

(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2018-147690

(P2018-147690A)

(43) 公開日 平成30年9月20日(2018.9.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	5 H 0 2 1
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 2/16 L	5 H 0 2 9
	HO 1 M 10/0566	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-41094 (P2017-41094)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成29年3月3日(2017.3.3)		住友化学株式会社
			東京都中央区新川二丁目27番1号
		(74) 代理人	100127498
			弁理士 長谷川 和哉
		(74) 代理人	100146329
			弁理士 鶴田 健太郎
		(72) 発明者	盛實 咲衣
			愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学株式会社内
		Fターム(参考)	5H021 BB05 BB12 BB20 CC04 EE04
			HH03
			5H029 AJ11 AJ12 AK03 AL07 AL08
			AM03 AM04 AM05 AM07 CJ22
			DJ04 EJ12 HJ00 HJ04

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用セパレータ

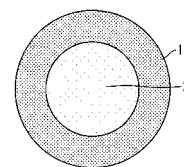
(57) 【要約】

【課題】 安全性と強度を両立させたセパレータの提供。

【解決手段】 ポリオレフィン多孔質フィルムを含み、接触式測定にて測定されるMD方向の表面粗さと非接触式測定にて測定されるMD方向の表面粗さとの差と、接触式測定にて測定されるTD方向の表面粗さと非接触式測定にて測定されるTD方向の表面粗さとの差と、の積が、0.0020以上、0.0280以下である、非水電解液二次電池用セパレータ。

【選択図】 図2

図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータであって、
接触式測定にて測定されるMD方向の表面粗さと非接触式測定にて測定されるMD方向の表面粗さとの差と、接触式測定にて測定されるTD方向の表面粗さと非接触式測定にて測定されるTD方向の表面粗さとの差と、の積が、0.0020以上、0.0280以下である、非水電解液二次電池用セパレータ。

【請求項 2】

膜厚が19.5 μm以下である、請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用セパレータ。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の非水電解液二次電池用セパレータと絶縁性多孔質層とを備える、非水電解液二次電池用積層セパレータ。

【請求項 4】

正極と、請求項 1 若しくは 2 に記載の非水電解液二次電池用セパレータ、または、請求項 3 に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータと、負極とがこの順で配置されてなる、非水電解液二次電池用部材。

【請求項 5】

請求項 1 若しくは 2 に記載の非水電解液二次電池用セパレータ、または、請求項 3 に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータを備える、非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液二次電池用セパレータ、非水電解液二次電池用積層セパレータ、非水電解液二次電池用部材および非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池等の非水電解液二次電池は、現在、パーソナルコンピュータ、携帯電話および携帯情報端末等の機器に用いる電池、または車載用の電池として広く使用されている。

【0003】

このような非水電解液二次電池におけるセパレータとしては、ポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムが主に用いられている。

【0004】

非水電解液二次電池用セパレータとして有用な多孔質基材として、例えば、特許文献 1 には、強度発現に必要な膜厚および気孔率を維持し、高いイオン透過性を実現することを目的として、屈曲率、気孔率および平均孔径を特定の範囲としたポリエチレン微多孔膜が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 11-130900 号公報（1999 年 5 月 18 日公開）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献 1 に開示されたような従来の非水電解液二次電池用セパレータにおいては、高い強度と、低いシャットダウン温度（SD 温度）とを両立するという観点において十分ではなかった。

【課題を解決するための手段】

【0007】

10

20

30

40

50

本発明は、以下の〔１〕～〔５〕に示す発明を含む。

〔１〕ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータであって、接触式測定にて測定されるＭＤ方向の表面粗さと非接触式測定にて測定されるＭＤ方向の表面粗さとの差と、接触式測定にて測定されるＴＤ方向の表面粗さと非接触式測定にて測定されるＴＤ方向の表面粗さとの差と、の積が、０．００２０以上、０．０２８０以下である、非水電解液二次電池用セパレータ。

〔２〕膜厚が１９．５μｍ以下である、〔１〕に記載の非水電解液二次電池用セパレータ。

〔３〕〔１〕または〔２〕に記載の非水電解液二次電池用セパレータと絶縁性多孔質層とを備える、非水電解液二次電池用積層セパレータ。

〔４〕正極と、〔１〕若しくは〔２〕に記載の非水電解液二次電池用セパレータ、または、〔３〕に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータと、負極とがこの順で配置されてなる、非水電解液二次電池用部材。

〔５〕〔１〕若しくは〔２〕に記載の非水電解液二次電池用セパレータ、または、〔３〕に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータを備える、非水電解液二次電池。

【発明の効果】

【０００８】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータは、突き刺し強度とシャットダウン温度との双方に優れるとの効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータの表面粗さ（Ｒ_a）の算出法を示す模式図である。

【図２】非水電解液二次電池用セパレータの内部構造を構成する繊維状構造物の構造の一例を表す模式図（断面図）である。

【図３】非水電解液二次電池用セパレータの内部構造を構成する繊維状構造物の構造の一例を表す模式図（断面図）である。

【図４】非水電解液二次電池用セパレータの内部構造を構成する繊維状構造物の構造の一例を表す模式図（断面図）である。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

本発明の一実施形態に関して以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態に関しても本発明の技術的範囲に含まれる。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「Ａ～Ｂ」は、「Ａ以上、Ｂ以下」を意味する。

【００１１】

〔実施形態１：非水電解液二次電池用セパレータ〕

本発明の実施形態１に係る非水電解液二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータであって、

接触式測定にて測定されるＭＤ方向の表面粗さと非接触式測定にて測定されるＭＤ方向の表面粗さとの差と、接触式測定にて測定されるＴＤ方向の表面粗さと非接触式測定にて測定されるＴＤ方向の表面粗さとの差と、の積が、０．００２０以上、０．０２８０以下である。

【００１２】

以下、接触式測定にて測定されるＭＤ方向の表面粗さを「Ｒ_a 接触、ＭＤ」、接触式測定にて測定されるＴＤ方向の表面粗さを「Ｒ_a 接触、ＴＤ」、非接触式測定にて測定されるＭＤ方向の表面粗さを「Ｒ_a 非接触、ＭＤ」、非接触式測定にて測定されるＴＤ方向の表面粗さを「Ｒ_a 非接触、ＴＤ」ということがある。

