

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-147692

(P2018-147692A)

(43) 公開日 平成30年9月20日(2018.9.20)

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

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2017-41096 (P2017-41096)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成29年3月3日 (2017.3.3)		住友化学株式会社
			東京都中央区新川二丁目27番1号
		(74) 代理人	100127498
			弁理士 長谷川 和哉
		(74) 代理人	100146329
			弁理士 鶴田 健太郎
		(72) 発明者	有瀬 一郎
			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
		Fターム(参考)	5H021 BB12 BB17 BB20 CC04 EE04
			HH00
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】非水電解液二次電池のエイジング充放電後および充放電サイクルを繰り返した後の電池抵抗が低い非水電解液二次電池を実現できる、非水電解液二次電池用セパレータの提供。

【解決手段】ポリオレフィン多孔質フィルムを含み、電解液中に浸漬される非水電解液二次電池用セパレータの超音波減衰率曲線における領域ⅠⅠⅠにおける傾きの大きさが、 3.5 mV/s 以上 14 mV/s 以下である非水電解液二次電池用セパレータ。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータであって、電解液中に浸漬された非水電解液二次電池用セパレータの超音波減衰率曲線における領域 I I I の接線の傾きの大きさが 3.5 mV/s 以上 14 mV/s 以下である非水電解液二次電池用セパレータ。

(ここで、前記領域 I I I とは、電解液中に浸漬された非水電解液二次電池用セパレータの、 2 MHz の超音波に対する超音波減衰率の時間変化を示す超音波減衰率曲線において、第 2 の変曲点以降の領域を示す。)

【請求項 2】

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

【請求項 3】

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

【請求項 4】

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

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液二次電池用セパレータに関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

このような非水電解液二次電池におけるセパレータとしては、例えば、特許文献 1 に記載されたようなポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムが知られている。

【0004】

ところで、特許文献 2 には、急速な充放電時において優れた高出力特性を発揮する非水電解液二次電池用電極板を提供するために、測定溶媒中に電極板を浸漬し、浸漬直後からの超音波透過強度の経時変化を測定した時に、測定開始から 1 分間の間で、超音波透過強度の立ち上がりから飽和するまでの間の超音波透過強度増加率の最大値に着目した発明が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

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

【特許文献 2】特開 2007-103040 号公報 (2007 年 4 月 19 日公開)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献 1 をはじめとする従来公知の非水電解液二次電池用セパレータを備えた非水電解液二次電池は、充放電後に電池抵抗が増加する場合があります、これを改善する必要があった。よって、本発明が解決しようとする課題は、充放電後の電池抵抗が低い非水電解液二次電池を実現できる非水電解液二次電池用セパレータを提供することにある。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の〔1〕～〔4〕に示す発明を含む。

〔1〕ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータであって、電解液中に浸漬された非水電解液二次電池用セパレータの超音波減衰率曲線における領域ⅠⅠⅠの接線の傾きの大きさが 3.5 mV/s 以上 14 mV/s 以下である非水電解液二次電池用セパレータ。

（ここで、前記領域ⅠⅠⅠとは、電解液中に浸漬された非水電解液二次電池用セパレータの、 2 MHz の超音波に対する超音波減衰率の時間変化を示す超音波減衰率曲線において、第2の変曲点以降の領域を示す。）

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

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

〔4〕〔1〕に記載の非水電解液二次電池用セパレータ、または、〔2〕に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータを備える非水電解液二次電池。

【0008】

なお、特許文献2には、高出力特性を発揮する非水電解液二次電池用電極板を提供するために、非水電解液二次電池用電極板について超音波透過強度の経時変化を測定したことが記載されているが、特許文献2に記載された発明と本願発明とは、解決しようとする課題および対象が全く異なっている。

【発明の効果】

【0009】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータは、当該非水電解液二次電池用セパレータを組み込んだ非水電解液二次電池の充放電後の電池抵抗が低く、当該非水電解液二次電池のサイクル特性を向上させる、との効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】電解液中に浸漬した非水電解液二次電池用セパレータの超音波減衰率の測定装置および測定方法を示す模式図である。

【図2】電解液中に浸漬した非水電解液二次電池用セパレータの超音波減衰率曲線（ $t = 0 \sim 300$ 秒）の一例を示す図である。

【図3】図2に示す超音波減衰率曲線の $t = 0 \sim 5$ 秒について示した拡大図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

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

【0012】

〔実施形態1：非水電解液二次電池用セパレータ〕

本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータであって、電解液中に浸漬された非水電解液二次電池用セパレータの超音波減衰率曲線における領域ⅠⅠⅠの接線の傾きの大きさが 3.5 mV/s 以上 14 mV/s 以下である。

【0013】

ここで、前記領域ⅠⅠⅠとは、電解液中に浸漬された非水電解液二次電池用セパレータ

10

20

30

40

50

の、2 MHz の超音波に対する超音波減衰率の時間変化を示す超音波減衰率曲線において、第 2 の変曲点以降の領域を示す。

【0014】

上記「超音波減衰率」とは、上述の照射する超音波の強度に対する、上記非水電解液二次電池用セパレータを通過した超音波との強度の割合である。また上記「超音波減衰率曲線」とは、非水電解液中に浸漬されている非水電解液二次電池用セパレータに対して超音波を照射する際の超音波減衰率と、浸漬時間 t との関係を示す曲線である。上記超音波減衰率曲線の一例を図 2 および図 3 に示す。図 2 は電解液中に浸漬した非水電解液二次電池用セパレータの超音波減衰率曲線 ($t = 0 \sim 300$ 秒) の一例を示す図である。また図 3 は、図 2 に示す超音波減衰率曲線の $t = 0 \sim 5$ 秒について示した拡大図である。なお、超音波減衰率の測定方法および超音波減衰曲線の作成方法については、後述する説明および実施例における説明が参照される。

