(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8月3日(03.08.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/145512 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 50/429 (2021.01) *H01M 50/443* (2021.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 50/446* (2021.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 50/449* (2021.01)
H01M 50/403 (2021.01) *H01M 50/451* (2021.01)
H01M 50/417 (2021.01) *H01M 50/489* (2021.01)
H01M 50/434 (2021.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/001001

(22) 国際出願日： 2023年1月16日(16.01.2023)

(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 2022-011907 2022年1月28日(28.01.2022) 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**).

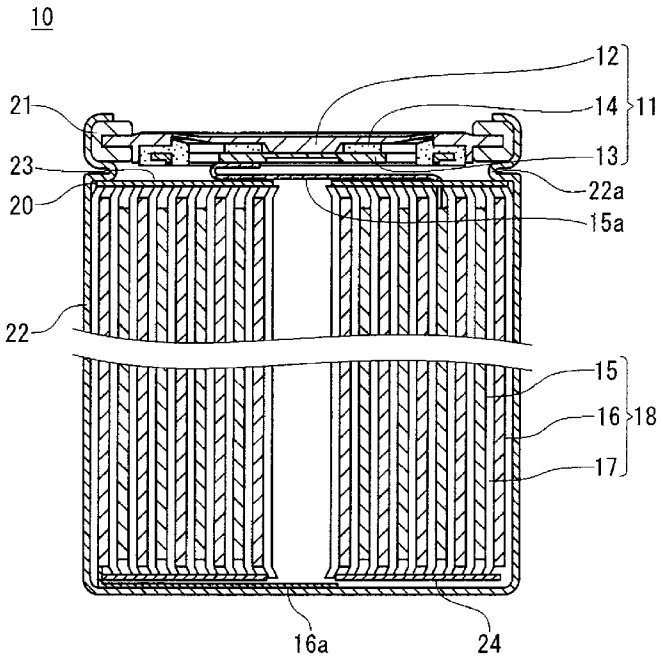
(74) 代理人:弁理士法人河崎特許事務所(**KAWASAKI & PARTNERS**); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜２丁目３番６号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(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,

(54) **Title:** SECONDARY CELL SEPARATOR, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND SECONDARY CELL

(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

[図1]



(57) **Abstract:** A secondary cell separator that comprises: a porous base material having a first surface and a second surface on the opposite side from the first surface; and a polysaccharide adhered to the porous base material, wherein the polysaccharide has a carboxyl group.

(57) 要約：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、カルボキシル基を有する、二次電池用セパレータ。

［続葉有］

WO 2023/145512 A1

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, 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] 従来、電池特性の向上を目的としたセパレータの改良が検討されている。

例えば、特許文献１は、キサンタンガムを含む糊剤ペーストを塗布したセパレータを備えたことを特徴とするマンガン乾電池を提案している。キサンタンガムの保液力、ゲル形成性およびｐＨや温度に対する粘度安定性により、漏液防止性ならびに放電性能およびパルス放電特性に優れたマンガン乾電池を提供することができると記載されている。

[0003] また、外部からの衝撃や基材となるフィルムの熱収縮に伴う短絡を抑制するために、無機微粒子を含有する電池用セパレータが開発されている。特許文献２は、過酷条件に曝された場合であっても優れた微粒子分散性を発揮し、保存安定性に優れて、塗工性が良好である電池用セパレータ塗液を得ることを目的として、微粒子と、繊維幅が１０００ｎｍ以下の繊維状セルロースと、水溶性高分子とを含むセパレータ塗液を提案している。

[0004] 特許文献３は、（ａ）ポリオレフィン系基材および（ｂ）基材の表面および基材に存在する気孔部の一部からなる群から選択された１種以上の領域が無機物粒子およびバインダーの混合物でコートされた活性層を含み、活性層はバインダーによって無機物粒子同士が連結および固定され、無機物粒子間のインタースティシャル・ボリューム（ｉｎｔｅｒｓｔｉｔｉａｌ　ｖｏｌｕｍｅ）によって気孔構造が形成された電池用分離膜を提案している。提案された電池用分離膜により、バインダー－無機物、基材－バインダーの接着力を高めるとともに、分離膜の一部損傷に対して自己治癒機能によって内部短絡を事前に防止し、分離膜と正極及び負極との接着力を向上させ、正極材

遷移金属の溶出に対応することができると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平６－２３１７４４号公報

特許文献2：特開２０１８－６３９２４号公報

特許文献3：特許第６８２４５５８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 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は、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。

[0007] 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

[0008] 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、前記多孔質基材の細孔内壁に付着する第１多糖類と、を含み、前記第１多糖類が、カルボキシル基を有する、二次電池用セパレータに関する。

[0009] 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り、前記第１表面が前記正極と対向している、二次電池に関する。

[0010] 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、カルボキシル基を有する第１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に関する。

