

(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
2020年11月26日(26.11.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/235508 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 2/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/019542

(22) 国際出願日: 2020年5月15日(15.05.2020)

(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 2019-093572 2019年5月17日(17.05.2019) 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: 岡崎 真人 (OKAZAKI, Masato); 〒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). 佐藤 恵美 (SATO, Megumi); 〒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). 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: 特許業務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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, 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, 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))

(54) Title: SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系二次電池用セパレータ及びその製造方法並びに非水系二次電池

(57) Abstract: An embodiment of the present invention provides: a separator for a non-aqueous secondary battery, the separator comprising a porous substrate and a heat-resistant porous layer formed on one surface or both surfaces of the porous substrate, the heat-resistant porous layer including a wholly aromatic polyamide, inorganic particles, and an ionic substance, and the inorganic particles having an average primary grain diameter ranging from at least 0.02 μm to less than 0.1 μm or containing a metal sulfate or a metal hydroxide; and a method for producing the separator for a non-aqueous secondary battery.

(57) 要約: 本発明の実施形態は、多孔質基材と、前記多孔質基材の片面または両面に形成され、全芳香族ポリアミド、無機粒子、および、イオン性物質を含む耐熱性多孔質層と、を備え、前記無機粒子は、平均一次粒径が0.02 μm以上0.1 μm未満であるか、あるいは、金属硫酸塩または金属水酸化物を含む、非水系二次電池用セパレータ及びその製造方法を提供する。



WO 2020/235508 A1

明 細 書

発明の名称：

非水系二次電池用セパレータ及びその製造方法並びに非水系二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池用セパレータ及びその製造方法並びに非水系二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水系二次電池は、ノートパソコン、携帯電話、デジタルカメラ、カムコーダ等の携帯型電子機器の電源として広く用いられている。また、リチウムイオン二次電池に代表される非水系二次電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、電力貯蔵用や電動車両用の電池としての適用が検討されている。このような非水系二次電池の普及にともない、電池の安全性を高めることがますます求められている。

[0003] 非水系二次電池を構成する部材の一つであるセパレータには、電池の安全性を担保するために、電池内部が高温になっても容易に破膜しない耐熱性が要求される。耐熱性を高めたセパレータとして、無機粒子を含有する多孔質層を多孔質基材上に備えたセパレータが知られている。例えば、国際公開第2008/156033号には、全芳香族ポリアミドおよび無機粒子を含有する耐熱性多孔質層を多孔質基材上に備えたセパレータが開示されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、セパレータの耐熱性としては、セパレータ全体が高温下で収縮（熱収縮）しないという観点での耐熱性と、セパレータの局所的な加熱（スポット加熱）にも耐え得る耐熱性と、が評価される場合がある。スポット加熱試験は、電池に釘を刺して試験を行う電池釘刺試験における安全性確保の指標の一つとして用いられている。電池釘刺試験では、電池に釘を刺した場合、釘が高温になり、温度上昇した箇所においてセパレータが収縮し短絡面

積が増大することで急激なエネルギー放出が起こる。これにより、電池が危険な状態となる現象の有無を評価する。スポット加熱試験はこれを模擬したものであり、先端が直径2 mmのハンダゴテをセパレータに接触させ、接触部に生じるホールの大きさを評価する。近年、セパレータに求められる特性として、スポット加熱特性が益々重要視されている。

[0005] スポット加熱特性を向上するために、無機粒子を小さくして、耐熱性多孔質層に無機粒子を最密充填することが考えられる。しかしながら、粒子径の小さな無機粒子と全芳香族ポリアミドを混合して塗工液を作製する場合、全芳香族ポリアミドにおけるアミド結合と無機粒子表面が相互作用して、水素結合ネットワークを形成し、塗工液の粘度が著しく上がる場合がある。塗工液の粘度が高い場合、塗工設備内で塗工液が流通しなかったり、セパレータの生産速度が落ちたり、塗工液内での性状が不均一になり塗工膜の外観不良に繋がる。結果、セパレータの生産性が低下することが懸念される。

[0006] 一方、無機粒子として金属水酸化物または金属硫酸塩を含むものを用いる場合もある。

ところが、このような無機粒子と全芳香族ポリアミドを混合して塗工液を作製する場合も、塗工液の粘度が著しく上がる場合がある。

[0007] 本開示は上記に鑑みたものである。

本開示の一態様は、全芳香族ポリアミド、および小粒子径の無機粒子を含有する耐熱性多孔質層を備え、生産性に優れる非水系二次電池用セパレータを提供することを課題とする。

また、本開示の他の態様は、全芳香族ポリアミド、および金属水酸化物または金属硫酸塩を含む無機粒子を含有する耐熱性多孔質層を備え、生産性に優れる非水系二次電池用セパレータを提供することを課題とする。

さらに、本開示の他の態様は、生産性に優れた非水系二次電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 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。

[0009] [1] 多孔質基材と、前記多孔質基材の片面または両面に形成され、全芳香族ポリアミド、無機粒子、および、イオン性物質を含む耐熱性多孔質層と、を備え、前記無機粒子は、平均一次粒径が $0.02\ \mu\text{m}$ 以上 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満である、非水系二次電池用セパレータ。

[2] 多孔質基材と、前記多孔質基材の片面または両面に形成され、全芳香族ポリアミド、無機粒子、および、イオン性物質を含む耐熱性多孔質層と、を備え、前記無機粒子が、金属硫酸塩または金属水酸化物を含む、非水系二次電池用セパレータ。

[3] 前記イオン性物質が、前記非水系二次電池用セパレータの単位質量当たり $0\ \mu\text{mol/g}$ 超 $25\ \mu\text{mol/g}$ 以下含まれている、上記[1]または上記[2]に記載の非水系二次電池用セパレータ。

[4] 前記無機粒子が硫酸バリウムおよび水酸化マグネシウムからなる群より選ばれる1種以上である、上記[1]～上記[3]のいずれか1つに記載の非水系二次電池用セパレータ。

[5] 前記イオン性物質が、金属硝酸塩、金属塩化物、金属塩素酸塩、金属臭化物、金属ヨウ化物、金属ヨウ素酸塩、金属過塩素酸塩および金属フッ化物からなる群より選ばれる1種以上である、上記[1]～上記[4]のいずれか1つに記載の非水系二次電池用セパレータ。

[6] 前記全芳香族ポリアミドがメタ型全芳香族ポリアミドである、上記[1]～上記[5]のいずれか1つに記載の非水系二次電池用セパレータ。

[7] 前記耐熱性多孔質層において、前記全芳香族ポリアミド及び前記無機粒子の合計量に対する前記無機粒子の含有割合が、 $30\ \text{体積}\%$ ～ $95\ \text{体積}\%$ である、上記[1]～上記[6]のいずれか1つに記載の非水系二次電池用セパレータ。

[8] 前記耐熱性多孔質層は、単位面積当たりの質量が $1.0\ \text{g}/\text{m}^2$ ～ $30.0\ \text{g}/\text{m}^2$ である、上記[1]～上記[7]のいずれか1つに記載の非水系二次電池用セパレータ。

[9] 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された上記[1]

] ～上記 [8] のいずれか 1 つに記載の非水系二次電池用セパレータと、を備え、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池。

[1 0] 全芳香族ポリアミド、無機粒子およびイオン性物質を非プロトン性極性溶剤に溶解又は分散した塗工液を調製する工程、多孔質基材へ前記塗工液を塗工し、多孔質基材の片面又は両面に塗工層を形成する工程、及び、前記塗工層を固化し、多孔質基材上に耐熱性多孔質層を形成する工程を含み、前記無機粒子は、平均一次粒径が $0.02 \mu\text{m}$ 以上 $0.1 \mu\text{m}$ 未満である、非水系二次電池用セパレータの製造方法。

[1 1] 全芳香族ポリアミド、無機粒子およびイオン性物質を非プロトン性極性溶剤に溶解又は分散した塗工液を調製する工程、多孔質基材へ前記塗工液を塗工し、多孔質基材の片面又は両面に塗工層を形成する工程、及び、前記塗工層を固化し、多孔質基材上に耐熱性多孔質層を形成する工程を含み、前記無機粒子が、金属硫酸塩または金属水酸化物を含む、非水系二次電池用セパレータの製造方法。