10

【0015】

図 2 および図 3 に示す超音波減衰曲線における、超音波減衰率（縦軸）は、後述する実施例にて示すように DC-DC コンバーターの電圧 (mV) に変換されて表される。ここで、当該電圧が高いほど、超音波減衰率が小さい、すなわち、超音波が伝わりやすいことを示している。

【0016】

図 3 に示すように、超音波減衰率曲線における電圧は非水電解液二次電池用セパレータを非水電解液中に浸漬させた直後は、時間経過に伴い増加し、減少に転じる。その後は、図 2 に示すように、超音波減衰率曲線における電圧は再度増加に転じる。換言すれば、超音波減衰率は非水電解液二次電池用セパレータを非水電解液中に浸漬させた直後は、時間経過に伴い減少し、最初の変曲点（第 1 の変曲点）にて増加に転じ、その後、2 番目の変曲点（第 2 の変曲点）にて再度減少するといえる。すなわち、時間経過に伴い、第 1 の変曲点から超音波は伝わり難くなり、その後一転して、第 2 の変曲点から超音波は伝わり易くなるといえる。ここで、本明細書において「領域 I」は非水電解液二次電池用セパレータの電解液中への浸漬の開始 ($t = 0$) から、超音波減衰率曲線の最初の変曲点（第 1 の変曲点）までの領域であり、「領域 II」は、超音波減衰率曲線の第 1 の変曲点から第 2 の変曲点までの領域であり、「領域 III」は、超音波減衰率曲線の 2 番目の変曲点以降の領域である（図 2 および図 3 を参照のこと）。

20

30

【0017】

非水電解液二次電池用セパレータを非水電解液中に浸漬すると、非水電解液二次電池用セパレータの空隙には、非水電解液（液体）が浸透する。領域 I においては、当該非水電解液が当該非水電解液二次電池用セパレータの表面に付着していく現象が起こっており、領域 II においては、セパレータの内部の空隙に電解液が侵入し、複数の空隙の内部に存在した空気が集合することによって大きな空隙（気泡）が生成していく現象が起こっている。そして、領域 III では、領域 II において生成した大きな気泡が、セパレータの内部から外部へ抜けていく現象が起こっている。

【0018】

ここで、超音波（音）の減衰率は、伝搬する媒体によって変動し、そして空気よりも液体の方が、減衰率が低いということが知られている。

40

【0019】

非水電解液が非水電解液二次電池用セパレータに浸透し始める領域 I では、当該セパレータ表面の空気が超音波を伝達し易い非水電解液に置換されていくために超音波減衰率は低くなり、その結果、超音波減衰率曲線の電圧は上昇する。領域 II では、非水電解液二次電池用セパレータの内部の空隙に存在する空気が非水電解液の圧力により移動して集合することにより、大きな気泡が形成される。大きな気泡（空気）は、小さい気泡よりも超音波を散乱しやすいため、領域 II では超音波減衰率は増加する（つまり超音波減衰率曲線の電圧は低下していく）。一方、領域 III では、領域 II において形成された大きな気泡（空気）が、非水電解液二次電池用セパレータの内部から外部へ抜けていくため、超

50

音波減衰率は低くなる。その結果、超音波減衰率曲線の電圧は上昇する。なお、領域ⅠⅠⅠにおける空気が抜ける速度は、領域Ⅰの空気が抜ける速度よりも遅いため、領域ⅠⅠⅠにおける上記電圧の上昇速度は、領域Ⅰの上記電圧の上昇速度よりも小さい。

【0020】

以上のことから、領域ⅠⅠⅠにおける超音波減衰率曲線の接線の傾きの大きさは、領域ⅠⅠⅠにおける非水電解液二次電池用セパレータの空隙内部から大きな気泡（空気）が抜ける速度を示すといえる。すなわち、上記接線の傾きの大きさが大きいほど、空隙内部の流路が太く、大きな空気が抜けやすく、また、大きな気泡の通過を妨げるような分岐が少ないと考えられる。また、上記接線の傾きの大きさが小さいほど、空隙内部の流路が細く、大きな空気が抜け難く、また、大きな気泡の通過を妨げるような分岐が多いと考えられる。

10

【0021】

従って、超音波減衰率曲線の領域ⅠⅠⅠでの接線の傾きの大きさが大きすぎる場合は、上記流路が太すぎる等の要因によって、リチウムイオン等の電荷密度のムラが大きくなるため、電極が局所的に劣化し電池抵抗が高くなると考えられる。また、当該傾きの大きさが小さすぎる場合は、電池内部で発生する電解液等の分解生成物が、細い流路に付着し、さらに流路を細くし時には詰まらせることによって、リチウムイオン等の電荷の移動を阻害するため電池抵抗が高くなると考えられる。

【0022】

このため、超音波減衰率曲線の領域ⅠⅠⅠでの接線の傾きの大きさは、 3.5 mV/s 以上であり、 3.7 mV/s 以上が好ましく、 4.0 mV/s 以上がより好ましい。また、本発明の一実施形態にかかる非水二次電池用セパレータの超音波減衰率曲線の領域ⅠⅠⅠにおける接線の傾きの大きさは、 14 mV/s 以下であり、 13.5 mV/s 以下が好ましく、 14 mV/s 以下がより好ましい。

20

【0023】

なお、上で挙げたエージング充放電後の電池抵抗とは、非水電解液二次電池の製造工程にて通常実施されるガス抜き操作を行い、その後、充放電を、低レートにて（例えば、 25°C で電圧範囲； $4.1 \sim 2.7 \text{ V}$ 、充電電流値； 0.2 C のCC-CV充電（終止電流条件 0.02 C ）、放電電流値 0.2 C のCC放電（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）の条件にて）数サイクル（例えば、3サイクル）繰り返す、エージング充放電を行ったときの放電の際の電池抵抗である。ここでCC-CV充電とは、設定した一定の電流で充電し、所定の電圧に到達後、電流を絞りながら、その電圧を維持する充電方法である。またCC放電とは設定した一定の電流で所定の電圧まで放電する方法であり、以下も同様である。

