

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6754628号
(P6754628)

(45) 発行日 令和2年9月16日(2020.9.16)

(24) 登録日 令和2年8月26日(2020.8.26)

(51) Int.Cl.

F 1

B 32 B	27/30	(2006.01)	B 32 B	27/30	D
B 32 B	27/32	(2006.01)	B 32 B	27/32	Z
B 32 B	5/32	(2006.01)	B 32 B	5/32	
H 01 M	10/0566	(2010.01)	H 01 M	10/0566	
H 01 M	2/16	(2006.01)	H 01 M	2/16	L

請求項の数 7 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2016-123056 (P2016-123056)

(22) 出願日

平成28年6月21日(2016.6.21)

(65) 公開番号

特開2017-226121 (P2017-226121A)

(43) 公開日

平成29年12月28日(2017.12.28)

審査請求日

平成31年3月19日(2019.3.19)

(73) 特許権者 000002093

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 緒方 俊彦

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9
8号 住友化学株式会社内

(72) 発明者 村上 力

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9
8号 住友化学株式会社内

審査官 塩屋 雅弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材と、前記多孔質基材の少なくとも一方の面に積層された、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層と、を含む積層体であって、

前記多孔質基材上に滴下したジエチルカーボネートの減少速度が、15秒/mg～21秒/mgであり、

前記多孔質基材上に滴下して10秒後のジエチルカーボネートのスポット径が20mm以上であり、かつ

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、I型結晶とII型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、前記I型結晶の含有量が、74モル%以上である、積層体。

(ここで、I型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける 765 cm^{-1} 付近の吸収強度から算出され、II型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける 840 cm^{-1} 付近の吸収強度から算出される。)

また、上記ジエチルカーボネートの減少速度および上記10秒後のジエチルカーボネートのスポット径の測定は、 $20\mu\text{L}$ のジエチルカーボネートを上記多孔質基材の上方、高さ5mmの位置から上記多孔質基材に滴下して実施する。)

【請求項 2】

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂が、フッ化ビニリデンのホモポリマー、および/または、フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフ

10

20

ルオロエチレン、トリクロロエチレン、およびフッ化ビニルから選択される少なくとも1種類のモノマーとの共重合体である、請求項1に記載の積層体。

【請求項3】

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が、20万以上、300万以下である、請求項1または2に記載の積層体。

【請求項4】

前記多孔質層が、フィラーを含んでいる、請求項1～3の何れか1項に記載の積層体。

【請求項5】

前記フィラーの体積平均粒子径が、0.01μm以上、10μm以下である、請求項4に記載の積層体。

10

【請求項6】

正極、請求項1～5の何れか1項に記載の積層体、および負極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7】

請求項1～5の何れか1項に記載の積層体をセパレータとして含む、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、積層体、より詳細には、非水電解液二次電池用セパレータとして使用することができる積層体に関する。

20

【背景技術】

【0002】

非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池は、エネルギー密度が高いのでパーソナルコンピュータ、携帯電話、携帯情報端末などに用いる電池として広く使用され、また最近では車載用の電池として開発が進められてきている。

【0003】

非水電解液二次電池では、充放電に伴って電極が膨張収縮を繰り返すために、電極とセパレータとの間で応力が発生し、電極活物質が脱落するなどして内部抵抗が増大し、サイクル特性が低下する問題があった。そこで、セパレータの表面にポリフッ化ビニリデンなどの接着性物質をコーティングすることでセパレータと電極との密着性を高める手法が提案されている（特許文献1、2）。しかしながら、接着性物質をコーティングした場合、セパレータのカールが顕在化する問題があった。セパレータにカールが発生すると、製造時のハンドリングが悪くなるため、捲回不良および組み立て不良等、電池の作製に問題が生じる場合がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第5355823号（2013年11月27日発行）

【特許文献2】特開2001-118558号（2001年4月27日公開）

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、このような問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、セパレータのカールの発生を十分抑制することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

発明者らは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材と当該多孔質基材上に積層されたポリフッ化ビニリデン系樹脂（以下、PVDF系樹脂とも称する）を含有する多孔質層を含む積層体であって、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の結晶形が適度に制御さ

50

れた積層体をセパレータとして使用することによって、カールの発生を十分抑制できる非水電解液二次電池を製造することができるを見出した。また、発明者らは、多孔質基材の電解液の保持性を制御することにより、電池特性、特に放電レート特性およびサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を製造することができるを見出した。

【0007】

本発明は、以下に示す積層体、非水電解液二次電池用部材および非水電解液二次電池を含み得る。

【0008】

本発明の積層体は、

ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材と、前記多孔質基材の少なくとも一方の面に積層された、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層と、を含む積層体であって、10

前記多孔質基材上に滴下したジエチルカーボネートの減少速度が、15秒/mg～21秒/mgであり、

前記多孔質基材上に滴下して10秒後のジエチルカーボネートのスポット径が20mm以上であり、かつ

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、α型結晶とβ型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、前記α型結晶の含有量が、36モル%以上である。

(ここで、α型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける765cm⁻¹付近の吸収強度から算出され、β型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける840cm⁻¹付近の吸収強度から算出される。)20

本発明の積層体において、

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂が、フッ化ビニリデンのホモポリマー、および/または、フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリクロロエチレン、およびフッ化ビニルから選択される少なくとも1種類のモノマーとの共重合体であることが好ましい。

【0009】

本発明の積層体において、

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が、20万以上、300万以下であることが好ましい。30

【0010】

本発明の積層体において、

前記多孔質層が、フィラーを含んでいることが好ましい。

【0011】

また、前記フィラーの体積平均粒子径が、0.01μm以上、10μm以下であることがより好ましい。

【0012】

本発明の非水電解液二次電池用部材は、正極、本発明の積層体、および負極がこの順で配置されてなる。

本発明の非水電解液二次電池は、本発明の積層体をセパレータとして含む。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明の積層体は、カールの発生を抑制することができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の一実施の形態について、詳細に説明する。尚、本出願において、「A～B」とは、「A以上、B以下」であることを示している。

【0015】

[実施形態1：積層体]

本発明の実施形態1に係る積層体は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材

50

と、前記多孔質基材の少なくとも一方の面に積層された、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層と、を含む積層体であって、

前記多孔質基材上に滴下したジエチルカーボネートの減少速度が、15秒/mg～21秒/mgであり、前記多孔質基材上に滴下して10秒後のジエチルカーボネートのスポット径が20mm以上であり、かつ、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、型結晶と型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、前記型結晶の含有量が、36モル%以上である、積層体である。

(ここで、型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける765cm⁻¹付近の吸収強度から算出され、型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける840cm⁻¹付近の吸収強度から算出される。))

10

<多孔質基材>

本発明における多孔質基材は、本発明の積層体の基材であり、ポリオレフィンを主成分とし、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できるとなっている。多孔質基材は、1つの層から形成されるものであってもよいし、複数の層が積層されて形成されるものであってもよい。

【0016】

「ポリオレフィン系樹脂を主成分とする」とは、多孔質基材に占めるポリオレフィン系樹脂の割合が、多孔質基材全体の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。また、上記ポリオレフィン系樹脂には、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ 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、当該多孔質基材を含む積層体、および当該積層体からなる非水電解液二次電池用セパレータの強度が向上するのでより好ましい。

20

【0017】

多孔質基材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を(共)重合してなる単独重合体(例えば、ポリエチレン、ポリブロピレン、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。当該ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン(エチレン-オレフィン共重合体)、重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレン等が挙げられ、このうち、重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンがさらに好ましい。

30

【0018】

多孔質基材の膜厚は、当該多孔質基材を含む積層体の膜厚を考慮して適宜決定すればよいものの、4～40μmであることが好ましく、5～20μmであることがより好ましい。

【0019】

多孔質基材の膜厚が上述の範囲よりも小さい場合、当該多孔質基材を含む積層体を、非水電解液二次電池用セパレータとして備える非水電解液二次電池において、電池の破損等による内部短絡を充分に防止することができない。また、多孔質基材における電解液の保持量が低下する。一方、多孔質基材の膜厚が上述の範囲よりも大きい場合には、非水電解液二次電池用セパレータとして使用され得る当該多孔質基材を含む積層体全域におけるリチウムイオンの透過抵抗が増加する。従って、当該多孔質基材を含む積層体を、非水電解液二次電池用セパレータとして備える非水電解液二次電池において、充放電サイクルを繰り返すと正極が劣化し、放電レート特性やサイクル特性が低下する。また、正極および負極間の距離が増加するので非水電解液二次電池が大型化する。

40

【0020】

多孔質基材の単位面積当たりの目付は、非水電解液二次電池用セパレータとして使用され得る当該多孔質基材を含む積層体の強度、膜厚、重量、およびハンドリング性を考慮し

50

て適宜決定すればよい。具体的には、非水電解液二次電池用セパレータとして当該多孔質基材を含む積層体を備える当該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、 $4 \sim 20 \text{ g / m}^2$ であることが好ましく、 $5 \sim 12 \text{ g / m}^2$ であることがより好ましい。

【0021】

多孔質基材の透気度は、ガーレ値で $30 \sim 500 \text{ sec / 100 mL}$ であることが好ましく、 $50 \sim 300 \text{ sec / 100 mL}$ であることがより好ましい。多孔質基材が上記透気度を有することにより、非水電解液二次電池用セパレータとして使用され得る当該多孔質基材を含む積層体が、充分なイオン透過性を得ることができる。

【0022】

多孔質基材の空隙率は、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に、 $20 \sim 80$ 体積%であることが好ましく、 $30 \sim 75$ 体積%であることがより好ましい。

【0023】

多孔質基材の空隙率が 20 体積%を下回ると、当該多孔質基材の抵抗が増加する。また、多孔質基材の空隙率が 80 体積%を上回ると、当該多孔質基材の機械的強度が低下する。

【0024】

また、多孔質基材が有する細孔の孔径は、非水電解液二次電池用セパレータとして使用され得る当該多孔質基材を含む積層体が、充分なイオン透過性を得ることができ、かつ、非水電解液二次電池用セパレータとして使用される際に、正極や負極への粒子の入り込みを防止することができるように、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.14 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0025】

本発明における多孔質基材は、前記多孔質基材上に滴下したジエチルカーボネート（以下、DECとも称する）の減少速度が、 $15 \text{ 秒 / mg} \sim 21 \text{ 秒 / mg}$ であり、好ましくは、 $16 \text{ 秒 / mg} \sim 20 \text{ 秒 / mg}$ であり、より好ましくは、 $17 \text{ 秒 / mg} \sim 19 \text{ 秒 / mg}$ である。

