

(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
2023年6月29日(29.06.2023)



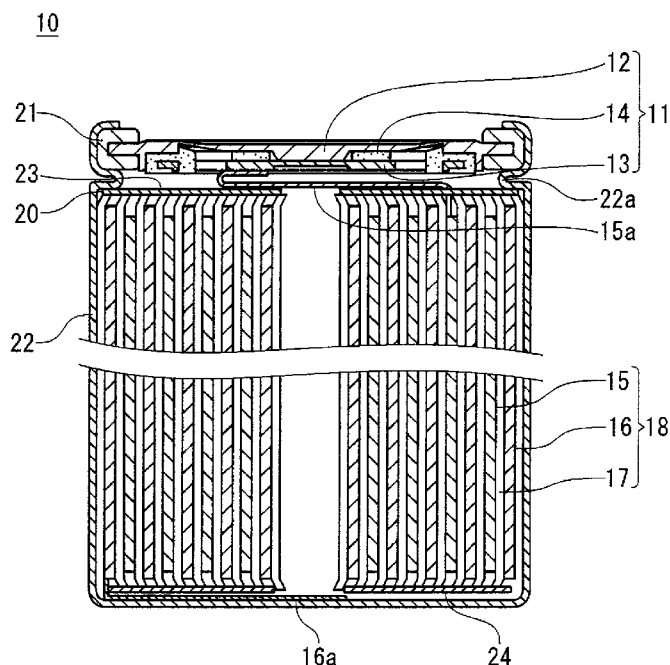
(10) 国際公開番号

WO 2023/120032 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 50/429 (2021.01) *H01M 50/403* (2021.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 50/449* (2021.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 50/46* (2021.01)
H01M 10/058 (2010.01) *H01M 50/489* (2021.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/043545
- (22) 国際出願日: 2022年11月25日(25.11.2022)
- (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 2021-211384 2021年12月24日(24.12.2021) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207
- 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 長谷川 千咲希(HASEGAWA Chisaki). 沖雪 尋(OKI Yukihiro). 白髪 充朗(SHIRAKAMI Atsuro). 浅野 和子(ASANO Kazuko).
- (74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所(KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,

(54) Title: SECONDARY BATTERY SEPARATOR, PRODUCTION METHOD FOR SAME, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用セパレータおよびその製造方法、ならびに二次電池



(57) Abstract: According to the present invention, a secondary battery separator includes: a porous substrate that has a first surface and a second surface that is on the reverse side from the first surface; and a polysaccharide that is adhered to the porous substrate. The polysaccharide includes a sulfo group.

(57) 要約: 1表面および前記第1表面の反対側の第2表面を有する多孔質基材と、前記多孔質基材に付着する多糖類と、を含み、前記多糖類が、スルホ基を有する、二次電池用セパレータ。

WO 2023/120032 A1

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

二次電池用セパレータおよびその製造方法、ならびに二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、主に二次電池用セパレータに関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン伝導性の非水電解質を含む二次電池は、充電終止電圧が高くなるほど、正極からの金属イオン溶出量が増加する傾向がある。溶出した金属イオンが泳動により負極に到達すると、負極で金属として析出するため、電池の安全性と負荷特性を低下させる原因になる。

[0003] 一方、特許文献1は、電気化学デバイスの電極材料を連結させるバインダであって、塩基を水系において中和するpH調節機能剤と、電極活物質由来の金属イオンと水系において架橋し、疎水性ゲルを形成する金属架橋増粘剤と、を含有することを特徴とするバインダを提案している。特許文献1は、非常に加水分解されやすい電極活物質を用いる場合であっても、溶媒として水を用い、かつ、電極用スラリーをアルカリ化させることなく作製することが可能なバインダを提供することを目的としている。

[0004] 特許文献2は、少なくとも1種の第1の電子伝導材料で作られているナノ物体および第1の材料とは異なる少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体を含むナノ複合材料であって、前記ナノ複合材料は、各々、多糖と結合し、それによって維持されている少なくとも1種の第1の電子伝導材料で作られているナノ物体からなる3次元ネットワークからなるナノ構造を含み、第1の材料とは異なる少なくとも1種の第2の材料で作られているナノ物体またはサブミクロン物体は、前記ネットワークの周りで自己アSEMBルし、前記多糖によって、少なくとも1種の第1の電子伝導材料で作られているナノ物体と結合しており、前記ナノ構造は、材料中に均一に分散されている、ナノ複合材料を提案している。

[0005] 特許文献3は、塊状黒鉛粒子群を用いた非水系二次電池の負極用黒鉛粒子に第一および第二の有機物成分が吸着・被覆した非水二次電池用負極活物質において、該塊状黒鉛粒子群は、タップ法による見掛け密度が 0.70 g/cm^3 以上で、灰分が 0.5 質量%以下、酸抽出ICP分析によるFe、Cu、Znの総和が 100 ppm 以下であり、第一成として多糖類、ポリウロニド、ゼラチン、カゼイン、水溶性ポリエーテルから選ばれる1つ以上を $0.1\sim 2$ 質量%含み、第二成分として単糖類、二糖類、オリゴ糖、アミノ酸、没食子酸、タンニン、サッカリンおよびその塩、ブチンジオールから選ばれる1つ以上が $0.001\sim 0.5$ 質量%含まれることを特徴とする非水二次電池用負極活物質を提案している。

[0006] 特許文献4は、活物質としての金属酸化物または金属水酸化物と、グルコース、グルクロン酸、ラムノース、マンノース、ガラクトースまたはその塩を含む1種以上で、少なくともその一部に2位置換体、3位置換体または5位置換体を含む糖類の共重合体と、マレイン酸またはその無水物またはその塩と少なくとも1種の不飽和モノマーとの共重合体とを有する合剤を用いて構成されたことを特徴とする電極を提案している。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2020/095466号

特許文献2：特表2016-504707号公報

特許文献3：特開2011-134572号公報

特許文献4：特開2003-308840号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 金属イオンをトラップ可能なアニオン性官能基を有する有機ポリマーをセパレータに塗布することにより、負極での金属析出の抑制が期待される。しかし、極性の低いセパレータ表面に極性の高いアニオン性官能基を有する有

機ポリマーを均一に塗布することは難しい。仮に塗布できた場合でも、有機ポリマーが凝集しやすく、セパレータの細孔が有機ポリマーで閉塞されるため、電池の負荷特性が低下する傾向がある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本開示の一側面は、第1表面および前記第1表面の反対側の第2表面を有する多孔質基材と、前記多孔質基材に付着する多糖類と、を含み、前記多糖類が、スルホ基を有する、二次電池用セパレータに関する。
- [0010] 本開示の他の側面は、正極、負極、リチウムイオン伝導性の非水電解質、および、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、前記セパレータが、上記二次電池用セパレータである、二次電池に関する。
- [0011] 本開示の更に他の側面は、第1表面および前記第1表面の反対側の第2表面を有する多孔質基材を準備する工程と、スルホ基を有する多糖類の溶液を準備する工程と、前記多孔質基材の前記第1表面に前記溶液を塗布する工程と、前記溶液が塗布された前記多孔質基材を乾燥する工程と、を具備する、二次電池用セパレータの製造方法に関する。

