

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-109123

(P2012-109123A)

(43) 公開日 平成24年6月7日(2012.6.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1M 2/16 (2006.01)</b>	HO 1M 2/16 L	5HO 2 1
	HO 1M 2/16 P	
	HO 1M 2/16 M	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2010-257347 (P2010-257347)	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都港区港南1丁目7番1号
(22) 出願日	平成22年11月17日 (2010.11.17)	(74) 代理人	100082762 弁理士 杉浦 正知
		(74) 代理人	100123973 弁理士 杉浦 拓真
		(72) 発明者	柿部 亜希子 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	李 成吉 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

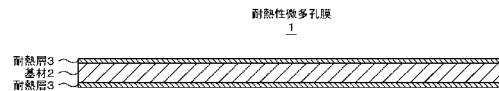
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性微多孔膜および電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 表面層の厚みを増加させることなく熱収縮を抑制した耐収縮性微多孔膜および電池用セパレータを提供する。

【解決手段】 多孔質膜からなる基材と、基材の少なくとも一方の面に、耐熱性樹脂と耐熱性粒子とを含有する耐熱層が積層された構造とする。耐熱層表面において、耐熱性粒子の凝集塊であり、耐熱層の高さ平均面を基準として耐熱性粒子の平均粒径の2倍以上の高さを有する突起物の個数が、耐熱層の表面面積0.0418mm<sup>2</sup>当たり60個以下であり、かつ、突起物の耐熱層表面法線方向からの面積が、耐熱層の表面面積0.0418mm<sup>2</sup>当たり500μm<sup>2</sup>以下である。また、耐熱層の厚さが耐熱性粒子の平均粒径の6倍以上であることが好ましい。耐熱性粒子としては、例えばアルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、シリカ等から選択される少なくとも一種を含む絶縁性を有する無機粒子が用いられる。



【選択図】 図1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多孔質膜からなる基材と、

上記基材の少なくとも一方の面に形成され、耐熱性樹脂と、耐熱性粒子とを含有する耐熱層と

からなり、

上記耐熱性粒子の凝集塊であり、上記耐熱層の高さ平均面を基準として該耐熱性粒子の平均粒径の2倍以上の高さを有する突起物の個数が、該耐熱層の表面面積  $0.0418 \text{ m}^2$  当たり 60 個以下であり、かつ、該突起物の該耐熱層表面法線方向からの面積が、該耐熱層の表面面積  $0.0418 \text{ m}^2$  当たり  $500 \mu\text{m}^2$  以下である  
耐熱性微多孔膜。

10

## 【請求項 2】

上記耐熱性粒子が、粒状である

請求項 1 に記載の耐熱性微多孔膜。

## 【請求項 3】

上記耐熱層の厚さが、上記耐熱性粒子の平均粒径の6倍以上である

請求項 2 に記載の耐熱性微多孔膜。

## 【請求項 4】

上記耐熱性粒子が、絶縁性を有する無機粒子である

請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載の耐熱性微多孔膜。

20

## 【請求項 5】

上記耐熱性粒子が、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、マグネシア ( $\text{MgO}$ )、チタニア ( $\text{TiO}_2$ )、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ )、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) から選択される少なくとも一種を含む  
請求項 4 に記載の耐熱性微多孔膜。

## 【請求項 6】

上記耐熱層における上記耐熱性粒子の含有量が 80 体積% 以上 90 体積% 以下である

請求項 4 に記載の耐熱性微多孔膜。

## 【請求項 7】

上記基材を構成する上記樹脂材料が、ポリオレフィン系樹脂からなる

請求項 1 に記載の耐熱性微多孔膜。

30

## 【請求項 8】

上記耐熱性樹脂の融点およびガラス転移温度の少なくとも一方が、180 以上である

請求項 1 に記載の耐熱性微多孔膜。

## 【請求項 9】

上記耐熱性樹脂がポリフッ化ビニリデンである

請求項 8 に記載の耐熱性微多孔膜。

## 【請求項 10】

多孔質膜からなる基材と、

上記基材の少なくとも一方の面に形成され、耐熱性樹脂と、耐熱性粒子とを含有する耐熱層と

からなり、

上記耐熱性粒子の凝集塊であり、上記耐熱層の高さ平均面を基準として該耐熱性粒子の平均粒径の2倍以上の高さを有する突起物の個数が、該耐熱層の表面面積  $0.0418 \text{ m}^2$  当たり 60 個以下であり、かつ、該突起物の該耐熱層表面法線方向からの面積が、該耐熱層の表面面積  $0.0418 \text{ m}^2$  当たり  $500 \mu\text{m}^2$  以下である

電池用セパレータ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、耐熱絶縁層が形成された耐熱性微多孔膜に関し、さらに詳細には、ポリオ

50

レフィン樹脂等からなる基材と、耐熱性樹脂に無機粒子を含有させてなる耐熱層とを備える耐熱性微多孔膜および電池用セパレータに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ビデオカメラ、ノート型パーソナルコンピューターなどの携帯情報電子機器の普及に伴い、これらの機器の高性能化、小型化および軽量化が図られている。これらの機器の電源には、使い捨ての一次電池や繰り返し使用できる二次電池が用いられているが、高性能化、小型化、軽量化、経済性などの総合的なバランスの良さから、二次電池、特にリチウムイオン二次電池の需要が伸びている。また、これらの機器では、更なる高性能化や小型化などが進められており、リチウムイオン二次電池に関しても、高エネルギー密度化が要求されている。

10

【0003】

リチウムイオン二次電池は、その高容量化に伴ってエネルギー密度も増加するため、電池過熱時や内部短絡時において、大きなエネルギーが放出された場合の信頼性向上に対する要請も極めて大きくなっている。このため、このような異常状態に対する高い信頼性と、高容量化を両立させたリチウムイオン二次電池が強く求められている。

【0004】

一般的なリチウムイオン二次電池は、リチウム複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンの吸蔵および放出が可能な材料を含む負極と、正極と負極との間に介在するセパレータと、非水電解液とを備えている。そして、正極と負極とがセパレータを介在して積層されるか、もしくは積層後に巻回されて柱状の巻回電極を構成したものである。セパレータは、正極と負極との間を電氣的に絶縁する役目と非水電解液を保持する役目を持つ。このようなリチウムイオン二次電池のセパレータとしては、ポリオレフィン微多孔膜を使用するのが一般的である。

20

【0005】

ポリオレフィン微多孔膜は優れた電気絶縁性、イオン透過性を示すことから、上記リチウムイオン二次電池やコンデンサー等におけるセパレータとして広く利用されている。リチウムイオン二次電池は高い出力密度、容量密度を持つ反面、非水電解液に有機溶媒を用いているために、短絡や過充電などの異常事態に伴う発熱によって非水電解液が分解し、最悪の場合には発火に至ることがある。このような事態を防ぐため、リチウムイオン二次電池にはいくつかの安全機能が組み込まれており、その中の一つに、セパレータのシャットダウン機能がある。

30

【0006】

セパレータのシャットダウン機能とは、電池が異常発熱を起こした際、セパレータの微多孔が樹脂材料の熱溶解等により閉塞して非水電解液中のイオン伝導を抑制し、電気化学反応の進行をストップさせる機能のことである。一般にシャットダウン温度が低いほど安全性が高いとされ、ポリエチレンがセパレータの成分として用いられている理由の一つに適度なシャットダウン温度を持つという点が挙げられる。こうしたセパレータには、例えば、多孔質化と強度向上のために一軸延伸あるいは二軸延伸した樹脂フィルムが用いられている。

