(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
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/119332 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000522

(22) 国際出願日: 2014 年 1 月 31 日(31.01.2014)

(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 2013-017612 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013) JP
特願 2013-017613 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013) JP

(71) 出願人: 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 平野　暢宏(HIRANO, Nobuhiro). 藤原　勲(FUJIWARA, Isao). 渡辺　勝(WATANABE, Masaru).

(74) 代理人: 特許業務法人ＹＫＩ国際特許事務所 (YKI PATENT ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目３４番１２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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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)）

WO 2014/119332 A1

(54) **Title**: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY SEPARATOR AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 非水電解質二次電池用セパレータ及び非水電解質二次電池

(57) **Abstract**: A non-aqueous electrolyte secondary battery separator has a porous film mainly consisting of cellulose fiber, wherein the porous film has a maximum pore diameter of 0.2 μm or less.

(57) 要約:　非水電解質二次電池用セパレータは、セルロース繊維を主成分とする多孔膜を有し、前記多孔膜の最大孔径が０．２μｍ以下である。

明　細　書

発明の名称 ：

非水電解質二次電池用セパレータ及び非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用セパレータ及び非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、ノートパソコン等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源として、高いエネルギー密度を有し、高容量である非水電解質二次電池が広く利用されている。

[0003] 従来、非水電解質二次電池用のセパレータとしては、高気密度で貫通孔を多数有するものとしてポリオレフィン系の多孔膜が使用されている。しかし、ポリオレフィン系は耐熱性が低いため、非水電解質二次電池の内部温度が高温となると、多孔膜に収縮欠損部等が生じ、その収縮欠損部等で、正極と負極とが接触する内部短絡が発生する場合がある。そこで、耐熱性の高いセルロースを原料とした非水電解質二次電池用セパレータが存在する。

[0004] 例えば、特許文献１には、セルロースを原料として湿紙を製造し、該湿紙に存在する空隙構造を保持したまま乾燥させた非水電解質二次電池用セパレータが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平１０－２２３１９６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、一般的に、充放電を繰り返し行ったときや、過充電したとき等に、負極表面に金属リチウムが析出する場合がある。この析出物をリチウムデンドライトという。リチウムデンドライトが徐々に成長し、セパレータを

貫通して正極に達すると、内部短絡の原因になることがある。特に負極が黒鉛からなるリチウムデンドライト抑制するためには、セパレータの孔径が小さいことが好ましい。文献１で記載の測定法により得られるセルロース繊維からなるセパレータでは十分に小さい孔径を満足することはできない。そして、リチウムデンドライトに起因した内部短絡を防止することについては、従来のセルロース

を原料とした非水電解質二次電池用セパレータにおいてもいまだ十分ではない。

[0007] そこで、本発明の目的は、内部短絡の発生が抑制される非水電解質二次電池用セパレータ及び非水電解質二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係る非水電解質二次電池用セパレータは、セルロース繊維を主成分とする多孔膜を有し、多孔膜の最大孔径が０．２μｍ以下である。

[0009] 本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と、負極と、正極と負極との間に介在する非水電解質二次電池用セパレータと、非水電解質と、を備え、非水電解質二次電池用セパレータは、セルロース繊維を主成分とする多孔膜を有し、多孔膜の最大孔径が０．２μｍ以下である。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、内部短絡の発生が抑制される非水電解質二次電池用セパレータ及び非水電解質二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本実施形態に係る非水電解質二次電池の構成の一例を示す模式断面図である。

[図2]本実施形態に係る非水電解質二次電池用セパレータの一例を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の実施の形態について以下説明する。本実施形態は本発明を実施す

る一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0013] 図１は、本実施形態に係る非水電解質二次電池の構成の一例を示す模式断面図である。図１に示す非水電解質二次電池３０は、負極１と、正極２と、負極１と正極２との間に介在する非水電解質二次電池用セパレータ３（以下、単にセパレータ３と呼ぶ場合がある）と、非水電解質（不図示）と、円筒型の電池ケース４と、封口板５と、を備える。非水電解質は電池ケース４内に注入されている。負極１と正極２とは、セパレータ３を介在させた状態で巻回され、セパレータ３と共に捲回型電極群を構成している。この捲回型電極群の長手方向の両端部には、上部絶縁板６及び下部絶縁板７が装着され、電池ケース４

内に収容されている。正極２には正極リード８の一端が接続され、封口板５に設けられた正極端子１０には正極リード８の他端が接続されている。負極１には負極リード９の一端が接続され、電池ケース４の内底には負極リード９の他端が接続されている。リードと部材との接続は溶接等により行われる。電池ケース４の開口端部は、封口板５にかしめ付けられ、電池ケース４が封口されている。

[0014] ＜実施形態１の非水電解質二次電池用セパレータ＞

図２は、本実施形態に係る非水電解質二次電池用セパレータの構成の一例を示す模式断面図である。実施形態１のセパレータ３は、正極２と負極１との間に介在し、正極２と負極１との短絡を防止しつつ、Ｌｉイオンを透過する機能を有する。実施形態１のセパレータ３は、セルロース繊維を主成分とする多孔膜から構成される。実施形態１のセパレータ３は、セルロース繊維を主成分とする多孔膜のみから構成されるものに限定されず、例えば、該多孔膜上、もしくは多孔膜中に酸化鉄、SiO_2（シリカ）、Al_2O_3（アルミナ）、TiO_2等の耐熱性微粒子を主成分とする多孔層等が形成されていてもよい。

[0015] 図２に示すように、実施形態１の多孔膜には、非水電解質二次電池３０の充放電の際に、Ｌｉイオンが通過する経路４１となる孔が曲路状に複数形成

されている。そして、実施形態１では、多孔膜の最大孔径は０．２μｍ以下の範囲、好ましくは０．０５μｍ以下の範囲である。

[0016] 前述したように、充放電を繰り返し行ったときや、過充電したとき等に、負極１表面にリチウムデンドライト４２が発生する場合がある。そして、正極に向けて最短距離でリチウムデンドライト４２が徐々に成長し、セパレータを貫通して正極２に達すると、内部短絡の原因になることがある。しかし、実施形態１のセパレータ３のように、繊維４０を多束化し、多孔膜の最大孔径を０．２μｍ以下の範囲とすることにより、多孔膜の最大孔径が０．２μｍを超える場合と比較して、膜の緻密性等が高くなり、リチウムデンドライト４２の発生に起因する内部短絡の発生が抑制される。特に、多孔膜の最大孔径を０．０５μｍ以下の範囲とすることにより、多孔膜の最大孔径が０．０５μｍを超える場合と比較して、膜の機械的強度、膜の緻密性、膜の曲路率等が高くなり、リチウムデンドライト４２の発生に起因する内部短絡の発生がより抑制される。ここで曲路率とは多孔膜の片面から反対面につながる細孔の経路の形状を言い、曲路率が小さいとは膜に対する垂直貫通孔が多いことを意味し、リチウムデンドライトによる内部短絡の原因ともなる。また、膜の機械的強度等の観点から、多孔膜の最大孔径は０．０３μｍ以下の範囲であることがより好ましい。なお、電池内での非水電解質（電解液）の反応抵抗の観点から、多孔膜の最大孔径の下限値は０．０２μｍ以上とすることが好ましい。最大孔径が０．０２μｍ以下でも電解液の含浸は可能であるが、充電時に電解液中のリチウムイオンが移動できなく、充電できない電池となる場合がある。