発明の効果

- [0012] 多孔質基材に付着させたスルホ基を有する多糖類は、金属イオンをトラップする作用が高く、多孔質基材の細孔を閉塞しにくく、かつセパレータの非水電解質に対する濡れ性を向上させるため、負極での金属析出が抑制されるとともに二次電池の負荷特性が向上する。
- [0013] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]本開示の実施形態に係る二次電池の内部構造を概略的に示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下では、本開示に係る二次電池用セパレータおよびそれを用いた二次電池の実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値B」という記載は、数値Aおよび数値Bを含み、「数値A以上で数値B以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件などに関する数値の下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかを任意に組み合わせることができる。

[0016] また、本開示は、添付の特許請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される2つ以上の請求項に記載の事項の組み合わせを包含する。つまり、技術的な矛盾が生じない限り、添付の特許請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される2つ以上の請求項に記載の事項を組み合わせることができる。

[0017] A. 二次電池用セパレータ

本開示に係る二次電池用セパレータは、多孔質基材と、多孔質基材に付着する多糖類と、を含む。多糖類は、分子内に1つ以上もしくは複数のスルホ基 ($-SO_3X$ または $-SO_3^-$) を有する。多糖類は、親水性基を多く含み、かつ分子量が比較的大きいため、電池内の非水電解質にはほとんど溶解せず、長期間にわたって多孔質基材から剥がれずに定着し得る。

[0018] スルホ基は、酸型 ($-SO_3X$ (ただしXはH))、塩型 ($-SO_3X$ (ただしXはカチオン)) およびアニオン型 ($-SO_3^-$) のいずれの型 (タイプ) であってもよい。Xとしてスルホ基に含まれるカチオンは、金属イオンでもよく、有機カチオンでもよく、アンモニウムイオン (NH_4^+) でもよい。

[0019] 金属イオンは、アルカリ金属、アルカリ土類金属などのカチオンであり得るが、例えばバリウム、カルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、リチウムなどのカチオンであり得る。

[0020] 多糖類が分子内に有する複数のスルホ基は、同じ型 (タイプ) であっても

よく、異なる型であってもよい。例えば、塩型のスルホ基を有する多糖類は、異なるカチオンを有する2種以上のスルホ基を有してもよい。また、分子構造の異なる複数種の多糖類を併用して多孔質基材に付着させてもよく、1種のみ多糖類を多孔質基材に付着させてもよい。

[0021] 以下、スルホ基を有する多糖類を「多糖類(S)」とも称する。

[0022] 多孔質基材は、第1表面および第1表面の反対側の第2表面を有する。換言すれば、多孔質基材は、膜、シートもしくはフィルム形態を有してもよい。多孔質基材は、延伸フィルム、不織布、織布などであり得る。

[0023] 多孔質基材と、多孔質基材に付着する多糖類(S)とを含む二次電池用セパレータは、負極での金属析出を抑制する作用を有し、かつ二次電池の負荷特性を向上させ得る。その理由として、以下が考えられる。

[0024] 第1に、多糖類(S)は、電極間における金属イオンの移動を抑制するバリアとなり得る。多糖類(S)のスルホ基は、不純物や正極から溶出する金属イオンを効率よくトラップする。スルホ基の金属イオンをトラップする能力は高い。

[0025] 第2に、多糖類(S)は、多孔質基材に付着させやすい性質を有する一方で、多孔質基材の細孔を閉塞しにくい。多糖類(S)は、所定の親水性溶媒に対して高い溶解性を示すため、多孔質基材の細孔内壁に沿って薄く均一に付着させることが容易である。そのため、多糖類(S)が細孔の開口を塞ぐ現象や、多糖類(S)が細孔内に充填されることは容易に回避できる。多糖類(S)の高い溶解性には、イオン性の高いスルホ基の性質が寄与していると考えられる。

[0026] 第3に、多糖類(S)は、多孔質基材(すなわち、セパレータ)の非水電解質に対する濡れ性を向上させる傾向がある。多糖類(S)は、非水電解質にはほとんど溶解しない一方で、一般的に二次電池のセパレータとして使用されている多孔質基材に比べると非水電解質との親和性が高い。多糖類(S)が付着した多孔質基材で構成されたセパレータは、多糖類(S)を含まないセパレータよりも非水電解質に対する濡れ性が高くなる。その結果、多糖

類（S）を含まないセパレータを用いた二次電池よりも多糖類（S）が付着した多孔質基材で構成されたセパレータを用いた二次電池の負荷特性が改善される。

[0027] 多糖類（S）による金属イオンの移動抑制の効果は、例えば、二次電池内に、銅、鉄などの不純物金属が存在する場合に顕著である。不純物金属が正極電位に晒されると、不純物金属から金属イオンが非水電解質に溶出する。また、上限電圧が高い二次電池では、正極中の活物質粒子からも金属イオンが溶出し得る。例えば、上限電圧が4.3Vを超える二次電池の正極電位は高く、かつ正極活物質粒子は金属成分（多くの場合、遷移金属）を含むため、金属イオンが溶出し得る。非水電解質中に溶出した金属イオンは、正極側から負極側に移動し、不純物金属として析出する。これに対し、セパレータ内に多糖類（S）を含ませる場合、溶出した金属イオンの電極間での移動が顕著に抑制される。以下、負極で不純物金属として析出し得る金属イオンを不純物金属イオンとも称する。

[0028] セパレータ内の多糖類（S）は、多孔質基材に定着している一方で、正極側で非水電解質中に溶出した不純物金属イオンは、負極側へ移動する際にセパレータを通過する。従って、多糖類（S）により不純物金属イオンがトラップされる確率が高められる。トラップされた金属イオンは、多糖類（S）と同様に多孔質基材に定着し、移動の自由度が制限される。よって、正極側から負極側への不純物金属イオンの移動が大幅に抑制される。

[0029] 本開示に係る二次電池用セパレータ（すなわち、多孔質基材とこれに付着する多糖類（S）とを含むセパレータ（以下、「セパレータ（S）」とも称する。））のJIS P 8117に規定される方法で測定される透気度は、例えば、100秒/100mL以上500秒/100mL以下でもよく、400秒/100mL以下でもよい。多糖類（S）が多孔質基材の細孔を閉塞しにくいため、このような低い透気度を容易に確保することができる。なお、一般的には透気度の数値が小さいほど、セパレータの細孔体積は大きくなる傾向がある。