【0026】

多孔質基材上に滴下したジエチルカーボネートの減少速度が、 15 秒 / mg よりも小さいことは、当該多孔質基材を含む積層体を非水電解液二次電池用セパレータまたは非水電解液二次電池用セパレータの部材として用いて、非水電解液二次電池を構成した場合に、多孔質基材の保液性が乏しいことを示す。その結果、非水電解液二次電池内にて液枯れが発生し易くなり、そのサイクル特性が低下する。また、多孔質基材上に滴下したジエチルカーボネートの減少速度が、 21 秒 / mg よりも大きいことは、当該多孔質基材を含む積層体を非水電解液二次電池用セパレータまたは非水電解液二次電池用セパレータの部材として用いて、非水電解液二次電池を構成した場合に、多孔質基材の空孔（空隙）内における、流体（DEC等の電解液、充放電時に電池内にて電解液から発生するガス）の移動速度が遅いことを示す。その結果、充放電時の電極への電解液供給不足による液枯れ、および上記発生ガスの上記空隙内への滞留に伴う、当該セパレータのイオン透過抵抗の増大（イオン透過性の減少）を招き、非水電解液二次電池のサイクル特性が低下する。

【0027】

本明細書において、「多孔質基材上に滴下したジエチルカーボネートの減少速度」とは、多孔質基材上にDECを滴下した場合の、当該DECの蒸発速度を示し、以下の測定条件の下、以下の方法によって測定される。

測定条件：大気圧；室温（約 25°C ）；湿度 $60 \sim 70\%$ ；風速 0.2 m / s 以下；

測定方法：

（i）多孔質基材を $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 角の正方形に切り出し、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）板上に載せ、上記多孔質基材を載せたPTFE板を分析天秤に載せてゼロ点補正する。

10

20

30

40

50

(i i) 先端にピペットチップを装着したマイクロピペットを用いて、DEC 20 mLを測り取る。

(i i i) (i) にてゼロ点補正した上記分析天秤に載せた多孔質基材の上方、高さ 5 mm の位置から、上記多孔質基材の中心部に向けて、(i i) にて測り取った DEC を 20 μ L 滴下した後、分析天秤の目盛、すなわち DEC の重量を測定する。

(i v) (i i i) にて測定した DEC の重量が 15 mg から 5 mg になるまでの時間を測定し、測定された時間を DEC の重量変化量 (10 mg) にて割ることにより、「多孔質基材上に滴下したジエチルカーボネートの減少速度」(秒 / mg) を算出する。

【 0 0 2 8 】

本発明における多孔質基材は、多孔質基材上に滴下して 10 秒後のジエチルカーボネットのスポット径が、20 mm 以上であり、好ましくは 21 mm 以上、より好ましくは 22 mm 以上である。また、上記スポット径は、30 mm 以下であることが好ましい。10

【 0 0 2 9 】

多孔質基材上に滴下して 10 秒後のジエチルカーボネットのスポット径が、20 mm より小さいことは、滴下した DEC が多孔質基材内部の空隙に取り込まれる速度が遅く、多孔質基材の電解液 (DEC など) との親和性が低いことを示し、従って、当該多孔質基材を含む積層体を非水電解液二次電池用セパレータまたは非水電解液二次電池用セパレータの部材として用いて、非水電解液二次電池を構成した場合に、多孔質基材内における DEC 等の電解液の移動速度、特に充放電時の電極合材層から多孔質基材内部への取り込み速度が遅くなるとともに、多孔質基材内部への電解液浸透力低下にともない、多孔質基材内部における保液量が低下するため、電池充放電を繰り返す事で、セパレータと電極との界面や多孔基材内部に局所的な電解液枯渇部が発生し易くなる。その結果、電池内部の抵抗値の増大を招き、非水電解液二次電池のサイクル特性が低下する。また、多孔質基材上に滴下して 10 秒後のジエチルカーボネットのスポット径が、30 mm より大きいことは、当該多孔質基材を含む積層体を非水電解液二次電池用セパレータまたは非水電解液二次電池用セパレータの部材として用いて、非水電解液二次電池を構成した場合に、多孔質基材と電解液との親和性が高くなり過ぎ、多孔質基材内部に電解液が保持され易くなり過ぎることを示す。その結果、充放電時の電極への電解液供給不足による液枯れが生じ易く、非水電解液二次電池の放電レート特性及びサイクル特性が低下することがある。20

【 0 0 3 0 】

本明細書において、「多孔質基材上に滴下して 10 秒後のジエチルカーボネットのスポット径」とは、多孔質基材上に DEC を 20 μ L 滴下してから 10 秒間経過後に、当該多孔質基材に残る DEC の滴下跡の直径を示し、以下の測定条件の下、以下の方法によって測定される。30

測定条件：大気圧；室温（約 25 ℃）；湿度 60 ~ 70 %；風速 0.2 m / s 以下；

測定方法：上述の「多孔質基材上に滴下したジエチルカーボネットの減少速度」の測定方法における工程 (i) ~ (i i i) と同様の工程を行い、多孔質基材の上方、高さ 5 mm の位置から、上記多孔質基材の中心部に向けて、DEC を 20 μ L 滴下し、10 秒間経過後に、当該多孔質基材に残る DEC の滴下跡の直径を測定する。

【 0 0 3 1 】

尚、上述のジエチルカーボネットの減少速度、および上述のスポット径の測定において、多孔質基材表面に樹脂粉や無機物等の付着物が存在する場合などは、必要に応じ測定前に多孔質基材を DEC 等の有機溶剤および / または水に浸漬し、前記付着物等を洗浄除去した後、溶剤や水を乾燥する等の前処理を行ってもよい。40

【 0 0 3 2 】

上述のジエチルカーボネットの減少速度、および上述のスポット径を制御する方法としては、後述する多孔質基材の製造方法において、「T ダイ押出温度」および「延伸後熱固定温度」を特定の範囲とする方法が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

また、本発明の積層体において、多孔質基材上に後述するポリフッ化ビニリデン系樹脂50

を含有する多孔質層が積層されるが、それ以外の多孔質層として、接着層や耐熱層、保護層等の公知の多孔質層をさらに備えていてもよい。本発明の積層体を作製する場合、すなわち上記多孔質基材上に後述するポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層を積層させる場合には、上記多孔質層を形成する前に、つまり、後述する塗工液を塗工する前に、上記多孔質基材に親水化処理を施しておくことがより好ましい。多孔質基材に親水化処理を施しておくことにより、塗工液の塗工性がより向上し、それゆえ、より均一な多孔質層を形成することができる。この親水化処理は、塗工液に含まれる溶媒（分散媒）に占める水の割合が高い場合に有効である。上記親水化処理としては、具体的には、例えば、酸やアルカリ等による薬剤処理、コロナ処理、プラズマ処理等の公知の処理が挙げられる。上記親水化処理のうち、比較的短時間で多孔質基材を親水化することができる上に、親水化が多孔質基材の表面近傍のみに限られ、多孔質基材の内部を変質しないことから、コロナ処理がより好ましい。10

【0034】

[多孔質層]

本発明における多孔質層は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層であって、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂中の、型結晶と型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、前記型結晶の含有量が、36モル%以上である。

【0035】

ここで、型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける765cm⁻¹付近の吸収強度から算出され、型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける840cm⁻¹付近の吸収強度から算出される。20

【0036】

本発明における多孔質層は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂（PVD F系樹脂）を含む。多孔質層は、内部に多数の細孔を有し、これら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或いは液体が通過可能となった層である。また、本発明における多孔質層が非水電解液二次電池用セパレータを構成する部材として使用される場合、前記多孔質層は、当該セパレータの最外層として、電極と接着し得る層となり得る。

【0037】

PVD F系樹脂としては、例えば、フッ化ビニリデンのホモポリマー（すなわちポリフッ化ビニリデン）；フッ化ビニリデンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体（ポリフッ化ビニリデン共重合体）；これらの混合物；が挙げられる。フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーとしては、例えば、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリクロロエチレン、フッ化ビニル等が挙げられ、1種類または2種類以上を用いることができる。PVD F系樹脂は、乳化重合または懸濁重合で合成し得る。30

【0038】

PVD F系樹脂は、その構成単位の総量を100モル%とした場合に、構成単位としてフッ化ビニリデンが通常、85モル%以上、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、更に好ましくは98モル%以上含まれている。フッ化ビニリデンが85モル%以上含まれていると、電池製造時の加圧や加熱に耐え得る機械的強度と耐熱性とを確保し易い。40

【0039】

また、多孔質層は、例えば、ヘキサフルオロプロピレンの含有量が互いに異なる2種類のPVD F系樹脂（下記第一の樹脂と第二の樹脂）を含有する態様も好ましい。

- ・第一の樹脂：ヘキサフルオロプロピレンの含有量が0モル%を超え、1.5モル%以下であるフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、またはフッ化ビニリデン単独重合体（ヘキサフルオロプロピレンの含有量が0モル%）。

- ・第二の樹脂：ヘキサフルオロプロピレンの含有量が1.5モル%を超えるフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体。

【0040】

50

前記 2 種類の P V D F 系樹脂を含有する多孔質層は、何れか一方を含有しない多孔質層に比べて、電極との接着性が向上する。また、前記 2 種類の P V D F 系樹脂を含有する多孔質層は、何れか一方を含有しない多孔質層に比べて、非水電解液二次電池用セパレータを構成する他の層（例えば、多孔質基材層）との接着性が向上し、これら層間の剥離力が向上する。第一の樹脂と第二の樹脂との混合比（質量比、第一の樹脂：第二の樹脂）は、15：85～85：15 の範囲が好ましい。

【 0 0 4 1 】

P V D F 系樹脂は、重量平均分子量が 20 万～300 万の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が 20 万以上であると、多孔質層が電極との接着処理に耐え得る力学物性を確保することができ、十分な接着性が得られる傾向がある。一方、重量平均分子量が 300 万以下であると、塗工成形するときの塗工液の粘度が高くなり過ぎずに成形性に優れる傾向がある。重量平均分子量は、より好ましくは 20 万～200 万の範囲であり、さらに好ましくは 50 万～150 万の範囲である。

