このスラリーを正極活物質として厚さ１５μｍのアルミニウム箔（正極集電体）にドクターブレードを用いて塗布した。このスラリーが塗布されたアルミニウム箔を１２０℃で５分間加熱してＮＭＰを乾燥し、正極を作製した。

【０１１１】

（負極の作製）

人造黒鉛とカルボキメチルセルロース（ＣＭＣ）の１質量％の水溶液を、自転・公転ミキサー（株式会社シンキー製　あわとり錬太郎　ＡＲＥ－５００）を用いて混練し、その後スチレンブタジエン共重合体（ＳＢＲ）を加え、負極スラリーを調製した。人造黒鉛とＣＭＣとＳＢＲとの質量比は９７：１：２とした。このスラリーを負極活物質として厚さ１０μｍの銅箔（負極集電体）上にドクターブレードで塗布した後、１１０℃で５分間加熱乾燥し、負極を作製した。

【０１１２】

（セパレータの作製）

セパレータには、多孔質シートとして単層の全芳香族ポリアミド（アラミド）微多孔膜を用いた。このアラミド微多孔膜は、厚みが２５μｍ、平均空隙径が０．５μｍ、空隙率が６０％であった。このアラミド微多孔膜を長方形に切断し２枚重ねた。次に、重ねた２枚のアラミド微多孔膜を８０℃のホットプレート上に載せ、二つ折りにしてＮＭＰを含浸させたろ紙をアラミド微多孔膜の周辺部３辺に沿って押し付け、ＮＭＰを転写した。ＮＭＰの塗布量は、別途行ったホットプレートを用いない常温での転写試験において、１．０μＬ／$cm^2$であることを重量法により確認した。アラミド微多孔膜はそのままホットプレート上で１時間放置した。これによって、ＮＭＰが転写された部分で２枚のアラミド微多孔膜が一体化された接合部がアラミド微多孔膜の３辺に沿って線状に形成された袋状のセパレータを得た。なお、得られたセパレータの重量を測定したところ、ＮＭＰは乾燥して失われていることを確認した。また、得られた接合部の幅は０．１ｍｍであった。さらに、得られたセパレータについて、接合部を目視で確認することによって、接合性の評価を行った。

【０１１３】

また、接合部の耐熱性および収縮性を確認する目的で、得られたセパレータを２００℃のホットプレート上で１０分間加熱した。加熱後のセパレータについて、接合部での剥がれの有無および収縮の有無を目視で確認することによって、耐熱性の評価および収縮性の評価を行った。

【０１１４】

（二次電池の作製）
次に、正極タブとなる正極活物質の未塗布部を有するように複数の正極を切り出した。切り出した複数の正極を、乾燥空気または不活性雰囲気において、袋状に加工したセパレータに１枚ずつ格納した。負極についても、正極と同様、負極タブとなる負極活物質の未塗布部を有するように複数の負極を切り出した。セパレータに格納された複数の正極と複数の負極とを、それぞれの活物質の未塗布部が互いに反対向きになるように、交互に重ね合わせて電極積層体を形成した。正極の正極活物質の未塗布部をまとめて正極端子と接合するとともに、負極の負極活物質の未塗布部をまとめて負極端子と接合した。次に、この電極積層体を、外装体（容器）に収容し、非水電解液を注入して、電極積層体に電解液を含浸させた。電解液には、電解質として１．０ｍｏｌ／ｌのＬｉＰＦ$_6$と、非水電解溶媒としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（７：３（体積比））を含む溶液を用いた。その後、外装体の開口部を封止して二次電池を完成した。

【０１１５】
上述のように作製した二次電池について、振動を与えた。振動は、１５分間で振動数７Ｈｚから２００Ｈｚを経由して７Ｈｚに復帰する掃引振動とし、これを、Ｘ，Ｙ，Ｚの３方向についてそれぞれ１２セットずつ実施した。電池に振動を与えた後、初回放電容量を測定した。初回充放電の条件は、０．０５Ｃの電流、２０℃環境下、４．２Ｖ上限、２．５Ｖ下限とした。このとき、短絡により充電できなかったものを、振動試験後の短絡としてカウントした。

【０１１６】
［実施例２］
セパレータの作製において多孔質シートを接合するのに、アラミド樹脂を１０質量％溶解したＮＭＰ溶液を用いたこと以外は、実施例１と同様に二次電池を作製し、実施例１と同じ評価を行った。

