

(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
2012 年 10 月 11 日(11.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/137376 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 2/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/074259
- (22) 国際出願日: 2011 年 10 月 21 日(21.10.2011)
- (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 2011-086385 2011 年 4 月 8 日(08.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西川 聡 (NISHIKAWA, Satoshi) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社岩国研究センター内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 為山 太郎 (TAMEYAMA, Taro); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 株式会社帝人知的財産センター内 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

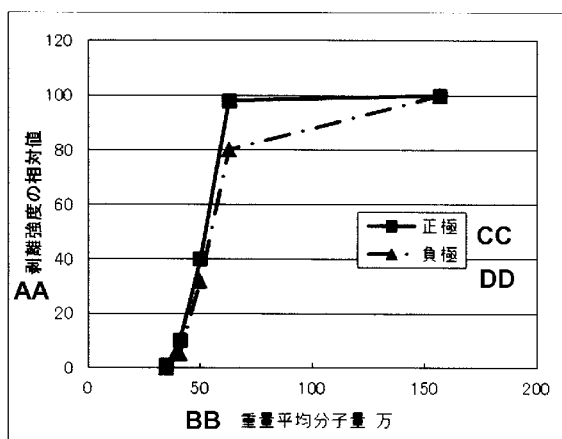
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY SEPARATOR AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系二次電池用セパレータおよび非水系二次電池

[図1]



AA Relative value of peel strength
BB Weight average molecular weight (in ten-thousands)
CC Positive electrode
DD Negative electrode

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a nonaqueous secondary battery separator having excellent adhesion to an electrode, and capable of ensuring sufficient ion permeability after adhesion to the electrode. This nonaqueous secondary battery separator is: provided with a porous substrate and an adhesive porous layer that contains a polyvinylidene fluoride resin and is formed on at least one surface of the porous substrate; and characterized in that the weight average molecular weight of the polyvinylidene fluoride resin is 600,000 to 3,000,000.

(57) 要約: 本発明は、電極との接着性に優れ、かつ、電極と接着した後にも十分なイオン透過性を確保できる非水系二次電池用セパレータを提供することを目的とする。本発明の非水系二次電池用セパレータは、多孔質基材と、多孔質基材の少なくとも一方の面に形成されたポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層と、を備えた非水系二次電池用セパレータであって、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が60万～300万であることを特徴とする。

WO 2012/137376 A1

明 細 書

発明の名称：非水系二次電池用セパレータおよび非水系二次電池 技術分野

[0001] 本発明は非水系二次電池用セパレータおよび非水系二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表されるような非水系二次電池は、ノートパソコン、携帯電話、デジタルカメラ、カムコーダなどの携帯用電子機器の電源として広く用いられている。更に近年においてこれらの電池は高エネルギー密度を有するという特徴から自動車などへの適用も検討されている。

[0003] 携帯用電子機器の小型化・軽量化に伴い、非水系二次電池の外装の簡素化がなされてきている。当初は外装としてステンレス製の電池缶が用いられていたが、アルミ缶製の外装が開発され、さらには現在ではアルミラミネートパック製のソフトパック外装も開発されている。アルミラミネート製のソフトパック外装の場合、外装が柔らかいため、充放電に伴って電極とセパレータとの間に隙間が形成される場合があり、サイクル寿命が悪くなるという技術的課題がある。この課題を解決するという観点から、電極とセパレータを接着する技術が重要であり、多くの技術的提案がなされている。

[0004] その1つの提案として、従来のセパレータであるポリオレフィン微多孔膜にポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質層（以下、接着性多孔質層ともいう）を成形したセパレータを用いる技術が知られている（例えば特許文献1参照）。接着性多孔質層は、電解液を含んだ状態で電極に重ねて熱プレスすると、電極とセパレータを良好に接合させることができ、接着剤として機能し得る。そのため、ソフトパック電池のサイクル寿命を改善することができる。

[0005] また、従来の金属缶外装を用いて電池を作製する場合、電極とセパレータを重ね合わせた状態で捲回して電池素子を作製し、この素子を電解液と共に

金属缶外装内に封入して、電池を作製する。一方、上述した特許文献1のようなセパレータを用いてソフトパック電池を作製する場合は、上記の金属缶外装の電池と同様にして電池素子を作製し、これを電解液と共にソフトパック外装内に封入して、最後に熱プレス工程を加えて、電池を作製する。よって、上記のような接着性多孔質層を有したセパレータを用いる場合、上記の金属缶外装の電池と同様にして電池素子を作製できるため、従来の金属缶外装電池の製造工程に対し大幅な変更を加える必要がない、というメリットもある。