[0017] また、実施形態１の多孔膜は、多孔膜の孔径分布において、孔径０．０１μｍ超から０．０３μ以下の範囲を有する孔が、全孔容積の１０％以上から５０％以下の範囲を占めること、或いは孔径０．０１μｍ以下の範囲を有する孔が全孔容積の５０％以上を占めることが好ましい。孔径０．０１μｍ超から０．０３μ以下の範囲を有する孔が、全孔容積の１０％以上から５０％以下を占めること、或いは孔径０．０１μｍ以下の範囲を有する孔が全孔容

積の５０％以上を占めることにより、膜の機械的強度、膜の緻密性、膜の曲路率等がより高くなり、リチウムデンドライト４２に起因する内部短絡の発生がより抑制され

る。また、孔径０．０１μｍ以下の範囲を有する孔の割合を上記範囲としても、Ｌｉイオンが通る経路４１となる孔は確保されるため、著しい電池性能の低下は抑制される。多孔膜の製造における歩留まり等を考慮すれば、孔径０．０１μｍ以下の範囲を有する孔は全孔容積の５０％以上８０％以下の範囲であることがより好ましい。

[0018] また、多孔膜の孔径分布において、孔径０．０１μｍ超の範囲を有する孔が全孔容積の５０％超であると（孔径０．０１μｍ以下の範囲を有する孔が全孔容積の５０％未満）、孔径０．０１μｍ以下の範囲を有する孔が全孔容積の５０％以上の場合と比較して、膜の機械的強度、膜の緻密性、膜の曲路率等が低下する場合がある。

[0019] 多孔膜の孔径分布は、例えば、バブルポイント法（ＪＩＳ　Ｋ３８３２、ＡＳＴＭ　Ｆ３１６－８６）による細孔径測定ができるパームポロメーターを用いて測定される。具体的には、パームポロメーター（西華産業製、ＣＦＰ－１５００ＡＥ型）を用い、試験液として表面張力の低い溶媒であるＳＩＬＷＩＣＫ（２０ｄｙｎｅ／ｃｍ）あるいはＧＡＬＫＷＩＣＫ（１６ｄｙｎｅ／ｃｍ）を用い、ドライエアーを測定圧力３．５Ｍｐａまで加圧することで０．０１μｍまでの細孔を測定することができ、その時の測定圧力におけるエアー通過量から孔径分布が得られる。

[0020] ここで、多孔膜の最大孔径とは、上記のように得られる孔径分布から観察されるピークにおける最大孔径のことである。また、上記のように得られる孔径分布から観察される全てのピーク面積（Ａ）に対する孔径０．０１μｍ以下で観察されるピーク面積（Ｂ）の割合（Ｂ／Ａ）を求めることにより、例えば、孔径０．０１μｍ以下の孔が、全孔容積の何％を占めるかを求めることができる。

[0021] 実施形態１の多孔膜は、例えば、パームポロメーターで測定される孔径分

布において、孔径０．２μｍ以下の範囲、好ましくは孔径０．０５μｍ以下の範囲に１つのピークを有することが好ましい。

[0022] また、実施形態１において、多孔膜の厚みは、膜の機械的強度等に加え、二次電池の充放電性能の向上等の観点から、５μｍ以上３０μｍ以下の範囲であることが好ましい。多孔膜の厚みが５μｍ以上であると、多孔膜の厚みが５μｍ未満の場合と比較して、膜の機械的強度が向上し、或いは膜に垂直貫通孔が形成され難くなり、リチウムデンドライトの発生に起因する内部短絡の発生がより抑制される。また、多孔膜の厚みが３０μｍ以下であると、多孔膜の厚みが３０μｍを超える場合と比較して、充放電性能の低下が抑制される。

[0023] 実施形態１の多孔膜は、主成分であるセルロース繊維４０の繊維径が、多孔膜の厚みの１０分の１以下であることが好ましい。これにより、互いに結合して多束化された繊維４０が厚み方向に多くの多束化された層を形成し、曲路率を高めることができる。

[0024] 実施形態１の多孔膜は、膜厚５μｍ以上であり、かつ繊維４０の繊維径が多孔膜の厚みの１０分の１以下であるためには、平均繊維径が０．５μｍ以下であることが好ましい。ここでの平均繊維径の確認方法はＳＥＭによる目視確認で十分である。

[0025] また、実施形態１の多孔膜の多孔度は、特に制限されるものではないが、高い充放電性能が維持される等の点で、例えば、３０％以上７０％以下の範囲であることが好ましい。なお、多孔度とは多孔膜の体積に対する多孔膜が有する細孔の総容積の百分率である。

[0026] また、実施形態１の多孔膜の通気度は、特に制限されるものではないが、高い充放電性能が維持される等の点で、例えば、１５０秒／１００ｃｃ以上８００秒／１００ｃｃ以下の範囲であることが好ましい。通気度は、一定の圧力の下に与えられた多孔膜面の垂直方向にエアー（Ａｉｒ）を通過させて、１００ｃｃのエアーが通過するまでかかる時間を測定することにより得られる。

[0027] また、実施形態１の多孔膜の坪量は、特に制限されるものではないが、膜の機械的強度の向上、高い充放電性能が維持される等の点で、例えば、５ｇ／ｍ^{2}以上２０ｇ／ｍ^{2}以下の範囲であることが好ましい。

[0028] 実施形態１の多孔膜は、セルロース繊維を主成分とするものであればよい。ここで、セルロース繊維を主成分とするとは、多孔膜の全量に対してセルロース繊維が８０質量％以上含まれていることを言う。すなわち、セルロース繊維が８０質量％以上含まれていれば、セルロース以外の有機繊維等を含んでいても良い。また、セルロース以外の有機繊維は、主成分であるセルロースと積層状態で構成されてもよいし、主成分であるセルロースに混合状態で含まれても良い。

[0029] 実施形態１の多孔膜の製造方法の一例について説明する。まず、セルロース繊維等を水系溶媒に分散させて、水系分散液を調整する。得られた水系分散液を、平滑な表面を有する基材（例えば、ガラス板やステンレス鋼板）の表面上に塗工し、乾燥して、溶媒を除去し、基板上に形成される膜（多孔膜）を剥離する。このような方法によって、多孔膜を得ることができる。水系溶媒としては、例えば、界面活性剤、増粘材等を含み、粘度、分散状態を調整したものが挙げられる。また、多孔膜中に孔を形成する点等から、水系分散液に有機溶媒を添加してもよい。有機溶媒としては、例えば、ブタノールなどのアルコール類、グリセリンなどグリコール類、Ｎ－メチル－ピロリドン等の極性溶媒であって水との相溶性の高い溶剤が挙げられる。また、ＣＭＣ、ＰＶＡなど水溶液の結着剤、およびＳＢＲなどのエマルジョンの結着剤を用いることでスラリーの粘性を調整し、かつ多孔膜の膜強度を強化させることもできる。さらに、スラリーの塗布性に影響を与えない程度の樹脂の長繊維を混ぜ、熱カレンダープレスにより樹脂繊維を溶着させた多孔膜としたり、市販されている不織布、紙など電気絶縁性多孔体、導電性多孔体などの孔径の大きな多孔膜に本発明のスラリーを塗布、充填することで、膜強度の強化、および電気絶縁性の付加を図ることもできる。