発明の効果

[0011] 多孔質基材に付着させたカルボキシル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。

[0012] 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

[0013] [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

[0014] 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。複数の材料が例示される場合、その中から１種を選択して単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0015] 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、多孔質基材の細孔内壁に付着する多糖類と、を含む。ここで、「細孔内壁に付着する」とは、細孔内の空間を保持しつつ、細孔内壁の少なくとも一部を覆うように多糖類が付着していることをいう。多糖類は、細孔内壁の形状に沿って、細孔内壁の少なくとも一部を膜状に覆っていてもよい。なお、例えばカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）およびその誘導体は、凝集しやすく、細孔内に侵入しにくく、侵入した場合でも細孔内の空間を閉塞する傾向がある。従って、少なくとも、ＣＭＣおよびその誘導体は、多孔質基材の細孔内壁に付着する多糖類から除かれる。

[0016] 多糖類は、分子内に１つ以上もしくは複数のカルボキシル基（$-CO_2X$または$-CO_2^-$）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。

[0017] カルボキシル基は、酸型（$-CO_2X$（ただしＸはＨ））、塩型（$-CO_2X$（ただしＸはカチオン））およびアニオン型（$-CO_2^-$）のいずれの型（タイプ）であってもよい。Ｘとしてカルボキシル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。

[0018] 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。

[0019] 多糖類が分子内に有する複数のカルボキシル基は、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、塩型のカルボキシル基を有する多糖類は、異なるカチオンを有する２種以上のカルボキシル基を有してもよい。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種のみの多糖類を多孔質基材に付着させてもよい。

[0020] 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の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。

[0021] 多孔質基材は、第１表面および第２表面が、いずれもポリオレフィンで構成されていてもよい。カルボキシル基を有する第１多糖類を、第１表面および第２表面が、いずれもポリオレフィンで構成されている多孔質基材の細孔内壁に付着させることで、負極での金属析出を抑制し、二次電池の負荷特性を向上させる作用を有する二次電池用セパレータが得られる。通常、第１表面および第２表面がいずれもポリオレフィンで構成されている多孔質基材の細孔内壁に親水性の高い多糖類を付着させることは困難である。しかし、所定の方法でカルボキシル基を有する第１多糖類を多孔質基材に付着させることで、細孔内壁にまで第１多糖類を付着させることが可能である。

[0022] 多孔質基材と、多孔質基材に付着する第１多糖類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。その理由としては以下が考えられる。

[0023] 第１に、第１多糖類は、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。第１多糖類のカルボキシル基は、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。カルボキシル基の金属イオンをトラップする能力は高い。

[0024] 第２に、第１多糖類の中には、多孔質基材に付着し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種が存在する。そのような第１多糖類は、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、第１多糖類が細孔の開口を塞ぐ現象や、第１多糖類が細孔内に充填されることは容易に回避できる。第１多糖類の高い溶解性には、イオン性の高いカルボキシル基の性質が寄与していると考えられる。

[0025] 第３に、第１多糖類は、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。第１多糖類は、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

ている多孔質基材の材質（特にポリオレフィン）に比べると非水電解質との親和性が高い。第１多糖類が付着した多孔質基材で構成されたセパレータは、第１多糖類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、第１多糖類を含まないセパレータを用いた二次電池よりも第１多糖類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。

[0026] 第１多糖類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、セパレータ内に第１多糖類を含ませる場合、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。

[0027] セパレータ内の第１多糖類が多孔質基材の細孔内壁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、第１多糖類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、第１多糖類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。

[0028] 第１多糖類は所定の親水性溶媒に対して高い溶解性を示すため、多孔質基材に浸透しやすい。そのため、第１多糖類は多孔質基材の細孔内壁に沿って薄く付着し、多孔質基材表面には過剰に厚く付着しにくい。

[0029] 多糖類は、細孔内壁の形状に沿って、細孔内壁の少なくとも一部を非常に薄い膜状に覆っていると考えられる。多孔質基材の細孔内壁に付着する第１

多糖類の厚さは、４０ｎｍ以下であることが好ましく、２０ｎｍ以下であってもよい。第１多糖類の厚さは、セパレータを厚さ方向に沿って切断して得られる断面において、細孔内壁が第１多糖類で覆われている部分を１０箇所選択し、当該１０箇所で最大の厚さを測定し、その平均値として算出してもよい。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）法などによりセパレータの断面試料を得ることができる。また、多孔質基材の厚さ方向において、第１表面側の最も外側に配置された第１多糖類と、第１表面側の最も外側に配置されたポリオレフィンとの厚さ方向における距離は、１０ｎｍ以下であってもよい。このような距離は、事実上、第１多糖類により形成される膜の厚さに相当し得る。

[0030] 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第１多糖類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。第１多糖類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。