10

20

30

40

50

【0013】

なお、本明細書において、非水電解液二次電池用セパレータのMD (Machine Direction) とは、非水電解液二次電池用セパレータの製造時の搬送方向を意図している。また、非水電解液二次電池用セパレータのTD (Transverse Direction) とは、非水電解液二次電池用セパレータのMDに垂直な方向を意図している。

【0014】

本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質フィルムを含み、好ましくは、ポリオレフィン多孔質フィルムからなる。ここで、「ポリオレフィン多孔質フィルム」とは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質フィルムである。また、「ポリオレフィン系樹脂を主成分とする」とは、多孔質フィルムに占めるポリオレフィン系樹脂の割合が、多孔質フィルムを構成する材料全体の50体積%以上、好ましくは90体積%以上であり、より好ましくは95体積%以上であることを意味する。

10

【0015】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムは、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータまたは後述する本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータの基材となり得る。また、上記ポリオレフィン多孔質フィルムは、その内部に連結した細孔を多数有しており、一方の面から他方の面に気体や液体を通過させることが可能となっている。

【0016】

上記ポリオレフィン系樹脂には、重量平均分子量が $3 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ の高分子量成分が含まれていることがより好ましい。特に、ポリオレフィン系樹脂に重量平均分子量が100万以上の高分子量成分が含まれていると、上記ポリオレフィン多孔質フィルムおよび上記ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用積層セパレータの強度が向上するのでより好ましい。

20

【0017】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの主成分であるポリオレフィン系樹脂は、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂である、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単量体が(共)重合されてなる単独重合体(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン)または共重合体(例えば、エチレン-プロピレン共重合体)が挙げられる。このうち、過大電流が流れることをより低温で阻止(シャットダウン)することができるため、ポリエチレンがより好ましい。

30

【0018】

$R_{a \text{ 接触}}$ 、 M_D および $R_{a \text{ 接触}}$ 、 T_D は、それぞれ接触式測定にて2回測定した値の平均値である。また、 $R_{a \text{ 非接触}}$ 、 M_D および $R_{a \text{ 非接触}}$ 、 T_D は、それぞれ非接触式測定にて5回測定した値の平均値である。

【0019】

ここで、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータの表面粗さ(R_a)とは、図1に示すように、上記非水電解液二次電池用セパレータ表面の凹凸形状を表す曲線(粗さ曲線)を中心線から折り返し、その粗さ曲線と中心線によって得られた面積を長さで割った値をマイクロメータ(μm)の単位にて表した値である。

40

【0020】

接触式測定とは、非水電解液二次電池用セパレータ表面の凹凸に沿って、測定用の触針を接触させて掃引することによって、当該触針が当該表面の凹凸に合わせて上下に移動する距離に基づき凹凸の高さを測定し、当該凹凸の大きさ(凹部の深さおよび凸部の高さ)から表面粗さを測定する方法である。なお、接触式測定は、市販の接触式の表面粗さ測定機を使用して測定することができる。市販の接触式の表面粗さ測定機としては、例えば、後述する実施例で使用した東京精密社製の「ハンディサーフ(E-35A)」が挙げられる。また測定方法についても実施例に記載された方法によって実施可能である。

【0021】

50

接触式測定においては、測定用の触針が非水電解液二次電池用セパレータに接触するため、掃引時に、当該非水電解液二次電池用セパレータの表面に圧力がかかる。そして、上記圧力により、上記非水電解液二次電池用セパレータは変形する。その結果、実際の非水電解液二次電池用セパレータ表面の凹凸の大きさと、測定される凹凸の大きさとの間に差異が生じる。

【0022】

上記変形の大きさは、上記非水電解液二次電池用セパレータの柔らかさに依存する。ここで、上記非水電解液二次電池用セパレータは、樹脂成分からなる繊維状構造物によって構成された網目構造を備える。従って、上記繊維状構造物がより柔らかい場合には、上記変形がより大きくなる。その結果、実際の非水電解液二次電池用セパレータ表面の凹凸の大きさと、測定される凹凸の大きさとの差異が大きくなる。

10

【0023】

一方、非接触式測定とは、実際に非水電解液二次電池用セパレータに測定機を接触させることなく、非水電解液二次電池用セパレータ表面の凹凸の大きさを測定し、当該凹凸の大きさから表面粗さを測定する方法である。非接触式測定としては、種々の方法が知られている。非接触式測定の方法として、例えば、非水電解液二次電池用セパレータ表面に白色光（照射光）を照射して当該照射光を非水電解液二次電池用セパレータ表面にて反射させ、当該照射光と上記の反射光の干渉に基づき、非水電解液二次電池用セパレータ表面の凹凸の大きさを測定する方法を挙げることができる。より具体的には、例えば後述する実施例に記載された非接触式表面粗さ測定装置：菱化システム社製の「Vert Scan（登録商標）2.0 R5500 GML」を用い、同実施例に記載された方法により、非接触式測定が実施され得る。

20

【0024】

非接触式測定においては、測定によって、非水電解液二次電池用セパレータは変形しない。よって、測定される非水電解液二次電池用セパレータ表面の凹凸の大きさは、実際の非水電解液二次電池用セパレータ表面の凹凸の大きさと同じ大きさとなる。

【0025】

それゆえに、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータの「Ra差の積」がより大きい場合、当該非水電解液二次電池用セパレータおよび当該非水電解液二次電池用セパレータに含まれる繊維状構造物がより柔らかいことを意味する。

30

【0026】

ここで、非水電解液二次電池用セパレータの柔らかさ、すなわち上記繊維状構造物の柔らかさは、当該繊維状構造物の結晶度に大きく関係している。

【0027】

具体的には、図2～4に示すように、上記繊維状構造物の構造には、表層部1と内部2とがあり、表層部1は主に結晶部にて構成され、内部2は主に非結晶部にて構成されている。また、結晶部は、非結晶部よりも固く、強度が高く、溶融し難い。

【0028】

よって、上記繊維状構造物において、図3に示すように、結晶部が占める割合、すなわち表層部1の占める割合がより高い場合、当該繊維状構造物はより固くなり、上記「Ra差の積」は、より小さくなる。一方、図4に示すように、非結晶部が占める割合、すなわち内部2の占める割合がより高い場合、当該繊維状構造物はより柔らかくなり、上記「Ra差の積」は、より大きくなる。

