

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第6487134号
(P6487134)

(45) 発行日 平成31年3月20日(2019.3.20)

(24) 登録日 平成31年3月1日(2019.3.1)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
B 32 B 5/22 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P
B 32 B 27/30 (2006.01)	HO 1 M 2/16 M
	B 32 B 5/22
	B 32 B 27/30 D

請求項の数 5 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2018-565438 (P2018-565438)
 (86) (22) 出願日 平成30年9月7日(2018.9.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2018/033316
 審査請求日 平成30年12月13日(2018.12.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-175717 (P2017-175717)
 (32) 優先日 平成29年9月13日(2017.9.13)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000003001
 帝人株式会社
 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 佐藤 恵美
 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
 審査官 近藤 政克

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水系二次電池用セパレータ、および非水系二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

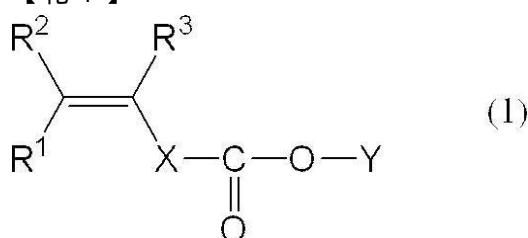
多孔質基材と、

前記多孔質基材の片面又は両面に設けられ、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層と、

を備え、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、単量体成分としてフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン以外の含フッ素モノマー、および下記式(1)で表されるモノマーを有し、かつ、数平均分子量に対する重量平均分子量の比である分子量分布が3.5以上10以下であり、重量平均分子量が50万以上300万以下である、非水系二次電池用セパレータ。

10

【化 1】

式(1)中、R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、力

20

ルボキシル基もしくはその誘導体、または炭素数1～5のアルキル基を表す。Xは、単結合、炭素数1～5のアルキレン基、または置換基を有する炭素数1～5のアルキレン基を表す。Yは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、または少なくとも1つのヒドロキシ基を含む炭素数1～5のアルキル基を表す。

【請求項2】

前記フッ化ビニリデン以外の含フッ素モノマーは、ヘキサフルオロプロピレンである請求項1に記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項3】

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における前記式(1)で表されるモノマーの含有比率が、0.1モル%以上である請求項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。

10

【請求項4】

前記接着性多孔質層は、更に、無機フィラーを含む請求項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】

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と、

を備え、リチウムのドープ・脱ドープにより起電力を得る非水系二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、非水系二次電池用セパレータ、および非水系二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウマ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。携帯型電子機器の小型化及び軽量化に伴い、非水系二次電池の外装の簡素化及び軽量化がなされており、外装材としてステンレス製の缶にかわって、アルミ製の缶が開発され、さらに金属製の缶にかわって、アルミラミネートフィルム製のパックが開発されている。ただし、アルミラミネートフィルム製パックは軟らかいため、該パックを外装材とする電池(所謂ソフトパック電池)においては、外部からの衝撃、又は充放電に伴う電極の膨張及び収縮によって、電極とセパレータとの間に隙間が形成されやすく、サイクル寿命が低下することがある。

30

【0003】

上記の事情に鑑み、電極とセパレータとの接着性を高める技術が提案されている。その技術の一つとして、ポリオレフィン微多孔膜等の多孔質基材上に、ポリフッ化ビニリデン系樹脂(以下、PVDF系樹脂とも称す)を含有する接着性多孔質層を形成したセパレータが知られている(例えば、特許第4988973号公報、特許第4988972号公報、特許第5741982号公報)。このセパレータは、電解液を含んだ状態で電極に重ねて熱プレスすること(以下、「ウェットヒートプレス」とも適宜称す)により、接着性多孔質層を介してセパレータ全体が電極に良好に接着する。これにより、ソフトパック電池のサイクル寿命を向上させることができる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、電池性能を向上させる観点からは、電極とセパレータとの接着力は強い方が望ましい。しかしながら、電極とセパレータとの接着強度は、熱プレスの温度によって変化する。上述の特許第4988973号公報、特許第4988972号公報および特許第

50

5 7 4 1 9 8 2 号公報のように、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層を備えた従来のセパレータは、電極とセパレータとの間の接着を良好にすことができる熱プレスの温度範囲が狭い。そのため、熱プレスの温度によっては、電極とセパレータとの間の接着強度が十分に得られない場合があった。その場合、電池の製造プロセスにおいて熱プレスの温度条件に制約が生じてしまうことが懸念される。

【0005】

このような背景から、本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層を備え、電極とセパレータの良好な接着を実現できる熱プレスの温度範囲が広い非水系二次電池用セパレータを提供することにある。

また、本発明の他の実施形態が解決しようとする課題は、セル強度及び電池特性に優れた非水系二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

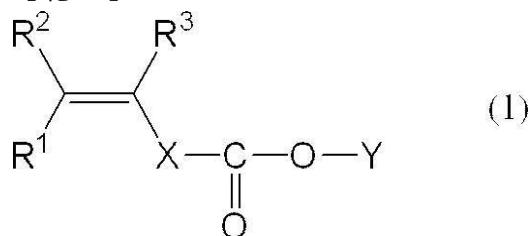
【0006】

上記課題を解決するために、本開示では以下の構成が含まれる。

[1] 多孔質基材と、前記多孔質基材の片面又は両面に設けられ、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層と、を備え、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、単量体成分としてフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン以外の含フッ素モノマーおよび下記式(1)で表されるモノマーを有し、かつ、数平均分子量(M_n)に対する重量平均分子量(M_w)の比である分子量分布(M_w/M_n)が3.5以上10以下であり、重量平均分子量が50万以上300万以下である、非水系二次電池用セパレータ。

【0007】

【化1】



【0008】

式(1)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基もしくはその誘導体、または炭素数1～5のアルキル基を表す。 X は、単結合、炭素数1～5のアルキレン基、または置換基を有する炭素数1～5のアルキレン基を表す。 Y は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、または少なくとも1つのヒドロキシ基を含む炭素数1～5のアルキル基を表す。

【0009】

[2] 前記フッ化ビニリデン以外の含フッ素モノマーは、ヘキサフルオロプロピレンである、上記[1]に記載の非水系二次電池用セパレータ。

[3] 前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における前記式(1)で表されるモノマーの含有比率が、0.1モル%以上である上記[1]または[2]に記載の非水系二次電池用セパレータ。

[4] 前記接着性多孔質層は、更に、無機フィラーを含む上記[1]～[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] 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]～[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と、を備え、リチウムのドープ・脱ドープにより起電力を得る非水系二次電池。

【発明の効果】

【0010】

本発明の一実施形態によれば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層を備

10

20

30

40

50

え、電極とセパレータの良好な接着を実現できる熱プレスの温度範囲が広い非水系二次電池用セパレータを提供することができる。

本発明の他の実施形態によれば、セル強度及び電池特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、実施形態について説明する。なお、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】

本明細書において「～」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よい。

【0013】

本明細書において「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】

本明細書において、樹脂の「単量体成分」とは、樹脂の構成成分であって、単量体が重合反応した際に形成される構成単位を意味する。

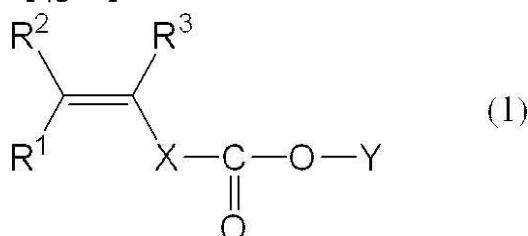
【0015】

<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（単に「セパレータ」ともいう。）は、多孔質基材と、多孔質基材の片面又は両面に設けられた接着性多孔質層とを備える。本開示のセパレータにおいて、接着性多孔質層は、単量体成分としてフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン以外の含フッ素モノマーおよび下記式（1）で表されるモノマーを有し、かつ、数平均分子量（M_n）に対する重量平均分子量（M_w）の比である分子量分布（M_w / M_n）が3.5以上10以下であり、重量平均分子量が50万以上300万以下であるポリフッ化ビニリデン系樹脂（PVDF系樹脂）を含む。