[0030] 実施形態１のセルロース繊維は、特に制限されるものではないが、例えば

、針葉樹木材パルプ、広葉樹木材パルプ、エスパルトパルプ、マニラ麻パルプ、サイザル麻パルプ、コットンパルプ等の天然セルロース繊維、或いはこれら天然セルロース繊維を有機溶剤紡糸されたリヨセル等の再生セルロース繊維などのいずれでもよい。

[0031] 実施形態１のセルロース繊維は、孔径制御の点ならびに非水電解質の保持性、電池寿命等の点から、フィブリル化したセルロース繊維であることが好ましい。フィブリル化とは、摩擦作用等により、小繊維の多束構造体よりなる上述の繊維を小繊維（フィブリル）に解したり、繊維の表面を毛羽立たせた現象等を言う。フィブリル化は、ビーター、リファイナー、ミル等の叩解機等により繊維を叩解することや、ビーズミル、押出混練機、高圧下剪断力で繊維を解繊することにより得られる。

[0032] 多孔膜の最大孔径を０．２μｍ以下の範囲、好ましくは０．０５μｍ以下の範囲にする観点等から、繊維径が、例えば０．５μ以下、繊維長が、例えば５０μｍ以下のセルロース繊維を用いることが好ましい。

[0033] ＜実施形態２の非水電解質二次電池用セパレータ＞

実施形態２のセパレータ３は、実施形態１のセパレータと同様に、セルロース繊維を主成分とする多孔膜から構成される。そして、図２に示すように、実施形態２の多孔膜には、非水電解質二次電池３０の充放電の際に、Ｌｉイオンが通過する経路４１となる孔が複数形成されている。また、実施形態２では、多孔膜の最大孔径は０．２μｍ以下の範囲であり、多孔膜の孔径分布において、孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔が、全孔容積の５０％以上を占めている。

[0034] 前述したように、充放電を繰り返し行ったときや、過充電したとき等に、負極１表面にリチウムデンドライト４２が発生する場合がある。そして、正極に向けて最短経路でリチウムデンドライト４２が徐々に成長し、セパレータを貫通して正極２に達すると、内部短絡の原因になることがある。しかし、実施形態２のセパレータ３のように、繊維４０を多束化し、多孔膜の最大孔径を０．２μｍ以下の範囲とし、多孔膜の孔径分布において、孔径０．０

５μｍ以下の範囲を有する孔を全孔容積の５０％以上とすることにより、多孔膜の最大孔径が０．２μｍを超える場合と比較して、膜の機械的強度、膜の緻密性、膜の曲路率等が高くなり、リチウムデンドライト４２がセパレータを貫通して、内部短絡が発生することが抑制される。ここで曲路率とは多孔膜の片面から反対面につながる細孔の経路の形状を言い、曲路率が小さいとは膜に対する垂直貫通孔が多いことを意味し、リチウムデンドライトによる内部短絡の原因ともなる。実施形態２の多孔膜は、セルロース繊維が、繊維径０．５μｍ以下、繊維長５０μｍ以下のフィブリル化により羽化された微細繊維から高次構造に構成されることで、曲路率の高い緻密な多孔膜を形成することができる。また、膜の機械的強度等を確保しつつ、非水電解質二次電池の出力低下を抑制する点等を考慮すれば、実施形態２の多孔膜の最大孔径は、０．１μｍ以上０．２μｍ以下の範囲であることが好ましく、多孔膜の孔径分布において、孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔が全孔容積の５０％以上８０％以下の範囲であることがより好ましい。

[0035] 多孔膜の最大孔径が０．２μｍを超えると、多孔膜の最大孔径が０．２μｍ以下の場合と比較して、膜の機械的強度、膜の緻密性、曲路率等が低下し、リチウムデンドライトがセパレータを貫通して、内部短絡が発生しやすくなる。最大孔径が０．１μｍ未満の場合は、入力出力が低下する場合がある。また、多孔膜の孔径分布において、孔径０．０５μｍ超の範囲を有する孔が全孔容積の５０％超であると（孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔が全孔容積の５０％未満）、孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔が全孔容積の５０％以上の場合と比較して、膜の機械的強度、膜の緻密性、曲路率等が低下し、リチウムデンドライトがセパレータを貫通して、内部短絡が発生しやすくなる。多孔膜の孔径分布において、孔径０．０５μｍを超える範囲が２０％未満であると、入力出力が低下する場合がある。

[0036] 多孔膜の孔径分布は、例えば、バブルポイント法（ＪＩＳ　Ｋ３８３２、ＡＳＴＭ　Ｆ３１６－８６）による細孔径測定ができるパームポロメーターを用いて測定される。具体的には、パームポロメーター（西華産業製、ＣＦ

Ｐ－１５００ＡＥ型）を用い、試験液として表面張力の低い溶媒であるＳＩＬＷＩＣＫ（２０ｄｙｎｅ／ｃｍ）あるいはＧＡＫＷＩＣＫ（１６ｄｙｎｅ／ｃｍ）を用い、ドライエアーを測定圧力を３．５Ｍｐａまで加圧することで０．０１μｍまでの細孔を測定することができ、その時の測定圧力におけるエアー通過量から孔径分布が得られる。

[0037] ここで、多孔膜の最大孔径とは、上記のように得られる孔径分布から観察されるピークにおける最大孔径のことである。また、上記のように得られる孔径分布から観察される全てのピーク面積（Ａ）に対する孔径０．０５μｍ以下で観察されるピーク面積（Ｂ）の割合（Ｂ／Ａ）を求めることにより、孔径０．０５μｍ以下の孔が、全孔容積の何％を占めるかを求めることができる。

[0038] 実施形態２の多孔膜は、例えば、パームポロメーターで測定される孔径分布において、孔径０．０１μｍ以上０．２μｍ以下の範囲にわたって広い分布を有していることが好ましく、孔径０．０１μｍ以上０．２μｍ以下の範囲の間に１つ以上のピークを有することが好ましい。

[0039] また、実施形態２において、多孔膜の厚みは、膜の機械的強度等に加え、二次電池の充放電性能の向上等の観点から、５μｍ以上３０μｍ以下の範囲であることが好ましい。多孔膜の厚みが５μｍ以上であると、多孔膜の厚みが５μｍ未満の場合と比較して、膜の機械的強度が向上し、或いは膜に垂直貫通孔が形成され難くなり、リチウムデンドライトの発生に起因する内部短絡の発生がより抑制される。また、多孔膜の厚みが３０μｍ以下であると、多孔膜の厚みが３０μｍを超える場合と比較して、充放電性能の低下が抑制される。

[0040] また、実施形態２の多孔膜の多孔度は、特に制限されるものではないが、高い充放電性能が維持される等の点で、例えば、３０％以上７０％以下の範囲であることが好ましい。上記範囲を満たすことにより、なお、多孔度とは多孔膜の体積に対する多孔膜が有する細孔の総容積の百分率である。

[0041] また、実施形態２の多孔膜の通気度は、特に制限されるものではないが、

高い充放電性能が維持される等の点で、例えば、１５０秒／１００ｃｃ以上８００秒／１００ｃｃ以下の範囲であることが好ましい。通気度は、一定の圧力の下に与えられた多孔膜面の垂直方向にエアー（Ａｉｒ）を通過させて、１００ｃｃのエアーが通過するまでかかる時間を測定することにより得られる。