40

【0007】

ところで、上述の様にして作製された多孔質のセパレータは、延伸によってひずみが生じており、高温に晒されると残留応力によって収縮が起こるといった問題がある。セパレータが収縮することにより、例えば内部ショートなどの二次的な不具合を引き起こす場合がある。

【0008】

このような不具合を解決するために、下記の特許文献1のように、セパレータの熱収縮に伴う電池の安全性の確保や、各種原因による内部短絡に対する信頼性を高める方法として、一般的なセパレータを複合膜とすることで、高温での収縮を改善する提案がなされている。

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2008-123996号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、近年のリチウムイオン二次電池は、その用途が多様化していることに伴ってさらなる電池特性の高容量化が要求されている。このため、熱収縮性に関してもより薄い耐熱性微粒子多孔質膜で同等の特性を持つことが求められている。

10

【0011】

この発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、耐熱層の厚みを増加させることなく熱収縮を抑制した耐熱性微多孔膜および電池用セパレータを提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

【0012】

上記問題点を解消するために、この発明の耐熱性微多孔膜および電池用セパレータは、多孔質膜からなる基材と、

基材の少なくとも一方の面に形成され、耐熱性樹脂と、耐熱性粒子とを含有する耐熱層とからなり、

20

耐熱性粒子の凝集塊であり、耐熱層の高さ平均面を基準として耐熱性粒子の平均粒径の2倍以上の高さを有する突起物の個数が、耐熱層の表面面積 $0.0418\text{mm}^2$ 当たり60個以下であり、かつ、突起物の耐熱層表面法線方向からの面積が、耐熱層の表面面積 $0.0418\text{mm}^2$ 当たり $500\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする。

【0013】

この発明の耐熱性微多孔膜および電池用セパレータは、耐熱性粒子の粗大凝集塊からなる突起物を少なくすることができる。この突起物は、耐熱層表面から突き出し、耐熱効果にほとんど寄与しない耐熱性粒子からなる。このような突起物を減らすことで、同含有量であっても熱収縮の障害に寄与する耐熱性粒子を増やすことができる。

30

## 【発明の効果】

【0014】

この発明によれば、熱収縮の障害に寄与する耐熱性粒子を増やし、耐熱性粒子の含有量を増加させる、もしくは耐熱層の厚みを増加させることなく耐熱性を維持することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】この発明の耐熱性微多孔膜の一構成例を示す断面図である。

【図2】表面形状測定システムにより測定したこの発明の耐熱性微多孔膜の表面形状を示す画像である。

40

【図3】表面形状測定システムにより測定した他の耐熱性微多孔膜の表面形状を示す画像である。

【図4】この発明の第2の実施の形態による非水電解質電池の一構成例を示す斜視図である。

【図5】この発明の第2の実施の形態による非水電解質電池の電極積層構造を示す断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、発明を実施するための最良の形態（以下、実施の形態とする）について説明する。なお、説明は以下のように行う。

50

1. 第1の実施の形態（この発明の耐熱性微多孔膜の例）
2. 第2の実施の形態（この発明の耐熱性微多孔膜を用いた電池の例）

#### 【0017】

##### 1. 第1の実施の形態

第1の実施の形態における耐熱性微多孔膜1は、耐熱性樹脂と耐熱性粒子とを含む耐熱層を基材層の少なくとも一方の面に形成したものであり、耐熱層表面から突出する耐熱性粒子の凝集塊を所定値以下としたものである。この耐熱性微多孔膜1は、電池のセパレータ用途に限らず、一般的な耐熱性樹脂フィルム用途にも用いることができる。以下、この発明の耐熱性微多孔膜1について詳細に説明する。

#### 【0018】

##### (1-1) 耐熱性微多孔膜の構造

第1の実施の形態における耐熱性微多孔膜1は、図1に示すように、強度に優れる微多孔膜からなる基材2と、基材2の少なくとも一方の面に形成され、耐熱性、耐収縮性に優れる耐熱層3とを備える。耐熱性微多孔膜1を電池用途、すなわちセパレータとして用いる場合、耐熱性微多孔膜1は電池内において正極と負極とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。

#### 【0019】

##### [基材層]

基材2は、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を有する絶縁性の薄膜から構成される樹脂製多孔質膜である。このような樹脂材料としては、例えばポリプロピレン（PP）またはポリエチレン（PE）などのポリオレフィン系の合成樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂またはナイロン樹脂等を用いることが好ましい。特に、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、線状ポリエチレン等のポリエチレン、もしくはそれらの低分子量ワックス分、またはポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂が熔融温度が適当で、入手が容易なので好適に用いられる。また、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造、もしくは、2種以上の樹脂材料を熔融混練して形成した多孔質膜としてもよい。ポリオレフィン系の多孔質膜を含むものは、正極と負極との分離性に優れ、内部短絡や開回路電圧の低下をいっそう低減することができる。

#### 【0020】

基材2は、必要な強度を保つことができる厚さ以上であれば任意に設定可能である。耐熱性微多孔膜1を電池用セパレータとして用いる場合、基材2は、正極および負極間の絶縁を図り、短絡等を防止するとともに、耐熱性微多孔膜1を介した電池反応を好適に行うためのイオン透過性を有し、かつ電池内において電池反応に寄与する活物質層の体積効率をできるだけ高くできる厚さに設定されることが好ましい。具体的に、基材2の厚さは12 μm以上20 μm以下であることが好ましい。また、上述のイオン透過性を得るために、基材2における空隙率は、40%以上50%以下であることが好ましい。

#### 【0021】

##### [耐熱層]

耐熱層3は、基材2の少なくとも一方の面に形成されるものであり、耐熱性樹脂と、耐熱性粒子とを含有する。耐熱性微多孔膜1は、電池内に配設される際に、耐熱層3が少なくとも正極と対向するように、すなわち、耐熱層3が正極と基材2との間に位置するように配設される。耐熱層3は、耐熱性粒子を含んでいるものの、耐熱性粒子が基材2に形成された微少な孔の目詰まりを起こすことのない機能層として存在している。

#### 【0022】

耐熱性樹脂は、一般的な樹脂フィルム用途において、所望の耐熱性を有していれば材料の種類に限定はない。耐熱層は、機械的強度を有する樹脂材料からなる基材2を保護する目的で設けられており、基材2を構成する樹脂材料よりも高い融点を有している。一方、この発明の耐熱性微多孔膜1を電池用セパレータとして使用する場合には、電池内の非水電解液に対して不溶であり、かつ電池の使用範囲で電気化学的に安定な樹脂材料を用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 3 】

耐熱性樹脂としては、例えば、ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン材料、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の含フッ素樹脂、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等の含フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体およびその水素化物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体およびその水素化物、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体およびその水素化物、メタクリル酸エステル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のゴム類、エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導體、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステル等の融点およびガラス転移温度の少なくとも一方が180以上の樹脂等が挙げられる。