40

【0029】

従って、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータにおいて、上記「Ra差の積」が0.0020以上の値であることによって、上記繊維状構造物に含まれる非結晶部の割合が高くなり、上記繊維状構造物を含む非水電解液二次電池用セパレータのSD温度が十分に低下し、安全性を向上させることが出来る。かかる観点において、上記「Ra差の積」は、好ましくは0.0025以上、より好ましくは0.0030以上である。

50

【0030】

一方、非水電解液二次電池用セパレータの強度（例えば、突き刺し強度）は、上記繊維状構造物に含まれる結晶部の割合に依存する。従って、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータにおいて、上記「Ra差の積」が0.0280以下の値であることによって、上記繊維状構造物に含まれる結晶部の割合が高くなり、非水電解液二次電池用セパレータの強度を十分に向上させることが出来る。かかる観点において、上記「Ra差の積」は、好ましくは0.0250以下、より好ましくは0.0200以下である。

【0031】

それゆえに、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータは、上記「Ra差の積」が、0.0020以上、0.0280以下であることによって、図2に示すように、上記繊維状構造物を構成する表層部1と内部2とのバランス（結晶部と非結晶部とのバランス）が良好であるため、その強度および安全性の双方をバランス良く良好に保つことができる。

【0032】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータにおいて、接触式測定にて測定されるMD方向の表面粗さ $Ra_{\text{接触、MD}}$ と非接触式測定にて測定されるMD方向の表面粗さ $Ra_{\text{非接触、MD}}$ との差（ $|Ra_{\text{接触、MD}} - Ra_{\text{非接触、MD}}|$ ）と、接触式測定にて測定されるTD方向の表面粗さ $Ra_{\text{接触、TD}}$ と非接触式測定にて測定されるTD方向の表面粗さ $Ra_{\text{非接触、TD}}$ との差（ $|Ra_{\text{接触、TD}} - Ra_{\text{非接触、TD}}|$ ）との差が小さい方が、非水電解液二次電池用セパレータの等方性が高くなるために好ましい。具体的には、 $|Ra_{\text{接触、MD}} - Ra_{\text{非接触、MD}}|$ および $|Ra_{\text{接触、TD}} - Ra_{\text{非接触、TD}}|$ が双方ともに、0.04以上、0.30以下の範囲内であることが好ましい。

【0033】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚は、特に限定されないが、4～40 μm であることが好ましく、5～20 μm であることがより好ましい。

【0034】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚が4 μm 以上であれば、電池の内部短絡を十分に防止することができるという観点から好ましい。

【0035】

一方、上記ポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚が40 μm 以下であれば、非水電解液二次電池の大型化を防ぐことができるという観点から好ましい。

【0036】

また、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータの膜厚が19.5 μm 以下であることが、当該非水電解液二次電池の小型化、または高容量化の面において特に好ましい。

【0037】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの単位面積当たりの重量目付は、電池の、重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を高くすることができるよう、通常、4～20 g/m^2 であることが好ましく、5～12 g/m^2 であることがより好ましい。

【0038】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの透気度は、十分なイオン透過性を示すという観点から、ガーレ値で30～500 $\text{sec}/100\text{mL}$ であることが好ましく、50～300 $\text{sec}/100\text{mL}$ であることがより好ましい。

【0039】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの空隙率は、電解液の保持量を高めると共に、過大電流が流れることをより低温で確実に阻止（シャットダウン）する機能を得ることができるよう、20体積%～80体積%であることが好ましく、30～75体積%であることがより好ましい。

【0040】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムが有する細孔の孔径は、十分なイオン透過性、および、電極を構成する粒子の入り込みを防止するという観点から、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.14\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0041】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータは、上記ポリオレフィン多孔質フィルム以外に、必要に応じて、多孔質層を含んでもよい。当該多孔質層としては、後述する非水電解液積層セパレータを構成する絶縁性多孔質層、および、その他の多孔質層として、耐熱層や接着層、保護層等の公知の多孔質層が挙げられる。

【0042】

[ポリオレフィン多孔質フィルムの製造方法]

10

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、ポリオレフィン系樹脂と、添加剤とを混合、熔融混練し、Tダイより押し出すことで、ポリオレフィン樹脂組成物を作成し、当該ポリオレフィン樹脂組成物を延伸、洗浄および乾燥する方法が挙げられる。

【0043】

具体的には、以下に示す方法を挙げることができる。

(A) ポリオレフィン系樹脂と、添加剤とを混練機に加えて熔融混練し、熔融混合物を得る工程、

(B) 上記工程Aにて得られた上記熔融混合物をTダイより押し出して、冷却しながらシート状に成形することで、シート状のポリオレフィン樹脂組成物を得る工程、

20

(C) 上記工程Bにて得られた上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物を延伸する工程、

(D) 上記工程Cにて延伸されたポリオレフィン樹脂組成物を、洗浄液を用いて洗浄する工程、

(E) 上記工程Dにて洗浄されたポリオレフィン樹脂組成物に対して、乾燥および／または熱固定を行い、ポリオレフィン多孔質フィルムを得る工程。

【0044】

工程(A)において、ポリオレフィン系樹脂の使用量は、得られるポリオレフィン樹脂組成物の重量を100重量%とした場合、6重量%～45重量%であることが好ましく、9重量%～36重量%であることがより好ましい。

30

【0045】

工程(A)における、上記添加剤としては、炭酸カルシウムなどの水溶性無機化合物類、フタル酸ジオクチルなどのフタル酸エステル類、オレイルアルコール等の不飽和高級アルコール、ステアシルアルコール等の飽和高級アルコール、パラフィンワックス等の低分子量のポリオレフィン系樹脂、石油樹脂、並びに、流動パラフィン等が挙げられる。

【0046】

石油樹脂としては、イソプレン、ペンテン、およびペンタジエンなどのC5石油留分を主原料に重合された脂肪族炭化水素樹脂；インデン、ビニルトルエン、およびメチルスチレンなどのC9石油留分を主原料に重合された芳香族炭化水素樹脂；それらの共重合樹脂；前記樹脂を水素化した脂環族飽和炭化水素樹脂；並びにそれらの混合物が挙げられる。これらの添加剤は単独で使用してもよいし、組み合わせで使用してもよい。中でも、孔形成剤として機能する流動パラフィンと、石油樹脂との組み合わせが好ましい。