[0031] 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。第１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、水とアルコールとの混合溶媒（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。水は第１多糖類の溶解に寄与し、アルコールもしくはエタノールは水に溶解した第１多糖類の多孔質基材への浸透性の向上に寄与する。

[0032] 使用し得る第１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。第１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、グルコース、マンノースを用い得る。例えば、第１多糖類は、ガラクトース重合体、グルコース重合体、マンノース重合体の骨格を有してもよい。これらの単糖の重合体にカルボキシル基を導入することで第１多糖類を得てもよい。

[0033] 第１多糖類として、元々カルボキシル基を有する多糖類を用いることもできる。カルボキシル基を有する多糖類としては、例えば、アラビアガム、キサンタンガム、ペクチン、ジェランガム、寒天、アルギン酸、ヘパリン、ヒアルロン酸、ゼラチンなどが挙げられる。また、プルラン、マンナン、グアーガム、デンプン、グリコーゲン、キチン、アガロース、カラギーナン、グルコマンナン、ゼラチン、デキストランなどにカルボキシル基を導入することで第１多糖類を得てもよい。

[0034] 第１多糖類としては、アラビアガムおよびキサンタンガムの少なくとも一方を含むことが好ましい。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）第１多糖類に含まれるアラビアガムおよび／またはキサンタンガムの含有率は、例えば、７０質量％以上でもよく、１００質量％でもよい。

[0035] 多孔質基材には、第１多糖類の他に、スルホ基を有する第２多糖類を付着させてもよい。スルホ基もカルボキシル基と同様に高い親水性を示す基であり、スルホ基を有する第２多糖類を含むセパレータも、カルボキシル基を有する第１多糖類を含むセパレータと同様に、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。

[0036] 第２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。第２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、第２多糖類は、ガラクトース重合体の骨格を有してもよい。これらの単糖の重合体を硫酸エステル化することで第２多糖類を得てもよい。

[0037] 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、キサンタンガム、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第２多糖類を得てもよい。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、カッパ、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。

[0038] 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）第２多糖類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、カラギーナンが第２多糖類の１００質量％でもよい。

[0039] 多孔質基材に、第１多糖類とともに第２多糖類を付着させるとき、第１多糖類と第２多糖類の付着量の質量比は、特に限定されない。第１多糖類と第２多糖類との合計に占める第１多糖類の含有率は、例えば、５０質量％以上でもよく、７０質量％以上でもよく、９０質量％以上でもよい。

[0040] セパレータが第１多糖類を含むことは、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。様々な第１多糖類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（例えばアラビアガムであればガラクトース骨格およびグルコース骨格に含まれるＣ－Ｏ結合など）、Ｃ＝Ｏ結合、Ｏ－Ｈ結合などに帰属されるピークが観測される。

[0041] セパレータが第２多糖類を含む場合も同様に、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。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結合など）、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。

[0042] また、セパレータが第１多糖類に結合するカルボキシル基を含むことは質量分析（例えばＧＣ－ＭＳ（ガスクロマトグラフ質量分析）など）、ＦＴ－ＩＲなどで確認することができる。セパレータが第２多糖類を含む場合も同様に、これらの方法で確認することができる。

[0043] 単位質量あたりの第１多糖類に含まれるカルボキシル基のモル数は、例えば、１．０××１０$^{-6}$ｍｏｌ／ｇ以上１．０×１０$^{-2}$ｍｏｌ／ｇ以下であり、１．０×１０$^{-5}$ｍｏｌ／ｇ以上１．０×１０$^{-2}$ｍｏｌ／ｇ以下でもよく、１．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上１．０×１０$^{-2}$ｍｏｌ／ｇ以下でもよく、１．０×１０$^{-3}$ｍｏｌ／ｇ以上１．０×１０$^{-2}$ｍｏｌ／ｇ以下でもよい。カルボキシル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、水とアルコール（特にエタノール）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。

[0044] 見かけの単位面積あたりの多孔質基材に付着する第１多糖類の量（以下、「第１多糖類の面積密度」とも称する）は、例えば、１．０×１０$^{-5}$ｇ／ｍ^{2}以上５．０×１０$^{-1}$ｇ／ｍ^{2}以下であり、１．０×１０$^{-5}$ｇ／ｍ^{2}以上１．０×１０$^{-1}$ｇ／ｍ^{2}以下であり、１．０×１０$^{-5}$ｇ／ｍ^{2}以上５．０×１０$^{-2}$ｇ／ｍ^{2}以下であり、１．０×１０$^{-5}$ｇ／ｍ^{2}以上１．０×１０$^{-2}$ｇ／ｍ^{2}以下であり、１．０×１０$^{-4}$ｇ／ｍ^{2}以上１．０×１０$^{-2}$ｇ／ｍ^{2}以下でもよく、１．０×１０$^{-3}$ｇ／ｍ^{2}以上１．０×１０$^{-2}$ｇ／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。