10

## 【 0 0 2 4 】

中でも、耐熱性樹脂としてはポリフッ化ビニリデンを用いることが好ましい。ポリフッ化ビニリデンとしては、市販品として例えば株式会社クレハ製KFポリマー（登録商標）W 9300、W 9200、W 9100等を用いることができる。

20

## 【 0 0 2 5 】

耐熱性粒子としては、電気絶縁性の無機粒子である金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等を挙げることができる。金属酸化物としては、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）、マグネシア（ $MgO$ ）、チタニア（ $TiO_2$ ）、ジルコニア（ $ZrO_2$ ）、シリカ（ $SiO_2$ ）等を好適に用いることができる。金属窒化物としては、窒化ケイ素（ $Si_3N_4$ ）、窒化アルミニウム（ $AlN$ ）、窒化硼素（ $BN$ ）、窒化チタン（ $TiN$ ）等を好適に用いることができる。金属炭化物としては、炭化ケイ素（ $SiC$ ）、炭化ホウ素（ $B_4C$ ）等を好適に用いることができる。

30

## 【 0 0 2 6 】

これら耐熱性粒子の粒子は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。耐熱性粒子は耐酸化性も備えており、耐熱性微多孔膜を電池用セパレータとして用いる場合には電極、特に充電時の正極近傍における酸化環境に対しても強い耐性を有する。耐熱性粒子の形状は特に限定されるものではなく、球状、繊維状およびランダム形状のいずれも用いることができるが、特に球状の耐熱性粒子を用いることが好ましい。

40

## 【 0 0 2 7 】

耐熱性粒子は、セパレータの強度に与える影響、塗工面の平滑性の観点から、一次粒子の平均粒径が数 $\mu m$ 以下であることが好ましい。具体的には、一次粒子の平均粒径が1.0 $\mu m$ 以下であることが好ましく、0.3 $\mu m$ 以上0.8 $\mu m$ 以下であることがより好ましい。このような一次粒子の平均粒径は、電子顕微鏡により得た写真を、粒子径計測器で解析する方法により測定することができる。

50

## 【 0 0 2 8 】

耐熱性粒子の一次粒子の平均粒径が1.0 $\mu m$ を超えると、セパレータが脆くなり、塗工面も粗くなる場合がある。また、耐熱性粒子を含む耐熱層3を塗布にて基材2上に形成する場合、耐熱性粒子の一次粒子が大きすぎる場合には、耐熱性粒子を含む塗工液が塗布されない部分が生じるおそれがある。

## 【 0 0 2 9 】

また、耐熱層3中の耐熱性粒子の含有量は、80体積%以上90体積%以下であることが好ましい。耐熱性粒子の含有量が80体積%未満である場合、耐熱層3における耐熱性、耐酸化性および耐収縮性が小さくなる。また、耐熱性粒子の含有量が90体積%を超える場合、耐熱層3の形成が困難となり、好ましくない。

## 【 0 0 3 0 】

50

このような耐熱層3は、耐熱層3中に添加された耐熱性粒子が効率よく、均一に分散されたものである。耐熱性粒子が効率よく分散されているとは、耐熱性粒子が凝集した凝集塊からなる突起物ができるだけ少ないことを示す。耐熱性粒子が多く凝集して大きくなった粗大凝集塊からなる突起物は、耐熱層3から突き出し、耐熱層3の耐熱性に寄与しない。また、突起物として局所的に耐熱性粒子が凝集することにより、突起物以外の部分では、耐熱層3に対する含有量よりも少ない割合で耐熱性粒子が分散されており、耐熱性粒子の実際の添加割合で均一に分散された場合と比較して耐熱性が低下してしまう。このため、突起物の個数が多すぎる場合、また、例えば突起物の個数自体は少ないがそれぞれの突起物の大きさが大きすぎる場合には、耐熱性が低下してしまう。

#### 【0031】

また、耐熱性微多孔膜1を電池用セパレータとして用いた場合には、突起物自体が対向する正極活物質層もしくは負極活物質層を損傷し、正極活物質層および負極活物質層の剥離、剥落を起こしてしまうおそれもある。このような場合には、電池反応に寄与する活物質層の減少により、電池性能の低下につながる。また、活物質層が剥落した場合には、剥落した活物質層片が耐熱性微多孔膜1を損傷し、短絡の原因となるおそれもある。

#### 【0032】

したがって、耐熱性粒子が効率よく、均一に分散されたこの発明の耐熱層3は、耐熱性粒子の凝集量が少ないものであり、具体的には次のように規定される。すなわち、耐熱層3における突起物の個数が、該耐熱層の表面面積 $0.0418\text{ mm}^2$ 当たり60個以下であり、かつ、突起物の耐熱層表面法線方向からの面積が、耐熱層の表面面積 $0.0418\text{ mm}^2$ 当たり $500\text{ }\mu\text{m}^2$ 以下である。前者は突起物の個数が少ないことを規定し、後者は突起物全体として量が少ないことを規定している。ここで、突起物とは、耐熱層3において耐熱性に寄与しない観点から、耐熱層3の高さ平均面を基準として耐熱性粒子の平均粒径の2倍以上の高さを有する耐熱性粒子の凝集塊である。また、耐熱層3の高さ平均面とは、測定面の平均の高さ、すなわち上述の表面面積の範囲における耐熱層の平均の厚さである。

#### 【0033】

上述の突起物の個数および突起物の面積は、例えば3次元非接触表面形状測定システムを用いて測定することができる。この測定は、耐熱層3表面の3次元形状を測定し、 $0.0418\text{ mm}^2$ の範囲における高さ平均面から耐熱性粒子の平均粒径の2倍以上の高さで突出する突起物の数と耐熱層上面から見た面積を測定する。

#### 【0034】

このような測定に用いる装置としては、例えば表面形状測定システム(Surface Explorer SX-520DR型機、株式会社菱化システム製)を用いることができる。この装置では、まず、ウェーブモードでセパレータ表面の3次元形状データを測定する。このとき、20倍の対物レンズを用いることにより、面積 $0.0418\text{ mm}^2$ ( $237\text{ }\mu\text{m} \times 176.5\text{ }\mu\text{m}$ )の表面形状を測定することができる。次に、取得したデータに対して解析ソフトSX-Viewer中の解析プログラム「粒子解析」を実行する。これにより、高さ平均面からの任意の高さ、すなわちこの発明においては耐熱性粒子の平均粒径の2倍以上の高さを基準とし、これより高い部分と低い部分とで2値化し、平面に投影した画像を表示することができる。これにより、平面に投影した画像から、突起物の面積と個数を測定することができる。

#### 【0035】

図2Aは、上述の表面形状測定システムにより、この発明の耐熱性微多孔膜1の耐熱層3を上面から測定した上面画像である。また、図2Bは、図2Aの耐熱性微多孔膜1の耐熱層3の3次元表面形状を示す画像である。図2Aおよび図2Bから分かるように、この発明の耐熱性微多孔膜1は、表面に耐熱性粒子の凝集塊からなり、高さ平均面から耐熱性粒子の平均粒径の2倍以上の高さで突出する突起物が略見られない。このため、耐熱層3の表面平坦性が高く、好ましい。

