

(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
2024年5月10日(10.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/095933 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/052 (2010.01) H01M 50/434 (2021.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 50/443 (2021.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 50/446 (2021.01)
H01M 50/417 (2021.01) H01M 50/449 (2021.01)
H01M 50/423 (2021.01) H01M 50/457 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/038993

(22) 国際出願日: 2023年10月27日(27.10.2023)

(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 2022-175127 2022年10月31日(31.10.2022) JP

(71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/
JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島
三丁目2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 藪内 直明 (YABUUCHI, Naoaki);
〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台
7 9 番 1 号 国立大学法人横浜国立大学内

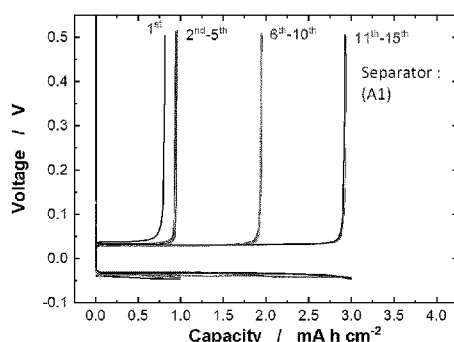
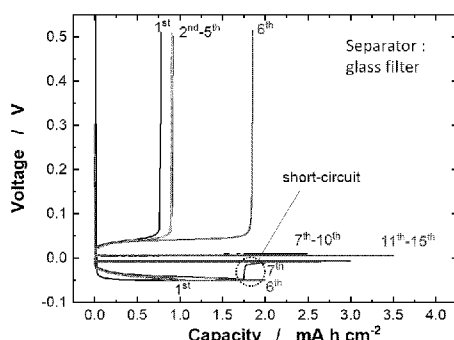
Kanagawa (JP). 西川 聡(NISHIKAWA, Satoshi);
〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2
番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO,
NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿
区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, 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, MU, 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.

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池



(57) Abstract: This lithium secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode, an electrolytic solution, and a separator, wherein: the negative electrode is operated by dissolution and deposition of metallic lithium; the electrolytic solution contains a non-aqueous solvent and a lithium salt and has a lithium salt concentration of 3.0 mol/L or higher; and the separator has a polyolefin microporous membrane and a porous layer that is provided on one surface or both surfaces of the polyolefin microporous membrane and that contains a wholly aromatic polyamide.

(57) 要約: リチウム二次電池は、正極と負極と電解液とセパレータとを備え、負極が金属リチウムの溶解析出によって作動し、電解液が非水溶媒及びリチウム塩を含有しリチウム塩濃度が3.0 mol/L以上であり、セパレータがポリオレフィン微多孔膜とポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面に設けられ全芳香族ポリアミドを含有する多孔質層とを有する。

(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, SC, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、リチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] 二次電池の耐熱性を高める目的で、ポリアミド等の耐熱性樹脂を含有する多孔質層を設けたセパレータ、及び当該セパレータを備える二次電池が開発されている。

例えば特許文献1には、芳香族ポリアミドを含む多孔性フィルムをセパレータとして用いたリチウムイオン電池が開示されている。

例えば特許文献2には、ポリアミド等を含む耐熱層を設けたセパレータを備える二次電池が開示されている。

例えば特許文献3には、全芳香族ポリアミド等を含む耐熱性多孔質層を備える蓄電デバイス用セパレータが開示されている。

[0003] リチウム塩濃度が高い高塩濃度電解液が二次電池用に開発されている。

例えば特許文献4には、リチウムイミド塩と溶媒のモル比が1：0.8～1：2.0である非水電解液が開示されている。

例えば特許文献5には、リチウム塩1molに対し非水溶媒を3mol以下含む電解液が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-060724号公報

特許文献2：特開2013-222582号公報

特許文献3：国際公開第2021/210318号

特許文献4：特開2019-160723号公報

特許文献5：国際公開第2013/146714号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] リチウム二次電池は、金属リチウムの溶解析出によって作動する負極を備える二次電池である。リチウム二次電池は、理論上はリチウムイオン二次電池を超えるエネルギー密度の実現が可能である。リチウム二次電池にリチウム塩濃度が高い高塩濃度電解液を適用すれば、エネルギー密度が高い上に、高塩濃度電解液の利点を備えたリチウム二次電池が得られる。ただし、このリチウム二次電池の実用化は、以下の理由から困難であった。

[0006] リチウム二次電池は、析出反応である充電過程を繰り返すことによって、負極上に、樹状に析出した金属リチウム（「リチウムデンドライト」と呼ばれる。）が発生することがある。リチウムデンドライトの発生は、すなわち負極の変形であり、二次電池のサイクル特性を低下させる。また、リチウムデンドライトが成長し正極まで達すれば、電池の短絡を招く。

[0007] 高塩濃度電解液は一般的に粘度が高く、従来、高塩濃度電解液が浸透可能なセパレータの種類が限られていた。電池のセパレータに汎用されている単層ポリオレフィン微多孔膜は、高塩濃度電解液が浸透しにくく、高塩濃度電解液を備える二次電池のセパレータには不向きである。一方、ガラス繊維不織布は、孔径が比較的大きいので高塩濃度電解液が浸透可能であり、高塩濃度電解液を備える二次電池のセパレータとして適用可能である。

しかし、ガラス繊維不織布のように孔径が比較的大きいセパレータを用いた場合、電極上にリチウムデンドライトが発生し成長しやすい。リチウム二次電池にガラス繊維不織布を適用した場合、負極上でのリチウムデンドライトの発生と成長は抑制しがたく、サイクル特性の低下が顕著であり、また電池が短絡する危険性が高まる。

[0008] 本開示は上記状況のもとになされた。

本開示は、リチウムデンドライトが発生しにくく、サイクル特性に優れるリチウム二次電池を提供することを目的とし、これを達成することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

[0010] <1>

正極と、

金属リチウムの溶解析出によって作動する負極と、

非水溶媒及びリチウム塩を含有しリチウム塩濃度が 3.0 mol/L 以上である電解液と、

ポリオレフィン微多孔膜及び、前記ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面に設けられ全芳香族ポリアミドを含有する多孔質層を有するセパレータと、を備える、

リチウム二次電池。

<2>

前記リチウム塩が、スルホンアミドリチウム塩及びスルホンイミドリチウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、<1>に記載のリチウム二次電池。

<3>

前記負極が金属リチウム層を備える、<1>又は<2>に記載のリチウム二次電池。

<4>

前記負極が、表面に金属リチウムが析出される集電体を備える、<1>又は<2>に記載のリチウム二次電池。

<5>

前記正極が、リチウムを電気化学的にドーピング及び脱ドーピングするリチウム含有活物質を含有する活物質層を備える、<1>～<4>のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

<6>

前記セパレータが前記ポリオレフィン微多孔膜の両面に前記多孔質層を有する、<1>～<5>のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

<7>

前記全芳香族ポリアミドがメタ型全芳香族ポリアミドを含む、＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載のリチウム二次電池。

＜８＞

前記多孔質層がさらに無機粒子を含有する、＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載のリチウム二次電池。

＜９＞

前記無機粒子が金属硫酸塩粒子を含む、＜８＞に記載のリチウム二次電池。

＜１０＞

前記無機粒子の平均一次粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下である、＜８＞又は＜９＞に記載のリチウム二次電池。

発明の効果

[0011] 本開示によれば、リチウムデンドライトが発生しにくく、サイクル特性に優れるリチウム二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]参考例１及び参考例２の２電極式セルの充放電曲線である。

[図2]参考例２、参考例３及び参考例４の２電極式セルの充放電曲線である。

[図3]参考例２、参考例３及び参考例４の２電極式セルのサイクル特性を示すグラフである。

[図4]実施例１及び比較例１の２電極式セルの充放電曲線である。

[図5]実施例１及び比較例１の２電極式セルのサイクル特性を示すグラフである。

[図6]実施例２及び比較例２の２電極式セルの充放電曲線である。

[図7]実施例２及び比較例２の２電極式セルのサイクル特性を示すグラフである。

[図8]実施例３及び比較例３の２電極式セルの充放電曲線とサイクル特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本開示の実施形態について説明する。これらの説明及び実施例は実施形態を例示するものであり、実施形態の範囲を制限するものではない。

[0014] 本開示において「A及び／又はB」は、「A及びBのうちの少なくとも1つ」と同義である。つまり、「A及び／又はB」は、Aだけであってもよいし、Bだけであってもよいし、A及びBの組み合わせであってもよい、という意味である。

[0015] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0016] 本開示において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0017] 本開示において実施形態を図面を参照して説明する場合、当該実施形態の構成は図面に示された構成に限定されない。

[0018] 本開示において組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計量を意味する。

[0019] 本開示において各成分に該当する粒子は複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、各成分の粒径は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

[0020] 本開示において、MD (Machine Direction) とは、長尺状に製造されるポリオレフィン微多孔膜及びセパレータにおいて長尺方向を意味し、TD (Transverse Direction) とは、ポリオレフィン微多孔膜及びセパレータの面方向

においてMDに直交する方向を意味する。本開示において、TDを「幅方向」ともいう。

[0021] 本開示において、セパレータを構成する各層の積層関係について「上」及び「下」で表現する場合、ポリオレフィン微多孔膜に対してより近い層について「下」といい、ポリオレフィン微多孔膜に対してより遠い層について「上」という。

[0022] <リチウム二次電池>

本開示のリチウム二次電池は、正極と負極と電解液とセパレータとを備える。

本開示のリチウム二次電池が備える負極は、金属リチウムの溶解析出によって作動する負極である。

本開示のリチウム二次電池が備える電解液は、非水溶媒及びリチウム塩を含有し、リチウム塩濃度が3.0mol/L以上の電解液である。

本開示のリチウム二次電池が備えるセパレータは、ポリオレフィン微多孔膜と、ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面に設けられ全芳香族ポリアミドを含有する多孔質層とを有するセパレータである。以下、当該セパレータを「セパレータ(A)」ともいい、全芳香族ポリアミドを含有する多孔質層を「多孔質層(A)」ともいう。

[0023] 多孔質層(A)は全芳香族ポリアミドを含有する。全芳香族ポリアミドには極性基が多く含まれており、高塩濃度電解液と高い親和性を示すと推測される。したがって、多孔質層(A)を有するセパレータ(A)には高塩濃度電解液が浸透する。

本開示のリチウム二次電池は、セパレータ(A)を備えることによって、高塩濃度電解液を採用することが可能である。

[0024] セパレータ(A)のポリオレフィン微多孔膜及び多孔質層(A)は、ガラス繊維不織布に比べて、孔径が小さく且つ孔径の均一性が高い膜及び層である。つまり、セパレータ(A)は、ガラス繊維不織布に比べて、多孔質構造が緻密である。緻密な多孔質構造を有するセパレータ(A)が対向する負極

においては、リチウムデンドライトが発生しにくい。

本開示のリチウム二次電池は、セパレータ（A）を備えることによって、リチウムデンドライトが発生しにくく、サイクル特性に優れる。

[0025] 以下、本開示のリチウム二次電池が備える構成を詳細に説明する。

[0026] [正極]

正極は、例えば、集電体と、集電体の片面又は両面に配置された正極活物質層とを備える。

[0027] 正極の集電体としては金属箔が好ましい。金属箔として、アルミニウム箔、チタン箔、ステンレス箔などが挙げられる。正極の集電体の厚さは、 $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ が好ましい。

[0028] 正極活物質層は、正極活物質と樹脂とを含むことが好ましい。正極活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。

[0029] 正極活物質として、リチウムを電気化学的にドーピング及び脱ドーピングするリチウム含有活物質が好ましい。リチウム含有活物質として、リチウム含有遷移金属酸化物及び金属リン酸塩が挙げられる。リチウム含有遷移金属酸化物及び金属リン酸塩として、 LiCoO_2 、 LiCoPO_4 、 $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_{0.96}\text{NiO}_2$ 、 LiNiPO_4 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 LiMnPO_4 、 LiFeO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ 、 Li_2MoO_4 等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

[0030] 樹脂として、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、アルギン酸塩などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

[0031] 導電助剤として、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維などの炭素材料が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

[0032] [負極]