【0016】

【化2】



【0017】

式（1）において、R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基もしくはその誘導体、または炭素数1～5のアルキル基を表す。Xは、単結合、炭素数1～5のアルキレン基、または置換基を有する炭素数1～5のアルキレン基を表す。Yは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、または少なくとも1つのヒドロキシ基を含む炭素数1～5のアルキル基を表す。

【0018】

以下、フッ化ビニリデン又はその単量体成分を「VDF」ともいい、ヘキサフルオロブロピレン又はその単量体成分を「HFP」ともいい、式（1）で表されるモノマー又はその単量体成分を「官能基含有モノマー」ともいう。

10

20

30

40

50

【0019】

本開示のセパレータは、特定の分子量分布かつ特定の構造のP V D F系樹脂を含む接着性多孔質層を備えることによって、広い熱プレス温度範囲において、ウェットヒートプレスによる電極との良好な接着性（以下、「ウェット接着性」とも称す）を実現する。

【0020】

セパレータの接着層の構成ポリマーとしてよく使用されているP V D F系樹脂は結晶性が高い樹脂であるため、電極への接着力が弱い。そのため、良好な接着性を確保するための手段として、ポリマーの結晶性を下げることが考えられる。

一般に、P V D F系樹脂は、H F P等の共重合成分の割合が多いほど、結晶性が崩れるため、高温加熱時の流動性は高くなり、電解液への膨潤性も高くなる。よって、特定の量以上の共重合成分を有する共重合体を選択することにより、緩やかな条件で接着しやすくなる。

しかし、P V D F系樹脂の結晶性が低すぎる場合、電解液への膨潤性が高すぎて細孔を塞いでしまい、イオン移動を阻害し、特に長期サイクル特性や負荷特性が低くなる傾向がある。

一方、共重合成分が少なく結晶性の高いP V D F系樹脂で接着性多孔質層を形成すると、電解液への膨潤性が低く、緩やかなプレス条件では電極との良好な接着性を得ることができない。

また、分子量分布が狭いポリマー、すなわち構造均一性が高いポリマーの場合、ある特定のプレス温度では電極とのウェット接着力を発現するものの、その均一性がゆえに適用できるプレス温度領域が狭く、プレス温度が異なると、まったく接着力を発現しないという特徴がある。

【0021】

したがって、広いプレス条件でのウェット接着性の発現と長期サイクル特性等の電池特性の両立のためには、特定の結晶性のP V D F系樹脂を含むことはもちろん重要である。これに加え、さらに多孔質構造及び電解液への膨潤性を適切に制御し、電極材料との親和性を高めることも重要である。

そこで、本開示では、単量体成分としてフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン以外の含フッ素モノマーおよび上記式（1）で表されるモノマーを含み、かつ、分子量分布（M_w / M_n）が3.5以上10以下であり、重量平均分子量が50万以上300万以下である共重合体を接着性多孔質層に含有させる。これにより、本開示のセパレータは、広いプレス条件でウェットヒートプレスを行った場合にも電極との接着性に優れたものとなり、ヒートプレス後も良好なイオン透過性を発揮する。また、本開示のセパレータは、溶剤系バインダ（具体的にはP V D F系樹脂）を用いた電極に対してのみならず、水系バインダ（具体的にはスチレン-ブタジエン共重合体）を用いた電極に対してもウェット接着性に優れる。

【0022】

本開示のセパレータは、電極に対する接着性に優れるので、本開示のセパレータを適用した非水系二次電池は、セル強度に優れる。また、本開示のセパレータは、広いプレス条件でウェットヒートプレスしても良好に電極と接着するため、ヒートプレス後や長期サイクル試験時にも良好な多孔質構造が維持される。その結果、本開示のセパレータを適用した非水系二次電池はサイクル特性や負荷特性といった電極特性に優れる。また、ウェットヒートプレスを行う際の温度を適切な温度範囲で選択できるので、電解液及び電解質の種類に応じて最適なプレス条件を選択することができ、電解液及び電解質の分解に起因するガス発生が抑制され、電池のガス膨れの問題も生じ難い。

【0023】

本開示のセパレータによれば、充放電に伴う電極の膨張及び収縮や外部からの衝撃による電極とセパレータとの間の隙間形成が抑制される。したがって、本開示のセパレータは、アルミラミネートフィルム製パックを外装材とするソフトパック電池に好適であり、本開示のセパレータによれば、電池性能の高いソフトパック電池が提供される。

10

20

30

40

50

また、比較的マイルドな条件でも電極とセパレータとの接着力を発現するため、円筒又は角型電池において外装材に詰め込まれた際の外圧程度の圧力でも、長時間のエージング工程を経ることにより、セパレータと電極間の接着力を発現することができる。

以下、本開示のセパレータの材料、組成、物性等について詳細に説明する。

【0024】

【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；纖維状物からなる、不織布、紙等の多孔性シート；微多孔膜又は多孔性シートに他の多孔性の層を1層以上積層した複合多孔質シート；などが挙げられる。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。

10

【0025】

多孔質基材は、電気絶縁性を有する、有機材料及び／又は無機材料を含有する。

【0026】

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観点から、熱可塑性樹脂を含有することが好ましい。シャットダウン機能とは、電池温度が高まった場合に、材料が溶解して多孔質基材の孔を開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。

20

【0027】

多孔質基材としては、ポリオレフィンを含有する微多孔膜（「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、従来の非水系二次電池用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、この中から良好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。

【0028】

ポリオレフィン微多孔膜は、シャットダウン機能を発現する観点から、ポリエチレンを含有することが好ましい。

30

【0029】

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程度の耐熱性を付与するという観点からは、ポリエチレンとポリプロピレンとを含有する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。

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、ポリオレフィン微多孔膜が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有し、少なくとも1層はポリプロピレンを含有するポリオレフィン微多孔膜も好ましい。

【0030】

ポリオレフィン微多孔膜に含有さ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、良好な力学特性を確保できる。一方、ポリオレフィンのMwが500万以下であると、シャットダウン特性が良好であるし、膜の成形がしやすい。

40

【0031】

ポリオレフィン微多孔膜は、例えば以下の方法で製造可能である。すなわち、溶融したポリオレフィンをT-ダイから押し出してシート化し、これを結晶化処理した後延伸し、さらに熱処理をして微多孔膜とする方法である。または、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である。

【0032】

50

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；芳香族ポリアミド、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；などの繊維状物からなる、不織布、紙等が挙げられる。ここで耐熱性樹脂とは、融点が200℃以上のポリマー、又は、融点を有さず分解温度が200℃以上のポリマーをいう。

