

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6657029号
(P6657029)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020.3.4)

(24) 登録日 令和2年2月7日(2020.2.7)

| | | |
|----------------------------------|---------------|---|
| (51) Int.Cl. | F I | |
| B 3 2 B 27/32 (2006.01) | B 3 2 B 27/32 | C |
| B 3 2 B 27/30 (2006.01) | B 3 2 B 27/30 | D |
| B 3 2 B 5/18 (2006.01) | B 3 2 B 5/18 | |
| H O 1 M 2/16 (2006.01) | H O 1 M 2/16 | L |
| H O 1 M 10/0566 (2010.01) | H O 1 M 2/16 | P |

請求項の数 7 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-123051 (P2016-123051)
 (22) 出願日 平成28年6月21日(2016.6.21)
 (65) 公開番号 特開2017-226117 (P2017-226117A)
 (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 鈴木 純次
 愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学
 株式会社内

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、

前記多孔質基材は、J I S Z 8 7 8 1 - 4 に規定されている $L^* a^* b^*$ 表色系における明度 (L^*) が 8 3 以上、9 5 以下であり、American Standards Test Methods の E 3 1 3 に規定されているホワイトインデックス ($W I$) が 8 5 以上、9 8 以下であり、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 1 0 0 モル%とした場合の、前記 型結晶の含有量が、3 4 モル%以上である、積層体。
 (ここで、型結晶の含有量は、前記多孔質層の I R スペクトルにおける $7 6 5 \text{ cm}^{-1}$ 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 I R スペクトルにおける $8 4 0 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収強度から算出される。)

【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】

10

20

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。

【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。

10

【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。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池は、エネルギー密度が高いため、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として広く使用されており、最近では、車載用の電池としても開発が進められている。

20

【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、捲回不良や組み立て不良等、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）

【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。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、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と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れた積層体によって、カールの発生を十分抑制できるセパレータを製造することができることを見出した。また、多孔性基材と該多孔質基材上に積層された多孔質層とを含む非水電解液二次電池用セパレータ（以下、セパレータということがある）について、多孔質

50

基材の光学的パラメータと、当該多孔質基材のイオン透過性との関係に着目し、種々の検討を行った。そして、J I S Z 8 7 8 1 - 4に規定されている $L^* a^* b^*$ 表色系における明度(L^*)と、American Standards Test Methods のE 3 1 3で規定されているホワイトインデックス(W I)とが、それぞれ既定の範囲内にある多孔質基材を含むセパレータによって、当該セパレータを備えた非水電解液二次電池が、非常に優れたレート容量維持性を示すことを見出した。レート容量維持性とは、非水電解液二次電池が大電流での放電に耐え得るか否かを示す指標であり、非水電解液二次電池を大電流で放電したときの放電容量の、非水電解液二次電池を小電流で放電したときの放電容量に対する割合で表される。レート容量維持性が低い場合は、大電流が要求される用途での非水電解液二次電池の使用が困難となる。換言すると、レート容量維持性が高いほど、電池の出力特性が大きいと言える。

10

【0007】

本発明に係る積層体は、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、前記多孔質基材は、J I S Z 8 7 8 1 - 4に規定されている $L^* a^* b^*$ 表色系における明度(L^*)が83以上、95以下であり、American Standards Test Methods のE 3 1 3に規定されているホワイトインデックス(W I)が85以上、98以下であり、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、34モル%以上である。

20

(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 765 cm^{-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 840 cm^{-1} 付近の吸収強度から算出される。)

本発明に係る積層体において、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。

【0008】

また、本発明に係る積層体において、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

【0009】

また、本発明に係る積層体において、前記多孔質層が、フィラーを含んでいることが好ましい。

【0010】

また、本発明に係る積層体において、前記フィラーの体積平均粒子径が、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0011】

また、本発明に係る非水電解液二次電池用部材は、正極、上記積層体、および負極がこの順で配置されてなる。

【0012】

また、本発明に係る非水電解液二次電池は、上記積層体をセパレータとして含む。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、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】

< 積層体 >

50

本発明に係る積層体は、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、前記多孔質基材は、JIS Z 8781-4に規定されている $L^* a^* b^*$ 表色系における明度(L^*) (以下、単に「明度(L^*)」または「 L^* 」と記載する場合がある)が83以上、95以下であり、American Standards Test Methods (以下、「ASTM」と略記する)のE313に規定されているホワイトインデックス(WI) (以下、単に「ホワイトインデックス(WI)」または「WI」と記載する場合がある)が85以上、98以下であり、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、34モル%以上である。

(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 765 cm^{-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 840 cm^{-1} 付近の吸収強度から算出される。)

(1) 多孔質基材

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可能となっている。

【0016】

多孔質基材は、好ましくはポリオレフィンを主成分とする。「ポリオレフィンを主成分とする」とは、多孔質基材に占めるポリオレフィンの割合が、多孔質基材全体の50体積%以上であることを意味する。当該割合は、90体積%以上であることがより好ましく、95体積%以上であることがさらに好ましい。また、上記ポリオレフィンには、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、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。

【0017】

熱可塑性樹脂である上記ポリオレフィンとしては、具体的には、例えば、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。

【0018】

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。

【0019】

多孔質基材の膜厚は、4~40 μm であることが好ましく、5~30 μm であることがより好ましく、6~15 μm であることがさらに好ましい。

【0020】

多孔質基材の単位面積当たりの目付は、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、多孔質基材を含む積層体を非水電解液二次電池に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に、4~20 g/m^2 であることが好ましく、4~12 g/m^2 であることがより好ましく、5~10 g/m^2 であることがさらに好ましい。