40

【0047】

工程(A)において、ポリオレフィン系樹脂を加熱混練した後に、流動パラフィンなどの添加剤を加えてもよい。この際、流動パラフィンを加えるときの混練機内部の温度は、好ましくは 140°C 以上、 200°C 以下であり、より好ましくは 172°C 以上、 190°C である。なお、上記混練機内部の温度は、流動パラフィンを加える直前と流動パラフィン投入部と、流動パラフィン投入直後とにある3つのセグメントバレルの平均温度である。

【0048】

工程(B)における冷却には、冷却ロールに接触させる方法等を用いるのが好ましい。

50

【0049】

上記冷却ロールの温度は、5℃～60℃が好ましい。上記冷却ロールの周速は0.1m/min～30m/minが好ましく、より好ましくは、0.5m/min～10m/minである。

【0050】

工程（C）において、上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物を、延伸する際の延伸倍率は、好ましくは、3.0倍以上、7.0倍以下であり、より好ましくは4.5倍以上、6.5倍以下である。

【0051】

なお、Tダイから押し出されたポリオレフィン樹脂組成物をMD方向に延伸した後に、TD方向に延伸する逐次二軸延伸を採用してもよいし、他の延伸方法を採用してもよい。他の延伸方法としては、例えば、MD方向、TD方向の延伸を同時に行う同時二軸延伸、等を挙げることができる。

10

【0052】

工程（D）において使用される洗浄液は、特に限定されないが、例えば、ヘプタン、デカンなどの炭化水素化合物；塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素化合物；などを挙げることができる。

【0053】

工程（E）において、洗浄したポリオレフィン樹脂組成物を乾燥および／又は特定の温度にて熱処理することによって、熱固定を行う。上記乾燥における乾燥温度は、室温であることが好ましい。上記熱固定は、110℃以上、140℃以下が好ましく、115℃以上、135℃以下がより好ましい。また、上記熱固定は、好ましくは0.5分以上、60分以下、より好ましくは1分以上、30分以下の時間をかけて実施される。

20

【0054】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータに含まれるポリオレフィン多孔質フィルムの製造方法においては、特に、工程（A）において、添加剤として石油樹脂を加え、さらに、工程（B）における冷却の際の、冷却ロールの温度および周速を上述の範囲に制御することによって、得られる多孔質フィルムの内部構造、特に構成する樹脂成分の結晶度を好適な範囲に制御することができる。その結果、上記非水電解液二次電池用セパレータにおいて、接触式の測定法にて測定された表面粗さと、非接触式の測定法にて測定された表面粗さとの差を好適に制御することができる。

30

【0055】

〔実施形態2：非水電解液二次電池用積層セパレータ〕

本発明の実施形態2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータは、本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータと絶縁性多孔質層とを備える。従って、本発明の実施形態2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータは、上に記載した本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータを構成するポリオレフィン多孔質フィルムを含む。

【0056】

〔絶縁性多孔質層〕

40

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを構成する絶縁性多孔質層は、通常、樹脂を含んでなる樹脂層であり、好ましくは、耐熱層または接着層である。絶縁性多孔質層（以下、単に、「多孔質層」とも称する）を構成する樹脂は、電池の非水電解液に不溶であり、また、その電池の使用範囲において電気化学的に安定であることが好ましい。

【0057】

多孔質層は、必要に応じて、非水電解液二次電池用セパレータの片面または両面に積層される。ポリオレフィン多孔質フィルムの片面に多孔質層が積層される場合には、当該多孔質層は、好ましくは、非水電解液二次電池としたときの、ポリオレフィン多孔質フィルムにおける正極と対向する面に積層され、より好ましくは、正極と接する面に積層される

50

。

【0058】

多孔質層を構成する樹脂としては、例えば、ポリオレフィン；（メタ）アクリレート系樹脂；含フッ素樹脂；ポリアミド系樹脂；ポリエステル系樹脂；ポリイミド系樹脂；ゴム類；融点またはガラス転移温度が180℃以上の樹脂；水溶性ポリマー等が挙げられる。

【0059】

また、上述の樹脂のうち、ポリオレフィン、アクリレート系樹脂、含フッ素樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、および水溶性ポリマーが好ましい。ポリアミド系樹脂としては、全芳香族ポリアミド（アラミド樹脂）が好ましい。ポリエステル系樹脂としては、ポリアリレートおよび液晶ポリエステルが好ましい。

10

【0060】

多孔質層は、微粒子を含んでもよい。本明細書における微粒子とは、一般にフィラーと称される有機微粒子または無機微粒子のことである。従って、多孔質層が微粒子を含む場合、多孔質層に含まれる上述の樹脂は、微粒子同士、並びに微粒子と多孔質フィルムとを結着させるバインダー樹脂としての機能を有することとなる。また、上記微粒子は、絶縁性微粒子が好ましい。

【0061】

多孔質層に含まれる有機微粒子としては、樹脂からなる微粒子が挙げられる。

【0062】

多孔質層に含まれる無機微粒子としては、具体的には、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、シリカ、ハイドロタルサイト、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、ペーマイト、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、窒化チタン、アルミナ（酸化アルミニウム）、窒化アルミニウム、マイカ、ゼオライトおよびガラス等の無機物からなるフィラーが挙げられる。これらの無機微粒子は、絶縁性微粒子である。上記微粒子は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0063】

上記微粒子のうち、無機物からなる微粒子が好適であり、シリカ、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、マイカ、ゼオライト、水酸化アルミニウム、またはペーマイト等の無機酸化物からなる微粒子がより好ましく、シリカ、酸化マグネシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、ペーマイトおよびアルミナからなる群から選択される少なくとも1種の微粒子がさらに好ましく、アルミナが特に好ましい。

30

【0064】

多孔質層における微粒子の含有量は、多孔質層の1～99体積%であることが好ましく、5～95体積%であることがより好ましい。微粒子の含有量を上記範囲とすることにより、微粒子同士の接触によって形成される空隙が、樹脂等によって閉塞されることが少なくなる。よって、十分なイオン透過性を得ることができると共に、単位面積当たりの目付を適切な値にすることができる。

【0065】

微粒子は、粒子または比表面積が互いに異なる2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0066】

多孔質層の厚さは、非水電解液二次電池用積層セパレータの片面あたり、0.5～15μmであることが好ましく、2～10μmであることがより好ましい。

【0067】

多孔質層の厚さが1μm未満であると、電池の破損等による内部短絡を十分に防止することができない場合がある。また、多孔質層における電解液の保持量が低下する場合がある。一方、多孔質層の厚さが両面の合計で30μmを超えると、レート特性またはサイクル特性が低下する場合がある。