【 0 0 4 2 】

P V D F 系樹脂のフィブリル径は、前記多孔質層を含む非水電解液二次電池のサイクル特性の観点から、10 nm～1000 nm の範囲であることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明に係る多孔質層は、P V D F 系樹脂以外の他の樹脂を含んでいてもよい。他の樹脂としては、例えば、スチレン・ブタジエン共重合体；アクリロニトリルやメタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体または共重合体；ポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル類；等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

本発明における多孔質層は、フィラーを含み得る。前記フィラーは、無機フィラーまたは有機フィラーであり得る。本発明における多孔質層がフィラーを含む場合、前記フィラーの含有量は、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂および前記フィラーの総量に占める前記フィラーの割合が、1 質量%以上、99 質量%以下であることが好ましく、10 質量%以上、98 質量%以下であることがより好ましい。フィラーを含有することで、前記多孔質層を含むセパレータの滑り性や耐熱性を向上し得る。フィラーとしては、非水電解液に安定であり、かつ、電気化学的に安定な無機フィラーまたは有機フィラーであれば特に限定されない。電池の安全性を確保する観点からは、耐熱温度が 150 以上 のフィラーが好ましい。

【 0 0 4 5 】

有機フィラーとしては、例えば、架橋ポリアクリル酸、架橋ポリアクリル酸エステル、架橋ポリメタクリル酸、架橋ポリメタクリル酸メチル等の架橋ポリメタクリル酸エステル；架橋ポリシリコーン、架橋ポリスチレン、架橋ポリジビニルベンゼン、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体架橋物、ポリイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物等の架橋高分子微粒子；ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド、ポリアセタール、熱可塑性ポリイミド等の耐熱性高分子微粒子；等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

有機フィラーを構成する樹脂（高分子）は、前記例示した分子種の混合物、変性体、誘導体、共重合体（ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体）、または架橋体であってもよい。

【 0 0 4 7 】

無機フィラーとしては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化クロム、水酸化ジルコニア、水酸化ニッケル、水酸化ホウ素等の金属水酸化物；アルミナ、ジルコニア等の金属酸化物、およびその水和物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；ケイ酸カルシウム、タルク等の粘土鉱物；等が挙げられる。難燃性付与等の電池安全性向上の観点から、金属水酸化物、金属酸化物の水和物、炭酸塩が好ましく、絶縁性ならびに耐酸化性の觀

10

20

30

40

50

点から金属酸化物が好ましい。

【0048】

前記フィラーは、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせて使用してもよく、或いは有機フィラーおよび無機フィラーを組み合わせて使用してもよい。

【0049】

前記フィラーの体積平均粒子径は、良好な接着性および滑り性の確保、並びに、積層体の成形性の観点から、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。その下限値としては $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。その上限値としては $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

【0050】

前記フィラーの形状は、任意であり、特に限定されない。前記フィラーの形状は、粒子状であり得、例えば、球形状、橢円形状、板状、棒状、不定形状の何れでもよい。電池の短絡防止の観点から、前記フィラーは、板状の粒子や、凝集していない一次粒子であることが好ましい。

【0051】

フィラーは、多孔質層の表面に微細な凹凸を形成することで滑り性を向上させ得るものであるが、フィラーが板状の粒子や凝集していない一次粒子である場合には、フィラーによって多孔質層の表面に形成される凹凸がより微細になり、多孔質層と電極との接着性がより良好となる。

【0052】

本発明における多孔質層における平均膜厚は、電極との接着性および高エネルギー密度を確保する観点から、多孔質基材の片面において $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。

【0053】

多孔質層の膜厚が多孔質基材の片面において $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして用いたときに、電池の破損等による内部短絡を充分に防止することができない。また、多孔質層における電解液の保持量が低下する。一方、多孔質基材の片面において $10\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして用いたときに、当該セパレータ全域におけるリチウムイオンの透過抵抗が増加するので、充放電のサイクルを繰り返すと正極が劣化し、放電レート特性および充放電のサイクル特性（以下、単にサイクル特性と称する場合もある）が低下する。また、正極および負極間の距離が増加するので非水電解液二次電池が大型化する。

【0054】

多孔質層の物性に関する下記説明においては、多孔質基材の両面に多孔質層が積層される場合には、物性とは、非水電解液二次電池としたときの、多孔質基材における正極と対向する面に積層された多孔質層の物性を少なくとも指す。

【0055】

多孔質層の単位面積当たりの目付（片面当たり）は、積層体の強度、膜厚、重量、およびハンドリング性を考慮して適宜決定すればよいものの、積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして用いた場合の当該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、 $0.5 \sim 20\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 10\text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。多孔質層の目付が上記範囲を超える場合には、積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして用いたときに、非水電解液二次電池が重くなる。

【0056】

また、多孔質層の1平方メートル当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。つまり、多孔質層の成分体積目付（片面当たり）は、 $0.5 \sim 20\text{ cm}^3 / \text{m}^2$ であることが好ましく、 $1 \sim 10\text{ cm}^3 / \text{m}^2$ であることがより好ましく、 $2 \sim 7\text{ cm}^3 / \text{m}^2$ であることがさらに好ましい。多孔質

10

20

30

40

50

層の成分体積目付が $0.5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ を下回る場合には、積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして用いたときに、電池の破損等による内部短絡を充分に防止することができない。また、多孔質層の成分体積目付が $20 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ を上回る場合には、積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして用いたときに、当該セパレータ全域におけるリチウムイオンの透過抵抗が増加するので、充放電のサイクルを繰り返すと正極が劣化し、放電レート特性および充放電のサイクル特性が低下する。

【0057】

上記多孔質層の成分体積目付は、以下の方法を用いて算出する。

(1) 多孔質層の目付に、当該多孔質層を構成する各成分の重量濃度（多孔質層中の重量濃度）を乗じて、各成分の目付を算出する。10

(2) (1)にて得られた各成分の目付を、各々、各成分の真比重で除し、得られた数値の総和を、B層の成分体積目付とする。

【0058】

多孔質層の空隙率は、充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、上記多孔質層および上記多孔質層を含む非水電解液二次電池用セパレータが、充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く、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

【0059】

本発明に係る多孔質層における表面粗さは、十点平均粗さ(R_z)で、 $0.8 \mu\text{m} \sim 8.0 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.9 \mu\text{m} \sim 6.0 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $1.0 \mu\text{m} \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。十点平均粗さ(R_z)は、JIS B 0601-1994(またはJIS B 0601-2001の R_z j i s)に準じた方法により測定される値である。具体的には、 R_z は、小坂研究所社製のET4000を用いて、測定長さ 1.25 mm 、測定速度 0.1 mm/s 、温湿度 $25 / 50 \% \text{ RH}$ の条件にて測定される値である。20

【0060】

本発明に係る多孔質層における動摩擦係数は、 $0.1 \sim 0.6$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.4$ がより好ましく、 $0.1 \sim 0.3$ がさらに好ましい。動摩擦係数は、JIS K 7125に準じた方法により測定される値である。具体的には、本発明における動摩擦係数は、ヘイドン社製のサーフェイスプロパティスターを用いて測定される値である。30

【0061】

< PVDF系樹脂の結晶形>

本発明に係る多孔質層に含まれるPVDF系樹脂において、 α 型結晶および γ 型結晶の含有量の合計を100モル%とした場合の α 型結晶の含有量は、36モル%以上であり、好ましくは39モル%以上であり、より好ましくは60モル%以上であり、さらに好ましくは70モル%以上である。また、好ましくは95モル%以下である。前記 α 型結晶の含有量が36モル%以上であることによって、前記多孔質層を含む積層体が、カールの発生が抑制された非水電解液二次電池用セパレータ等の非水電解液二次電池を構成する部材として利用され得る。40

【0062】

本発明の積層体がカール状に変形することを抑制することができる理由としては、多孔質基材との密着性が強い α 型結晶のPVDF系樹脂の含有量が少なくなることにより、多孔質基材の変形に対する追従性が適度に小さくなること、剛性のある α 型結晶のPVDF系樹脂の含有量が多くなることにより、変形に対する耐性の向上といったこと等が考えられる。

【0063】

型結晶のPVDF系樹脂は、PVDF系樹脂を構成する重合体に含まれるPVDF骨格において、前記骨格中の分子鎖にある1つの主鎖炭素原子に結合するフッ素原子(また50

は水素原子)に対し、一方の隣接する炭素原子に結合した水素原子(またはフッ素原子)がトランスの位置に存在し、かつ、もう一方(逆側)に隣接する炭素原子に結合する水素原子(またはフッ素原子)がゴーシュの位置(60°の位置)に存在し、その立体構造の連鎖が2つ以上連続する

【0064】

【数1】

(TGT \overline{G} 型構造)

【0065】

であり、分子鎖が、

10

【0066】

【数2】

TGT \overline{G}

【0067】

型でC-F₂、C-H₂結合の双極子能率が分子鎖に垂直な方向と平行な方向とにそれぞれ成分を有している。

【0068】

型結晶のPVDF系樹脂は、IRスペクトルにおいて、1212cm⁻¹付近、1183cm⁻¹付近および765cm⁻¹付近に特徴的なピーク(特性吸収)を有し、粉末X線回折分析において、2=17.7°付近、18.3°付近および19.9°付近に特徴的なピークを有する。

20

【0069】

型結晶のPVDF系樹脂は、PVDF系樹脂を構成する重合体に含まれるPVDF骨格において、前記骨格中の分子鎖の1つの主鎖炭素に隣り合う炭素原子に結合したフッ素原子と水素原子がそれぞれトランスの立体配置(TT型構造)、すなわち隣り合う炭素原子に結合するフッ素原子と水素原子とが、炭素-炭素結合の方向から見て180°の位置に存在する。

【0070】

型結晶のPVDF系樹脂は、PVDF系樹脂を構成する重合体に含まれるPVDF骨格において、前記骨格全体が、TT型構造を有していてもよい。また、前記骨格の一部がTT型構造を有し、かつ、少なくとも4つの連続するPVDF単量体単位のユニットにおいて前記TT型構造の分子鎖を有するものであってもよい。何れの場合もTT型構造の部分がTT型の主鎖を構成する炭素-炭素結合は、平面ジグザグ構造を有し、C-F₂、C-H₂結合の双極子能率が分子鎖に垂直な方向の成分を有している。

30

【0071】

型結晶のPVDF系樹脂は、IRスペクトルにおいて、1274cm⁻¹付近、1163cm⁻¹付近および840cm⁻¹付近に特徴的なピーク(特性吸収)を有し、粉末X線回折分析において、2=21°付近に特徴的なピークを有する。