30

【0024】

また、充放電サイクル後の電池抵抗とは、エージング充放電を行った後、充放電サイクルを、少なくとも、非水電解液二次電池用セパレータ、電極への非水電解液の浸透および、非水電解液の分解により発生したガスが電池内部の電極が存在しない余剰部分へ到達するのに十分なサイクル数を行った後の電池抵抗である。上記充放電サイクルのサイクル数は特に限定されないが、一般には、20サイクル以上である。

40

【0025】

ここで、上記超音波減衰率曲線の作成、および超音波減衰率曲線の領域ⅠⅠⅠにおける接線の傾きの大きさの決定は、例えば、以下のようにして実施される。超音波減衰率の測定は、動的液体浸透性測定装置（EMTEC社製 動的液体浸透性測定装置：PDA・C・02 Module Standard）を用いて実施することができる。図1に動的液体浸透性測定装置の模式図を示す。

【0026】

まず、エチルカーボネート（「EC」と記載する場合がある）／エチルメチルカーボネート（「EMC」と記載する場合がある）／ジエチルカーボネート（「DEC」と記載する場合がある）＝ $3/5/2$ （体積比）にて混合してなる非水電解液を準備する。次に、

50

上記非水電解液を、動的液体浸透性測定装置に付属している浴槽 1 に当該浴槽 1 の基準線まで満たすまで加える。

【0027】

そして、当該動的液体浸透性測定装置付属のサンプルホルダー 2 に、当該動的液体浸透性測定装置付属の両面テープを使用して、サンプルホルダー 2 に設けられているサンプル貼り付け位置に、非水電解液二次電池用セパレータ 3 を貼り付けて測定前試料を準備する。

【0028】

続けて、上記測定前試料を上記動的液体浸透性測定装置に取り付け、上記動的液体浸透性測定装置の付属ソフトを用いて、測定条件を、アルゴリズム：General、測定周波数：2 MHz、測定直径：10 mm に設定して超音波減衰率の測定を実施する。

【0029】

その際、上記動的液体浸透性測定装置の試験開始ボタンを押して測定を開始する。上記試験開始ボタンを押した時間を $t = 0 \text{ ms}$ とする。上記試験開始ボタンを押すと、等速モーターによりサンプルホルダー 2 を備える測定前試料が等速にて非水電解液が充填している浴槽 1 に落下し始め、落下時間 ($t = 6 \text{ ms}$) で、浴槽 1 の測定位置に到達する。その後、最初の超音波減衰率の測定データを時間：($t = 7 \text{ ms}$) にて測定し、それ以降、測定間隔 4 ms ごとに、超音波減衰率を測定する。測定開始直後、コンピュータ上の測定状態監視グラフの縦軸にあらわれる最小点の値を書き取り、その最小点の値を $t = 7 \text{ ms}$ における超音波減衰率の強度とする。

【0030】

なお、上記最小点はコンピュータ上では単位の記載はないが、DC-DC コンバーターの電圧の値を示している。よって、上述の方法にて測定される超音波減衰率の単位は mV となる。

【0031】

上記超音波減衰率の測定により、時間経過に伴う超音波減衰率の変化をプロットし、図 2 に示すような超音波減衰率曲線を作成する。上記超音波減衰率曲線の領域 III において、超音波減衰率が増大から減少へと転換する点 (第 2 の変曲点) に達する時間を $t = D \text{ ms}$ とし、 $t = D \text{ ms}$ での超音波減衰率の値と、それ以降の任意の測定点を結び、最小二乗法を用いて接線を引き、その最小二乗法の相関係数が 0.985 にもっとも近くなる時間を $t = E \text{ ms}$ とし、 $t = D \text{ ms}$ と $t = E \text{ ms}$ における超音波減衰率を結んだ直線の傾きの大きさを算出し、超音波減衰率曲線の領域 III における接線の傾きの大きさ c と定義する。

【0032】

なお、最初のデータ測定時間 ($t = 7 \text{ ms}$) における超音波減衰率の強度を 100% とし、別の超音波減衰率曲線を作成してもよい。そしてこの別の超音波減衰率曲線に基づき、上記の算出方法と同様の方法にて、上記別の超音波減衰率曲線の領域 III における接線の傾きの大きさ c' を算出してもよい。この場合、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータの超音波減衰率曲線の領域 III の接線の傾きの大きさ c' は、0.02%/s 以上 (より好ましくは 0.025%/s 以上、さらに好ましくは 0.03%/s 以上)、0.097%/s 以下 (より好ましくは 0.090%/s 以下、さらに好ましくは 0.085%/s 以下) である。

【0033】

上記の超音波減衰率の測定法において、非水電解液として、EC/EMC/DEC = 3/5/2 (体積比) の混合電解液を用いたが、非水電解液二次電池に使用できる他の非水電解液を使用することもできる。非水電解液二次電池に使用できる非水電解液は、その粘性、極性、ならびにイオン伝導性が一定の範囲内であり、上述の通り、上述の超音波減衰率曲線の領域 III における接線の傾きの大きさは、セパレータ内部の空隙構造等、非水電解液二次電池用セパレータ内部の空隙内壁と電解液との親和性以外の因子にも依存する。それゆえに、上記他の非水電解液を使用する場合であっても、測定対象の非水電解液二

10

20

30

40

50

次電池用セパレータが同一である場合には、上述の超音波減衰率曲線の領域ⅠⅠⅠにおける接線の傾きの大きさはほぼ同じとなる。

【0034】

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

10

【0035】

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

【0036】

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

20

【0037】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの主成分であるポリオレフィン系樹脂は、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂である、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単量体が（共）重合されてなる単独重合体（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン）または共重合体（例えば、エチレン-プロピレン共重合体）が挙げられる。ポリオレフィン多孔質フィルムは、これらのポリオレフィン系樹脂を単独にて含む層、又は、これらのポリオレフィン系樹脂の2種以上を含む層であり得る。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く、特に、エチレンを主体とする高分子量のポリエチレンが好ましい。なお、ポリオレフィン多孔質フィルムは、当該層の機能を損なわない範囲で、ポリオレフィン以外の成分を含むことを妨げない。