発明の効果

[0010] 本開示の一態様によれば、全芳香族ポリアミド、および小粒子径の無機粒子を含有する耐熱性多孔質層を備え、生産性に優れる非水系二次電池用セパレータを提供することができる。

また、本開示の他の態様によれば、全芳香族ポリアミド、および金属水酸化物または金属硫酸塩を含む無機粒子を含有する耐熱性多孔質層を備え、生産性に優れる非水系二次電池用セパレータを提供することができる。

さらに、本開示の他の態様によれば、生産性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 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。

[0012] 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。本開示に段

階的に記載されている数値範囲において、ある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、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された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。

[0013] 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所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0014] 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。

[0015] 本開示において、「MD方向」とは、長尺状に製造される多孔質基材及びセパレータにおいて長尺方向（即ち、搬送方向）を意味し、「機械方向（machine direction）」ともいう。また、「TD方向」とは、「MD方向」に直交する方向を意味し、「幅方向（transverse direction）」ともいう。

[0016] 本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、組成物又は層中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する上記複数の物質の合計量を意味する。

なお、本開示において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

[0017] <非水系二次電池用セパレータ>

本開示の非水系二次電池用セパレータ（本開示において、単に「セパレータ」ともいう。）は、多孔質基材と、前記多孔質基材の片面または両面に形成され、全芳香族ポリアミド、無機粒子、および、イオン性物質を含む耐熱性多孔質層と、を備える。本開示の一態様（以下、第1の態様）は、前記無機粒子は、平均一次粒径が $0.02\ \mu\text{m}$ 以上 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満である。本開示

の他の態様（以下、第2の態様）は、前記無機粒子が、金属硫酸塩または金属水酸化物を含む。このような本開示のセパレータは、生産性に優れる。

[0018] 具体的には、本開示の第1の態様は、無機粒子は、平均一次粒径が0.02 μm 以上0.1 μm 未満である。このような粒子径の小さな無機粒子と全芳香族ポリアミドを混合して塗工液を作製した場合、全芳香族ポリアミドにおけるアミド結合と無機粒子表面が相互作用して、水素結合ネットワークを形成し、塗工液の粘度が著しく上がる場合がある。しかし、本開示においては、塗工液にイオン性物質を添加することにより、上記のような粒子径の小さな無機粒子と全芳香族ポリアミドを混合して塗工液を作製しても、塗工液の粘度が上昇することを抑えることができ、セパレータの生産性を高めることができる。

また、本開示の第2の態様では、無機粒子は金属硫酸塩または金属水酸化物を含むが、このような無機粒子の場合も、塗工液の粘度が著しく上がる場合がある。その理由としては、金属硫酸塩粒子表面における硫酸基、あるいは、金属水酸化物粒子表面における水酸基が、全芳香族ポリアミドにおけるアミド結合と相互作用して、水素結合ネットワークを形成し、塗工液の粘度が著しく上がるものと推定される。

[0019] 以下、本開示のセパレータが有する多孔質基材及び耐熱性多孔質層の詳細を説明する。

また、本開示では、第1の態様及び第2の態様が存在するが、共通する構成についてはまとめて記載する。

[0020] [多孔質基材]

本開示において多孔質基材とは、内部に空孔ないし空隙を有する基材を意味する。このような基材としては、微多孔膜；繊維状物からなる、不織布、紙等の多孔性シートなどが挙げられる。本開示においては、セパレータの薄膜化及び強度の観点から、微多孔膜が好ましい。微多孔膜とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となった膜を意味する。

- [0021] 多孔質基材の材料としては、電気絶縁性を有する材料が好ましく、有機材料又は無機材料のいずれでもよい。
- [0022] 多孔質基材は、多孔質基材にシャットダウン機能を付与するため、熱可塑性樹脂を含むことが望ましい。シャットダウン機能とは、電池温度が高まった際に、構成材料が溶解して多孔質基材の孔を閉塞することによりイオンの移動を遮断し、電池の熱暴走を防止する機能をいう。熱可塑性樹脂としては、融点200℃未満の熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；などが挙げられ、中でもポリオレフィンが好ましい。
- [0023] 多孔質基材としては、ポリオレフィンを含む微多孔膜（本開示において「ポリオレフィン微多孔膜」という。）が好ましい。ポリオレフィン微多孔膜としては、例えば、従来の電池セパレータに適用されているポリオレフィン微多孔膜が挙げられ、この中から十分な力学特性とイオン透過性を有するものを選択することが好ましい。
- [0024] 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、ポリエチレンを含む微多孔膜が好ましく、ポリエチレンの含有量としては、ポリオレフィン微多孔膜全体の質量に対して95質量%以上が好ましい。
- [0025] 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む微多孔膜が好ましい。
- [0026] 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むポリオレフィン微多孔膜が好ましい。このような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つの層において混在している微多孔膜が挙げられる。該微多孔膜においては、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含むことが好ましい。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は、2層以上の積層構造を備え、少なく

とも1層はポリエチレンを含み、少なくとも1層はポリプロピレンを含む構造のポリオレフィン微多孔膜も好ましい。

[0027] 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 (Mw) 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Mw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。一方、ポリオレフィンのMw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。

[0028] ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、溶融したポリオレフィン樹脂を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溶融したポリオレフィン樹脂を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。

[0029] 繊維状物からなる多孔性シートとしては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；全芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド等の耐熱性樹脂；セルロース；などの繊維状物からなる、不織布、紙等の多孔性シートが挙げられる。

[0030] 多孔質基材の表面には、耐熱性多孔質層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、多孔質基材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。

[0031] ー多孔質基材の特性ー

多孔質基材の厚さは、電池のエネルギー密度を高める観点から、15 μm 以下が好ましく、12 μm 以下がより好ましく、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、4 μm 以上が好ましく、6 μm 以上がより好ましい。

[0032] 多孔質基材のガーレ値（JIS P8117：2009）は、イオン透過性又は電池の短絡抑制の観点から、50秒／100mL～400秒／100mLが好ましい。

[0033] 多孔質基材の空孔率は、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%が好ましい。多孔質基材の空孔率は、下記の式により求める。

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

式中の ε 、 W_s 、 d_s 及び t は以下の通りである。

ε ：多孔質基材の空孔率（%）

W_s ：多孔質基材の目付（g/m²）

d_s ：多孔質基材の真密度（g/cm³）

t ：多孔質基材の厚さ（cm）

[0034] 多孔質基材の平均孔径は、イオン透過性又は電池の短絡抑制の観点から、20nm～100nmが好ましい。多孔質基材の平均孔径は、パームポロメーターを用いて、ASTM E1294-89に準拠して測定する。

[0035] 多孔質基材の突刺強度は、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、200g以上が好ましい。多孔質基材の突刺強度は、カトーテック社KES-G5ハンディー圧縮試験器を用いて、針先端の曲率半径0.5mm、突刺速度2mm/秒の条件で突刺試験を行って測定する最大突刺荷重（g）を指す。

[0036] [耐熱性多孔質層]

本開示のセパレータにおける耐熱性多孔質層は、多孔質基材の片面または両面に形成され、全芳香族ポリアミド、無機粒子、および、イオン性物質を含む。耐熱性多孔質層は、多数の微細孔を有し、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となった層である。

[0037] 本開示のセパレータにおける耐熱性多孔質層は、多孔質基材の片面のみにあってもよく、多孔質基材の両面にあってもよい。耐熱性多孔質層が多孔質基材の両面にあると、セパレータの耐熱性がより優れ、電池の安全性をより

高めることができる。また、セパレータにカールが発生しにくく、電池製造時のハンドリング性に優れる。耐熱性多孔質層が多孔質基材の片面のみにあると、セパレータのイオン透過性がより優れる。また、セパレータ全体の厚さを抑えることができ、エネルギー密度のより高い電池を製造し得る。

[0038] (全芳香族ポリアミド)