50

【0068】

多孔質層の単位面積当たりの重量目付（片面当たり）は、 $1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $4 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。

【0069】

また、多孔質層の1平方メートルあたりに含まれる多孔質層構成成分の体積（片面当たり）は、 $0.5 \sim 20 \text{ cm}^3$ であることが好ましく、 $1 \sim 10 \text{ cm}^3$ であることがより好ましく、 $2 \sim 7 \text{ cm}^3$ であることがさらに好ましい。

【0070】

多孔質層の空隙率は、十分なイオン透過性を得ることができるように、 $20 \sim 90$ 体積%であることが好ましく、 $30 \sim 80$ 体積%であることがより好ましい。また、多孔質層が有する細孔の孔径は、非水電解液二次電池用積層セパレータが十分なイオン透過性を得ることができるように、 $3 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

10

【0071】

〔積層体〕

本発明の実施形態2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータである積層体は、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータおよび絶縁性多孔質層を備え、好ましくは、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータの片面または両面に上述の絶縁性多孔質層が積層している構成を備える。

【0072】

20

本発明の一実施形態に係る積層体の膜厚は、 $5.5 \mu\text{m} \sim 45 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $6 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0073】

本発明の一実施形態に係る積層体の透気度は、ガーレ値で $30 \sim 1000 \text{ sec/100 mL}$ であることが好ましく、 $50 \sim 800 \text{ sec/100 mL}$ であることがより好ましい。

【0074】

尚、本発明の一実施形態に係る積層体は、上記ポリオレフィン多孔質フィルムおよび絶縁性多孔質層の他に、必要に応じて、耐熱層や接着層、保護層等の公知の多孔膜（多孔質層）を、本発明の目的を損なわない範囲で含んでいてもよい。

【0075】

30

本発明の一実施形態に係る積層体は、上記「Ra差の積」が特定の範囲である非水電解液二次電池用セパレータを基材として含む。よって、当該積層体の強度を保ちつつ、当該積層体を非水電解液二次電池用積層セパレータとして含む非水電解液二次電池の安全性を向上させることができる。

【0076】

〔多孔質層、積層体の製造方法〕

本発明の一実施形態における絶縁性多孔質層および本発明の一実施形態に係る積層体の製造方法としては、例えば、後述する塗工液を本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータが備えるポリオレフィン多孔質フィルムの表面に塗布し、乾燥させることによって絶縁性多孔質層を析出させる方法が挙げられる。

40

【0077】

なお、上記塗工液を本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータが備えるポリオレフィン多孔質フィルムの表面に塗布する前に、当該ポリオレフィン多孔質フィルムの塗工液を塗布する表面に対して、必要に応じて親水化処理を行うことができる。

【0078】

本発明の一実施形態における多孔質層の製造方法および本発明の一実施形態に係る積層体の製造方法に使用される塗工液は、通常、上述の多孔質層に含まれ得る樹脂を溶媒に溶解させると共に、上述の多孔質層に含まれ得る微粒子を分散させることにより調製され得る。ここで、樹脂を溶解させる溶媒は、微粒子を分散させる分散媒を兼ねている。また、溶媒により樹脂をエマルションとしてもよい。

50

【0079】

上記溶媒（分散媒）は、ポリオレフィン多孔質フィルムに悪影響を及ぼさず、上記樹脂を均一かつ安定に溶解し、上記微粒子を均一かつ安定に分散させることができればよく、特に限定されるものではない。上記溶媒（分散媒）としては、具体的には、例えば、水および有機溶媒が挙げられる。上記溶媒は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0080】

塗工液は、所望の多孔質層を得るのに必要な樹脂固形分（樹脂濃度）や微粒子量等の条件を満足することができれば、どのような方法で形成されてもよい。塗工液の形成方法としては、具体的には、例えば、機械攪拌法、超音波分散法、高圧分散法、メディア分散法等が挙げられる。また、上記塗工液は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記樹脂および微粒子以外の成分として、分散剤や可塑剤、界面活性剤、pH調整剤等の添加剤を含んでいてもよい。尚、添加剤の添加量は、本発明の目的を損なわない範囲であればよい。

【0081】

塗工液のポリオレフィン多孔質フィルムへの塗布方法、つまり、ポリオレフィン多孔質フィルムの表面への多孔質層の形成方法は、特に制限されるものではない。多孔質層の形成方法としては、例えば、塗工液をポリオレフィン多孔質フィルムの表面に直接塗布した後、溶媒（分散媒）を除去する方法；塗工液を適当な支持体に塗布し、溶媒（分散媒）を除去して多孔質層を形成した後、この多孔質層とポリオレフィン多孔質フィルムとを圧着させ、次いで支持体を剥がす方法；塗工液を適当な支持体に塗布した後、塗布面にポリオレフィン多孔質フィルムを圧着させ、次いで支持体を剥がした後に溶媒（分散媒）を除去する方法等が挙げられる。

【0082】

塗工液の塗布方法としては、従来公知の方法を採用することができ、具体的には、例えば、グラビアコーター法、ディップコーター法、バーコーター法、およびダイコーター法等が挙げられる。

【0083】

溶媒（分散媒）の除去方法は、乾燥による方法が一般的である。また、塗工液に含まれる溶媒（分散媒）を他の溶媒に置換してから乾燥を行ってもよい。

【0084】

〔実施形態3：非水電解液二次電池用部材、実施形態4：非水電解液二次電池〕

本発明の実施形態3に係る非水電解液二次電池用部材は、正極、本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータ、または、本発明の実施形態2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータ、および負極がこの順で配置されてなる。

【0085】

本発明の実施形態4に係る非水電解液二次電池は、本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータ、または、本発明の実施形態2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを含む。

【0086】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、例えば、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って、正極と、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータと、負極とがこの順で積層されてなる非水電解液二次電池部材を備え得る。また、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、例えば、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って、正極と、多孔質層と、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータと、負極とがこの順で積層されてなる非水電解液二次電池部材、すなわち、正極と、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータと、負極とがこの順で積層されてなる非水電解液二次電池部材を備えるリチウムイオン二次電池であり得る。なお、非水電解液二次電池用セパレータ以外の非水電解液二次電池の構成要素は、下記説明の構成要素に限定されるものではない。