- [0030] 多糖類は、複数の単糖分子がグリコシド結合を介して結合した構造を有する重合体の総称である。多糖類は、特に限定されないが、セパレータの製造の容易さを確保する観点から、例えば、水とエタノールとの体積比50：50の混合溶媒に溶解する性質を有することが望ましい。
- [0031] 使用し得る多糖類の基本構造の例としては、アルドース、ケトース、ピラノースおよびフラノースが挙げられる。多糖類を構成する単糖分子（モノマー）としては、トリオース、テトロース、ペントース、ヘキソース、ヘプトースなどが挙げられる。中でもアルドペントース、ケトペントース、アルドヘキソース、ケトヘキソースなどが望ましく、例えば、アルドヘキソースに分類されるガラクトースを用い得る。例えば、多糖類（S）は、ガラクトース重合体の骨格を有してもよい。これらの単糖類の重合体を硫酸エステル化することで多糖類（S）を得てもよい。
- [0032] 元々、スルホ基を有する多糖類（例えばカラギーナン）を用いてもよいし、ペクチン、アルギン酸、プルラン、マンナン、キサントガム、グアーガム、デンプン、グリコーゲン、キチン、デキストラン、アガロース、カラギーナン、ヘパリン、ヒアルロン酸、グルコマンナン、アラビアガム、ゼラチン、トレメルガムなどを硫酸エステル化して多糖類（S）を得てもよい。中でも、カラギーナンを好ましく用いることができる。カラギーナンは、カップ、イオタ、ラムダなどのタイプに分類されるが、いずれを用いてもよい。
- [0033] 多孔質基材に付着させる（すなわちセパレータに含まれる）多糖類（S）に含まれるカラギーナンの含有率は、例えば、70質量%以上でもよく、カラギーナンが100%でもよい。
- [0034] セパレータが多糖類（S）を含むことは、簡易的には、セパレータのFT-IR測定で得られる赤外線吸収スペクトルを分析することにより確認することができる。様々な多糖類（S）がそれぞれに特有のスペクトルを示す。スペクトルには、例えば、単糖分子種（例えばカラギーナンであればガラクトース骨格に含まれるC-O結合等）、S=O結合、C-O-S結合などに帰属されるピークが観測される。

- [0035] また、セパレータが多糖類に結合するスルホ基を含むことは、元素分析（例えばIPC（誘導結合プラズマ発光分光分析）、SEM-EDX（走査電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析）など）で定量的に確認することができる。
- [0036] 単位質量あたりの多糖類（S）に含まれるスルホ基のモル数は、例えば、 $1.0 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ 以上であり、 $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以上でもよく、 $1.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以上 $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/g}$ 以下でもよい。スルホ基の含有率が大きい多糖類は、より多くの金属イオンをトラップする能力を有し、水とエタノールとの混合溶媒に対する溶解性に優れ、多孔質基材の細孔内壁に沿って薄く均一に付着しやすい。
- [0037] 見かけの単位面積あたりの多孔質基材に付着する多糖類（S）の量（以下、「多糖類（S）の面積密度」とも称する）は、例えば、 $1.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以上 $1.0 \times 10^2 \text{g/m}^2$ 以下であり、 $1.0 \times 10^{-4} \text{g/m}^2$ 以上 $1.0 \times 10^1 \text{g/m}^2$ 以下でもよく、 $1.0 \times 10^{-3} \text{g/m}^2$ 以上 1.0g/m^2 以下でもよい。見かけの単位面積とは、多孔質基材の第1表面および第2表面の法線方向から見たときの多孔質基材の投影像の輪郭で囲まれた面積の一単位（ 1m^2 ）を意味する。
- [0038] 多糖類（S）の面積密度を求めるには、まず、セパレータから所定サイズのサンプルを切り出し、サンプルを 60°C で1時間以上加熱乾燥し、その後、乾燥質量 W_1 を求める。次に、乾燥状態のサンプルを水とエタノールとの体積比 $50:50$ の混合溶媒（ $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ ）に1時間浸漬し、その後、水とエタノールとの体積比 $50:50$ の混合溶媒で十分に洗浄し、 60°C で1時間以上加熱乾燥し、その後、乾燥質量 W_2 を求める。多糖類（S）は、混合溶媒への浸漬と混合溶媒での洗浄により事実上完全に除去される。その後、乾燥質量 W_1 、 W_2 およびサンプルのサイズ（見かけの面積）から多糖類（S）の面積密度を求める。
- [0039] 完全放電状態（SOC = 0%）の二次電池から取り出されたセパレータのサンプルから多糖類（S）の面積密度を求めてもよい。その場合、セパレー

タを、ジメチルカーボネート（DMC）を用いて十分に洗浄し、その後、真空乾燥した後にサンプルとして用いればよい。

[0040] セパレータ（S）において、多糖類（S）の分布を多孔質基材の厚さ方向において変化させてもよい。例えば、金属イオンの溶出源となる正極と対向する表面の付近により多くの多糖類（S）を分布させてもよい。これにより、正極から溶出した金属イオンが泳動できる距離がより短くなり、金属イオンが負極に到達する確率が更に低くなる。

[0041] 具体的には、多孔質基材を同じ厚みを有する第1表面側（正極側）の第1領域と第2表面側（負極側）の第2領域に分けると、第1領域に含まれる多糖類の含有量C1を、第2領域に含まれる多糖類の含有量C2よりも大きくしてもよい。このとき、含有量C1と含有量C2との質量比： $C1/C2$ は1より大きく、1.1以上でもよく、1.2以上でもよく、1.5以上でもよい。換言すれば、セパレータ（S）もしくは多孔質基材（S）の厚さをTとすると、第1表面から0.5T（厚さ方向の中心）までの第1領域に存在する多糖類（S）の存在確率P1と、0.5Tの位置（厚さ方向の中心）から第2表面までの第2領域に存在する多糖類（S）の存在確率P2とは、 $1 < P1/P2$ を満たし、 $P1/P2$ は1.2以上でもよく、1.5以上でもよい。

[0042] 多糖類（S）の存在確率P1およびP2は、セパレータを厚さ方向に沿って切断して得られる断面で測定してもよい。その際、セパレータに熱硬化性樹脂を充填して硬化させてもよい。例えば、CP（クロスセクションポリッシャー）法、FIB（集束イオンビーム）法等によりセパレータの断面試料を得る。多糖類（S）の存在確率P1およびP2の $P1/P2$ 比は、セパレータの断面試料をSEMおよびEDXで分析して求めることができる。例えば、断面試料のEDX分析データから得られる硫黄元素のマップから、第1領域に含まれる硫黄元素量と第2領域に含まれる硫黄元素量とを定量し、得られた値の比を $P1/P2$ 比としてもよい。P1およびP2はセパレータの面方向に沿って20 μ m以上の観測視野で測定する。P1およびP2は、そ

れぞれ複数（例えば3以上）の観察視野で求められたP1およびP2の平均値であってもよい。

[0043] <セパレータの製造方法>

次に、本開示の実施形態に係る二次電池用セパレータ（セパレータ（S））の製造方法の一例について説明する。

当該製造方法は、第1表面および第1表面の反対側の第2表面を有する多孔質基材を準備する工程（I）と、複数のスルホ基を有する多糖類の溶液（以下、「多糖類溶液」とも称する。）を準備する工程（II）と、多孔質基材に多糖類溶液を塗布する塗布工程（III）と、多糖類溶液が塗布された多孔質基材を乾燥する乾燥工程（IV）（すなわち、セパレータを得る工程）と、を具備する。

[0044] （I）多孔質基材を準備する工程

多孔質基材としては、例えば、延伸フィルム（もしくは微多孔薄膜）、不織布、織布などの二次電池（特にリチウムイオン電池）のセパレータとして一般的に用いられている多孔質シートを用い得る。多孔質シートは、適度な機械的強度を有し、かつ絶縁性を備える。