本開示における第1の態様の耐熱性多孔質層は、全芳香族ポリアミドの少なくとも1種を含有する。

全芳香族ポリアミドは、メタ型でもパラ型でもよい。全芳香族ポリアミドの中でも、塗工液の調製の際に溶解する一方、液粘度が著しく上昇しやすく、本開示の効果がより効果的に奏される観点から、メタ型全芳香族ポリアミドが好ましい。また、メタ型全芳香族ポリアミドは、多孔質層を形成しやすい観点および電極反応において耐酸化還元性に優れる。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。

[0039] 耐熱性多孔質層のバインダ樹脂として用いられる全芳香族ポリアミドとしては、具体的には、ポリメタフェニレンイソフタルアミド又はポリパラフェニレンテレフタルアミドが好ましく、ポリメタフェニレンイソフタルアミドがより好ましい。

[0040] 本開示のセパレータにおける耐熱性多孔質層は、全芳香族ポリアミド以外のその他の樹脂を含んでもよい。その他の樹脂としては、電極に対する耐熱性多孔質層の接着性の向上や、耐熱性多孔質層のイオン透過性又は膜抵抗を調整する等の目的で用いられる。その他の樹脂としては、例えば、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）などが挙げられる。

[0041] 本開示のセパレータにおいて、耐熱性多孔質層に含まれる全芳香族ポリアミド以外のその他の樹脂を含む場合、その他の樹脂の総含有量は、耐熱性多孔質層に含まれる樹脂の全量に対して、5質量%以下が好ましく、3質量%

以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましく、実質的に含まれていないことが特に好ましい。

[0042] (無機粒子)

本開示における第1の態様の耐熱性多孔質層は、平均一次粒径が0.02 μm 以上0.1 μm 未満である無機粒子の少なくとも1種を含有する。

本開示のセパレータにおける第1の態様では、無機粒子の平均一次粒径が0.02 μm 以上0.1 μm 未満であることが重要である。無機粒子の平均一次粒径が0.02 μm 以上であることにより、塗工液の粘度が過度に上昇することを防ぐことができ、セパレータの生産性を高めやすく、スポット加熱特性も向上させやすくなる。このような観点では、無機粒子の平均一次粒径は0.03 μm 以上がより好ましく、0.04 μm 以上がさらに好ましい。一方、耐熱性多孔質層に含まれる無機粒子の平均一次粒径が0.1 μm 未満であることにより、耐熱性多孔質層において無機粒子が最密充填構造を形成しやすく、スポット加熱特性を向上しやすくなる。このような観点では、無機粒子の平均一次粒径は0.09 μm 以下がより好ましく、0.08 μm 以下がさらに好ましく、0.07 μm 以下が特に好ましい。このような小さな無機粒子は上述したように生産性の課題が生じやすい。

[0043] 本開示の第2の態様においては、無機粒子の平均一次粒径が0.02 μm 以上0.1 μm 未満であることが好ましいが、これに限定されるものではなく、0.01 μm 以上1 μm 以下のものを適用することもできる。

[0044] 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ことができる。無機粒子の一次粒径が小さく無機粒子の長径が測定困難な場合、及び／又は、無機粒子の凝集が顕著であり無機粒子の長径が測定できない場合は、無機粒子のBET比表面積 (m^2/g) を測定し、無機粒子を真球と仮定して、下記の式に従い平均一次粒径を求めることができる。

$$\text{平均一次粒径 } (\mu\text{m}) = 6 \div [\text{比重 } (\text{g}/\text{cm}^3) \times \text{BET比表面積 } (\text{m}^2$$

／g)]

BET比表面積 (m^2/g) は、窒素ガスを用いたガス吸着法であってBET多点法により求める。ガス吸着法による測定の際、窒素ガスは、無機粒子に液体窒素の沸点温度 (-196°C) で吸着させる。

[0045] 本開示のセパレータにおける本開示の第2の態様では、無機粒子は金属硫酸塩または金属水酸化物を含む。金属硫酸塩または金属水酸化物は、セパレータの耐熱性を向上させるのに加えて、電解液との反応が少なく電池内でのガス発生を防止できる点で優れている。しかし、このような金属硫酸塩または金属水酸化物は、上述した生産性の課題がある。金属硫酸塩としては、例えば硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等が挙げられる。金属水酸化物としては、例えば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、水酸化ホウ素等が挙げられる。特に、無機粒子としては、硫酸バリウムおよび水酸化マグネシウムからなる群より選ばれる1種以上であることが、耐熱性とガス発生防止の観点から好ましい。

[0046] 本開示の第1の態様においては、無機粒子は金属硫酸塩または金属水酸化物を含むことが好ましいが、これに限定されるものではなく、金属硫酸塩および金属水酸化物に代えてあるいはこれに加えて、他の無機粒子を適用することもできる。他の無機粒子としては、例えば、酸化マグネシウム、アルミナ、ベーマイト（アルミナ1水和物）、チタニア、シリカ、ジルコニア、チタン酸バリウム、酸化亜鉛等の金属酸化物の粒子；炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩の粒子；窒化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化カルシウム、窒化チタン等の金属窒化物の粒子；フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等の金属フッ化物；リン酸カルシウム、アパタイト、ケイ酸カルシウム、タルク等の粘土鉱物；などが挙げられる。

これらの他の粒子は、本開示の第2の態様において、金属硫酸塩または金属水酸化物と併用して用いることができる。

[0047] 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ものでもよい

。これら無機粒子は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ
て使用してもよい。

[0048] 無機粒子の粒子形状に限定はなく、球形、楕円形、板状、針状、不定形の
いずれでもよい。耐熱性多孔質層に含まれる無機粒子は、電池の短絡抑制の
観点から、板状の粒子や、凝集していない一次粒子であることが好ましい。

[0049] 耐熱性多孔質層に占める無機粒子の体積割合は、耐熱性の観点から、全芳
香族ポリアミド及び無機粒子の合計量に対する無機粒子の量として、30体
積%以上が好ましく、40体積%以上がより好ましく、45体積%以上が更
に好ましく、50体積%以上が特に好ましい。耐熱性多孔質層に占める無機
粒子の体積割合は、耐熱性多孔質層が多孔質基材から剥がれにくい観点から
、全芳香族ポリアミド及び無機粒子の合計量に対する無機粒子の量として、
95体積%以下が好ましく、85体積%以下がより好ましく、80体積%以
下が更に好ましい。

中でも、全芳香族ポリアミド及び無機粒子の合計量に対する無機粒子の量
が、30体積%~95体積%であることが好ましく、40体積%~95体積
%であることがより好ましい。

[0050] (イオン性物質)

本開示における耐熱性多孔質層は、イオン性物質の少なくとも1種を含む
。イオン性物質としては、陽イオンと陰イオンがクーロン力により結合して
生じる物質から選択することができる。

[0051] イオン性物質としては、特に限定されず、例えば、金属硝酸塩、金属塩化
物、金属塩素酸塩、金属過塩素酸塩、金属臭化物、金属ヨウ化物、金属ヨウ
素酸塩、および金属フッ化物からなる群より選ばれる1種以上であることが
好ましい。より具体的には、金属硝酸塩としては、例えば、硝酸銀、硝酸バ
リウム、硝酸カルシウム、硝酸セリウム、硝酸銅(II)等が挙げられる。金
属塩化物としては、例えば、塩化アルミニウム、無水塩化カルシウム、塩化
カルシウム二水和物、塩化セリウム、塩化コバルト(II)、塩化セシウム、
塩化銅(II)、塩化カリウム、塩化鉄(III)、塩化リチウム、塩化ナトリウ