【0021】

多孔質基材の透気度は、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。多孔質基材が上記透気度を有することにより、十分なイオン透過性を得ることができる。

10

20

30

40

50

【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、20～80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。また、多孔質基材が有する細孔の孔径は、十分なイオン透過性を得ることができ、かつ、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 μm以下であることが好ましく、0.14 μm以下であることがより好ましい。

【0023】

本発明に係る積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして用いる場合、多孔質基材は、明度（ L^* ）が83以上、95以下であり、WIが85以上、98以下である。

10

【0024】

L^* の値は、多孔質基材の細孔が光の波長に近い孔径である場合に、当該細孔が光を吸収および散乱することなどによって変化する。そのため、 L^* は、多孔質基材の表面（厚さ方向の端部を構成する面）および内部（厚さ方向の内部）の細孔の構造を反映する指標になり得ると考えられる。

【0025】

そして、 L^* の値が大きいほど、光の反射が多いことを意味するため、多孔質基材における表面と内部に、均一で緻密な細孔が形成されていると考えられる。よって、 L^* の値が大きいほど、多孔質基材を介したイオンの移動が良好となり、その結果、非水電解液二次電池のレート容量維持性を高くすることができると考えられる。

20

【0026】

WIは、サンプルの色味（白味）を表す指標であり、染料の退色性や、透明・白色系樹脂の、加工時における酸化劣化度の指標として用いられる。WIが高いほど白色度が高いことになる。また、WIが低い（つまり、白色度が低い）ほど、多孔質基材と空気（酸素）とが接する面（多孔質基材に形成されている細孔の表面も含む）にカルボキシ基などの官能基の量が多いと考えられる。当該官能基によって L^* イオンの透過が阻害される（つまり、透過性が低くなる）ため、WIが低いほど、非水電解液二次電池のレート容量維持性が低下すると考えられる。

【0027】

また、WIの値が高いことは、反射、散乱の波長依存性が低い多孔質基材であると言える。

30

【0028】

本発明者は、このような L^* およびWIと上記レート容量維持性との相関を見出し、多孔質基材の L^* が83以上、95以下であり、WIが85以上、98以下であれば、当該多孔質基材を含む積層体をセパレータとして備えた非水電解液二次電池が高いレート容量維持性を示すことを確認した。

【0029】

多孔質基材は、例えば、（1）ポリオレフィン等の樹脂にフィラー（孔形成剤）を加えてシートを成形した後、フィラーを適当な溶媒で除去し、フィラーを除去したシートを延伸して多孔質基材を得る方法；（2）ポリオレフィン等の樹脂にフィラーを加えてシートを成形した後、当該シートを延伸し、延伸したシートからフィラーを除去して多孔質基材を得る方法、等により製造することができる。すなわち、得られた多孔質基材は、通常、フィラーを含まない。

40

【0030】

本発明者は、このとき、BET比表面積が大きいフィラーを用いることによって、フィラーの分散性を高め、熱加工時の分散不良に伴う局所的な酸化劣化を抑えることで、カルボキシル基等の官能基の発生を抑制し、さらに多孔質基材の緻密性（換言すればセパレータの緻密性）を向上させることにより、多孔質基材の L^* を83以上、95以下、WIを85以上、98以下とすることができることを見出した。

【0031】

50

上記「BET比表面積が大きいフィラー」とは、BET比表面積が $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $16\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のフィラーを言う。BET比表面積が小さすぎる、すなわち $6\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、粗大な孔が発達する傾向があるため好ましくなく、BET比表面積が大きすぎる、すなわち $16\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、フィラー同士の凝集を生じて分散不良を生じ、緻密な細孔が発達しない傾向がある。BET比表面積は、好ましくは $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $13\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0032】

フィラーとしては、具体的には、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、及び硫酸バリウム等の無機物からなるフィラーが挙げられる。フィラーは、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせてもよい。中でも、BET比表面積が大きいという観点から、炭酸カルシウムであることが特に好ましい。

10

【0033】

また、上記フィラーを除去するための洗浄条件については、洗浄温度を上げる程、フィラーの除去効率が上がるが、温度を上げすぎると洗浄液の蒸発が起こるため、洗浄温度が25以上、60以下であることが好ましく、30以上、55以下であることがより好ましく、35以上、50以下であることが特に好ましい。尚、上記「洗浄温度」とは、上記洗浄液の温度を言う。

【0034】

上記フィラーを除去するための洗浄液としては、例えば、水、または有機溶剤に、酸、又は塩基を添加した溶液等を用いることができる。また、上記洗浄液に、界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤の添加量が多い程、洗浄効率は向上するが、添加量が多すぎると、セパレータに界面活性剤が残存する可能性がある。界面活性剤の添加量は、上記洗浄液の重量を100重量%とした場合に0.1重量%以上、15重量%以下が好ましく、0.1重量%~10重量%がより好ましい。

20

【0035】

また、上記洗浄液を用いてフィラーを除去するための洗浄を行った後に、さらに水洗を行ってもよい。該水洗時の水洗温度も、高い程、洗浄効率が上がるが、温度を上げすぎると洗浄液(水)の蒸発が起こるので、25以上、60以下であることが好ましく、30以上、55以下であることがより好ましく、35以上、50以下であることが特に好ましい。尚、上記「水洗温度」とは、上記水の温度を言う。