[0045] 多孔質シートの材質には、例えばポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが用いられる。多孔質基材は、第1表面および第2表面の少なくとも一方の表層部に耐熱絶縁層を有してもよい。耐熱性絶縁層は、無機酸化物フィラーを主成分（例えば80質量%以上）として含んでもよく、耐熱性樹脂を主成分（例えば40質量%以上）として含んでもよい。耐熱性樹脂には、芳香族ポリアミド（アラミド）等のポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などを用いてもよい。

[0046] 多孔質基材の厚さは、特に限定されないが、例えば、1～50 μ mであり、5～30 μ mであってもよい。

[0047] （II）多糖類溶液を準備する工程

多糖類溶液は、多糖類（S）を溶媒と混合して多糖類（S）を溶媒に溶解させることにより調製される。多糖類溶液は、更に溶媒以外のアルコール、

リン化合物、ホウ素化合物、硫黄化合物などの添加剤を含んでもよい。多糖類溶液は、例えば、水とエタノールとの混合溶媒と、そのような混合溶媒に溶解する多糖類（S）とを含むが、これに限定されない。

[0048] 溶媒としては、水、アルコール（例えば、エタノール）、または水とアルコールとの混合溶媒が望ましいが、多糖類（S）を溶解できる溶媒であれば、特に限定されない。溶媒の少なくとも一部として、テトラヒドロフランなどのエーテル、ジメチルホルムアミドなどのアミド、シクロヘキサノンなどのケトン、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、これらの混合溶媒などを用いてもよい。中でも、水とエタノールとの混合溶媒が望ましく、水とエタノールとの体積比は、例えば、水／エタノール＝20／80～80／20であり、水／エタノール＝40／60～60／40でもよく、水／エタノール＝45／55～55／45でもよい。

[0049] (III) 塗布工程

多孔質基材に多糖類溶液を塗布する方法は、特に限定されない。例えば、各種コータを用いた塗布法、浸漬法、スプレー法などが適用される。コータとしては、例えば、バーコータ、グラビアコータ、ブレードコータ、ロールコータ、コンマコータ、ダイコータ、リップコータ等が用いられる。

[0050] 塗布工程において、多孔質基材の第1表面のみに多糖類溶液を塗布してもよい。例えば、多孔質基材の第1表面側のみに各種コータを用いて多糖類溶液を塗布してもよいし、多孔質基材の第1表面側のみに多糖類溶液をスプレーしてもよい。このような方法によれば、多孔質基材の第1表面側の第1領域に含まれる多糖類（S）の含有量C1を、多孔質基材の第2表面側の第2領域に含まれる多糖類（S）の含有量C2よりも大きくすることができる。塗布される多糖類溶液の塗布量の制御および／または後述の乾燥条件の制御により、含有量C1と含有量C2との比：C1／C2を1.1以上に制御してもよい。

[0051] (IV) 乾燥工程

乾燥工程では、多糖類溶液が塗布された多孔質基材を乾燥して、セパレー

タを完成させる。C1/C2比を上記のように制御する場合、乾燥の際の条件を適宜に制御することで、溶媒とともに、多糖類(S)を第1表面側にマイグレーションさせてもよい。その結果、多糖類(S)は、第1表面側において偏在した状態になる。

[0052] 乾燥工程の後、セパレータを圧延してもよい。圧延により平坦性の高いセパレータが得られる。多孔質基材の材質の融点より低い温度の熱ロールで加熱しながら多糖類溶液が塗布された多孔質基材を圧延し、乾燥と圧延とを同時に行ってもよい。

[0053] B. 二次電池

本開示の実施形態に係る二次電池は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する材料を負極活物質として用いるリチウムイオン二次電池、負極で充電時にリチウム金属が析出し且つ放電時にリチウム金属が溶解するリチウム二次電池、ゲル電解質または固体電解質を含む固体電池などの非水電解質二次電池が含まれる。これらの二次電池は、正極、負極、リチウムイオン伝導性の非水電解質、および、正極と負極との間に介在する上記二次電池用セパレータ(セパレータ(S))を備える。C1/C2比を上記のように制御する場合、セパレータは第1表面が正極と対向するように配置される。非水電解質は、全体として液状(つまり電解液)でもよく、電解液をマトリックス材料に保持させて固体電解質もしくはゲル電解質として用いてもよい。

[0054] 本開示に係る二次電池は、充電終止電圧が4.3V以上、更には4.4V以上、更には4.5V以上に設定されていてもよい。このような充電終止電圧(すなわち、上限電圧)を有する二次電池においては、一般に正極からの金属イオン溶出量が増加する傾向がある。一方、本開示に係る二次電池は、スルホ基を有する多糖類を含むセパレータ(S)を具備するため、溶出した金属イオンが負極に到達する確率が低く、負極での金属析出が顕著に抑制される。

[0055] 以下、リチウムイオン二次電池を例に挙げて、二次電池の構成を具体的に説明する。

[0056] [正極]

正極は、例えば、正極集電体と正極活物質層とを含む。正極活物質層は、正極集電体の一方または両方の表面に担持されている。

[0057] 正極活物質層は、例えば、正極合剤で構成された正極合剤層である。正極合剤は、必須成分として、正極活物質を含み、任意成分を含んでもよい。任意成分としては、結着剤、導電材、増粘剤等を含み得る。

[0058] 正極活物質層は、例えば、正極合剤を分散媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。

[0059] 正極集電体としては、シート状の導電性材料（金属箔、メッシュ、ネット、パンチングシートなど）が使用される。中でも金属箔が好ましい。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどが例示できる。正極集電体の厚さは、特に限定されないが、例えば、 $1\sim 50\ \mu\text{m}$ であり、 $5\sim 30\ \mu\text{m}$ であってもよい。

[0060] 正極活物質層の厚さは、特に限定されないが、例えば、 $30\ \mu\text{m}$ 以上 $400\ \mu\text{m}$ 以下でもよく、 $50\ \mu\text{m}$ 以上 $250\ \mu\text{m}$ 以下でもよい。互いに異なる形態を有する複数の層で1つの正極活物質層を形成してもよい。例えば、互いに平均粒子径の異なる活物質粒子を含む2層以上を積層してもよく、互いに正極活物質の種類もしくは組成が異なる2層以上を積層してもよい。

[0061] 正極活物質の粒子の平均粒子径は、例えば、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下でもよい。ここで、平均粒子径とは、レーザー回折式粒度分布測定装置で得られる体積基準の粒度分布において積算体積が50%となるメディアン径 (D_{50}) である。活物質粒子は、正極から分離回収すればよい。測定装置には、例えば、株式会社堀場製作所 (H O R I B A) 製「L A - 7 5 0」を用いることができる。

[0062] 正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物を含んでもよい。高容量化の観点から、リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムとNiとを含み、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウムニッケル酸化物（複合酸化物N）を含む

ことが望ましい。正極活物質に占める複合酸化物Nの割合は、例えば、70質量%以上であり、90質量%以上でもよく、95質量%以上でもよい。複合酸化物Nに含まれるLi以外の金属元素に占めるNiの割合は50原子%以上であってもよい。

