(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 1 月 5 日(05.01.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/002947 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01)
B32B 5/22 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 10/0587 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069552

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 30 日(30.06.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-133546 2015 年 7 月 2 日(02.07.2015) JP

(71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目６番７号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 本多 勧(HONDA, Susumu); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目６番７号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 西川 聡(NISHIKAWA, Satoshi); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目６番７号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 吉冨 孝(YOSHITOMI, Takashi); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目６番７号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 濱田 智也 (HAMADA, Tomoya); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目６番７号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 高野 喜光 (TAKANO, Yoshimitsu); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目６番７号 帝人株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 ＨＫ新宿ビル７階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: SEPARATOR FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERIES, NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR MANUFACTURING NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 非水系二次電池用セパレータ、非水系二次電池及び非水系二次電池の製造方法

(57) **Abstract**: One embodiment of the present invention provides: a separator for nonaqueous secondary batteries, which is provided with a porous base and porous layer(s) formed on one surface or both surfaces of the porous base and containing a polyvinylidene fluoride resin and a filler, and wherein the content of the filler in the porous layer(s) is from 30% by mass to 80% by mass (inclusive) relative to the total mass of the polyvinylidene fluoride resin and the filler and the polyvinylidene fluoride resin is a VDF-HFP copolymer of at least one resin selected from among the resin A and the resin B described below; a nonaqueous secondary battery; or a method for manufacturing a nonaqueous secondary battery. (Resin A) The HFP content is more than 5% by mass but 11% by mass or less; and the weight average molecular weight is from 100,000 to 350,000 (inclusive). (Resin B) The HFP content is more than 11% by mass but 15% by mass or less; and the weight average molecular weight is from 100,000 to 1,000,000 (inclusive).

(57) 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または両面に形成され、ポリフッ化ビニリデン系樹脂およびフィラーを含む多孔質層と、を備えた非水系二次電池用セパレータであって、前記多孔質層における前記フィラーの含有量が、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合計質量に対して、３０質量%以上８０質量%以下であり、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、下記の樹脂Ａおよび樹脂Ｂから選ばれる少なくとも一方のＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体である、非水系二次電池用セパレータ、並びに、非水系二次電池及び非水系二次電池の製造方法を提供する。（樹脂Ａ）ＨＦＰ含有量５質量%超１１質量%以下、重量平均分子量１０万以上３５万以下、（樹脂Ｂ）ＨＦＰ含有量１１質量%超１５質量%以下、重量平均分子量１０万以上１００万以下

WO 2017/002947 A1

明　細　書

発明の名称 ：

非水系二次電池用セパレータ、非水系二次電池及び非水系二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、非水系二次電池用セパレータ、非水系二次電池及び非水系二次電池の製造方法に関する。

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、カムコーダといった携帯用電子機器の電源として広範に普及している。

[0003] 近年、携帯用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及びアルミ等の金属製の缶が開発され、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のパックは軟らかいため、該パックを外装とする電池（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、その結果、サイクル寿命が低下することがある。

[0004] 上記の問題を解決するため、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１つとして、ポリオレフィン微多孔膜上にポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する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４１２７９８９号公報、国際公開第２０１４／０２１２９３号、国際公開第２０１３／０５８３７１号、国際公開第２０１４／０２１２９０号、特開２０１４－４１８１８号公報参照）。このセパレータは、電極に重ねてヒートプレスすると、多孔質層を介して電極へ良好に接着するので、電池のサイクル寿命を向上させ得る。

[0005] 一方で、ソフトパック電池の高密度化及び高容量化に伴い、電池の安全性を高めるセパレータが提案されている。例えば、特開２００６－１２０４６２号公報及び特開２０１２－７４３６７号公報には、無機粒子及び耐熱性バインダ樹脂を含有する耐熱層をポリオレフィン微多孔膜上に形成したセパレータが提案されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記の特許第４１２７９８９号公報、国際公開第２０１４／０２１２９３号、国際公開第２０１３／０５８３７１号、国際公開第２０１４／０２１２９０号、及び特開２０１４－４１８１８号公報に開示されたセパレータは、セパレータと電極との接着性の向上を目的とした発明であり、電池の安全性の向上は目的としていない。電池の安全性を高める上では、セパレータの熱的寸法安定性をより向上させることが求められる。

[0007] 一方、特開２００６－１２０４６２号公報及び特開２０１２－７４３６７号公報に開示されたセパレータは、最外層に無機粒子を含む耐熱層を有するセパレータであるので熱的寸法安定性に優れ、本セパレータによれば電池の安全性が向上すると考えられる。しかし、最外層に無機粒子を含む耐熱層を有するセパレータは、電極との接着性が十分でない場合がある。

[0008] そこで、本発明の一実施形態は、電極への接着性と熱的寸法安定性とに優れる非水系二次電池用セパレータ、及び、これを用いた非水系二次電池ならびに非水系二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

１． 多孔質基材と、前記多孔質基材の片面または両面に形成され、ポリフッ化ビニリデン系樹脂およびフィラーを含む多孔質層と、を備えた非水系二次電池用セパレータであって、前記多孔質層における前記フィラーの含有量が、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合計質量に対して、３０質量％以上８０質量％以下であり、前記ポリフッ化ビニリデン系

樹脂は、下記の樹脂Ａおよび樹脂Ｂから選ばれる少なくとも一方の樹脂である、非水系二次電池用セパレータ。

（樹脂Ａ）フッ化ビニリデン単量体単位およびヘキサフルオロプロピレン単量体単位を含み、前記ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が全単量体単位に対して５質量％超１１質量％以下であり、かつ、重量平均分子量が１０万以上３５万以下である共重合体

（樹脂Ｂ）フッ化ビニリデン単量体単位およびヘキサフルオロプロピレン単量体単位を含み、前記ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が全単量体単位に対して１１質量％超１５質量％以下であり、かつ、重量平均分子量が１０万以上１００万以下である共重合体

[0010] ２．　１３５℃で３０分間熱処理した場合の機械方向の熱収縮率が２０％以下である、上記１に記載の非水系二次電池用セパレータ。

３．　前記多孔質層の１層当たりの質量が、０．５ｇ／ｍ^{2}以上５．０ｇ／ｍ^{2}以下である、上記１または上記２に記載の非水系二次電池用セパレータ。

４．　前記多孔質層における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合計質量に対して、５０質量％以上７０質量％以下である、上記１～上記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。

[0011] 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～上記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。