ム等が挙げられる。金属塩素酸塩としては、例えば、塩素酸カリウム、塩素酸リチウム、塩素酸ナトリウム等が挙げられる。金属過塩素酸塩としては、例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸カルシウム、過塩素酸セシウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸リチウム、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸ナトリウム等が挙げられる。金属臭化物としては、例えば、臭化バリウム、臭化カルシウム、臭化セリウム、臭化コバルト (II)、臭化セシウム、臭化銅 (II)、臭化カリウム、臭化リチウム、過臭素酸リチウム、臭化マグネシウム等が挙げられる。金属ヨウ化物としては、例えば、ヨウ化カルシウム、ヨウ化セリウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化ナトリウム等が挙げられる。金属ヨウ素酸塩としては、例えばヨウ素酸リチウム等が挙げられる。金属フッ化物としては、例えば、フッ化セシウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム等が挙げられる。特に、無水塩化カルシウム、塩化カルシウム二水和物、塩化リチウムが生産性をより向上しやすい点で好ましい。

[0052] (他の成分)

耐熱性多孔質層は、上記の全芳香族ポリアミド、無機粒子、およびイオン性物質に加え、必要に応じて、更に他の成分を含有していてもよい。

[0053] ー耐熱性多孔質層の特性ー

耐熱性多孔質層の厚さは、セパレータの耐熱性又はハンドリング性の観点から、片面 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、片面 $1\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、セパレータのハンドリング性又は電池のエネルギー密度の観点から、片面 $5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、片面 $4\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。耐熱性多孔質層の厚さは、耐熱性多孔質層が多孔質基材の片面のみにある場合でも両面にある場合でも、両面の合計として、 $1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $8\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0054] 単位面積当たりの耐熱性多孔質層の質量は、セパレータの耐熱性又はハンドリング性の観点から、両面の合計として $1.0\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上が好ましく、 $2.0\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上がより好ましく、 $3.5\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上が更に好ましく、 $4.0\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上が更に好ましく、 $4.5\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上が更に好ましく、セパレ

一タのハンドリング性又は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/m^2 以下が好ましく、 20.0 g/m^2 以下がより好ましく、 10.0 g/m^2 以下が更に好ましく、 8.0 g/m^2 以下が更に好ましい。

[0055] 耐熱性多孔質層が多孔質基材の両面にある場合、耐熱性多孔質層の質量に係る一方の面と他方の面との差は、セパレータのカールを抑制する観点から、両面合計に対して 20 質量%以下であることが好ましい。

[0056] 耐熱性多孔質層の空孔率は、セパレータのイオン透過性の観点から、 30 %以上が好ましく、セパレータの熱寸法安定性の観点から、 80 %以下が好ましく、 70 %以下がより好ましく、 60 %以下が更に好ましく、 50 %以下が更に好ましい。耐熱性多孔質層の空孔率 ε (%) は、下記の式により求める。

$$\varepsilon = \{1 - (W_a / d_a + W_b / d_b + W_c / d_c + \dots + W_n / d_n) / t\} \times 100$$

ここで、耐熱性多孔質層の構成材料が a 、 b 、 c 、 \dots 、 n であり、各構成材料の質量が W_a 、 W_b 、 W_c 、 \dots 、 W_n (g/cm^2) 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) であり、耐熱性多孔質層の厚さが t (cm) である。

[0057] 耐熱性多孔質層の平均孔径は、 $10 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ が好ましい。平均孔径が 10 nm 以上であると、耐熱性多孔質層に電解液を含浸させたとき、耐熱性多孔質層に含まれる樹脂が膨潤しても孔の閉塞が起きにくい。平均孔径が 200 nm 以下であると、イオン移動の均一性が高く、電池のサイクル特性及び負荷特性に優れる。

[0058] 耐熱性多孔質層の平均孔径 (nm) は、すべての孔が円柱状であると仮定し、以下の式により算出する。

$$d = 4V / S$$

式中、 d は耐熱性多孔質層の平均孔径 (直径)、 V は耐熱性多孔質層 1 m^2 当たりの空孔体積、 S は耐熱性多孔質層 1 m^2 当たりの空孔表面積を表す。

耐熱性多孔質層 1 m²当たりの空孔体積 V は、耐熱性多孔質層の空孔率から算出する。

耐熱性多孔質層 1 m²当たりの空孔表面積 S は、以下の方法で求める。

まず、多孔質基材の比表面積 (m²/g) とセパレータの比表面積 (m²/g) とを、窒素ガス吸着法に B E T 式を適用することにより、窒素ガス吸着量から算出する。これらの比表面積 (m²/g) にそれぞれの目付 (g/m²) を乗算して、それぞれの 1 m²当たりの空孔表面積を算出する。そして、多孔質基材 1 m²当たりの空孔表面積をセパレータ 1 m²当たりの空孔表面積から減算して、耐熱性多孔質層 1 m²当たりの空孔表面積 S を算出する。

[0059] 多孔質基材と耐熱性多孔質層との間の剥離強度は、電極に対するセパレータの接着強度の観点から、0.1 N/10 mm 以上が好ましく、0.2 N/10 mm がより好ましく、0.3 N/10 mm 以上が更に好ましい。上記の観点からは、多孔質基材と耐熱性多孔質層との間の剥離強度は高いほど好ましいが、通常、剥離強度は 2 N/10 mm 以下である。本開示のセパレータが多孔質基材の両面に耐熱性多孔質層を有する場合、多孔質基材と耐熱性多孔質層との間の剥離強度は、多孔質基材の両面において上記の範囲であることが好ましい。

[0060] –セパレータの特性–

本開示のセパレータの厚さは、セパレータの機械的強度の観点から、5 μm 以上が好ましく、10 μm 以上がより好ましく、電池のエネルギー密度の観点から、25 μm 以下が好ましく、20 μm 以下がより好ましい。

[0061] 本開示のセパレータの突刺強度は、セパレータの機械的強度又は電池の耐短絡性の観点から、250 g ~ 1000 g が好ましく、300 g ~ 600 g がより好ましい。セパレータの突刺強度の測定方法は、多孔質基材の突刺強度の測定方法と同様である。

[0062] 本開示のセパレータの空孔率は、電極に対する接着性、セパレータのハンドリング性、イオン透過性又は機械的強度の観点から、30% ~ 60% が好ましい。

- [0063] 本開示のセパレータのガーレ値（JIS P8117：2009）は、機械的強度とイオン透過性のバランスの観点から、50秒／100mL～800秒／100mLが好ましく、100秒／100mL～400秒／100mLがより好ましい。
- [0064] 本開示のセパレータは、イオン透過性の観点から、セパレータのガーレ値から多孔質基材のガーレ値を減算した値が、300秒／100mL以下が好ましく、150秒／100mL以下がより好ましく、100秒／100mL以下が更に好ましい。セパレータのガーレ値から多孔質基材のガーレ値を減算した値の下限は、特に限定されるものではないが、本開示のセパレータにおいては通常10秒／100mL以上である。
- [0065] 本開示のセパレータの膜抵抗は、電池の負荷特性の観点から、 $1\Omega \cdot \text{cm}^2$ ～ $10\Omega \cdot \text{cm}^2$ が好ましい。ここでセパレータの膜抵抗とは、セパレータに電解液を含浸させた状態での抵抗値であり、電解液として 1mol/L LiBF_4 -プロピレンカーボネート／エチレンカーボネート（質量比1／1）を用いて、 20°C にて交流法にて測定される値である。セパレータの膜抵抗値が低いほど、セパレータのイオン透過性が優れる。
- [0066] 本開示のセパレータの曲路率は、イオン透過性の観点から、1.5～2.5が好ましい。
- [0067] 本開示のセパレータに含まれる水分量（質量基準）は、1000ppm以下が好ましい。セパレータの水分量が少ないほど、電池を構成した場合において、電解液と水との反応が抑えられ、電池内でのガス発生を抑えることができ、電池のサイクル特性が向上する。この観点から、セパレータに含まれる水分量は、800ppm以下がより好ましく、500ppm以下が更に好ましい。
- [0068] 本開示のセパレータにおいて、イオン性物質はセパレータの単位質量当たり $0\mu\text{mol/g}$ 超 $25\mu\text{mol/g}$ 以下含まれていることが好ましい。セパレータ中にイオン性物質が $0\mu\text{mol/g}$ 超含まれていると、生産性向上の観点で好ましく、このような観点では $1.0\mu\text{mol/g}$ 以上がより好ま