30

【0038】

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- α -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く、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ の高分子量成分が含まれていることがさらに好ましい。

【0039】

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

40

【0040】

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

【0041】

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

【0042】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの単位面積当たりの重量目付は、電池の、重量エネ

50

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、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。

【0043】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの透気度は、十分なイオン透過性を示すという観点から、ガーレ値で $30 \sim 500 \text{ sec/100 mL}$ 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。

【0044】

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

10

【0045】

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

【0046】

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

20

【0047】

〔ポリオレフィン多孔質フィルムの製造方法〕

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、ポリオレフィン系樹脂と、添加剤とを混練した後に押し出すことで、シート状のポリオレフィン樹脂組成物を作成し、当該ポリオレフィン樹脂組成物を延伸した後、適当な溶媒にて洗浄、乾燥・熱固定する方法が挙げられる。

【0048】

具体的には、以下に示す方法を挙げることができる。

(A) ポリオレフィン系樹脂と、常温（略 25°C ）で固体である添加剤（i）とを混練機に加えて溶融混練し、溶融混合物を得る工程、

30

(B) 得られた溶融混合物にさらに、常温で液状である添加剤（ii）を混練機に加えて、混練し、ポリオレフィン樹脂組成物を得る工程、

(C) 得られたポリオレフィン樹脂組成物を押し出し機のTダイより押し出し、冷却しながらシート状に成形し、シート状のポリオレフィン樹脂組成物を得る工程、

(D) 得られたシート状のポリオレフィン樹脂組成物を、延伸する工程、

(E) 延伸されたポリオレフィン樹脂組成物を、洗浄液を用いて洗浄する工程、

(F) 洗浄されたポリオレフィン樹脂組成物を乾燥・熱固定することで、ポリオレフィン多孔質フィルムを得る工程。

【0049】

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

40

【0050】

工程（A）において使用される上記添加剤（i）としては、石油樹脂が挙げられる。当該石油樹脂としては、軟化点が $90^\circ\text{C} \sim 125^\circ\text{C}$ の脂肪族炭化水素樹脂、および、軟化点が $90^\circ\text{C} \sim 125^\circ\text{C}$ の脂環族飽和炭化水素樹脂が好ましく、上記軟化点を有する脂環族飽和炭化水素樹脂がより好ましい。上記添加剤（i）の使用量は、得られるポリオレフィン樹脂組成物の重量を $100 \text{ 重量}\%$ とした場合、 $0.5 \text{ 重量}\% \sim 40 \text{ 重量}\%$ であることが好ましく、 $1 \text{ 重量}\% \sim 30 \text{ 重量}\%$ であることがより好ましい。

50

【0051】

工程（B）において使用される添加剤（i i）としては、フタル酸ジオクチルなどのフタル酸エステル類、オレイルアルコール等の不飽和高級アルコール、ステアリルアルコール等の飽和高級アルコール、パラフィンワックス等の低分子量のポリオレフィン系樹脂、並びに、流動パラフィン等が挙げられる。好ましくは、孔形成剤として機能する流動パラフィン等の可塑剤が使用される。

【0052】

添加剤（i i）の使用量は、得られるポリオレフィン樹脂組成物の重量を100重量%とした場合、50重量%～90重量%であることが好ましく、60重量%～85重量%であることがより好ましい。

10

【0053】

また工程（B）において、上記添加剤（i i）を混練機に加える際の混練機内部の温度は、好ましくは、140℃以上、200℃以下、より好ましくは160℃以上、180℃以下、さらに好ましくは166℃以上180℃以下である。

【0054】

上記添加剤（i i）を加える際の混練機内部の温度が低いと、分散均一性が粗くなるため、セパレータの空隙内部の流路は太くなる傾向がある。一方で、上記添加剤（i i）を加える際の混練機内部の温度が高いと、分散均一性が密になるため、上記セパレータの空隙内部の流路は細くなる傾向がある。

【0055】

20

工程（C）において、上記融混合物をTダイより押し出す際の、Tダイ押出温度は、200℃～220℃であることが好ましく、205℃～215℃であることがより好ましい。

【0056】

工程（D）において、上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物の延伸は、市販の延伸装置を使用することができる。具体的には、チャックでシートの端を掴んで引き伸ばす方法を用いてもよいし、シートを搬送するロールの回転速度を変えることで引き伸ばす方法を用いてもよいし、一對のロールを用いてシートを圧延する方法を用いてもよい。

【0057】

延伸は、MD方向とTD方向の両方の方向に行った方が好ましく。MD方向とTD方向の両方の方向に延伸する方法としては、MD方向に延伸した後、続いてTD方向に延伸する逐次二軸延伸、およびMD方向とTD方向の延伸を同時に行う同時二軸延伸が挙げられる。

30

【0058】

工程（D）において、上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物を、MDに延伸する際の延伸倍率は、4.0～7.5倍であることが好ましく、4.0～6.5倍であることがより好ましい。TDに延伸する際の延伸倍率は、4.0～7.5倍であることが好ましく、4.0～6.5倍であることがより好ましい。延伸時のシート状のポリオレフィン樹脂組成物の温度は、130℃以下であることが好ましく、100～130℃であることがより好ましい。

40

【0059】

また、MD方向とTD方向の延伸倍率の比（MD方向の延伸倍率を、TD方向の延伸倍率で除した値、またはその逆）は、0.55～1.85が好ましく、0.62～1.63がより好ましい。当該延伸倍率の比は、高いほど空隙の異方性は高くなるため、大きな気泡の通路は細くなる傾向があると考えられる。すなわち、当該延伸倍率の比が、高いときほど、超音波減衰率曲線の領域IIIでの接線の傾きの大きさは小さくなる傾向があると考えられる。