【0072】

40

なお、型結晶のPVDF系樹脂は、PVDF系樹脂を構成する重合体に含まれるPVDF骨格において、TT型構造とTG型構造が交互に連続して構成された立体構造を有しており、IRスペクトルにおいて、1235cm⁻¹付近、および811cm⁻¹付近に特徴的なピーク(特性吸収)を有し、粉末X線回折分析において、2=18°付近に特徴的なピークを有する。

【0073】

< PVDF系樹脂における 型結晶、型結晶の含有率の算出方法>
PVDF系樹脂における 型結晶、型結晶の含有率は、例えば、以下の(i)~(ii)に記載の方法にて算出され得る。

【0074】

50

(i) 計算式

B e e r の法則 : $A = b C \dots (1)$

(式中、Aは吸光度、bはモル吸光定数、Cは濃度を表す)

前記式(1)において、 α 型結晶の特性吸収の吸光度をA _{α} 、 β 型結晶の特性吸収の吸光度をA _{β} 、 α 型結晶のP V D F系樹脂のモル吸光定数をE _{α} 、 β 型結晶のP V D F系樹脂のモル吸光定数をE _{β} 、 α 型結晶のP V D F系樹脂の濃度をC _{α} 、 β 型結晶のP V D F系樹脂の濃度をC _{β} とすると、 α 型結晶と β 型結晶とのそれぞれの吸光度の割合は、

$$A_{\alpha} / A_{\beta} = (E_{\alpha} / E_{\beta}) \times (C_{\alpha} / C_{\beta}) \dots (1a)$$

となる。

【0075】

10

ここで、モル吸光定数の補正係数(E _{α} ' / E _{β} ')をE'とするとき、 α 型結晶および β 型結晶の合計に対する α 型結晶のP V D F系樹脂の含有率F(%) = (C _{α} / (C _{α} + C _{β}))は、以下の式(2a)で表される。

【0076】

$$\begin{aligned} F(\%) &= \{ (1 / E') \times (A_{\alpha} / A_{\beta}) \} / \{ 1 + (1 / E') \times (A_{\alpha} / A_{\beta}) \} \\ &= A_{\alpha} / \{ (E' \times A_{\beta}) + A_{\alpha} \} \dots (2a) \end{aligned}$$

従って、補正係数E'を決定すれば、実測した α 型結晶の特性吸収の吸光度A _{α} 、 β 型結晶の特性吸収の吸光度A _{β} の値から、 α 型結晶および β 型結晶の合計に対する α 型結晶のP V D F系樹脂の含有率F(%)を算出することができる。また、算出したF(%)から α 型結晶および β 型結晶の合計に対する α 型結晶のP V D F系樹脂の含有率F(%)を算出することができる。

20

【0077】

(ii) 補正係数E'の決定方法

α 型結晶のみからなるP V D F系樹脂のサンプルと β 型結晶のみからなるP V D F系樹脂のサンプルとを混合して、 α 型結晶のP V D F系樹脂の含有率F(%)が判っているサンプルを調製し、I Rスペクトルを測定する。得られるI Rスペクトルにおいて、 α 型結晶の吸光特性の吸光度(ピーク高さ)A _{α} 、 β 型結晶の吸光特性の吸光度(ピーク高さ)A _{β} を測定する。

【0078】

30

続いて、式(2a)をE'に関して解いた、以下の式(3a)に代入して補正係数E'を求める。

【0079】

$$E' = \{ A_{\alpha} \times (1 - F(\%)) \} / (A_{\alpha} \times F(\%)) \dots (3a)$$

混合比を変更した複数のサンプルに関して、I Rスペクトルの測定を行い、前記方法にて、それぞれのサンプルに関して補正係数E'を求め、それらの平均値を算出する。

【0080】

(iii) 試料中の α 型結晶、 β 型結晶の含有率の算出

前記(iii)にて算出した補正係数E'の平均値と、試料のI Rスペクトルの測定結果とに基づいて、各試料における α 型結晶および β 型結晶の合計に対する α 型結晶のP V D F系樹脂の含有率F(%)を算出する。

40

【0081】

具体的には、後述する作製方法にて前記多孔質層を含む積層体を作製し、当該積層体を切り出して測定用の試料を作製した後、室温(約25℃)下、FT-I Rスペクトロメーター(ブルカー・オプティクス株式会社製；ALPHA Platinum-ATRモデル)を用いて、前記試料に関して、分解能4 cm⁻¹、スキャン回数512回で、測定領域である波数4000 cm⁻¹ ~ 400 cm⁻¹の赤外線吸収スペクトルを測定する。ここで、切り出される測定用試料は、好ましくは80 mm × 80 mm角の正方形である。しかしながら、上記赤外線吸収スペクトルを測定することができる大きさであれば足りるので、測定用試料の大きさ、形はこれに限定されない。そして、得られたスペクトルから、

50

型結晶の特性吸収である 765 cm^{-1} の吸収強度 (A₁) と 型結晶の特性吸収である 840 cm^{-1} の吸収強度 (A₂) とを求める。前記波数に対応する各ピークを形成する開始の点と終了の点とを直線で結び、その直線とピーク波数との長さを吸収強度とする。型結晶は、波数 775 cm^{-1} ~ 745 cm^{-1} の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を 765 cm^{-1} の吸収強度 (A₁) とし、型結晶は、波数 850 cm^{-1} ~ 815 cm^{-1} の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を 840 cm^{-1} の吸収強度 (A₂) とする。なお、本明細書においては、前記補正係数 E' の平均値は、1.681 (特開 2005-200623 号公報の記載を参考) として、前記 型結晶の含有率 F (%) (%) を算出している。その算出式は、以下の式 (4a) である。

【0082】

10

$$F(%) = [1 - \{840\text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度 } (A_2) / (765\text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度 } (A_1) \times \text{補正係数 } (E') (1.681) + 840\text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度 } (A_2)\}] \times 100 \dots (4a)$$

【0083】

[多孔質層の製造方法]

本発明に係る多孔質層は、例えば、後述する本発明に係る積層体、非水電解液二次電池用セパレータの製造方法と同様の方法にて製造され得る。

【0084】

20

[積層体]

本発明の積層体は、上述の多孔質基材の片面または両面に上述の多孔質層が積層している構成を備える。

【0085】

本発明における積層体の膜厚は、 $5.5\text{ }\mu\text{m}$ ~ $45\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $6\text{ }\mu\text{m}$ ~ $25\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0086】

本発明における積層体の透気度は、ガーレ値で $30 \sim 1000\text{ sec}/100\text{ mL}$ であることが好ましく、 $50 \sim 800\text{ sec}/100\text{ mL}$ であることがより好ましい。積層体が上記透気度を有することにより、積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして用いたときに、充分なイオン透過性を得ることができる。透気度が上記範囲を超える場合には、積層体の空隙率が高いために積層構造が粗になっていることを意味し、結果として積層体の強度が低下して、特に高温での形状安定性が不充分になるおそれがある。一方、透気度が上記範囲未満の場合には、非水電解液二次電池用セパレータとして用いたときに、充分なイオン透過性を得ることができず、非水電解液二次電池の電池特性を低下させことがある。

30

【0087】

尚、本発明における積層体は、上記多孔質基材および多孔質層の他に、必要に応じて、耐熱層や接着層、保護層等の公知の多孔膜を、本発明の目的を損なわない範囲で含んでいてもよい。

【0088】

40

[実施形態 2：非水電解液二次電池用部材、実施形態 3：非水電解液二次電池]

本発明の実施形態 2 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 に係る積層体、および負極がこの順で配置されていることを特徴とする。また、本発明の実施形態 3 に係る非水電解液二次電池は、本発明の実施形態 1 に係る積層体をセパレータとして含むことを特徴とし、本発明の実施形態 2 に係る非水電解液二次電池用部材を含むことが好ましい。尚、本発明の実施形態 3 に係る非水電解液二次電池は、他に非水電解液を含む。

【0089】

[非水電解液]

本発明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り、特に限定されないが、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

50

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、 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。上記リチウム塩のうち、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選択される少なくとも1種のフッ素含有リチウム塩がより好ましい。

【0090】

本発明における非水電解液を構成する有機溶媒としては、具体的には、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタン等のカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペントフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、-ブチロラクトン等のエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドン等のカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ブロパンサルトン等の含硫黄化合物；並びに、上記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。上記有機溶媒のうち、カーボネート類がより好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒、または、環状カーボネートとエーテル類との混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒としては、作動温度範囲が広く、かつ、負極活物質として天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛材料を用いた場合においても難分解性を示すことから、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒がさらに好ましい。

【0091】

〔正極〕

正極としては、通常、正極活物質、導電材および結着剤を含む正極合剤を正極集電体上に担持したシート状の正極を用いる。

【0092】

上記正極活物質としては、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、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。上記リチウム複合酸化物のうち、平均放電電位が高いことから、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム等の-NaFeO₂型構造を有するリチウム複合酸化物、リチウムマンガンスピネル等のスピネル型構造を有するリチウム複合酸化物がより好ましい。当該リチウム複合酸化物は、種々の金属元素を含んでいてもよく、複合ニッケル酸リチウムがさらに好ましい。

【0093】

さらに、Ti、Zr、Ce、Y、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素のモル数とニッケル酸リチウム中のNiのモル数との和に対して、上記少なくとも1種の金属元素の割合が0.1～20モル%となるように当該金属元素を含む複合ニッケル酸リチウムを用いると、高容量での使用におけるサイクル特性に優れるのでさらにより好ましい。中でもAlまたはMnを含み、かつ、Ni比率が85%以上、さらに好ましくは90%以上である活物質が、当該活物質を含む正極を備える非水電解液二次電池の高容量での使用におけるサイクル特性に優れることから、特に好ましい。

【0094】

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、

10

20

30

40

50

熱分解炭素類、炭素繊維、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、例えば人造黒鉛とカーボンブラックとを混合して用いる等、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0095】

上記結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレンの共重合体、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、エチレン - テトラフルオロエチレンの共重合体、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の共重合体、熱可塑性ポリイミド、ポリエチレン、およびポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、アクリル樹脂、並びに、ステレンブタジエンゴムが挙げられる。尚、結着剤は、増粘剤としての機能も有している。10

【0096】

正極合剤を得る方法としては、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して正極合剤を得る方法；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て正極合剤を得る方法；等が挙げられる。