【０１１７】
［実施例３］
多孔質シートとしてポリイミド微多孔膜（厚み２０μｍ、平均空隙径０．３μｍ、空隙率８０％）を用い、これを袋状とする接合部を形成するために塗布した溶液の塗布量を３μL/ｃｍ$^2$としたこと以外は、実施例２と同様に二次電池を作製し、実施例１と同じ評価を行った。

【０１１８】
［実施例４］
多孔質シートとしてポリフェニレンスルフィド微多孔膜（厚み２０μｍ、平均空隙径０．５μｍ、空隙率４０％）を用いたこと以外は、実施例２と同様に二次電池を作製し、実施例１と同じ評価を行った。

【０１１９】
［実施例５］
多孔質シートの接合に用いたホットプレートの温度を１２０℃としたこと以外は、実施例１と同様に二次電池を作製し、実施例１と同じ評価を行った。

【０１２０】
［実施例６］
多孔質シートの接合に用いたホットプレートの温度を１２０℃としたこと以外は、実施例３と同様に二次電池を作製し、実施例１と同じ評価を行った。

【０１２１】
［実施例７］
多孔質シートの接合に用いたＮＭＰの塗布量を１０μL/ｃｍ２としたこと以外は、実施例１と同様に二次電池を作製し、実施例１と同じ評価を行った。多孔質シートの接合部分にシワが生じたため作業性が悪く、正極を格納するのに実施例１の２倍の時間を要した。

【０１２２】
［比較例１］

多孔質シートとしてポリイミド微多孔膜（厚み２０μｍ、平均空隙径０．３μｍ、空隙率８０％）を用い、それを袋状とする接合部を形成するために塗布したＮＭＰの塗布量を３μL/ｃｍ$^2$としたこと以外は、実施例１と同様に二次電池を作製し、実施例１と同じ評価を行った。ただし、多孔質シートは接合されず袋状のセパレータを得ることができなかったため、正極と負極を交互に積層し、それぞれのタブを電極端子と接合した後に、各電極間にシート状のセパレータを挟むことにより電極積層体を形成した。

【０１２３】

［比較例２］

セパレータの作製において多孔質シートを接合するのにエタノールを用いたこと以外は、実施例１と同様に二次電池を作製し、実施例１と同じ評価を行った。ただし、多孔質シートは接合されず袋状のセパレータを得ることができなかったため、正極と負極を交互に積層し、それぞれのタブを電極端子と接合した後に、各電極間にシート状のセパレータを挟むことにより積層体を形成した。

【０１２４】

［比較例３］

セパレータの作製において多孔質シートを接合するのに、ポリスチレン樹脂を１０質量％溶解したトルエン溶液を用いたこと以外は、実施例１と同様に二次電池を作製し、実施例１と同じ評価を行った。

【０１２５】

表１に、実施例１～７および比較例１～３について、セパレータの主な作製条件、多孔質シートの接合部の評価結果、および得られた二次電池の振動試験結果を示す。表１において、接合性についての評価結果は、剥がれが生じていないものについては「○」、剥がれが生じているものについては「×」で表した。接合部の耐熱性の評価結果は、剥がれの発生が認められなかったものについては「○」、剥がれの発生が認められたものについては「×」で表した。収縮性の評価結果は、加熱の前後で収縮による皺の発生やセパレータの変形など、外観上の変化が認められなかったものは「○」、収縮は認められないが接合部の周辺に皺が認められたものは「△」、接合部以外での皺の発生やセパレータの変形など、加熱の前後で外観上の変化が認められたものは「×」で表した。