【0087】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、通常、負極と正極とが、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータまたは本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを介して対向した構造体に電解液が含浸された電池要素が、外装材内に封入された構造を有する。非水電解液二次電池は、非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池であることが好ましい。なお、ドープとは、吸蔵、担持、吸着、または挿入を意味し、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。

【0088】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池部材は、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータまたは本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを備えていることから、非水電解液二次電池に組み込まれた際に、当該非水電解液二次電池の強度および安全性をバランス良く向上させることができる。本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、上記「Ra差の積」が特定の範囲に調整された本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータを備えていることから、強度および安全性の双方に優れるという効果を奏する。

【0089】

<正極>

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池部材および非水電解液二次電池における正極としては、一般に非水電解液二次電池の正極として使用されるものであれば、特に限定されないが、例えば、正極活物質およびバインダー樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造を備える正極シートを使用することができる。なお、上記活物質層は、更に導電剤を含んでもよい。

【0090】

上記正極活物質としては、例えば、例えば、リチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な材料が挙げられる。当該材料としては、具体的には、例えば、V、Mn、Fe、CoおよびNi等の遷移金属を少なくとも1種類含んでいるリチウム複合酸化物が挙げられる。

【0091】

上記導電材としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維および有機高分子化合物焼成体等の炭素質材料等が挙げられる。上記導電材は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0092】

上記結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂、アクリル樹脂、並びに、スチレンブタジエンゴムが挙げられる。なお、結着剤は、増粘剤としての機能も有している。

【0093】

上記正極集電体としては、例えば、Al、Niおよびステンレス等の導電体が挙げられる。中でも、薄膜に加工し易く、安価であることから、Alがより好ましい。

【0094】

シート状の正極の製造方法としては、例えば、正極活物質、導電材および結着剤を正極集電体上で加圧成型する方法；適当な有機溶剤を用いて正極活物質、導電材および結着剤をペースト状にした後、当該ペーストを正極集電体に塗工し、乾燥した後に加圧して正極集電体に固着する方法；等が挙げられる。

【0095】

<負極>

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池部材および非水電解液二次電池における負極としては、一般に非水電解液二次電池の負極として使用されるものであれば、特に限定されないが、例えば、負極活物質およびバインダー樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造を備える負極シートを使用することができる。なお、上記活物質層は、更に導電助剤を含んでもよい。

10

20

30

40

50

【0096】

上記負極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料、リチウム金属またはリチウム合金等が挙げられる。当該材料としては、例えば、炭素質材料等が挙げられる。炭素質材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、および熱分解炭素類等が挙げられる。

【0097】

上記負極集電体としては、例えば、Cu、Niおよびステンレス等が挙げられ、特にリチウムイオン二次電池においてはリチウムと合金を作り難く、かつ薄膜に加工し易いことから、Cuがより好ましい。

【0098】

シート状の負極の製造方法としては、例えば、負極活物質を負極集電体上で加圧成型する方法；適当な有機溶剤を用いて負極活物質をペースト状にした後、当該ペーストを負極集電体に塗工し、乾燥した後に加圧して負極集電体に固着する方法；等が挙げられる。上記ペーストには、好ましくは上記導電助剤、および、上記結着剤が含まれる。

【0099】

＜非水電解液＞

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池における非水電解液は、一般に非水電解液二次電池に使用される非水電解液であれば特に限定されず、例えば、リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる非水電解液を用いることができる。リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩および LiAlCl_4 等が挙げられる。上記リチウム塩は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0100】

非水電解液を構成する有機溶媒としては、例えば、カーボネート類、エーテル類、エステル類、ニトリル類、アミド類、カーバメート類および含硫黄化合物、並びにこれらの有機溶媒にフッ素基が導入されてなる含フッ素有機溶媒等が挙げられる。上記有機溶媒は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0101】

＜非水電解液二次電池用部材および非水電解液二次電池の製造方法＞

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用部材の製造方法としては、例えば、上記正極、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータまたは本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータ、および負極をこの順で配置する方法が挙げられる。

【0102】

また、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池の製造方法としては、例えば、上記方法にて非水電解液二次電池用部材を形成した後、非水電解液二次電池の筐体となる容器に当該非水電解液二次電池用部材を入れ、次いで、当該容器内を非水電解液で満たした後、減圧しつつ密閉することにより、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池を製造することができる。

【実施例】

【0103】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0104】

〔測定方法〕

実施例1、2および比較例1、2にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルムの物性等を以下の方法を用いて測定した。

【0105】

〔膜厚〕

ポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚を、株式会社ミットヨ製の高精度デジタル測長機（VL-50）を用いて測定した。

【0106】

〔透気度〕

ポリオレフィン多孔質フィルムの透気度を、旭精工株式会社製デジタル型王研式透気度試験機EGO1を用いて測定した。

【0107】

〔突き刺し強度〕

ポリオレフィン多孔質フィルムを12mmΦのワッシャで固定し、ピン（ピン径1mmΦ、先端0.5R）を200mm/minで多孔質フィルムに突き刺した。そのときの最大応力（gf）を測定し、その測定値をポリオレフィン多孔質フィルムの突き刺し強度とした。

【0108】

〔シャットダウン温度（SD温度）〕

ポリオレフィン多孔質フィルムから直径19.4mmの円形状測定用サンプルを打ち抜き、測定用サンプルとした。また、2032型コインセルの部材（上蓋、下蓋、ガスケット、カプトンリング（外径16.4mm、内径8mm、厚さ0.05mm）、スペーサー（直径15.5mm、厚さ0.5mmの円形状スペーサー）、アルミリング（外径16mm、内径10mm、厚さ1.6mm））（宝泉株式会社製）を用意した。

【0109】

そして、下蓋から順に測定用サンプル、ガスケットリングを設置し、電解液10μmLを含浸させた後、測定用サンプルの上から順番にカプトンリング、スペーサー、アルミリング、上蓋を設置し、コインセルカシメ器（宝泉株式会社製）で密閉することによって、測定用のコインセルを作製した。ここで、電解液としては、LiBF₄をプロピレンカーボネートおよびNKKOLBT-12（日光ケミカルズ株式会社製）の体積比が91.5：8.5の混合溶媒に溶解させた25℃の非水電解液（LiBF₄濃度：1.0mol/L）を用いた。測定用のコインセル内部の温度を、15℃/分の速度で室温から150℃まで昇温しながら、上記コインセル内部の温度をデジタルマルチメータ（株式会社エーディーシー製；7352A）、上記コインセルにおける1kHzでの抵抗値をLCRメータ（日置電機株式会社製；IM3523）により連続的に測定した。