負極は、金属リチウムの溶解析出によって作動する負極である。負極は、下記の形態（１）及び形態（２）のいずれかが好ましい。

[0033] 形態（１）：金属リチウム層を備える負極。

形態（２）：表面に金属リチウムが析出される集電体を備える負極。

[0034] ー形態（１）ー

形態（１）の負極は、例えば、集電体と、集電体の片面又は両面に配置された金属リチウム層とを備える。

[0035] 形態（１）における集電体としては金属箔が好ましい。金属箔として、銅箔、銀箔、ステンレス箔、パラジウム箔などが挙げられる。形態（１）における集電体としては銅箔が好ましい。形態（１）における集電体の厚さは、 $3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ が好ましい。

[0036] 形態（１）における金属リチウム層は、リチウム単体の層である。金属リチウム層の厚さは、 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が好ましい。金属リチウム層として、市販の金属リチウム箔が使用可能である。金属リチウム層は、蒸着法にて集電体上に形成してもよい。

[0037] ー形態（２）ー

形態（２）の負極は、集電体上に予め負極活物質層を設けることを要しない。形態（２）を採用したリチウム二次電池においては、充電の際に、正極のリチウム含有活物質から脱ドーブされたりチウムイオンが負極集電体上に金属リチウムとして析出する。

[0038] 形態（２）における集電体としては金属箔が好ましい。金属箔として、銅箔、銀箔、ステンレス箔、パラジウム箔などが挙げられる。形態（２）における集電体としては銅箔が好ましい。形態（２）における集電体の厚さは、 $3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ が好ましい。

[0039] 形態（２）の負極は、形態（１）の負極に比べて薄く、電池のエネルギー密度を高める観点から有利である。

[0040] [電解液]

電解液は、非水溶媒及びリチウム塩を含有し、リチウム塩濃度が 3.0m

○ $1/L$ 以上である。電解液にリチウム塩が複数種類含まれる場合、電解液に含まれる複数種類のリチウム塩の合計濃度が 3.0 mol/L 以上である。

[0041] リチウム塩濃度が高い高塩濃度電解液が特徴的な溶液構造を有することが報告されている (Y. Yamada, et al., J. Am. Chem. Soc., 136, 5039-5046, 2014)。この溶液構造の特徴は、すべての溶媒分子がリチウムイオン (Li^+) に配位し、未配位の溶媒分子がないこと、それでも Li^+ の安定溶媒和状態である 4 配位が未達であるので、リチウム塩の対アニオンが Li^+ に配位することである。

上記の溶液構造を有する高塩濃度電解液は、電気化学的な高度の安定性、揮発性及び燃焼性の低下、電位窓の拡張、正極活物質中の遷移金属の溶出抑制などの特性を示す。

[0042] 電解液のリチウム塩濃度は、高塩濃度電解液の特性を実現する観点から、 3.0 mol/L 以上であり、 5.0 mol/L 以上が好ましく、 5.3 mol/L 以上がより好ましい。

電解液のリチウム塩濃度は、電解液の粘度を抑える観点から、 10.0 mol/L 以下が好ましく、 7.0 mol/L 以下がより好ましく、 6.0 mol/L 以下が更に好ましい。

[0043] 電解液のリチウム塩濃度は、高塩濃度電解液の特性実現と粘度抑制とを両立する観点から、 $3.0\text{ mol/L} \sim 7.0\text{ mol/L}$ が好ましく、 $5.0\text{ mol/L} \sim 6.0\text{ mol/L}$ がより好ましい。

[0044] 非水溶媒として、リチウム二次電池に使用される公知のあらゆる非水溶媒が挙げられる。具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びそのフッ素置換体等の鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル；酢酸メチル等の鎖状エステル類；1, 2-ジメトキシエタン、エチルメ

チルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトニトリル、メトキシプロピオニトリルのニトリル類；トリエチルアミン等のアミン類；メタノール等のアルコール類；アセトン等のケトン類；含フッ素アルカン；ジメチルスルホキシド；スルホラン；などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

[0045] 非水溶媒として、比較的粘度の低い溶媒である、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びそのフッ素置換体等の鎖状カーボネートが好ましく、ジメチルカーボネートがより好ましい。比較的粘度の低い溶媒を用いた電解液は、リチウム塩を高濃度で含有しても粘度が比較的low、セパレータへの浸透性が高い。

[0046] リチウム塩として、リチウム二次電池に使用される公知のあらゆるリチウム塩が挙げられる。具体的には、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ （別名「 LiFSA 」又は「 LiFSI 」）、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ （別名「 LiTFSA 」又は「 LiTFSI 」）、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ （別名「 LiBETA 」又は「 LiBETI 」）、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}$ 等のスルホンアミドリチウム塩及びスルホンイミドリチウム塩； $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等のスルホンメチドリチウム塩； LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等のスルホン酸リチウム塩； LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 ；などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

[0047] リチウム塩として、嵩高いアニオンを含有し解離が容易で電気化学的に安定であることによって二次電池がサイクル特性に優れる観点から、スルホンアミドリチウム塩及びスルホンイミドリチウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。具体的には、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ （別名「 LiFSA 」又は「 LiFSI 」）、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ （別名「 LiTFSA 」又は「 LiTFSI 」）、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ （別名「 LiBETA 」又は「 LiBETI 」）、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}$ 等

が好ましい。

[0048] 電解液としては、非水溶媒がジメチルカーボネートであり、スルホンアミドリチウム塩及びスルホンイミドリチウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種のリチウム塩を含有し、リチウム塩濃度が $3.0\text{ mol/L} \sim 7.0\text{ mol/L}$ である電解液が好ましい。ここでリチウム塩濃度は、 $5.0\text{ mol/L} \sim 6.0\text{ mol/L}$ がより好ましい。

[0049] 電解液は添加剤を含んでもよい。添加剤として、ビニレンカーボネート、プロパンスルトン、tert-ブチルベンゼン、フルオロエチレンカーボネート、リチウムビス（オキサレート）ボレート、スクシノニトリル、アジポニトリル、トリイソプロポキシボロキシシ、スルホラン、ハイドロフルオロエーテル、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

[0050] [セパレータ（A）]

セパレータ（A）は、ポリオレフィン微多孔膜と、ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面に設けられた多孔質層（A）とを有する。多孔質層（A）は全芳香族ポリアミドを含有する多孔質層である。多孔質層（A）は、ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面において、セパレータの最外層であることが好ましい。

[0051] セパレータ（A）の実施形態として、下記の形態（a）～（c）が挙げられる。

[0052] 形態（a）：ポリオレフィン微多孔膜の両面に多孔質層（A）を有するセパレータ。当該セパレータにおいて一方の面の多孔質層（A）と他方の面の多孔質層（A）とは、成分及び／又は組成において同じでもよく異なってもよい。

[0053] 形態（b）：ポリオレフィン微多孔膜の一方の面に多孔質層（A）を有し、ポリオレフィン微多孔膜の他方の面に別の多孔質層（すなわち、全芳香族ポリアミドを含有しない多孔質層）を有するセパレータ。別の多孔質層として、例えば、正極とセパレータ（A）との接着を目的にした接着層が挙げら

れる。

[0054] 形態（c）：ポリオレフィン微多孔膜の一方の面に多孔質層（A）を有し、ポリオレフィン微多孔膜の他方の面に層を有しない（すなわち、ポリオレフィン微多孔膜の表面が露出している。）セパレータ。

[0055] セパレータ（A）は、高塩濃度電解液の浸透性により優れる観点から、形態（a）であることが好ましい。

[0056] セパレータ（A）は、セパレータ全体の厚さを抑えてエネルギー密度のより高い二次電池を得る観点から、形態（c）であることが好ましい。

[0057] 以下、セパレータ（A）が有するポリオレフィン微多孔膜及び多孔質層（A）の詳細を説明する。

[0058] ーポリオレフィン微多孔膜ー

本開示においてポリオレフィン微多孔膜とは、ポリオレフィンを含有する微多孔膜を意味する。本開示において微多孔膜とは、内部に多数の微細孔を有し、微細孔が連結した構造となっており、一方の面から他方の面へと気体又は液体が通過可能となった膜を意味する。

[0059] ポリオレフィン微多孔膜として、電池セパレータに用いられる公知のあらゆるポリオレフィン微多孔膜が挙げられる。ポリオレフィン微多孔膜は、シャットダウン機能を発現する観点から、ポリエチレンを含有することが好ましい。ポリオレフィン微多孔膜は、高温に曝されたときに容易に破膜しない耐熱性を備える観点から、ポリプロピレンを含有することが好ましい。

[0060] ポリオレフィン微多孔膜は、シャットダウン機能と、高温に曝されたときに容易に破膜しない耐熱性とを備える観点から、ポリエチレン及びポリプロピレンを含有することが好ましい。ポリエチレン及びポリプロピレンを含有するポリオレフィン微多孔膜としては、ポリエチレンとポリプロピレンが1つの層に混在している微多孔膜が挙げられる。この微多孔膜は、シャットダウン機能と耐熱性の両立という観点から、95質量%以上のポリエチレンと5質量%以下のポリプロピレンとを混合して含有することが好ましい。また、シャットダウン機能と耐熱性の両立という観点から、2層以上の積層構造

を備え、少なくとも1層がポリエチレンを含有し、少なくとも1層がポリプロピレンを含有する構造のポリオレフィン微多孔膜も好ましい。

[0061] ポリオレフィン微多孔膜の実施形態の一例として、主成分がポリエチレンであるポリエチレン微多孔膜が挙げられる。ポリエチレン微多孔膜は、全体の質量に占めるポリエチレンの質量が95質量%以上であることが好ましい。

[0062] ポリオレフィン微多孔膜に含まれるポリオレフィンとしては、重量平均分子量 (M_w) が10万～500万のポリオレフィンが好ましい。ポリオレフィンの M_w が10万以上であると、微多孔膜に十分な力学特性を付与できる。ポリオレフィンの M_w が500万以下であると、微多孔膜のシャットダウン特性が良好であるし、微多孔膜の成形がしやすい。

ポリオレフィンの M_w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography, GPC) により測定した、ポリスチレン換算の分子量である。微多孔膜から抽出したポリオレフィン又は微多孔膜の形成に用いるポリオレフィンを試料にして測定する。

[0063] ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、熔融したポリオレフィンをTダイから押し出してシート化し、これを結晶化処理した後に延伸し、次いで熱処理をして微多孔膜とする方法：流動パラフィンなどの可塑剤と一緒に熔融したポリオレフィンをTダイから押し出し、これを冷却してシート化し、延伸した後、可塑剤を抽出し熱処理をして微多孔膜とする方法；などが挙げられる。

[0064] ポリオレフィン微多孔膜の表面には、多孔質層 (A) を形成するための塗工液との濡れ性を向上させる目的で、ポリオレフィン微多孔膜の性質を損なわない範囲で、各種の表面処理を施してもよい。表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、紫外線照射処理等が挙げられる。

[0065] ーポリオレフィン微多孔膜の特性ー

ポリオレフィン微多孔膜の厚さは、セパレータの製造歩留り及び電池の製造歩留りの観点から、3 μm 以上が好ましく、5 μm 以上がより好ましく、

6 μm 以上が更に好ましい。

ポリオレフィン微多孔膜の厚さは、電池のエネルギー密度を高める観点から、25 μm 以下が好ましく、20 μm 以下がより好ましく、15 μm 以下が更に好ましい。

ポリオレフィン微多孔膜の厚さ (μm) は、接触式の厚み計にて10 cm四方内の20点を測定し、これを平均した値である。

[0066] ポリオレフィン微多孔膜のガーレ値 (JIS P8117:2009) は、電池の短絡を抑制する観点から、20秒/100 mL以上が好ましく、30秒/100 mL以上がより好ましく、50秒/100 mL以上が更に好ましい。

ポリオレフィン微多孔膜のガーレ値 (JIS P8117:2009) は、イオン透過性の観点から、200秒/100 mL以下が好ましく、180秒/100 mL以下がより好ましく、160秒/100 mL以下が更に好ましい。

ポリオレフィン微多孔膜のガーレ値は、JIS P8117:2009に従って、ガーレ式デンソメータを用いて測定し求める。

[0067] ポリオレフィン微多孔膜の空孔率は、適切な膜抵抗やシャットダウン機能を得る観点から、20%~60%が好ましく、30%~50%がより好ましい。ポリオレフィン微多孔膜の空孔率 ε (%) は、下記の式により求める。

$$\varepsilon = \{1 - W_s / (d_s \cdot t)\} \times 100$$

ここに、 W_s はポリオレフィン微多孔膜の目付 (g/m^2)、 d_s はポリオレフィン微多孔膜の真密度 (g/cm^3)、 t はポリオレフィン微多孔膜の厚さ (μm) である。目付とは、単位面積当たりの質量である。