[0006] 上述した背景から、ポリオレフィン微多孔膜に接着性多孔質層を積層したセパレータは、過去に様々な技術提案がなされてきた。例えば、特許文献1では、十分な接着性の確保とイオン透過性の両立という観点から、ポリフッ化ビニリデン系樹脂層の多孔構造と厚みに着眼して、新たな技術提案がなされている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第4 1 2 7 9 8 9号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、一般的な非水系二次電池の正極あるいは負極は、集電体と、この集電体上に形成された電極活物質およびバインダー樹脂を含む活物質層から構成されている。そして、上述した接着性多孔質層は、熱プレスによって電極と接合させた場合、電極中のバインダー樹脂に対して接着する。そのため、より良好な接着性を確保するためには、電極内のバインダー樹脂の量は多い方が好ましい。

[0009] しかしながら、電池のエネルギー密度をより高めるためには、電極中の活物質の含有量を高める必要があり、バインダー樹脂の含有量は少ない方が好ましい。そのため、従来技術において十分な接着性を確保するためには、よ

り高い温度や高い圧力といった厳しい条件で熱プレスを行う必要があった。そして、従来技術においては、そのような厳しい条件で熱プレスした場合、ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる接着性多孔質層の多孔構造が潰れてしまう問題があった。そのため、熱プレス工程後のイオン透過性が十分でなくなり、良好な電池特性を得るのが困難であった。

[0010] また、従来は電極に用いるバインダー樹脂はポリフッ化ビニリデン系樹脂が一般的だったのに対し、近年はスチレンーブタジエンゴムを適用する場合も増えてきている。このようなスチレンーブタジエンゴムを用いた電極に対しては、従来の接着性多孔質層を備えたセパレータでは、イオン透過性と接着性を両立して十分な電池特性を得ることが難しかった。

[0011] このような背景から、本発明は従来のものに比べて電極との接着性に優れ、かつ、電極と接着した後にも十分なイオン透過性を確保できる非水系二次電池用セパレータ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

[0012] 本発明は、上記課題を解決するために、以下の構成を採用する。

1. 多孔質基材と、前記多孔質基材の少なくとも一方の面に形成されたポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層と、を備えた非水系二次電池用セパレータであって、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が60万以上300万以下であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。
2. 前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が60万以上150万以下であることを特徴とする上記1に記載の非水系二次電池用セパレータ。
3. 前記非水系二次電池用セパレータのガーレ値は50秒／100cc以上800秒／100cc以下であることを特徴とする上記1または2に記載の非水系二次電池用セパレータ。
4. 前記非水系二次電池用セパレータの空孔率は30%以上60%以下であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の非水系二次電池用セパ

レータ。

5. 前記接着性多孔質層を形成した状態の前記非水系二次電池用セパレータのガーレ値から、前記多孔質基材のガーレ値を減算した値が、300秒/100cc以下であることを特徴とする上記1～4のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

6. 前記接着性多孔質層の重量が0.5g/m²以上1.5g/m²以下であることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

7. 前記接着性多孔質層は前記多孔質基材の表裏両面に形成されていることを特徴とする上記1～6のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

8. 前記多孔質基材の両面に形成された前記接着性多孔質層の両面合計の重量が、1.0g/m²以上3.0g/m²以下であり、前記接着性多孔質層の一面側の重量と他面側の重量の差が、両面合計の重量に対して20%以下であることを特徴とする上記7に記載の非水系二次電池用セパレータ。

9. 前記多孔質基材がポリエチレンを含むポリオレフィン微多孔膜であることを特徴とする上記1～8のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

10. 前記多孔質基材が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であることを特徴とする上記1～8のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

11. 前記ポリオレフィン微多孔膜が少なくとも2層以上の構造となっており、当該2層のうち一方の層はポリエチレンを含み、他方の層はポリプロピレンを含むことを特徴とする上記10に記載の非水系二次電池用セパレータ。

12. 上記1～11のいずれかに記載のセパレータを用いた非水系二次電池。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、従来のものに比べて電極との接着性に優れ、かつ、電極と接着した後にも十分なイオン透過性を確保でき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。このような本発明のセパレータを用いれば、エネルギー密度が高く、高性能なアルミラミネートパック外装の非水系二次電池を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量と剥離強度との関係を示す図

[図2]ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量と剥離強度との関係を示す図

[図3]ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量と電池負荷特性との関係を示す図

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の非水系二次電池用セパレータは、多孔質基材と、前記多孔質基材の少なくとも一方の面に形成されたポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層と、を備えた非水系二次電池用セパレータであって、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が60万以上300万以下であることを特徴とする。以下、本発明について詳細に説明する。なお、以下において数値範囲で「～」と示したものは、上限値および下限値を含む数値範囲であることを意味する。