【0033】

複合多孔質シートとしては、微多孔膜又は多孔性シートに機能層を積層したシートが挙げられる。このような複合多孔質シートは、機能層によってさらなる機能付加が可能となる観点から好ましい。機能層としては、耐熱性を付与するという観点から、耐熱性樹脂を含有する多孔性の層、又は、耐熱性樹脂及び無機フィラーを含有する多孔性の層が好ましい。耐熱性樹脂としては、芳香族ポリアミド、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が挙げられる。無機フィラーとしては、アルミナ等の金属酸化物、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物などが挙げられる。微多孔膜又は多孔性シートに機能層を設ける方法としては、微多孔膜又は多孔性シートに機能層を塗工する方法、微多孔膜又は多孔性シートと機能層とを接着剤で接合する方法、微多孔膜又は多孔性シートと機能層とを熱圧着する方法等が挙げられる。

【0034】

多孔質基材には、接着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。

【0035】

- 多孔質基材の特性 -

多孔質基材の厚さは、良好な力学特性と内部抵抗を得る観点から、3μm～25μmが好ましく、5μm～25μmがより好ましく、5μm～20μmが更に好ましい。

【0036】

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。

【0037】

多孔質基材のガーレ値 (JIS P 8117:2009) は、電池の短絡防止及び良好なイオン透過性を得る観点から、50秒/100mL～80秒/100mLが好ましく、50秒/100mL～40秒/100mLがより好ましい。

【0038】

多孔質基材の突刺強度は、製造歩留まりを向上させる観点から、160gf (1.6N) 以上が好ましく、200gf (2.0N) 以上がより好ましい。多孔質基材の突刺強度は、カトーテック社製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/secの条件で突刺試験を行って測定する最大突刺強度 (gf) を指す。

【0039】

多孔質基材の平均孔径は、15nm～100nmが好ましい。多孔質基材の平均孔径が15nm以上であると、イオンが移動しやすく、良好な電池性能が得やすくなる。この観点からは、多孔質基材の平均孔径は、25nm以上がより好ましく、30nm以上が更に好ましい。一方、多孔質基材の平均孔径が100nm以下であると、多孔質基材と接着性多孔質層との間の剥離強度を向上でき、良好なシャットダウン機能も発現し得る。この観点からは、多孔質基材の平均孔径は、90nm以下がより好ましく、80nm以下が更に好ましい。

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に準拠した方法で測定される値であり、例えばPMI社製のパームポロメーターCFP-1500-Aを用いて測定できる。

【0040】

10

20

30

40

50

【接着性多孔質層】

本開示における接着性多孔質層は、多孔質基材の片面又は両面に設けられ、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層である。接着性多孔質層は、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ている。接着性多孔質層は、多孔質基材の片面又は両面にセパレータの最外層として設けられ、セパレータと電極とを重ねて熱プレスしたときに電極と接着し得る層である。接着性多孔質層は、多孔質基材の片面のみにあるよりも両面にある方が、セル強度及び電池のサイクル特性（容量維持率）に優れる観点から好ましい。接着性多孔質層が多孔質基材の両面にあると、セパレータの両面が接着性多孔質層を介して両電極とよく接着するからである。

10

【0041】

接着性多孔質層は、少なくともPVDF系樹脂を含有する。接着性多孔質層は、さらに、PVDF系樹脂以外の他の樹脂及びフィラー等を含有していてもよい。

なお、本開示において、PVDF系樹脂はセパレータの少なくとも片面に含まれていればよく、例えば、一方の面がPVDF系樹脂を含む接着性多孔質層であり、他方の面が他の樹脂を含む接着性多孔質層であってもよい。このように、両面に配置された接着性多孔質層が異なるセパレータを、特にスチレン-ブタジエンゴムバインダーを用いた負極電極を備えた電池に適用する場合、PVDF系樹脂を含む接着性多孔質層を負極側に配置することが好ましい。

20

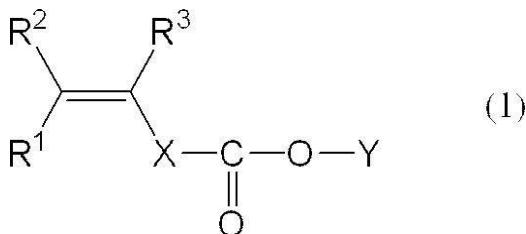
【0042】

(PVDF系樹脂)

本開示におけるPVDF系樹脂は、単量体成分としてVDF、フッ化ビニリデン以外の含フッ素モノマーおよび下記式(1)で表されるモノマーを含む共重合体であり、かつ、数平均分子量に対する重量平均分子量の比である分子量分布(M_w / M_n)が3.5~10であり、重量平均分子量が50万以上300万以下である。

【0043】

【化3】



30

【0044】

式(1)において、R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基もしくはその誘導体、または炭素数1~5のアルキル基を表す。Xは、単結合、炭素数1~5のアルキレン基、または置換基を有する炭素数1~5のアルキレン基を表す。Yは、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、または少なくとも1つのヒドロキシ基を含む炭素数1~5のアルキル基を表す。

40

【0045】

このようなPVDF系樹脂は、上記の共重合体が全PVDF樹脂の95質量%以上を占めることが好ましい。あるいは、PVDF系樹脂としては、複数のPVDF系樹脂を混合して、樹脂全体として分子量分布(M_w / M_n)を3.5~10、重量平均分子量を50万以上300万以下に調整したのも適用できるが、このような複数種類のPVDF系樹脂を混合した場合は塗工液において樹脂同士が分子レベルで均一に相溶しない場合もあるので、上述した共重合体を単独で含む構成の方が好ましい。

【0046】

PVDF系樹脂の分子量分布は、結晶性に影響を与えるため、適用できるプレス温度に

50

影響する。

分子量分布 (M_w / M_n) が 3.5 より低いと、適用できる熱プレス条件の範囲が狭くなり、熱プレス工程が電池の性能に悪影響を及ぼすことがある。このような観点では、PVDF 系樹脂の分子量分布 (M_w / M_n) は、3.6 以上が好ましく、3.8 以上がより好ましく、4.0 以上がさらに好ましい。

また、PVDF 系樹脂の分子量分布 (M_w / M_n) が 1.0 を超えると、相対的に非常に低分子量のポリマーあるいは非常に高分子量のポリマーが含まれることとなり、電池性能やセパレータ製造時の塗工性に悪影響を及ぼすことがある。このような観点では、PVDF 系樹脂の分子量分布 (M_w / M_n) は、9 以下が好ましく、8 以下がより好ましく、7.5 以下がさらに好ましい。

10

【0047】

式(1)における各基について説明する。

R¹、R² 及び R³ におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

R¹、R² 及び R³ における炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましい。

X における炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

X における「置換基を有する炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基」としては、例えば、2-メチルエチル、2-エチルプロピル等が挙げられる。

20

Y における炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましい。

Y における「少なくとも 1 つのヒドロキシ基を含む炭素数 1 ~ 5 のアルキル基」としては、例えば、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル等が挙げられ、少なくとも 1 つのヒドロキシ基を含む炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましい。

上記の中でも、R¹、R² 及び R³ が水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、X が単結合であり、Y が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、又は少なくとも 1 つのヒドロキシ基を含む炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である場合がより好ましい。

【0048】

30

式(1)のモノマーの例としては、限定されないが、アクリル系モノマー、不飽和二塩基酸、不飽和二塩基酸のモノエステルモノマー等が挙げられる。

アクリル系モノマーの例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸、メタクリル酸、ブテン酸、ペンテン酸、ヘキセン酸等が挙げられる。

不飽和二塩基酸の例としては、不飽和ジカルボン酸が挙げられ、より具体的には、(無水)マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等が挙げられる。

40

不飽和二塩基酸のモノエステルの例としては、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノエチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル、イタコン酸モノエチルエステル等を挙げができる。特にマレイン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステルが好ましい。