[0045] 第１多糖類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℃で１時間以上加熱乾燥し、その後、乾燥質量Ｗ１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℃～３０℃）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℃で１時間以上加熱乾燥した後、乾燥質量Ｗ２を求める。第１多糖類は、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Ｗ１、Ｗ２およびサンプルのサイズ（見かけの面積）から第１多糖類の面積密度を求める。

[0046] 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第１多糖類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。

[0047] セパレータ（Ｓ）において、第１多糖類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第１多糖類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。

[0048] 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領域に分けるとき、第１領域に含まれる第１多糖類の含有量Ｃ１を、第２領域に含まれる第１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の厚さをＴとするとき、第１表面から０．５Ｔ（厚さ方向の中心）までの第１領域に存在する第１多糖類の存在確率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領域に存在する第１多糖類の存在確率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。

[0049] ＜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。

[0050] 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、複数のカルボキシル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。

[0051] （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。

[0052] 多孔質基材は、前述したように、第１表面および第２表面が、いずれもポリオレフィンで構成されていることが好ましい。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。

[0053] 多孔質基材は、更に、第１表面および第２表面の少なくとも一方に付着している耐熱層を有してもよい。すなわち、本実施形態に係るセパレータは、耐熱層を有する多孔質基材を具備する場合と、耐熱層を有さない多孔質基材を具備する場合とを包含する。耐熱層は、無機粒子および耐熱樹脂の少なくとも一方を含み、多孔質基材よりも耐熱性が高い。耐熱層は、無機粒子である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、耐熱樹脂を主成分（例えば４０質量％以上）として含んでもよい。無機フィラーとしては、アルミナ、シリカ、チタニアなどの無機粒子が挙げられる。耐熱樹脂としては、芳香族ポリアミド（アラミド）などのポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などが挙げられる。

[0054] 第１多糖類は所定の親水性溶媒に対して高い溶解性を示すため、多孔質基材に浸透しやすい。そのため、第１多糖類は多孔質基材の細孔内壁に沿って薄く均一に付着し、多孔質基材表面に過剰に厚く付着しない。多孔質基材が耐熱層を有する場合、第１多糖類は、多孔質基材の表層部に存在する耐熱層と、多孔質基材とに同様に存在してもよい。このことは、例えば、ＦＴ－ＩＲ測定によって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。多孔質基材で反射する赤外吸収スペクトルにおいてカルボキシル基に帰属されるピーク強度は、耐熱層で反射する赤外吸収スペクトルにおいてカルボキシル基に帰属されるピークの強度よりも大きくてもよく、同じ程度でもよい。例えば、耐熱層を有する多孔質基材の耐熱層側で反射される赤外吸収スペクトルと、耐熱層を有する多孔質基材から当該耐熱層を剥がして除去し、露出させた多孔質基材で反射される赤外吸収スペクトルとを比較すれば、ピークの強度の大小を確認することができる。

[0055] 多孔質基材の厚さは、特に限定されないが、例えば、１～５０μｍであり、５～３０μｍであってもよい。

[0056] （ＩＩ）多糖類溶液を準備する工程

多糖類溶液は、第１多糖類を溶媒と混合して第１多糖類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とを含むが、これに限定されない。

[0057] 多孔質基材に浸透しやすく、多孔質基材の表面および細孔内壁に第１多糖類を付着させ得る点で、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、第１多糖類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。特に水とエタノールとの混合溶媒は多孔質基材に浸透しやすく、例えば、多孔質基材の厚さをＴとすると、多孔質基材の表面から０．５Ｔ以上の位置にまで浸透することができる。多孔質基材への浸透は、例えば、セパレータを厚さ方向に沿って切断して得ら

れる断面を、ＦＴ－ＩＲで測定することにより確認することができる。多孔質基材に、第１多糖類とともに第２多糖類を付着させるときには、第１多糖類および第２多糖類がともに溶解する溶媒を選択し、多糖類溶液を調製してもよい。

[0058] （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、リップコータなどが用いられる。

[0059] 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領域に含まれる第１多糖類の含有量Ｃ１を、多孔質基材の第２表面側の第２領域に含まれる第１多糖類の含有量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。

[0060] （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、第１多糖類を第１表面側にマイグレーションさせてもよい。その結果、第１多糖類は、第１表面側において偏在した状態になる。

[0061] 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。

[0062] Ｂ．二次電池

本開示の実施形態に係る二次電池は、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。二次電池には、少なくともリチウムイオン電池、リチウム金属二次電池、全固体電池などの非水電解質二次電池が含まれる。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。

[0063] 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、複数のカルボキシル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。

[0064] 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。

[0065] ［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。

[0066] 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、導電剤、増粘剤などを含み得る。

[0067] 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。

[0068] 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、１～５０μｍであり、５～３０μｍであってもよい。