[0016] [多孔質基材]

本発明において、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、微多孔膜や、不織布、紙状シート等の繊維状物からなる多孔性シート、あるいは、これら微多孔膜や多孔性シートに他の多孔性層を1層以上積層させた複合多孔質シート等を挙げることができる。なお、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。

[0017] 多孔質基材を構成する材料は、電気絶縁性を有する有機材料あるいは無機材料のいずれでも使用できる。特に、基材にシャットダウン機能を付与する

観点からは、基材の構成材料として熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。ここで、シャットダウン機能とは、電池温度が高まった場合に、熱可塑性樹脂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適当であり、特にポリオレフィンが好ましい。

[0018] ポリオレフィンを用いた多孔質基材としてはポリオレフィン微多孔膜が好適である。ポリオレフィン微多孔膜としては、十分な力学物性とイオン透過性を有した、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を用いることができる。そして、ポリオレフィン微多孔膜は、上述したシャットダウン機能を有するという観点から、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重量%以上が好ましい。

[0019] 別途、高温にさら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適である。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つのシート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重量%以上のポリエチレンと、5重量%以下のポリプロピレン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少なくとも2層以上の構造となっており、当該2層のうち一方の層はポリエチレンを含み、他方の層はポリプロピレンを含む積層構造のポリオレフィン微多孔膜も好ましい。

[0020] ポリオレフィンの重量平均分子量は10万～500万のものが好適である。重量平均分子量が10万より小さいと、十分な力学物性を確保するのが困難となる場合がある。また、500万より大きくなると、シャットダウン特性が悪くなる場合や、成形が困難になる場合がある。

[0021] このような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、(i)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

ート化する工程、(ii)上記シートに結晶化処理を施す工程、(iii)シートを延伸する工程、および(iv)シートを熱処理する工程を順次実施して、微多孔膜を形成する方法が挙げられる。また、(i)流動パラフィンなどの可塑剤と一緒にポリオレフィン樹脂を溶融し、これをTダイから押し出し、これを冷却してシート化する工程、(ii)シートを延伸する工程、(iii)シートから可塑剤を抽出する工程、および(iv)シートを熱処理する工程を順次実施して微多孔膜を形成する方法等も挙げられる。

[0022] 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などのポリエステル、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、芳香族ポリアミドやポリイミド、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高分子等からなる繊維状物、あるいは、これらの繊維状物の混合物からなる多孔性シートを用いることができる。

[0023] 複合多孔質シートとしては、微多孔膜や繊維状物からなる多孔性シートに、機能層を積層した構成を採用できる。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、例えば耐熱性を付与するという観点では、耐熱性樹脂からなる多孔質層や、耐熱性樹脂および無機フィラーからなる多孔質層を用いることができる。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、およびポリエーテルイミドから選ばれる1種または2種以上の耐熱性高分子が挙げられる。無機フィラーとしては、アルミナ等の金属酸化物や、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物等を好適に使用できる。なお、複合化の手法としては、多孔性シートに機能層をコーティングする方法、接着剤で接合する方法、熱圧着する方法等が挙げられる。

[0024] 本発明において、多孔質基材の膜厚は、良好な力学物性と内部抵抗を得る観点から、 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲が好適である。多孔質基材のガーレ値（JIS P 8117）は、電池の短絡防止や十分なイオン透過性を得る観点から

、50～800秒／100ccの範囲が好適である。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以上が好適である。

[0025] [ポリフッ化ビニリデン系樹脂]

本発明の非水系二次電池用セパレータには重量平均分子量が60万以上300万以下のポリフッ化ビニリデン系樹脂を適用する。重量平均分子量が60万以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂を適用すると、電極との接着力が十分に高く、電極との接着後のイオン透過性も十分なものになる。なお、接着力が弱い場合は、より厳しい熱プレスによる接合条件を適用しなければならず、そのような厳しい熱プレスを行なった場合は、接着性多孔質層の多孔構造が破壊されてしまい、目詰まりによりイオン透過性が阻害されたり、接着性多孔質層が熔融して電極とポリオレフィン微多孔膜の界面から押し出されるといった不具合が生じる。ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量は80万以上であることがさらに好ましい。また、重量平均分子量が300万以下であれば、成形時の粘度が高まらずに済むため良好な成形性が得られ、また、接着性多孔質層が良好に結晶化するために好適な多孔構造を得ることが可能となる。このような観点からは、重量平均分子量は200万以下がより好ましく、150万以下がさらに好ましい。ここでポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC法）により求めることができる。