【0049】

また、X が置換基を有するアルキレン基の場合、ヘテロ原子を含む置換基を含んでいてもよい。ヘテロ原子として酸素を含むモノマーの例として、カルボキシエチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルコハク酸、メタクリロイルオキシエチルコハク酸等が挙げられる。

50

【0050】

前記P V D F系樹脂における式(1)で表される単量体の含有比率は、0.1モル%以上であることが好ましい。これにより、樹脂は、分子中に酸性基又はエステル基を有することになり、電極材料に対する親和性がより向上し、接着性多孔質層を形成するP V D F系樹脂が電極活物質と相互作用する。結果、接着性多孔質層と電極との間の接着性(ウェットヒートプレス又はドライヒートプレスによる接着性)が高められ、しかも特にウェットヒートプレスによる場合に必要とされるプレス条件が拡がる。

P V D F系樹脂における式(1)で表される単量体の含有比率としては、0.2モル%以上がより好ましく、0.5モル%以上が更に好ましい。また、P V D F系樹脂における式(1)で表される単量体の含有比率の上限は、3.0モル%以下が好ましい。

10

【0051】

P V D F系樹脂は、単量体成分として、フッ化ビニリデン、前記式(1)で表されるモノマーに加えて、さらにフッ化ビニリデン以外の含フッ素モノマー(以下、他のモノマー)を含む。

他のモノマーとしては、例えば、ヘキサフルオロプロピレン(H F P)、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、パーコフルオロアルキルビニルエーテルあるいはこれらの1種以上の組合せが挙げられる。中でも、P V D F系樹脂は、単量体成分として、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン(H F P)および前記式(1)で表されるモノマーを含む共重合体であることが好ましい。

20

【0052】

本開示において、P V D F系樹脂は、重量平均分子量(M w)が50万~300万である。

P V D F系樹脂のM wが50万以上であることにより、電極との接着処理に耐え得る力学特性を接着性多孔質層に効果的に付与することができる。これにより、セル強度及び電池のサイクル特性が向上する。このような観点では、P V D F系樹脂のM wは、好ましくは55万以上であり、より好ましくは60万以上であり、更に好ましくは80万以上であり、特に好ましくは100万以上である。

一方、P V D F系樹脂のM wが300万を超える場合、接着性多孔質層を塗工成形するための塗工液の粘度が高くなり過ぎ、均一な多孔構造の接着性多孔質層を成形することが困難となる。また、緩やかな条件でウェットヒートプレスした場合、流動性が悪く、ウェット接着性を発現しにくい場合がある。このような観点では、P V D F系樹脂AのM wは、好ましくは200万以下であり、より好ましくは150万以下である。

30

【0053】

P V D F系樹脂の重量平均分子量(M w)及び数平均分子量(M n)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(G P C)により測定される値である。

具体的には、測定には、日本分光社製のG P C装置「G P C - 900」を用い、カラムに東ソー社製のT S K g e 1 S U P E R A W M - Hを2本用い、溶媒にジメチルホルムアミドを使用する。測定条件は、温度40、流量0.6mL/分とし、ポリスチレン換算の分子量を算出する。

40

【0054】

P V D F系樹脂を製造する方法としては、乳化重合や懸濁重合が挙げられる。また、特定の融点を有し特定の共重合単位を含む市販のP V D F系樹脂を選択することも可能である。

【0055】

接着性多孔質層に含まれるP V D F系樹脂の含有量は、接着性多孔質層に含まれる全樹脂の総量の10質量%以上であることが好ましく、より好ましくは25質量%以上、更に好ましくは50質量%以上である。

【0056】

(その他の樹脂)

50

本開示における接着性多孔質層は、上述した P V D F 系樹脂以外のポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有していてもよく、ポリフッ化ビニリデン系樹脂以外の他の樹脂を含有していてもよい。

【 0 0 5 7 】

P V D F 系樹脂と混合可能な他のポリフッ化ビニリデン系樹脂としては、例えば、単量体成分として式(1)で表されるモノマーを含まないV D F - H F P 二元共重合体；フッ化ビニリデンの単独重合体(即ちポリフッ化ビニリデン)；フッ化ビニリデンと、含フッ素単量体(例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル等)から選ばれる少なくとも1種と、の共重合体；フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレンと、含フッ素単量体(例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル等)から選ばれる少なくとも1種と、の共重合体；が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

ポリフッ化ビニリデン系樹脂以外の他の樹脂としては、フッ素系ゴム、アクリル系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ビニルニトリル化合物(アクリロニトリル、メタクリロニトリル等)の単独重合体又は共重合体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ポリビニルアルコール系ポリマー、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。

【 0 0 5 9 】

[フィラー]

本開示における接着性多孔質層は、無機物又は有機物からなるフィラーを含有していてもよい。接着性多孔質層がフィラーを含有することにより、セパレータの耐熱性、電解液親和性を向上させることができる。その場合、本開示における効果を妨げない程度の含有量や粒子サイズとすることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

フィラーの平均一次粒子径は、0.01 μm ~ 5 μmが好ましく、下限値としては0.1 μm以上がより好ましく、上限値としては1.5 μm以下がより好ましく、1 μm以下が更に好ましい。

【 0 0 6 1 】

フィラーの粒度分布は、0.1 μm < d₉₀ - d₁₀ < 3 μmであることが好ましい。ここで、d₁₀は、小粒子側から起算した体積基準の粒度分布における累積10%の粒子径(μm)を表し、d₉₀は、小粒子側から起算した体積基準の粒度分布における累積90%の粒子径(μm)を表す。

粒度分布の測定は、レーザー回折式粒度分布測定装置(例えばシスメックス社製マスター サイザ-2000)を用い、分散媒としては水を用い、分散剤として非イオン性界面活性剤 Triton X-100を用いて行われる。

【 0 0 6 2 】

フィラーの形状には制限はなく、球に近い形状でもよく、板状又は纖維状の形状でもよい。フィラーは、電池の短絡抑制の観点からは、板状の粒子が好ましく、凝集していない一次粒子であることが好ましい。

【 0 0 6 3 】

接着性多孔質層に含まれるフィラーの含有量は、接着性多孔質層の全固形分の40体積% ~ 85体積%であることが好ましい。フィラーの含有量が40体積%以上であると、セパレータの耐熱性、セル強度のさらなる向上及び電池の安全性確保が期待できる。一方、フィラーの含有量が85体積%以下であると、接着性多孔質層の成形性及び形が保たれ、セル強度の向上に寄与する。フィラーの含有量は、接着性多孔質層の全固形分の45体積%以上であることがより好ましく、50体積%以上であることが更に好ましく、80体積%以下であることがより好ましく、75体積%以下であることが更に好ましい。

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

50

無機フィラーとしては、電解液に対して安定であり、且つ、電気化学的に安定な無機フィラーが好ましい。具体的には例えば、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、水酸化ジルコニア、水酸化セリウム、水酸化ニッケル、水酸化ホウ素等の金属水酸化物；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、チタン酸バリウム等の金属酸化物；炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の炭酸塩；硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の硫酸塩；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；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。これらの無機フィラーは、1種を単独で使用しても2種以上を組み合わせて使用してもよい。無機フィラーは、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。

10

【0065】

有機フィラーとしては、例えば、架橋ポリメタクリル酸メチル等の架橋アクリル樹脂、架橋ポリスチレンなどが挙げられ、架橋ポリメタクリル酸メチルが好ましい。

【0066】

[その他添加剤]