【0097】

上記正極集電体としては、例えば、Al、Ni、ステンレス等の導電体が挙げられ、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。

【0098】

シート状の正極の製造方法、即ち、正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、20
例えば、正極合剤となる正極活物質、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て正極合剤を得た後、当該正極合剤を正極集電体に塗工し、乾燥して得られたシート状の正極合剤を加圧して正極集電体に固着する方法；等が挙げられる。

【0099】

[負極]

負極としては、通常、負極活物質を含む負極合剤を負極集電体上に担持したシート状の負極を用いる。シート状の負極には、好ましくは上記導電材、及び、上記結着剤が含まれる。

【0100】

上記負極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な材料、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、具体的には、例えば、(1)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、有機高分子化合物焼成体等の炭素質材料；(2)正極よりも低い電位でリチウムイオンのドープ・脱ドープを行う酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物；(3)アルカリ金属と合金化するアルミニウム(Al)、鉛(Pb)、錫(Sn)、ビスマス(Bi)、シリコン(Si)などの金属；(4)アルカリ金属を格子間に挿入可能な立方晶系の金属間化合物(AlSb、Mg₂Si、NiSi₂)；(5)リチウム窒素化合物(Li_{3-x}M_xN(M：遷移金属))等が挙げられる。上記負極活物質のうち、電位平坦性が高く、また平均放電電位が低いために正極と組み合わせた場合に大きなエネルギー密度が得られる30ことから、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を主成分とする炭素質材料がより好ましい。また、黒鉛とシリコンの混合物であってもよく、その黒鉛を構成する炭素(C)に対するSiの比率が5%以上である負極活物質が好ましく、10%以上である負極活物質がより好ましい。40

【0101】

負極合剤を得る方法としては、例えば、負極活物質を負極集電体上で加圧して負極合剤を得る方法；適当な有機溶剤を用いて負極活物質をペースト状にして負極合剤を得る方法；等が挙げられる。

【0102】

上記負極集電体としては、例えば、Cu、Ni、ステンレス等が挙げられ、特にリチウ50

マ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。

【0103】

シート状の負極の製造方法、即ち、負極集電体に負極合剤を担持させる方法としては、例えば、負極合剤となる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て負極合剤を得た後、当該負極合剤を負極集電体に塗工し、乾燥して得られたシート状の負極合剤を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材、及び、上記結着剤が含まれる。

【0104】

本発明の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、上述の積層体、および負極をこの順で配置する方法が挙げられる。また、本発明の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、本発明に係る非水電解液二次電池を製造することができる。非水電解液二次電池の形状は、特に限定されるものではなく、薄板（ペーパー）型、円盤型、円筒型、直方体等の角柱型等のどのような形状であってもよい。尚、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は、特に限定されるものではなく、従来公知の製造方法を採用することができる。

【0105】

本発明の非水電解液二次電池用部材および本発明の非水電解液二次電池は、上に示した「多孔質基材上に滴下したジエチルカーボネートの減少速度」および「前記多孔質基材上に滴下して10秒後のジエチルカーボネートのスポット径」が特定の範囲である、すなわち、非水電解液二次電池内において、非水電解液の保液性およびセパレータの空隙内における流体移動速度が一定の範囲に制御された多孔質基材を含む。そのため、本発明の非水電解液二次電池用部材を備える非水電解液二次電池および本発明の非水電解液二次電池は、優れた放電レート特性、サイクル特性を備える。さらに、本発明の非水電解液二次電池用部材および本発明の非水電解液二次電池は、上に示した「P V D F系樹脂を含有し、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、 γ 型結晶と α 型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、前記 γ 型結晶の含有量が、36モル%以上である」多孔質層を含む。そのため、本発明の非水電解液二次電池用部材および本発明の非水電解液二次電池において、カールの発生が抑制される。

【0106】

[本発明の積層体の製造方法]

本発明の積層体の製造方法は、以下に示す本発明における多孔質基材を製造する方法と、多孔質層を製造する方法とを含み得る。

【0107】

[多孔質基材を製造する方法]

本発明における多孔質基材を製造する方法は、例えば、ポリオレフィン系樹脂組成物を特定のTダイ押出温度にて、Tダイからシート状に押し出す工程、および特定の熱固定温度にて熱固定を行い、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材を得る工程と、上記工程以外の工程として、多孔質基材（多孔質膜）を製造するための一般的な方法に含まれ得る適当な工程を組み合わせた方法であり得る。上記適当な工程としては、例えば、ポリオレフィン等の樹脂に可塑剤を加えて膜を成形した後、可塑剤を適当な溶媒で除去して多孔質基材を形成する方法が挙げられる。

【0108】

具体的には、例えば、超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量が1万以下の低分子量ポリオレフィンとを含むポリオレフィン樹脂を用いて多孔質基材を製造する場合には、製造コストの観点から、以下に示す方法によって当該多孔質基材を製造することが好ましい。

10

20

30

40

50

(1) 超高分子量ポリエチレン100重量部と、重量平均分子量が1万以下の低分子量ポリオレフィン5～200重量部と、孔形成剤100～400重量部とを混練してポリオレフィン樹脂組成物を得る工程、

(2) 上記ポリオレフィン樹脂組成物を用いて、特定のTダイ押出温度にて、Tダイからシートを成形する工程、

次いで、

(3) 工程(2)で得られたシートから孔形成剤を除去する工程、

(4) 工程(3)で孔形成剤を除去したシートを延伸する工程、

(5) 工程(4)にて延伸されたシートに対して、特定の熱固定温度にて熱固定を行い、多孔質基材を得る工程。

10

或いは、

(3') 工程(2)で得られたシートを延伸する工程、

(4') 工程(3')にて延伸されたシートから孔形成剤を除去する工程、

(5') 工程(4')にて得られたシートに対して、特定の熱固定温度にて熱固定を行い、多孔質基材を得る工程。

【0109】

上記孔形成剤としては、無機充填剤および可塑剤などが挙げられる。

【0110】

上記無機充填剤としては特に限定されるものではなく、酸を含有する水系溶剤、アルカリを含有する水系溶剤、主に水からなる水系溶剤にそれぞれ溶解しうる無機フィラーなどが挙げられる。酸を含有する水系溶剤に溶解しうる無機フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム等が挙げられ、安価で微細な粉末が得やすい点から炭酸カルシウムが好ましい。アルカリを含有する水系溶剤に溶解しうる無機フィラーとしては、例えば、珪酸、酸化亜鉛等が挙げられ、安価で微細な粉末が得やすいので珪酸が好ましい。主に水からなる水系溶剤に溶解しうる無機フィラーとしては、例えば、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸マグネシウム等が挙げられる。

20

【0111】

上記可塑剤としては特に限定されるものではなく、流動パラフィン等の低分子量の炭化水素が挙げられる。

30

【0112】

上記工程(2)におけるTダイ押出温度は、ポリオレフィン樹脂組成物をシート状に押し出す際のTダイの温度であり、245以上、280以下が好ましく、245以上、260以下がより好ましい。

【0113】

Tダイ押出温度が上述の範囲であることが、得られるシートを構成する樹脂が適度に酸化され、電解液に対する親和性が向上する面において好ましい。より詳細には、Tダイ押出温度を高くする、例えば、245以上とすることによって、上記シートを構成する樹脂の酸性度を向上させ、電解液との親和性を向上させ、得られる多孔質基材の電解液に対する保液性を向上させることができる。一方、Tダイ押出温度を低くする、例えば、280以下とすることによって、上記シートを構成する樹脂の酸性度の向上を抑制し、電解液との親和性を低下させ、得られる多孔質基材の電解液に対する保液性が過度に向上することを抑制することができる。従って、Tダイ押出温度を適当な範囲に調節することによって、上記樹脂と電解液との親和性を適切に調節することができ、その結果、得られる多孔質基材の電解液に対する保液性が適度に向上する。

40

【0114】

上記工程(5)および(5')における熱固定温度は、100以上、125以下が好ましく、100以上、120以下がより好ましい。

【0115】

50

熱固定温度が上述の範囲であることが、得られる多孔質基材内部の空孔（空隙）の孔径、孔路（くねり度）が制御され、多孔質基材内部における電解液の蒸発速度（電解液の移動）が制御される面において好ましい。より詳細には、熱固定温度を高くする、例えば、100以上とすることによって、多孔質基材内部の空孔の孔径を大きく、孔路を短くすることができ、多孔質基材内部における電解液の蒸発速度（電解液の移動速度）を大きくする、すなわち、得られる多孔質基材の電解液に対する保液性が過度に向上することを抑制することができる。一方、熱固定温度を低くする、例えば、125以下とすることによって、多孔質基材内部の空孔の孔径を小さく、孔路を長くすることができ、多孔質基材内部における電解液の蒸発速度（電解液の移動速度）を小さくする、すなわち、得られる多孔質基材の電解液に対する保液性を向上させることができる。従って、熱固定温度を適当な範囲に調節することによって、上記樹脂と電解液との親和性を適切に調節することができ、その結果、得られる多孔質基材の保液性、上記空隙における流体の移動速度を、規定範囲に抑えることができる。

【0116】

上記Tダイ押出温度および熱固定温度が上述の範囲であることによって、製造される多孔質基材の電解液に対する保液性、内部の空隙における流体移動速度が好ましい範囲に制御され、多孔質基材上に滴下したジエチルカーボネットの減少速度が、15秒/mg～21秒/mgであり、かつ、多孔質基材上に滴下して10秒後のジエチルカーボネットのスポット径が20mm以上である多孔質基材が製造され得る。

【0117】

〔多孔質層、積層体の製造方法〕
本発明における多孔質層および積層体の製造方法としては、特に限定されず、種々の方法が挙げられる。

【0118】

例えば、多孔質基材となるポリオレフィン系樹脂微多孔膜の表面上に、以下に示す工程(1)～(3)の何れかの1つの工程を用いて、PVDF系樹脂および任意でフィラーを含む多孔質層を形成する。工程(2)および(3)の場合においては、多孔質層を析出させた後にさらに乾燥させ、溶媒を除去することによって、製造され得る。なお、工程(1)～(3)における塗工液は、フィラーを含む多孔質層の製造に使用する場合には、フィラーが分散しており、かつ、PVDF系樹脂が溶解している状態であることが好ましい。

【0119】

本発明における多孔質層の製造方法に使用される塗工液は、通常、本発明における多孔質層に含まれる樹脂を溶媒に溶解させると共に、本発明における多孔質層に含まれる微粒子を分散させることにより調製され得る。