[0026] 本発明において、ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、フッ化ビニリデンの単独重合体（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、あるいはこれらの混合物が好適に用いられる。フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーは、テトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、トリフロロエチレン、トリクロロエチレン、フッ化ビニル等の一種類又は二種類以上を用いることができる。ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、構成単位としてフッ化ビニリデンを70mol%以上含有することが好ましい。さらに電極との接合工程において十分な力学物性を確保するという観点において、構成単位としてフッ化ビニリデンを98m

○ 1%以上含むポリフッ化ビニリデン樹脂が好適である。

[0027] 上記のような比較的分子量の高いポリフッ化ビニリデン系樹脂は、好ましくは乳化重合あるいは懸濁重合、特に好ましくは懸濁重合により得ることができる。

[0028] [非水系二次電池用セパレータ]

本発明の非水系二次電池用セパレータは、上述したように、多孔質基材と、多孔質基材の少なくとも一方の面に形成されたポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層とを備えている。ここで、接着性多孔質層とは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含んで構成されており、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多孔質層を意味する。また、接着性多孔質層は、電解液を含んだ状態で熱プレスによって電極と接着する接着層であるため、セパレータの最外層として存在する必要がある。当然、正極および負極の両方とセパレータを接着させた方がサイクル寿命の観点から好ましいので、多孔質基材の表裏に接着性多孔質層を形成させた方が好ましい。

[0029] 本発明において、接着性多孔質層は、イオン透過性という観点から十分に多孔化された構造であることが好ましい。具体的には、接着性多孔質層を形成した状態の非水系二次電池用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/100cc以下、さらに好ましくは150秒/100cc以下、さらに好ましくは100秒/100cc以下であることが好ましい。この差が300秒/100ccより高い場合、接着性多孔質層が緻密すぎてイオン透過を阻害し、十分な電池の特性が得られない場合がある。

[0030] 本発明の非水系二次電池用セパレータのガーレ値は、十分な電池性能を得る観点から、50秒/100cc以上800秒/100cc以下の範囲が好適である。

[0031] また、本発明の非水系二次電池用セパレータの空孔率は、本発明の効果と

セパレータの力学物性を良好に得る観点から、30%以上60%以下の範囲が適当である。

[0032] 該ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量は、電極との接着性、イオン透過性および電池の負荷特性の観点から、一方の面で 0.5 g/m^2 以上 1.5 g/m^2 以下の範囲が好適である。表裏両面に接着性多孔質層を形成する場合、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の合計重量は 1.0 g/m^2 以上 3.0 g/m^2 以下が好適である。

[0033] 本発明においては、接着性多孔質層を多孔質基材の両面に形成する場合、その表裏の重量差も重要である。具体的には、多孔質基材の表裏に形成された接着性多孔質層の両面合計の重量が 1.0 g/m^2 以上 3.0 g/m^2 以下であり、かつ、接着性多孔質層の一面側の重量と他面側の重量差が、両面合計の重量に対して20%以下であることが好ましい。これが20%を超えるとカールが顕著となることがあり、ハンドリング上支障となったり、サイクル特性が低下したりすることもある。

[0034] なお、接着性多孔質層には、本発明の効果を阻害しない範囲内で、無機物あるいは有機物からなるフィラーやその他添加物を混入することも可能である。このようなフィラーを混入させることで、セパレータの滑り性や耐熱性を改善させることが可能となる。無機フィラーとしては、例えばアルミナ等の金属酸化物や、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物等を用いることができる。有機フィラーとしては例えばアクリル樹脂等を用いることができる。

[0035] [非水系二次電池用セパレータの製造方法]

上述した本発明の非水系二次電池用セパレータは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む溶液を多孔質基材上に直接塗工して、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を固化させることで、接着性多孔質層を多孔質基材上に一体的に形成する方法で製造できる。

[0036] 具体的に、まずポリフッ化ビニリデン系樹脂を溶媒に溶解して、塗工液を作製する。この塗工液を多孔質基材上へ塗工し、適切な凝固液に浸漬する。これにより、相分離現象を誘発しながら、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を固

化させる。この工程でポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる層は多孔構造となっている。その後、水洗することで凝固液を除去し、乾燥することで接着性多孔質層を多孔質基材上に一体的に形成することができる。

[0037] 上記の塗工液としては、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を溶解する良溶媒を用いることができる。このような良溶媒としては、例えば、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などの極性アミド溶媒を好適に用いることができる。良好な多孔構造を形成するという観点においては、上記の良溶媒に加えて、相分離を誘発させる相分離剤を混合させる方が好ましい。このような相分離剤としては、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、あるいはトリプロピレングリコールなどが挙げられる。このような相分離剤は、塗工に適切な粘度が確保できる範囲で添加することが好ましい。また、接着性多孔質層にフィラーやその他添加物を混入させる場合は、上記塗工液中に混合あるいは溶解させればよい。