本開示における接着性多孔質層は、界面活性剤等の分散剤、湿潤剤、消泡剤、pH調整剤などの添加剤を含有していてもよい。

分散剤を含有すると、接着性多孔質層を形成するための塗工液に、分散性、塗工性及び保存安定性を向上させることができる。

20

湿潤剤、消泡剤、又はpH調整剤を含有すると、接着性多孔質層を形成するための塗工液に、例えば、多孔質基材との馴染み易さを付与したり、塗工液へのエア嗜み込みを抑制したり、又はpH調整を行うことができる。

【0067】

[接着性多孔質層の特性]

接着性多孔質層の厚さは、多孔質基材の片面において、0.5 μm～5 μmが好ましい。前記厚さが0.5 μm以上であると、電極との接着により優れ、結果、電池のセル強度がより優れる。この観点からは、前記厚さは、1 μm以上がより好ましい。一方、前記厚さが5 μm以下であると、電池のサイクル特性及び負荷特性がより優れる。この観点からは、前記厚さは、4.5 μm以下がより好ましく、4 μm以下が更に好ましい。

【0068】

30

接着性多孔質層が多孔質基材の両面に設けられている場合、一方の面の塗工量と他方の面の塗工量との差は、両面合計の塗工量の20質量%以下が好ましい。20質量%以下であると、セパレータがカールしにくくハンドリング性がよく、また電池のサイクル特性が良好である。

【0069】

接着性多孔質層の空孔率は、30%～80%が好ましい。空孔率が80%以下であると、電極と接着させるプレス工程に耐え得る力学特性を確保でき、また表面開口率が高くなり過ぎず、接着力を確保するのに適している。一方、空孔率が30%以上であると、イオン透過性が良好になる観点から好ましい。

【0070】

40

接着性多孔質層の平均孔径は、10 nm～300 nmが好ましく、20 nm～200 nmがより好ましい。平均孔径が10 nm以上（好ましくは20 nm以上）であると、接着性多孔質層に電解液を含浸させたとき、接着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。一方、平均孔径が300 nm以下（好ましくは200 nm以下）であると、接着性多孔質層の表面において開孔の不均一性が抑えられ接着点が均等に散在し、電極に対する接着性により優れる。また、平均孔径が300 nm以下（好ましくは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より優れる。

【0071】

接着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

50

によって算出する。

$$d = 4V / S$$

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

接着性多孔質層 1 m^2 当たりの空孔体積 V は、接着性多孔質層の空孔率から算出する。

接着性多孔質層 1 m^2 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 (m^2 / g) とセパレータの比表面積 (m^2 / g) とを、窒素ガス吸着法に BET 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 (m^2 / g) にそれぞれの目付 (g / m^2) を乗算して、それぞれの 1 m^2 当たりの空孔表面積を算出する。そして、多孔質基材 1 m^2 当たりの空孔表面積をセパレータ 1 m^2 当たりの空孔表面積から減算して、接着性多孔質層 1 m^2 当たりの空孔表面積 S を算出する。
10

【0072】

- 非水系二次電池用セパレータの特性 -

本開示のセパレータの厚さは、機械的強度、電池のエネルギー密度及び出力特性のバランスの観点から、 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 35\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ が更に好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ が更に好ましい。

【0073】

本開示のセパレータの空孔率は、機械的強度、電極との接着性、及びイオン透過性の観点から、 $30\% \sim 60\%$ が好ましい。
20

【0074】

本開示のセパレータのガーレ値 (JIS P 8117:2009) は、機械的強度と膜抵抗のバランスがよい観点から、 $50\text{ 秒} / 100\text{ m}l \sim 80\text{ 秒} / 100\text{ m}l$ が好ましく、 $50\text{ 秒} / 100\text{ m}l \sim 450\text{ 秒} / 100\text{ m}l$ がより好ましい。

【0075】

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（多孔質基材上に接着性多孔質層を形成した状態）のガーレ値から多孔質基材のガーレ値を減算した値（以下「ガーレ値差」という。）が、 $300\text{ 秒} / 100\text{ m}l$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $150\text{ 秒} / 100\text{ m}l$ 以下、更に好ましくは $100\text{ 秒} / 100\text{ m}l$ 以下である。ガーレ値差が $300\text{ 秒} / 100\text{ m}l$ 以下であることで、接着性多孔質層が緻密になり過ぎずイオン透過性が良好に保たれ、優れた電池特性が得られる。一方、ガーレ値差は $0\text{ 秒} / 100\text{ m}l$ 以上が好ましく、接着性多孔質層と多孔質基材との接着力を高める観点からは、 $10\text{ 秒} / 100\text{ m}l$ 以上が好ましい。
30

【0076】

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、 $10\text{ h m} \cdot \text{cm}^2 \sim 100\text{ h m} \cdot \text{cm}^2$ が好ましい。ここで膜抵抗とは、セパレータに電解液を含浸させたときの抵抗値であり、交流法にて測定される。膜抵抗の値は電解液の種類、温度によって異なるところ、上記の値は電解液として 1 mol/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）の混合溶媒を用い、温度 20 下にて測定した値である。
40

【0077】

本開示のセパレータの突刺強度は、 $160\text{ gf} (1.6\text{ N}) \sim 1000\text{ gf} (9.8\text{ N})$ が好ましく、 $200\text{ gf} (2.0\text{ N}) \sim 600\text{ gf} (5.9\text{ N})$ 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。

【0078】

本開示のセパレータの 120 における熱収縮率は、形状安定性とシャットダウン特性のバランスの観点から、MD 方向、TD 方向ともに、 12% 以下であることが好ましい。

【0079】

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、 $1.2 \sim 2.8$ が好ましい。
50

【0080】

本開示のセパレータに含まれる水分量（質量基準）は、1000 ppm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電解液と水との反応を抑えることができ、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、本開示のセパレータに含まれる水分量は、800 ppm以下がより好ましく、500 ppm以下が更に好ましい。

【0081】

～非水系二次電池用セパレータの製造方法～

本開示のセパレータは、例えば、PVDF系樹脂を含有する塗工液を多孔質基材上に塗工し塗工層を形成し、次いで塗工層に含まれるPVDF系樹脂を固化させることで、接着性多孔質層を多孔質基材上に形成する方法で製造される。具体的には、接着性多孔質層は、例えば、以下の湿式塗工法によって形成することができる。

10

【0082】

湿式塗工法は、(i) PVDF系樹脂を溶媒に溶解又は分散させて塗工液を調製する塗工液調製工程、(ii) 塗工液を多孔質基材上に塗工して塗工層を形成する塗工工程、(iii) 塗工層を凝固液に接触させて、相分離を誘発しつつPVDF系樹脂を固化させ、多孔質基材上に接着性多孔質層を備えた複合体を得る凝固工程、(iv) 複合体を水洗する水洗工程、及び(v) 複合体から水を除去する乾燥工程、を順次行う製膜法である。本開示のセパレータに好適な湿式塗工法の詳細は、以下のとおりである。

【0083】

20

塗工液の調製に用いる、PVDF系樹脂を溶解又は分散する溶媒（以下、「良溶媒」ともいう。）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（DMAc）、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の極性アミド溶媒が好適に用いられる。

【0084】

良好な多孔構造を有する接着性多孔質層を形成する観点からは、相分離を誘発させる相分離剤を良溶媒に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（TPG）等が挙げられる。相分離剤は、塗工に適切な粘度が確保できる範囲で良溶媒と混合することが好ましい。

30

【0085】

塗工液の調製に用いる溶媒としては、良好な多孔構造を有する接着性多孔質層を形成する観点から、良溶媒を60質量%以上含有し、かつ、相分離剤を5質量%～40質量%含有する混合溶媒が好ましい。