[0063] 複合酸化物Nは、例えば、式(1)： $Li_{\alpha}Ni_{x_1}M1_{x_2}M2_{(1-x_1-x_2)}O_{2+\beta}$ で表される。ここで、元素M1は、V、CoおよびMnからなる群より選択される少なくとも1種である。元素M2は、Mg、Al、Ca、Ti、Cu、ZnおよびNbからなる群より選択される少なくとも1種である。ただし式(1)は、 $0.9 \leq \alpha \leq 1.1$ 、 $-0.05 \leq \beta \leq 0.05$ 、 $0.5 \leq x_1 < 1$ 、 $0 \leq x_2 \leq 0.5$ 、 $0 < 1 - x_1 - x_2 \leq 0.5$ を満たす。 α は充放電により増減する。

[0064] 複合酸化物Nは、Niを含むとともに、元素M1および元素M2として、Co、MnおよびAlからなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよい。Co、MnおよびAlは、複合酸化物Nの結晶構造の安定化に寄与する。

[0065] 低コスト化および高容量化の観点からは、複合酸化物Nに含まれるLi以外の金属元素に占めるCoの割合は、0原子%以上、20原子%以下が望ましく、0原子%以上、15原子%以下がより望ましい。

[0066] Li以外の金属元素に占めるMnの割合は30原子%以下でもよく、20原子%以下でもよい。Li以外の金属元素に占めるMnの割合は1原子%以上でもよく、3原子%以上でもよく、5原子%以上でもよい。

[0067] Li以外の金属元素に占めるAlの割合は10原子%以下でもよく、5原子%以下でもよい。Li以外の金属元素に占めるAlの割合は1原子%以上でもよく、3原子%以上でもよく、5原子%以上でもよい。

[0068] 複合酸化物Nは、例えば、式(2)： $Li_{\alpha}Ni_{(1-y_1-y_2-y_3-z)}Co_{y_1}Mn_{y_2}Al_{y_3}M_zO_{2+\beta}$ で表され得る。Mnおよび/またはAlは、Co含有量が低減された複合酸化物Nの結晶構造の安定化に寄与する。元素Mは、Li、Ni、Co、Mn、Alおよび酸素以外の元素であり、Ti、Zr、Nb

、Mo、W、Fe、Zn、B、Si、Mg、Ca、Sr、ScおよびYからなる群より選択された少なくとも1種であってもよい。ただし式(2)は、 $0.9 \leq \alpha \leq 1.1$ 、 $-0.05 \leq \beta \leq 0.05$ 、 $0 \leq y_1 \leq 0.1$ 、 $0 \leq y_2 \leq 0.6$ 、 $0 \leq y_3 \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ を満たす。Niの原子比を示す $1 - y_1 - y_2 - y_3 - z (=v)$ は、例えば0.4以上であり、0.6以上でも0.8以上でも0.85以上でもよく、0.90以上もしくは0.95以上でもよい。また、Niの原子比を示すvは、0.98以下でもよく、0.95以下でもよい。

[0069] 複合酸化物NがCoを含む場合、Li以外の金属元素に占めるCoの割合は1.5原子%以下であってもよい。複合酸化物NのCo含有量を低減して、Ni含有量を多くすることができれば、コスト的に有利であるとともに、高容量を確保することができる。一方、このようなCoフリーもしくはCo含有量が少ない複合酸化物Nからは、一般に金属イオンが溶出しやすい傾向がある。これに対し、本開示に係る二次電池は、スルホ基を有する多糖類を含むセパレータ(S)を具備するため、溶出した金属イオンが負極に到達する確率が低く、負極での金属析出が顕著に抑制される。

[0070] 正極活物質層に任意成分として含まれ得る導電材としては、カーボンナノチューブ(CNT)、CNT以外の炭素繊維、導電性粒子(例えば、カーボンブラック、黒鉛)などが挙げられる。

[0071] [負極]

負極は、少なくとも負極集電体を含み、例えば、負極集電体と負極活物質層とを含む。負極活物質層は、負極集電体の一方または両方の表面に担持されている。

[0072] 負極活物質層は、負極合剤で構成された負極合剤層であってもよい。負極合剤層は、膜状もしくはフィルム状である。負極合剤は、負極活物質の粒子を必須成分として含み、任意成分として結着剤、導電剤、増粘剤などを含み得る。また、リチウム金属箔あるいはリチウム合金箔を負極活物質層として負極集電体に貼り付けてもよい。

- [0073] 負極合剤層は、例えば、負極活物質の粒子、結着剤等を含む負極合剤を分散媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。
- [0074] 負極集電体としては、シート状の導電性材料（金属箔、メッシュ、ネット、パンチングシートなど）が使用される。中でも金属箔が好ましい。負極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などが例示できる。負極集電体の厚さは、特に限定されないが、例えば、 $1\sim 50\ \mu\text{m}$ であり、 $5\sim 30\ \mu\text{m}$ であってもよい。
- [0075] 負極活物質は、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する材料、リチウム金属、リチウム合金などを含む。電気化学的にリチウムイオンを吸蔵および放出する材料としては、炭素材料、合金系材料などが用いられる。炭素材料としては、例えば、黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）などが例示できる。中でも、充放電の安定性に優れ、不可逆容量も少ない黒鉛が好ましい。合金系材料としては、リチウムと合金形成可能な金属を少なくとも1種類含むものが挙げられ、具体的には、ケイ素、スズ、ケイ素合金、スズ合金、ケイ素化合物などが挙げられる。酸化ケイ素、酸化スズ等を用いてもよい。
- [0076] ケイ素を含む合金系材料としては、例えば、リチウムイオン導電相と、リチウムイオン導電相にシリコン粒子が分散した複合材料を用いることができる。リチウムイオン導電相としては、例えば、ケイ素酸化物相、シリケート相、炭素相等を用いることができる。ケイ素酸化物相の主成分（例えば95～100質量%）は二酸化ケイ素であり得る。中でも、シリケート相とシリケート相に分散したシリコン粒子とで構成される複合材料は、高容量であり、かつ不可逆容量が少ない点で好ましい。また、シリケート相としては、不可逆容量が小さく、初期の充放電効率が高いリチウムシリケート相（リチウムを含むシリケート相）が好ましい。
- [0077] リチウムシリケート相は、リチウム（Li）と、ケイ素（Si）と、酸素（O）とを含む酸化物相であればよく、他の元素を含んでもよい。リチウム

シリケート相におけるSiに対するOの原子比： O/Si は、例えば、2より大きく、4未満である。好ましくは、 O/Si は、2より大きく、3未満である。リチウムシリケート相におけるSiに対するLiの原子比： Li/Si は、例えば、0より大きく、4未満である。リチウムシリケート相は、式： $Li_{2z}SiO_{2+z}$ ($0 < z < 2$) で表される組成を有し得る。zは、 $0 < z < 1$ の関係を満たすことが好ましく、 $z = 1/2$ がより好ましい。リチウムシリケート相に含まれ得るLi、SiおよびO以外の元素としては、例えば、鉄(Fe)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)等が挙げられる。

[0078] 炭素相は、例えば、結晶性の低い無定形炭素（すなわちアモルファス炭素）で構成され得る。無定形炭素は、例えばハードカーボンでもよく、ソフトカーボンでもよく、それ以外でもよい。