しく、 $1.5 \mu\text{mol/g}$ 以上がさらに好ましく、 $2.0 \mu\text{mol/g}$ 以上が特に好ましい。セパレータ中にイオン性物質が $25.0 \mu\text{mol/g}$ 以下含まれていると、膜抵抗の観点で好ましく、このような観点では $22.5 \mu\text{mol/g}$ 以下がより好ましく、 $20 \mu\text{mol/g}$ 以下がさらに好ましい。

[0069] セパレータ中のイオン性物質の物質質量については、ICP-MS Agilent 7500cs（アジレント・テクノロジー社製）を用いICP質量分析法によって定量することができる。この際、ICP質量分析法によって例えばイオン性物質の構成元素の一部の元素含有量を定量した場合は、定量結果を検出した元素の原子量で除算することで、セパレータ単位質量当たりのイオン性物質の物質質量を求めることができる。

[0070] 本開示のセパレータは、 135°C で1時間熱処理したときのMD方向の収縮率が、 30% 以下が好ましく、 20% 以下がより好ましく、 15% 以下が更に好ましく、 10% 以下が更に好ましく、 0% が特に好ましい。

[0071] 本開示のセパレータは、 135°C で1時間熱処理したときのTD方向の収縮率が、 30% 以下が好ましく、 20% 以下がより好ましく、 15% 以下が更に好ましく、 10% 以下が更に好ましく、 0% が特に好ましい。

[0072] 本開示のセパレータは、 135°C で1時間熱処理したときの面積収縮率が、 30% 以下が好ましく、 20% 以下がより好ましく、 15% 以下が更に好ましく、 10% 以下が更に好ましく、 0% が特に好ましい。

[0073] 本開示のセパレータは、 150°C で1時間熱処理したときのMD方向の収縮率が、 70% 以下が好ましく、 55% 以下がより好ましく、 45% 以下が更に好ましく、 20% 以下が更に好ましく、 10% 以下が更に好ましい。

[0074] 本開示のセパレータは、 150°C で1時間熱処理したときのTD方向の収縮率が、 70% 以下が好ましく、 55% 以下がより好ましく、 45% 以下が更に好ましく、 20% 以下が更に好ましく、 10% 以下が更に好ましい。

[0075] 本開示のセパレータは、 150°C で1時間熱処理したときの面積収縮率が、 70% 以下が好ましく、 55% 以下がより好ましく、 45% 以下が更に好ましく、 20% 以下が更に好ましく、 10% 以下が更に好ましい。

[0076] セパレータを135℃又は150℃で1時間熱処理したときの面積収縮率は、以下の測定方法によって求める。

セパレータをMD方向180mm×TD方向60mmの長方形に切り出し、試験片とする。この試験片に、TD方向を2等分する線上で且つ一方の端から20mm及び170mmの箇所に印を付ける（それぞれ点A、点Bという。）。さらに、MD方向を2等分する線上で且つ一方の端から10mm及び50mmの箇所に印を付ける（それぞれ点C、点Dという。）。印を付けた試験片にクリップをつけて（クリップをつける場所は、点Aから最も近い端と点Aとの間である。）、庫内の温度を135℃又は150℃に調整したオープンの中につるし、無張力下で1時間熱処理を施す。AB間及びCD間の長さを熱処理の前後で測定し、下記の式により面積収縮率を算出する。

面積収縮率（％）＝ { 1 - (熱処理後のABの長さ ÷ 熱処理前のABの長さ) } × (熱処理後のCDの長さ ÷ 熱処理前のCDの長さ) } × 100

[0077] 本開示のセパレータは、多孔質基材及び耐熱性多孔質層以外のその他の層をさらに有していてもよい。その他の層としては、電極との接着を主たる目的に最外層として設けられる接着層が挙げられる。

[0078] -セパレータの製造方法-

本開示のセパレータは、例えば、多孔質基材上に耐熱性多孔質層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することができる。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。

本開示のセパレータの製造は、好ましくは、全芳香族ポリアミド、無機粒子およびイオン性物質を非プロトン性極性溶剤に溶解又は分散した塗工液を調製する工程、多孔質基材へ前記塗工液を塗工し、多孔質基材の片面又は両面に塗工層を形成する工程、及び、前記塗工層を固化し、多孔質基材上に耐熱性多孔質層を形成する工程を含み、前記無機粒子の平均一次粒径が0.02μm以上0.1μm未満であるか、又は前記無機粒子が金属硫酸塩または金属水酸化物を含む非水系二次電池用セパレータの製造方法により製造され

る。

以下に、湿式塗工法の実施形態例を説明する。

[0079] 湿式塗工法は、全芳香族ポリアミド、無機粒子およびイオン性物質を含有する塗工液を多孔質基材上に塗工し、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ってもよい。この場合において、無機粒子の使用の形態として、本開示のセパレータと同様に、無機粒子の平均一次粒径が $0.02\ \mu\text{m}$ 以上 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満であることが重要である第1の態様と、無機粒子は金属硫酸塩または金属水酸化物を含むことが重要である第2の態様がある。

[0080] 本開示では、全芳香族ポリアミド、無機粒子およびイオン性物質を非プロトン性極性溶剤に溶解又は分散した塗工液を調製する工程を有することが好ましい。

耐熱性多孔質層形成用の塗工液は、全芳香族ポリアミド、無機粒子およびイオン性物質を溶媒に溶解又は分散させて作製する。塗工液には、必要に応じて、全芳香族ポリアミド及び無機粒子以外の他の成分を溶解又は分散させる。

[0081] 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非プロトン性極性溶剤（以下、「良溶媒」ともいう。）を含む。良溶媒としては、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。

[0082] 塗工液の調製に用いる溶媒は、良好な多孔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むことが好ましい。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ることが好ましい。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。相分離剤としては、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。

[0083] 塗工液の調製に用いる溶媒としては、良好な多孔構造を形成する観点から、良溶媒と相分離剤との混合溶媒であって、良溶媒を60質量%以上含み、相分離剤を40質量%以下含む混合溶媒が好ましい。

[0084] 塗工液の全芳香族ポリアミド濃度は、良好な多孔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、良好な多孔構造を形成する観点から、2質量%~50質量%であることが好ましい。

[0085] 本開示では、多孔質基材へ塗工液を塗工し、多孔質基材の片面又は両面に塗工層を形成する工程を有することが好ましい。

多孔質基材への塗工液の塗工手段としては、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。耐熱性多孔質層は多孔質基材の片面または両面に形成し得るが、耐熱性多孔質層を多孔質基材の両面に形成する場合、塗工液を両面同時に多孔質基材へ塗工することが生産性の観点から好ましい。

[0086] 本開示では、塗工層を固化し、多孔質基材上に耐熱性多孔質層を形成する工程を有することが好ましい。

塗工層の固化は、塗工層を形成した多孔質基材を凝固液に浸漬し、塗工層において相分離を誘発しつつ全芳香族ポリアミドを固化させることで行われる。これにより、多孔質基材と耐熱性多孔質層とからなる積層体を得る。

[0087] 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、多孔構造の形成およ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。

[0088] 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、積層体を水浴中を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を搬

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等によって行う。乾燥温度は40℃～80℃が好ましい。

[0089] 本開示のセパレータは、乾式塗工法でも製造し得る。乾式塗工法は、塗工液を多孔質基材に塗工し、塗工層を乾燥させて溶媒を揮発除去することにより、耐熱性多孔質層を多孔質基材上に形成する方法である。

[0090] 本開示のセパレータは、耐熱性多孔質層を独立したシートとして作製し、この耐熱性多孔質層を多孔質基材に重ねて、熱圧着や接着剤によって複合化する方法によっても製造し得る。耐熱性多孔質層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、剥離シート上に耐熱性多孔質層を形成する方法が挙げられる。

[0091] <非水系二次電池>

本開示の非水系二次電池は、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池であり、正極と、負極と、本開示の非水系二次電池用セパレータとを備える。ドーブとは、吸蔵、担持、吸着、又は挿入を意味し、正極等の電極の活物質にリチウムイオンが入る現象を意味する。