[0068] ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径は、イオン透過性と電池の短絡抑制とを両立する観点から、15 nm~100 nmが好ましい。ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径は、パームポロメーター (CFP-1500-A、PMI社) を用いて、ASTM E1294-89に従って測定する。

[0069] ポリオレフィン微多孔膜の好ましい形態として、ポリオレフィン微多孔膜

の空孔の壁面の一部又は全部を全芳香族ポリアミドが被覆している形態が挙げられる。当該形態のポリオレフィン微多孔膜には高塩濃度電解液が浸透しやすい。

[0070] ポリオレフィン微多孔膜の好ましい形態として、ポリオレフィン微多孔膜の孔中に、繊維状の全芳香族ポリアミドが含まれている形態が挙げられる。当該形態のポリオレフィン微多孔膜には高塩濃度電解液が浸透しやすい。

ポリオレフィン微多孔膜への高塩濃度電解液の浸透性の観点から、少なくともポリオレフィン微多孔膜の表面に近い領域の孔中に繊維状の全芳香族ポリアミドが含まれていることが好ましく、ポリオレフィン微多孔膜の全体の孔中に繊維状の全芳香族ポリアミドが含まれていることがより好ましい。

全芳香族ポリアミドが微細な繊維状であるのでポリオレフィン微多孔膜の微細孔を閉塞せず、したがって、ポリオレフィン微多孔膜の一方の面から他方の面へと気体又は液体が通過可能である。

繊維状の全芳香族ポリアミドを構成する全芳香族ポリアミドの詳細及び好ましい形態は、多孔質層（A）に含まれる全芳香族ポリアミド（後述する。）と同様である。

[0071] ー多孔質層（A）ー

本開示において多孔質層とは、内部に多数の微細孔を有し、微細孔が連結した構造となっており、一方の面から他方の面へと気体又は液体が通過可能な層である。

[0072] 多孔質層（A）は、全芳香族ポリアミドを含有する。全芳香族ポリアミドとは、主鎖がベンゼン環とアミド結合のみから構成されているポリアミドを意味する。ただし、全芳香族ポリアミドには少量の脂肪族単量体が共重合されていてもよい。全芳香族ポリアミドはアラミドとも呼ばれる。

[0073] 全芳香族ポリアミドは、メタ型全芳香族ポリアミドでもよく、パラ型全芳香族ポリアミドでもよく、メタ型全芳香族ポリアミドとパラ型全芳香族ポリアミドの混合物でもよい。

[0074] 全芳香族ポリアミドは、多孔質層（A）の形成時にポリオレフィン微多孔

膜の空孔内に入り込みやすい観点から、柔軟性の高いポリマーであることが好ましい。この観点から、全芳香族ポリアミドは、パラ型全芳香族ポリアミドよりもメタ型全芳香族ポリアミドが好ましい。ポリオレフィン微多孔膜の空孔の壁面に全芳香族ポリアミド（例えばメタ型全芳香族ポリアミド）が付着している、又は、繊維状の全芳香族ポリアミド（例えば繊維状のメタ型全芳香族ポリアミド）が孔中に含まれることで、高塩濃度電解液がポリオレフィン微多孔膜に浸透しやすい。

[0075] 全芳香族ポリアミドは、多孔質層（A）の形成時にポリオレフィン微多孔膜の空孔内に入り込みやすい観点から、メタ型全芳香族ポリアミドであることが好ましく、ポリメタフェニレンイソフタルアミドが特に好ましい。

[0076] 多孔質層（A）に含まれる全芳香族ポリアミドの含有量は、多孔質層（A）に含まれる全樹脂量に対して、85質量％～100質量％が好ましく、90質量％～100質量％がより好ましく、95質量％～100質量％が更に好ましく、100質量％が特に好ましい。

[0077] 多孔質層（A）がポリオレフィン微多孔膜の両面にある場合、一方の多孔質層（A）に含まれる全芳香族ポリアミドの種類及び／又は含有量と、他方の多孔質層（A）に含まれる全芳香族ポリアミドの種類及び／又は含有量とは、同じでもよく異なってもよい。

[0078] 多孔質層（A）は、全芳香族ポリアミド以外のその他の樹脂を含有してもよい。その他の樹脂として、ポリアミドイミド、ポリ-N-ビニルアセトアミド、ポリアクリルアミド、共重合ポリエーテルポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、ビニルニトリル化合物（アクリロニトリル、メタクリロニトリル等）の単独重合体又は共重合体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル（ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等）、ポリスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、及びこれらの混合物が

挙げられる。

[0079] 多孔質層（A）に含まれるその他の樹脂の含有量は、多孔質層（A）に含まれる全樹脂量に対して、0質量%～15質量%が好ましく、0質量%～10質量%がより好ましく、0質量%～5質量%が更に好ましく、0質量%が特に好ましい。多孔質層（A）は全芳香族ポリアミド以外のその他の樹脂を含有しないことが理想的である。

[0080] 多孔質層（A）は、当該層の耐熱性及び多孔質化の観点から、無機粒子を含有することが好ましい。

[0081] 無機粒子として、金属硫酸塩粒子、金属水酸化物粒子、金属酸化物粒子、金属炭酸塩粒子、金属窒化物粒子、金属フッ化物粒子、粘土鉱物粒子などが挙げられる。無機粒子は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0082] 金属硫酸塩粒子を構成する金属硫酸塩として、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウム、硫酸カルシウム、硫酸カルシウム二水和物、ミョウバン、ジャロサイトなどが挙げられる。

[0083] 金属水酸化物粒子を構成する金属水酸化物として、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化クロム、水酸化ジルコニウム、水酸化セリウム、水酸化ニッケルなどが挙げられる。

[0084] 金属酸化物粒子を構成する金属酸化物として、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）、酸化マグネシウム、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ベーマイト（アルミナ1水和物）、チタニア（ TiO_2 ）、シリカ（ SiO_2 ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）、酸化亜鉛などが挙げられる。

[0085] 金属炭酸塩粒子を構成する金属炭酸塩として、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどが挙げられる。

[0086] 金属窒化物粒子を構成する金属窒化物として、窒化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化カルシウム、窒化チタンなどが挙げられる。

[0087] 金属フッ化物粒子を構成する金属フッ化物として、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどが挙げられる。

- [0088] 粘土鉱物粒子を構成する粘土鉱物として、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、アパタイト、タルクなどが挙げられる。
- [0089] 無機粒子は、シランカップリング剤等により表面修飾された無機粒子でもよい。
- [0090] 無機粒子として、電解液又は電解質を分解しにくく、したがって電池内部でガス発生を起しにくい観点から、金属硫酸塩粒子が好ましく、硫酸バリウム粒子がより好ましい。
- [0091] 無機粒子として金属硫酸塩粒子を用いる場合、多孔質層（A）に含まれる無機粒子全体に占める金属硫酸塩粒子の量は、電池内部でのガス発生を抑制する観点から、80質量%以上が好ましく、85質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましく、95質量%以上がより更に好ましく、100質量%が最も好ましい。
- [0092] 無機粒子として硫酸バリウム粒子を用いる場合、多孔質層（A）に含まれる無機粒子全体に占める硫酸バリウム粒子の量は、電池内部でのガス発生を抑制する観点から、80質量%以上が好ましく、85質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましく、95質量%以上がより更に好ましく、100質量%が最も好ましい。
- [0093] 無機粒子として、電気化学的な安定性が高い観点から、酸化マグネシウム粒子、水酸化マグネシウム粒子、炭酸マグネシウム粒子、窒化マグネシウム粒子、フッ化マグネシウム粒子等のマグネシウム化合物粒子が好ましく、酸化マグネシウム粒子及び水酸化マグネシウム粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。
- [0094] 無機粒子としてマグネシウム化合物粒子を用いる場合、多孔質層（A）に含まれる無機粒子全体に占めるマグネシウム化合物粒子の量は、電気化学的な安定性が高い観点から、80質量%以上が好ましく、85質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましく、95質量%以上がより更に好ましく、100質量%が最も好ましい。
- [0095] 多孔質層（A）がポリオレフィン微多孔膜の両面にある場合、一方の多孔

質層（A）に含まれる無機粒子の種類及び／又は含有量と、他方の多孔質層（A）に含まれる無機粒子の種類及び／又は含有量とは、同じでもよく異なっているもよい。

[0096] 無機粒子の粒子形状に限定はなく、球状、板状、針状、不定形状のいずれでもよい。無機粒子は、電池の短絡抑制の観点及び均一性の高い緻密な多孔質層を形成する観点から、球状又は板状の粒子であることと、凝集していない一次粒子であることが好ましい。

[0097] 多孔質層（A）に含まれる無機粒子の平均一次粒径は、当該層の多孔質化の観点及び均一性の高い緻密な多孔質層を形成する観点から、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以上 $0.15\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0098] 無機粒子として金属硫酸塩粒子を用いる場合、多孔質層（A）に含まれる金属硫酸塩粒子の平均一次粒径は、当該層の多孔質化の観点及び均一性の高い緻密な多孔質層を形成する観点から、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以上 $0.15\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0099] 無機粒子として硫酸バリウム粒子を用いる場合、多孔質層（A）に含まれる硫酸バリウム粒子の平均一次粒径は、当該層の多孔質化の観点及び均一性の高い緻密な多孔質層を形成する観点から、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以上 $0.15\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0100] 無機粒子としてマグネシウム化合物粒子を用いる場合、多孔質層（A）に含まれるマグネシウム化合物粒子の平均一次粒径は、当該層の多孔質化の観点及び均一性の高い緻密な多孔質層を形成する観点から、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以上 $0.15\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0101] 多孔質層に含まれる無機粒子の平均一次粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察において無作為に選んだ無機粒子100個の長径を計測し、

100個の長径を平均することで求める。SEM観察に供する試料は、多孔質層を形成する材料である無機粒子、又は、セパレータの多孔質層から取り出した無機粒子である。セパレータの多孔質層から無機粒子を取り出す方法に制限はない。当該方法は、例えば、セパレータから剥がした多孔質層を、樹脂を溶解する有機溶剤に浸漬して有機溶剤で樹脂を溶解させ無機粒子を取り出す方法；セパレータから剥がした多孔質層を800℃程度に加熱して樹脂を消失させ無機粒子を取り出す方法；などである。

[0102] 多孔質層（A）がポリオレフィン微多孔膜の両面にある場合、一方の多孔質層（A）に含まれる無機粒子の平均一次粒径と、他方の多孔質層（A）に含まれる無機粒子の平均一次粒径とは、同じでもよく異なってもよい。

[0103] 多孔質層（A）の固形分体積に占める無機粒子の体積割合は、10体積%以上90体積%以下が好ましく、20体積%以上80体積%以下がより好ましく、30体積%以上75体積%以下が更に好ましい。本開示において多孔質層の固形分体積とは、多孔質層の空孔を除いた体積を意味する。

[0104] 無機粒子として金属硫酸塩粒子を用いる場合、多孔質層（A）の固形分体積に占める金属硫酸塩粒子の体積割合は、10体積%以上90体積%以下が好ましく、20体積%以上80体積%以下がより好ましく、30体積%以上75体積%以下が更に好ましい。

[0105] 無機粒子として硫酸バリウム粒子を用いる場合、多孔質層（A）の固形分体積に占める硫酸バリウム粒子の体積割合は、10体積%以上90体積%以下が好ましく、20体積%以上80体積%以下がより好ましく、30体積%以上75体積%以下が更に好ましい。

[0106] 無機粒子としてマグネシウム化合物粒子を用いる場合、多孔質層（A）の固形分体積に占めるマグネシウム化合物粒子の体積割合は、10体積%以上90体積%以下が好ましく、20体積%以上80体積%以下がより好ましく、30体積%以上75体積%以下が更に好ましい。

[0107] 多孔質層の固形分体積に占める無機粒子の体積割合 V （体積%）は、下記の式により求める。

$$V = \{ (X_a / D_a) / (X_a / D_a + X_b / D_b + X_c / D_c + \dots + X_n / D_n) \} \times 100$$

ここに、多孔質層の構成材料のうち、無機粒子が a であり、その他の構成材料が b、c、…、n であり、所定面積の多孔質層に含まれる各構成材料の質量が X_a 、 X_b 、 X_c 、…、 X_n (g) であり、各構成材料の真密度が D_a 、 D_b 、 D_c 、…、 D_n (g/cm³) である。