#### 【0036】

10

20

30

40

50

一方、図3Aは、耐熱性粒子が凝集して突起物が生じた表面層を有する耐熱性微多孔膜を上面から測定した上面画像である。また、図3Bは、図3Aの耐熱性微多孔膜の表面層の3次元表面形状を示す画像である。図3Aおよび図3Bの表面層は、図2Aおよび図2Bの耐熱層3と同じ耐熱性粒子を用いた場合の例である。このような突起物は、例えば表面層形成時に表面層を構成する各材料の攪拌が充分でない場合に生じることがある。表面層の形成方法については後述する。

#### 【0037】

耐熱層3は、必要な耐熱性を有する厚さ以上の厚さであれば任意に設定可能である。熱収縮率の観点からは、耐熱層3の厚さが、耐熱性粒子の平均粒径の6倍以上であることが好ましい。耐熱性粒子の凝集塊が突起となりにくいためである。

10

#### 【0038】

耐熱性微多孔膜1を電池用セパレータとして用いる場合についても考慮すると、耐熱層3は、正極および負極間の絶縁を図り、セパレータとして必要な耐熱性を備えるとともに、耐熱性微多孔膜1を介した電池反応を好適に行うためのイオン透過性を有し、かつ電池内において電池反応に寄与する活物質層の体積効率をできるだけ高くできる厚さに設定されることが好ましい。具体的に、耐熱層3の厚さは3 $\mu$ m以上6 $\mu$ m以下であることが好ましい。また、上述のイオン透過性を得るために、耐熱層3における空隙率は、60%以上70%以下であることが好ましい。

#### 【0039】

以上のように、耐熱性樹脂に対して耐熱性粒子の粗大凝集塊からなる突起物が少ないこの発明の耐熱層3は、耐熱性粒子が効率よく均一に分散されているため、耐熱層の厚みを増加させることなく耐熱性を維持することができる。また、耐熱層3には、耐熱性粒子とともに粘土鉱物を分散させるようにしてもよい。粘土鉱物をさらに混合することにより、粘土鉱物と、耐熱性樹脂および耐熱性粒子のそれぞれとの間に働く相互作用によって基材2と耐熱層3との密着性が向上し、耐熱性微多孔膜1の熱収縮がさらに抑制される。

20

#### 【0040】

##### (1-2) 耐熱性微多孔膜の製造方法

まず、耐熱性樹脂とN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の分散溶媒とを、所定の重量比で混合し、耐熱性樹脂をN-メチル-2-ピロリドンに十分に溶解させて、耐熱性樹脂が溶解された耐熱性樹脂溶液を作製する。次に、耐熱性樹脂溶液に、アルミナ等の耐熱性粒子微粉末を所定量添加し、ビーズミル等の攪拌性の高い装置を用いて攪拌し、塗布スラリーを作製する。

30

#### 【0041】

ここで、分散溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、トルエン等が用いられるが、溶解性および高分散性の観点からN-メチル-2-ピロリドンを用いることが好ましい。

#### 【0042】

続いて、卓上コーター等の塗布装置を用いて、作製した塗布スラリーを基材2の表面に塗布し、水浴に所定時間浸漬して耐熱性樹脂を相分離させた後、熱風にて乾燥させ、耐熱層3を形成する。また、必要に応じて基材2のもう一方の面にも同様の方法により耐熱層3を形成する。基材2は、例えばフィルム状ポリオレフィン樹脂を、一軸延伸もしくは二軸延伸により微多孔膜としたものである。これにより、耐熱性粒子が担持された樹脂層である耐熱層3を有する耐熱性微多孔膜1を得ることができる。

40

#### 【0043】

##### 2. 第2の実施の形態

第2の実施の形態は、第1の実施の形態による耐熱性微多孔膜を電池用セパレータとして用いた非水電解質電池である。

#### 【0044】

##### (2-1) 非水電解質電池の構成

50

図4は、この発明の第2の実施の形態による非水電解質電池の一構成例を示す斜視図である。また、図5は、この発明の第2の実施の形態による非水電解質電池の電極積層構造(図4の非水電解質電池のI-I断面)を示す断面図である。

【0045】

この非水電解質電池20は、正極リード15および負極リード16が取り付けられた巻回電極体10をフィルム状の外装部材19の内部に収納した構成とされており、扁平型の形状を有するものである。正極リード15および負極リード16は、それぞれ例えば短冊状であり、外装部材19の内部から外部に向かい例えば同一方向にそれぞれ導出されている。正極リード15は、例えばアルミニウム(A1)などの金属材料により構成されており、負極リード16は、例えばニッケル(Ni)などの金属材料により構成されている。

10

【0046】

[外装部材]

外装部材19は、例えば、熱融着層、金属層および外装樹脂層をこの順に積層シラミネート加工などにより貼り合わせた構造を有するラミネートフィルムである。外装部材19は、例えば、熱融着層の側を内側として、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。

【0047】

熱融着層は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレンあるいはこれらの共重合体などのポリオレフィン樹脂により構成されている。水分透過性を低くすることができ、気密性に優れているからである。金属層は、箔状あるいは板状のアルミニウム、ステンレス、ニッケルあるいは鉄などにより構成されている。外装樹脂層は、例えば熱融着層と同様の樹脂により構成されていてもよいし、ナイロンなどにより構成されていてもよい。破れや突き刺しなどに対する強度を高くすることができるからである。外装部材19は、熱融着層、金属層および外装樹脂層以外の他の層を備えていてもよい。

20

【0048】

外装部材19と正極リード15および負極リード16との間には、正極リード15および負極リード16と、外装部材19の内側との密着性を向上させ、外気の侵入を防止するための密着フィルム17が挿入されている。密着フィルム17は、正極リード15および負極リード16に対して密着性を有する材料により構成されている。正極リード15および負極リード16が上述した金属材料により構成される場合には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されることが好ましい。

30

【0049】

図5は、図4に示した巻回電極体10のI-I線に沿った断面図である。巻回電極体10は、正極11と負極12とをセパレータ13および非流動性非水電解質である電解質層14を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ18が貼着されて巻回状態を維持している。セパレータ13としては、第1の実施の形態の耐熱性微多孔膜1を用いる。

【0050】

[正極]

正極11は、正極活物質を含有する正極活物質層11Bが、正極集電体11Aの両面上に形成されたものである。正極集電体11Aとしては、例えばアルミニウム(A1)箔、ニッケル(Ni)箔あるいは、ステンレス(SUS)箔などの金属箔を用いることができる。

40

【0051】

正極活物質層11Bは、例えば正極活物質と、導電剤と、結着剤とを含有して構成されている。正極活物質としては、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物または特定の高分子を用いることができる。例えばリチウムイオン電池を構成する場合、 $Li_xMO_2$ (式中、Mは、一種以上の遷移金属を表し、xは、電池の充放電状態によって

50

異なり、通常0.05以上1.10以下である)を主体とする、リチウムと遷移金属との複合酸化物が用いられる。リチウム複合酸化物を構成する遷移金属としては、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)およびマンガン(Mn)等が用いられる。

【0052】

このようなリチウム複合酸化物として、具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  ( $0 < y < 1$ )等が挙げられる。また、遷移金属元素の一部を他の元素に置換した固溶体も使用可能である。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等がその例として挙げられる。これらのリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度が優れたものである。

【0053】

また、正極活物質として $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等のリチウムを有しない金属硫化物、金属酸化物等を使用しても良い。これらの正極活物質は、単独で用いるか、もしくは複数種を混合して用いてもよい。