[0069] 正極活物質層の厚さは、特に限定されないが、例えば、３０μｍ以上４００μｍ以下でもよく、５０μｍ以上２５０μｍ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。

[0070] 正極活物質の粒子の平均粒子径は、例えば、３μｍ以上３０μｍ以下であり、５μｍ以上２５μｍ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（ＨＯＲＩＢＡ）製「ＬＡ－７５０」を用いることができる。

[0071] 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、Ｌｉ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。

[0072] 複合酸化物Ｎは、例えば、式（１）：$Li_{\alpha}Ni_{x1}M1_{x2}M2_{(1-x1-x2)}O_{2+\beta}$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、$0.9 \leqq \alpha \leqq 1.1$、$-0.05 \leqq \beta \leqq 0.05$、$0.5 \leqq x1 < 1$、$0 \leqq x2 \leqq 0.5$、$0 < 1-x1-x2 \leqq 0.5$を満たす。$\alpha$

は充放電により増減する。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 複合酸化物Ｎは、例えば、式（２）：$Li_{\alpha}Ni_{(1-y1-y2-y3-z)}Co_{y1}Mn_{y2}Al_{y3}M_{z}O_{2+\beta}$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≦α≦１．１、－０．０５≦β≦０．０５、０≦ｙ１≦０．１、０≦ｙ２≦０．６、０≦ｙ３≦０．１、０≦ｚ≦０．１０を満たす。Ｎｉの原子比を示す１－ｙ１－ｙ２－ｙ３－ｚ（＝ｖ）は、例えば０．５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。

[0078] 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２．０原子％以下でもよく、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、カルボキシル基を有する多糖類を含むセパレータを具備するため、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。

[0079] 正極活物質層に任意成分として含まれ得る導電剤としては、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。

[0080] ［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。

[0081] 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。

[0082] 負極合剤層は、例えば、負極活物質の粒子、結着剤など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。

[0083] 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、１～５０μｍであり、５～３０μｍであってもよい。

[0084] 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、酸化スズなどを用いてもよい。

[0085] 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、炭素相など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。

[0086] 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）な

どが挙げられる。

[0087] 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。

[0088] 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、ゴム粒子などが挙げられる。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て用いてもよい。

[0089] 導電剤としては、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。

[0090] 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。

[0091] ［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、０．５ｍｏｌ／Ｌ以上２ｍｏｌ／Ｌ以下である。電解液は、公知の添加剤を含有してもよい。

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。

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。

[0092] 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て用いてもよい。

[0093] リチウム塩としては、例えば、塩素含有酸のリチウム塩（$LiClO_4$、$LiAlCl_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$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（$LiN(SO_2F)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$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て用いてもよい。

[0094] 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収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。

[0095] 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。

[0096] 二次電池１０は、電極群１８と、電解液（図示せず）と、これらを収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。

[0097] 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。

[0098] 《実施例１》

下記の手順で、セパレータを作製した。

[0099] （Ｉ）多孔質基材を準備する工程

多孔質基材として、厚さ１２μｍのポリエチレン製の微多孔薄膜（透気度１０８秒／１００ｍＬ）を準備した。微多孔薄膜は、そのままリ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。

[0100] （ＩＩ）多糖類溶液を準備する工程

アラビアガム（第１多糖類）を０．２５質量部と、水４９．７５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アラビアガムは完全に溶解させた。

[0101] （ＩＩＩ）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領域に含まれる第１多糖類の含有量Ｃ１を第２表面側の第２領域に含まれる第１多糖類の含有量Ｃ２よりも大きくすることができた。

[0102] （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、第１多糖類が付着したセパレータを完成させた。

[0103] 得られたセパレータの透気度は、１００秒／１００ｍＬ以上５００秒／１００ｍＬ以下であった。セパレータのＩＲスペクトルをＦＴ－ＩＲで測定したところ、Ｃ＝Ｏ結合、Ｏ－Ｈ結合、Ｃ－Ｏ結合を含むアラビアガムに帰属される各種ピークが観測された。また、ＧＣ－ＭＳにより、カルボキシル基の存在が確認された。

[0104] プロピレンカーボネート（ＰＣ）２μＬを、第１多糖類を付着させたセパレータに滴下した。５分経過後、ＰＣの直径を測定した。結果を表１に示す。

[0105] 《実施例２》

多糖類溶液を準備する工程において、キサンタンガム（第１多糖類）を０．１７５質量部と、水４９．８２５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こと以外、実施例１と同様にしてセパレータを作製し、評価した。

[0106] 得られたセパレータの透気度は、１００秒／１００ｍＬ以上５００秒／１００ｍＬ以下であった。セパレータのＩＲスペクトルをＦＴ－ＩＲで測定したところ、Ｃ＝Ｏ結合、Ｏ－Ｈ結合、Ｃ－Ｏ結合を含むキサンタンガムに帰属される各種ピークが観測された。また、ＧＣ－ＭＳにより、カルボキシル基の存在が確認された。実施例１と同様にＰＣを滴下して評価を行った結果を表１に示す。