30

【0036】

多孔質基材の L^* を83以上、95以下、WIを85以上、98以下とする上で、延伸の条件は特に限定されるものではない。

【0037】

上記多孔質基材の L^* が83以上、95以下、WIが85以上、98以下であることは、例えば積分球分光測色計を用いて L^* およびWIを測定することによって確認することができる。積分球分光測色計は、サンプルにキセノンランプの光を照射し、サンプルからの反射光を、照射部位の周囲を覆っている積分球によって受光部に集め、光学的な分光測定を実施する装置であり、種々の光学的パラメータの測定が可能となっている。上記多孔質基材は、表面、裏面共に L^* が83以上、95以下、WIが85以上、98以下との要件を満たす。

40

【0038】

尚、JIS Z 8781-4に規定されている L^* とAmerican Standard Test MethodsのE313で規定されているホワイトインデックス(WI)を測定できる分光測色計であれば、積分球分光測色計以外で L^* およびWIを測定しても構わない。

【0039】

上記多孔質基材の L^* が83以上、95以下、WIが85以上、98以下である場合は、多孔質基材の表面及び内部における孔の緻密さ、並びに、多孔質基材と空気(酸素)とが接する面におけるカルボキシ基等の官能基の量が、イオン透過性を良好とし、かつ、多

50

孔質基材の強度を保つ上で適正となるため、該多孔質基材のイオン透過性を適正な範囲で向上させることができる。その結果、該多孔質基材を含む積層体を備える非水電解液二次電池のレート容量維持性を十分高くすることができる。

【0040】

上記多孔質基材の L^* が83未満、および/またはWIが85未満の場合は、多孔質基材の表面及び内部における孔の緻密度が低く、および/または、該多孔質基材と空気（酸素）とが接する面における官能基量が多いため、該多孔質基材のイオン透過性が阻害されることになる。その結果、イオン透過性が低下し、該多孔質基材を含む積層体を備えた非水電解液二次電池のレート容量維持性も低下するため好ましくない。

【0041】

上記多孔質基材の L^* が95を超える、および/または、WIが98を超える場合は、該多孔質基材の表面及び内部の緻密度が高くなりすぎることによりリチウムイオンの移動を阻害し、さらに多孔質基材と空気（酸素）とが接する面における表面官能基の量が少なくなりすぎること、膜の電解液への親和性が低下するため、好ましくない。

【0042】

上記多孔質基材の L^* は好ましくは85以上であり、また、好ましくは91以下である。WIは好ましくは90以上であり、また、好ましくは97以下である。

【0043】

また、本発明に係る積層体は、接着層や耐熱層、保護層等の公知の多孔質層を備えている。

【0044】

多孔質基材には、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、親水化処理を施しても良い。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。

【0045】

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。

【0046】

(1) 多孔質層

多孔質層は、好ましくは、樹脂を含んでなる樹脂層である。

【0047】

多孔質層を構成する樹脂は、非水電解液二次電池の電解液に不溶であると共に、その非水電解液二次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。多孔質基材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、多孔質基材における非水電解液二次電池の正極と対向する面に積層され、より好ましくは、上記正極と接する面に積層される。

【0048】

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、34モル%以上であることを特徴とする。

【0049】

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 765 cm^{-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 840 cm^{-1} 付近の吸収強度から算出される。

【0050】

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（PVDF系樹脂）を含む。

10

20

30

40

50

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。

【0051】

PVDF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。PVDF系樹脂は、乳化重合または懸濁重合で合成し得る。

10

【0052】

PVDF系樹脂は、その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。

【0053】

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PVDF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。

20

・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。

【0054】

前記2種類のPVDF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PVDF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。

30

【0055】

PVDF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。

【0056】

40

PVDF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、10nm～1000nmの範囲であることが好ましい。

【0057】

本発明に係る多孔質層は、PVDF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。

【0058】

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

50

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。

【0059】

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。

10

【0060】

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。

【0061】

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、水酸化ジルコニウム、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観点から金属酸化物が好ましい。

20

【0062】

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使用してもよい。

30

【0063】

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

【0064】

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、楕円形状、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。

40

【0065】

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。それゆえ、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。

【0066】

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 μm ~10 μm の範囲であることが好ましく、1 μm ~5 μm の範囲であることがより好ましい。

【0067】

50

多孔質層の膜厚が多孔質基材の片面において $0.5\ \mu\text{m}$ 未満であると、積層体を非水電解液二次電池に用いた場合に、非水電解液二次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。また、多孔質層における電解液の保持量が低下する。

【0068】

一方、多孔質層の膜厚が多孔質基材の片面において $10\ \mu\text{m}$ を超えると、積層体を非水電解液二次電池に用いた場合に、当該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。このため、サイクルを繰り返すと非水電解液二次電池の正極が劣化し、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。

【0069】

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、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。

【0070】

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。積層体を非水電解液二次電池に用いた場合に、多孔質層の単位面積当たりの目付は、通常、 $0.5\sim 20\ \text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、 $0.5\sim 10\ \text{g}/\text{m}^2$ であることがより好ましい。

【0071】

多孔質層の単位面積当たりの目付をこれらの数値範囲とすることにより、当該多孔質層を備えた非水電解液二次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。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。

【0072】

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、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。細孔の孔径をこれらのサイズとすることにより、当該多孔質層を含む積層体を備える非水電解液二次電池は、十分なイオン透過性を得ることができる。