【0054】

導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックあるいはケチエンブラックなどの炭素材料が挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。なお、導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料あるいは導電性高分子などであってもよい。

【0055】

結着剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンなどの合成ゴムや、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料が挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【0056】

正極11は正極集電体11Aの一端部にスポット溶接または超音波溶接で接続された正極リード15を有している。この正極リード15は金属箔、網目状のものが望ましいが、電気化学的および化学的に安定であり、導通がとれるものであれば金属でなくとも問題はない。正極リード15の材料としては、例えばアルミニウム(Al)、ステンレス(SUS)等が挙げられる。

【0057】

[負極]

負極12は、負極活物質を含有する負極活物質層12Bが、負極集電体12Aの両面上に形成されたものである。負極集電体12Aとしては、例えば銅(Cu)箔、ニッケル(Ni)箔あるいはステンレス(SUS)箔などの金属箔を用いることができる。

【0058】

負極活物質層12Bは、例えば負極活物質と、必要に応じて導電剤と結着剤とを含有して構成されている。負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料または金属系材料と炭素系材料との複合材料が用いられる。具体的に、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料としては、例えば、易黒鉛化性炭素や、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化性炭素や、(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭あるいはカーボンブラック類などがある。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどが含まれる。有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂やフラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。炭素材料は、リチウムの吸蔵および放出に伴う結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度が得られると共に優れたサイクル特性が得られ、さらに導電剤としても機能するので好ましい。なお、炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状あるいは鱗片状のいずれでもよい。

【0059】

さらに、リチウムをドーブ・脱ドーブできる材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や $\text{SnO}_2$ 等の酸化物を使用することができる。

10

20

30

40

50

## 【0060】

上述の炭素材料の他、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能であると共に金属元素および半金属元素のうち少なくとも1種を構成元素として有する材料が挙げられる。高いエネルギー密度が得られるからである。このような負極材料は、金属元素あるいは半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、それらの1種あるいは2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。

## 【0061】

なお、ここで言う「合金」には、2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含まれる。また、「合金」は、非金属元素を含んでいてもよい。この組織には、固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物、あるいはそれらの2種以上が共存するものがある。

10

## 【0062】

上記した金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、リチウム金属が挙げられる。また、リチウムと合金を形成することが可能な金属元素あるいは半金属元素としては、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、アルミニウム、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、ビスマス（Bi）、カドミウム（Cd）、銀（Ag）、亜鉛（Zn）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、パラジウム（Pd）あるいは白金（Pt）などである。

20

## 【0063】

リチウムと合金を形成することが可能な金属元素あるいは半金属元素により構成された負極材料としては、長周期型周期表における14族の金属元素および半金属元素のうち少なくとも1種を構成元素として有する材料が好ましく、ケイ素（Si）およびスズ（Sn）のうち少なくとも1種を構成元素として有する材料が特に好ましい。リチウムを吸蔵および放出する能力が大きいため、高いエネルギー密度が得られるからである。

## 【0064】

ケイ素およびスズのうち少なくとも1種を有する負極材料としては、例えば、ケイ素の単体、合金あるいは化合物や、スズの単体、合金あるいは化合物や、それらの1種あるいは2種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。

30

## 【0065】

ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ（Sn）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、亜鉛（Zn）、インジウム（In）、銀（Ag）、チタン（Ti）、ゲルマニウム（Ge）、ビスマス（Bi）、アンチモン（Sb）およびクロム（Cr）からなる群のうち少なくとも1種を含むものが挙げられる。ケイ素の化合物としては、例えば、酸素（O）または炭素（C）を有するものが挙げられ、ケイ素に加えて、上記した第2の構成元素を有していてもよい。

## 【0066】

ケイ素の合金あるいは化合物の一例としては、 $SiB_2$ 、 $SiB_6$ 、 $Mg_2Si$ 、 $Ni_2Si$ 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $Cu_5Si$ 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $VSi_2$ 、 $WSi_2$ 、 $ZnSi_2$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Si_2N_2O$ 、 $SiO_v$  ( $0 < v < 2$ ) あるいは  $LiSiO$  などが挙げられる。

40

## 【0067】

スズの合金としては、例えば、スズ以外の第2の構成元素として、ケイ素（Si）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、亜鉛（Zn）、インジウム（In）、銀（Ag）、チタン（Ti）、ゲルマニウム（Ge）、ビスマス（Bi）、アンチモン（Sb）およびクロム（Cr）からなる群のうち少なくとも1種を含むものが挙げられる。スズの化合物としては、例えば、酸素（O）または炭

50

素(C)を有するものが挙げられ、スズに加えて、上記した第2の構成元素を有していてもよい。スズの合金あるいは化合物の一例としては、 $\text{SnO}_w$  ( $0 < w < 2$ )、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{LiSnO}$ あるいは $\text{Mg}_2\text{Sn}$ などが挙げられる。

【0068】

[セパレータ]

セパレータ13は、第1の実施の形態の耐熱性微多孔膜1を用いることができる。セパレータ13は、電池内に配設される際に、耐熱層3が少なくとも正極と対向するように、すなわち、少なくとも耐熱層3が正極11と基材2との間に位置するように配設される。これにより、高充電電圧時における正極近傍の酸化環境および高温環境からセパレータ13を保護することができる。

10

【0069】

この非水電解質電池20では、充電を行うと、例えば、正極11からリチウムイオンが放出され、セパレータ13に含浸された非水電解質を介して負極12に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極12からリチウムイオンが放出され、セパレータ13に含浸された非水電解液を介して正極11に吸蔵される。

【0070】

[非水電解質]

電解質層14は、非水電解液と、この非水電解液を保持する高分子化合物とを含有しており、いわゆるゲル状となっている。非水電解液は、電解質塩と、この電解質塩を溶解する溶媒とを含んでいる。電解質塩としては、例えば、例えば、六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム( $\text{LiBF}_4$ )、過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化ヒ酸リチウム( $\text{LiAsF}_6$ )、テトラフェニルホウ酸リチウム( $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ )、メタンスルホン酸リチウム( $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、テトラクロロアルミン酸リチウム( $\text{LiAlCl}_4$ )、六フッ化ケイ酸二リチウム( $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ )、塩化リチウム( $\text{LiCl}$ )あるいは臭化リチウム( $\text{LiBr}$ )などが挙げられる。電解質塩にはいずれか1種を用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

20

【0071】

溶媒としては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトンあるいは $\epsilon$ -カプロラクトンなどのラクトン系溶媒、炭酸エチレン(EC)、炭酸プロピレン(PC)、炭酸ブチレン(BC)、炭酸ビニレン(VC)、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸エチルメチル(EMC)あるいは炭酸ジエチル(DEC)などの炭酸エステル系溶媒、1,2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフランあるいは2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒、スルフォラン系溶媒、リン酸類、リン酸エステル溶媒、またはピロリドン類などの非水溶媒が挙げられる。溶媒は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

30

【0072】

また、溶媒として、環状エステルまたは鎖状エステルの水素の一部または全部がフッ素化された化合物を含むことが好ましい。このフッ素化された化合物としては、ジフルオロエチレンカーボネート(4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン)を用いることが好ましい。負極活物質としてケイ素(Si)、スズ(Sn)、ゲルマニウム(Ge)などの化合物を含む負極12を用いた場合であっても、充放電サイクル特性を向上させることができ、特にジフルオロエチレンカーボネートがサイクル特性改善効果に優れるからである。