上記の式に代入する X_a 等は、所定面積の多孔質層の形成に使用する構成材料の質量 (g)、又は、所定面積の多孔質層から取り出した構成材料の質量 (g) である。

上記の式に代入する D_a 等は、多孔質層の形成に使用する構成材料の真密度 (g/cm³)、又は、多孔質層から取り出した構成材料の真密度 (g/cm³) である。

[0108] 多孔質層 (A) がポリオレフィン微多孔膜の両面にある場合、一方の多孔質層 (A) の固形分体積に占める無機粒子の体積割合と、他方の多孔質層 (A) の固形分体積に占める無機粒子の体積割合とは、同じでもよく異なってもよい。

[0109] 多孔質層 (A) は有機フィラーを含んでもよい。有機フィラーとして、架橋ポリ (メタ) アクリル酸、架橋ポリ (メタ) アクリル酸エステル、架橋ポリシリコーン、架橋ポリスチレン、架橋ポリジビニルベンゼン、スチレンージビニルベンゼン共重合体架橋物、ポリイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミンーホルムアルデヒド縮合物等の架橋高分子からなる粒子；ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、アラミド、ポリアセタール、熱可塑性ポリイミド等の耐熱性高分子からなる粒子；などが挙げられる。「(メタ) アクリル」との表記は「アクリル」及び「メタクリル」のいずれでもよいことを意味する。

[0110] 有機フィラーを構成する樹脂は、上記の例示材料の、混合物、変性体、誘導体、共重合体 (ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体) 又は架橋体であってもよい。有機フィラーは、1 種を単独

で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0111] 多孔質層（A）は、界面活性剤等の分散剤、湿潤剤、消泡剤、pH調整剤などの添加剤を含んでいてもよい。分散剤は、多孔質層（A）を形成するための塗工液に、分散性、塗工性又は保存安定性を向上させる目的で添加される。湿潤剤、消泡剤、pH調整剤は、多孔質層（A）を形成するための塗工液に、例えば、ポリオレフィン微多孔膜とのなじみをよくする目的、塗工液へのエア噛み込みを抑制する目的、又はpH調整の目的で添加される。

[0112] ー多孔質層（A）の特性ー

多孔質層（A）の厚さは、電池を製造する際のハンドリング性の観点から、片面0.1 μm 以上が好ましく、片面0.5 μm 以上がより好ましく、片面1.0 μm 以上が更に好ましい。

多孔質層（A）の厚さは、イオン透過性及び電池のエネルギー密度を高める観点から、片面10.0 μm 以下が好ましく、片面8.0 μm 以下がより好ましく、片面6.0 μm 以下が更に好ましい。

[0113] 多孔質層（A）の厚さは、多孔質層（A）がポリオレフィン微多孔膜の両面にある場合、両面の合計として、1.0 μm 以上が好ましく、2.0 μm 以上がより好ましく、3.0 μm 以上が更に好ましく、20.0 μm 以下が好ましく、16.0 μm 以下がより好ましく、12.0 μm 以下が更に好ましい。

多孔質層（A）の厚さ（ポリオレフィン微多孔膜の両面合計、 μm ）は、セパレータ（A）の厚さ（ μm ）からポリオレフィン微多孔膜の厚さ（ μm ）を減算した値である。

[0114] 多孔質層（A）がポリオレフィン微多孔膜の両面にある場合、一方の多孔質層（A）の厚さと他方の多孔質層（A）の厚さとの差（ μm ）は、小さいほど好ましく、両面合計の厚さ（ μm ）の20%以下であることが好ましい。

[0115] 多孔質層（A）の単位面積当たりの質量は、多孔質層（A）がポリオレフィン微多孔膜の片面にある場合も両面にある場合も、電池を製造する際のハ

ンドリング性の観点から、両面の合計として1. 0 g/m²以上が好ましく、2. 0 g/m²以上がより好ましく、3. 0 g/m²以上が更に好ましい。

多孔質層（A）の単位面積当たりの質量は、多孔質層（A）がポリオレフィン微多孔膜の片面にある場合も両面にある場合も、イオン透過性及び電池のエネルギー密度の観点から、両面の合計として30. 0 g/m²以下が好ましく、20. 0 g/m²以下がより好ましく、10. 0 g/m²以下が更に好ましい。

[0116] 多孔質層（A）がポリオレフィン微多孔膜の両面にある場合、一方の多孔質層（A）の単位面積当たりの質量と、他方の多孔質層（A）の単位面積当たりの質量との差（g/m²）は、セパレータのカールを抑制する観点又は電池のサイクル特性を良好にする観点から、小さいほど好ましく、両面の合計量（g/m²）の20%以下であることが好ましい。

[0117] 多孔質層（A）の空孔率は、イオン透過性の観点から、30%以上が好ましく、35%以上がより好ましく、40%以上が更に好ましい。

多孔質層（A）の空孔率は、多孔質層（A）の力学的強度の観点から、80%以下が好ましく、70%以下がより好ましく、60%以下が更に好ましい。

多孔質層の空孔率 ε （%）は、下記の式により求める。

[0118] [数1]

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^n \frac{W_i}{d_i}}{t} \right) \times 100$$

ここに、多孔質層の構成材料1、構成材料2、構成材料3、…、構成材料nについて、各構成材料の単位面積当たりの質量が W_1 、 W_2 、 W_3 、…、 W_n （g/cm²）であり、各構成材料の真密度が d_1 、 d_2 、 d_3 、…、 d_n （g/cm³）であり、多孔質層の厚さが t （cm）である。

[0119] [セパレータ（A）の特性]

セパレータ（A）の厚さは、機械的強度の観点から、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

セパレータ（A）の厚さは、電池のエネルギー密度を高める観点から、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

セパレータ（A）の厚さ（ μm ）は、接触式の厚み計にて 10 cm 四方内の 20 点を測定し、これを平均した値である。

[0120] セパレータ（A）のガーレ値（JIS P8117：2009）は、電池の短絡を抑制する観点から、 $40\text{ 秒}/100\text{ mL}$ 以上が好ましく、 $50\text{ 秒}/100\text{ mL}$ 以上がより好ましく、 $60\text{ 秒}/100\text{ mL}$ 以上が更に好ましい。

セパレータ（A）のガーレ値（JIS P8117：2009）は、イオン透過性の観点から、 $200\text{ 秒}/100\text{ mL}$ 以下が好ましく、 $180\text{ 秒}/100\text{ mL}$ 以下がより好ましく、 $160\text{ 秒}/100\text{ mL}$ 以下が更に好ましい。

セパレータのガーレ値は、JIS P8117：2009に従って、ガーレ式デンソメータを用いて測定し求める。

[0121] [セパレータ（A）の製造方法]

セパレータ（A）は、例えば、ポリオレフィン微多孔膜上に多孔質層（A）を湿式塗工法又は乾式塗工法で形成することにより製造できる。本開示において、湿式塗工法とは、塗工層を凝固液中で固化させる方法であり、乾式塗工法とは、塗工層を乾燥させて固化させる方法である。以下に、湿式塗工法の実施形態例を説明する。

[0122] 湿式塗工法は、多孔質層を形成するための塗工液をポリオレフィン微多孔膜上に塗工し、凝固液に浸漬して塗工層を固化させ、凝固液から引き揚げ水洗及び乾燥を行う方法である。

[0123] 多孔質層（A）を形成するための塗工液は、全芳香族ポリアミドを溶媒に溶解させて作製する。塗工液には、必要に応じて、全芳香族ポリアミド以外のその他の成分を溶解又は分散させる。

[0124] 塗工液の調製に用いる溶媒は、全芳香族ポリアミドを溶解する溶媒（以下

、「良溶媒」ともいう。)を含む。良溶媒として、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の極性アミド溶媒が挙げられる。

[0125] 塗工液の調製に用いる溶媒は、良好な多孔質構造を有する多孔質層を形成する観点から、相分離を誘発させる相分離剤を含んでいてもよい。したがって、塗工液の調製に用いる溶媒は、良溶媒と相分離剤との混合溶媒であってもよい。相分離剤は、塗工に適切な粘度が確保できる範囲の量で良溶媒と混合することが好ましい。相分離剤として、水、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール等が挙げられる。

[0126] 塗工液の調製に用いる溶媒が良溶媒と相分離剤との混合溶媒である場合、良好な多孔質構造を形成する観点から、良溶媒を60質量%以上含み、相分離剤を5質量%~40質量%含む混合溶媒が好ましい。

[0127] 塗工液の樹脂濃度は、良好な多孔質構造を形成する観点から、1質量%~20質量%であることが好ましい。塗工液の無機粒子濃度は、良好な多孔質構造を形成する観点から、0.5質量%~50質量%であることが好ましい。

[0128] 塗工液は、界面活性剤等の分散剤、湿潤剤、消泡剤、pH調整剤等を含んでいてもよい。これらの添加剤は、二次電池の使用範囲において電気化学的に安定で電池内反応を阻害しないものであれば、多孔質層に残存するものであってもよい。

[0129] ポリオレフィン微多孔膜への塗工液の塗工手段として、マイヤーバー、ダイコーター、リバースロールコーター、ロールコーター、グラビアコーター等が挙げられる。多孔質層をポリオレフィン微多孔膜の両面に形成する場合、塗工液を両面同時にポリオレフィン微多孔膜へ塗工することが生産性の観点から好ましい。

[0130] 塗工層の固化は、塗工層を形成したポリオレフィン微多孔膜を凝固液に浸漬し、塗工層において相分離を誘発しつつ樹脂を固化させることで行われる。

。これにより、ポリオレフィン微多孔膜と多孔質層とからなる積層体を得る。

[0131] 凝固液は、塗工液の調製に用いた良溶媒及び相分離剤と、水とを含むことが一般的である。良溶媒と相分離剤の混合比は、塗工液の調製に用いた混合溶媒の混合比に合わせるのが生産上好ましい。凝固液中の水の含有量は40質量%～90質量%であることが、多孔質構造の形成及び生産性の観点から好ましい。凝固液の温度は、例えば20℃～50℃である。

[0132] 凝固液中で塗工層を固化させた後、積層体を凝固液から引き揚げ、水洗する。水洗することによって、積層体から凝固液を除去する。さらに、乾燥することによって、積層体から水を除去する。水洗は、例えば、積層体を水浴中で搬送することによって行う。乾燥は、例えば、積層体を高温環境中で搬送すること、積層体に風をあてること、積層体をヒートロールに接触させることによって行う。乾燥温度は40℃～80℃が好ましい。

[0133] セパレータ（A）は、乾式塗工法でも製造し得る。乾式塗工法は、塗工液をポリオレフィン微多孔膜に塗工し、塗工層を乾燥させて溶媒を揮発除去することにより、多孔質層をポリオレフィン微多孔膜上に形成する方法である。

[0134] セパレータ（A）は、多孔質層（A）を独立したシートとして作製し、多孔質層（A）をポリオレフィン微多孔膜に重ねて、熱圧着又は接着剤によって複合化する方法によっても製造し得る。多孔質層（A）を独立したシートとして作製する方法としては、上述した湿式塗工法又は乾式塗工法を適用して、剥離シート上に多孔質層を形成する方法が挙げられる。

[0135] [リチウム二次電池の形状及び製造方法]

リチウム二次電池の形状は角型、円筒型、コイン型、パウチ型などのいずれでもよい。

[0136] リチウム二次電池の外装材として、金属缶、アルミニウムラミネートフィルム製パックなどが挙げられる。

[0137] リチウム二次電池は、例えば、正極と負極との間にセパレータを配置した

積層体を製造する工程；積層体及び電解液を外装材に收容し、積層体に電解液を浸透させる工程；外装材内を真空状態にし、外装材を封止する工程；を経て製造される。

[0138] 正極と負極との間にセパレータを配置した積層体を製造する際において、正極と負極との間にセパレータを配置する方式は、正極、セパレータ、負極をこの順に少なくとも1層ずつ積層する方式（所謂スタック方式）でもよく、正極、セパレータ、負極、セパレータをこの順に重ね、長さ方向に捲き回す方式でもよい。

[0139] リチウム二次電池の実施形態の一例は、円筒型金属缶の中に、正極とセパレータと負極とが捲き回された積層体と、電解液とを備える。

実施例

[0140] 以下に実施例を挙げて、本開示のリチウム二次電池をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理手順などは、本開示の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本開示のリチウム二次電池の範囲は、以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきではない。