[0042] また、実施形態２の多孔膜の坪量は、特に制限されるものではないが、膜の機械的強度の向上、高い充放電性能が維持される等の点で、例えば、５ｇ／ｍ^{2}以上２０ｇ／ｍ^{2}以下の範囲であることが好ましい。

[0043] 実施形態２の多孔膜は、セルロース繊維を主成分とするものであればよい。ここで、セルロース繊維を主成分とするとは、多孔膜の全量に対してセルロース繊維が８０質量％以上含まれていることを言う。すなわち、セルロース繊維が８０質量％以上含まれていれば、セルロース以外の有機繊維等を含んでいても良い。また、セルロース以外の有機繊維は、主成分であるセルロースと積層状態で構成されてもよいし、主成分であるセルロースに混合状態で含まれても良い。

[0044] 実施形態２の多孔膜の製造方法の一例について説明する。まず、セルロース繊維等を水系溶媒に分散させて、水系分散液を調整する。得られた水系分散液を、平滑な表面を有する基材（例えば、ガラス板やステンレス鋼板）の表面上に塗工し、乾燥して、溶媒を除去し、基板上に形成される膜（多孔膜）を剥離する。このような方法によって、多孔膜を得ることができる。水系溶媒としては、例えば、界面活性剤、増粘材等を含み、粘度、分散状態を調整したものが挙げられる。また、多孔膜中に孔を形成する点等から、水系分散液に有機溶媒を添加してもよい。有機溶媒としては、水との相溶性が高いものから選択され、例えばエチレングリコール等のグリコール類、グリコールエーテル類、グリコールジエーテル類、Ｎ－メチル－ピロリドン等の極性溶媒が挙げられる。また、ＣＭＣ、ＰＶＡなど水溶液の結着剤、およびＳＢＲなどのエマルジョンの結着剤を用いることでスラリーの粘性を調整し、かつ多孔膜の膜強度を強化させることもできる。さらに、スラリーの塗布性に

影響を与えない程度の樹脂の長繊維を混ぜ、熱カレンダープレスにより樹脂繊維を溶着させた多孔膜としたり、市販されている不織布、紙など電気絶縁性多孔体、導電性多孔体などの孔径の大きな多孔膜に本発明のスラリーを塗布、充填することで、膜強度の強化、および電気絶縁性の付加を図ることもできる。

[0045] 実施形態２のセルロース繊維は、特に制限されるものではないが、例えば、針葉樹木材パルプ、広葉樹木材パルプ、エスパルトパルプ、マニラ麻パルプ、サイザル麻パルプ、コットンパルプ等の天然セルロース繊維、或はこれら天然セルロース繊維を有機溶剤紡糸されたリヨセル等の再生セルロース繊維などのいずれでもよい。

[0046] 実施形態２のセルロース繊維は、孔径制御の点ならびに非水電解質の保持性、電池寿命等の点から、フィブリル化したセルロース繊維であることが好ましい。フィブリル化とは、摩擦作用等により、小繊維の多束構造体よりなる上述の繊維を小繊維（フィブリル）に解したり、繊維の表面を毛羽立たせた現象等を言う。フィブリル化は、ビーター、リファイナー、ミル等の叩解機等により繊維を叩解することや、ビーズミル、押出混練機、高圧下剪断力で繊維を解繊することにより得られる。

[0047] 実施形態２において、多孔膜の最大孔径を０．２μｍ以下、及び孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔を全孔容積の５０％以上にする観点等から、繊維径が、例えば０．５μｍ以下、繊維長が、例えば５０μｍ以下のセルロース繊維を用いることが好ましく、繊維径が、例えば０．５μ以下、繊維長が、例えば５０μｍ以下のセルロース繊維及び繊維径が、例えば０．５μｍ超以上５．０μｍ以下、繊維長が、例えば５０μｍ以下のセルロース繊維を用いることがより好ましい。実施形態２の多孔膜は、セルロース繊維が、繊維径０．５μｍ以下、繊維長５０μｍ以下のフィブリル化により羽化された微細繊維から構成されることで、孔径０．０５μｍ以下の緻密な孔径分布を形成することができる。また、繊維径０．５μｍ以上５．０μｍ以下、繊維長５０μｍ以下のフィブリル化により羽化された繊維から構成されることで

、孔径０．２μｍ以下の孔径分布を形成することができる。繊維径および繊維長はＳＥＭ観察により計測される。繊維径および繊維長の変更は叩解あるいは解繊条件を変更することで可能となる。

[0048] 以下に、実施形態１又は実施形態２のセパレータ３を備える非水電解質二次電池３０の他の構成について説明する。

[0049] 正極２は、リチウム含有複合酸化物等の正極活物質を含むことが好ましい。リチウム含有複合酸化物としては、例えば、コバルト酸リチウム、コバルト酸リチウムの変性体、ニッケル酸リチウム、ニッケル酸リチウムの変性体、マンガン酸リチウム、マンガン酸リチウムの変性体などを挙げることができる。コバルト酸リチウムの変性体は、例えばニッケル、アルミニウム、マグネシウムなどを含む。ニッケル酸リチウムの変性体は、例えばコバルトやマンガンを含む。

[0050] 正極２は、正極活物質を必須成分として含み、結着剤や導電材を任意成分として含む。結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ＰＶＤＦの変性体、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、変性アクリロニトリルゴム粒子などが用いられる。ＰＴＦＥやゴム粒子は、例えば、増粘効果のあるカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）、可溶性変性アクリロニトリルゴムと組み合わせて用いることが望ましい。導電材には、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、各種グラファイトなどが用いられる。

[0051] 負極１は、黒鉛のような炭素材料、ケイ素含有材料、スズ含有材料等の負極活物質を含むことが好ましい。黒鉛は、例えば、天然黒鉛および人造黒鉛等を挙げることができる。また、金属リチウムや、スズ、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム等を含むリチウム合金を用いてもよい。

[0052] 負極１は、負極活物質を必須成分として含み、結着剤や導電材を任意成分として含む。結着剤としては、例えば、ＰＶＤＦ、ＰＶＤＦの変性体、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）、ＳＢＲの変性体などが用いられる。これらのうちでは、化学的安定性の観点から、特にＳＢＲおよびその変性体

が好ましい。ＳＢＲおよびその変性体は、増粘効果のあるＣＭＣと組み合わせて用いることが好ましい。

[0053] 非水電解質には、リチウム塩を溶解した非水溶媒を用いることが好ましい。リチウム塩には、例えばＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$などを用いることができる。非水溶媒には、例えばエチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）などを用いることができる。これらは複数種を組み合わせて用いることが好ましい。

[0054] なお、図１の非水電解質二次電池３０は、捲回型電極群を含む円筒形電池であるが、電池形状は、特に限定されるものではなく、例えば、角形電池、扁平電池、コイン電池、ラミネートフィルムパック電池などであってもよい。

実施例

[0055] 以下、実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0056] ＜実施例１＞

［正極の作製］

正極活物質としてのコバルト酸リチウムが９５質量％、導電剤としてのアセチレンブラックが２．５質量％、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンが２．５質量％となるようにそれらを混合し、該混合物にＮ－メチル－２－ピロリドンを添加してスラリー化した。その後、正極集電体であるアルミニウム箔集電体上に当該スラリーを塗布し、１１０℃で真空乾燥して正極を作製した。