６．　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～上記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、非水系二次電池の製造方法であって、前記正極と前記負極との間に前記非水系二次電池用セパレータを配置し、これらを巻回して積層体を形成する工程と、前記積層体を６０℃以上１００℃未満の温度条件でヒートプレス処理を行って電池素子を形成する工程と、前記電池素子に電解液を含浸させて外装材に収容する工程と、を含

む非水系二次電池の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明の一実施形態によれば、電極への接着性と熱的寸法安定性とに優れる非水系二次電池用セパレータ、及び、これを用いた非水系二次電池ならびに非水系二次電池の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明の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本発明を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。

[0014] 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。

本明細書において、「機械方向」とは、セパレータの製造装置により連続的に生産されるセパレータの長尺方向を意味し、「幅方向」とは、セパレータの機械方向に直交する方向を意味する。「機械方向」を「ＭＤ方向」とも称し、「幅方向」を「ＴＤ方向」とも称する。

本明細書において、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、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。

また、フッ化ビニリデン単量体単位およびヘキサフルオロプロピレン単量体単位を含む共重合体は、「ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体」と適宜称す。

[0015] ＜非水系二次電池用セパレータ＞

本発明の一実施形態の非水系二次電池用セパレータ（以下、単に「セパレータ」とも称する。）は、多孔質基材と、前記多孔質基材の片面または両面に形成され、ポリフッ化ビニリデン系樹脂およびフィラーを含む多孔質層と、を備えた非水系二次電池用セパレータであって、前記多孔質層における前記フィラーの含有量が、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合計質量に対して、３０質量％以上８０質量％以下であり、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、下記の樹脂Ａおよび樹脂Ｂから選ばれる少なくと

も一方の樹脂である、非水系二次電池用セパレータである。

（樹脂Ａ）ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体であり、当該ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体中の前記ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が全単量体単位に対して５質量％超１１質量％以下であり、かつ、当該ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体の重量平均分子量が１０万以上３５万以下である

（樹脂Ｂ）ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体であり、当該ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体中の前記ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が全単量体単位に対して１１質量％超１５質量％以下であり、かつ、当該ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体の重量平均分子量が１０万以上１００万以下である

[0016] このような本発明の一実施形態によれば、電極への接着性と熱的寸法安定性とに優れる非水系二次電池用セパレータを提供することができる。

具体的に、多孔質層にフィラーが３０質量％以上８０質量％以下含まれていることで、電極への接着性と熱的寸法安定性をバランス良く確保し得る。また、ポリフッ化ビニリデン系樹脂として上記樹脂Ａおよび樹脂Ｂから選ばれる少なくとも一方の樹脂（ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体）を用いており、このようなＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体は多孔質層において良好な三次元ネットワーク構造を形成し、フィラーとの結着性もよいため、高い透気性を発現しながら、電極との接着性も良好に発現し得る。特に、正極と前記負極との間にセパレータを配置し、これらを巻回して積層体を形成し、この積層体を６０℃以上１００℃未満程度の比較的低い温度で電解液を含ませない状態でヒートプレス処理（以下、ドライヒートプレスと適宜称す。）を行った場合において、非常に優れた電極との接着性を示す。

[0017] ここで、一般的に、電極とセパレータを重ね合わせて巻回して積層体を形成した場合、この積層体を外装体に収容して電解液を注入した上で、１００℃以上の高い温度条件でヒートプレス処理（以下、ウェットヒートプレスと適宜称す）を行う。この場合、セパレータ内に電解液が十分に含浸された上でセパレータと電極が接着するため、良好な電池特性が得られやすいというメリットがある。しかし、積層体を所定時間放置しておくと、電極とセパレ

ータとの内部応力差、積層体のサイズ、および巻回条件等により、積層体が変形して厚みが大きくなる現象が生じる場合がある。また、電解液を含んだ状態で高温でヒートプレスするために、電解液が分解して電池内にガスが発生し、電池が膨れる場合もある。特に、ジェリーロール電池等において電池を大面積化する場合、またはセパレータに残存する内部応力が高い場合に、このような現象は生じやすい。

[0018] 一方、電極とセパレータを巻回した積層体にドライヒートプレスを行った場合、セパレータが電極に接着することで、積層体を所定時間放置しても変形が生じ難く、電解液の分解も発生しない。より低温でドライヒートプレスを行った場合に、セパレータが電極に良好に接着できれば、より大面積化した電池を効率良く製造できるものと期待される。また、積層体をドライヒートプレスして、電極とセパレータを仮止めし、電池の製造歩留まりを向上させる技術も必要とされている。その点、本発明の一実施形態のセパレータは、低温でのドライヒートプレスにおいて電極との接着性が良好であるため、上述した期待に好適に応えるものとなる。

[0019] ［多孔質基材］

本発明の実施形態において、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；繊維状物からなる、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。

[0020] 多孔質基材には、電気絶縁性を有する有機材料及び無機材料が含まれる。

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、熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。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閉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く、特にポリオレフィンが好ましい。

[0021] 多孔質基材としては、ポリオレフィンを含む微多孔膜（「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、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。

[0022] 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、ポリエチレンを含むことが好ましく、ポリエチレンの含有量としては９５質量％以上が好ましい。

[0023] 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では、ポリエチレンとポリプロピレンとを含む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。このような微多孔膜においては、シャットダウン機能と耐熱性の両立という観点から、９５質量％以上のポリエチレンと５質量％以下のポリプロピレンとを含むことが好ましい。また、シャットダウン機能と耐熱性の両立という観点では、ポリオレフィン微多孔膜が２層以上の積層構造を備えており、少なくとも１層はポリエチレンを含み、少なくとも１層はポリプロピレンを含む構造のポリオレフィン微多孔膜も好ましい。

[0024] ポリオレフィン微多孔膜に含まれるポリオレフィンとしては、重量平均分子量が１０万～５００万のポリオレフィンが好ましい。重量平均分子量が１０万以上であると、良好な力学特性を確保できる。一方、重量平均分子量が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。

[0025] 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樹脂を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樹脂を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。

[0026] 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。

[0027] 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点で好ましい。機能層としては、耐熱性を付与するという観点で、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。

[0028] 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及びポリエーテルイミドから選ばれる１種又は２種以上の耐熱性樹脂が挙げられる。

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。

[0029] 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。

[0030] 本発明の一実施形態のセパレータにおいて、多孔質基材の平均孔径は２０ｎｍ～１００ｎｍであることが好ましい。多孔質基材の平均孔径が２０ｎｍ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。このような観点では、多孔質基材の平均孔径は、３０ｎｍ以上がより好ましく

、４０ｎｍ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。このような観点では、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。

なお、多孔質基材の平均孔径は、パームポロメーターを用いて測定される値であり、ＡＳＴＭ　Ｅ１２９４－８９に準拠し、例えばパームポロメーター（ＰＭＩ社製ＣＦＰ－１５００－Ａ）を用いて測定される値である。