【0060】

工程（E）において使用される洗浄液は、孔形成剤などの添加剤を除去できる溶媒であれば特に限定されないが、例えば、ヘプタン、ジクロロメタンなどを挙げることができる。

50

。

【0061】

工程（F）において添加剤を除去したポリオレフィン樹脂組成物から、上記洗浄溶媒を乾燥により除去する。当該乾燥は続く熱固定操作と同時に、特定の温度にて熱処理することが好ましい。

【0062】

上記熱処理の温度は、80℃以上、140℃以下であることが好ましく、100℃以上、135℃以下であることがより好ましい。また、上記熱処理の時間は、好ましくは0.5分以上、30分以下、より好ましくは1分以上、15分以下の時間をかけて実施される。

。

【0063】

上記の温度範囲および時間で熱処理を行うことで、セパレータの空隙に存在する大きな気泡の通過を妨げるような微細な分岐の数は、好適な範囲に調整される傾向がある。

【0064】

工程（F）においては、温度制御ロールや通風恒温槽等の当該工程での操作において一般的に使用される装置を使用して行うことができる。

【0065】

〔実施形態2：非水電解液二次電池用積層セパレータ〕

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

【0066】

〔絶縁性多孔質層〕

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

【0067】

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

【0068】

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

【0069】

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

【0070】

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

10

20

30

40

50

【0071】

多孔質層に含まれる有機微粒子としては、樹脂からなる微粒子が挙げられる。

【0072】

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

10

【0073】

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

【0074】

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

20

【0075】

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

【0076】

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

【0077】

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

30

【0078】

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

【0079】

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

40

【0080】

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

【0081】

〔積層体〕

本発明の実施形態2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータである積層体は、本発

50

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

【0082】

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

【0083】

本発明の一実施形態に係る積層体の透気度は、ガーレ値で $30\sim 1000\text{sec}/100\text{mL}$ 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。

【0084】

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

【0085】

本発明の一実施形態に係る積層体は、上記超音波減衰率曲線の領域ⅠⅠⅠにおける接線の傾きの大きさが特定の範囲である非水電解液二次電池用セパレータを基材として含む。よって、当該積層体を非水電解液二次電池用積層セパレータとして含む非水電解液二次電池の充放電後（特にエージング充放電後および充放電サイクルを繰り返した後）の電池抵抗を低減することができる。

【0086】

〔多孔質層、積層体の製造方法〕

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

【0087】

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

【0088】

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

【0089】

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

【0090】

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

【0091】

塗工液のポリオレフィン多孔質フィルムへの塗布方法、つまり、ポリオレフィン多孔質

10

20

30

40

50

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

【0092】

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

10

【0093】

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

【0094】

[実施形態3：非水電解液二次電池用部材、実施形態4：非水電解液二次電池]

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

【0095】

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

20

【0096】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、例えば、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池であって、正極と、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータと、負極とがこの順で積層されてなる非水電解液二次電池部材を備え得る。また、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、例えば、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池であって、正極と、多孔質層と、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータと、負極とがこの順で積層されてなる非水電解液二次電池部材、すなわち、正極と、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータと、負極とがこの順で積層されてなる非水電解液二次電池部材を備えるリチウムイオン二次電池であり得る。なお、非水電解液二次電池用セパレータ以外の非水電解液二次電池の構成要素は、下記説明の構成要素に限定されるものではない。

30

【0097】

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

40

【0098】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池部材は、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータまたは本発明一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを備えている。従って、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池部材は、非水電解液二次電池に組み込まれた際に、当該非水電解液二次電池の充放電後（特にエージング充放電後および充放電サイクルを繰り返した後）の電池抵抗を低減することができる。本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、上記領域ⅠⅠⅠにおける接線の傾

50

きの大きさが特定の範囲に調整された本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータを備えている。従って、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、充電後（特にエージング充電後および充放電サイクルを繰り返した後）の電池抵抗が低いという効果を奏する。

【0099】

<正極>

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

10

【0100】

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およびNi等の遷移金属を少なくとも1種類含んでいるリチウム複合酸化物が挙げられる。

【0101】

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

【0102】

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

20

【0103】

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

【0104】

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

30

【0105】

<負極>

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

【0106】

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

40

【0107】

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

【0108】

シート状の負極の製造方法としては、例えば、負極活物質を負極集電体上で加圧成型する方法；適当な有機溶剤を用いて負極活物質をペースト状にした後、当該ペーストを負極

50

集電体に塗工し、乾燥した後に加圧して負極集電体に固着する方法；等が挙げられる。上記ペーストには、好ましくは上記導電助剤、および、上記結着剤が含まれる。

【0109】

＜非水電解液＞

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

10

【0110】

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

【0111】

＜非水電解液二次電池用部材および非水電解液二次電池の製造方法＞

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

20

【0112】

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

【実施例】

【0113】

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。

30

【0114】

〔測定方法〕

以下に示す実施例および比較例にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルムの物性等、並びに、非水電解液二次電池のエージング充放電後および充放電サイクル後の電池抵抗を、以下の方法を用いて測定した。

【0115】

〔膜厚〕

以下に示す実施例および比較例にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚を、株式会社ミットヨ製の高精度デジタル測長機（VL-50）を用いて測定した。

40

【0116】

〔重量目付〕

以下に示す実施例および比較例にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルムから、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

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

に従い、ポリオレフィン多孔質フィルムの重量目付を算出した。

【0117】

〔超音波減衰率の測定〕

50

超音波減衰率の測定を、EMTEC社製 動的液体浸透性測定装置 (PDA. C. 02 Module Standard) を用いて実施した。具体的な方法を以下に記載する (図1を参照)。

【0118】

EC/EMC/DEC = 3/5/2 (体積比) にて混合してなる非水電解液を準備した。続けて、上記非水電解液を、上記動的液体浸透性測定装置に付属している浴槽1に当該浴槽1の基準線まで満たすまで加えた。