【０１２６】

【表１】

| | セパレータ | | | | | 振動試験後の短絡 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 多孔質シート | 接合剤／塗布量／接合温度 | 接合性 | 接合部の耐熱性(200℃) | 接合部の収縮性(200℃) | |
| 実施例1 | アラミド | NMP／1.0μL/cm²／80℃ | ○ | ○ | ○ | 0/50 |
| 実施例2 | アラミド | アラミド溶液／1.0μL/cm²／80℃ | ○ | ○ | ○ | 0/50 |
| 実施例3 | ポリイミド | アラミド溶液／3μL/cm²／80℃ | ○ | ○ | ○ | 0/50 |
| 実施例4 | ポリフェニレンスルフィド | アラミド溶液／1.0μL/cm²／80℃ | ○ | ○ | ○ | 0/50 |
| 実施例5 | アラミド | NMP／1.0μL/cm²／120℃ | ○ | ○ | △ | 0/50 |
| 実施例6 | ポリイミド | アラミド溶液／1.0μL/cm²／120℃ | ○ | ○ | ○ | 0/50 |
| 実施例7 | アラミド | NMP 10μL/cm²／80℃ | ○ | ○ | △ | 0/50 |
| 比較例1 | ポリイミド | NMP 3μL/cm²／80℃ | × | × | ○ | 45/50 |
| 比較例2 | アラミド | エタノール 1.0μL/cm²／80℃ | × | × | ○ | 46/50 |
| 比較例3 | アラミド | ポリスチレン溶液 1.0μL/cm²／80℃ | ○ | × | ○ | 20/50 |

【０１２７】

実施例１、５および７は、いずれもアラミドで作られた微多孔膜を多孔質シートとして用いたうえで、アラミドを溶解することが可能なＮＭＰを接合剤として用いることで、袋状への加工が行えた。ただし、実施例５は接合時の温度が高かったため、乾燥は早いものの溶解性が高くなり、均一な接合性に劣る結果となった。また、実施例７は過剰量のＮＭＰを用いたため、含浸性の高い微多孔膜に対して接合剤を均一な線状に塗布することができず、実施例１、５と比較して皺状に拡がりをもった接合部が形成された。一方、比較例

１では、接合剤としてＮＭＰを用いたが、多孔質シートとしてはポリイミドで作られた微多孔膜を用いた。ポリイミドはＮＭＰに溶解も膨潤もしなかったため、結果的に、ポリイミド微多孔膜を接合することができなかった。

【０１２８】

実施例２，３，４および６では、接合剤としてアラミド溶液を用いた。アラミド溶液は、実施例３や６で多孔性シートとして用いたポリイミド微多孔膜を溶解しない。しかし、ポリイミド微多孔膜の空隙に浸透したアラミド樹脂がアンカーとして機能するため、ポリイミド微多孔膜を袋状に加工することができた。また、アラミド樹脂は耐熱樹脂であることから、２００℃に加熱しても接合部に剥がれは生じなかった。したがって、電池が異常な高温環境に置かれても安全性を確保できることが期待できる。

【０１２９】

実施例６は実施例５と同様、１２０℃という高い温度で接合を行っているが、実施例６で用いたポリイミド微多孔膜はＮＭＰ溶媒に溶解しないため、接合部に皺は生じなかった。

【０１３０】

比較例２では接合剤としてエタノールを用いた。比較例１と同様、比較例２で多孔質シートとして用いたアラミド微多孔膜がエタノールに溶解しないため、アラミド微多孔膜を袋状に加工することができなかった。比較例３では、接合剤としてポリスチレン樹脂のトルエン溶液を用いた。比較例３で多孔質シートとして用いたアラミド微多孔膜は、トルエンに溶解しないが、ポリスチレン樹脂がアンカーとして機能することから、アラミド微多孔膜を接合することは可能であった。しかし、２００℃での耐熱性は無く、接合部の剥がれが生じた。また、ポリスチレン樹脂は電解液に可溶であるため、振動試験中に剥がれて短絡したものが多かった。

【０１３１】

以上、実施形態および実施例により本発明について詳細に説明したが、本明細書は、以下の発明を開示する。

【０１３２】

［１］　正極１２と負極１１とを対向配置させた電池用のセパレータ１３であって、

互いに対向配置された第１の部分１３１および第２の部分１３２を有する、融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂を含有する、二つ折りにされた１枚の多孔質シートまたは重ね合わせられた２枚の多孔質シートを有し、

前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とに跨って存在する部分を有し前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とを一体化する接合部１３３によって、前記多孔質シートが、前記電池の正極１２または負極１１を収納可能とする筒状に形成されているセパレータ１３。

【０１３３】

［２］　前記多孔質シートは無機フィラーをさらに含有している［１］に記載のセパレータ１３。

【０１３４】

［３］　前記多孔質シートは、平均空隙径が１μｍ以下の微多孔膜である［１］または［２］に記載のセパレータ。

【０１３５】

［４］　前記接合部１３３は、前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とに跨る一つの層として構成され、これによって前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とが一体化されている［１］から［３］のいずれかに記載のセパレータ。