[0031] 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、５μｍ～２５μｍが好ましい。

多孔質基材のガーレ値（ＪＩＳ　Ｐ８１１７（２００９））は、電池の短絡防止とイオン透過性を得る観点から、５０秒／１００ｃｃ～８００秒／１００ｃｃが好ましい。

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。

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、３００ｇ以上が好ましい。

[0032] 多孔質基材の表面には、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、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施してもよい。

[0033] ［多孔質層］

本発明の一実施形態のセパレータにおいて、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た層である。

[0034] 本発明の一実施形態のセパレータにおいて、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、電極と接着し得る層である。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、電池のサイクル特性が優れる観点から好ましい。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多孔質層を介して両電極とよく接着するからで

ある。

[0035] 本発明の一実施形態のセパレータにおいて、多孔質層は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂とフィラーとを含有する。そして、多孔質層におけるフィラーの含有量は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂およびフィラーの合計質量に対して、３０質量％以上８０質量％以下であることが重要である。

多孔質層のフィラー含有量が３０質量％未満であると、セパレータの熱的寸法安定性を確保することが困難である。この観点で、フィラー含有量は４０質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましい。一方、多孔質層のフィラー含有量が８０質量％を超えると、多孔質層の電極への接着性を確保することが困難である。この観点で、フィラー含有量は７５質量％以下が好ましく、７０質量％以下がより好ましい。

[0036] 多孔質層１層当たりの質量（塗工量）は、電極との接着性、熱寸法安定性及びイオン透過性の観点から、０．５ｇ／ｍ^2～５．０ｇ／ｍ^{2}であることが好ましく、０．７５ｇ／ｍ^2～４．０ｇ／ｍ^{2}であることがより好ましい。多孔質層が多孔質基材の両面に設けられている場合、多孔質層の質量は、両面の合計として１．０ｇ／ｍ^2～１０．０ｇ／ｍ^{2}であることが好ましく、１．５ｇ／ｍ^2～８．０ｇ／ｍ^{2}であることがより好ましい。

[0037] 多孔質層の平均厚は、電極との接着性と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０．５μｍ～８μｍであることが好ましく、１μｍ～６μｍであることがより好ましい。

多孔質層の空孔率は、イオン透過性と力学的強度の観点から、３０％～８０％であることが好ましく、３０％～６０％であることがより好ましい。

多孔質層の平均孔径は、１０ｎｍ～２００ｎｍであることが好ましい。平均孔径が２００ｎｍ以下であると、多孔質層における孔の不均一性が抑えられ、多孔質基材および電極に対する接着点が均一性高く散在し、多孔質基材および電極との接着性がよい。また、平均孔径が２００ｎｍ以下であると、多孔質層における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がよい。一方、平均孔径が１０ｎｍ以上であると、多孔質層に電解液を

含浸させたとき、多孔質層に含まれる樹脂が膨潤して孔を閉塞することが起きにくい。

[0038] －ポリフッ化ビニリデン系樹脂－

本発明の一実施形態のセパレータにおいて、多孔質層は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する。ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、下記の樹脂Ａおよび樹脂Ｂから選ばれる少なくとも一方の樹脂であることが重要である。

（樹脂Ａ）ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体であり、当該ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体中の前記ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が５質量％超１１質量％以下であり、かつ、当該ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体の重量平均分子量が１０万以上３５万以下である。

（樹脂Ｂ）ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体であり、当該ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体中の前記ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が１１質量％超１５質量％以下であり、かつ、当該ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体の重量平均分子量が１０万以上１００万以下である。

[0039] 本発明の一実施形態のセパレータにおいては、特に低温でのドライヒートプレスによる接着性を向上させる観点で、２種類のＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体に着目している。ドライヒートプレスによる接着性は、ヒートプレス時のポリマーの流動性が高いほど良好となる傾向があり、ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が高いほど、あるいは、ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体の重量平均分子量が低いほど良好となる傾向がある。樹脂Ａは、ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が少ないものの、重量平均分子量が低いために良好な接着性を発現し得る。樹脂Ｂは、ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が多いために良好な接着性を発現し得る。

[0040] より具体的に、樹脂Ａは、重量平均分子量が１０万以上３５万以下である。樹脂Ａの重量平均分子量が１０万以上であると、多孔質層として良好な機械的強度を確保しやすく、熱寸法安定性および電解液に対する耐溶解性も良好なものとなる。このような観点では、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量は、２０万以上が好ましく、２５万以上がより好ましい。一方、

ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量３５万以下であると、ドライヒートプレスによる接着性が良好となる点で好ましい。より低温での接着性を向上させる観点では、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量の上限は３３万以下がより好ましい。

[0041] また、樹脂Ａは、共重合体中のヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が、共重合体中の全単量体単位に対して５質量％超１１質量％以下である。ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が５質量％を超えると、ポリマーの流動性が向上し、ドライヒートプレスによる接着性が向上する点で好ましい。このような観点では、ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量は、５．５質量％以上が好ましく、６質量％以上がより好ましい。一方、ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が１１質量％以下であると、熱寸法安定性および電解液に対する耐溶解性が良好となる点で好ましい。このような観点では、ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量は、１０．５質量％以下が好ましく、１０質量％以下がより好ましい。

[0042] 樹脂Ｂは、重量平均分子量が１０万以上１００万以下である。樹脂Ｂの重量平均分子量が１０万以上であると、多孔質層として良好な機械的強度が確保しやすく、熱寸法安定性および電解液に対する耐溶解性も良好なものとなる。このような観点では、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量は、２０万以上が好ましく、さらには３０万以上であることが好ましい。一方、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量１００万以下であると、ドライヒートプレスによる接着性が良好となる点好ましい。より低温での接着性を向上させる観点では、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量の上限は９０万以下がより好ましく、８０万以下が更に好ましく、７０万以下が更に好ましく、５５万以下が更に好ましく、５０万以下が特に好ましい。

[0043] また、樹脂Ｂは、共重合体中のヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が、共重合体中の全単量体単位に対して１１質量％超１５質量％以下である。ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が１１質量％を超えると、ポリマーの流動性が向上し、ドライヒートプレスによる接着性が向上す

る点で好ましい。このような観点では、ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量は、１１．５質量％以上が好ましく、１２質量％以上がより好ましい。一方、ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が１５質量％以下であると、熱寸法安定性および電解液に対する耐溶解性が良好となる点で好ましい。このような観点では、ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量は、１４．５質量％以下が好ましく、１４質量％以下がより好ましい。