【0119】

そして、当該動的液体浸透性測定装置付属のサンプルホルダー2に、当該動的液体浸透性測定装置付属の両面テープを使用して、サンプルホルダー2に設けられているサンプル貼り付け位置に、以下に示す実施例および比較例にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルム (非水電解液二次電池用セパレータ3) を貼り付けて測定前試料を準備した。

【0120】

続けて、上記測定前試料を上記動的液体浸透性測定装置に取り付け、上記動的液体浸透性測定装置の付属ソフトを用いて、測定条件を、アルゴリズム: General、測定周波数: 2 MHz、測定直径: 10 mm に設定して超音波減衰率の測定を実施した。

【0121】

その際、上記動的液体浸透性測定装置の試験開始ボタンを押して測定を開始した。上記試験開始ボタンを押した時間を $t = 0 \text{ ms}$ とした。上記試験開始ボタンを押すと、等速モーターによりサンプルホルダー2を備える測定前試料が等速にて非水電解液が充填している浴槽1に落下し始め、落下時間 ($t = 6 \text{ ms}$) 経過後、浴槽1の測定位置に到達した。その後、最初の超音波減衰率の測定データを時間: ($t = 7 \text{ ms}$) にて測定し、それ以降、測定間隔 4 ms ごとに、超音波減衰率を測定した。測定開始直後、コンピュータ上の測定状態監視グラフの縦軸にあらわれる最小点の値を書き取り、その最小点の値を $t = 7 \text{ ms}$ における超音波減衰率の強度とした。なお、この最小点はコンピュータ上では単位の記載はないが、DC-DCコンバーターの電圧の値を示している。また、上述の方法にて測定される超音波減衰率の単位は mV となる。

【0122】

[領域IIIにおける超音波減衰率曲線の傾きの大きさの算出]

上記超音波減衰率の測定により、時間経過に伴う超音波減衰率の変化をプロットし、図2に示すような超音波減衰率曲線を作成した。上記超音波減衰率曲線の領域IIIにおいて、超音波減衰率が増大から減少へと転換する点 (第2の変曲点) に達する時間を $t = D \text{ ms}$ とし、 $t = D \text{ ms}$ での超音波減衰率の値と、それ以降の任意の測定点を結び、最小二乗法を用いて接線を引き、その最小二乗法の相関係数が 0.985 にもっとも近くなる時間を $t = E \text{ ms}$ とし、 $t = D \text{ ms}$ と $t = E \text{ ms}$ における超音波減衰率を結んだ直線の傾きの大きさを算出した。算出された直線の傾きの大きさを超音波減衰率曲線の領域IIIにおける接線の傾き大きさ c と定義した。

【0123】

また同様に最初のデータ測定時間 ($t = 7 \text{ ms}$) における超音波減衰率の強度を 100% として、別の超音波減衰率曲線を作成した。上記別の超音波減衰率曲線に基づき、上に挙げた算出方法と同様の方法にて、上記別の超音波減衰率曲線の領域IIIにおける接線の傾きの大きさ c' を算出した。

【0124】

[エージング充放電後および充放電サイクル後の電池抵抗の測定]

<ガス抜き操作>

非水電解液二次電池に対して、 25°C で電圧範囲: $4.1 \sim 2.7 \text{ V}$ 、充電電流値: 0.1 C のCC-CV充電 (終止電流条件 0.02 C)、放電電流値 0.2 C のCC放電 (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) の条件にて1サイクルの初回充放電を行った (初回充放電工程)。

【0125】

続いて上記初回充放電後の非水電解液用二次電池において、正負極板がラミネートパウチ内部に存在しない余白部分（＝ガスだまり部）を再シール箇所を残して切断した後、真空シーラーにより真空にすることにより、上記初回充放電により発生した余剰なガス成分を除去し、当該非水電解液用二次電池のラミネートパウチを再度圧着シールした（ガス抜き工程）。

【0126】

＜エージング充放電後の電池抵抗の測定＞

上記ガス抜き操作を行った非水電解液二次電池に対して、25℃で電圧範囲；4.1～2.7V、充電電流値；0.2CのCC-CV充電（終止電流条件0.02C）、放電電流値0.2CのCC放電の条件にて3サイクルのエージング充放電を行った。

10

【0127】

次に、エージング充放電1サイクル目の放電10s後のIRドロップを測定した。すなわち放電10s目の電圧から放電0s目の電圧を引いた電圧差（IRドロップ）を用いた電流値4.1mA（＝0.2C）で除することにより電池抵抗を算出した。算出した電池抵抗を、エージング充放電後の電池抵抗 R_1 とした。なお、 R_1 は、エージング充放電1サイクル後の放電10s後の電池抵抗を表す。

【0128】

＜充放電サイクル後の電池抵抗の測定＞

上にエージング充放電を行った非水電解液二次電池に対して、55℃にて、電圧範囲；4.2～2.7V、充電電流値；1CのCC-CV充電（終止電流条件0.02C）、放電電流値；10CのCC放電の条件にて、充放電を行うことを1サイクルとして、20サイクルの充放電を行った。エージング充放電後の電池抵抗の測定と同様の方法にて、20サイクル目の放電10s後のIRドロップを測定し、非水電解液二次電池の電池抵抗を算出した。算出した電池抵抗を、充放電サイクル後の電池抵抗 R_2 とした。

20

【0129】

〔実施例1〕

超高分子量ポリエチレン粉末（ハイゼックスミリオン145M、三井化学株式会社製）を18重量部、水添系石油樹脂（融点164℃、軟化点125℃）2重量部を準備した。これらの粉末をブレンダーで、粉末の粒径が同じになるまで破碎混合し、混合物を得た。上記混合物を定量フィーダーより二軸混練機に加えて溶融混練し、溶融混練物を得た。