[0057] ［負極の作製］

負極として、厚み３００μｍの金属リチウム箔を用いた。

[0058] ［非水電解質の作製］

フッ素化環状炭酸エステルとして４－フルオロエチレンカーボネート（以下、ＦＥＣとする）と、フッ素化鎖状エステルとしてトリフルオロプロピオ

ン酸メチル（以下、ＦＭＰとする）とを体積比で２５：７５の割合になるように混合して非水溶媒を得た。当該非水溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム（以下、ＬｉＰＦ$_6$とする）を１．０ｍｏｌ／ｌの濃度になるように溶解させて非水電解質を作製した。

[0059] ［セパレータの作成］

繊維径０．１μｍ以下、繊維長５０μｍ以下のセルロース繊維Ａ１００質量部を１００質量部の水に分散させ、次いで、エチレングリコールを５質量部添加し、水系分散液を調整した。該水系分散液をガラス基板に塗工し、１１０℃で乾燥させた後、ガラス基板上に形成された膜を剥がして、多孔膜１を得た。該多孔膜１をセパレータ１とした。パームポロメーターで測定される多孔膜１の孔径分布において、孔径０．０１μｍ超から０．０３μｍ以下の範囲を有する孔は、全孔容積の２０％であり、多孔膜の最大孔径は０．０３μｍであった。また、多孔膜の膜厚は３０μｍであった。

[0060] 作製された正極及び負極を、セパレータ１を介して対向するように積層し、ドライボックス中にて、電極群を非水電解質とともにコイン電池に封入した。こうして、定格容量３ｍＡｈの非水電解質二次電池である試験セルＡ１を作製した。

[0061] ＜実施例２＞

セルロース繊維Ａを１００質量部、エチレングリコールを３０質量部添加したこと以外は、実施例１と同様にして多孔膜２を作製し、これをセパレータ２とした。パームポロメーターで測定される多孔膜２の孔径分布において、孔径０．０１μｍ超から０．０３μｍ以下の範囲を有する孔は、全孔容積の１５％であり、多孔膜の最大孔径は０．０４μｍであった。また、多孔膜の膜厚は３０μｍであった。そして、セパレータ２を用いたこと以外は実施例１と同様に試験セルを作製した。これを試験セルＡ２とした。

[0062] ＜実施例３＞

セルロース繊維Ａを１００質量部、エチレングリコールを５０質量部添加したこと以外は、実施例１と同様にして多孔膜３を作製し、これをセパレー

タ３とした。パームポロメーターで測定される多孔膜３の孔径分布において、孔径０．０１μｍ超から０．０３μｍ以下の範囲を有する孔は、全孔容積の１０％であり、多孔膜の最大孔径は０．０５μｍであった。また、多孔膜の膜厚は３０μｍであった。そして、セパレータ３を用いたこと以外は実施例１と同様に試験セルを作製した。これを試験セルＡ３とした。

[0063] ＜実施例４＞

実施例１と同様にして膜厚は５μｍの多孔膜４を作製し、これをセパレータ４とした。パームポロメーターで測定される多孔膜４の孔径分布において、孔径０．０１μｍ超から０．０３μｍ以下の範囲の範囲を有する孔は、全孔容積の２０％であり、多孔膜の最大孔径は０．０３μｍであった。そして、セパレータ４を用いたこと以外は実施例１と同様に試験セルを作製した。これを試験セルＡ４とした。

[0064] ＜実施例５＞

繊維径０．５μｍ以下、繊維長５０μｍ以下のセルロース繊維Ｂを用いた以外は、実施例１と同様にして多孔膜５を作製し、これをセパレータ５とした。パームポロメーターで測定される多孔膜５の孔径分布において、孔径０．０１μｍ超から０．０３μｍ以下の範囲を有する孔は、全孔容積の１０％であり、多孔膜の最大孔径は０．０５μｍであった。また、多孔膜の膜厚は３０μｍであった。そして、セパレータ５を用いたこと以外は実施例１と同様に試験セルを作製した。これを試験セルＡ５とした。

[0065] ＜比較例１＞

繊維を繊維径２μｍのセルロース繊維Ｃとしたこと以外は、実施例１と同様にして膜厚は３０μｍの多孔膜６を作製し、これをセパレータ６とした。パームポロメーターで測定される多孔膜６の孔径分布において、孔径０．０１μｍ超から０．０３μｍ以下の範囲は、全孔容積の０％であり、多孔膜の最大孔径は０．４μｍであった。そして、セパレータ６を用いたこと以外は実施例１と同様に試験セルを作製した。これを試験セルＡ６とした。

[0066] 表１に、実施例１～５、比較例１における多孔膜の最大孔径、及び孔径０

．０１μｍ超から０．０３μｍ以下の範囲を有する孔の比率をまとめた。

[0067] [表1]

	繊維		多孔膜			短絡までのサイクル数（回）
	繊維	平均繊維径 μｍ	最大孔径（μｍ）	孔径０．０１～０．０３μｍ以下の孔比率（％）	膜厚（μｍ）	
実施例１	Ａ	０．１μｍ以下	０．０３	２０	３０	短絡なし
実施例２	Ａ	０．１μｍ以下	０．０４	１５	３０	短絡なし
実施例３	Ａ	０．１μｍ以下	０．０５	１０	３０	短絡なし
実施例４	Ａ	０．１μｍ以下	０．０３	２０	５	短絡なし
実施例５	Ｂ	０．５μｍ以下	０．０５	１０	３０	短絡なし
比較例１	Ｃ	２μｍ	０．４	０	３０	１

[0068] [内部短絡の評価]

作製した試験セルＡ１～Ａ６を、１．５ｍＡの定電流で、電池電圧が４．４Ｖに達するまで充電し、さらに、４．４Ｖの定電圧で電流値が０．０１ｍＡになるまで充電した後、１．５ｍＡの定電流で、電池電圧が２．５Ｖに達するまで放電する充放電サイクルを繰り返し行った。

[0069] 上記充放電サイクルを繰り返し行った結果、比較例１の試験セルＡ６では、１サイクル目の充電時に、内部短絡による電圧低下が見られたが、実施例１～５の試験セルＡ１～Ａ５では、１０サイクル経過後でも、内部短絡による容量低下が見られなかった。そして、１０サイクル経過後の実施例１～５の試験セルＡ１～Ａ５を分解すると、リチウムデンドライトは負極から確認されたが、いずれもセパレータを貫通しておらず、内部短絡は発生していなかった。一方、１サイクル目の充電時の比較例１の試験セルＡ６を分解すると、リチウムデンドライトがセパレータを貫通し、内部短絡が発生していた。すなわち、多孔膜の最大孔径が０．０５μｍ以下の多孔膜を有するセパレータを用いることにより、多孔膜の最大孔径が０．４μｍ以上の多孔膜を有するセパレータを用いる場合より、リチウムデンドライトに起因する内部短絡の発生が抑制された。

[0070] 特に、実施例１～３の試験セルＡ１～Ａ３、及び実施例５の試験セルＡ５では、さらに、５０サイクル経過後でも、内部短絡による電圧低下が見られなかった。すなわち、多孔膜の孔径分布において、孔径０．０１μｍ以上０．０３μｍ以下の範囲を有する孔が、全孔容積の１０％～５０％を占め、膜