[0044] なお、ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体としては、フッ化ビニリデン単量体単位およびヘキサフルオロプロピレン単量体単位のみからなる共重合体に加えて、フッ化ビニリデンと共重合可能な他の共重合成分が含まれていてもよい。フッ化ビニリデンと共重合可能な他の成分としては、例えば、テトラフロロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフロロエチレン、トリクロロエチレン、フッ化ビニル等が挙げられ、１種類又は２種類以上を用いることができる。

[0045] ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、乳化重合または懸濁重合により得られる。

なお、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量（ＭＷ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により下記条件にて求められる。

〈条件〉

・装置：ゲル浸透クロマトグラフＡｌｌｉａｎｃｅ ＧＰＣ２０００型（Ｗａｔｅｒｓ製）

・カラム：ＴＳＫｇｅｌ ＧＭＨ６－ＨＴを２本、ＴＳＫｇｅｌ ＧＭＨ６－ＨＴＬを２本（東ソー社製）

・カラム温度：１４０℃、

・移動相：ｏ－ジクロロベンゼン

・カラム温度：１４０℃

・分子量較正用の標準物質：単分散ポリスチレン（東ソー社製）

[0046] －フィラー－

本発明の一実施形態のセパレータにおける多孔質層は、有機フィラー及び

無機フィラーから選ばれる少なくとも１種を含有する。フィラーは、１種単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してよい。フィラーとしては、電解液に安定であり、且つ、電気化学的に安定なフィラーが好ましい。また、フィラーとしては、耐熱温度が１５０℃以上のフィラーが好ましく、２００℃以上のフィラーがより好ましい。フィラーについて耐熱温度とは、被加熱物を加熱した際に、変形（例えば収縮）又は性状の変質が生じる温度をいう。

[0047] 有機フィラーとしては、例えば、架橋ポリ（メタ）アクリル酸、架橋ポリ（メタ）アクリル酸エステル、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の粒子；ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、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樹脂の粒子；などが挙げられる。中でも、架橋ポリ（メタ）アクリル酸、架橋ポリ（メタ）アクリル酸エステル、架橋ポリシリコーン、ポリイミド、メラミン樹脂が好ましい。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℃以上のポリマーを言う。

[0048] 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；シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、チタン酸バリウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物；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；などが挙げられる。中でも金属水酸化物及び金属酸化物が好ましく、難燃性付与や除電効果の観点から、マグネシウムの水酸化物又は酸化物が好ましく、特に水酸化マグネシウムが好ましい。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。

[0049] フィラーの体積平均粒径は、電極に対する多孔質層の接着性、多孔質層の

イオン透過性、多孔質層の滑り性、多孔質層の成形性の観点で、０．１μｍ～２．０μｍであることが好ましい。その下限としては０．２μｍ以上がより好ましく、０．３μｍ以上が更に好ましい。その上限としては１．５μｍ以下がより好ましく、１．０μｍ以下が更に好ましい。

[0050] フィラーの粒子形状は任意であり、球形、楕円形、板状、棒状、不定形のいずれでもよい。電池の短絡防止の観点からは、フィラーとしては、板状の粒子、又は、凝集していない一次粒子が好ましい。

[0051] フィラーは、多孔質層に含まれることでその表面を粗面化し、セパレータ表面の滑り性を改善し得る。フィラーが板状の粒子又は凝集していない一次粒子であると、多孔質層の表面粗さの均一性が高く、電極に対する多孔質層の接着性を損ないにくくなる点で好ましい。

[0052] ～セパレータの諸物性～

本発明の一実施形態において、セパレータは１３５℃で３０分間熱処理した場合の機械方向の熱収縮率が２０％以下であることが好ましい。１３５℃の熱収縮率が２０％以下であれば、熱寸法安定性がより良好なものとなり、電池の熱的安全性を向上できる点で好ましい。このような観点では、１３５℃の熱収縮率は１５％以下であることがより好ましい。本発明の一実施形態においては、１３５℃の熱収縮率は後述する実施例の測定方法を採用する。

本発明の一実施形態のセパレータの膜厚は、機械強度および電池としたときのエネルギー密度の観点から、５μｍ～３５μｍであることが好ましい。

本発明の一実施形態のセパレータの空孔率は、機械強度、ハンドリング性、及びイオン透過性の観点から、３０％～６０％であることが好ましい。

本発明の一実施形態のセパレータのガーレ値（ＪＩＳ Ｐ８１１７（２００９））は、機械強度と膜抵抗のバランスがよい点で、５０秒／１００ｃｃ～８００秒／１００ｃｃであることが好ましい。

[0053] 本発明の一実施形態のセパレータは、イオン透過性の観点で、多孔質基材上に多孔質層を設けたセパレータのガーレ値から、多孔質基材のガーレ値を減算した値が、３００秒／１００ｍｌ（秒／１００ｃｃ）以下であることが

好ましく、１５０秒／１００ｍｌ（秒／１００ｃｃ）以下であることがより好ましく、１００秒／１００ｍｌ（秒／１００ｃｃ）以下であることが更に好ましい。

本発明の一実施形態のセパレータの膜抵抗は、電池の負荷特性の観点から、１ｏｈｍ・ｃｍ^2～１０ｏｈｍ・ｃｍ^{2}であることが好ましい。ここで膜抵抗とは、セパレータに電解液（１Ｍ　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］）を含浸させ、２０℃下、交流法で測定した抵抗値である。

本発明の一実施形態のセパレータの曲路率は、イオン透過性の観点から、１．５～２．５であることが好ましい。

[0054] ［セパレータの製造方法］

上述した本発明の一実施形態のセパレータは、例えば、下記工程（ｉ）～（ｉｉｉ）を有する湿式塗工法によって製造することができる。

（ｉ）ポリフッ化ビニリデン系樹脂及びフィラーを含む塗工液を多孔質基材に塗工し、塗工層を形成する工程。

（ｉｉ）塗工層を形成した多孔質基材を凝固液に浸漬し、塗工層において相分離を誘発しつつポリフッ化ビニリデン系樹脂を固化させ、多孔質基材上に多孔質層を形成し、複合膜を得る工程。

（ｉｉｉ）複合膜を水洗及び乾燥する工程。

塗工液は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を溶媒に溶解させ、そこにフィラーを分散させて調製する。

[0055] 塗工液の調製に用いる溶媒は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を溶解する溶媒（以下、「良溶媒」とも称する。）を含む。良溶媒としては、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、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挙げられる。

[0056] 塗工液の調製に用いる溶媒は、良好な多孔構造を有する多孔質層を形成する観点で、相分離を誘発させる相分離剤を含むことが好ましい。したがって、塗工液の調製に用いる溶媒は、良溶媒と相分離剤との混合溶媒であること