30

【0130】

また、上記溶融混練時、流動パラフィン80重量部をポンプで二軸混練機に加圧しながらサイドフィードし、一緒に溶融混練した。この時、流動パラフィン投入直前（セグメントバレル1）および流動パラフィン投入部（セグメントバレル2）の平均温度が173℃となるように設定した。その後、上記溶融混練物を、ギアポンプを経て210℃に設定したTダイからシート状に押し出して、シート状のポリオレフィン樹脂組成物とした。

【0131】

上述のシート状のポリオレフィン樹脂組成物を、MD方向に4.5倍に延伸した後、TD方向に6.0倍に延伸した。上記延伸時の、MD方向の延伸倍率をTD方向の延伸倍率で除した値（以降、延伸倍率比と称す。）は、0.75であった。上述の延伸されたポリオレフィン樹脂組成物を、洗浄液（ヘプタン）を用いて洗浄した。その後、上述の洗浄されたポリオレフィン樹脂組成物に対して、室温にて乾燥を行った後、132℃の温度にて15分間かけて熱固定を行い、ポリオレフィン多孔質フィルムを作製した。作製されたポリオレフィン多孔質フィルムをポリオレフィン多孔質フィルム1とする。ポリオレフィン多孔質フィルム1の膜厚は、13μmであり、空隙率は、32%であった。

40

【0132】

〔実施例2〕

熱固定を120℃の温度にて1分間かけて行った以外は、実施例1と同様な方法にてポリオレフィン多孔質フィルムを作製した。作製されたポリオレフィン多孔質フィルムをポリオレフィン多孔質フィルム2とする。ポリオレフィン多孔質フィルム2の膜厚は、18

50

μmであり、空隙率は、56%であった。

【0133】

〔実施例3〕

水添系石油樹脂（融点131℃、軟化点90℃）を使用し、流動パラフィン投入直前（セグメントバレル1）および流動パラフィン投入部（セグメントバレル2）の平均温度が168℃となるように設定し、MD方向に4.2倍、TD方向に6.0倍、延伸倍率比0.70に延伸し、熱固定を133℃の温度にて15分間かけて行った以外は、実施例1と同様な方法にてポリオレフィン多孔質フィルムを作製した。作製されたポリオレフィン多孔質フィルムをポリオレフィン多孔質フィルム3とする。ポリオレフィン多孔質フィルム3の膜厚は、13μmであり、空隙率は、35%であった。

10

【0134】

〔実施例4〕

水添系石油樹脂（融点131℃、軟化点90℃）を使用し、流動パラフィン投入直前（セグメントバレル1）および流動パラフィン投入部（セグメントバレル2）の平均温度が168℃となるように設定し、MD方向に4.2倍、TD方向に6.0倍、延伸倍率比0.70に延伸し、熱固定を100℃の温度にて8分間かけて行った以外は、実施例1と同様な方法にてポリオレフィン多孔質フィルムを作製した。作製されたポリオレフィン多孔質フィルムをポリオレフィン多孔質フィルム4とする。ポリオレフィン多孔質フィルム4の膜厚は、22μmであり、空隙率は、60%であった。

【0135】

〔比較例1〕

超高分子量ポリエチレン粉末（ハイゼックスミリオン145M、三井化学株式会社製）を20重量部使用し、水添系石油樹脂（融点164℃、軟化点125℃）を添加せず、さらに、流動パラフィン投入直前（セグメントバレル1）および流動パラフィン投入部（セグメントバレル2）の平均温度が165℃となるように設定し、MD方向に3.2倍、TD方向に6.0倍、延伸倍率比0.53に延伸し、熱固定を133℃の温度にて15分間かけて行った以外は、実施例1と同様な方法にてポリオレフィン多孔質フィルムを作製した。作製されたポリオレフィン多孔質フィルムをポリオレフィン多孔質フィルム5とする。ポリオレフィン多孔質フィルム5の膜厚は、13μmであり、空隙率は、37%であった。

30

【0136】

〔比較例2〕

超高分子量ポリエチレン粉末（GUR2024、ティコナ社製）を68重量%、重量平均分子量1000のポリエチレンワックス（FNPO115、日本精錬社製）32重量%、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの合計を100重量部として、酸化防止剤（Irg1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）0.4重量部、（P168、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）0.1重量部、ステアリン酸ナトリウム1.3重量部を加え、更に全体積に対して38体積%となるように平均粒径0.1μmの炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製）を加え、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。上記ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が150℃一對のロールにて圧延し、その後、1.5倍にMD方向に延伸し、シートを作成した。上記シートを塩酸水溶液（塩酸4mol/L、非イオン系界面活性剤0.5重量%）に浸漬させることにて、当該シートから炭酸カルシウムを除去した。続いて、上述の炭酸カルシウムが除去されたシートに対して、105℃の延伸温度にて、TD方向に6.2倍、延伸倍率比0.24に延伸し、ポリオレフィン多孔質フィルムを作製した。作製されたポリオレフィン多孔質フィルムをポリオレフィン多孔質フィルム6とする。ポリオレフィン多孔質フィルム6の膜厚は、16μmであり、空隙率は、65%であった。

40

【0137】

〔非水電解液二次電池の製造〕

50

実施例 1～4 および比較例 1、2 にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルム 1～6 を非水電解液二次電池用セパレータとして使用し、以下に示す方法にて、非水電解液二次電池を作製した。

【0138】

(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。前記正極を、正極活物質層が形成された部分の大きさが $45\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 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正極とした。正極活物質層の厚さは $58\text{ }\mu\text{m}$ 、密度は 2.50 g/cm^3 、正極容量は 174 mAh/g であった。

10

【0139】

(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。前記負極を、負極活物質層が形成された部分の大きさが $50\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ 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、銅箔を切り取って負極とした。負極活物質層の厚さは $49\text{ }\mu\text{m}$ 、の密度は 1.40 g/cm^3 、負極容量は 372 mAh/g であった。

【0140】

20

(非水電解液二次電池の組み立て)

ラミネートパウチ内で、前記正極、非水電解液二次電池用セパレータとしてポリオレフィン多孔質フィルム、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。