[0107] 《実施例３》

多糖類溶液を準備する工程において、アラビアガム（第１多糖類）を０．１２５質量部と、κカラギーナン（第２多糖類）を０．１２５質量部と、水４９．７５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こと以外、実施例１と同様にしてセパレータを作製し、評価した。

[0108] 得られたセパレータの透気度は、１００秒／１００ｍＬ以上５００秒／１００ｍＬ以下であった。セパレータのＩＲスペクトルをＦＴ－ＩＲで測定したところ、Ｃ＝Ｏ結合、Ｏ－Ｈ結合、Ｃ－Ｏ結合を含むアラビアガムに帰属される各種ピークと、Ｓ＝Ｏ結合、Ｃ－Ｏ－Ｓ結合、Ｃ－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、ＧＣ－ＭＳにより、カルボキシル基およびスルホ基の存在が確認された。実施例１と同様にＰＣを滴下して評価を行った結果を表１に示す。

[0109] 《実施例４》

多糖類溶液を準備する工程において、キサンタンガム（第１多糖類）を０．０８８質量部と、κカラギーナン（第２多糖類）を０．１２５質量部と、水４９．７８７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こと以外、実施例１と同様にしてセパレータを作製し、評価した。

[0110] 得られたセパレータの透気度は、１００秒／１００ｍＬ以上５００秒／１００ｍＬ以下であった。セパレータのＩＲスペクトルをＦＴ－ＩＲで測定したところ、Ｃ＝Ｏ結合、Ｏ－Ｈ結合、Ｃ－Ｏ結合を含むキサンタンガムに帰属される各種ピークと、Ｓ＝Ｏ結合、Ｃ－Ｏ－Ｓ結合、Ｃ－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、ＧＣ－ＭＳにより、カルボキシル基およびスルホ基の存在が確認された。実施例１と同様にＰＣを滴下して評価を行った結果を表１に示す。

[0111] 《比較例１》

第１多糖類を付着させる前の微多孔薄膜に、実施例１と同様にＰＣを滴下して評価を行った結果を表１に示す。

[0112] 《比較例２》

多糖類溶液を準備する工程において、多糖類であるローカストビーンガム

の溶液を実施例１と同様にして調製しようとしたが、ローカストビーンガムは水とエタノールとの混合溶媒に溶解せず、多糖類溶液を得ることはできなかった。

[0113] 《比較例３》

多糖類溶液を準備する工程において、多糖類であるグアーガムの溶液を実施例１と同様にして調製しようとしたが、グアーガムは水とエタノールとの混合溶媒に溶解せず、多糖類溶液を得ることはできなかった。

[0114]

[表1]

	多糖類					滴下したPCの5分後の直径(mm)
	第1多糖類	第1多糖類濃度(質量%)	第2多糖類	第2多糖類濃度(質量%)	その他の多糖類	
実施例1	アラビアガム	0.25	−	−	−	4.3
実施例2	キサンタンガム	0.175	−	−	−	5.2
実施例3	アラビアガム	0.125	κカラギーナン	0.125	−	5.2
実施例4	キサンタンガム	0.088	κカラギーナン	0.125	−	4.8
比較例1	−	−	−	−	−	3.5
比較例2	−	−	−	−	ローカストビーンガム	測定不能
比較例3	−	−	−	−	グアーガム	測定不能

[0115] カルボキシル基を有する第１多糖類を付着させた実施例１および実施例２のセパレータへ滴下したＰＣの５分後の直径は、第１多糖類を付着させる前の微多孔薄膜（比較例１）へ滴下したＰＣの５分後の直径と比較して大きくなっていた。セパレータの電解液に対する濡れ性もしくは浸透性が、第１多糖類の付着により高められていることが確認された。第１多糖類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。

[0116] また、スルホ基を有する第２多糖類を第１多糖類とともに付着させた実施例３および実施例４のセパレータにおいても、実施例１および実施例２のセパレータと同様の結果が得られた。第２多糖類も第１多糖類と同様に水とエタノールとの混合溶媒への溶解性が高いため、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を向上させるものと考えられる。

産業上の利用可能性

[0117] 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。

[0118] 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

[0119] 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、

前記多孔質基材の細孔内壁に付着する第１多糖類と、を含み、

前記第１多糖類が、カルボキシル基を有する、二次電池用セパレータ。

[請求項2] 前記第１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] 前記第１表面および前記第２表面が、いずれもポリオレフィンで構成されている、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] 前記多孔質基材の細孔内壁に付着する第１多糖類の厚さが、４０ｎｍ以下である、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] ＪＩＳ　Ｐ　８１１７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１～４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] 更に、前記多孔質基材の前記第１表面および前記第２表面の少なくとも一方に付着する耐熱層を有し、