が好ましい。相分離剤は、塗工に適切な粘度が確保できる範囲の量で良溶媒と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等が挙げられる。

[0057] 塗工液の調製に用いる溶媒としては、良好な多孔構造を形成する観点から、良溶媒と相分離剤との混合溶媒であって、良溶媒を６０質量％以上含み、相分離剤を４０質量％以下含む混合溶媒が好ましい。塗工液におけるポリフッ化ビニリデン系樹脂の濃度は、良好な多孔構造を形成する観点で、３質量％～１０質量％であることが好ましい。塗工液における固形分濃度は、３．５質量％～７質量％であることが好ましい。

[0058] 多孔質基材への塗工液の塗工手段としては、マイヤーバー、ダイコーター、リバースロールコーター、グラビアコーター等が挙げられる。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。

[0059] 凝固液は、塗工液の調製に用いた良溶媒及び相分離剤と、水とを含むことが一般的である。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。凝固液中の水の含有量は４０質量％～９０質量％であることが、多孔構造の形成および生産性の観点から好ましい。

[0060] 凝固液は、水を４０質量％～９０質量％含み、混合溶媒を１０質量％～６０質量％含むことが好ましい。ここで混合溶媒は、良溶媒を８０質量％以上含み、相分離剤を２０質量％以下含むことが好ましい。凝固液の温度は、例えば２０℃～５０℃である。

[0061] 本発明の一実施形態のセパレータは、乾式塗工法でも製造し得る。乾式塗工法とは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂及びフィラーを含む塗工液を多孔質基材に塗工して塗工層を形成した後、塗工層を乾燥させて塗工層を固化させ、多孔質基材上に多孔質層を形成する方法である。ただし、乾式塗工法は湿

式塗工法と比べて多孔質層が緻密になりやすいので、良好な多孔構造を得られる点で湿式塗工法の方が好ましい。

[0062] 本発明の一実施形態のセパレータは、多孔質層を独立したシートとして作製し、この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積層する方法によっても製造し得る。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多孔質層を形成し、剥離シートから多孔質層を剥離する方法が挙げられる。

[0063] ＜非水系二次電池＞

本発明の一実施形態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って、正極と、負極と、既述の本発明の実施形態に係る非水系二次電池用セパレータを備える。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。

[0064] 本発明の一実施形態の非水系二次電池は、正極と、負極と、正極及び負極の間に配置されたセパレータとを備える。本発明の一実施形態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。本発明の一実施形態の非水系二次電池は、非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池に好適である。

本発明の一実施形態の非水系二次電池は、セパレータとして既述の本発明の一実施形態のセパレータを備えることにより、サイクル特性と熱的安全性とに優れる。

[0065] 以下、本発明の一実施形態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態様例を説明する。

[0066] 正極は、例えば、正極活物質及びバインダ樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造である。

活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。

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$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_{1/2}Ni_{1/2}O_2$、$LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$、$LiMn_2O_4$、$LiFePO_4$、$LiCo_{1/2}Ni_{1/2}O_2$、$LiAl_{1/4}Ni_{3/4}O_2$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、ケッチェンブラック、黒鉛粉末といった炭素材料が挙げられる。

集電体としては、例えば厚さ５μｍ～２０μｍの、アルミ箔、チタン箔、ステンレス箔等が挙げられる。

[0067] 本発明の一実施形態の非水系二次電池において、セパレータの多孔質層を正極側に配置した場合、ポリフッ化ビニリデン系樹脂が耐酸化性に優れるため、４．２Ｖ以上の高電圧で作動可能な$LiMn_{1/2}Ni_{1/2}O_2$、$LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$といった正極活物質を適用しやすく有利である。

[0068] 負極は、例えば、負極活物質及びバインダ樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造である。活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。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、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－ブタジエンゴムなどが挙げられる。導電助剤としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛粉末といった炭素材料が挙げられる。集電体としては、例えば厚さ５μｍ～２０μｍ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。

[0069] 電解液は、例えば、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$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$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、フロロエチレンカーボネート、ジフロ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；γ－ブチロラクトン、γ－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０．５Ｍ～１．５Ｍ溶解したものが好ましい。

[0070] 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。電池の形状としては、角型、円筒型、コイン型等が挙げられ、本開示のセパレータはいずれの形状にも好適である。

[0071] 本発明の一実施形態のセパレータが電極との接着性に優れるので、本発明の一実施形態のセパレータを備えた電池においては、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も、電極とセパレータとの間に隙間が形成されにくい。したがって、本発明の一実施形態のセパレータは、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る。本発明の一実施形態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。

[0072] ＜非水系二次電池の製造方法＞

上述した本発明の一実施形態の非水系二次電池は、例えば、正極と負極との間にセパレータを配置し、これらを巻回して積層体を形成する工程と、この積層体を６０℃以上１００℃未満の温度条件でヒートプレス処理を行って電池素子を形成する工程と、この電池素子に電解液を含浸させて外装材に収容する工程と、を順次実施することで得られる。

[0073] このような低温でのドライヒートプレスを実施することにより、積層体を所定時間放置しても変形が生じ難く、電解液の分解を防止することができる。そのため、より大面積化した電池を効率良く製造できる。また、積層体をドライヒートプレスすることで、電極とセパレータを仮止めし、電極とセパレータの位置ずれを防止できるという観点でも、電池の製造歩留まりを向上させることができる。

[0074] 上記の「電池素子に電解液を含浸させて外装材に収容する工程」において

は、電池素子に電解液を含浸させた後に外装材に収容することも含まれるし、電池素子を外装材に収容した後に電解液を含浸させることも含まれる。外装材に収容した後は、従来通りウェットヒートプレスを実施してもよいし、実施しなくてもよい。

[0075] なお、上述した製法に限らず、本発明の一実施形態の非水系二次電池は、例えば、正極と負極との間に既述の本発明の一実施形態のセパレータを配置した積層体に、電解液を含浸させて外装材に収容し、前記外装材の上から前記積層体をプレスすることで製造することもできる。

[0076] 本発明の一実施形態のセパレータは電極と重ねることによって接着し得るので、電池製造において上記のプレスは必須の工程ではないが、電極とセパレータとの接着性を高めるためには、プレスを行うことが好ましい。さらに電極とセパレータとの接着性を高めるために、プレスは加熱しながらのプレス（熱プレス）とすることが好ましい。

[0077] 非水系二次電池を製造する際において、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、長さ方向に巻回する方式でもよい。巻回方式の方が、本発明の一実施形態のセパレータの効果が発揮されやすい。