【0141】

続いて、前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。前記非水電解液は、濃度 1.0 mol/L の LiPF_6 を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 $50:20:30$ の混合溶媒に溶解させた 25°C 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を作製した。非水電解液二次電池 1 の設計容量は 20.5 mAh とした。ポリオレフィン多孔質フィルムとしてポリオレフィン多孔質フィルム 1～6 を使用して製造した非水電解液二次電池を、それぞれ、非水電解液二次電池 1～6 とする。

30

【0142】

[結果]

実施例 1～4、比較例 1、2 にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルム 1～6 の「超音波減衰率曲線の領域 III における傾きの大きさ c 」、「超音波減衰率曲線の領域 III における傾きの大きさ c' 」を以下の表 1 に示す。また、実施例 1～4、比較例 1、2 にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルム 1～6 をそれぞれ使用して製造した非水電解液二次電池 1～6 の「エージング充放電 1 サイクル後の電池抵抗: R_1 」、「充放電 1 サイクル後の電池抵抗: R_2 」を以下の表 2 に示す。

40

【0143】

【表 1】

	超音波減衰率曲線の領域ⅠⅠⅠに おける傾きの大きさ： c [mV/s]	超音波減衰率曲線の領域ⅠⅠⅠに おける傾きの大きさ： c' [%/s]
実施例 1	3. 6	0. 022
実施例 2	9. 1	0. 068
実施例 3	6. 3	0. 034
実施例 4	13. 7	0. 095
比較例 1	14. 9	0. 105
比較例 2	3. 1	0. 017

10

【0144】

【表 2】

	エージング充放電 1 サイクル後の 電池抵抗： R_1 [Ω]	充放電サイクル後の 電池抵抗： R_2 [Ω]
実施例 1	1. 30	1. 01
実施例 2	1. 28	1. 03
実施例 3	1. 20	1. 09
実施例 4	1. 28	1. 18
比較例 1	1. 32	1. 60
比較例 2	1. 50	1. 27

20

【0145】

[結論]

30

実施例 1～4 にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルム 1～4 は、超音波減衰曲線の領域ⅠⅠⅠにおける傾き c の大きさが、 3.5 mV/s 以上 14 mV/s 以下である。一方、比較例 1、2 にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルム 5、6 は、超音波減衰曲線の領域ⅠⅠⅠにおける傾き c の大きさが、上述の範囲外である。

【0146】

表 2 の記載から比較例 1、2 にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルム 5、6 を含む非水電解液二次電池用セパレータを組み込んだ非水電解液二次電池のエージング充放電 1 サイクル後の電池抵抗は、 1.31Ω を超えており、充放電サイクル後の電池抵抗は、 1.20Ω を超えていた。これに対して、ポリオレフィン多孔質フィルム 1～4 を含む非水電解液二次電池用セパレータを組み込んだ非水電解液二次電池のエージング充放電 1 サイクル後の電池抵抗は、 1.31Ω 未満であり、充放電サイクル後の電池抵抗は、 1.20Ω 未満であり、比較例 1、2 に比していずれも低いという結果であった。

40

【産業上の利用可能性】

【0147】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータは、当該非水電解液二次電池用セパレータを備える非水電解液二次電池のエージング充放電後および充放電サイクル後の電池抵抗を低減することができる。よって、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータは、非水電解液二次電池を取り扱う各種産業において、好適に利用され得る。

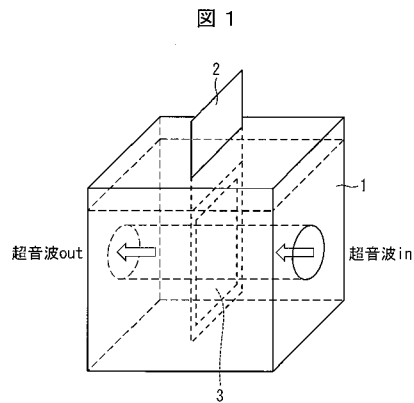
【符号の説明】

50

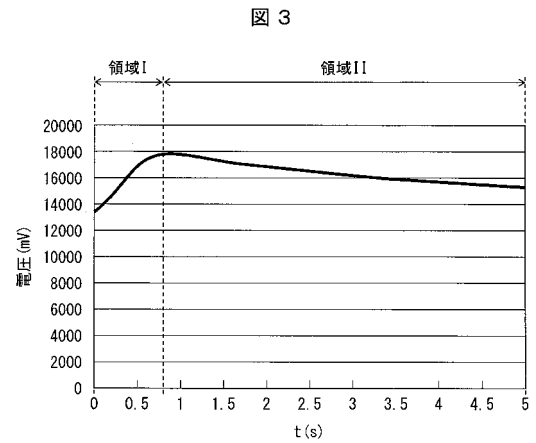
【 0 1 4 8 】

- 1 浴槽
- 2 サンプルホルダー
- 3 非水電解液二次電池用セパレータ

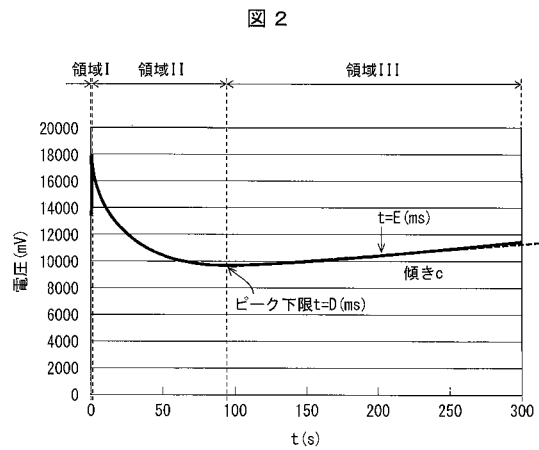
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ06 AK03 AL06 AL07 AL08 AM03 AM04 AM05 AM07 AM12
BJ04 CJ13 DJ04 EJ12