厚５μｍ以上３０μｍ以下の範囲を有する多孔膜を有するセパレータを用いることにより、上記範囲外の多孔膜を有するセパレータを用いる場合に比べて、リチウムデンドライトに起因する内部短絡の発生がより抑制された。

[0071] ＜実施例６＞

［正極の作製］

正極活物質としてのコバルト酸リチウムが９５質量％、導電剤としてのアセチレンブラックが２．５質量％、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンが２．５質量％となるようにそれらを混合し、該混合物にＮ－メチル－２－ピロリドンを添加してスラリー化した。その後、正極集電体であるアルミニウム箔集電体上に当該スラリーを塗布し、乾燥して正極を作製した。

[0072] ［負極の作製］

負極活物質としての人造黒鉛が９８質量％、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩が１質量％、結着剤としてのスチレン－ブタジエン共重合体が１質量％となるようにそれらを混合し、該混合物に水を添加してスラリー化した。その後、負極集電体である銅箔集電体上に当該スラリーを塗布し、乾燥して負極を作製した。

[0073] ［非水電解質の作製］

フッ素化環状炭酸エステルとして４－フルオロエチレンカーボネート（以下、ＦＥＣとする）と、フッ素化鎖状エステルとしてトリフルオロプロピオン酸メチル（以下、ＦＭＰとする）とを体積比で２５：７５の割合になるように混合して非水溶媒を得た。当該非水溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム（以下、ＬｉＰＦ$_6$とする）を１．０ｍｏｌ／ｌの濃度になるように溶解させて非水電解質を作製した。

[0074] ［セパレータの作成］

繊維径０．５μｍ以下、繊維長５０μｍ以下のセルロース繊維Ｄ７０質量部、繊維径０．５μｍ以上５μｍ以下、繊維長５０μｍ以下のセルロース繊維Ｅ３０質量部を１００質量部の水に分散させ、次いで、エチレングリコール溶液を５質量部添加し、水系分散液を調整した。該水系分散液をガラス基

板に塗工し、乾燥させた後、ガラス基板上に形成された膜を剥がして、多孔膜７を得た。該多孔膜７をセパレータ７とした。パームポロメーターで測定される多孔膜７の孔径分布において、孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔は、全孔容積の６０％であり、多孔膜７の最大孔径は０．２μｍであった。また、多孔膜７の膜厚は１５μｍであった。

[0075] 作製された正極及び負極を、セパレータ７を介して対向するように巻回して電極群を作製し、ドライボックス中にて、電極群を非水電解質とともにラミネート外装体に封入した。こうして、定格容量１０００ｍＡｈの非水電解質二次電池である試験セルＡ７を作製した。

[0076] ＜実施例７＞

セルロース繊維Ｄを８０質量部、セルロース繊維Ｅを２０質量部としたこと以外は、実施例６と同様にして多孔膜８を作製し、これをセパレータ８とした。パームポロメーターで測定される多孔膜８の孔径分布において、孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔は、全孔容積の８０％であり、多孔膜８の最大孔径は０．１μｍであった。また、多孔膜８の膜厚は２０μｍであった。そして、セパレータ８を用いたこと以外は実施例６と同様に試験セルを作製した。これを試験セルＡ８とした。

[0077] ＜実施例８＞

セルロース繊維Ｄを７０質量部、セルロース繊維Ｅを３０質量部として実施例６と同様にして多孔膜９を作製し、これをセパレータ９とした。パームポロメーターで測定される多孔膜９の孔径分布において、孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔は、全孔容積の６０％であり、多孔膜９の最大孔径は０．２μｍであった。また、多孔膜９の膜厚は５μｍであった。そして、セパレータ９を用いたこと以外は実施例６と同様に試験セルを作製した。これを試験セルＡ９とした。

[0078] ＜実施例９＞

セルロース繊維Ｄを５０質量部、セルロース繊維Ｅを５０質量部としたこと以外は、実施例６と同様にして多孔膜１０を作製し、これをセパレータ１

０とした。パームポロメーターで測定される多孔膜１０の孔径分布において、孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔は、全孔容積の５０％であり、多孔膜１０の最大孔径は０．１μｍであった。また、多孔膜１０の膜厚は３０μｍであった。そして、セパレータ１０を用いたこと以外は実施例６と同様に試験セルを作製した。これを試験セルＡ１０とした。

[0079] ＜実施例１０＞

セルロース繊維Ｄを８０質量部、セルロース繊維Ｅを２０質量部としたこと以外は、実施例６と同様にして多孔膜１１を作製し、これをセパレータ１１とした。パームポロメーターで測定される多孔膜１１の孔径分布において、孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔は、全孔容積の８０％であり、多孔膜１１の最大孔径は０．１５μｍであった。また、多孔膜１１の膜厚は５μｍであった。そして、セパレータ１１を用いたこと以外は実施例６と同様に試験セルを作製した。これを試験セルＡ１１とした。

[0080] ＜実施例１１＞

セルロース繊維Ｄを３０質量部、セルロース繊維Ｅを７０質量部としたこと以外は、実施例６と同様にして多孔膜１２を作製し、これをセパレータ１２とした。パームポロメーターで測定される多孔膜１２の孔径分布において、孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔は、全孔容積の４０％であり、多孔膜１２の最大孔径は０．２μｍであった。また、多孔膜１２の膜厚は２５μｍであった。そして、セパレータ１２を用いたこと以外は実施例６と同様に試験セルを作製した。これを試験セルＡ１２とした。

[0081] ＜比較例２＞

セルロース繊維Ｄを４０質量部、セルロース繊維Ｅを６０質量部としたこと以外は、実施例６と同様にして多孔膜１３を作製し、これをセパレータ１３とした。パームポロメーターで測定される多孔膜１３の孔径分布において、孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔は、全孔容積の６０％であり、多孔膜１３の最大孔径は０．３μｍであった。また、多孔膜１３の膜厚は２５μｍであった。そして、セパレータ１３を用いたこと以外は実施例６と同様

に試験セルを作製した。これを試験セルＡ１３とした。

[0082] 表２に、実施例６～１１、比較例２における多孔膜の最大孔径及び孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔の比率及び膜厚をまとめた。

[0083] [表2]

	多孔膜		
	最大孔径（μｍ）	孔径0.05μｍ以下の孔の比率（％）	膜厚（μｍ）
実施例６	０．２	６０	１５
実施例７	０．１	８０	２０
実施例８	０．２	６０	５
実施例９	０．１	５０	３０
実施例１０	０．１５	８０	５
実施例１１	０．２	４０	２５
比較例２	０．３	６０	２５

[0084] [電池容量の評価]

作製した試験セルＡ７～Ａ１３を、２００ｍＡの定電流で、電池電圧が４．２Ｖに達するまで充電し、さらに、４．２Ｖの定電圧で電流値が５０ｍＡになるまで充電した後、２００ｍＡの定電流で、電池電圧が３Ｖに達するまで放電する充放電サイクルを繰り返し行った。そして、３回目の放電容量を電池容量とした。

[0085] [内部短絡、入出力の評価]

作製した試験セルＡ７～Ａ１３を、２０００ｍＡの定電流で、電池電圧が４．２Ｖに達するまで充電し、さらに、４．２Ｖの定電圧で電流値が１００ｍＡになるまで充電した後、１０００ｍＡの定電流で、電池電圧が３Ｖに達するまで放電する充放電サイクルを繰り返し行った。