実施例

[0078] 以下に実施例を挙げて、本発明の実施形態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、本発明の実施形態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。

[0079] ＜測定方法、評価方法＞

各実施例及び比較例で適用した測定方法及び評価方法は、以下のとおりである。

[0080] ［膜厚］

膜厚は、接触式の厚み計（ＬＩＴＥＭＡＴＩＣ　ミツトヨ社製）を用いて測定した。測定端子は直径５ｍｍの円柱状のものを用い、測定中には７ｇの

荷重が印加されるように調整して行い、２０点の厚みの平均値を求めた。多孔質層の合計厚み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。

[0081] ［多孔質層の質量］

サンプル（セパレータ及び多孔質基材）を１０ｃｍ×３０ｃｍに切り出し、その質量を測定した。質量を面積で割ることで目付を求めた。次に、セパレータの目付から多孔質基材の目付を差し引くことで多孔質層の質量（塗工量）を求めた。多孔質層が両面に形成されている場合は、多孔質層１層当りの質量は多孔質層の合計質量を２で除算して求めた。

[0082] ［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、・・・、ｎであり、各構成材料の質量がＷａ、Ｗｂ、Ｗｃ、・・・、Ｗｎ（ｇ／ｃｍ^2）であり、各構成材料の真密度がｄａ、ｄｂ、ｄｃ、・・・、ｄｎ（ｇ／ｃｍ^3）であり、膜厚をｔ（ｃｍ）としたとき、空孔率ε（％）は以下の式より求められる。

ε＝｛１－（Ｗａ／ｄａ＋Ｗｂ／ｄｂ＋Ｗｃ／ｄｃ＋・・・＋Ｗｎ／ｄｎ）／ｔ｝×１００

[0083] ［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）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定した。

・装置：ゲル浸透クロマトグラフＡｌｌｉａｎｃｅ　ＧＰＣ２０００型（Ｗａｔｅｒｓ製）

・カラム：ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨ６－ＨＴを２本、ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨ６－ＨＴＬを２本（東ソー社製）

・カラム温度：１４０℃、

・移動相：ｏ－ジクロロベンゼン

・カラム温度：１４０℃

・分子量較正用の標準物質：単分散ポリスチレン（東ソー社製）

[0084] ［ポリフッ化ビニリデン系樹脂の組成］

ポリフッ化ビニリデン系樹脂２０ｍｇを重ジメチルスルホキシド０．６ｍｌに１００℃にて溶解し、１００℃で^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルを測定し、ＮＭＲスペクトルからポリフッ化ビニリデン系樹脂の組成を求めた。

[0085] ［フィラーの体積平均粒径］

フィラーを、非イオン性界面活性剤（Ｔｒｉｔｏｎ　Ｘ－１００）を含有する水に分散し、レーザー回折式粒度分布測定装置（シスメックス社製マスターサイザー２０００）を用いて粒度分布を測定した。体積基準の粒度分布において、小径側から累積５０％となる粒子径をフィラーの体積平均粒径（μｍ）とした。

[0086] ［ガーレ値］

セパレータのガーレ値（秒／１００ｃｃ）は、ＪＩＳ　Ｐ８１１７（２００９）に従い、ガーレ式デンソメータ（東洋精機社製Ｇ－Ｂ２Ｃ）を用いて測定した。

[0087] ［１３５℃熱収縮率］

セパレータをＭＤ方向１８ｃｍ×ＴＤ方向６ｃｍに切り出し、試験片とした。ＴＤ方向を２等分する直線上で、かつ、一方の端から２ｃｍ及び１７ｃｍの２点（点Ａ及び点Ｂ）に印をつけた。また、ＭＤ方向を２等分する直線上で、かつ、一方の端から１ｃｍ及び５ｃｍの２点（点Ｃ及び点Ｄ）に印を付けた。点Ａから最も近い端と点Ａとの間をクリップで把持し、１３５℃のオーブンの中にＭＤ方向が重力方向となるように試験片をつるし、無張力下で３０分間熱処理を行った。熱処理前後のＡＢ間の長さ及びＣＤ間の長さを測定し、以下の式から熱収縮率（％）を算出した。

ＭＤ方向の熱収縮率（％）

＝｛（熱処理前のＡＢ間の長さ－熱処理後のＡＢ間の長さ）／熱処理前のＡＢ間の長さ｝×１００

ＴＤ方向の熱収縮率（％）

＝｛（熱処理前のＣＤ間の長さ－熱処理後のＣＤ間の長さ）／熱処理前の

ＣＤ間の長さ｝×１００

[0088] ［ドライヒートプレスによる電極との接着力］

負極（片面塗工）とアルミ箔（厚さ２０μｍ）を幅１．５ｃｍ、長さ７ｃｍにカットし、セパレータを幅１．８ｃｍ、長さ７．５ｃｍにカットした。負極とセパレータとアルミ箔とをこの順に積層して積層体（アルミ箔／セパレータ／負極）を作製した。作製した積層体をアルミラミネートフィルム製のパック中に収容した。次に、真空シーラーを用いてパック内を真空状態にし、熱プレス機を用いてパックごと積層体を熱プレス（ドライヒートプレス）して、負極とセパレータとの接着を行った。熱プレスの条件は、荷重１ＭＰａ、プレス時間３０秒、８０℃とした。その後、パックを開封して積層体を取り出し、積層体からアルミ箔を取り除いたものを測定サンプルとした。

次いで、測定サンプルの負極の無塗工面を金属板に両面テープで固定し、金属板をテンシロン（エー・アンド・デイ製、ＳＴＢ－１２２５Ｓ）の下部チャックに固定した。この際、測定サンプルの長さ方向が重力方向になるように、金属板をテンシロンに固定した。セパレータを下部の端から２ｃｍ程度正極から剥がして、その端部を上部チャックに固定し、引張角度（測定サンプルに対するセパレータの角度）が１８０°になるようにした。引張速度２０ｍｍ／ｍｉｎでセパレータを引っ張り、負極からセパレータが剥離する際の荷重を測定した。測定開始１０ｍｍから４０ｍｍまでの荷重を０．４ｍｍ間隔で採取し、電極との接着力とした。この接着力を３回測定し、平均を算出し、電極との接着力とした。

なお、負極は以下のようにして作製した。

[0089] 負極活物質である人造黒鉛３００ｇ、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７．５ｇ、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース３ｇ、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１０μｍ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。