【0110】

測定中、コインセルの1kHzでの抵抗値が2000Ω以上となる場合、そのコインセルはシャットダウン機能を備えることが確認されたとした。

【0111】

この時、セル温度と抵抗値との関係のグラフから抵抗値2000Ωの接線と抵抗が大きく増加する前のベースの抵抗値直線との交点をポリオレフィン多孔質フィルムのシャットダウン温度（SD温度）とした。

【0112】

〔表面粗さ〕

＜接触式測定法＞

接触式表面粗さ測定装置として、東京精密社製の「ハンディサーフ（E-35A）」を用いた。接触式表面粗さ測定装置の測定ヘッドの触針先端は、60°円錐形であった。また、上記触針先端の先端半径は、2μmであった。

【0113】

表面粗さ測定装置の測定力を0.75mNに、測定速度を0.6mm/sに、評価長さを5.0mmに、カットオフ値を0.8mmに設定した。ポリオレフィン多孔質フィルムのMD方向を長尺方向とし、TD方向を短尺方向とした試験片を作成した。この試験片の各方向につき、接触式測定法によって表面粗さ測定をそれぞれ2回ずつ実施した。

【0114】

得られた値の平均値をそれぞれ、接触式測定にて測定されるMD方向の表面粗さR_{a接}

10

20

30

40

50

触、 M_D および接触式測定にて測定される T_D 方向の表面粗さ $R_{a \text{ 接触、 } T_D}$ とした。

【0115】

＜非接触式測定法＞

非接触式表面粗さ測定装置として、菱化システム社製の「Vert Scan（登録商標）2.0 R5500 GML」を用いた。なお、測定条件は以下の通りである。

- ・対物レンズ：5倍（マイケルソン型）
- ・中間レンズ：1倍
- ・波長フィルター：530nm
- ・CCDカメラ：1／3インチ
- ・測定モード：Wave
- ・カットオフ：無し

10

ポリオレフィン多孔質フィルムの表面粗さを非接触式測定にて測定した。測定点で得られた2次元データから、 M_D 、 T_D の各方向について500 μm 長の1次元の表面粗さ R_a を得た。前記操作をポリオレフィン多孔質フィルムの任意の5点について繰り返した。その結果得られた値の平均値を算出し、それぞれ非接触式測定にて測定される M_D 方向の表面粗さ $R_{a \text{ 非接触、 } M_D}$ および非接触式測定にて測定される T_D 方向の表面粗さ $R_{a \text{ 非接触、 } T_D}$ とした。

【0116】

＜ R_a 差の積の算出＞

上にて算出された $R_{a \text{ 接触、 } M_D}$ 、 $R_{a \text{ 非接触、 } M_D}$ 、 $R_{a \text{ 接触、 } T_D}$ および $R_{a \text{ 非接触、 } T_D}$ を使用して、 R_a 差の積を算出した。

20

【0117】

〔実施例1〕

超高分子量ポリエチレン粉末（ハイゼックスミリオン145M、三井化学株式会社製）を18重量%、水添系石油樹脂（軟化点：90℃）2重量%を準備した。これらの粉末をブレンダーで、粉末の粒径が同じになるまで破碎混合し、混合粉末を得た。

【0118】

続いて、上記混合粉末を定量フィーダーより二軸混練機に加えて溶融混練し、ギアポンプを経てTダイより押し出して、シート状のポリオレフィン樹脂組成物とした。また、上記溶融混練時、流動パラフィン80重量%をポンプで二軸混練機に加圧しながら加え、一緒に溶融混練した。この時、上記流動パラフィン投入部直前、流動パラフィン投入部および流動パラフィン投入直後のセグメントバレル平均温度が173.1℃になるように設定した。上記ポリオレフィン樹脂組成物を40℃の冷却ロールで冷却し、シート状のポリオレフィン樹脂組成物の捲回体を得た。この時、冷却ロールの周速を1.3m/minとした。

30

【0119】

該シート状のポリオレフィン樹脂組成物を、117℃にて M_D 方向に6.4倍の倍率にて延伸した後、続けて、115℃にて T_D 方向に6.0倍の倍率にて延伸を行った。延伸されたポリオレフィン樹脂組成物を、洗浄液（ヘプタン）を用いて洗浄した。その後、洗浄したポリオレフィン樹脂組成物に対して、室温にて乾燥を行った後、129℃のオーブン内に設置して5分間熱固定を行い、ポリオレフィン多孔質フィルムを得た。製造されたポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚は15.7 μm 、透気度は115sec/100mLであった。

40

【0120】

〔実施例2〕

超高分子量ポリエチレン粉末（ハイゼックスミリオン145M、三井化学株式会社製）を18重量%、水添系石油樹脂（軟化点：125℃）2重量%を準備した。これらの粉末をブレンダーで、粉末の粒径が同じになるまで破碎混合し、混合粉末を得た。

【0121】

続いて、上記混合粉末を定量フィーダーより二軸混練機に加えて溶融混練し、ギアポン

50

プを経てTダイより押し出して、シート状のポリオレフィン樹脂組成物とした。また、上記溶融混練時、流動パラフィン80重量%をポンプで二軸混練機に加圧しながら加え、一緒に溶融混練した。この時、流動パラフィン投入部直前、流動パラフィン投入部および流動パラフィン投入直後のセグメントバレル平均温度が179.6℃になるように設定した。上記ポリオレフィン樹脂組成物を40℃の冷却ロールで冷却し、シート状のポリオレフィン樹脂組成物の捲回体を得た。この時、冷却ロールの周速を1.3m/minとした。

【0122】

該シート状のポリオレフィン樹脂組成物を、117℃にてMD方向に6.4倍の倍率にて延伸した後、続けて、115℃にてTD方向に6.0倍の倍率にて延伸した。延伸されたポリオレフィン樹脂組成物を、洗浄液（ヘプタン）を用いて洗浄した。その後、洗浄したポリオレフィン樹脂組成物に対して、室温にて乾燥を行った後、129℃のオーブン内に設置して5分間熱固定を行い、ポリオレフィン多孔質フィルムを得た。製造されたポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚は15.7μm、透気度は86sec/100mLであった。