[0092] 本開示の非水系二次電池は、例えば、負極と正極とがセパレータを介して対向した電池素子が電解液と共に外装材内に封入された構造を有する。本開示の非水系二次電池は、非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池に好適である。

[0093] 本開示の非水系二次電池は、本開示のセパレータが電池内部における耐熱性に優れることにより、安全性に優れる。

[0094] 以下、本開示の非水系二次電池が備える正極、負極、電解液及び外装材の形態例を説明する。

[0095] 正極の実施形態例としては、正極活物質及びバインダ樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造が挙げられる。活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物が挙げられ、具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 Li

$\text{Co}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 等が挙げられる。バインダ樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体等が挙げられる。導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛粉末等の炭素材料が挙げられる。集電体としては、例えば厚さ $5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ の、アルミ箔、チタン箔、ステンレス箔等が挙げられる。

[0096] 本開示の非水系二次電池においては、本開示のセパレータの耐熱性多孔質層に全芳香族ポリアミドを含有させており、全芳香族ポリアミドが耐酸化性に優れることにより、耐熱性多孔質層を非水系二次電池の正極に接触させて配置することで、正極活物質として、4.2V以上の高電圧で作動可能な $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 等を適用しやすい。

[0097] 負極の実施形態例としては、負極活物質及びバインダ樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造が挙げられる。活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。負極活物質としては、リチウムを電気化学的に吸蔵し得る材料が挙げられ、具体的には例えば、炭素材料；ケイ素、スズ、アルミニウム等とリチウムとの合金；ウッド合金；などが挙げられる。バインダ樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体等が挙げられる。導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛粉末等の炭素材料が挙げられる。集電体としては、例えば厚さ $5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ の、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔等が挙げられる。また、上記の負極に代えて、金属リチウム箔を負極として用いてもよい。

[0098] 電解液は、リチウム塩を非水系溶媒に溶解した溶液である。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等が挙げられる。非水系溶媒としては、例えば、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；などが挙げられ、これらは単独で用いても混合して用いてもよい。電解液としては、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを質量比（環状カーボネート：鎖状カーボネート）20：80～40：60で混合し、リチウム塩を0.5 mol/L～1.5 mol/Lの範囲にて溶解した溶液が好適である。

[0099] 外装材としては、金属缶、アルミラミネートフィルム製パック等が挙げられる。電池の形状は角型、円筒型、コイン型等があるが、本開示のセパレータはいずれの形状にも好適である。

実施例

[0100] 以下に実施例を挙げて、本開示のセパレータ及び非水系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、処理手順等は、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、本開示のセパレータ及び非水系二次電池の範囲は、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。

[0101] <測定方法、評価方法>

実施例及び比較例で適用した測定方法及び評価方法は、以下のとおりである。

[0102] [セパレータ中のイオン性物質の物質質量]

以下の実施例・比較例で作製したセパレータについて、単位質量当たりのイオン性物質の物質質量は、アジレント・テクノロジー社製Agilent 7500csを用いてICP質量分析法（ICP-MS法）により元素の定量分析を行い、定量結果を検出した元素の原子量で除算して求めた。

[0103] [無機粒子の平均一次粒径]

耐熱性多孔質層を形成するための塗工液に添加する前の無機粒子を試料とした。

無機粒子の平均一次粒径は、比重（ g/cm^3 ）とBET比表面積（ m^2/g ）とをそれぞれ測定し、無機粒子を真球と仮定して、下記の式に従い求め

た。BET比表面積の測定装置として、Micromeritics社のASAP2020を用いた。

平均一次粒径 (μm) = $6 \div [\text{比重} (\text{g}/\text{cm}^3) \times \text{BET比表面積} (\text{m}^2/\text{g})]$

[0104] [多孔質基材及びセパレータの厚さ]

多孔質基材及びセパレータの厚さ (μm) は、接触式の厚み計 (ミットヨ社、LITEMATIC VL-50) にて20点を測定し、これを平均することで求めた。測定端子は直径5mmの円柱状の端子を用い、測定中に0.01Nの荷重が印加されるように調整した。

[0105] [耐熱性多孔質層の厚さ]

耐熱性多孔質層の厚さ (両面合計、 μm) は、セパレータの厚さ (μm) から多孔質基材の厚さ (μm) を減算して求めた。

[0106] [耐熱性多孔質層の質量]

セパレータを10cm×10cmに切り出し質量を測定し、質量を面積で除することでセパレータの目付 (g/m^2) を求めた。セパレータの製造に用いた多孔質基材を10cm×10cmに切り出し質量を測定し、質量を面積で除することで多孔質基材の目付 (g/m^2) を求めた。セパレータの目付から多孔質基材の目付を減算することで、耐熱性多孔質層の単位面積当たりの質量 (両面合計、 g/m^2) を求めた。

[0107] [多孔質基材の空孔率]

多孔質基材の空孔率 ε (%) は、下記の式により求めた。

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

W_s : 多孔質基材の目付 (g/m^2)、 d_s : 多孔質基材の真密度 (g/cm^3)、 t : 多孔質基材の厚さ (cm)。

[0108] [耐熱性多孔質層の空孔率]

耐熱性多孔質層の空孔率 ε (%) は、下記の式により求めた。

$$\varepsilon = \{1 - (W_a / d_a + W_b / d_b + W_c / d_c + \dots + W_n / d_n) / t\} \times 100$$

ここに、耐熱性多孔質層の構成材料が a、b、c、…、n であり、各構成材料の質量が W_a 、 W_b 、 W_c 、…、 W_n (g/cm^2) であり、各構成材料の真密度が d_a 、 d_b 、 d_c 、…、 d_n (g/cm^3) であり、耐熱性多孔質層の厚さが t (cm) である。

[0109] [ガーレ値]

多孔質基材及びセパレータのガーレ値 (秒/100mL) は、JIS P 8117:2009 に従い、ガーレ式デンスメータ (東洋精機社、G-B2C) を用いて測定した。

[0110] [熱処理による面積収縮率]

セパレータを MD 方向 180mm × TD 方向 60mm に切り出し、試験片とした。この試験片に、TD 方向を 2 等分する線上で且つ MD 方向の一方の端から 20mm 及び 170mm の箇所に印を付けた (それぞれ点 A、点 B という)。さらに、MD 方向を 2 等分する線上で且つ TD 方向の一方の端から 10mm 及び 50mm の箇所に印を付けた (それぞれ点 C、点 D という)。これにクリップをつけて (クリップをつける場所は、点 A から最も近い端と点 A との間)、庫内の温度を 120℃、135℃ 又は 150℃ に調整したオーブの中につるし、無張力下で 1 時間熱処理を施した。AB 間及び CD 間の長さを熱処理の前後で測定し、下記の式により面積収縮率を算出し、さらに試験片 10 枚の面積収縮率を平均した。

$$[0111] \quad \text{面積収縮率 (\%)} = \{ 1 - (\text{熱処理後の AB の長さ} \div \text{熱処理前の AB の長さ}) \times (\text{熱処理後の CD の長さ} \div \text{熱処理前の CD の長さ}) \} \times 100$$

[0112] [スポット加熱]

セパレータを MD 方向 50mm × TD 方向 50mm に切り出し、試験片とした。試験片を水平な台に置き、先端直径 2mm のハンダゴテを加熱して先端温度を 260℃ にした状態で該ハンダゴテの先端をセパレータ表面に 60 秒間、点接触させた。点接触によってセパレータに生じた穴の面積 (mm^2) を測定し、さらに試験片 10 枚の穴の面積を平均した。セパレータの耐熱性が高いほど、セパレータに生じる穴の面積は小さい。

[0113] [ガス発生量]

作製された試験セルを温度 85℃の環境下に 20 日間置き、熱処理前後の試験セルの体積を測定した。熱処理後の試験セルの体積 V_2 から熱処理前の試験セルの体積 V_1 を減算することでガス発生量 V ($=V_2 - V_1$ 、単位：mL) を求めた。さらに試験セル 10 個のガス発生量 V を平均した。

[0114] [塗工液の粘度]