【０１３６】

［５］　前記接合部１３３では、前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とを跨いで前記第１の部分１３１の空隙と前記第２の部分１３２の空隙を充填する、融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂からなるアンカーによって前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とが一体化されている［１］から［３］のいずれかに記載のセパレ

ータ。
【０１３７】
［６］　前記アンカーを構成する樹脂は、前記多孔質シートが含有する樹脂と異なる樹脂である［５］に記載のセパレータ。
【０１３８】
［７］　前記接合部１３３での空隙率が前記接合部以外での空隙率よりも低い［１］から［６］のいずれかに記載のセパレータ。
【０１３９】
［８］　前記接合部１３３に空隙が存在しない［７］に記載のセパレータ。
【０１４０】
［９］　前記多孔質シートが含有する樹脂は、全芳香族ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂またはポリフェニレンスルフィド樹脂である［１］から［８］のいずれかに記載のセパレータ。
【０１４１】
［１０］　対向配置された正極１２および負極１１と、
［１］から［９］のいずれかに記載のセパレータ１３と、
を有し、
前記正極１２または前記負極１１が前記セパレータ１３に収納されている電池。
【０１４２】
［１１］　正極１２と負極１１とを対向配置させた電池用のセパレータ１３の製造方法であって、
融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂を含有する１枚または２枚の多孔質シートであって、二つ折りにされることによって互いに対向する第１の部分１３１および第２の部分１３２を構成する１枚の前記多孔質シート、または重ね合わせられることによって互いに対向する第１の部分１３１および第２の部分１３２を構成する２枚の前記多孔質シートを用意する工程と、
融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂を溶解または膨潤させることのできる溶媒を含む接合剤を用いて、前記電池の正極１２または負極１１を収納可能とする筒状体が形成されるように、前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とを一体化する接合部１３３を、前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とに跨って存在する部分を有して形成する工程と、
を有するセパレータの製造方法。
【０１４３】
［１２］　前記接合部１３３を形成する工程は、
前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とを互いに重ね合わせる工程と、
前記多孔質シートが含有する前記樹脂を溶解または膨潤させることのできる溶媒を前記接合剤として、前記第１の部分１３１および前記第２の部分１３２の少なくとも一方の前記接合部１３３となる領域に塗布する工程と、
前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とが互いに重ね合わせられ、かつ、前記接合剤が塗布された後、前記溶媒を除去する工程と、
を有する、［１１］に記載のセパレータの製造方法。
【０１４４】
［１３］　前記接合部１３３を形成する工程は、
前記接合剤として、融点またはガラス転移温度が２００℃の樹脂を溶媒で溶解した溶液を得る工程と、
前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とを互いに重ね合わせる工程と、
前記接合剤を、前記第１の部分１３１および前記第２の部分１３２の少なくとも一方の前記接合部１３３となる領域に塗布する工程と、
前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とが互いに重ね合わせられ、かつ、前記接合剤が塗布された後、前記接合剤から前記溶媒を除去する工程と、

を有する、［１１］に記載のセパレータの製造方法。

【０１４５】

［１４］　前記接合剤が含有する溶媒は、前記多孔質シートが含有する樹脂を溶解または膨潤させることができる溶媒である［１３］に記載のセパレータの製造方法。

【０１４６】

［１５］　前記接合剤が含有する樹脂は、前記多孔質シートが含有する樹脂と異なる樹脂であり、前記接合剤が含有する溶媒は、前記接合剤が含有する樹脂を溶解または膨潤させることができるが、前記多孔質シートが含有する樹脂を溶解または膨潤させることはできない樹脂である［１３］に記載のセパレータの製造方法。

【０１４７】

［１６］　前記接合剤を塗布する工程は、前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とを重ね合わせる前に、前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２との互いの対向面の少なくとも一方に前記接合剤を塗布することを含む、［１２］から［１５］のいずれかに記載のセパレータの製造方法。

【０１４８】

［１７］　前記接合剤を塗布する工程は、前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とを重ね合わせた後、前記第１の部分１３１および前記第２の部分１３２の少なくとも一方の外表面に前記接合剤を塗布することを含む、［１２］から［１５］のいずれかに記載のセパレータの製造方法。