【0086】

塗工液のPVDF系樹脂の濃度は、良好な多孔構造を有する接着性多孔質層を形成する観点から、塗工液の全質量の3質量%～10質量%であることが好ましい。

【0087】

接着性多孔質層にフィラーや他の成分を含有させる場合は、塗工液中にフィラーや他の成分を溶解又は分散させればよい。

40

【0088】

塗工液は、界面活性剤等の分散剤、湿潤剤、消泡剤、pH調整剤等を含有していてよい。これらの添加剤は、非水系二次電池の使用範囲において電気化学的に安定で電池内反応を阻害しないものであれば、接着性多孔質層に残存するものであってもよい。

【0089】

凝固液は、塗工液の調製に用いた良溶媒及び相分離剤と、水とから構成されるのが一般的である。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、多孔構造の形成及び生産性の観点から好ましい。

【0090】

50

多孔質基材への塗工液の塗工は、マイヤーバー、ダイコーター、リバースロールコーダー、グラビアコーダー等を用いた従来の塗工方式を適用してよい。接着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基材へ塗工することが生産性の観点から好ましい。

【0091】

接着性多孔質層は、上述した湿式塗工法以外にも、乾式塗工法でも製造し得る。乾式塗工法とは、PVDF系樹脂及び溶媒を含有する塗工液を多孔質基材に塗工し、この塗工層を乾燥させて溶媒を揮発除去することにより、接着性多孔層を得る方法である。ただし、乾式塗工法は湿式塗工法と比べて塗工層が緻密になりやすいので、良好な多孔質構造を得られる点で湿式塗工法の方が好ましい。

10

【0092】

本開示のセパレータは、接着性多孔質層を独立したシートとして作製し、この接着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つても製造し得る。接着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、剥離シート上に接着性多孔質層を形成する方法が挙げられる。

【0093】

<非水系二次電池>

本開示の非水系二次電池は、リチウムのドープ・脱ドープ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、本開示のセパレータとを備える。ドープとは、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。

20

【0094】

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、特にリチウムイオン二次電池に好適である。本開示の非水系二次電池は、電極への接着に優れる本開示のセパレータを用いることによつて、効率よく製造できる。本開示の非水系二次電池は、電極との接着に優れる本開示のセパレータを備えることにより、セル強度に優れる。

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。

30

【0095】

正極は、正極活物質及びバインダ樹脂を含有する活物質層が集電体上に成形された構造としてよい。活物質層は、さらに導電助剤を含有してもよい。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等が挙げられ、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 、 $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 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などが挙げられる。導電助剤としては、例えばアセチレンブラック、ケッテンブラック、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 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の、アルミ箔、チタン箔、ステンレス箔等が挙げられる。

40

【0096】

本開示のセパレータの一実施形態によれば、接着性多孔質層が耐酸化性に優れるため、接着性多孔質層を非水系二次電池の正極側に配置することで、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】

負極は、負極活物質及びバインダ樹脂を含有する活物質層が集電体上に成形された構造としてよい。活物質層は、さらに導電助剤を含有してもよい。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、

50

スズ、アルミニウム等とリチウムとの合金；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などが挙げられる。導電助剤としては、例えばアセチレンブラック、ケッテンブラック、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 μm ~ 20 μm 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】

電極は、セパレータとの接着性の観点からは、活物質層にバインダ樹脂が多く含まれていることが好ましい。一方、電池のエネルギー密度を高める観点からは、活物質層に活物質が多く含まれていることが好ましく、相対的にバインダ樹脂量は少ないことが好ましい。本開示のセパレータは電極との接着に優れるので、活物質層のバインダ樹脂量を減らして活物質量を増やすことを可能にし、よって、電池のエネルギー密度を高めることができる。本開示のセパレータを適用することにより、溶剤系バインダ（具体的にはポリフッ化ビニリデン系樹脂）を用いた負極に対してのみならず、水系バインダ（具体的にはスチレン-ブタジエン共重合体）を用いた負極に対しても接着に優れる。

【0099】

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 LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄ 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；-ブチロラクトン、-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 溶解したもののが好適である。

【0100】

外装材としては、金属缶や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。

【0101】

<非水系二次電池の製造方法>

本開示の非水系二次電池の製造方法は、以下の工程を順に実施するものである。
(i) 正極と負極との間に、上述した本開示の非水系二次電池用セパレータを配置して積層体を製造する工程
(ii) 前記積層体を外装材の内部に収容し、外装材の内部に電解液を注入した後、外装材を封止して、電池素子を製造する工程
(iii) 前記電池素子に対して適切な温度でヒートプレス処理を行って、前記正極及び前記負極の少なくとも一方と前記非水系二次電池用セパレータとを接着させる工程

【0102】

上記 (i) の工程においては、正極と負極との間にセパレータを配置する方式は、正極、セパレータ、負極をこの順に少なくとも 1 層ずつ積層する方式（所謂スタック方式）でもよく、正極、セパレータ、負極、セパレータをこの順に重ね、長さ方向に巻き回す方式でもよい。

【0103】

上記 (ii) の工程においては、積層体を外装材の内部に収容した後、電解液を注入する前にヒートプレス（ドライヒートプレス）を行ってもよい。この場合、積層体の外装材への収容に先立って電極とセパレータとが接着しているので、外装材に収容するための搬送時に起こる積層体の変形が抑制される。さらに、セパレータの接着性多孔質層に含まれる PVDF 系樹脂が電解液に膨潤した状態でさらに積層体が上記 (iii) の工程でウェ

10

20

30

40

50

ットヒートプレスされるので、電極とセパレータの接着がより強固になり得る。この場合のウェットヒートプレスは、電解液の含浸によっていくらか減弱した電極 - セパレータ間の接着を回復させる程度の穏やかな条件でよく、つまりウェットヒートプレスの温度を比較的低温に設定できるので、電池製造時における電池内での電解液及び電解質の分解に起因するガス発生が抑制される。ドライヒートプレスの条件としては、プレス圧は 0.2 MPa ~ 9 MPa が好ましく、温度は 20 ~ 100 が好ましい。もちろん、上記(iii)の工程においては、上述したドライヒートプレスを実施せずに、積層体を外装材の内部に収容し、外装材の内部に電解液を注入した後、外装材を封止して、電池素子を製造するだけでもよい。

【0104】

10

上記(iii)の工程においては、上記(ii)の工程で作製した電池素子に対してウェットヒートプレスを実施する。これにより、セパレータの接着性多孔質層に含まれる PVDF 系樹脂が電解液に膨潤した状態で積層体が熱プレスされ電極とセパレータがよく接着し、セル強度及び電池特性に優れる非水系二次電池が得られる。

上記(iii)の工程において、ウェットヒートプレスの条件としては、プレス圧は 0.2 MPa ~ 2 MPa が好ましく、温度は 60 以上 90 未満が好ましい。

【実施例】

【0105】

20

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。ただし、本開示のセパレータ及び非水系二次電池は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0106】

<測定方法、評価方法>

実施例及び比較例に適用した測定方法及び評価方法は、以下のとおりである。

【0107】

[ポリフッ化ビニリデン系樹脂の共重合成分(単量体成分)の割合]

ポリフッ化ビニリデン系樹脂の共重合成分の割合は、NMR(核磁気共鳴)スペクトルを測定し、各重合体単位に由来するピーク強度の比から求めた。具体的には、ポリフッ化ビニリデン系樹脂 10 mg を重ジメチルスルホキシド 0.6 mL に 100 にて溶解し、100 で ^1H - NMR スペクトルを、室温で ^1H - NMR スペクトルを、それぞれ測定することにより共重合されているモノマー(単量体成分)の割合を求めた。