全芳香族ポリアミド、無機粒子、および、イオン性物質を含む塗工液の粘度は以下の手順で測定し、セパレータの生産性を評価する指標とした。

B 型粘度計（ブルックフィールド社製 DV-1 PRIME）にて測定スピンドル（SC4-18）を使用して、スピンドル回転数 10 rpm 時の粘度を測定した。なお、塗工液の液温は恒温槽を用いて、20℃に保持したまま粘度測定を実施した。

塗工液の相対粘度は、比較例 3 の塗工液の粘度を基準として、下記式により算出した。

塗工液の相対粘度 = { (各実施例・比較例の塗工液の粘度) / (比較例 3 の塗工液の粘度) } × 100

[0115] [無機粒子の含有割合（体積割合）]

耐熱性多孔質層に占める、全芳香族ポリアミド及び前記無機粒子の固形分の合計量に対する前記無機粒子の含有割合（体積割合 V_a (%)）は、以下の数式により求めた。

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

ここに、耐熱性多孔質層の構成材料のうち、無機粒子が a、その他の構成材料が b、c、…、n であり、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。

[0116] [実施例 1]

<セパレータの作製>

メタ型全芳香族ポリアミドを、樹脂濃度が4質量%となるように、ジメチルアセトアミド（DMAc；非プロトン性極性溶剤）とトリプロピレングリコール（TPG；相分離剤）の混合溶媒（DMAc：TPG＝80：20〔質量比〕）に溶解し、さらに同温度下、硫酸バリウム粒子（平均一次粒径0.05 μ m）と、樹脂量に対して10質量%の塩化カルシウム二水和物（イオン性物質）と、を攪拌混合し、塗工液（A）を得た。このとき、塩化カルシウム二水和物は、混合溶媒に全て溶解した。

マイヤーバーに塗工液（A）を適量のせ、ポリエチレン微多孔膜（厚さ9 μ m、空孔率36%、ガーレ値168秒/100mL）の両面に塗工液（A）を塗工した。これを、凝固液（DMAc：TPG：水＝30：8：62〔質量比〕、液温40 $^{\circ}$ C）に浸漬し塗工層を固化させ、次いで、水温40 $^{\circ}$ C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耐熱性多孔質層が形成されたセパレータを得た。

[0117] <二次電池の作製>

得られたセパレータを600cm²の大きさに切り出してアルミラミネートフィルム製パック中に入れ、パック中に電解液を注入してセパレータに電解液を含浸させた。パックを封止して試験セルを得た。電解液としては、1mol/L LiPF₆-エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート（3/7〔質量比〕；キシダ化学社製）を用いた。

[0118] <測定・評価>

セパレータ及び試験セル（二次電池）に対し、上記した測定方法及び評価方法にしたがって測定及び評価を行った。測定及び評価の結果は表1に示す。

[0119] [実施例2]

硫酸バリウム粒子を別の硫酸バリウム粒子（平均一次粒径0.03 μ m）に変更した以外は、実施例1と同様にしてセパレータを作製した。

[0120] [実施例3]

硫酸バリウム粒子を別の硫酸バリウム粒子（平均一次粒径0.09 μ m）

に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてセパレータを作製した。

[0121] [実施例 4 ~ 6]

硫酸バリウム粒子の体積割合を表 1 に記載のとおりに変更した以外は、実施例 1 と同様にしてセパレータを作製した。

[0122] [実施例 7]

塩化カルシウム二水和物の量を樹脂量に対して 100 質量%に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてセパレータを作製した。

[0123] [実施例 8]

硫酸バリウム粒子を水酸化マグネシウム粒子（平均一次粒径 0.05 μm ）に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてセパレータを作製した。

[0124] [実施例 9]

塩化カルシウム二水和物を塩化リチウムに変更した以外は、実施例 1 と同様にしてセパレータを作製した。

[0125] [実施例 10]

メタ型全芳香族ポリアミドをパラ型全芳香族ポリアミドに変更した以外は、実施例 1 と同様にしてセパレータを作製した。

[0126] [比較例 1]

硫酸バリウム粒子をアルミナ粒子（平均一次粒径 0.013 μm ）に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてセパレータを作製した。

[0127] [比較例 2]

硫酸バリウム粒子をアルミナ粒子（平均一次粒径 0.1 μm ）に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてセパレータを作製した。

[0128] [比較例 3]

メタ型全芳香族ポリアミドを、樹脂濃度が 4 質量%となるように、ジメチルアセトアミド（DMAc）とトリプロピレングリコール（TPG）の混合溶媒（DMAc : TPG = 80 : 20 [質量比]）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（B）を得た。

[0129] マイヤーバーに塗工液（B）を適量のせ、ポリエチレン微多孔膜（厚さ9 μm 、空孔率36%、ガーレ値168秒/100mL）の両面に塗工液（B）を塗工した。これを、凝固液（DMAc：TPG：水=30：8：62 [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耐熱性多孔質層が形成されたセパレータを得た。

[0130] [比較例4]

硫酸バリウム粒子を別の硫酸バリウム粒子（平均一次粒径0.03 μm ）に変更した以外は、比較例3と同様にしてセパレータを作製した。

[0131] [比較例5]

硫酸バリウム粒子を水酸化マグネシウム粒子（平均一次粒径0.05 μm ）に変更した以外は、比較例3と同様にしてセパレータを作製した。

[0132]

[表1]

面熱性多孔質										セパレータ							
バインダ樹脂	無機粒子		イオン性物質		塗工	厚さ(両面合計) [μm]	質量(両面合計) [g/m ²]	空隙率 [%]	イオン性物質 単位質量 当たりの 物質量 [μmol/g]	厚さ [μm]	スポット加熱 孔面積 [mm ²]	塗工液の 相対粘度	ガーレ [秒/100mL]	面積収縮率 [%]			ガス発生量 [ml]
	種類	平均一次粒径 [μm]	含有割合 [体積 %] *1	種類										120℃	135℃	150℃	
実施例 1	メタアミド	0.05	55	CaCl ₂	両面	2	3.7	50	2.3	11	2.5	35	225	3	6	10	2
実施例 2	メタアミド	0.03	55	CaCl ₂	両面	2	3.7	49	2.2	11	2.3	43	232	2	5	8	2
実施例 3	メタアミド	0.09	55	CaCl ₂	両面	2	3.6	50	2.3	11	2.4	30	220	3	7	12	2
実施例 4	メタアミド	0.05	30	CaCl ₂	両面	2	2.4	60	2.6	11	3.9	16	219	4	12	19	2
実施例 5	メタアミド	0.05	40	CaCl ₂	両面	2	3.2	54	2.5	11	2.5	28	215	5	11	17	2
実施例 6	メタアミド	0.05	70	CaCl ₂	両面	2	4.9	35	2.2	11	2.6	45	216	3	4	9	2
実施例 7	メタアミド	0.05	55	CaCl ₂	両面	2	3.8	50	22.4	11	2.6	34	231	3	6	11	2
実施例 8	メタアミド	0.05	55	CaCl ₂	両面	2	2.0	53	2.4	11	2.4	45	230	2	7	11	16
実施例 9	メタアミド	0.05	55	LiCl	両面	2	3.8	52	2.5	11	2.6	50	231	3	6	8	2
実施例 10	パラアミド	0.05	55	CaCl ₂	両面	2	3.6	53	3.1	11	2.6	37	221	3	7	9	2
比較例 1	メタアミド	0.013	55	CaCl ₂	両面	2	3.1	51	2.5	11	4.5	275	218	4	13	24	18
比較例 2	メタアミド	0.1	55	CaCl ₂	両面	2	3.0	52	2.6	11	5.0	29	210	4	14	28	17
比較例 3	メタアミド	0.05	55	-	両面	2	3.2	53	-	11	2.3	100	219	2	5	9	2
比較例 4	メタアミド	0.03	55	-	両面	2	3.5	51	-	11	2.3	300	220	2	5	8	2
比較例 5	メタアミド	0.05	55	-	両面	2	2.1	52	-	11	2.4	300	225	2	7	11	16