[0090] ［電池素子の生産性］

以下の実施例および比較例で作製した各セパレータ（幅１０８ｍｍ）を２枚用意して重ね、ＭＤ方向の一端をステンレス製の巻芯に巻きつけた。２枚のセパレータの間にリードタブを溶接した正極（幅１０６．５ｍｍ）をはさみ、一方のセパレータ上にリードタブを溶接した負極（幅１０７ｍｍ）を配置し、この積層体を巻回して、巻回積層体を連続的に５０個作製した。この巻回積層体を常温プレス(１ＭＰａ、３０秒)した後、ホットプレス(８０℃、１ＭＰａ、３０秒)して、平板状の電池素子を得た。そして、ホットプレスしてから１時間経過した後の電池素子の厚み変化を観察した。厚み変化が３％以下の場合を合格と判断した。一方、厚み変化が３％を超えた場合は不合格と判断した。そして、合格した巻回電極体の個数割合（％）を算出し、下記のとおり分類した。

〈分類〉

Ａ：合格した個数割合が１００％である。

Ｂ：合格した個数割合が９５％以上１００％未満である。

Ｃ：合格した個数割合が９５％未満である。

[0091] なお、負極は、上述の「電極との接着力」の評価と同様にして作製した。また、正極は、以下の通り作製した。

正極活物質であるコバルト酸リチウム粉末９１ｇ、導電助剤であるアセチレンブラック３ｇ、及びバインダであるポリフッ化ビニリデン３ｇ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（ＮＭＰ）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２０μｍのアルミ箔の片面に塗布し、乾燥後プレスして、正極活物質層を片面に有する正極を得た。

[0092] ［電池サイクル特性］

上記のようにして作製した電池素子をアルミパック中に収容し、電解液を電池素子に浸み込ませて真空シーラーを用いて封入した。電解液としては、１Ｍ（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。その後、電池素子および電解液を収容したアルミパックに対して、熱プレス機により熱プレス（荷重：１ＭＰａ、温度：９０℃）を行い、評価用の二次電池を作製した。作製した二次電池に対し、１００サイクルの充放電を行った。評価において、充電は０．７Ｃ且つ４．２Ｖの定電流定電圧充電とし、放電は０．５Ｃ且つ２．７５Ｖカットオフの定電流放電とした。

１００サイクルの充放電を行った後の二次電池の厚み変化を観察した。二次電池の厚み変化が８％以下の場合を合格と判断した。一方、二次電池の厚み変化が８％を超える場合は不合格と判断した。そして、合格した巻回電極体の個数割合（％）を算出し、下記のとおり分類した。

〈分類〉

Ａ：合格した個数割合が１００％である。

Ｂ：合格した個数割合が９５％以上１００％未満である。

Ｃ：合格した個数割合が９５％未満である。

[0093] ＜実施例１＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、重量平均分子量が２０万かつヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が５．７質量％であるＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体（樹脂Ａ）を用い、フィラーとして、平均粒子径０．８μｍの水酸化マグネシウム粒子を用いた。ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体を溶媒（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、ポリマー溶液を作製した。ポリマー溶液中のポリマー濃度は５質量％とした。ポリマー溶液にフィラーを添加し、均一になるまで攪拌し、ポリフッ化ビニリデン系樹脂とフィラーの質量比が４０：６０である塗工液を作製した

この塗工液を、多孔質基材であるポリエチレン微多孔膜（膜厚９μｍ、空孔率４０％、ガーレ値１５２秒／１００ｃｃ）の両面に均等に塗工した後、塗工膜を有するポリエチレン微多孔膜を凝固液に浸漬して塗工膜を固化させた。凝固液の組成は、ジメチルアセトアミド：トリプロピレングリコール：

水＝３０：８：６２［質量比］であり、凝固液の温度は４０℃とした。凝固後の塗工膜を水洗した後、乾燥して、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを得た。

セパレータの物性及び評価結果を表１に示す。また、他の実施例および比較例についても同様に表１にまとめて示す。

[0094] ＜実施例２＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、重量平均分子量が６３万かつヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が１３．８質量％であるＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体（樹脂Ｂ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0095] ＜実施例３＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、重量平均分子量が３９万かつヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が１４．５質量％であるＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体（樹脂Ｂ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0096] ＜実施例４＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂とフィラーの質量比が６５：３５である塗工液を用いた以外は、実施例３と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0097] ＜実施例５＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂とフィラーの質量比が５５：４５である塗工液を用いた以外は、実施例３と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0098] ＜実施例６＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂とフィラーの質量比が４５：５５である塗工液を用いた以外は、実施例３と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に

多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0099] ＜実施例７＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂とフィラーの質量比が３５：６５である塗工液を用いた以外は、実施例３と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0100] ＜実施例８＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂とフィラーの質量比が２５：７５である塗工液を用いた以外は、実施例３と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0101] ＜実施例９＞

多孔質層を厚く塗工して多孔質層１層当りの質量を５．０ｇ／ｍ^{2}にしたこと以外は、実施例３と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0102] ＜実施例１０＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、重量平均分子量が３３万かつヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が１０．０質量％であるＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体（樹脂Ａ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0103] ＜実施例１１＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、重量平均分子量が４８万かつヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が１１．５質量％であるＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体（樹脂Ｂ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0104] ＜実施例１２＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、重量平均分子量が８６万かつヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が１２．４質量％であるＶＤＦ－Ｈ

ＦＰ共重合体（樹脂Ｂ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0105] ＜比較例１＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、重量平均分子量が１１３万かつヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が５．４質量％であるＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0106] ＜比較例２＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、重量平均分子量が２８万かつヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が１６．０質量％であるＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0107] ＜比較例３＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、重量平均分子量が４０万かつヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が４．０質量％であるＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0108] ＜比較例４＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂とフィラーの質量比が７５：２５である塗工液を用いた以外は、実施例１と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0109] ＜比較例５＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂とフィラーの質量比が１５：８５である塗工液を用いた以外は、実施例１と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に

多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0110] ＜比較例６＞

ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、重量平均分子量が４４万かつヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が１０．６質量％であるＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層が形成されたセパレータを作製し、更に測定、評価を行った。

[0111]

[表1]