【0073】

本発明に係る積層体は、上述したように、多孔質基材が所定の L^* および WI を示すことができ、優れたイオン透過性を示す。

【0074】

上記積層体の透気度は、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、上記積層体を非水電解液二次電池用の部材として使用した場合に、十分なイオン透過性を得ることができる。

【0075】

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体の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十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、上記積層体を非水電解液二次電池用の部材として使用した場合に、十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ることがある。

【0076】

< P V D F 系樹脂の結晶形 >

本発明で用いられる多孔質層に含まれる P V D F 系樹脂において、型結晶および型結晶の含有量の合計を 100 モル%とした場合の型結晶の含有量は、 34 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。前記型結晶の含有量が 34 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

10

20

30

40

50

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。

【0077】

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、次の(a)、(b)等が考えられる。(a)多孔質基材との密着性が強い型結晶のP V D F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。(b)剛性のある型結晶のP V D F系樹脂の含有量が多くなることにより、変形に対する耐性が向上する。

【0078】

型結晶のP V D F系樹脂は、P V D F系樹脂を構成する重合体に含まれるP V D F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

【0079】

【数1】

(TGT $\overline{\text{G}}$ 型構造)

【0080】

であることを特徴とするものであって、分子鎖が、

【0081】

【数2】

TGT $\overline{\text{G}}$

【0082】

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。

【0083】

型結晶のP V D F系樹脂は、I Rスペクトルにおいて、1212 cm⁻¹付近、1183 cm⁻¹付近および765 cm⁻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、2θ = 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。

【0084】

型結晶のP V D F系樹脂は、P V D F系樹脂を構成する重合体に含まれるP V D F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°の位置に存在することを特徴とする。

【0085】

型結晶のP V D F系樹脂は、P V D F系樹脂を構成する重合体に含まれるP V D F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P V D F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。

【0086】

型結晶のP V D F系樹脂は、I Rスペクトルにおいて、1274 cm⁻¹付近、11

10

20

30

40

50

63 cm⁻¹ 付近および 840 cm⁻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、2θ = 21° 付近に特徴的なピークを有する。

【0087】

なお、型結晶の P V D F 系樹脂は、P V D F 系樹脂を構成する重合体に含まれる P V D F 骨格において、T T 型構造と T G 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、I R スペクトルにおいて、1235 cm⁻¹ 付近、および 811 cm⁻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、2θ = 18° 付近に特徴的なピークを有する。

【0088】

< P V D F 系樹脂における 型結晶、 型結晶の含有率の算出方法 >

P V D F 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) ~ (i i) に記載の方法にて算出され得る。

【0089】

(i) 計算式

Beer の法則： $A = \epsilon b C \dots (1)$

(式中、A は吸光度、 ϵ はモル吸光定数、b は光路長、C は濃度を表す)

前記式 (1) において、 型結晶の特性吸収の吸光度を A_1 、 型結晶の特性吸収の吸光度を A_2 、 型結晶の P V D F 系樹脂のモル吸光定数を ϵ_1 、 型結晶の P V D F 系樹脂のモル吸光定数を ϵ_2 、 型結晶の P V D F 系樹脂の濃度を C_1 、 型結晶の P V D F 系樹脂の濃度を C_2 とすると、 型結晶と 型結晶のそれぞれの吸光度の割合は、

$$A_1 / A_2 = (\epsilon_1 / \epsilon_2) \times (C_1 / C_2) \dots (1a)$$

となる。

【0090】

ここで、モル吸光定数の補正係数 (ϵ_1 / ϵ_2) を E とすると、 型結晶および 型結晶の合計に対する 型結晶の P V D F 系樹脂の含有率 $F (\%) = (C_1 / (C_1 + C_2))$ は、以下の式 (2 a) で表される。

【0091】

$$F (\%) = \{ (1 / E) \times (A_1 / A_2) \} / \{ 1 + (1 / E) \times (A_1 / A_2) \}$$

$$= A_1 / \{ (E \times A_2) + A_1 \} \dots (2a)$$

従って、補正係数 E を決定すれば、実測した 型結晶の特性吸収の吸光度 A_1 、 型結晶の特性吸収の吸光度 A_2 の値から、 型結晶および 型結晶の合計に対する 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 型結晶および 型結晶の合計に対する 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。

【0092】

(i i) 補正係数 E の決定方法

型結晶のみからなる P V D F 系樹脂のサンプルと 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、 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、 型結晶の吸光特性の吸光度 (ピーク高さ) A_1 、 型結晶の吸光特性の吸光度 (ピーク高さ) A_2 を測定する。

【0093】

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

【0094】

$$E = \{ A_1 \times (1 - F (\%)) \} / (A_2 \times F (\%)) \dots (3a)$$

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。

【0095】

10

20

30

40

50

(iii) 試料中の 型結晶、 型結晶の含有率の算出

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

【0096】

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-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; 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 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 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80mm×80mm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、

型結晶の特性吸収である 765 cm^{-1} の吸収強度 (A_1) と 型結晶の特性吸収である 840 cm^{-1} の吸収強度 (A_2) 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 $775\text{ cm}^{-1} \sim 745\text{ cm}^{-1}$ 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 (A_1) とし、型結晶は、波数 $850\text{ cm}^{-1} \sim 815\text{ cm}^{-1}$ 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 (A_2) 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。