【0120】

(1)前記多孔質層を形成するPVDF系樹脂の微粒子および任意でフィラーの微粒子を含む塗工液を、多孔質基材上に塗工し、前記塗工液中の溶媒（分散媒）を乾燥除去することによって多孔質層を形成させる工程。

【0121】

(2)前記多孔質層を形成するPVDF系樹脂の微粒子および任意でフィラーの微粒子を含む塗工液を、前記多孔質基材の表面に塗工した後、その多孔質基材を前記PVDF系樹脂に対して貧溶媒である、析出溶媒に浸漬することによって、前記PVDF系樹脂および任意で前記フィラーを含む多孔質層を析出させる工程。

【0122】

(3)前記多孔質層を形成するPVDF系樹脂の微粒子および任意でフィラーの微粒子を含む塗工液を、前記多孔質基材の表面に塗工した後、低沸点有機酸を用いて、前記塗工液の液性を酸性にすることによって、前記PVDF系樹脂および任意で前記フィラーを含む多孔質層を析出させる工程。

【0123】

前記塗工液における溶媒（分散媒）は、多孔質基材に悪影響を及ぼさず、PVDF系樹

10

20

30

40

50

脂を均一かつ安定に溶解または分散し、前記フィラー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。前記溶媒(分散媒)としては、例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、および水が挙げられる。

【0124】

前記析出溶媒には、例えば、塗工液に含まれる溶媒(分散媒)に溶解し、かつ、塗工液に含まれるP V D F系樹脂を溶解しない他の溶媒(以下、溶媒Xとも称する)を使用することができる。塗工液が塗布されて塗膜が形成された多孔質基材を前記溶媒Xに浸漬し、多孔質基材上または支持体上の塗膜中の溶媒(分散媒)を溶媒Xで置換した後に、溶媒Xを蒸発させることにより、塗工液から溶媒(分散媒)を効率よく除去することができる。
析出溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコールまたはt-ブチルアルコールを用いることが好ましい。

10

【0125】

前記工程(3)において、低沸点有機酸としては、例えば、パラトルエンスルホン酸、酢酸等を使用することができる。

【0126】

塗工液は、所望の多孔質層を得るため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、例えば、スリーワンモーター、ホモジナイザー、メディア型分散機、圧力式分散機等の従来公知の分散機を使用して微粒子を溶媒(分散媒)に分散させてもよい。さらに、樹脂を溶解若しくは膨潤させた液、或いは樹脂の乳化液を、所望の平均粒子径を有する微粒子を得るために湿式粉碎時に、湿式粉碎装置内に供給し、微粒子の湿式粉碎と同時に塗工液を調製することもできる。つまり、微粒子の湿式粉碎と塗工液の調製とを一つの工程で同時にやってもよい。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。

20

【0127】

塗工液の多孔質基材への塗布方法、つまり、必要に応じて親水化処理が施された多孔質基材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。多孔質基材の両面に多孔質層を積層する場合においては、多孔質基材の一方の面に多孔質層を形成した後、他方の面に多孔質層を形成する逐次積層方法や、多孔質基材の両面に多孔質層を同時に形成する同時積層方法を行うことができる。多孔質層の形成方法、すなわち積層体の製造方法としては、例えば、塗工液を多孔質基材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、この多孔質層と多孔質基材とを圧着させ、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、塗布面に多孔質基材を圧着させ、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；塗工液中に多孔質基材を浸漬し、ディップコーティングを行った後に溶媒(分散媒)を除去する方法；等が挙げられる。多孔質層の厚さは、塗工後の湿潤状態(ウェット)の塗工膜の厚さ、樹脂と微粒子との重量比、塗工液の固形分濃度(樹脂濃度と微粒子濃度との和)等を調節することによって制御することができる。尚、支持体としては、例えば、樹脂製のフィルム、金属製のベルト、ドラム等を用いることができる。

30

【0128】

上記塗工液を多孔質基材または支持体に塗布する方法は、必要な目付や塗工面積を実現し得る方法であればよく、特に制限されるものではない。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、グラビアコーティング法、小径グラビアコーティング法、リバースロールコーティング法、トランスクロールコーティング法、キスコーティング法、ディップコーティング法、ナイフコーティング法、エアドクターブレードコーティング法、

40

50

ブレードコーティング法、ロッドコーティング法、スクイズコーティング法、キャストコーティング法、バーコーティング法、ダイコーティング法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法等が挙げられる。

【0129】

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。乾燥方法としては、自然乾燥、送風乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥等が挙げられるが、溶媒（分散媒）を充分に除去することができるのであれば如何なる方法でもよい。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。溶媒（分散媒）を他の溶媒に置換してから除去する方法としては、例えば、塗工液に含まれる溶媒（分散媒）に溶解し、かつ、塗工液に含まれる樹脂を溶解しない他の溶媒（以下、溶媒X）を使用し、塗工液が塗布されて塗膜が形成された多孔質基材または支持体を上記溶媒Xに浸漬し、多孔質基材上または支持体上の塗膜中の溶媒（分散媒）を溶媒Xで置換した後に、溶媒Xを蒸発させる方法が挙げられる。この方法は、塗工液から溶媒（分散媒）を効率よく除去することができる。尚、多孔質基材または支持体に形成された塗工液の塗膜から溶媒（分散媒）或いは溶媒Xを除去するときに加熱を行う場合には、多孔質基材の細孔が収縮して透気度が低下することを回避するために、多孔質基材の透気度が低下しない温度、具体的には、10～120、より好ましくは20～80で行うことが望ましい。10

【0130】

溶媒（分散媒）の除去方法としては、特に、塗工液を基材に塗布した後、当該塗工液を乾燥させることによって多孔質層を形成することが好ましい。上記構成によれば、多孔質層の空隙率の変動率がより小さく、また、皺の少ない多孔質層を実現することができる。20

【0131】

上記乾燥には、通常の乾燥装置を用いることができる。

【0132】

多孔質層の塗工量（目付）は、電極との接着性およびイオン透過性の観点から、多孔質基材の片面において、通常、固形分で0.5～20g/m²であることが好ましく、0.5～10g/m²であることがより好ましく、0.5～1.5g/m²の範囲であることがさらに好ましい。すなわち、得られる積層体および非水電解液二次電池用セパレータにおける多孔質層の塗工量（目付）が上述の範囲となるように、前記多孔質基材上に塗布する前記塗工液の量を調節することが好ましい。30

【0133】

また、前記積層体に、さらに耐熱層などの他の層を積層する場合には、多孔質層を構成する樹脂の代わりに前記耐熱層を構成する樹脂を用いること以外は、上述した方法と同様の方法を行うことにより、耐熱層を積層させることができる。

【0134】

本実施形態では、前記工程（1）～（3）において、多孔質層を形成する樹脂を溶解または分散させた溶液中の樹脂量を変化させることにより、電解液に浸漬した後の多孔質層1平方メートル当たりに含まれる、電解液を吸収した樹脂の体積を調整することができる。

【0135】

また、多孔質層を形成する樹脂を溶解または分散させる溶媒量を変化させることにより、電解液に浸漬した後の多孔質層の空隙率、平均細孔径を調整することができる。40

【0136】

< PVDF系樹脂の結晶形の制御方法>

また、本発明における積層体は、上述の方法における乾燥条件（乾燥温度、乾燥時の風速および風向、など）および／または析出温度（PVDF系樹脂を含む多孔質層を析出溶媒または低沸点有機酸を用いて析出させる場合の析出温度）を調節することによって、得られる多孔質層に含まれるPVDF系樹脂の結晶形を制御して製造される。具体的には、前記PVDF系樹脂において、α型結晶とβ型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、α型結晶の含有量が36モル%以上（好ましくは39モル%以上、より好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上。また好ましくは95モル%以下50

)となるように、前記乾燥条件および前記析出温度を調節して、本発明における積層体が製造され得る。

【0137】

前記P V D F系樹脂において、α型結晶とβ型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、α型結晶の含有量を36モル%以上とするための前記乾燥条件および前記析出温度は、前記多孔質層の製造方法、使用する溶媒(分散媒)、析出溶媒および低沸点有機酸の種類等によって適宜変更され得る。

【0138】

前記工程(1)のような析出溶媒を使用せず、単に塗工液を乾燥させる場合には、前記乾燥条件は、塗工液における、溶媒、P V D F系樹脂の濃度、および、フィラーが含まれる場合には、含まれるフィラーの量、並びに、塗工液の塗工量などによって適宜変更され得る。上述した工程(1)にて多孔質層を形成する場合は、乾燥温度は30～100であることが好ましく、乾燥時における熱風の風向は塗工液を塗工した多孔質基材または電極シートに対して垂直方向であることが好ましく、風速は0.1m/s～40m/sであることが好ましい。具体的には、P V D F系樹脂を溶解させる溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン、P V D F系樹脂を1.0質量%、無機フィラーとしてアルミナを9.0質量%含む塗工液を塗布する場合には、前記乾燥条件を、乾燥温度：40～100とし、乾燥時における熱風の風向：塗工液を塗工した多孔質基材または電極シートに対して垂直方向とし、風速：0.4m/s～40m/sとすることが好ましい。

【0139】

また、上述した工程(2)にて多孔質層を形成する場合は、析出温度は-25～60であることが好ましく、乾燥温度は20～100であることが好ましい。具体的には、P V D F系樹脂を溶解させる溶媒としてN-メチルピロリドンを使用し、析出溶媒としてイソプロピルアルコールを使用して、上述した工程(2)にて多孔質層を形成する場合は、析出温度は-10～40とし、乾燥温度は30～80とすることが好ましい。

【0140】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項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ついても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

【実施例】

【0141】

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。

[多孔質基材の各種物性等測定方法]

以下の製造例1～3および比較例1～2において、多孔質基材上に滴下したジエチルカーボネートの減少速度、多孔質基材上に滴下して10秒後のジエチルカーボネートのスポット径、サイクル特性等の物性は、以下の方法で測定した。

【0142】

(多孔質基材上に滴下したジエチルカーボネートの減少速度)

以下の方法にて、製造例1～3および比較例1～2にて製造された非水電解液二次電池用セパレータの「多孔質基材上に滴下したジエチルカーボネートの減少速度(以下、「減少速度」とも称する)」を測定した。