[0141] <測定方法、評価方法>

実施例及び比較例に適用した測定方法及び評価方法は、以下のとおりである。

[0142] [ポリオレフィン微多孔膜及びセパレータの厚さ]

ポリオレフィン微多孔膜及びセパレータの厚さ（ μm ）は、接触式の厚み計（株式会社ミットヨ、L I T E M A T I C V L - 5 0 S）にて10cm四方内の20点を測定し、これを平均することで求めた。測定端子には球の半径10mmの球面測定子（株式会社ミットヨ）を用い、測定中に0.19Nの荷重が印加されるように調整した。

[0143] [多孔質層の厚さ]

多孔質層の厚さ（両面合計、 μm ）は、セパレータの厚さ（ μm ）からポリオレフィン微多孔膜の厚さ（ μm ）を減算して求めた。

[0144] [ポリオレフィン微多孔膜の空孔率]

ポリオレフィン微多孔膜の空孔率 ε (%) は、下記の式により求めた。

$$\varepsilon = \{1 - W_s / (d_s \cdot t)\} \times 100$$

ここに、 W_s はポリオレフィン微多孔膜の目付 (g/m^2)、 d_s はポリオレフィン微多孔膜の真密度 (g/cm^3)、 t はポリオレフィン微多孔膜の厚さ (μm) である。

[0145] [ポリオレフィン微多孔膜のガーレ値]

ポリオレフィン微多孔膜のガーレ値 (秒/100 mL) は、JIS P 8117:2009 に従い、ガーレ式デンソメータ (東洋精機社、G-B2C) を用いて測定した。

[0146] [無機粒子の平均一次粒径]

無機粒子の平均一次粒径は、多孔質層の形成に用いる無機粒子を試料にして SEM 観察を行い、無作為に選んだ無機粒子 100 個の長径を計測し、100 個の長径を平均して求めた。

[0147] [無機粒子の体積割合]

多孔質層の固形分体積に占める無機粒子の体積割合 V (体積%) は、下記の式により求めた。

$$V = \{ (X_a / D_a) / (X_a / D_a + X_b / D_b + X_c / D_c + \dots + X_n / D_n) \} \times 100$$

ここに、多孔質層の構成材料のうち、無機粒子が a であり、その他の構成材料が b 、 c 、 $\dots$ 、 n であり、所定面積の多孔質層に含まれる各構成材料の質量が X_a 、 X_b 、 X_c 、 $\dots$ 、 X_n (g) であり、各構成材料の真密度が D_a 、 D_b 、 D_c 、 $\dots$ 、 D_n (g/cm^3) である。上記の式に代入する X_a 等は、所定面積の多孔質層の形成に使用する構成材料の質量 (g) である。上記の式に代入する D_a 等は、多孔質層の形成に使用する構成材料の真密度 (g/cm^3) である。

[0148] 表 1～表 4 及び図 1～図 8 に記載した略称は、以下の化学物質を意味する。

D M C	ジメチルカーボネート
E C	エチレンカーボネート
F E C	フルオロエチレンカーボネート
L i F S A	L i (F S O ₂) ₂ N
P P	ポリプロピレン

[0149] <セパレータ (A) の製造>

ポリメタフェニレンイソフタルアミドを、樹脂濃度が4.0質量%となるようにジメチルアセトアミド (DMAc) に溶解し、さらに硫酸バリウム粒子 (平均一次粒径0.05 μm) を攪拌混合し、塗工液 (1) を得た。

マイヤーバーに塗工液 (1) を適量のせ、ポリエチレン微多孔膜 (厚さ7 μm、空孔率37%、ガーレ値123秒/100 mL) の両面に塗工液 (1) を塗工した。その際、ポリエチレン微多孔膜の表裏の塗工量が等量になるように塗工した。これを、凝固液 (DMAc : 水 = 50 : 50 [質量比]、液温40℃) に浸漬し塗工層を固化させ、次いで、水温40℃の水洗槽で洗浄し、乾燥した。こうして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを得た。このセパレータにおいて、多孔質層の平均厚さは両面合計で4 μmであり、多孔質層の固形分体積に占める硫酸バリウム粒子の体積割合は71体積%であった。以下、このセパレータを「セパレータ (A1)」という。

[0150] <リチウム二次電池の製造>

[参考例1～4]

参考例1～4の2電極式セルをそれぞれ製造した。これら2電極式セルの形態は表1のとおりである。

[0151]

[表1]

		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
実験用正極		銅箔／ 金属リチウム箔	銅箔／ 金属リチウム箔	銅箔／ 金属リチウム箔	銅箔／ 金属リチウム箔
負極		銅箔	銅箔	銅箔	銅箔
電解液	非水溶媒	DMC	DMC	EC:DMC 容量比3:7	EC:DMC 容量比3:7 +2%FEC
	リチウム塩	LiFSA	LiFSA	LiPF ₆	LiPF ₆
	リチウム塩濃度	5.7mol/L	5.7mol/L	1.0mol/L	1.0mol/L
セパレータ		ガラス繊維 不織布	セパレータ(A1)	セパレータ(A1)	セパレータ(A1)

[0152] 正極は、実験用の形態であり、市販の銅箔と市販の金属リチウム箔との積層体である。

負極は、市販の銅箔である。

参考例1及び参考例2における電解液は、リチウム塩と非水溶媒のモル比が、 $\text{LiFSA} : \text{DMC} = 1 : 1.1$ である。

参考例1におけるセパレータは、市販のガラス繊維不織布（GB-100R、アドバンテック製）であり、平均厚さ $380\mu\text{m}$ 、空孔率84%である。

参考例2～4におけるセパレータは、セパレータ（A1）である。

[0153] 以下の処理をすべてアルゴンガス雰囲気中で行った。

銅箔を直径18mmの円形に切り出した。金属リチウム箔を直径1mmの円形に切り出した。セパレータを直径15mmの円形に切り出し、セパレータに電解液を浸透させた。電気化学測定用セル（TJ-AC、日本トムセル）内に負極とセパレータと正極（金属リチウム箔及び銅箔）とを重ねて収容し、円盤型の2電極式セルを組み立てた。

[0154] 参考例1及び参考例2の2電極式セルに下記の条件で充放電を行った。

- ・試験温度：室温
- ・電流密度： 0.5mAcm^{-2}
- ・容量：1～5サイクル目； 1mAhcm^{-2} ，6～10サイクル目； 2mA

h cm^{-2} , 11~15サイクル目; 3 mA h cm^{-2}

・電圧範囲: $-0.5 \text{ V} \sim 0.5 \text{ V}$

[0155] 参考例1及び参考例2の2電極式セルの充放電曲線を図1に示す。

参考例1の2電極式セルは7サイクル目に短絡した。参考例1の2電極式セルの短絡は、電極上でのリチウムデンドライトの発生及び成長によるものであった。

参考例2の2電極式セルは15サイクル目まで支障なく充放電した。

[0156] 参考例2、参考例3及び参考例4の2電極式セルに下記の条件で充放電を行った。

・試験温度: 室温

・電流密度: 0.5 mA cm^{-2}

・容量: 3 mA h cm^{-2}

・電圧範囲: $-0.5 \text{ V} \sim 0.5 \text{ V}$

・サイクル数: 参考例2; 67サイクル, 参考例3及び参考例4; 100サイクル

[0157] 参考例2、参考例3及び参考例4の2電極式セルの充放電曲線を図2に示す。

参考例2、参考例3及び参考例4の2電極式セルのサイクル特性を図3に示す。

図3から分かるとおり、参考例2の2電極式セルは、初期から容量が安定しており、且つ、サイクル特性に優れる。

[0158] [実施例1、比較例1]

実施例1及び比較例1の2電極式セルをそれぞれ製造した。これら2電極式セルの形態は表2のとおりである。

[0159]

[表2]

		実施例1	比較例1
正極	活物質	$\text{Li}_{0.96}\text{NiO}_2$	$\text{Li}_{0.96}\text{NiO}_2$
	集電体	アルミニウム箔	アルミニウム箔
負極	金属リチウム層	金属リチウム箔	金属リチウム箔
	集電体	銅箔	銅箔
電解液	非水溶媒	DMC	EC:DMC 容量比3:7
	リチウム塩	LiFSA	LiPF_6
	リチウム塩濃度	5.7mol/L	1.0mol/L
セパレータ		セパレータ(A1)	PP微多孔膜

[0160] 正極は下記のとおり作製した。以下の処理をすべてアルゴンガス雰囲気中
で行い、製造した正極を2電極式セルの製造までアルゴンガス雰囲気中に保
管した。

ニッケル酸リチウム ($\text{Li}_{0.96}\text{NiO}_2$) の粉末80質量部、アセチレンブ
ラック10質量部、ポリフッ化ビニリデン10質量部、及び適量のN-メチ
ル-2-ピロリドンと乳鉢と乳棒で混合し、正極用スラリーを作製した。正
極用スラリーをアルミニウム箔の片面に塗布し、乾燥後プレスして、正極活
物質層を片面に有する正極を得た。

[0161] 負極は、金属リチウム箔である。

実施例1における電解液は、リチウム塩と非水溶媒のモル比が、 $\text{LiFSA} : \text{DMC} = 1 : 1.1$ である。

実施例1におけるセパレータは、セパレータ(A1)である。

比較例1におけるセパレータは、市販のポリプロピレン微多孔膜であり、
平均厚さ25 μm 、空孔率55%である。

[0162] 以下の処理をすべてアルゴンガス雰囲気中に行った。

正極を直径10mmの円形に切り出した。負極用の金属リチウム箔を直径
12mmの円形に切り出した。セパレータを直径15mmの円形に切り出し
、セパレータに電解液を浸透させた。電気化学測定用セル(TJ-AC、日

本トムセル) 内に負極とセパレータと正極とを重ねて収容し、円盤型の 2 電極式セルを組み立てた。

[0163] 実施例 1 及び比較例 1 の 2 電極式セルに下記の条件で充放電を行った。

- ・試験温度：室温
- ・充放電レート： 50 mA g^{-1}
- ・電圧範囲： $2.5 \text{ V} \sim 4.5 \text{ V}$
- ・サイクル数：実施例 1；200 サイクル，比較例 1；100 サイクル

[0164] 実施例 1 及び比較例 1 の 2 電極式セルの充放電曲線を図 4 に示す。

実施例 1 及び比較例 1 の 2 電極式セルのサイクル特性を図 5 に示す。

図 5 から分かるとおり、実施例 1 の 2 電極式セルは、比較例 1 の 2 電極式セルより、サイクル特性に優れる。

[0165] [実施例 2、比較例 2]

実施例 2 及び比較例 2 の 2 電極式セルをそれぞれ製造した。これら 2 電極式セルの形態は表 3 のとおりである。

[0166] [表 3]

		実施例 2	比較例 2
正極	活物質	$\text{Li}_{1.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$
	集電体	アルミニウム箔	アルミニウム箔
負極	金属リチウム層	金属リチウム箔	金属リチウム箔
	集電体	銅箔	銅箔
電解液	非水溶媒	DMC	EC:DMC 容量比 3:7
	リチウム塩	LiFSA	LiPF_6
	リチウム塩濃度	5.7 mol/L	1.0 mol/L
セパレータ		セパレータ(A1)	PP微多孔膜

[0167] 正極は下記のとおり作製した。以下の処理をすべてアルゴンガス雰囲気中に行い、製造した正極を 2 電極式セルの製造までアルゴンガス雰囲気中に保管した。

ニオブドープモリブデン酸リチウム ($\text{Li}_{1.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$) の粉末

80質量部、アセチレンブラック10質量部、ポリフッ化ビニリデン10質量部、及び適量のN-メチル-2-ピロリドンと乳鉢と乳棒で混合し、正極用スラリーを作製した。正極用スラリーをアルミニウム箔の片面に塗布し、乾燥後プレスして、正極活物質層を片面に有する正極を得た。

[0168] 負極は、金属リチウム箔である。

実施例2における電解液は、リチウム塩と非水溶媒のモル比が、LiFSMA : DMC = 1 : 1.1である。

実施例2におけるセパレータは、セパレータ(A1)である。

比較例2におけるセパレータは、市販のポリプロピレン微多孔膜であり、平均厚さ25 μ m、空孔率55%である。

[0169] 以下の処理をすべてアルゴンガス雰囲気中で行った。

正極を直径10mmの円形に切り出した。負極用の金属リチウム箔を直径12mmの円形に切り出した。セパレータを直径15mmの円形に切り出し、セパレータに電解液を浸透させた。電気化学測定用セル(TJ-AC、日本トムセル)内に負極とセパレータと正極とを重ねて収容し、円盤型の2電極式セルを組み立てた。