	VDF-HFP共重合体		フィラー		多孔質層物性		セパレータ物性			特性評価		
	MW	HFP (mass%)	材料	フィラー含有量 (mass%)	1層当りの質量 (g/m^2)	合計厚み (μm)	空孔率 (%)	ガーレ値 (s/100cc)	135℃ 熱収縮率 MD/TD (%)	電極との接着力 (N/15mm)	電池素子の生産性	電池サイクル特性
実施例1	20万	5.7	$Mg(OH)_2$	60	3.0	6.2	53	195	15.5/13.9	0.044	B	B
実施例2	63万	13.8	$Mg(OH)_2$	60	3.0	4.9	48	204	15.0/13.3	0.070	B	B
実施例3	39万	14.5	$Mg(OH)_2$	60	3.0	5.5	51	183	15.2/13.6	0.105	A	A
実施例4	39万	14.5	$Mg(OH)_2$	35	3.0	6.0	52	220	18.8/18.0	0.154	A	A
実施例5	39万	14.5	$Mg(OH)_2$	45	3.0	5.8	51	211	17.9/17.3	0.138	A	A
実施例6	39万	14.5	$Mg(OH)_2$	55	3.0	5.6	51	186	16.5/15.1	0.110	A	A
実施例7	39万	14.5	$Mg(OH)_2$	65	3.0	5.5	51	180	15.0/13.5	0.102	A	A
実施例8	39万	14.5	$Mg(OH)_2$	75	3.0	5.4	51	173	14.6/12.9	0.097	B	B
実施例9	39万	14.5	$Mg(OH)_2$	60	5.0	6.8	49	185	14.1/12.5	0.142	A	A
実施例10	33万	10.0	$Mg(OH)_2$	60	3.0	5.3	50	187	15.3/13.4	0.095	B	B
実施例11	48万	11.5	$Mg(OH)_2$	60	3.0	5.1	49	192	15.1/13.7	0.104	A	A
実施例12	86万	12.4	$Mg(OH)_2$	60	3.0	5.7	51	193	15.0/13.2	0.050	B	B
比較例1	113万	5.4	$Mg(OH)_2$	60	3.0	6.1	53	205	14.9/13.6	0.023	C	C
比較例2	28万	16.0	$Mg(OH)_2$	60	3.0	5.9	52	191	23.0/21.1	0.008	C	C
比較例3	40万	4.0	$Mg(OH)_2$	60	3.0	5.4	50	192	15.1/13.7	0.004	C	C
比較例4	20万	5.7	$Mg(OH)_2$	25	3.0	6.2	52	235	25.8/24.1	0.046	A	A
比較例5	20万	5.7	$Mg(OH)_2$	85	3.0	5.0	50	175	14.2/12.7	0.006	C	C
比較例6	44万	10.6	$Mg(OH)_2$	60	3.0	5.5	51	198	15.7/13.9	0.009	C	C

[0112] 表１に示されるように、特定のポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有し、かつ、フィラーの含有量を特定の範囲とした実施例では、いずれも、熱収縮率が抑えられており、ドライヒートプレスによる電極に対する接着性に優れていた。

これに対して、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が１００万を超える比較例１では、ドライヒートプレスした際の電極に対する接着性に劣っていた。ポリフッ化ビニリデン系樹脂のＨＦＰ単量体単位の含有比率が１５質量％を超えて高い比較例２では、熱収縮率が低く抑えられず、熱的寸法安定性に劣っていた。ポリフッ化ビニリデン系樹脂のＨＦＰ単量体単位の含有比率が低い比較例３、および、ＨＦＰ単量体単位の含有比率は１０．６質量％であるが分子量が３５万を超えている比較例６では、ドライヒートプレスした際の電極に対する接着性に劣る結果となった。また、フィラーの含有量が、ポリフッ化ビニリデン系樹脂およびフィラーの合計質量に対して３０質量％～８０質量％の範囲から外れる比較例４～５では、電極への接着性と熱的寸法安定性との両立が困難であった。

[0113] 日本出願特願２０１５－１３３５４６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。

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または両面に形成され、ポリフッ化ビニリデン系樹脂およびフィラーを含む多孔質層と、を備えた非水系二次電池用セパレータであって、

前記多孔質層における前記フィラーの含有量が、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合計質量に対して、３０質量％以上８０質量％以下であり、

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、下記の樹脂Ａおよび樹脂Ｂから選ばれる少なくとも一方の樹脂である、非水系二次電池用セパレータ。

（樹脂Ａ）フッ化ビニリデン単量体単位およびヘキサフルオロプロピレン単量体単位を含み、前記ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が全単量体単位に対して５質量％超１１質量％以下であり、かつ、重量平均分子量が１０万以上３５万以下である共重合体

（樹脂Ｂ）フッ化ビニリデン単量体単位およびヘキサフルオロプロピレン単量体単位を含み、前記ヘキサフルオロプロピレン単量体単位の含有量が全単量体単位に対して１１質量％超１５質量％以下であり、かつ、重量平均分子量が１０万以上１００万以下である共重合体

[請求項2] １３５℃で３０分間熱処理した場合の機械方向の熱収縮率が２０％以下である、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] 前記多孔質層の１層当たりの質量が、０．５ｇ／ｍ^{2}以上５．０ｇ／ｍ^{2}以下である、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。

[請求項4] 前記多孔質層における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合計質量に対して、５０質量％以上７０質量％以下である、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。

[請求項6] 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、非水系二次電池の製造方法であって、

前記正極と前記負極との間に前記非水系二次電池用セパレータを配置し、これらを巻回して積層体を形成する工程と、

前記積層体を６０℃以上１００℃未満の温度条件でヒートプレス処理を行って電池素子を形成する工程と、

前記電池素子に電解液を含浸させて外装材に収容する工程と、

を含む非水系二次電池の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/069552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M2/16(2006.01)i, *B32B5/22*(2006.01)i, *B32B27/20*(2006.01)i, *B32B27/30*(2006.01)i, *H01M10/052*(2010.01)i, *H01M10/0566*(2010.01)i, *H01M10/0587*(2010.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M2/16, B32B5/22, B32B27/20, B32B27/30, H01M10/052, H01M10/0566, H01M10/0587

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-41818 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 06 March 2014 (06.03.2014), & US 2014/0030578 A1	1-6
A	WO 2013/058369 A1 (Teijin Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), & JP 5282180 B1 & US 2014/0315068 A1	1-6
E,A	JP 2016-139604 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 04 August 2016 (04.08.2016), (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 August 2016 (05.08.16)	16 August 2016 (16.08.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６９５５２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/16(2006.01)i, B32B5/22(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i, H01M10/0587(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/16, B32B5/22, B32B27/20, B32B27/30, H01M10/052, H01M10/0566, H01M10/0587

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2014-41818 A(三星エスディアイ株式会社) 2014.03.06 &US 2014/0030578 A1	１－６
A	WO 2013/058369 A1(帝人株式会社) 2013.04.25 &JP 5282180 B1 &US 2014/0315068 A1	１－６

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０５．０８．２０１６	１６．０８．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９７３４
近藤　政克
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
ＥＡ	JP 2016-139604 A(三星エスディアイ株式会社) 2016.08.04 (ファミリーなし)	１－６