【０１４９】

［１８］　前記接合剤を塗布する工程は、前記接合剤を含浸させた多孔質体を前記接合部１３３となる領域に押し付けることによって、前記接合剤を前記接合部１３３となる領域に転写することを含む、［１２］から［１７］のいずれかに記載のセパレータの製造方法。

【０１５０】

［１９］　前記溶媒を除去する工程は、前記第１の部分１３１および前記第２の部分１３２を加熱することを含む、［１２］から［１８］のいずれかに記載のセパレータの製造方法。

【０１５１】

［２０］　前記溶媒を除去する工程を減圧下で行う、［１２］から［１９］のいずれかに記載のセパレータの製造方法。

【０１５２】

［２１］　融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂を含有する多孔質シートであって、二つ折りにされることによって互いに対向する第１の部分１３１および第２の部分を構成する１枚の多孔質シート、または重ね合わせられることによって互いに対向する第１の部分１３１および第２の部分１３２を構成する２枚の多孔質シート、正極１２および負極１１を用意する工程と、

前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２との間に前記正極１２または前記負極１１を配置する工程と、

融点またはガラス転移温度が２００℃以上の樹脂を溶解または膨潤させることのできる溶媒を含む接合剤を用いて、前記正極１２または前記負極１１を収納可能とする筒状体が形成されるように、前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とを一体化する接合部１３３を、前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とに跨って存在する部分を有して形成する工程と、

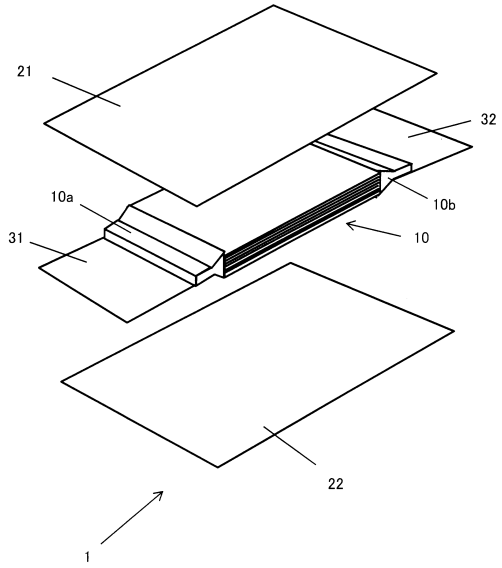
前記正極１２または前記負極１１が前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２との間に配置され、かつ、前記第１の部分１３１と前記第２の部分１３２とで前記筒状体が形成された後、前記正極１２と前記負極１１とを積層することによって電極積層体１０を得る工程と、

前記電極積層体１０を電解液とともに外装体内に封入する工程と、

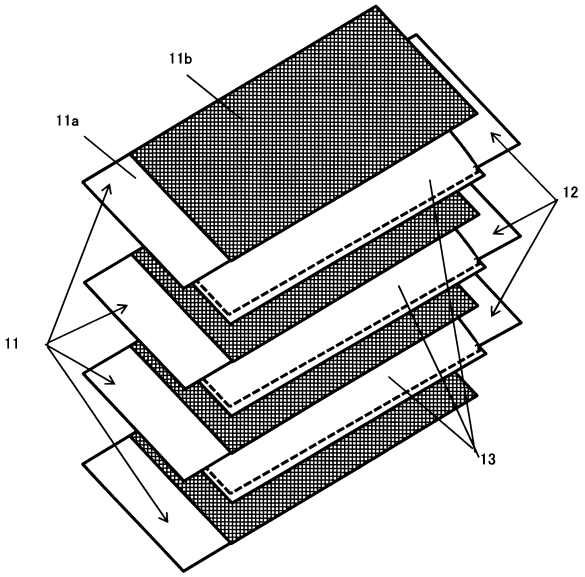
を有する電池の製造方法。

【産業上の利用可能性】
【０１５３】
本発明は、電源を必要とするあらゆる産業分野、ならびに電気的エネルギーの輸送、貯蔵および供給に関する産業分野にて利用することができる。具体的には、携帯電話、ノートパソコンなどのモバイル機器の電源；電気自動車、ハイブリッドカー、電動バイク、電動アシスト自転車などの電動車両を含む、電車や衛星や潜水艦などの移動・輸送用媒体の電源；ＵＰＳなどのバックアップ電源；太陽光発電、風力発電などで発電した電力を貯める蓄電設備；などに、利用することができる。
【符号の説明】
【０１５４】
１　　二次電池
１０　　電極素子
１１　　負極
１２　　正極
１３　　セパレータ
２１、２２　　外装材
３１　　負極端子
３２　　正極端子