[0086] 表３に、実施例６～１１、比較例２における電池容量、内部短絡、入出力の結果をまとめた。

[0087]

[表3]

	電池容量（３サイクル目）（ｍＡｈ）	内部短絡（サイクル）	電池容量（５００サイクル目）（ｍＡｈ）	入出力（％）
実施例６	９８０	—	８３０	８５
実施例７	９６０	—	７２０	７５
実施例８	９９０	—	６９０	７０
実施例９	９８５	—	８４０	８５
実施例１０	９７０	—	６８０	７０
実施例１１	９９０	８０	—	—
比較例２	９２０	３０	—	—

[0088] ３サイクル目の電池容量の評価においては、実施例６～１１及び比較例２の試験セルはいずれも高い電池容量を示した。上記内部短絡及び入出力の評価において、実施例１１の試験セルＡ１２及び比較例２の試験セルＡ１３は、８０サイクル目、３０サイクル目で内部短絡が発生した。しかし、多孔膜の最大孔径を０．２μｍとした実施例１１の試験セルＡ１２の方が、多孔膜の最大孔径を０．３μｍとした比較例２の試験セルＡ１２と比較して、内部短絡が発生するまでのサイクル数は増加していることから、実施例１１の試験セルＡ１２は、比較例２の試験セルＡ１３より内部短絡の発生が抑制されたと言える。実施例１１の試験セルＡ１２及び比較例２の試験セルＡ１３を分解すると、リチウムデンドライトがセパレータを貫通していた。一方、実施例６～１０の試験セルＡ７～Ａ１１では、５００サイクル充放電を行っても、内部短絡は発生せず、３サイクル目の電池容量に対する５００サイクル目の電池容量の割合（入出力）は７０％以上を維持しており、入出力の低下が抑制されていると言える。すなわち、多孔膜の最大孔径が０．２μｍ以下であり、多孔膜の孔径分布において、孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔が、全孔容積の５０％以上を占める多孔膜を有するセパレータを用いることにより、多孔膜の最大孔径が０．３μ以上、或いは多孔膜の孔径分布において、孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔が、全孔容積の５０％未満である多孔膜を有するセパレータを用いる場合より、リチウムデンドライトに起因する内部短絡の発生が抑制され、入出力の低下が抑制された。

符号の説明

[0089] １　負極、２　正極、３　セパレータ、４　電池ケース、５　封口板、６　上部絶縁板、７　下部絶縁板、８　正極リード、９　負極リード、１０　正極端子、３０　非水電解質二次電池、４０　繊維、４１　Ｌｉイオンの通過する経路、４２　リチウムデンドライト。

請求の範囲

[請求項1] セルロース繊維を主成分とする多孔膜を有する非水電解質二次電池用セパレータであって、

前記多孔膜の最大孔径が０．２μｍ以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用セパレータ。

[請求項2] 前記多孔膜の最大孔径が０．０５μｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

[請求項3] 前記多孔膜の最大孔径が０．０３μｍ以下の範囲であることを特徴とする請求項２記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

[請求項4] 前記多孔膜の孔径分布において、孔径０．０１μｍ超から０．０３μｍ以下の範囲を有する孔が、全孔容積の１０％以上から５０％以下を占めることを特徴とする請求項２記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

[請求項5] 前記多孔膜の厚さが５μｍ以上３０μｍ以下の範囲であることを特徴とする請求項２記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

[請求項6] 前記多孔膜を形成する前記セルロースの繊維径が前記多孔膜の厚みの１０分の１以下であることを特徴とする請求項２記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

[請求項7] 前記多孔膜を形成する前記セルロースの平均繊維径が０．５μｍ以下であることを特徴とする請求項２記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

[請求項8] 正極と、負極と、正極と負極との間に介在する請求項２記載の非水電解質二次電池用セパレータと、非水電解質と、を備えることを特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項9] 前記多孔膜の最大孔径が０．２μｍ以下であり、

前記多孔膜の孔径分布において、孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔が、全孔容積の５０％以上を占めることを特徴とする請求項１記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

[請求項10] 前記多孔膜の厚さが５μｍ以上３０μｍ以下の範囲であることを特徴とする請求項９記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

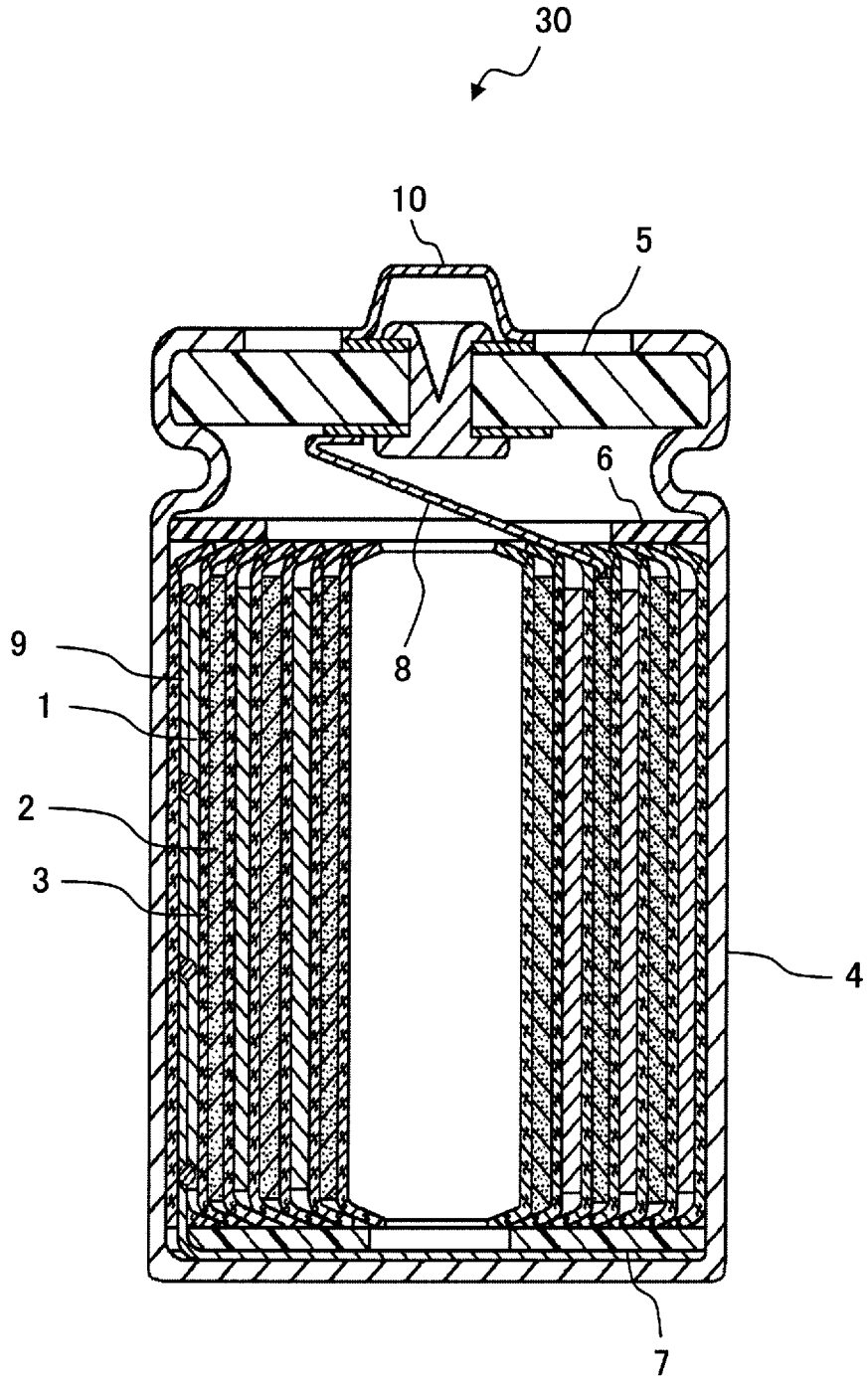
[請求項11] 前記多孔膜の最大孔径が０．１μｍ以上０．２μｍ以下であり、

前記多孔膜の孔径分布において、孔径０．０５μｍ以下の範囲を有する孔が、全孔容積の５０％以上から８０％以下を占めることを特徴とする請求項９記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