【0097】

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

【0098】

[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。

【0099】

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、PVD F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、PVD F系樹脂が溶解している状態であることが好ましい。

【0100】

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。

【0101】

(1) 前記多孔質層を形成するPVD F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。

【0102】

(2) 前記多孔質層を形成するPVD F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PVD F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PVD F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。

【0103】

(3) 前記多孔質層を形成するP V D F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P V D F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。

【0104】

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、P V D F系樹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。

10

【0105】

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。

【0106】

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。

20

【0107】

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。具体的な塗工液の形成方法としては、例えば、機械攪拌法、超音波分散法、高压分散法、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の湿式粉碎時に、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行ってもよい。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。

30

【0108】

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

40

50

とができる。

【0109】

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。具体的な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、例えば、グラビアコーター法、小径グラビアコーター法、リバースロールコーター法、トランスファロールコーター法、キスコーター法、ディップコーター法、ナイフコーター法、エアドクターブレードコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、スクイズコーター法、キャストコーター法、バーコーター法、ダイコーター法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法等が挙げられる。

【0110】

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）を十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。

【0111】

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。

【0112】

上記乾燥には、通常の乾燥装置を用いることができる。

【0113】

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、0.5g/m²～1.5g/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。

【0114】

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。

【0115】

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平方メートルあたりに含まれる、電解液を吸収した樹脂の体積を調整することができる。

【0116】

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。

【0117】

< P V D F 系樹脂の結晶形の制御方法 >

10

20

30

40

50

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（P V D F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P V D F系樹脂の結晶形を制御して製造される。具体的には、前記P V D F系樹脂において、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、型結晶の含有量が34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）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。

【0118】

10

前記P V D F系樹脂において、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、型結晶の含有量を34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。

【0119】

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0.1 m/s ~ 40 m/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：0.4 m/s ~ 40 m/sとすることが好ましい。

20

【0120】

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。

30

【0121】

<非水電解液二次電池用部材、非水電解液二次電池>

本発明に係る非水電解液二次電池は、上記積層体をセパレータとして含む。より具体的には、本発明に係る非水電解液二次電池は、正極、上記積層体、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を含んでいる。即ち、当該非水電解液二次電池用部材も本発明の範囲に含まれる。以下、非水電解液二次電池として、リチウムイオン二次電池を例に挙げて説明する。尚、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。

40

【0122】

本発明に係る非水電解液二次電池においては、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、 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用いてもよい。

【0123】

上記リチウム塩のうち、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 Li

50

CF_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。

【0124】

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-ジオキサラン-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、ペンタ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、 γ -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-プ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用いてもよい。

10

【0125】

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。

20

【0126】

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。

【0127】

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。

【0128】

上記正極活物質としては、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。

30

【0129】

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 -NaFeO_2 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。

【0130】

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特に好ましい。中でもAlまたはMnを含み、かつ、Ni比率が85モル%以上、さらに好ましくは90モル%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。尚、このとき、AlまたはMn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、AlまたはMnが0.1~20モル%であり、Niが85モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上であり、かつ、AlまたはMnのモル%と、Niのモル%との合計が100モル%である。

40

50

【0131】

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、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。

【0132】

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、及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、スチ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

【0133】

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。

【0134】

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。

20

【0135】

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、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。

【0136】

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。

30

【0137】

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、具体的には、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、有機高分子化合物焼成体等の炭素質材料；正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブ・脱ドーブを行う酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物；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；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)；リチウム窒素化合物 (Li_{3-x}M_xN (M：遷移金属)) 等を用いることができる。

40

【0138】

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く、黒鉛材料とシリコンとの混合物であって、そのCに対するSiの比率が5%以上のものがより好ましく、10%以上である負極活物質がさらに好ましい。すなわち、黒鉛材料のCのモル数と、Siのモル数との和 (100モル%) に対して、Siが5モル%以上のものがより好ましく、10モル%以上であることがさらに好ましい。

【0139】

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

50

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。

【0140】

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。

【0141】

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助剤、及び、上記結着剤が含まれる。

10

【0142】

上記正極と、上記積層体と、上記負極とをこの順で配置し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の製造方法は、特に限定

20

【0143】

本発明に係る非水電解液二次電池は、上述のように、 L^* が83以上、95以下であり、WIが85以上、98以下である多孔質基材と上述した多孔質層とを含む積層体をセパレータとして備えている。そのため、優れたレート容量維持性を示すことができる。

【0144】

レート容量維持性は、上述のように、非水電解液二次電池が大電流での放電に耐え得るか否かを示す指標であり、非水電解液二次電池を大電流で放電したときの放電容量の、非水電解液二次電池を小電流で放電したときの放電容量に対する割合で表される。本発明では、電池を20Cで放電させた場合の放電容量の、0.2Cで放電させた場合の放電容量に対する百分率を、レート容量維持率と称する。即ち、レート容量維持率は、非水電解液二次電池を急速に放電したときの電池の放電容量の、非水電解液二次電池をゆっくりと放電したときの電池の放電容量に対する割合を表している。レート容量維持率が高いほど、レート容量維持性が優れており、電池の出力特性が優れていると言える。

30

【0145】

レート容量維持率は、以下の式によって算出される。具体的な算出方法については実施例にて後述する。

レート容量維持率(%) = (電池を20Cで放電させた場合の放電容量 / 0.2Cで放電させた場合の放電容量) × 100

尚、上記Cは放電レートの単位であり、1Cとは、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（公称容量値の容量を持つ電池を定電流放電して、1時間で放電終了となる電流値）のことである。