[0170] 実施例2及び比較例2の2電極式セルに下記の条件で充放電を行った。

- ・試験温度：室温
- ・充放電レート：50mA g^{-1}
- ・電圧範囲：1.5V～4.8V
- ・サイクル数：40サイクル

[0171] 実施例2及び比較例2の2電極式セルの充放電曲線を図6に示す。実施例2及び比較例2の2電極式セルのサイクル特性を図7に示す。

図7から分かるとおり、実施例2の2電極式セルは、比較例2の2電極式セルより、サイクル特性に優れる。

[0172] [実施例3、比較例3]

実施例3及び比較例3の2電極式セルをそれぞれ製造した。これら2電極式セルの形態は表4のとおりである。

[0173] [表4]

		実施例3	比較例3
正極	活物質	$\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$	$\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$
	集電体	アルミニウム箔	アルミニウム箔
負極	金属リチウム層	金属リチウム箔	金属リチウム箔
	集電体	銅箔	銅箔
電解液	非水溶媒	DMC	EC:DMC 容量比3:7
	リチウム塩	LiFSA	LiPF_6
	リチウム塩濃度	5.7mol/L	1.0mol/L
セパレータ		セパレータ(A1)	ガラス繊維不織布

[0174] 正極は下記のとおり作製した。以下の処理をすべてアルゴンガス雰囲気中に行い、製造した正極を2電極式セルの製造までアルゴンガス雰囲気中に保管した。

チタンドープバナジウム酸リチウム ($\text{Li}_{8/7}\text{Ti}_{2/7}\text{V}_{4/7}\text{O}_2$) の粉末80質量部、アセチレンブラック10質量部、ポリフッ化ビニリデン10質量部、及び適量のN-メチル-2-ピロリドンと乳鉢と乳棒で混合し、正極用スラリーを作製した。正極用スラリーをアルミニウム箔の片面に塗布し、乾燥後プレスして、正極活物質層を片面に有する正極を得た。

[0175] 負極は、金属リチウム箔である。

実施例3における電解液は、リチウム塩と非水溶媒のモル比が、 $\text{LiFSA} : \text{DMC} = 1 : 1.1$ である。

実施例3におけるセパレータは、セパレータ(A1)である。

比較例3におけるセパレータは、市販のガラス繊維不織布(GB-100R、アドバンテック製)であり、平均厚さ380 μm 、空孔率84%である。

[0176] 以下の処理をすべてアルゴンガス雰囲気中に行った。

正極を直径10mmの円形に切り出した。負極用の金属リチウム箔を直径12mmの円形に切り出した。セパレータを直径15mmの円形に切り出し

、セパレータに電解液を浸透させた。電気化学測定用セル（T J - A C、日本トムセル）内に負極とセパレータと正極とを重ねて収容し、円盤型の2電極式セルを組み立てた。

[0177] 実施例3及び比較例3の2電極式セルに下記の条件で充放電を行った。

- ・試験温度：室温
- ・充放電レート： 10 mA g^{-1} または 30 mA g^{-1}
- ・電圧範囲：1.2 V～4.3 V
- ・サイクル数：実施例3；150サイクル，比較例3；50サイクル

[0178] 実施例3及び比較例3の2電極式セルの充放電曲線とサイクル特性を図8に示す。

図8から分かるとおり、実施例3の2電極式セルは、比較例3の2電極式セルより、サイクル特性に優れる。

[0179] 充放電レート 30 mA g^{-1} の充放電試験において、比較例3の2電極式セルは20サイクルを過ぎて放電容量が明らかに低下したので、50サイクルで充放電を終了した。この後、セルを分解して電解液を抽出し観察したところ、電解液が緑色に染まっていた。充放電の間に正極活物質からバナジウムが溶出したものと推測された。

充放電レート 30 mA g^{-1} の充放電試験の後、実施例3のセルを分解して電解液を抽出し観察したところ、電解液の着色は認められなかった。実施例3の2電極式セルにおいては、高塩濃度電解液を用いたことによって、正極活物質中の遷移金属が溶出しなかったと推測される。

[0180] 本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

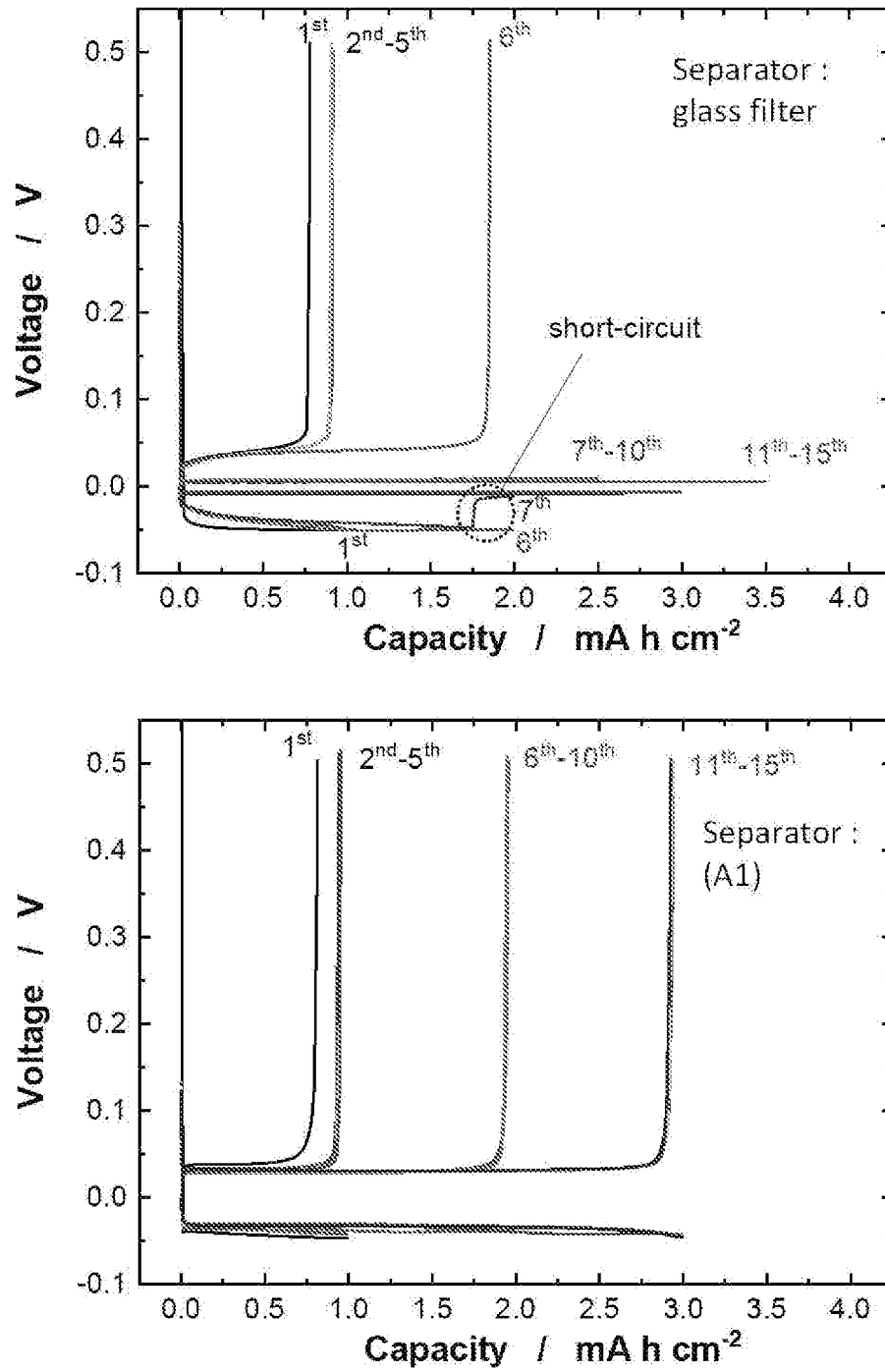
2022年10月31日に出願された日本国出願番号第2022-175127号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

請求の範囲

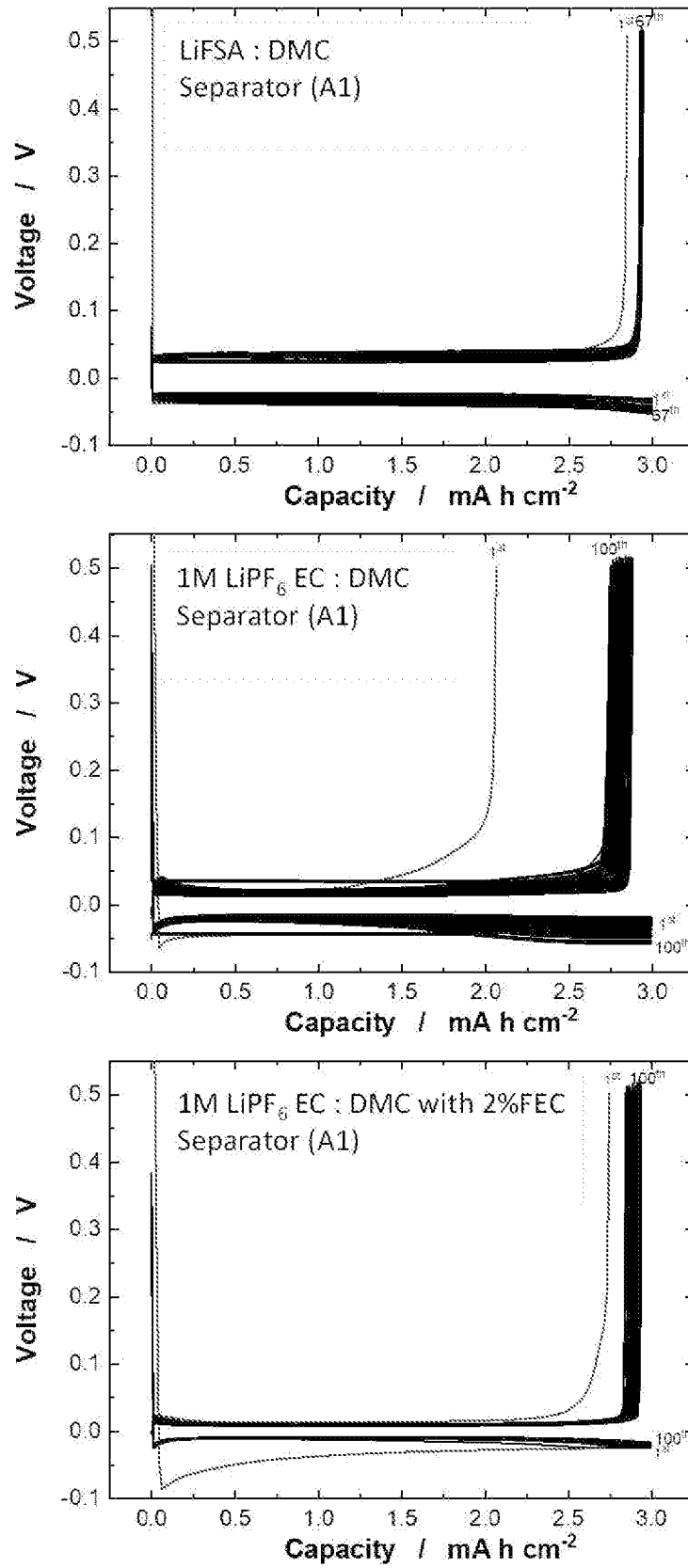
- [請求項1] 正極と、
金属リチウムの溶解析出によって作動する負極と、
非水溶媒及びリチウム塩を含有しリチウム塩濃度が3.0 mol/L以上である電解液と、
ポリオレフィン微多孔膜及び、前記ポリオレフィン微多孔膜の片面又は両面に設けられ全芳香族ポリアミドを含有する多孔質層を有するセパレータと、を備える、
リチウム二次電池。
- [請求項2] 前記リチウム塩が、スルホンアミドリチウム塩及びスルホンイミドリチウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項3] 前記負極が金属リチウム層を備える、請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項4] 前記負極が、表面に金属リチウムが析出される集電体を備える、請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項5] 前記正極が、リチウムを電気化学的にドーピング及び脱ドーピングするリチウム含有活物質を含有する活物質層を備える、請求項3又は請求項4に記載のリチウム二次電池。
- [請求項6] 前記セパレータが前記ポリオレフィン微多孔膜の両面に前記多孔質層を有する、請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項7] 前記全芳香族ポリアミドがメタ型全芳香族ポリアミドを含む、請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項8] 前記多孔質層がさらに無機粒子を含有する、請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [請求項9] 前記無機粒子が金属硫酸塩粒子を含む、請求項8に記載のリチウム二次電池。
- [請求項10] 前記無機粒子の平均一次粒径が0.3 μm 以下である、請求項8又