[0079] 結着剤としては、例えば、樹脂材料が用いられる。結着剤としては、例えば、ポリアクリル酸およびポリアクリル酸塩並びにそれらの誘導体、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ビニル樹脂、ゴム粒子等が挙げられる。結着剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0080] 導電材としては、カーボンナノチューブ(CNT)、CNT以外の炭素繊維、導電性粒子（例えば、カーボンブラック、黒鉛）などが挙げられる。

[0081] 増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)およびその変性体（Na塩などの塩も含む）、メチルセルロースなどのセルロース誘導体（セルロースエーテルなど）；ポリビニルアルコールなどの酢酸ビニルユニットを有するポリマーのケン化物；ポリエーテル（ポリエチレンオキシドなどのポリアルキレンオキサイドなど）などが挙げられる。

[0082] [非水電解質]

非水電解質は、液状電解質（電解液）でもよく、ゲル状電解質でもよく、固体電解質でもよい。液状電解質（電解液）は、例えば、非水溶媒と、非水

溶媒に溶解したリチウム塩を含む電解液である。電解液におけるリチウム塩の濃度は、例えば、 0.5 mol/L 以上 2 mol/L 以下である。電解液は、公知の添加剤を含有してもよい。

[0083] ゲル状電解質は、リチウム塩とマトリックスポリマーを含み、あるいは、リチウム塩と非水溶媒とマトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収してゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。

[0084] 固体電解質は、無機固体電解質でもよい。無機固体電解質としては、例えば、全固体リチウムイオン二次電池等で公知の材料（例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質等）が使用される。

[0085] 非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン（GVL）などが挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0086] リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩（ LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ など）、フッ素含有酸のリチウム塩（ LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 など）、フッ素含有酸イミドのリチウム塩（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ など）、リチウムハライド（ LiCl 、 LiBr 、 LiI など）などが挙げられる。リチウム塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0087] 二次電池の構造の一例としては、正極および負極がセパレータを介して巻回されてなる電極群が電解液と共に外装体に收容された構造が挙げられる。ただし、これに限られず、他の形態の電極群が適用されてもよい。例えば、正極と負極とがセパレータを介して積層された積層型の電極群でもよい。二次電池の形態も限定されず、例えば、円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型などであればよい。

[0088] 以下、二次電池の構造を、図1を参照しながら説明する。図1は、本実施形態の一例である円筒形の非水系二次電池10の縦断面図である。ただし、本開示は以下の構成に限定されるものではない。

[0089] 二次電池10は、電極群18と、電解液（図示せず）と、これらを收容する有底円筒形の電池缶22とを具備する。電池缶22の開口部にガスケット21を介して封口体11がかしめ固定されている。これにより電池内部が密閉されている。封口体11は、弁体12と、金属板13と、弁体12と金属板13との間に介在する環状の絶縁部材14と、を具備する。弁体12と金属板13は、それぞれの中心部において、互いに接続されている。正極板15から導出された正極リード15aは、金属板13に接続されている。よって、弁体12は、正極の外部端子として機能する。負極板16から導出された負極リード16aは、電池缶22の底部内面に接続されている。電池缶22の開口端の近傍には環状溝部22aが形成されている。電極群18の一方の端面と環状溝部22aとの間には、第1絶縁板23が配置されている。電極群18の他方の端面と電池缶22の底部との間には、第2絶縁板24が配置されている。電極群18は、正極板15と負極板16とをセパレータ17を介して捲回して形成されている。

[0090] 以下、本開示を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0091] [実施例]

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0092] 《実施例1》

下記の手順で、リチウムイオン二次電池を作製し、評価を行った。

[0093] (1) 正極の作製 正極活物質粒子100質量部と、アセチレンブラック1質量部と、ポリフッ化ビニリデン1質量部と、適量のNMPとを混合し、正極スラリーを得た。次に、アルミニウム箔の片面に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して、アルミニウム箔の片面に正極活物質層（厚さ95 μm 、密度3.6 g/cm^3 ）を形成し、正極を得た。正極活物質としては、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を用いた。

[0094] 正極を所定形状に切り出し、部分的に正極活物質層を剥がして、評価用の正極を得た。正極は、正極活物質層を有する60 $\text{mm}\times$ 40 mm の発電領域と、正極活物質層を有さない10 $\text{mm}\times$ 10 mm の接続領域とを有する形状とした。接続領域に正極タブリードを接続した。

[0095] (2) 負極の作製

電解銅箔（集電体）の片面にリチウム金属箔を貼り付けることにより負極を作製した。負極を正極と同形状に切り出し、接続領域上のリチウム金属箔を剥がした後、接続領域に負極タブリードを接続した。

[0096] (3) セパレータ

(1) 多孔質基材を準備する工程

多孔質基材として、厚さ12 μm のポリエチレン製の微多孔薄膜（透気度108秒/100 mL ）を準備した。微多孔薄膜は、そのままりチウムイオン二次電池のセパレータとして一般的に使用されている二軸延伸フィルムである。

[0097] (11) 多糖類溶液を準備する工程

カラギーナン（ κ -カラギーナン）を0.5質量部と、水49.5質量部と、エタノール50質量部とを含む多糖類溶液を調製した。多糖類溶液中において κ -カラギーナンは完全に溶解させた。

[0098] (111) 塗布工程

微多孔薄膜の一方の表面（すなわち、第1表面）のみに、多糖類溶液をス

プレー塗布した。これにより、微多孔薄膜の第1表面側の第1領域に含まれる多糖類(S)の含有量C1を第2表面側の第2領域に含まれる多糖類(S)の含有量C2よりも大きくすることができた。

[0099] (IV) 乾燥工程

乾燥工程では、多糖類溶液が塗布された多孔質基材を、第1表面側を上方向に向け、第2表面側を載置用基板上に配置して、60℃で3時間乾燥させ、多糖類(S)が付着したセパレータを完成させた。

[0100] 得られたセパレータの透気度は128秒/100mLであり、そのIRスペクトルをFT-IRで測定したところ、C-O-S結合やS=O結合を含む κ -カラギーナンに帰属される各種ピークが観測された。また、IPCで元素分析を行ったところ、硫黄元素が検出され、スルホ基の存在が確認された。

[0101] 多糖類(S)を付着させる前の微多孔薄膜と、多糖類(S)を付着させたセパレータの電解液の浸透速度として、プロピレンカーボネート(PC)を0.03mL滴下し、浸み込むまでの時間を測定したところ、多糖類(S)を付着させる前の微多孔薄膜へのPCの浸透時間を100とすると、多糖類(S)を付着させたセパレータへのPCの浸透時間は50であり、セパレータの電解液に対する濡れ性もしくは浸透性が、多糖類(S)の付着により概ね2倍程度に高められていることが確認された。

[0102] (4) 電解液の調製

フルオロエチレンカーボネート(FEC)とジメチルカーボネート(DMC)との体積比20:80の混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解させて電解液を調製した。

[0103] (5) 評価用電池の作製

正極と負極と、上記評価用セパレータを用いて、設計容量114mAhの電池を作製した。正極活物質層とリチウム金属箔との間に評価用セパレータを介して正極と負極とを重ねて極板群を得た。このとき、第1表面を正極活物質層に対面させた。極板群を1.2cm³の電解液とともにラミネートフィ