40

【0073】

高分子化合物は、溶媒を吸収してゲル化するものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)あるいはビニリデンフルオライド(VdF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイド(PEO)あるいはポリエチレンオキサイド(PEO)を含む架橋体などのエーテル系高分

50

子化合物、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリプロピレンオキサイド（PPO）あるいはポリメチルメタクリレート（PMMA）を繰返し単位として含むものなどが挙げられる。高分子化合物には、いずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0074】

特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子化合物が望ましく、中でも、ビニリデンフルオライド（VdF）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）とを成分として含む共重合体が好ましい。さらに、この共重合体は、モノメチルマレイン酸エステル（MME）などの不飽和二塩基酸のモノエステル、三フッ化塩化エチレン（PTCFE）などのハロゲン化エチレン、炭酸ビニレン（VC）などの不飽和化合物の環状炭酸エステル、またはエポキシ基含有アクリルビニルモノマーなどを成分として含んでいてもよい。より高い特性を得ることができるからである。

10

#### 【0075】

##### （2-2）非水電解質電池の製造方法

##### [正極の製造方法]

正極活物質と、結着剤と、導電剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散して混合液を調製する。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体11Aに塗布し乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層11Bを形成し、正極11を得る。

#### 【0076】

20

##### [負極の製造方法]

負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させて負極合剤スラリーとする。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体12Aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極活物質層12Bを形成し、負極12を得る。

#### 【0077】

また、金属系、もしくは合金系負極を用いる場合には、気相法、液相法、溶射法もしくは焼成法等を用いることができる。また、それらの２種以上の方法を用いる場合には、負極集電体12Aと負極活物質層12Bとが界面の少なくとも一部において合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体12Aの構成元素が負極活物質層12Bに拡散し、あるいは負極活物質層12Bの構成元素が負極集電体12Aに拡散し、またはそれらの構成元素が互いに拡散し合っていることが好ましい。充放電に伴う負極活物質層12Bの膨張および収縮による破壊を抑制することができると共に、負極活物質層12Bと負極集電体12Aとの間の電子伝導性を向上させることができるからである。

30

#### 【0078】

なお、気相法としては、例えば、物理堆積法または化学堆積法、具体的には真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱化学気相成長（CVD；Chemical Vapor Deposition）法またはプラズマ化学気相成長法などが挙げられる。液相法としては、電気鍍金または無電解鍍金などの公知の手法を用いることができる。焼成法とは、例えば、粒子状の負極活物質を結着剤などと混合して溶剤に分散させることにより塗布したのち、結着剤などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。焼成法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法またはホットプレス焼成法が挙げられる。

40

#### 【0079】

##### [非水電解質電池の組み立て方法]

まず、非水溶媒と、電解質塩と、必要に応じて溶剤とを含む前駆溶液を調整する。この前駆溶液を、正極11および負極12のそれぞれの表面に塗布した後、溶剤を揮発させてゲル状の電解質層14を形成する。続いて、正極集電体11Aおよび負極集電体12Aにそれぞれ正極リード15および負極リード16を取り付ける。ここで、正極リード15および負極リード16は、電解質層14の形成前に正極集電体11Aおよび負極集電体12

50

Aに取り付けておくようにしても良い。

【0080】

続いて、電解質層14が設けられた正極11と負極12とをセパレータ13を介して積層させてから長手方向に巻回し、その最外周部に保護テープを接着させて巻回電極体10を形成する。このとき、セパレータ13としては、第1の実施の形態における耐熱性微多孔膜1を用いる。

【0081】

最後に、例えば2枚のフィルム状の外装部材の間に巻回電極体10を挟み込んだ後、その外装部材の外縁部同士を熱融着などで接着させて減圧下で封止し、巻回電極体10を封入する。このとき、正極リード15および負極リード16と外装部材との間に、密着フィルム17を挿入する。これにより、この発明の非水電解質電池20が完成する。

10

【実施例】

【0082】

以下、この発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。

【0083】

実施例では、耐熱粒子層の厚みと耐熱粒子の粒径を変化させて作製した微多孔膜について、熱収縮率を測定した。

【0084】

<実施例1>

まず、重量平均分子量1000000のポリフッ化ビニリデン樹脂(PVdF)とN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを、重量比でPVdF:NMP=10:90となるように混合し、ポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに十分に溶解させて、ポリフッ化ビニリデンが10重量%溶解されたポリフッ化ビニリデン溶液を作製した。

20

【0085】

次に、ポリフッ化ビニリデン溶液に、無機物として平均粒径500nmのアルミナ( $Al_2O_3$ 、住友化学工業(株)製スミコランダムAA-03(登録商標))微粉末をポリフッ化ビニリデンの重量に対して20倍の重量となるように添加し、ビーズミルを用いて攪拌し、塗布スラリーを作製した。

【0086】

次に、上述の塗布スラリーを卓上コーターにて、基材である厚さ12 $\mu m$ のポリエチレン微多孔膜(東燃ゼネラル石油(株)製)上に塗布し、水浴に15分間浸漬してポリフッ化ビニリデンを相分離させた後、熱風にて乾燥させ、耐熱層を形成した。また、基材のもう一方の面にも同様の方法により耐熱層を形成した。これにより、アルミナが担持された樹脂層である片面厚さ2.25 $\mu m$ 、両面厚さ4.5 $\mu m$ の耐熱層を有する微多孔膜を得た。

30

【0087】

このようにして作製した微多孔膜は、耐熱層の厚みが、耐熱層に含有された耐熱性粒子の平均粒径の9.0倍となった。

【0088】

また、3次元非接触表面形状測定システムを用いて微多孔膜の耐熱層表面の3次元形状を測定し、0.0418 $mm^2$ の範囲における平均面の高さから1 $\mu m$ 以上の高さで突出する突起の数と耐熱層上面から見た面積を測定し、耐熱層の表面平坦性を評価した。測定回数は3回行い、その平均値を取った。なお、平均面の高さは、測定面の平均の高さ(測定を行った表面面積0.0418 $mm^2$ の範囲における耐熱層の平均の厚さ)とした。

40

【0089】

上述の測定は、表面形状測定システム(Surface Explorer SX 520DR型機、株式会社菱化システム製)を用いた。この装置では、まず、ウェーブモードでセパレータ表面の3次元形状データを測定した。このとき、20倍の対物レンズを用いることにより、面積0.0418 $mm^2$ (237 $\mu m \times 176.5\mu m$ )の表面形状が測定可能となった。次に、取得したデータに対して解析ソフトSX Viewer中の解析

50

プログラム「粒子解析」を実行し、平均面からの任意の高さを基準とし、これより高い部分と低い部分とで2値化し、平面に投影した画像を表示した。ここで、平均面からの任意の高さは、耐熱性粒子の平均粒径の2倍である1 $\mu\text{m}$ に設定した。最後に、平面に投影した画像の突起物の面積と個数を測定した。

【0090】

このようにして測定した耐熱層表面における突起の個数は13.3個となり、突起の面積は31.3 $\mu\text{m}^2$ となった。

【0091】

<実施例2>

基材の両面に設ける耐熱層の片面厚さを1.55 $\mu\text{m}$ 、両面厚さ3.1 $\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様にして耐熱層を有する微多孔膜を形成した。