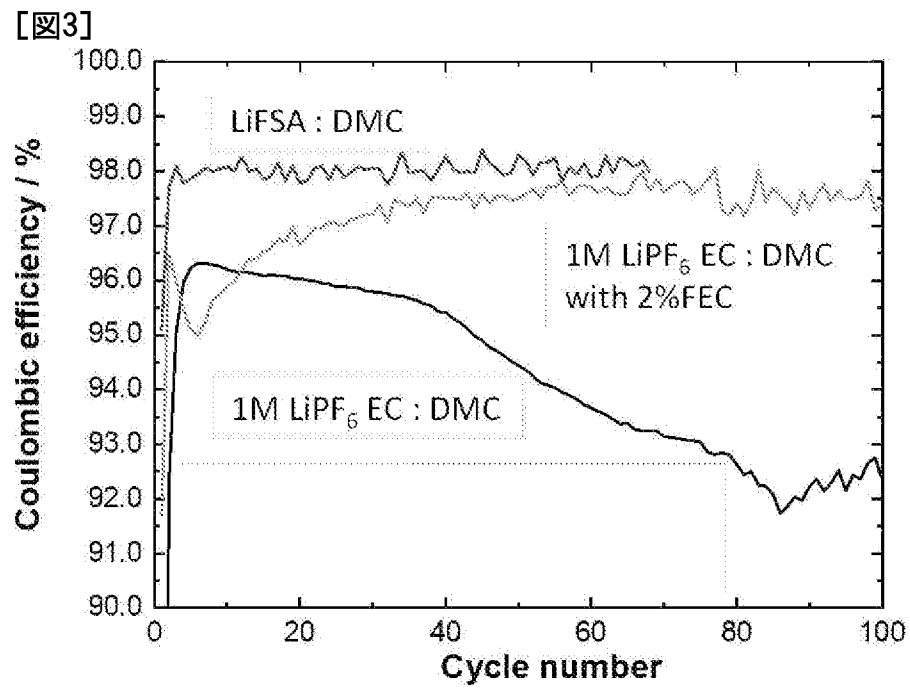
は請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

[図1]

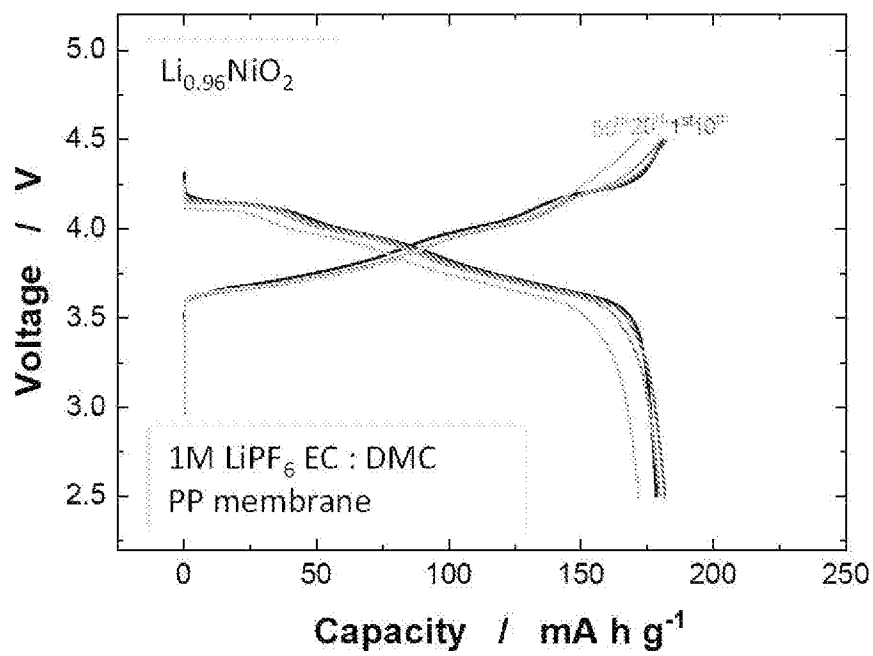
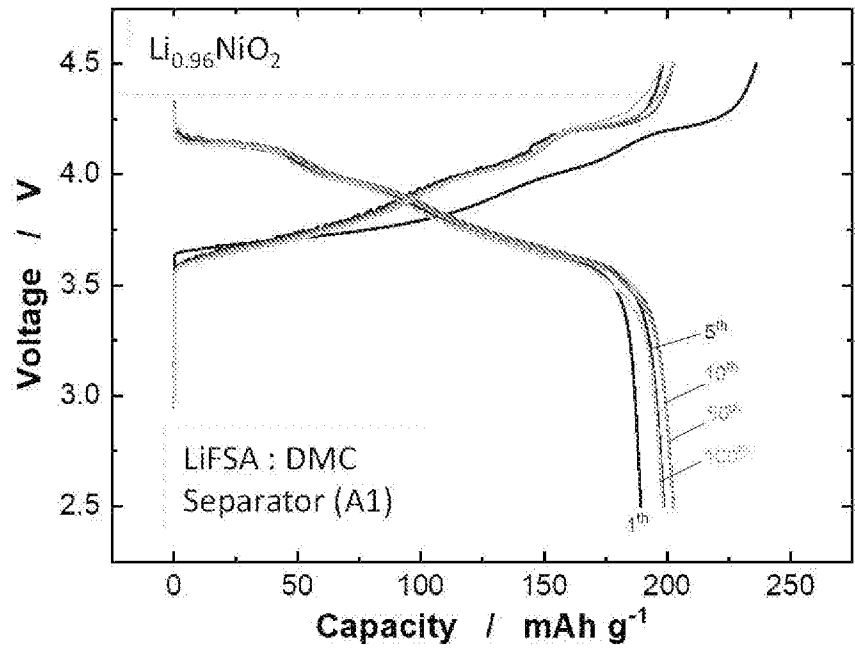


[図2]

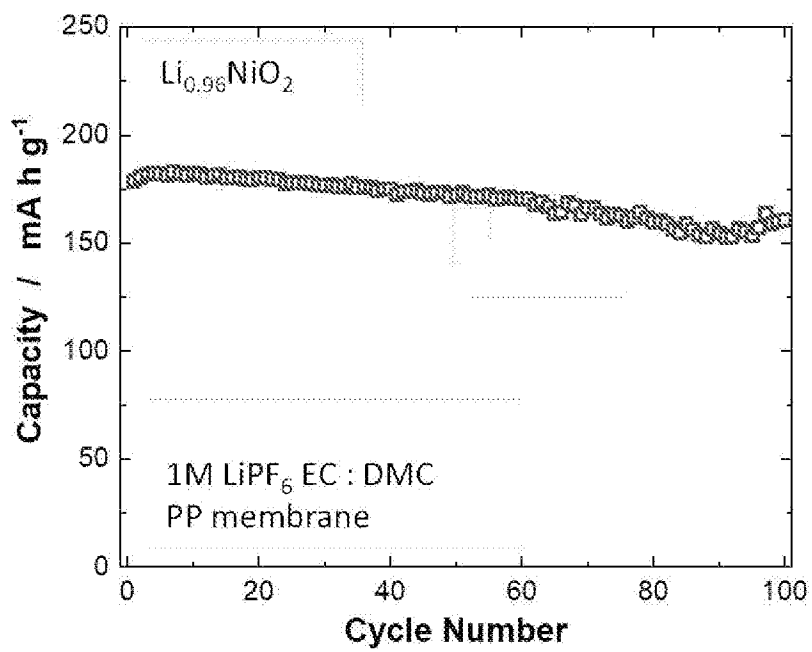
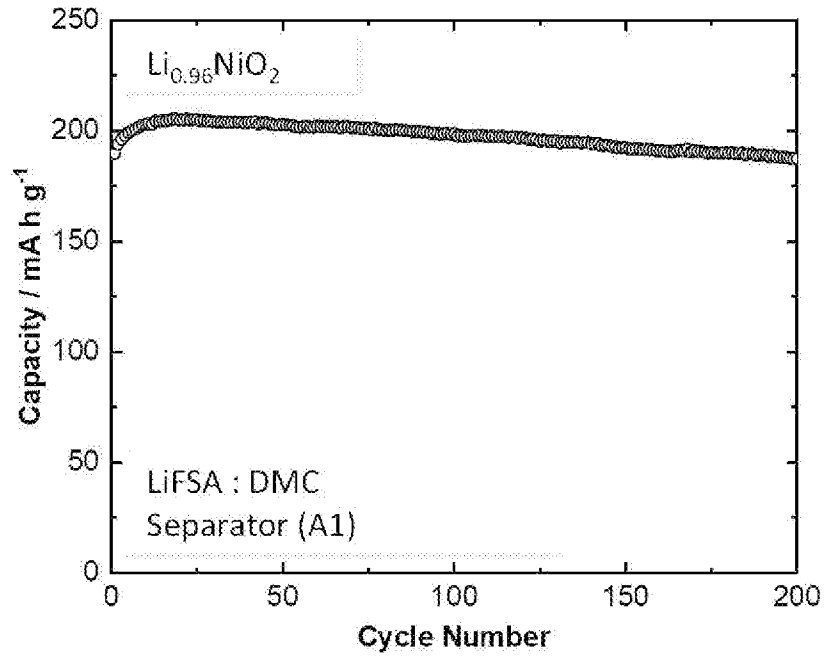




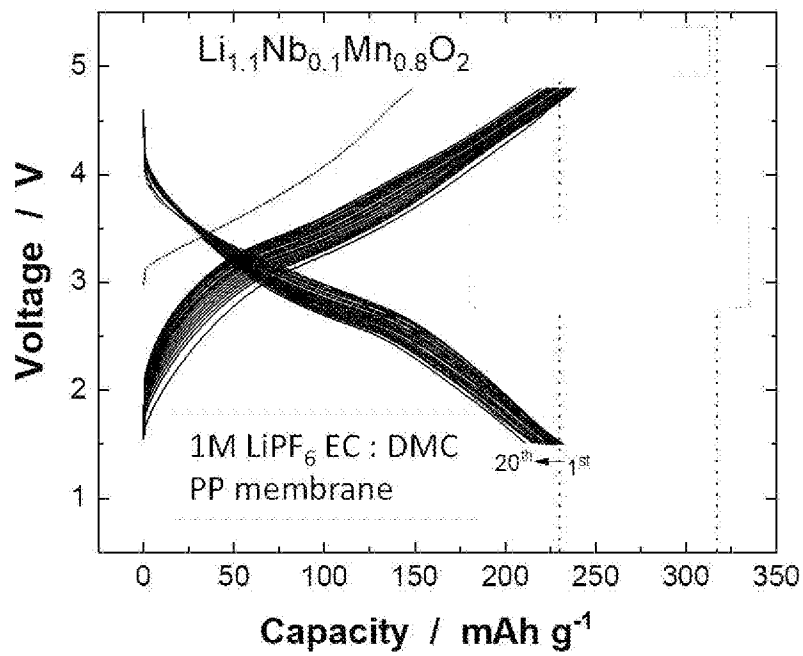
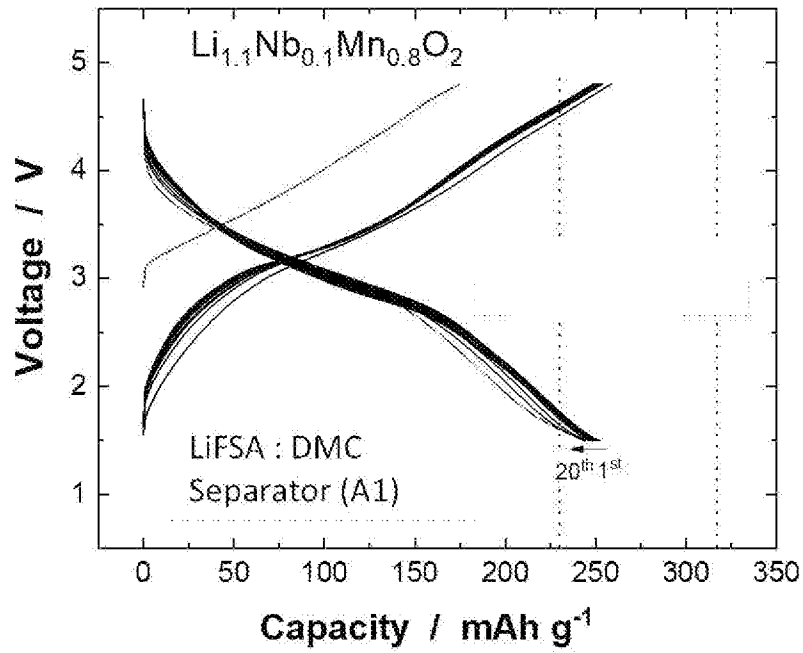
[図4]