ルム製の両端が開口した封筒状ケースに收容し、一方の開口部から各タブリードを導出させてその開口部を封止した。その後、0.02 MPaの減圧下で3分間静置後に大気圧に戻す操作を2回実施し、正極活物質層およびセパレータ中に電解液を含浸させた。最後に、他方の開口を封止し、実施例1の評価用電池A1を得た。評価用電池の作製は、露点 -60°C 以下のドライエア雰囲気で行った。

[0104] (6) 電池の評価

<金属イオンの溶出>

評価用電池を一对の $10 \times 5 \text{ cm}$ のステンレス鋼(厚み 6 mm)のクランプで挟んで 3.2 MPa で加圧固定し、 25°C の恒温槽中で、以下の条件で充放電を行った。

[0105] まず、 55°C の高温条件で電池電圧が 4.5 V に達するまで 0.3 C (1 C は設計容量を1時間で放電する電流値)の定電流充電を行い、その後、 4.5 V の定電圧充電を3日間実施した。次に、室温で電池電圧が 2.5 V に達するまで 0.3 C の定電流で放電を行い、その後、 4.5 V に達するまで 0.3 C の定電流で充電し、更に、電流値が 0.05 C 未満になるまで定電圧充電した。その後、 2.5 V に達するまで 0.3 C の定電流で放電を行った。充電と放電の間は20分間、開回路にて静置した。

[0106] その後、電池を分解して負極表面上の析出金属量を誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)で分析した。

[0107] <負荷特性>

次に、別の評価用電池A1を準備し、上記と同様にクランプで固定し、 25°C の恒温槽中で、以下の条件で充放電し、 0.1 C での放電容量に対する 1 C での放電容量の比率を負荷特性(%)として求めた。値が高いほど、負荷特性が優れていることを意味する。

[0108] 最初に、電池電圧が 4.5 V に達するまで 0.3 C の定電流で充電し、その後、電流値が 0.05 C 未満になるまで 4.5 V の定電圧で充電した。次に、電池電圧が 2.5 V に達するまで 0.1 C の定電流で放電した。引き続

き、電池電圧が4.5Vに達するまで0.3Cの定電流で充電し、その後、電流値が0.05C未満になるまで4.5Vの定電圧で充電した。次に、電池電圧が2.5Vに達するまで1Cの定電流で放電した。充電と放電の間は20分間、開回路にて静置した。

[0109] 析出金属量および負荷特性を表1に示す。なお、析出金属量および負荷特性いずれもB1における値を100%としたときの相対値(%)である。

[0110] 《比較例1》

多孔質基材に多糖類(S)を付着させず、厚さ12 μ mのポリエチレン製の微多孔薄膜(透気度108秒/100mL)をそのままセパレータとして用いたこと以外、実施例1と同様に、電池B1を作製し、評価した。

[0111] 《比較例2》

多糖類(S)の代わりに、ポリアクリル酸リチウムを実施例1と同様のプロセスで多孔質基材に付着させようとしたが、ポリアクリル酸リチウムを溶媒に均一に溶解させることができず、微多孔薄膜への均一塗布が困難であった。

[0112] [表1]

電池	金属析出量 (相対値)	負荷特性 (相対値)
A1	44	108
B1	100	100

[0113] 電池A1とB1の対比から、多糖類(S)を付着させたセパレータを用いることで、金属イオンの析出量が顕著に低減することが理解できる。これは、正極から溶出した金属イオンの多くが、多糖類(S)のスルホ基にトラップされたためと推定される。

[0114] また、電池A1とB1の対比から、多糖類(S)を付着させたセパレータを用いることで、負荷特性が顕著に向上することが理解できる。これは、多糖類(S)がセパレータの細孔を閉塞せずに細孔内壁に沿って薄く均一に付着し、セパレータの電解液に対する濡れ性が顕著に向上したためと推定さ

れる。

産業上の利用可能性

[0115] 本開示に係る二次電池用セパレータおよびこれを含む二次電池は、移動体通信機器、携帯電子機器、電気自動車などの主電源に有用である。

[0116] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

符号の説明

[0117] 10：二次電池、11：封口体、12：弁体、13：金属板、14：絶縁部材、15：正極板、15a：正極リード、16：負極板、16a：負極リード、17：セパレータ、18：電極群、21：ガスケット、22：電池缶、22a：溝部、23：第1絶縁板、24：第2絶縁板