【0143】

製造例1～3および比較例1～2にて製造された非水電解液二次電池用セパレータを50mm×50mm角の正方形に切り出し、大気圧、室温(約25)、湿度60～70%、風速0.2m/s以下の条件下、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)板上に、測定する非水電解液二次電池用セパレータを載せ、それらを分析天秤(株式会社島津製作所

10

20

30

40

50

製、形名：A U W 2 2 0)に載せてゼロ点補正した。また、先端にピペットチップ(エッペンドルフ株式会社製、品名：スタンダード、0 . 5 ~ 2 0 μ L用イエローチップ)を装着したマイクロピペット(エッペンドルフ株式会社製、形名：リファレンス、2 0 μ L用)でジエチルカーボネート(D E C)を測り取った。ゼロ点補正後、測り取ったD E Cを非水電解液二次電池用セパレータ中心部に、高さ5 mmの位置から、2 0 μ L滴下し、重量変化を測定した。即ち、D E Cの重量が1 5 mgから5 mgになるまでの時間(以下、「蒸発時間」とも称する)を測定した。そして測定された「蒸発時間」を、D E Cの重量変化量(1 0 mg)にて割ることにより、得られた値を「減少速度」の測定値とした。

【0144】

(多孔質基材上に滴下して10秒後のジエチルカーボネートのスポット径) 10

以下の方法にて、製造例1~3および比較例1~2にて製造された非水電解液二次電池用セパレータの「多孔質基材上に滴下して10秒後のジエチルカーボネートのスポット径(以下、「スポット径」とも称する)」を測定した。

【0145】

上記「減少速度」の測定と同様の測定条件、測定方法にて、測り取ったD E Cを製造例1~3および比較例1~2にて製造された非水電解液二次電池用セパレータの中心部に、高さ5 mmの位置から、2 0 μ L滴下し、1 0 秒間経過後に、当該非水電解液二次電池用セパレータに残るD E Cの滴下跡の直径を測定した。そしてその値を「スポット径」の測定値とした。

【0146】

上述の「減少速度」および「スポット径」の測定を、製造例1~3、比較例1~2にて製造された、それぞれの非水電解液二次電池用セパレータに対して、計3回ずつ実施し、得られた3つの測定値を平均することによって、上記「減少速度」および上記「スポット径」の値を算出した。

【0147】

(サイクル特性)

製造例1~3、比較例1~2にて製造された充放電サイクルを経ていない新たな非水電解液二次電池に対して、2 5 Vで電圧範囲；4 . 1 ~ 2 . 7 V、電流値；0 . 2 C(1時間率の放電容量による定格容量を1時間で放電する電流値を1 Cとする、以下も同様)を1サイクルとして、4サイクルの初期充放電を行った。

【0148】

続いて、5 5 にて、以下の式(1)に従い、初期電池特性維持率を算出した。

$$\text{初期電池特性維持率} (\%) = (20 \text{ C 放電容量} / 0 . 2 \text{ C 放電容量}) \times 100 \quad (1)$$

それに続いて、5 5 にて、充電電流値；1 C、放電電流値；1 0 Cの定電流で充放電を行うことを1サイクルとして、1 0 0 サイクルの充放電を行った。その後、以下の式(2)に従い、1 0 0 サイクル後の電池特性維持率を算出した。

$$\text{電池特性維持率} (\%) = (100 \text{ サイクル目の } 20 \text{ C 放電容量} / 100 \text{ サイクル目の } 0 . 2 \text{ C 放電容量}) \times 100 \quad (2)$$

[製造例1]

<非水電解液二次電池用セパレータの製造>

超高分子量ポリエチレン粉末(G U R 4 0 3 2、ティコナ社製、重量平均分子量4 9 7万)を7 1 . 5 重量%、および重量平均分子量1 0 0 0 のポリエチレンワックス(F N P - 0 1 1 5、日本精鑑社製)を2 8 . 5 重量%の割合となるように両者を混合した後、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスとの合計を1 0 0 重量部として、酸化防止剤(I r g 1 0 1 0、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)0 . 4 重量部、酸化防止剤(P 1 6 8、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)0 . 1 重量部、およびステアリン酸ナトリウム1 . 3 重量部を加え、さらに全体積に占める割合が3 7 体積%となるように平均粒径0 . 1 μ mの炭酸カルシウム(丸尾カルシウム社製)を加え、これらを粉末のままヘンシェルミキサーで混合し、混合物1を得た。その後、混合物1を、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1を得た。ポリオレフィン樹脂組成物1を

10

20

30

40

50

250 に設定したTダイからシート状に押し出し、表面温度が150にて一对のロールを用いて圧延し、圧延シート1を作成した。続いて、圧延シート1を塩酸水溶液（塩酸4mol/L、非イオン系界面活性剤0.5重量%）に浸漬させることにより、圧延シート1から炭酸カルシウムを除去し、続いて7.0倍に延伸し、さらに123で熱固定を行い、多孔質基材1を得た。多孔質基材1を非水電解液二次電池用セパレータ1とした。

【0149】

<非水電解液二次電池の作製>

（正極の作製）

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ / 導電材 / PVDF（重量比92/5/3）をアルミニウム箔に塗布することにより製造された市販の正極を用いた。上記正極を、正極活物質層が形成された部分の大きさが40mm×35mmであり、かつその外周に幅13mmで正極活物質層が形成されていない部分が残るように、アルミニウム箔を切り取って正極とした。正極活物質層の厚さは58μm、密度は2.50g/cm³であった。

【0150】

（負極の作製）

黒鉛／スチレン-1,3-ブタジエン共重合体／カルボキシメチルセルロースナトリウム（重量比98/1/1）を銅箔に塗布することにより製造された市販の負極を用いた。上記負極を、負極活物質層が形成された部分の大きさが50mm×40mmであり、かつその外周に幅13mmで負極活物質層が形成されていない部分が残るように、銅箔を切り取って負極とした。負極活物質層の厚さは49μm、密度は1.40g/cm³であった。

【0151】

（非水電解液二次電池の製造）

ラミネートパウチ内で、上記正極、多孔質基材1（電解液二次電池用セパレータ1）、および負極をこの順で積層（配置）することにより、非水電解液二次電池用部材1を得た。このとき、正極の正極活物質層における主面の全部が、負極の負極活物質層における主面の範囲に含まれる（主面に重なる）ように、正極および負極を配置した。

【0152】

続いて、非水電解液二次電池用部材1を、予め作製していた、アルミニウム層とヒートシール層とが積層されてなる袋に入れ、さらにこの袋に非水電解液を0.25mL入れた。上記非水電解液は、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートを3:5:2（体積比）で混合してなる混合溶媒に、LiPF₆を1mol/Lとなるように溶解して調製した。そして、袋内を減圧しつつ、当該袋をヒートシールすることにより、非水電解液二次電池1を作製した。

【0153】

[製造例2]

超高分子量ポリエチレン粉末（GUR4032、ティコナ社製）の使用量を70重量%にし、重量平均分子量1000のポリエチレンワックス（FNP-0115、日本精鑑社製）の使用量を30重量%にし、平均粒径0.1μmの炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製）の添加量を、全体積に占める割合が36体積%となるようにし、延伸倍率を6.2倍とし、そして、熱固定温度を120とした以外は、製造例1と同様にして、多孔質基材2を得た。多孔質基材2を非水電解液二次電池用セパレータ2とした。

【0154】

多孔質基材1の代わりに多孔質基材2を使用した以外は、製造例1と同様の方法にて、非水電解液二次電池2を作製した。

【0155】

[製造例3]

熱固定温度を110に変更した以外は、製造例2と同様にして、多孔質基材3を得た。多孔質基材3を非水電解液二次電池用セパレータ3とした。

【0156】

10

20

40

50

多孔質基材 1 の代わりに多孔質基材 3 を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、非水電解液二次電池 3 を作製した。

【 0 1 5 7 】

[比較例 1]

超高分子量ポリエチレン粉末 (GUR 2024、ティコナ社製、重量平均分子量 497 万) を 68 重量%、および重量平均分子量 1000 のポリエチレンワックス (FNP-0115、日本精鑄社製) を 32 重量% の割合となるように両者を混合した後、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスとの合計を 100 重量部として、酸化防止剤 (Irg 1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0.4 重量部、酸化防止剤 (P168、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0.1 重量部、およびステアリン酸ナトリウム 1.3 重量部を加え、さらに全体積に占める割合が 38 体積% となるように平均粒径 0.1 μm の炭酸カルシウム (丸尾カルシウム社製) を加え、これらを粉末のままヘンシェルミキサーで混合し、混合物 4 を得た。その後、混合物 4 を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 4 とした。続いて、ポリオレフィン樹脂組成物 4 を 240 に設定した T ダイからシート状に押し出し、表面温度が 150 の一対のロールにて圧延し、圧延シート 4 を塩酸水溶液 (塩酸 4 mol/L、非イオン系界面活性剤 0.5 重量%) に浸漬させることにより、圧延シート 4 から炭酸カルシウムを除去し、続いて 6.2 倍に延伸し、さらに 126 で熱固定を行い、多孔質基材 4 を得た。多孔質基材 4 を非水電解液二次電池用セパレータ 4 とした。10

【 0 1 5 8 】

多孔質基材 1 の代わりに多孔質基材 4 を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、非水電解液二次電池 4 を作製した。20

【 0 1 5 9 】

[比較例 2]

市販のポリオレフィン製セパレータを多孔質基材 5 (非水電解液二次電池用セパレータ 5) とした。

【 0 1 6 0 】

多孔質基材 1 の代わりに多孔質基材 5 を使用した以外は、製造例 1 と同様の方法にて、非水電解液二次電池 5 を作製した。

【 0 1 6 1 】

製造例 1 ~ 3 、および比較例 1 における T ダイ押出温度、熱固定温度を以下の表 1 に示す。30

【 0 1 6 2 】

[表 1]

	T ダイ押出温度 [°C]	熱固定温度 [°C]
製造例 1	250	123
製造例 2	250	120
製造例 3	250	110
比較例 1	240	126

【 0 1 6 3 】

[測定結果]

製造例 1 ~ 3 および比較例 1 、 2 にて得られた非水電解液二次電池用セパレータ 1 ~ 5 の「蒸発時間」、「減少速度」、および「スポット径」を上述の方法にて測定した。その結果を表 2 に示す。40

【 0 1 6 4 】

また、製造例 1 ~ 3 および比較例 1 、 2 にて得られた非水電解液二次電池 1 ~ 5 のサイクル特性を上述の方法で測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 6 5 】