前記耐熱層が、無機粒子および耐熱樹脂の少なくとも一方を含む、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] 前記多孔質基材で反射する赤外吸収スペクトルにおいてカルボキシル基に帰属されるピーク強度が、前記耐熱層で反射する赤外吸収スペクトルにおいてカルボキシル基に帰属されるピークの強度よりも大きい、請求項６に記載の二次電池用セパレータ。

[請求項8] 前記第１多糖類が、アラビアガムおよびキサンタンガムの少なくとも一方を含む、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] 前記多孔質基材に付着する第２多糖類を有し、

前記第２多糖類が、スルホ基を有する、請求項１～８のいずれか１項に記載の二次電池用セパレータ。

[請求項10] 前記第２多糖類が、カラギーナンを含む、請求項１～９のいずれか１項に記載の二次電池用セパレータ。

[請求項11] 単位質量あたりの前記第１多糖類に含まれる前記カルボキシル基のモル数が、１．０××１０$^{-6}$ｍｏｌ／ｇ以上１．０×１０$^{-2}$ｍｏｌ／ｇ以下である、請求項１～１０のいずれか１項に記載の二次電池用セパレータ。

[請求項12] 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第１多糖類の量が、１．０×１０$^{-5}$ｇ／ｍ^{2}以上５．０×１０$^{-1}$ｇ／ｍ^{2}以下である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の二次電池用セパレータ。

[請求項13] 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領域に分けるとき、

前記第１領域に含まれる前記第１多糖類の含有量Ｃ１が、前記第２領域に含まれる前記第１多糖類の含有量Ｃ２よりも大きい、請求項１～１２のいずれか１項に記載の二次電池用セパレータ。

[請求項14] 前記含有量Ｃ１と前記含有量Ｃ２との比：Ｃ１／Ｃ２が１．１以上である、請求項１３に記載の二次電池用セパレータ。

[請求項15] 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１～１４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16] 充電終止電圧が４．３Ｖ以上である、請求項１５に記載の二次電池。

[請求項17] 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、Ｌｉ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１５または１６に記載の二次電池。