*1: 全芳香族系アミド及び無機粒子の合計量に対する無機粒子の含有割合

[0133] 表1に示すように、実施例では、比較例に比べて、塗工液の粘度が低く抑えられており、生産性の点で良好であった。即ち、本開示の実施例では、全芳香族ポリアミドと小粒子径の無機粒子を含有する組成にイオン性物質が用いられるので、著しい粘度上昇が抑えられていることが分かる。

[0134] 2019年5月17日に出願された日本出願特願2019-093572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。

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。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質基材と、
前記多孔質基材の片面または両面に形成され、全芳香族ポリアミド、無機粒子、および、イオン性物質を含む耐熱性多孔質層と、を備え、
前記無機粒子は、平均一次粒径が $0.02\ \mu\text{m}$ 以上 $0.1\ \mu\text{m}$ 未満である、
非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項2] 多孔質基材と、
前記多孔質基材の片面または両面に形成され、全芳香族ポリアミド、無機粒子、および、イオン性物質を含む耐熱性多孔質層と、を備え、
前記無機粒子が、金属硫酸塩または金属水酸化物を含む、
非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項3] 前記イオン性物質が、前記非水系二次電池用セパレータの単位質量当たり $0\ \mu\text{mol/g}$ 超 $25\ \mu\text{mol/g}$ 以下含まれている、請求項1または請求項2に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項4] 前記無機粒子が、硫酸バリウムおよび水酸化マグネシウムからなる群より選ばれる1種以上である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項5] 前記イオン性物質が、金属硝酸塩、金属塩化物、金属塩素酸塩、金属臭化物、金属ヨウ化物、金属ヨウ素酸塩、金属過塩素酸塩および金属フッ化物からなる群より選ばれる1種以上である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項6] 前記全芳香族ポリアミドが、メタ型全芳香族ポリアミドである、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項7] 前記耐熱性多孔質層において、前記全芳香族ポリアミド及び前記無

機粒子の合計量に対する前記無機粒子の含有割合が、30体積%～95体積%である、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータ。

[請求項8] 前記耐熱性多孔質層は、単位面積当たりの質量が 1.0 g/m^2 ～ 30.0 g/m^2 である、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータ。

[請求項9] 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータと、を備え、リチウムのドーピング・脱ドーピングにより起電力を得る非水系二次電池。

[請求項10] 全芳香族ポリアミド、無機粒子およびイオン性物質を非プロトン性極性溶剤に溶解又は分散した塗工液を調製する工程、多孔質基材へ前記塗工液を塗工し、多孔質基材の片面又は両面に塗工層を形成する工程、及び、前記塗工層を固化し、多孔質基材の片面又は両面に耐熱性多孔質層を形成する工程を含み、

前記無機粒子は、平均一次粒径が $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である、

非水系二次電池用セパレータの製造方法。

[請求項11] 全芳香族ポリアミド、無機粒子およびイオン性物質を非プロトン性極性溶剤に溶解又は分散した塗工液を調製する工程、多孔質基材へ前記塗工液を塗工し、多孔質基材の片面又は両面に塗工層を形成する工程、及び、前記塗工層を固化し、多孔質基材の片面又は両面に耐熱性多孔質層を形成する工程を含み、

前記無機粒子が、金属硫酸塩または金属水酸化物を含む、

非水系二次電池用セパレータの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/019542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 H01M 10/052 (2010.01) i; H01M 2/16 (2006.01) i
 FI: H01M2/16 L; H01M2/16 P; H01M2/16 M; H01M10/052
 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; H01M2/16

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X	JP 2011-216318 A (TEIJIN LTD.) 27.10.2011 (2011-10-27) claims, paragraphs [0009]-[0052]	2-9, 11
Y	claims, paragraphs [0009]-[0052]	1-11
Y	JP 2010-og2717 A (TEIJIN LTD.) 22.04.2010 (2010-04-22) claims, paragraphs [0011]-[0020], [0037]-[0056]	1-11
Y	JP 6og3314 B2 (ASAHI KASEI CORPORATION) 08.03.2017 (2017-03-08) claims, paragraphs [0017]-[0029], [0164]-[0223]	1, 3-10
Y	JP 5876221 B2 (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 02.03.2016 (2016-03-02) claims, paragraphs [0010]-[0022], [0045]-[0063]	1, 3-10
Y	JP 2000-030686 A (SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 28.01.2000 (2000-01-28) claims, paragraph [0027]	1, 3-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 06 August 2020 (06.08.2020)	Date of mailing of the international search report 18 August 2020 (18.08.2020)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 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/JP2020/019542

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2011-216318 A	27 Oct. 2011	(Family: none)	
JP 2010-092717 A	22 Apr. 2010	(Family: none)	
JP 6093814 B2	08 Mar. 2017	US 2012/0015229 A1 claims, paragraphs [0070]-[0084], [0289]-[0453] US 2014/0329127 A1 US 2014/0329128 A1 US 2014/0329129 A1 US 2016/0254513 A1 WO 2010/104077 A1 EP 2408043 A1 EP 2672546 A1 EP 2708358 A1 EP 2708359 A1 EP 3376564 A1 KR 10-2011-0114720 A CN 102349177 A KR 10-2013-0026499 A KR 10-2013-0127558 A CN 103753922 A CN 103788483 A CN 103819814 A CN 105150655 A KR 10-2016-0111547 A KR 10-2017-0075022 A KR 10-2018-0100729 A JP 2016-26369 A JP 2014-3024 A JP 2014-3025 A JP 2014-167918 A JP 2015-18813 A	
JP 5876221 B2	02 Mar. 2016	(Family: none)	
JP 2000-030686 A	28 Jan. 2000	US 6447958 B1 claims, column 5, lines 3-24 DE 19918856 A1 KR 10-0721688 B1	

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 2/16(2006.01)i FI: H01M2/16 L; H01M2/16 P; H01M2/16 M; H01M10/052		
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; H01M2/16 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
X	JP 2011-216318 A (帝人株式会社) 27.10.2011 (2011-10-27) 特許請求の範囲, [0009]-[0052]	2-9, 11
Y	特許請求の範囲, [0009]-[0052]	1-11
Y	JP 2010-092717 A (帝人株式会社) 22.04.2010 (2010-04-22) 特許請求の範囲, [0011]-[0020], [0037]-[0056]	1-11
Y	JP 6093814 B2 (旭化成株式会社) 08.03.2017 (2017-03-08) 特許請求の範囲, [0017]-[0029], [0164]-[0223]	1, 3-10
Y	JP 5876221 B2 (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 02.03.2016 (2016-03-02) 特許請求の範囲, [0010]-[0022], [0045]-[0063]	1, 3-10
Y	JP 2000-030686 A (住友化学工業株式会社) 28.01.2000 (2000-01-28) 特許請求の範囲, [0027]	1, 3-10
<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。		
* 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 06.08.2020	国際調査報告の発送日 18.08.2020	
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/JP2020/019542

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-216318 A	27.10.2011	(ファミリーなし)	
JP 2010-092717 A	22.04.2010	(ファミリーなし)	
JP 6093814 B2	08.03.2017	US 2012/0015229 A1 Claims, [0070]-[0084], [0289]-[0453] US 2014/0329127 A1 US 2014/0329128 A1 US 2014/0329129 A1 US 2016/0254513 A1 WO 2010/104077 A1 EP 2408043 A1 EP 2672546 A1 EP 2708358 A1 EP 2708359 A1 EP 3376564 A1 KR 10-2011-0114720 A CN 102349177 A KR 10-2013-0026499 A KR 10-2013-0127558 A CN 103753922 A CN 103788483 A CN 103819814 A CN 105150655 A KR 10-2016-0111547 A KR 10-2017-0075022 A KR 10-2018-0100729 A JP 2016-26369 A JP 2014-3024 A JP 2014-3025 A JP 2014-167918 A JP 2015-18813 A	
JP 5876221 B2	02.03.2016	(ファミリーなし)	
JP 2000-030686 A	28.01.2000	US 6447958 B1 Claims, Column5, lines3-24 DE 19918856 A1 KR 10-0721688 B1	