30

【0108】

[ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量]

ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量(Mw)ならびに数平均分子量(Mn)は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。GPCによる分子量測定は、日本分光社製の GPC 装置「GPC-900」を用い、カラムに東ソー社製 TSKgel SUPER AWM - H を 2 本用い、溶媒にジメチルホルムアミドを使用し、温度 40 、流量 0.6 mL / 分の条件で測定し、ポリスチレン換算の分子量を得た。

【0109】

40

[接着性多孔質層に含まれるポリフッ化ビニリデン系樹脂の融点(Tm)]

セパレータから塗工層である接着性多孔質層をはぎとり、PVDF 系樹脂を回収した。この PVDF 系樹脂の融点を DSC 測定(示差走査熱量測定、Differential Scanning Calorimeter)にて測定した。DSC 測定は、ティー・エイ・インスツルメント製の Q シリーズを用いた。

窒素雰囲気下、30 から 200 の範囲を 5 / 分の速度で昇温し、得られた融解吸熱曲線において、極大となる温度を多孔質層に含まれるポリフッ化ビニリデン系樹脂の融点とした。極大値が複数ある場合は、低温側の温度を融点として採用した。

【0110】

[接着性多孔質層の塗工量]

50

セパレータを $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ に切り出し質量を測定し、この質量を面積で除することで、セパレータの目付を求めた。また、セパレータの作製に用いた多孔質基材を $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ に切り出し質量を測定し、この質量を面積で除することで、多孔質基材の目付を求めた。そして、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、接着性多孔質層の両面の合計の塗工量を求めた。

【0111】

[膜厚]

多孔質基材及びセパレータの膜厚は、接触式の厚み計（ミツトヨ社製 LITEMATI C）を用いて測定した。測定端子は直径 5 mm の円柱状のものを用い、測定中には 7 g の荷重が印加されるように調整して行い、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 内の任意の 20 点を測定して、その平均値を算出した。10

接着性多孔質層の層厚は、セパレータの膜厚から多孔質基材の膜厚を減算して求めた。

【0112】

[空孔率]

多孔質基材及びセパレータの空孔率は、下記の算出方法に従って求めた。

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、膜厚を t (cm) としたとき、空孔率 (%) は以下の式より求められる。

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

【0113】

[ガーレ値]

多孔質基材及びセパレータのガーレ値は、JIS P 8117:2009 に従い、ガーレ式デンソーメータ（東洋精機社製 G-B2C）にて測定した。

【0114】

[セル強度]

正極活物質であるコバルト酸リチウム粉末 9.4 g 、導電助剤であるアセチレンブラック 3 g 、及びバインダであるポリフッ化ビニリデン 3 g を、ポリフッ化ビニリデンの濃度が 5 質量%となるように N - メチル - ピロリドンに溶解し、双腕式混合機にて攪拌し、正極用スラリーを調製した。この正極用スラリーを厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔の片面に塗布し、乾燥後プレスして、正極活物質層を有する正極を得た。30

負極活物質である人造黒鉛 300 g 、バインダであるスチレン - ブタジエン共重合体の変性体を 40 質量%含む水溶性分散液 7.5 g 、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース 3 g 、及び適量の水を双腕式混合機にて攪拌して混合し、負極用スラリーを作製した。この負極用スラリーを負極集電体である厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、乾燥後プレスして、負極活物質層を有する負極を得た。

以下の実施例及び比較例で得た各セパレータを介して上記の正極、負極（長さ 70 mm 、幅 30 mm ）を重ねて積層し、リードタブを溶接して電池素子を得た。この電池素子をアルミラミネートフィルム製パック中に収容し、電解液を含浸させた後、下記の条件にて熱プレス（ウェットヒートプレス）を実施し、外装を封止して試験用二次電池（厚さ 1.1 mm ）を得た。ここで、電解液は 1 mol/L LiPF_6 - エチレンカーボネート

：エチルメチルカーボネート（質量比 $3:7$ ）を用いた。上記で得た試験用二次電池について、ISO-178 に準拠して 3 点曲げ試験を行い、電池強度（セル強度）を求めた。
プレス条件 1：圧力 1 MPa 、温度 $65\sim90$ 、時間 2 分間
プレス条件 2：圧力 0.2 MPa 、温度 60 、時間 6 時間

【0115】

[サイクル特性]

上記の「セル強度」での製造方法と同様にして試験用二次電池を作製した。ここでのプレス条件は上記プレス条件 2 とした。作製した試験用二次電池を用い、 25 あるいは 40 の環境下、 1 C にて 4.2 V 定電流、定電圧充電を 2 時間、及び 1 C にて 3 V カットオフの定電流放電という条件にて充放電サイクルを 500 サイクル繰り返し、初回サイク

20

30

40

50

ルで得られた放電容量を基準として 500 サイクル後に得られた放電容量の比率を百分率で求めた(% ; = 500 サイクル後の放電容量 / 初回サイクル時の放電容量 × 100)。この値を、サイクル特性を評価する指標とした。

なお、セパレータと電極の接着が良好で膨潤性も適切である場合、サイクル試験後も電極との接着が維持され、サイクル特性試験の結果は、接着後のイオン透過性の指標になる。

【 0 1 1 6 】

<セパレータの製造>

[実施例 1]

攪拌機を備えた内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水を 1000 g 及び懸濁安定剤メチルセルロース 0.6 g を投入し、攪拌回転数 100 rpm で窒素置換を行った後、アクリル酸(式(1)で表されるモノマー) 0.6 g 、フッ化ビニリデン(VDF) 335 g 、及びヘキサフルオロプロピレン(HFP) 48 g を仕込み、29まで昇温し圧力を 4.1 MPa - G とし、攪拌回転数 600 rpm で攪拌しながらジ - n - プロピルパーオキシジカーボネートの 50 質量% メタノール溶液 2.0 g を添加して重合を開始した。重合開始後 7 時間後にフッ化ビニリデンを 70 g 追加し重合を継続した。また重合開始後、アクリル酸を重合圧力が 1.9 MPa - G になるまで徐々に合計 2.0 g を添加し重合を終了した。

重合終了後、放圧して大気圧に戻し、得られた反応生成物をろ過、脱水、水洗し、更に 1000 で 20 時間乾燥してフッ化ビニリデン(VDF) - ヘキサフルオロプロピレン(HFP) - アクリル酸共重合体の粉末 387 g を得た。得られたポリマーは、 VDF 以外の単量体成分として 4.6 mol % の HFP と 0.7 mol % のアクリル酸とを含有しており、融点は 139 、 Mw は 124 万、 Mw / Mn は 4.8 であった。

【 0 1 1 7 】

上記のようにして得られた PVDF 系樹脂を樹脂濃度が 5 質量% となるように、ジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールの混合溶媒(ジメチルアセトアミド:トリプロピレングリコール = 80 : 20 [質量比])に溶解し、接着性多孔質形成用の塗工液を作製した。この塗工液をポリエチレン微多孔膜(膜厚 9 μm 、空孔率 36% 、ガーレ値 162 秒 / 100 ml)の両面に等量塗工し、凝固液(水:ジメチルアセトアミド:トリプロピレングリコール = 62 : 30 : 8 [質量比] 、温度 40)に浸漬して固化させた。次いで、これを水洗し乾燥して、ポリエチレン微多孔膜の両面に接着性多孔質層が形成されたセパレータを得た。この時、接着性多孔質層の塗工量は両面合計で 2 g / m² であった。