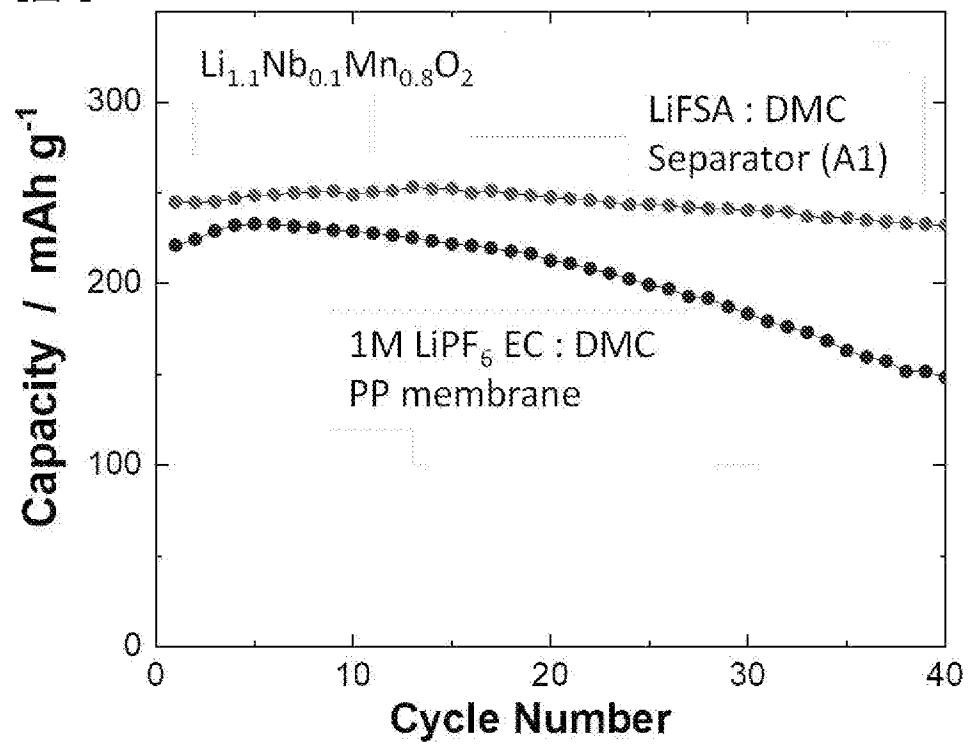
[図5]



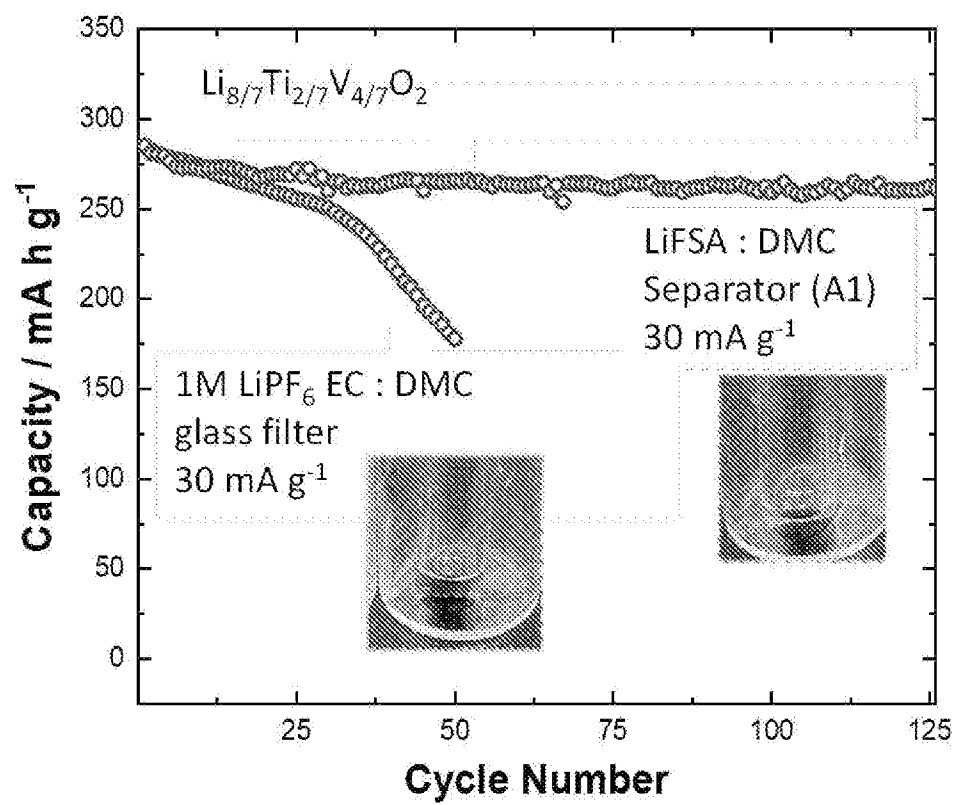
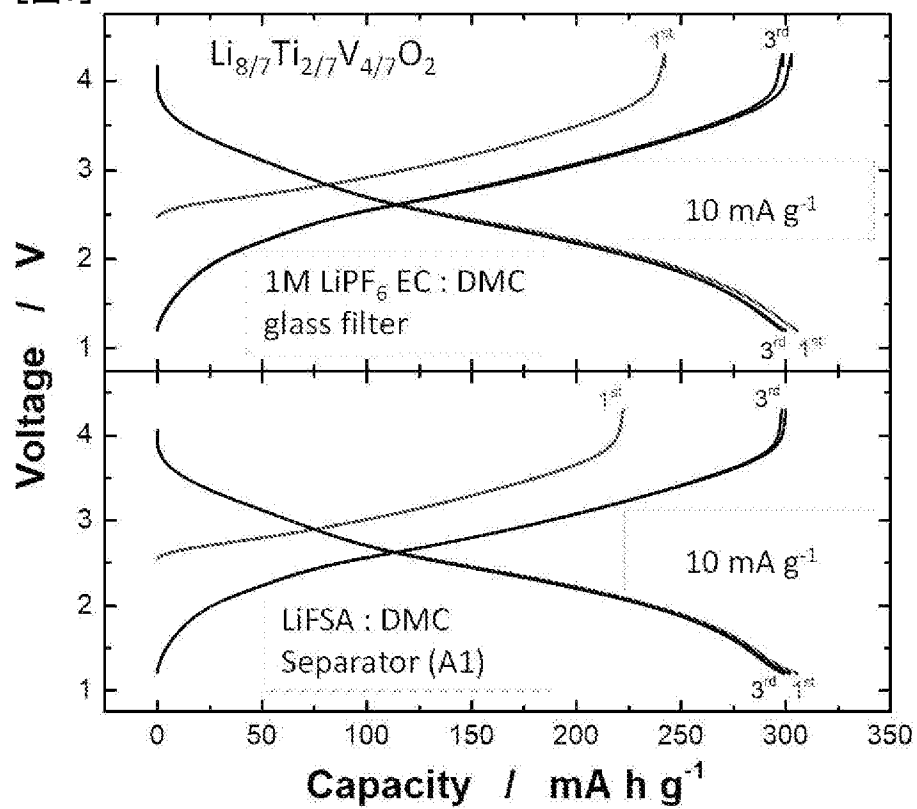
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/038993

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/052(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 10/0568**(2010.01)i; **H01M 50/417**(2021.01)i;
H01M 50/423(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 50/457**(2021.01)i

FI: H01M10/052; H01M4/38 Z; H01M10/0568; H01M50/417; H01M50/423; H01M50/434; H01M50/443 M; H01M50/446;
H01M50/449; H01M50/457

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)

H01M10/052; H01M4/38; H01M10/0568; H01M50/417; H01M50/423; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/446;
H01M50/449; H01M50/457

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2019-160617 A (TDK CORP) 19 September 2019 (2019-09-19) claims, paragraphs [0026], [0032], [0047]	1-10
Y	WO 2008/156033 A1 (TEIJIN LIMITED) 24 December 2008 (2008-12-24) claims, paragraphs [0003]-[0008]	1-10
Y	田中政尚他, ポリビニルアルコール(PVA)ナノ繊維不織布セパレータを用いたリチウムイオン電池の特性, 繊維学会誌, 2012, vol. 68, no. 1, pp. 1-5, (TANAKA, Masanao et al. Electrochemical Performance of Polyvinyl Alcohol Nano-fiber based Nonwoven Separator for Lithium ion Battery. Sen'i Gakkaishi.) p. 1, right column, lines 2-7	1-10
Y	JP 2018-505538 A (SOLIDENERGY SYSTEMS) 22 February 2018 (2018-02-22) claims, paragraph [0094]	1-10



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

05 January 2024

Date of mailing of the international search report

23 January 2024

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

International application No.

PCT/JP2023/038993

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2019-212618 A (PANASONIC IP MAN CORP) 12 December 2019 (2019-12-12) claims, paragraphs [0082]-[0117]	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/038993

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-160617	A	19 September 2019	(Family: none)	
WO	2008/156033	A1	24 December 2008	US 2010/0173187 A1	
				claims, paragraphs [0003]-[0008]	
				EP 2169743 A1	
				CN 101689624 A	
				KR 10-2010-0038196 A	
JP	2018-505538	A	22 February 2018	US 2016/0233549 A1	
				claims, paragraph [0094]	
				EP 3257099 A1	
				KR 10-2017-0117467 A	
				CN 107408728 A	
JP	2019-212618	A	12 December 2019	US 2019/0372165 A1	
				claims, paragraphs [0103]-[0172]	
				EP 3576210 A1	
				CN 110556585 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 50/417(2021.01)i; H01M 50/423(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 50/457(2021.01)i FI: H01M10/052; H01M4/38 Z; H01M10/0568; H01M50/417; H01M50/423; H01M50/434; H01M50/443 M; H01M50/446; H01M50/449; H01M50/457		
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）） H01M10/052; H01M4/38; H01M10/0568; H01M50/417; H01M50/423; H01M50/434; H01M50/443; H01M50/446; H01M50/449; H01M50/457 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2019-160617 A（TDK株式会社）19.09.2019（2019-09-19） 特許請求の範囲, [0026], [0032], [0047]	1-10
Y	WO 2008/156033 A1（帝人株式会社）24.12.2008（2008-12-24） 請求の範囲, [0003]-[0008]	1-10
Y	田中政尚他, ポリビニルアルコール(PVA)ナノ繊維不織布セパレータを用いたリチウムイオン電池の特性, 繊維学会誌, 2012, Vol.68, No1, PP.1-5 1 ページ右欄 2-7 行目	1-10
Y	JP 2018-505538 A（ソリッドエナジー システムズ）22.02.2018（2018-02-22） 特許請求の範囲, [0094]	1-10
Y	JP 2019-212618 A（パナソニック IP マネジメント株式会社）12.12.2019（2019-12-12） 特許請求の範囲, [0082]-[0117]	1-10
☐ 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 05.01.2024		国際調査報告の発送日 23.01.2024
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） 佐溝 茂良 4X 5275 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/JP2023/038993

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-160617	A	19.09.2019	(ファミリーなし)	
WO	2008/156033	A1	24.12.2008	US 2010/0173187 A1	
				claims, [0003]-[0008]	
				EP 2169743 A1	
				CN 101689624 A	
				KR 10-2010-0038196 A	
JP	2018-505538	A	22.02.2018	US 2016/0233549 A1	
				特許請求の範囲, [0094]	
				EP 3257099 A1	
				KR 10-2017-0117467 A	
				CN 107408728 A	
JP	2019-212618	A	12.12.2019	US 2019/0372165 A1	
				claims, [0103]-[0172]	
				EP 3576210 A1	
				CN 110556585 A	