[請求項18] 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１７に記載の二次電池。

[請求項19] 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、

カルボキシル基を有する第１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、

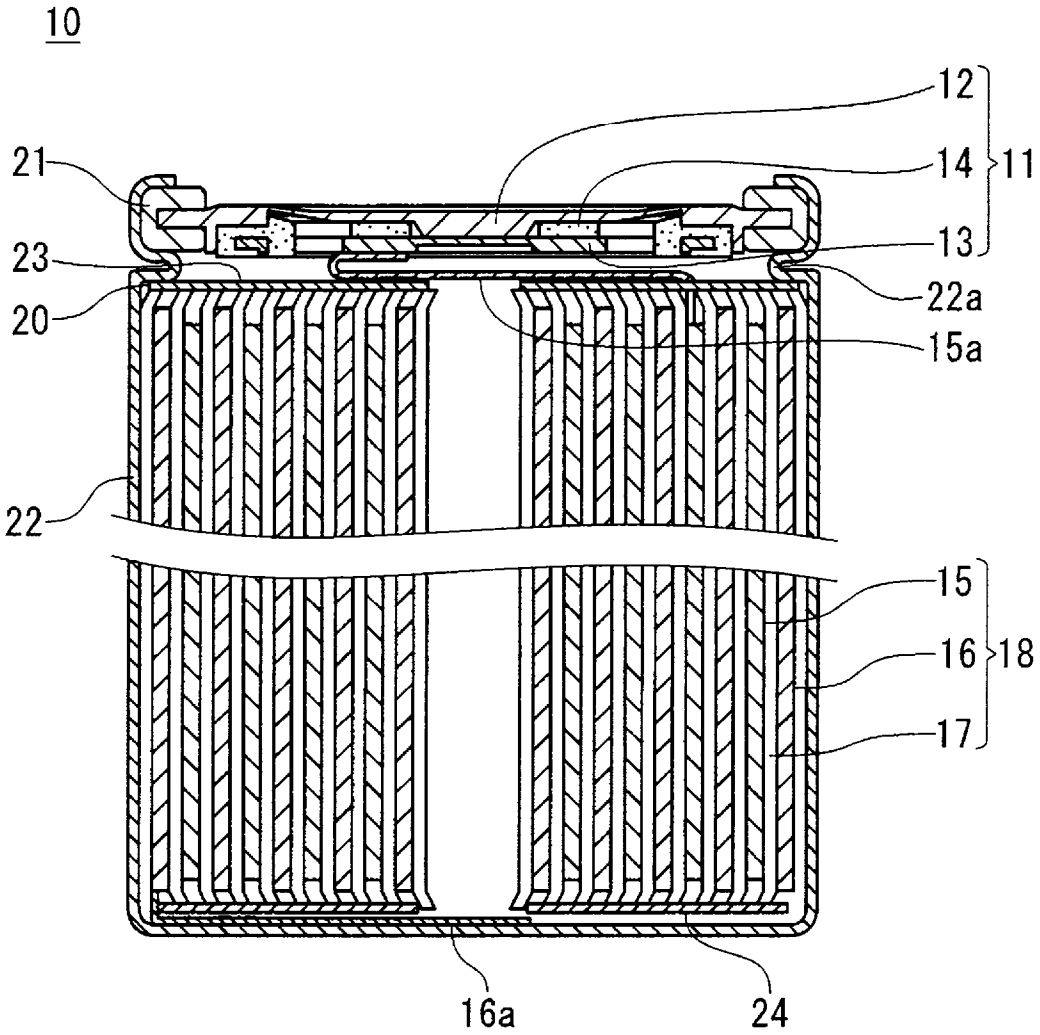
前記溶液が塗布された前記多孔質基材を乾燥する乾燥工程と、

を具備する、二次電池用セパレータの製造方法。

[請求項20] 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第１多糖類と、を含む、請求項１９に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

[請求項21] 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１９または２０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/JP2023/001001

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/429(2021.01)i; ***H01M 4/525***(2010.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i; ***H01M 50/403***(2021.01)i; ***H01M 50/417***(2021.01)i; ***H01M 50/434***(2021.01)i; ***H01M 50/443***(2021.01)i; ***H01M 50/446***(2021.01)i; ***H01M 50/449***(2021.01)i; ***H01M 50/451***(2021.01)i; ***H01M 50/489***(2021.01)i

FI: H01M50/429; H01M50/417; H01M50/489; H01M10/052; H01M4/525; H01M50/403 D; H01M50/449; H01M50/434; H01M50/443 M; H01M50/451; H01M50/446

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)

H01M50/429; H01M4/525; H01M10/052; H01M50/403; H01M50/417; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/446; H01M50/449; H01M50/451; 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 2019-537202 A (LG CHEM, LTD.) 19 December 2019 (2019-12-19) entire text, all drawings	1-21
A	JP 2005-500658 A (POWER PAPER LTD.) 06 January 2005 (2005-01-06) entire text, all drawings	1-21
A	EP 3085432 A1 (KARLSRUHE INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 26 October 2016 (2016-10-26) entire text, all drawings	1-21

☐ 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	Date of mailing of the international search report
17 March 2023	**28 March 2023**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/001001

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-537202 A	19 December 2019	US 2019/0355953 A1	
		all	
		EP 3503256 A1	
		KR 10-2018-0081472 A	
		CN 109792020 A	
JP 2005-500658 A	06 January 2005	US 2003/0036003 A1	
		all	
		US 2004/0175624 A1	
		US 2009/0123826 A1	
		US 2007/0190406 A1	
		WO 2003/017392 A1	
		WO 2005/091405 A1	
		CA 2457808 A1	
		CN 1572033 A	
EP 3085432 A1	26 October 2016	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/001001

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 50/429(2021.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 50/403(2021.01)i; H01M 50/417(2021.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/451(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i
FI: H01M50/429; H01M50/417; H01M50/489; H01M10/052; H01M4/525; H01M50/403 D; H01M50/449; H01M50/434; H01M50/443 M; H01M50/451; H01M50/446

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（ＩＰＣ））

H01M50/429; H01M4/525; H01M10/052; H01M50/403; H01M50/417; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/446; H01M50/449; H01M50/451; H01M50/489

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３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

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）

Scopus

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 2019-537202 A (エルジー・ケム・リミテッド) 19.12.2019 (2019-12-19) 全文、全図	1-21
A	JP 2005-500658 A (パワー ペーパー リミテッド) 06.01.2005 (2005-01-06) 全文、全図	1-21
A	EP 3085432 A1 (KARLSRUHE INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 26.10.2016 (2016-10-26) 全文、全図	1-21

☐ 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
“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	国際調査報告の発送日
17.03.2023	28.03.2023

名称及びあて先
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

権限のある職員（特許庁審査官）
式部　玲 4X 6111

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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/JP2023/001001

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-537202 A	19.12.2019	US 2019/0355953 A1 ALL EP 3503256 A1 KR 10-2018-0081472 A CN 109792020 A	
JP 2005-500658 A	06.01.2005	US 2003/0036003 A1 ALL US 2004/0175624 A1 US 2009/0123826 A1 US 2007/0190406 A1 WO 2003/017392 A1 WO 2005/091405 A1 CA 2457808 A1 CN 1572033 A	
EP 3085432 A1	26.10.2016	（ファミリーなし）	