40

【0146】

高い出力特性を求められるパワーツール（電動工具）、電気自動車等の用途では、60%以上のレート容量維持率が求められるため、レート容量維持率は60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。出力特性の観点から、レート容量維持率は高いほど好ましいため、上限値は特に限定されるものではないが、100%以下、90%以下、85%以下、または80%以下でありうる。

【0147】

50

従来のセパレータを備える非水電解液二次電池は、レート容量維持性が十分に高いとは言えない。本発明は、セパレータの L^* および WI に着目し、これらを所定の範囲に調整することにより、後述する実施例に示すように、60%以上のレート容量維持率を示す非水電解液二次電池を提供することに成功している。したがって、本発明に係る非水電解液二次電池は、上記用途のような、大電流を急速に取り出すことが必要な用途に、非常に好適な電池であると言える。そして、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、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、34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。

10

【0148】

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】

【0149】

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。

20

【0150】

<多孔質基材の各種物性等測定方法>

実施例および比較例におけるセパレータ、および多孔質層の物性等は、以下の方法で測定した。

【0151】

(1) 膜厚(単位: μm):

膜厚は、株式会社ミットヨ製の高精度デジタル測長機を用いて測定した。

【0152】

(2) 目付(単位: g/m^2):

セパレータから、一辺の長さ8cmの正方形をサンプルとして切り取り、当該サンプルの重量 W (g)を測定した。そして、次式

30

$$\text{目付}(\text{g}/\text{m}^2) = W / (0.08 \times 0.08)$$

に従い、セパレータの目付(即ち、全体の目付)を算出した。

【0153】

(3) 明度(L^*)、ホワイトインデックス(WI):

セパレータの L^* および WI は、分光測色計(CM-2002、MINOLTA社製)を用いてSCI(Specular Component Include(正反射光を含む))で測定した。そして、黒紙(北越紀州製紙株式会社、色上質紙、黒、最厚口、四六版T目)を下敷きとして、セパレータの L^* および WI を測定した。

40

【0154】

(4) レート容量維持率(単位: %):

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、25で電圧範囲; 4.1~2.7V、電流値; 0.2Cを1サイクルとして、4サイクルの初期充放電を行った。

【0155】

続いて、55で充電電流値; 1.0C、放電電流値が0.2Cと2.0Cの定電流で充放電を各3サイクル行い、それぞれ3サイクル目の放電容量を採用し、レート特性を取得した。そして、次式

$$\text{レート容量維持率}(\%) = (\text{電池を}20\text{Cで放電させた場合の放電容量} / 0.2\text{Cで放}$$

50

電させた場合の放電容量) × 100
に従い、レート容量維持率を算出した。

【0156】

(製造例)

<セパレータの製造>

(製造例1)

超高分子量ポリエチレン粉末(GUR2024、ティコナ社製、重量平均分子量497万)の割合が68.0重量%、重量平均分子量1000のポリエチレンワックス(FNP-0115、日本精織社製)の割合が32.0重量%となるように両者を混合した。この超高分子量ポリエチレン粉末とポリエチレンワックスとの合計を100重量部として、この混合物100重量部に、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、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、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、BET比表面積が11.8m²/g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た後、二軸混練機で熔融混練してポリオレフィン樹脂組成物とした。

10

【0157】

次いで、該ポリオレフィン樹脂組成物を、表面温度が150の一对のロールにて圧延し、シートを作成した。このシートを、43の塩酸水溶液(塩酸4mol/L、非イオン系界面活性剤1.0重量%含有)に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、水洗を45で行った。続いて株式会社市金工業社製の一軸延伸型テンター式延伸機を用いて、上記シートを100で6.2倍に延伸し、多孔質基材であるセパレータ1を得た。得られたセパレータ1の膜厚は10.0μmであり、目付は6.4g/m²であった。

20

【0158】

(製造例2)

超高分子量ポリエチレン粉末(GUR4032、ティコナ社製、重量平均分子量497万)の割合が70.0重量%、重量平均分子量1000のポリエチレンワックス(FNP-0115、日本精織社製)の割合が30.0重量%となるように両者を混合した。この超高分子量ポリエチレン粉末とポリエチレンワックスとの合計を100重量部として、この混合物100重量部に、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、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、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36体積%となるように、BET比表面積が11.6m²/g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た後、二軸混練機で熔融混練してポリオレフィン樹脂組成物とした。

30

【0159】

次いで、該ポリオレフィン樹脂組成物を、表面温度が150の一对のロールにて圧延し、シートを作成した。このシートを、38の塩酸水溶液(塩酸4mol/L、非イオン系界面活性剤6.0重量%含有)に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、水洗を40で行った。続いて株式会社市金工業社製の一軸延伸型テンター式延伸機を用いて、上記シートを105で6.2倍に延伸し、多孔質基材であるセパレータ2を得た。得られたセパレータ2の膜厚は15.6μmであり、目付は5.4g/m²であった。

40

【0160】

(製造例3)

超高分子量ポリエチレン粉末(GUR4032、ティコナ社製、重量平均分子量497万)の割合が71.5重量%、重量平均分子量1000のポリエチレンワックス(FNP-0115、日本精織社製)の割合が28.5重量%となるように両者を混合した。この超高分子量ポリエチレン粉末とポリエチレンワックスとの合計を100重量部として、この混合物100重量部に、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、酸化防止剤(P168、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社