10

【0123】

〔比較例1〕

超高分子量ポリエチレン粉末（ハイゼックスミリオン145M、三井化学株式会社製）20重量%を準備した。上記粉末を定量フィーダーより二軸混練機に加えて溶融混練し、ギアポンプを経てTダイより押し出して、シート状のポリオレフィン樹脂組成物とした。また、上記溶融混練時、流動パラフィン80重量%をポンプで二軸混練機に加圧しながら加え、一緒に溶融混練した。この時、上記流動パラフィン投入部直前、流動パラフィン投入部および流動パラフィン投入直後のセグメントバレル平均温度が170.4℃になるように設定した。上記ポリオレフィン樹脂組成物を40℃の冷却ロールで冷却し、シート状のポリオレフィン樹脂組成物の捲回体を得た。この時、冷却ロールの周速を1.3m/minとした。

20

【0124】

該シート状のポリオレフィン樹脂組成物を、117℃にてMD方向に6.4倍の倍率にて延伸した後、続けて、115℃にてTD方向に6.0倍の倍率にて延伸した。延伸されたポリオレフィン樹脂組成物を、洗浄液（ヘプタン）を用いて洗浄した。その後、洗浄したポリオレフィン樹脂組成物に対して、室温にて乾燥した後、127℃のオーブン内に設置して5分間熱固定を行い、ポリオレフィン多孔質フィルムを得た。製造されたポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚は18.8μm、透気度は157sec/100mLであった。

30

【0125】

〔比較例2〕

超高分子量ポリエチレン粉末（GUR2024、ティコナ社製）を72重量%、重量平均分子量1000のポリエチレンワックス（FNPO115、日本精錬社製）を28重量%準備した。この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの合計を100重量部として、酸化防止剤（Irg1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）0.4重量部、（P168、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）0.1重量部、ステアリン酸ナトリウム1.3重量部を加え、更に全体積に対して38体積%となるように平均粒径0.1μmの炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製）を加えた。これらを粉末のままヘンシェルミキサーで混合した後、二軸混練機にて溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物を得た。この時、二軸混練機内のバレル温度は200℃とした。上記ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が150℃一對のロールにて圧延し、シートを作製した。このシートを塩酸水溶液（塩酸4mol/L、非イオン系界面活性剤0.5重量%）に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、続いて105℃の温度にて6.2倍の倍率にて延伸を行い、ポリオレフィン多孔質フィルムを得た。製造されたポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚は15.5μm、透気度は107sec/100mLであった。

40

【0126】

50

〔結果〕

実施例 1、2、および比較例 1、2 にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルム（非水電解液二次電池セパレータ）における、「R a 差の積」、「突き刺し強度」および「S D 温度」を上述の方法にて測定し、以下の表 1 に記載した。

【0127】

【表 1】

	R a 差の積 [μm^2]	突き刺し強度 [G f]	S D 温度 [°C]
実施例 1	0.0040	467	138
実施例 2	0.0191	435	138
比較例 1	0.0001	610	141
比較例 2	0.0297	362	133

10

【0128】

〔結論〕

表 1 の記載から、R a 差の積が、0.0020 未満である、比較例 1 にて製造された非水電解液二次電池セパレータは、突き刺し強度は、高くなるものの、S D 温度が高くなり、安全性の面が不十分であった。従って、比較例 1 にて製造された非水電解液二次電池セパレータは、図 3 に示すように、主に結晶部にて構成される表層部 1 の占める割合が過剰に大きくなっていると考えられる。

20

【0129】

また、R a 差の積が、0.0280 を超過する、比較例 2 にて製造された非水電解液二次電池セパレータは、S D 温度はより低くなるものの、突き刺し強度が低くなり過ぎ、強度が不十分であった。従って、比較例 2 にて製造された非水電解液二次電池セパレータは、図 4 に示すように、主に非結晶部にて構成される内部 2 の占める割合が過剰に大きくなっていると考えられる。

【0130】

一方、R a 差の積が、0.0020 以上、0.0280 以下である実施例 1、2 にて製造された非水電解液二次電池セパレータは、その突き刺し強度が十分高く、かつ、S D 温度が十分低く、安全性に優れていた。従って、実施例 1、2 にて製造された非水電解液二次電池セパレータは、図 2 に示すように、主に結晶部にて構成される表層部 1 と主に非結晶部にて構成される内部 2 とをバランス良く含んでいると考えられる。

30

【産業上の利用可能性】

【0131】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータは、その強度と安全性とが双方とも優れている。従って、安全性が高い非水電解液二次電池の製造に好適に利用することができる。

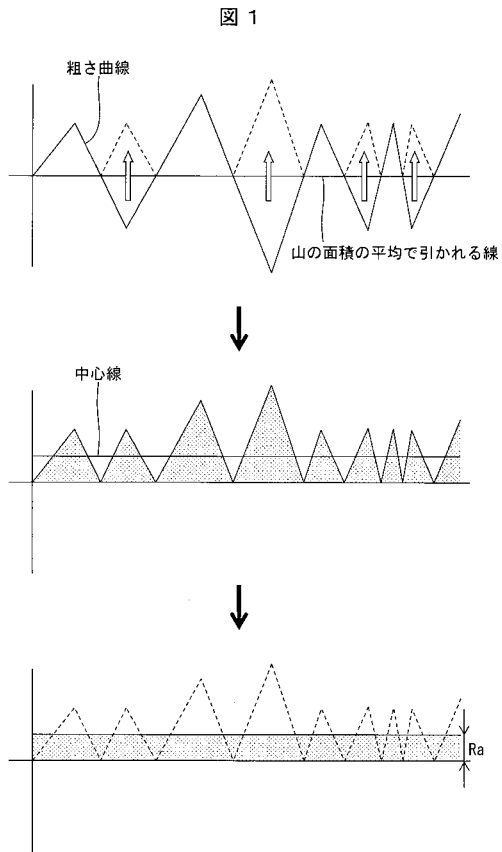
【符号の説明】

【0132】

- 1 表層部
- 2 内部

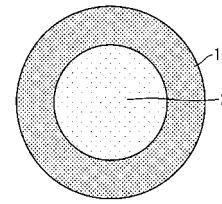
40

【図 1】



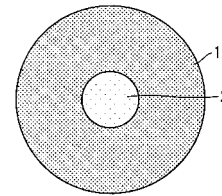
【図 2】

図 2



【図 3】

図 3



【図 4】

図 4