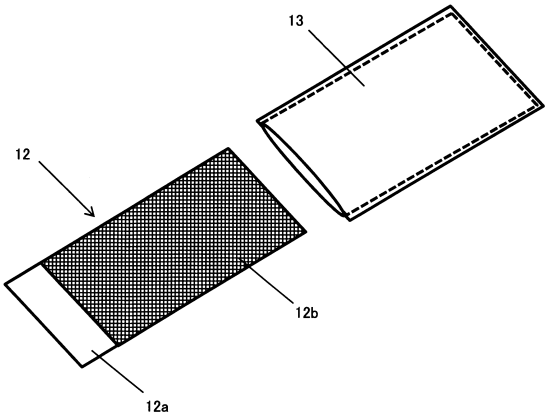
【図１】



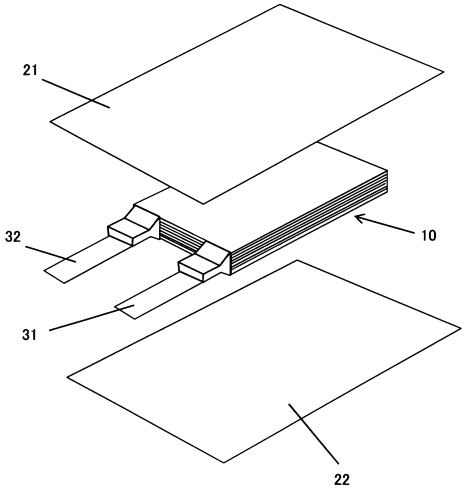

【図２】



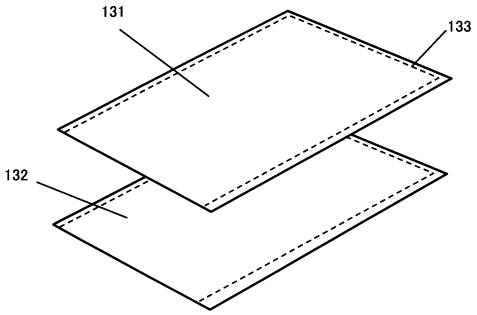
【図３】



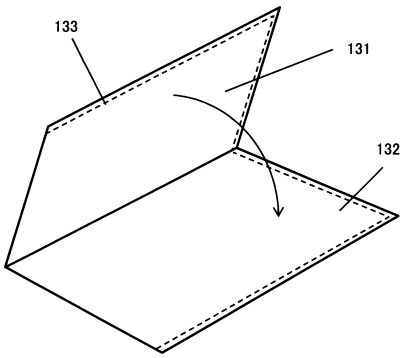

【図４】



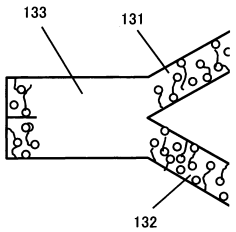

【図５】



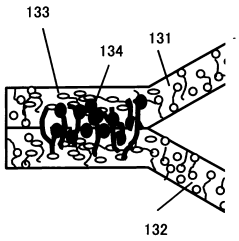

【図６】



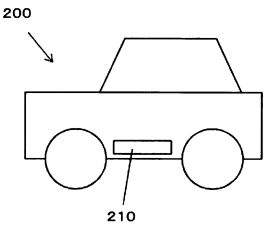

【図７】



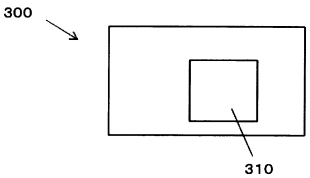

【図８】




【図９】




【図１０】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
*H01G 11/52 (2013.01)* H01G 11/52

(56)参考文献 特開２０１５－０６９７４５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－２１１１５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２９０８２２（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２９４２１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１３３７１７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１３５０６６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ ２／１８
Ｈ０１Ｇ １１／５２
Ｈ０１Ｇ １１／８４
Ｈ０１Ｍ ２／１６
Ｈ０１Ｍ １０／０５６６
Ｈ０１Ｍ １０／０５８