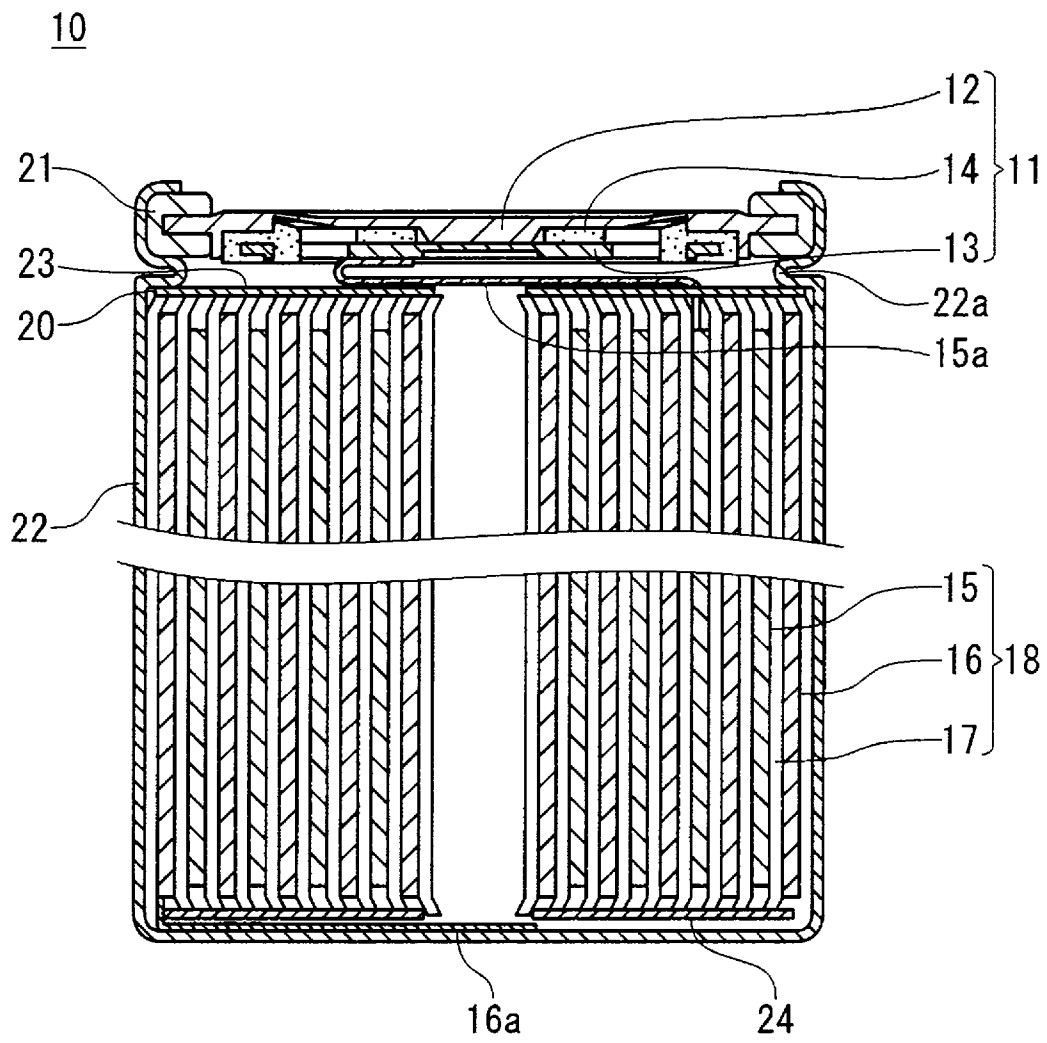
請求の範囲

- [請求項1] 第1表面および前記第1表面の反対側の第2表面を有する多孔質基材と、
前記多孔質基材に付着する多糖類と、を含み、
前記多糖類が、スルホ基を有する、二次電池用セパレータ。
- [請求項2] 前記多糖類が、少なくとも前記第1表面に付着している、請求項1に記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項3] J I S P 8 1 1 7に規定される方法で測定される透気度が、100秒／100mL以上500秒／100mL以下である、請求項1または2に記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項4] 前記多糖類が、ガラクトース重合体の骨格を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項5] 前記多糖類が、カラギーナンを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項6] 単位質量あたりの前記多糖類に含まれる前記スルホ基のモル数が、 $1.0 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ 以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項7] 見かけの単位面積あたりの前記多孔質基材に付着する前記多糖類の量が、 $1.0 \times 10^{-5} \text{g/m}^2$ 以上 $1.0 \times 10^2 \text{g/m}^2$ 以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項8] 前記多孔質基材を同じ厚みを有する前記第1表面側の第1領域と前記第2表面側の第2領域に分けると、
前記第1領域に含まれる前記多糖類の含有量C1が、前記第2領域に含まれる前記多糖類の含有量C2よりも大きい、請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項9] 前記含有量C1と前記含有量C2との質量比：C1／C2が1.1以上である、請求項8に記載の二次電池用セパレータ。

- [請求項10] 正極、負極、リチウムイオン伝導性の非水電解質、および、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを備え、
前記セパレータが、請求項1～9のいずれか一項に記載の二次電池用セパレータであり、
前記第1表面が前記正極と対向している、二次電池。
- [請求項11] 充電終止電圧が4.3V以上である、請求項10に記載の二次電池。
- [請求項12] 前記正極は、活物質粒子として、リチウム含有遷移金属酸化物を含み、
前記リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウムとNiとを含み、層状岩塩型の結晶構造を有するリチウムニッケル酸化物を含み、
前記リチウムニッケル酸化物に含まれるLi以外の金属元素に占めるNiの割合は50原子%以上である、請求項10または11に記載の二次電池。
- [請求項13] 前記リチウムニッケル酸化物がCoを含む場合、Li以外の金属元素に占めるCoの割合が2.0原子%以下である、請求項12に記載の二次電池用正極。
- [請求項14] 第1表面および前記第1表面の反対側の第2表面を有する多孔質基材を準備する工程と、
スルホ基を有する多糖類の溶液を準備する工程と、
前記多孔質基材に前記溶液を塗布する塗布工程と、
前記溶液が塗布された前記多孔質基材を乾燥する乾燥工程と、
を具備する、二次電池用セパレータの製造方法。
- [請求項15] 前記溶液は、水とエタノールとの混合溶媒と、前記混合溶媒に溶解する前記多糖類と、を含む、請求項14に記載の二次電池用セパレータの製造方法。
- [請求項16] 前記塗布工程では、前記多孔質基材の前記第1表面に前記溶液を塗布する、請求項14または15に記載の二次電池用セパレータの製造

方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>H01M 50/429</i>(2021.01)i; <i>H01M 4/525</i>(2010.01)i; <i>H01M 10/052</i>(2010.01)i; <i>H01M 10/058</i>(2010.01)i; <i>H01M 50/403</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/449</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/46</i>(2021.01)i; <i>H01M 50/489</i>(2021.01)i FI: H01M50/429; H01M50/449; H01M50/489; H01M50/46; H01M4/525; H01M50/403 D; H01M10/058; H01M10/052</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M50/429; H01M4/525; H01M10/052; H01M10/058; H01M50/403; H01M50/449; H01M50/46; H01M50/489		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Scopus		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-501456 A (LG CHEMICAL LTD) 14 January 2021 (2021-01-14) entire text, all drawings	1-16
A	KR 10-2011-0041448 A (KIM, Kyung-Sik) 21 April 2011 (2011-04-21) entire text, all drawings	1-16
A	JP 2011-150866 A (HITACHI MAXELL ENERGY LTD) 04 August 2011 (2011-08-04) entire text, all drawings	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 01 February 2023		Date of mailing of the international search report 14 February 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/043545

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-501456 A	14 January 2021	US 2020/0243919 A1 all WO 2019/216713 A1 EP 3694042 A1 KR 10-2019-0129767 A CN 111328435 A	
-----	-----	-----	-----
KR 10-2011-0041448 A	21 April 2011	(Family: none)	
-----	-----	-----	-----
JP 2011-150866 A	04 August 2011	(Family: none)	
-----	-----	-----	-----

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 50/429(2021.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i; H01M 50/403(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/46(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i FI: H01M50/429; H01M50/449; H01M50/489; H01M50/46; H01M4/525; H01M50/403 D; H01M10/058; H01M10/052</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M50/429; H01M4/525; H01M10/052; H01M10/058; H01M50/403; H01M50/449; H01M50/46; H01M50/489</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>Scopus</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-501456 A (エルジー・ケム・リミテッド) 14.01.2021 (2021 - 01 - 14) 全文、全図</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2011-0041448 A (KIM, KYUNG SIK) 21.04.2011 (2011 - 04 - 21) 全文、全図</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-150866 A (日立マクセルエナジー株式会社) 04.08.2011 (2011 - 08 - 04) 全文、全図</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			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 2021-501456 A (エルジー・ケム・リミテッド) 14.01.2021 (2021 - 01 - 14) 全文、全図	1-16	A	KR 10-2011-0041448 A (KIM, KYUNG SIK) 21.04.2011 (2011 - 04 - 21) 全文、全図	1-16	A	JP 2011-150866 A (日立マクセルエナジー株式会社) 04.08.2011 (2011 - 08 - 04) 全文、全図	1-16
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 2021-501456 A (エルジー・ケム・リミテッド) 14.01.2021 (2021 - 01 - 14) 全文、全図	1-16												
A	KR 10-2011-0041448 A (KIM, KYUNG SIK) 21.04.2011 (2011 - 04 - 21) 全文、全図	1-16												
A	JP 2011-150866 A (日立マクセルエナジー株式会社) 04.08.2011 (2011 - 08 - 04) 全文、全図	1-16												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>01.02.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.02.2023</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>式部 玲 4X 6111</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/043545

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-501456 A	14.01.2021	US 2020/0243919 A1 ALL	
		WO 2019/216713 A1	
		EP 3694042 A1	
		KR 10-2019-0129767 A	
		CN 111328435 A	
KR 10-2011-0041448 A	21.04.2011	(ファミリーなし)	
JP 2011-150866 A	04.08.2011	(ファミリーなし)	