50

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37体積%となるように、BET比表面積が $11.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 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た後、二軸混練機で熔融混練してポリオレフィン樹脂組成物とした。

【0161】

次いで、該ポリオレフィン樹脂組成物を、表面温度が 150 の一对のロールにて圧延し、シートを作成した。このシートを、 43 の塩酸水溶液(塩酸 $4 \text{ mol} / \text{L}$ 、非イオン系界面活性剤 1.0 重量%含有)に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、水洗を 45 で行った。続いて株式会社市金工業社製の一軸延伸型テンター式延伸機を用いて、上記シートを 100 で 7.0 倍に延伸し、多孔質基材であるセパレータ 3 を得た。得られたセパレータ 3 の膜厚は $10.3 \mu\text{m}$ であり、目付は $5.2 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

10

【0162】

<非水電解液二次電池の作製>

次に、上記のようにして作製したセパレータ $1 \sim 3$ 、および市販のポリオレフィンセパレータ(比較用セパレータ、膜厚: $13.6 \mu\text{m}$ 、目付: $8.0 \text{ g} / \text{m}^2$)を用い、非水電解液二次電池を以下の方法に従って作製した。

【0163】

(正極)

正極活物質である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 92 重量部と、導電材 5 重量部と、ポリフッ化ビニリデン 3 重量部との混合物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 $40 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ であり、かつ、その外周に幅 13 mm 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非水電解液二次電池作製の正極とした。正極活物質層の厚さは $58 \mu\text{m}$ 、密度は $2.50 \text{ g} / \text{cm}^3$ であった。

20

【0164】

(負極)

負極活物質である黒鉛 98 重量部と、スチレン- $1,3$ -ブタジエン共重合体 1 重量部と、カルボキシメチルセルロースナトリウム 1 重量部との混合物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 $50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ であり、かつ、その外周に幅 13 mm で負極活物質層が形成されていない部分が残るように、銅箔を切り取って非水電解液二次電池作製の負極とした。負極活物質層の厚さは $49 \mu\text{m}$ 、密度は $1.40 \text{ g} / \text{cm}^3$ であった。

30

【0165】

(非水電解液二次電池の作製)

ラミネートパウチ内で、上記正極、セパレータ(セパレータ $1 \sim 3$ 若しくは比較用セパレータ)、および上記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。

【0166】

続いて、上記非水電解液二次電池用部材を、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 0.25 mL 入れた。上記非水電解液として、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチレンカーボネートの体積比が $50:20:30$ である混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度 1.0 モル/リットルとなるように溶解させた 25 の電解液を用いた。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 $1 \sim 3$ 、および比較用非水電解液二次電池を作製した。

40

【0167】

[製造例 $1 \sim 3$ および比較例 1]

<レート容量維持率>

製造例 $1 \sim 3$ で製造したセパレータ $1 \sim 3$ 、および上記比較用セパレータの L^* および

50

WIを上述の方法によって測定した結果を表1に示す。また、セパレータ1～3および比較用セパレータを用いて製造した、非水電解液二次電池1～3および比較用非水電解液二次電池について、上述の方法によって算出したレート容量維持率を表1に示す。

【0168】

【表1】

| | 非水電解液 二次電池 | L* | WI | レート容量維持率 (%) |
|------|---------------|----|----|-----------------|
| 製造例1 | 1 | 88 | 87 | 60 |
| 製造例2 | 2 | 91 | 97 | 84 |
| 製造例3 | 3 | 89 | 91 | 78 |
| 比較例1 | 比較用 | 76 | 77 | 51 |

10

【0169】

表1に示すように、L*が83以上、95以下であり、WIが85以上、98以下であるセパレータ1～3を備える非水電解液二次電池1～3は、レート容量維持率がいずれも60%以上であった。

20

【0170】

この結果から、セパレータのL*およびWIと、当該セパレータを備えた非水電解液二次電池のレート容量維持率との間には相関があり、L*が83以上、95以下であり、WIが85以上、98以下であるセパレータを用いることにより、高いレート容量維持性を示す非水電解液二次電池、即ち、出力特性に優れた非水電解液二次電池を得ることが明らかとなった。

【0171】

比較例1に示すように、セパレータのL*およびWIが本発明で特定した範囲外となる市販のセパレータを用いた比較用非水電解液二次電池では、レート容量維持率は51%と低く、十分な出力特性を有していなかった。

30

【0172】

したがって、本発明は、上述したパワーツール（電動工具）、電気自動車等のように、大電流を急速に取り出すことが必要な用途に用いる非水電解液二次電池として非常に有用であると言える。

【0173】

[積層体物性各種測定方法]

以下の各実施例1～12および比較例2～4において、比算法、カーブ特性等の物性は、以下の方法で測定した。

40

【0174】

(5) 比算法

以下の実施例1～12および比較例2～4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系樹脂の型結晶と型結晶との合計の含有量に対する、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。

【0175】

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;ALPHA Platinum-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

50

ペクトルから、型結晶の特性吸収である 765 cm^{-1} の吸収強度と型結晶の特性吸収である 840 cm^{-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、型結晶は、波数 $775 \text{ cm}^{-1} \sim 745 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を 765 cm^{-1} の吸収強度とし、型結晶は、波数 $850 \text{ cm}^{-1} \sim 815 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を 840 cm^{-1} の吸収強度とした。

【0176】

比算出は、前記の通りに型結晶に対応する 765 cm^{-1} の吸収強度および型結晶に対応する 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、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。