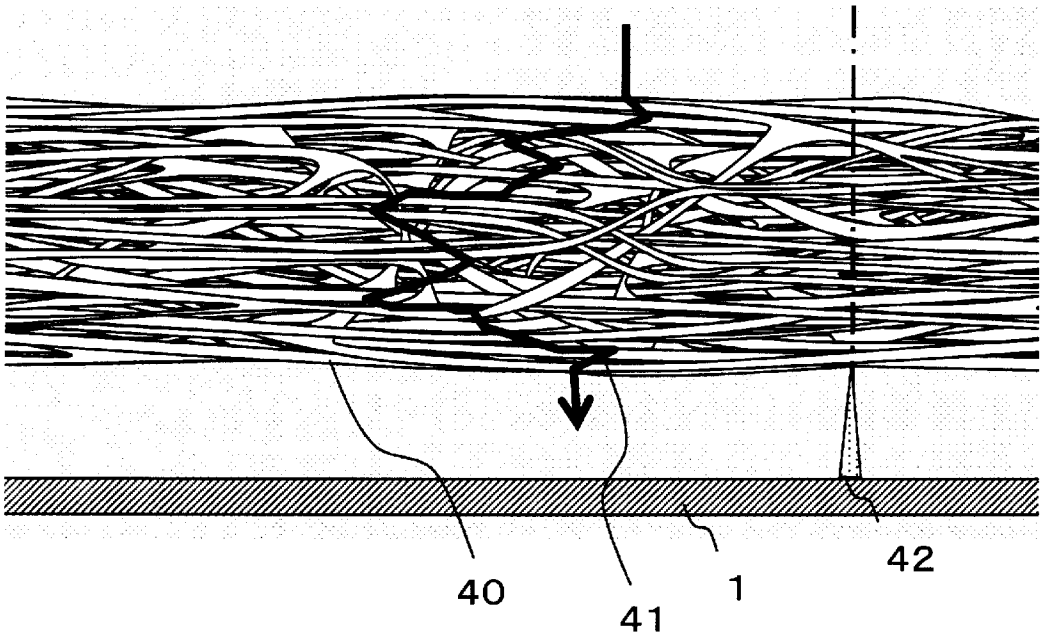
[請求項12] 前記セルロース繊維において、繊維径が５μｍ以下、繊維長が５０μｍ以下のセルロース繊維の含有率が、前記セルロース繊維の全量に対して５０％以上８０％以下の範囲であることを特徴とする請求項９記載の非水電解質二次電池用セパレータ。

[請求項13] 正極と、負極と、正極と負極との間に介在する請求項９記載の非水電解質二次電池用セパレータと、非水電解質と、を備えることを特徴とする非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/000522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M2/16(2006.01)i

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)
H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2006-049797 A (Asahi Kasei Corp.), 16 February 2006 (16.02.2006), claims 1, 4, 5, 10; paragraphs [0001] to [0008], [0043], [0044], [0056]; examples 1 to 3 (Family: none)	1-13
X	WO 2008/139619 A1 (Asahi Kasei Fibers Corp.), 20 November 2008 (20.11.2008), claims 1, 5, 10; paragraphs [0001] to [0028], [0047], [0059], [0158]; examples 1 to 3 (Family: none)	1-13

☒ 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
11 March, 2014 (11.03.14)	25 March, 2014 (25.03.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/000522

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-223196 A (Nippon Kodoshi Corp.), 21 August 1998 (21.08.1998), entire text; all drawings & DE 19749867 A & FR 2755707 A & GB 2320261 A & CN 1192494 A & US 6074523 A & US 6413674 B1 & HK 1011552 A	1-13
P,A	WO 2013/054879 A1 (Tokushu Tokai Paper Co., Ltd.), 18 April 2013 (18.04.2013), entire text; all drawings & CA 2823163 A	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/000522

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-13 have a technical feature which comprises only the matter set forth in claim 1 and which is common to one another.

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the documents 1 and 2 which are indicated below.

Consequently, the present application does not comply with the requirement of unity of invention.

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 1: JP 2006-049797 A (Asahi Kasei Corp.), 16 February 2006 (16.02.2006), claims 1, 4, 5, 10; paragraphs [0001] to [0008], [0043], [0044], [0056]; examples 1 to 3 (Family: none)

Document 2: WO 2008/139619 A1 (Asahi Kasei Fibers Corp.), 20 November 2008 (20.11.2008), claims 1, 5, 10; paragraphs [0001] to [0028], [0047], [0059], [0158]; examples 1 to 3 (Family: none)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０００５２２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/16(2006.01)i

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））

Int.Cl.　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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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 2006-049797 A (旭化成株式会社) 2006.02.16, 請求項 1,4,5,10,段落【0001】-【0008】,【0043】,【0044】,【0056】, 実施例 1-3 (ファミリーなし)	1-13
X	WO 2008/139619 A1 (旭化成せんい株式会社) 2008.11.20, 請求項 1,5,10,段落[0001]-[0028],[0047],[0059],[0158], 実施例 1-3 (ファミリーなし)	1-13

☑　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矛盾するものではなく、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
１１．０３．２０１４	２５．０３．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　４８６３
森井　隆信
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　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 10-223196 A (ニッポン高度紙工業株式会社) 1998.08.21, 全文,全図 & DE 19749867 A & FR 2755707 A & GB 2320261 A & CN 1192494 A & US 6074523 A & US 6413674 B1 & HK 1011552 A	1-13
P,A	WO 2013/054879 A1 (特種東海製紙株式会社) 2013.04.18, 全文,全図 & CA 2823163 A	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０００５２２

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項１－１３に係る発明は、請求項１に記載された事項でのみ共通する技術的特徴を有している。しかしながら、この技術的特徴は、下記文献１、２の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴とはいえない。

したがって、この出願は発明の単一性の要件を満たさない。

文献１：JP 2006-049797 A（旭化成株式会社）2006.02.16, 請求項1,4,5,10, 段落【0001】-【0008】,【0043】,【0044】,【0056】,実施例1-3（ファミリーなし）

文献２：WO 2008/139619 A1（旭化成せんい株式会社）2008.11.20, 請求項1,5,10, 段落[0001]-[0028],[0047],[0059],[0158],実施例1-3（ファミリーなし）

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。