【0092】

このようにして作製した微多孔膜の耐熱層の厚みは、耐熱層に含有された耐熱性粒子の平均粒径の6.2倍となった。また、耐熱層表面における突起の個数は20.7個となり、突起の面積は46.1 $\mu\text{m}^2$ となった。

【0093】

<実施例3>

基材の両面に設ける耐熱層の片面厚さを2.75 $\mu\text{m}$ 、両面厚さ5.5 $\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様にして耐熱層を有する微多孔膜を形成した。

【0094】

このようにして作製した微多孔膜の耐熱層の厚みは、耐熱層に含有された耐熱性粒子の平均粒径の11.0倍となった。また、耐熱層表面における突起の個数は1.4個となり、突起の面積は1.0 $\mu\text{m}^2$ となった。

【0095】

<実施例4>

塗布スラリー作製時に、ビーズミルの代わりにディスパーミルを用いて攪拌するとともに、基材の両面に設ける耐熱層の片面厚さを2.75 $\mu\text{m}$ 、両面厚さ5.5 $\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様にして耐熱層を有する微多孔膜を形成した。

【0096】

このようにして作製した微多孔膜の耐熱層の厚みは、耐熱層に含有された耐熱性粒子の平均粒径の11.0倍となった。また、耐熱層表面における突起の個数は57.2個となり、突起の面積は483.9 $\mu\text{m}^2$ となった。

【0097】

<比較例1>

塗布スラリー作製時に、ビーズミルを用いずにポリフッ化ビニリデン溶液とアルミナとを入れた容器を手で振って攪拌するとともに、基材の両面に設ける耐熱層の片面厚さを2.75 $\mu\text{m}$ 、両面厚さ5.5 $\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様にして耐熱層を有する微多孔膜を形成した。

【0098】

このようにして作製した微多孔膜の耐熱層の厚みは、耐熱層に含有された耐熱性粒子の平均粒径の11.0倍となった。また、耐熱層表面における突起の個数は76.8個となり、突起の面積は4445.1 $\mu\text{m}^2$ となった。

【0099】

[セパレータの評価]

(a) 熱収縮量性

実施例1～実施例4および比較例1のセパレータそれぞれをMD (Machine Direction) 方向に60mm、TD (Transverse Direction) 方向に60mmに切り出した後、切り出した試料を90 $^{\circ}$ に調節した恒温槽で1時間保持した。その後、試料を取り出して室温に放冷してから試料の長さを測定した。試料の大きさは、MD方向およびTD方向のそれぞれについて測定した。

10

20

30

40

50

## 【0100】

次に、下記の式より、MD方向およびTD方向のそれぞれについて、熱収縮率を算出した。

$$\text{熱収縮率} [\%] = [ \{ \text{高温保存前長さ} (60) - \text{高温保存後長さ} \} / \text{高温保存前長さ} (60) ] \times 100$$

そして、MD方向熱収縮率と、TD方向熱収縮率とを比較し、値が大きい方を熱収縮率とした。

## 【0101】

表1に、評価結果を示す。

## 【0102】

10

## 【表1】

	耐熱層			表面平坦性		熱収縮率 [%]
	両面厚さ [ $\mu\text{m}$ ]	耐熱性粒子平均粒径 [nm]	層厚 / 粒子径	突起数 [個]	突起面積 [ $\mu\text{m}^2$ ]	
実施例1	4.5	500	9.0	13.3	31.3	2.5
実施例2	3.1	500	6.2	20.7	46.1	2.8
実施例3	5.5	500	11.0	1.4	1.0	2.3
実施例4	5.5	500	11.0	57.2	483.9	2.8
比較例1	5.5	500	11.0	76.8	4445.1	3.5

20

## 【0103】

表1から分かるように、耐熱層において、上記測定条件下における微粒子凝集塊からなる突起物の個数が60個以下、かつ突起物の面積が500  $\mu\text{m}^2$ 以下の場合、熱収縮率が小さくなることがわかった。

## 【0104】

また、耐熱層の両面厚さが、耐熱性粒子の平均粒径の6倍以上となっていることにより、熱収縮率が小さくなることがわかった。実施例3、実施例4および実施例1から分かるように、耐熱性粒子の平均粒径に対する耐熱層の両面厚さの比が規定値を超えていても、突起物の個数が多い場合および突起物の面積が大きすぎる場合、熱収縮率は小さくならないことが分かった。

30

## 【0105】

この結果から、粗大凝集粒子の数と面積を減らすことにより、熱収縮を抑えることができることが分かった。

## 【0106】

以上、この発明を若干の実施形態および実施例によって説明したが、この発明はこれらに限定されるものではなく、この発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。例えば、微多孔膜を電池用セパレータとして用いる場合、微多孔膜の厚みおよび各材料の組成は、正極および負極の構成に合わせて設定すればよい。

40

## 【0107】

また、第2の実施の形態において説明した電池は一例であり、この発明の耐熱性微多孔膜は、円筒型、角型、積層型、コイン型等の種々の電池に用いることができる。

## 【符号の説明】

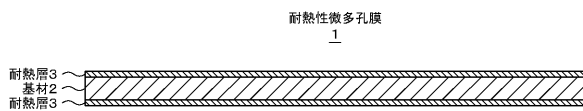
## 【0108】

- 1・・・耐熱性微多孔膜
- 2・・・基材層
- 3・・・耐熱層
- 10・・・巻回電極体
- 11・・・正極
- 11A・・・正極集電体

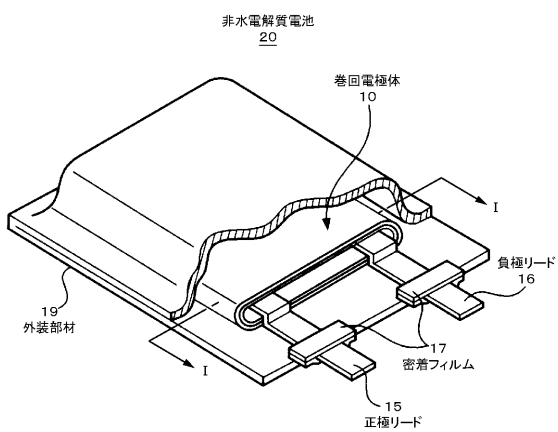
50

- 1 1 B . . . 正極活物質層
- 1 2 . . . 負極
- 1 2 A . . . 負極集電体
- 1 2 B . . . 負極活物質層
- 1 3 . . . セパレータ
- 1 4 . . . 電解質 (層)
- 1 5 . . . 正極端子
- 1 6 . . . 負極端子
- 1 7 . . . 密着フィルム
- 1 8 . . . 保護テープ
- 1 9 . . . 外装部材