【表2】

	蒸発時間 [s]	減少速度 [秒/mg]	スポット径 [mm]	初期電池特性 維持率	100サイクル後 の電池特性維持率
製造例1	178	17.8	21	78%	55%
製造例2	151	15.1	23	77%	52%
製造例3	204	20.4	21	84%	49%
比較例1	121	12.1	20	60%	37%
比較例2	219	21.9	17	48%	18%

10

【0166】

〔結論〕

表2に示されるように、「蒸発時間」が150秒未満、すなわち「減少速度」が15秒/mg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用セパレータ4を含む非水電解液二次電池4は、初期電池特性維持率が60%であり、かつ100サイクル後の電池特性維持率が37%と顕著に低いことが確認された。また、蒸発時間が210秒より大きく、すなわち「減少速度」が21秒/mgよりも大きく、「スポット径」が20mm未満である比較例2にて製造された非水電解液二次電池用セパレータ5を含む非水電解液二次電池5は、初期電池特性維持率が48%であり、かつ100サイクル後の電池特性維持率が18%と顕著に低いことが確認された。

20

【0167】

これに対し、「蒸発時間」が151~204秒、すなわち「減少速度」が15秒/mg~21秒/mgの範囲内であり、かつ「スポット径」が20mm以上ある製造例1~3にて製造された非水電解液二次電池用セパレータ1~3を含む非水電解液二次電池1~3は、初期電池特性維持率が75%以上あり、かつ100サイクル後の電池特性維持率が45%以上あり、サイクル特性により優れることが確認された。

【0168】

〔積層体物性各種測定方法〕

以下の実施例1~12および比較例3~5において、得られた多孔質層に含まれるPVDF系樹脂のI型結晶の含有量、並びに得られた積層体のカール特性を以下の方法で測定した。

30

【0169】

(1) 比算出法

以下の実施例および比較例において得られた積層体における多孔質層に含まれるPVDF系樹脂のI型結晶とII型結晶との合計の含有量に対する、I型結晶のモル比(%)を、比(%)とし、以下に示す方法にてその比を測定した。

【0170】

積層体を80mm×80mm角の正方形に切り出し、室温(約25℃)下、FT-IRスペクトロメーター(ブルカー・オプティクス株式会社製; ALPHAPlatinum-ATRモデル)を用いて、分解能4cm⁻¹、スキャン回数512回で、測定領域である波数4000cm⁻¹~400cm⁻¹の赤外線吸収スペクトルを得た。得られたスペクトルから、I型結晶の特性吸収である765cm⁻¹の吸収強度とII型結晶の特性吸収である840cm⁻¹の吸収強度とを求めた。前記波数に対応する各ピークを形成する開始の点と終了の点とを直線で結び、その直線とピーク波数との長さを吸収強度とし、I型結晶は、波数775cm⁻¹~745cm⁻¹の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を765cm⁻¹の吸収強度とし、II型結晶は、波数850cm⁻¹~815cm⁻¹の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を840cm⁻¹の吸収強度とした。

40

【0171】

比算出は、前記の通りにI型結晶に対応する765cm⁻¹の吸収強度およびII型結

50

晶に対応する 840 cm^{-1} の吸収強度を求め、特開2005-200623号公報の記載を参考に、I型結晶の吸収強度に補正係数1.681を乗じた数値を用いて、以下の式(4a)によって算出した。

【0172】

$$\text{比(\%)} = [1 - \{ 840 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度} / (765 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度} \times \text{補正係数} (1.681) + 840 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度}) \}] \times 100 \quad \dots (4a)$$

(2) カール測定

積層体を $8 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$ 角の正方形に切り出し、室温(約25)下、露点-30で一日保持した後、外観を以下の基準で判断した。なお、Cは完全にカールした状態を示し、AおよびBの状態が好ましく、Aが最も好ましい状態とする。

10

- ・A：端部の持ち上がりなし。
- ・B：端部の持ち上がりはあるが、端部以外の大部分は持ち上がりがなく、平坦な状態。
- ・C：両端部が近づき、筒状に巻き込んだ状態。

【0173】

[実施例1]

PVF系樹脂(ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレンコポリマー)のN-メチル-2-ピロリドン(以下「NMP」と称する場合もある)溶液(株式会社クレハ製;商品名「L#9305」、重量平均分子量;1000000)を塗工液とし、製造例1で作製した多孔質基材上に、ドクターブレード法により、塗工液中のPVDF系樹脂が1平方メートル当たり6.0gとなるように塗布した。得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで2-プロパノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(1-i)を得た。得られた積層多孔質フィルム(1-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(1-ii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(1-ii)を65で5分間乾燥させて、積層体(1)を作製した。積層体(1)の評価結果を表3に示す。

20

【0174】

[実施例2]

多孔質基材として、製造例2で作製した多孔質基材を用いた以外は、実施例1と同様の方法を用いることによって積層体(2)を作製した。積層体(2)の評価結果を表3に示す。

30

【0175】

[実施例3]

多孔質基材として、製造例3で作製した多孔質基材を用いた以外は、実施例1と同様の方法を用いることによって積層体(3)を作製した。積層体(3)の評価結果を表3に示す。

【0176】

[実施例4]

実施例1と同様の方法で得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで2-プロパノール中に浸漬し、0で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(4-i)を得た。得られた積層多孔質フィルム(4-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(4-ii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(4-ii)を30で5分間乾燥させて、積層体(4)を作製した。積層体(4)の評価結果を表3に示す。

40

【0177】

[実施例5]

実施例2と同様の方法で得られた塗布物を、実施例4と同様の方法を用いて処理することによって積層体(5)を作製した。積層体(5)の評価結果を表3に示す。

【0178】

[実施例6]

実施例3と同様の方法で得られた塗布物を、実施例4と同様の方法を用いて積層体(6)

50

)を作製した。積層体(6)の評価結果を表3に示す。

【0179】

[実施例7]

実施例1と同様の方法で得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで2-プロパンノール中に浸漬し、-5で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(7-i)を得た。得られた積層多孔質フィルム(7-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパンノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(7-ii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(7-ii)を30で5分間乾燥させて、積層体(7)を作製した。積層体(7)の評価結果を表3に示す。

【0180】

10

[実施例8]

実施例2と同様の方法で得られた塗布物を、実施例7と同様の方法を用いて処理することによって積層体(8)を作製した。積層体(8)の評価結果を表3に示す。

【0181】

[実施例9]

実施例3と同様の方法で得られた塗布物を、実施例7と同様の方法を用いて処理することによって積層体(9)を作製した。積層体(9)の評価結果を表3に示す。

【0182】

[実施例10]

実施例1と同様の方法で得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで2-プロパンノール中に浸漬し、-10で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(10-i)を得た。得られた積層多孔質フィルム(10-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパンノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(10-ii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(10-ii)を30で5分間乾燥させて、積層体(10)を作製した。積層体(10)の評価結果を表3に示す。

20

【0183】

[実施例11]

実施例2と同様の方法で得られた塗布物を、実施例10と同様の方法を用いて処理することによって積層体(11)を作製した。積層体(11)の評価結果を表3に示す。

【0184】

30

[実施例12]

実施例6と同様の方法で得られた塗布物を、実施例10と同様の方法を用いて処理することによって積層体(12)を作製した。積層体(12)の評価結果を表3に示す。

【0185】

[比較例3]

実施例1と同様の方法で得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで2-プロパンノール中に浸漬し、-78で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(13-i)を得た。得られた積層多孔質フィルム(13-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパンノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(13-ii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(13-ii)を30で5分間乾燥させて、積層体(13)を作製した。積層体(13)の評価結果を表3に示す。

40

【0186】

[比較例4]

実施例2と同様の方法で得られた塗布物を、比較例3と同様の方法を用いて処理することによって積層体(14)を作製した。積層体(14)の評価結果を表3に示す。

【0187】

[比較例5]

実施例3と同様の方法で得られた塗布物を、比較例3と同様の方法を用いて処理することによって積層体(15)を作製した。積層体(15)の評価結果を表3に示す。

【0188】

50

【表3】

	α 比(%)	カール測定
実施例1	100	A
実施例2	100	A
実施例3	94	A
実施例4	92	A
実施例5	87	A
実施例6	80	A
実施例7	78	A
実施例8	74	A
実施例9	64	A
実施例10	45	A
実施例11	36	B
実施例12	39	A
比較例3	29	C
比較例4	27	C
比較例5	25	C

10

20

【0189】

[結果]

積層体における多孔質層に含まれる、型結晶および型結晶からなるPVDF系樹脂のうち、型結晶の含有率(α比)が36モル%以上である、実施例1～12にて製造された積層体(1)～(12)においては、測定結果からカールの発生が抑制されていることが観測された。一方、前記比が36モル%未満である、比較例3～5にて製造された積層体(13)～(15)においては、強いカールが発生していることが観測された。

【0190】

上述の事項から、前記比が36モル%以上である本発明に係る積層体において、カールの発生が抑制されることが示された。

30

【0191】

なお、積層体の放電レート特性およびサイクル特性は積層体の保液性に依存する。そして当該積層体における保液性は、多孔質基材の保液性に主に依存する。ここで、実施例1～12にて製造された積層体は、製造例1～3のいずれかで製造された多孔質基材を用いて製造されている。表2に示される通り、製造例1～3のいずれかで製造された多孔質基材は優れた放電レート特性およびサイクル特性を示している。このため、実施例1～12にて製造された積層体もまた同様に、優れた放電レート特性およびサイクル特性を示すことが理解される。

【0192】

それゆえに、上述の製造例、実施例、比較例の結果から、本発明に係る積層体である、実施例1～12にて製造された積層体は、当該積層体をセパレータとして備える非水電解液二次電池に優れた放電レート特性およびサイクル特性を付与することができ、かつ、充放電時に発生する高温によるカールの発生を抑制することができるが理解できる。

40

【産業上の利用可能性】

【0193】

本発明の積層体は、カールの発生を抑制できることから、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。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 01M 2/16

P

(56)参考文献 特開2013-122010(JP, A)
国際公開第2014/002701(WO, A1)
特開平11-086844(JP, A)
米国特許出願公開第2014/0272505(US, A1)
国際公開第2011/118735(WO, A1)
特開2018-006321(JP, A)
特開2017-103046(JP, A)
特開2012-150972(JP, A)
特開平09-213295(JP, A)
国際公開第2015/156127(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00-43/00

C08J9/00-9/42

H01M2/14-2/18