10

【0177】

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

(6) 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。

- ・A: 端部の持ち上がりなし。
- ・B: 両端部が近づき、筒状に巻き込んだ状態。

【0178】

20

[実施例1]

PVDF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; 100000)を塗工液とし、実施例1で作製した多孔質フィルム上に、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 6.0 g 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)を得た。得られた積層体(1)の評価結果を表2に示す。

30

【0179】

[実施例2]

多孔質基材に、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で積層体(2)を作製した。得られた積層体(2)の評価結果を表2に示す。

【0180】

[実施例3]

多孔質基材に、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で積層体(3)を作製した。得られた積層体(3)の評価結果を表2に示す。

【0181】

40

[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、積層多孔質基材(4-i)を得た。得られた積層多孔質基材(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、積層多孔質基材(4-ii)を得た。得られた積層多孔質基材(4-ii)を 30° で5分間乾燥させて、積層体(4)を得た。得られた積層体(4)の評価結果を表2に示す。

【0182】

[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と同様の方法で処理することによ

50

って積層体(5)を作製した。得られた積層体(5)の評価結果を表2に示す。

【0183】

[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と同様の方法で処理することによって積層体(6)を作製した。得られた積層体(6)の評価結果を表2に示す。

【0184】

[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2-プロパノール中に浸漬し、-5で5分間静置させ、積層多孔質基材(7-i)を得た。得られた積層多孔質基材(7-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、積層多孔質基材(7-ii)を得た。得られた積層多孔質基材(7-ii)を30で5分間乾燥させて、積層体(7)を得た。得られた積層体(7)の評価結果を表2に示す。

10

【0185】

[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と同様の方法で処理することによって積層体(8)を作製した。得られた積層体(8)の評価結果を表2に示す。

【0186】

[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と同様の方法で処理することによって積層体(9)を作製した。得られた積層体(9)の評価結果を表2に示す。

20

【0187】

[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2-プロパノール中に浸漬し、-10で5分間静置させ、積層多孔質基材(10-i)を得た。得られた積層多孔質基材(10-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、積層多孔質基材(10-ii)を得た。得られた積層多孔質基材(10-ii)を30で5分間乾燥させて、積層体(10)を得た。得られた積層体(10)の評価結果を表2に示す。

【0188】

[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と同様の方法で処理することによって積層体(11)を作製した。得られた積層体(11)の評価結果を表2に示す。

30

【0189】

[実施例12]

実施例3と同様の方法で得られた塗布物を、実施例10と同様の方法で処理することによって積層体(12)を作製した。得られた積層体(12)の評価結果を表2に示す。

【0190】

[比較例2]

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2-プロパノール中に浸漬し、-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)を得た。得られた積層体(13)の評価結果を表2に示す。

40

【0191】

[比較例3]

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

【0192】

50

〔比較例 4〕

実施例 3 と同様の方法で得られた塗布物を、比較例 2 と同様の方法で処理することによって積層体 (1 5) を作製した。得られた積層体 (1 5) の評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 9 3 】

【表 2】

| | α 比 (%) | カール測定 |
|--------|----------------|-------|
| 実施例 1 | 100 | A |
| 実施例 2 | 94 | A |
| 実施例 3 | 100 | A |
| 実施例 4 | 84 | A |
| 実施例 5 | 80 | A |
| 実施例 6 | 92 | A |
| 実施例 7 | 63 | A |
| 実施例 8 | 64 | A |
| 実施例 9 | 78 | A |
| 実施例 10 | 34 | A |
| 実施例 11 | 39 | A |
| 実施例 12 | 45 | A |
| 比較例 2 | 21 | B |
| 比較例 3 | 25 | B |
| 比較例 4 | 29 | B |

【 0 1 9 4 】

〔結果〕

積層体における多孔質層に含まれる、 β 型結晶および γ 型結晶からなる P V D F 系樹脂のうち、 β 型結晶の含有率 (比) が 3 4 % 以上である、実施例 1 ~ 1 2 にて製造された積層体 (1) ~ (1 2) 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 3 4 % 未満である、比較例 2 ~ 4 にて製造された積層体 (1 3) ~ (1 5) 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。

【 0 1 9 5 】

上述の事項から、前記 比が 3 4 % 以上である 実施例 1 ~ 1 2 の積層体において、カールの発生が抑制されることが示された。

【 0 1 9 6 】

なお、積層体のレート容量維持性は積層体の L^* および $W I$ に依存する。そして当該積

10

20

30

40

50

層体における L^* および WI は、多孔質基材の L^* および WI 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1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高いレート容量維持性を示している。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、優れたレート容量維持性を示すことが理解される。

【0197】

それゆえに、上述の参考例、実施例、比較例の結果から、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レート容量維持性を付与することができ、かつ、カールの発生を抑制することができることが理解できる。

【産業上の利用可能性】

【0198】

本発明は、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 0 1 M 10/0566

(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98号 住友化学株式会社内

審査官 小石 真弓

(56)参考文献 特開2014-026946(JP,A)
国際公開第2013/073503(WO,A1)
国際公開第2013/153954(WO,A1)
特開2012-150972(JP,A)
特開2017-103035(JP,A)
国際公開第2016/152863(WO,A1)
特開2017-092050(JP,A)
国際公開第2014/136838(WO,A1)
米国特許第8931647(US,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
H 0 1 M 2 / 1 6
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 6