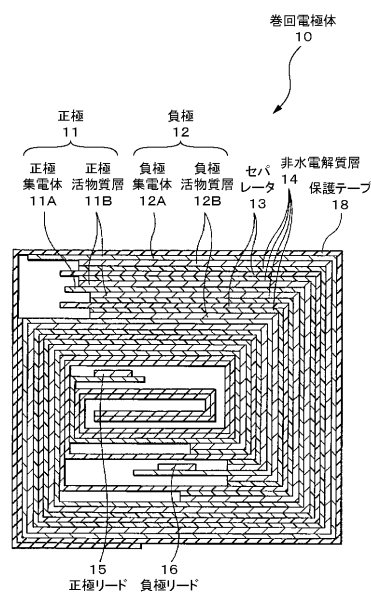
【 図 1 】



【 図 4 】

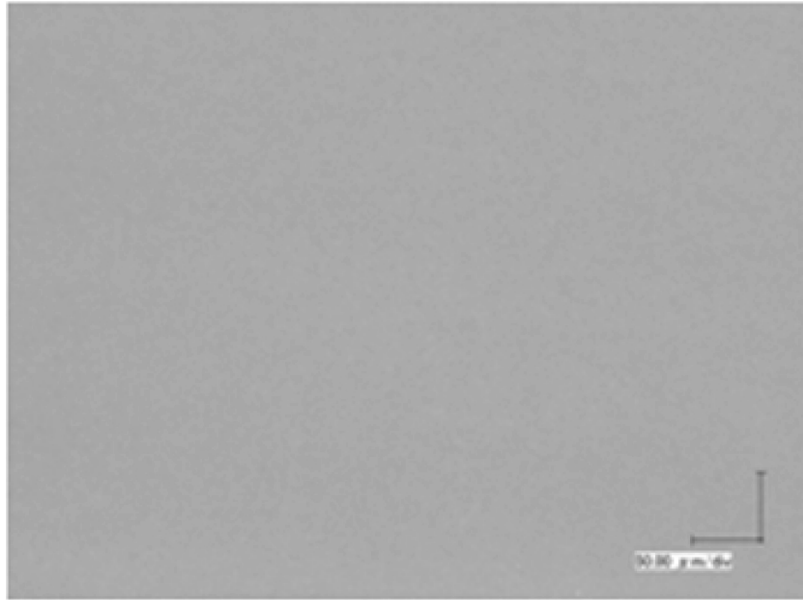


【 図 5 】

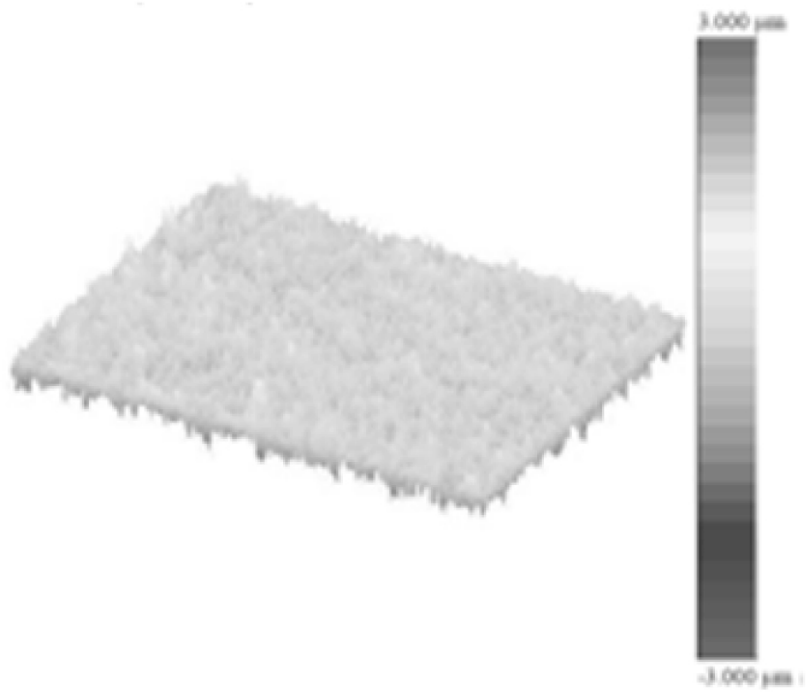


【 図 2 】

A

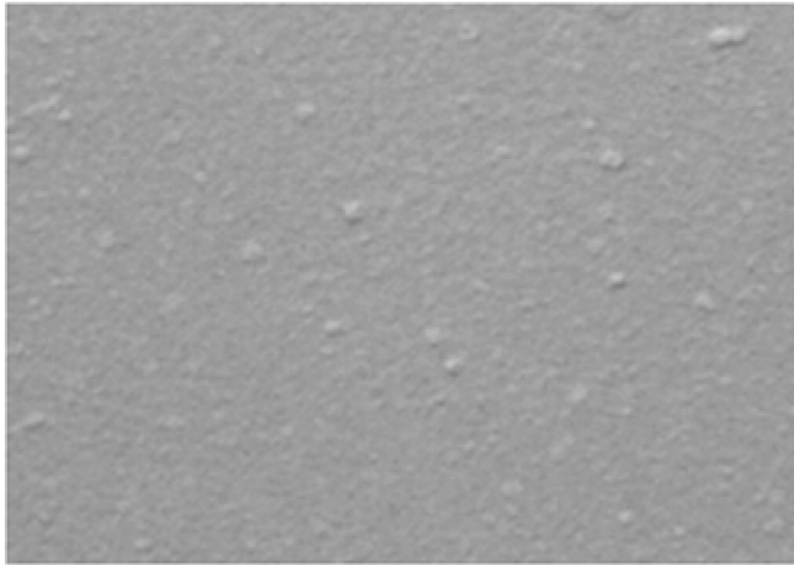


B

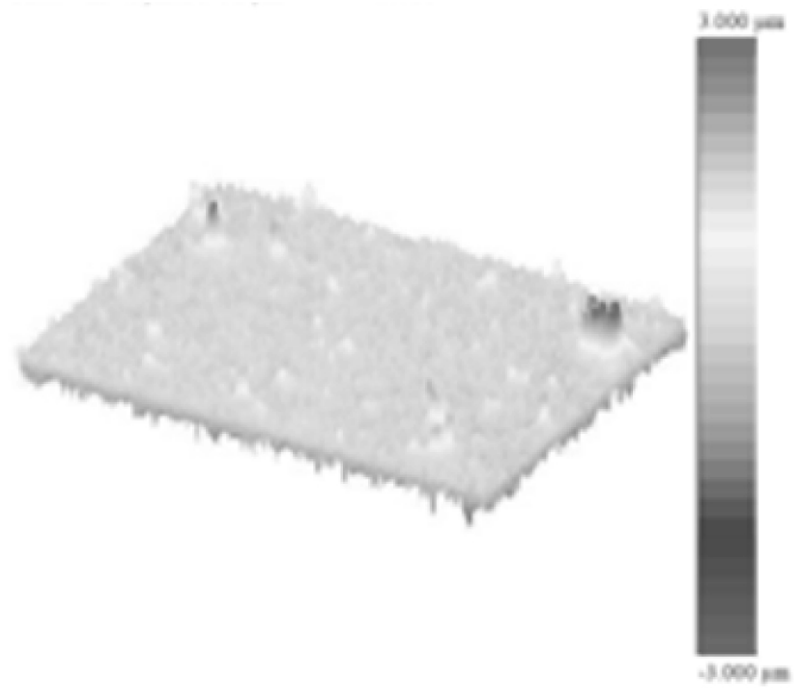


【 図 3 】

A



B



---

フロントページの続き

(72)発明者 岡本 和広

東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

Fターム(参考) 5H021 CC03 CC04 CC09 EE04 EE10 EE21 EE22 EE23 HH01 HH03  
HH04 HH06