【 0 1 1 8 】

[実施例 2 ~ 6]

実施例 1 において、 PVDF 系樹脂を、表 1 に示す共重合体に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に接着性多孔質層が形成されたセパレータを作製した。

【 0 1 1 9 】

[実施例 7]

実施例 1 において、 PVDF 系樹脂を、表 1 に示すフッ化ビニリデン - パーフルオロ(n - プロピルビニルエーテル)(PPVE) - アクリル酸共重合体に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に接着性多孔質層が形成されたセパレータを作製した。

【 0 1 2 0 】

[実施例 8]

実施例 1 において、 PVDF 系樹脂を、表 1 に示すフッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン(TFE) - アクリル酸共重合体に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に接着性多孔質層が形成されたセパレータを作製した。

【 0 1 2 1 】

10

20

30

40

50

[実施例9]

実施例1において、P V D F系樹脂を、濃度が4質量%となるように混合溶媒(ジメチルアセトアミド:トリプロピレングリコール=90:10[質量比])に溶解し、更に無機フィラーとして、水酸化マグネシウム(Mg(OH)₂、協和化学工業社製キスマ5P、平均一次粒子径0.8μm)を添加して均一に攪拌し、P V D F系樹脂とMg(OH)₂との質量比が40:60である塗工液を作製した。

作製した塗工液を、多孔質基材であるポリエチレン微多孔膜(膜厚:9μm、空孔率:36%、ガーレ値:162秒/100ml)の両面に塗工し、凝固液(水:ジメチルアセトアミド:トリプロピレングリコール=62:30:8[質量比]、温度40)に浸漬して固化させた。

次いで、塗工されたポリエチレン微多孔膜を水洗し、さらに乾燥させることで、ポリエチレン微多孔膜の両面に、両面厚み計5μmの耐熱性多孔質層が形成されたセパレータを得た。

【0122】

[実施例10]

実施例1において、P V D F系樹脂として、V D F以外の単量体成分として1.6mol 1%のH F Pと0.2mol 1%のアクリル酸とを含有しており、融点が165、Mwが193万、Mw/Mnが1.1の樹脂(A)と、5.7mol 1%のH F Pと0.2mol 1%のアクリル酸とを含有しており、融点が148、Mwが48万、Mw/Mnが3.4の樹脂(B)と、を50:50[質量比]の比率で混合して用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に接着性多孔質層が形成されたセパレータを作製した。

なお、樹脂(A)と樹脂(B)を上記の比率で混合してG P C測定を行った場合、Mw/Mnは5.1であった。

【0123】

[比較例1~4]

実施例1において、P V D F系樹脂を、表1に示す共重合体に変更した以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に接着性多孔質層が形成されたセパレータを作製した。

【0124】

実施例1~10及び比較例1~4の各セパレータの物性及び評価結果を表1に示す。

【0125】

10

20

30

【表1】

種類	含フッ素モノマー (VDF以外) mol%	式(1)のモー ノマー 単位量 mol%	T _m ℃	M _w	M _w /M _n	膜厚 μm	空孔率 %	ガーレ值 秒/100cc	セル強度 (プレス条件1)			セル強度 (プレス条件2)		サイクル試験 (40℃) 容量保持率 %	
									65℃	75℃	90℃	60℃	N		
実施例1	HFP	4.6	0.7	139	124	4.8	13.8	50	206	8.2	9.2	11.6	14.6	92	87
実施例2	HFP	3.9	0.5	138	98	3.5	13.3	48	245	8.2	9.4	10.1	14.0	92	87
実施例3	HFP	3.8	1.0	143	120	7.1	12.8	46	202	11.5	10.9	11.2	14.5	94	88
実施例4	HFP	5.2	0.6	148	52	5.1	13.5	48	203	7.1	10.9	9.8	9.3	87	82
実施例5	HFP	4.4	0.3	144	270	4.4	12.8	47	228	7.9	10.1	7.3	9.8	89	84
実施例6	HFP	3.8	0.1	153	87	5.3	12.6	45	209	6.9	6.9	7.2	8.7	88	83
実施例7	PPVE	3.6	0.8	152	140	5.4	12.5	44	225	7.1	9.2	9.5	10.1	92	87
実施例8	TFE	8.5	0.8	144	130	4.1	13.4	48	196	8.5	9.5	11.2	11.3	93	87
実施例9	HFP	4.6	0.7	139	124	4.8	13.9	48	197	10.9	10.6	7.8	12.1	93	88
実施例10	HFP	3.7	0.3	154	121	5.1	13.4	48	208	6.8	7.2	12.1	6.1	89	82
比較例1	HFP	5.2	0.5	136	86	2.6	13.3	48	207	8.1	4.5	5.4	11.5	90	79
比較例2	HFP	2.4	1.1	152	113	2.8	12.9	46	225	4.9	12.0	13.2	5.3	84	79
比較例3	HFP	5.7	0	138	126	5.0	13.4	49	229	4.4	4.3	5.2	79	74	
比較例4	HFP	3.5	0.4	143	31	5.2	13.5	49	206	4.6	4.7	4.5	5.3	82	77

【0126】

表1に示すように、接着性多孔質層に含まれるPVDF系樹脂の分子量分布と分子量ながらびにポリマー構造を制御した実施例1～10の場合、65～90の広い温度範囲でウエットヒートプレスを行った際の接着性が良好であり、セル強度が高くなつた。この場合

、緩やかなプレス条件において電極との接着が可能となることに加え、高温でも接着力を維持できることから、25°でのサイクル特性のみならず40°でのサイクル特性も良好な電池を得ることができた。

これに対して、比較例1の場合、比較的低いプレス温度でウェット接着性が発現するが、75~95°のプレス温度では接着性が不良であり、セル強度が低かった。また、より厳しい40°でのサイクル試験を実施した際に接着力の耐久性を維持することができず、特性が低下した。比較例2の場合、高温プレス時のウェット接着性は発現するが、マイルドな条件では接着力が発現しなかった。比較例3~4の場合、いずれの温度でもセル強度が向上しなかった。

【0127】

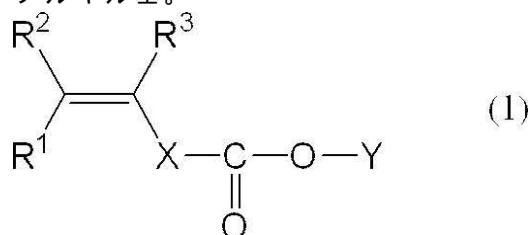
10

2017年9月13日に出願された日本出願特願2017-175717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。

【要約】

本発明の一実施形態は、多孔質基材と、前記多孔質基材の片面又は両面に設けられ、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層と、を備え、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、単量体成分としてフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン以外の含フッ素モノマーおよび式(1)で表されるモノマーを有し、かつ、数平均分子量に対する重量平均分子量の比である分子量分布が3.5以上10以下であり、重量平均分子量が50万以上300万以下である、非水系二次電池用セパレータを提供する。R¹~R³：水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基もしくはその誘導体、炭素数1~5のアルキル基；X：単結合、炭素数1~5のアルキレン基、置換基を有する炭素数1~5のアルキレン基；Y：水素原子、炭素数1~5のアルキル基、少なくとも1つのヒドロキシ基を含む炭素数1~5のアルキル基。



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2017/082261 (WO, A1)
特開2015-106564 (JP, A)
国際公開第2004/081109 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 2 / 16
B 32B 5 / 22
B 32B 27 / 30