[0038] 塗工液の組成は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂が3～10重量%の濃度で含まれていることが好ましい。溶媒としては、適切な多孔構造を形成する観点から、良溶媒を60重量%以上、相分離剤を40重量%以下含む混合溶媒を用いることが好ましい。

[0039] 凝固液としては、水、水と前記良溶媒の混合溶媒、あるいは、水と前記良溶媒と前記相分離剤の混合溶媒を用いることができる。特に水と良溶媒と相分離剤の混合溶媒が好ましく、その場合、良溶媒と相分離剤の混合比はポリフッ化ビニリデン系樹脂の溶解に用いた混合溶媒の混合比に合わせた方が生産性の観点から好適である。水の濃度は、良好な多孔構造を形成し、生産性を向上させる観点から、40～90重量%であることが好ましい。

[0040] 多孔質基材への塗工液の塗工は、マイヤーバー、ダイコーター、リバースロールコーター、グラビアコーターなどの従来の塗工方式を適用可能である。接着性多孔質層を多孔質基材の両面に形成する場合、塗工液を片面ずつ塗

工してから凝固、水洗および乾燥することも可能だが、塗工液を両面同時に多孔質基材上に塗工してから凝固、水洗および乾燥する方が、生産性の観点から好適である。

[0041] なお、本発明のセパレータは、上述した湿式塗工法以外に、乾式塗工法でも製造することができる。ここで、乾式塗工法とは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と溶媒を含んだ塗工液を多孔質基材上に塗工し、これを乾燥することで溶媒を揮発除去することにより、多孔膜を得る方法をいう。ただし、乾式塗工法の場合、湿式塗工法と比べて塗工膜が緻密膜になり易く、塗工液にフィラー等を添加しなければ多孔質層を得ることは殆ど不可能である。また、このようなフィラー等を添加したとしても、良好な多孔質構造は得られ難い。よって、このような観点からすれば、本発明では湿式塗工法を用いることが好ましい。

[0042] また、本発明のセパレータは、接着性多孔質層と多孔質基材を別個に作製しておき、これらのシートを重ね合わせて、熱圧着や接着剤により複合化する方法等によっても製造できる。接着性多孔質層を独立したシートとして得る方法としては、塗工液を剥離シート上に塗工し、上述した湿式塗工法あるいは乾式塗工法を用いて接着性多孔質層を形成し、接着性多孔質層のみを剥離する方法等が挙げられる。

[0043] [非水系二次電池]

本発明の非水系二次電池は、上述した本発明のセパレータを用いたことを特徴とする。

本発明において、非水系二次電池は、正極および負極の間にセパレータが配置され、これらの電池素子が電解液と共に外装内に封入された構成となっている。非水系二次電池としてはリチウムイオン二次電池が好適である。

[0044] 正極としては、正極活物質、バインダー樹脂および導電助剤からなる電極層を、正極集電体上に形成した構成を採用できる。正極活物質としては、例えばコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、スピネル構造のマンガン酸リチウム、あるいはオリビン構造のリン酸鉄リチウムなどが挙げられる。本

発明では、セパレータの接着性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、4.2 V以上の高電圧で作動可能な $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ といった正極活物質を適用しやすくなるという利点もある。バインダー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、黒鉛粉末などが挙げられる。集電体としては例えば厚さ5～20 μm のアルミ箔などが挙げられる。

[0045] 負極としては、負極活物質、およびバインダー樹脂からなる電極層を、負極集電体上に形成した構成を採用でき、必要に応じて電極層中に導電助剤を添加してもよい。負極活物質としては、例えばリチウムを電気化学的に吸蔵することができる炭素材料や、シリコンあるいは錫などのリチウムと合金化する材料などを用いることができる。バインダー樹脂としては、例えばポリフッ化ビニリデン系樹脂やブチレンースタジエンゴムなどが挙げられる。本発明の非水系二次電池用セパレータの場合、接着性が良好であるため、負極バインダーとしてポリフッ化ビニリデン系樹脂だけでなくブチレンースタジエンゴムを用いた場合でも十分な接着性を確保できる。また、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、黒鉛粉末などが挙げられる。集電体としては例えば厚さ5～20 μm の銅箔などが挙げられる。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ることも可能である。

[0046] 電解液は、リチウム塩を適切な溶媒に溶かした構成となっている。リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などが挙げられる。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等の環状カーボネートや、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およ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、あるいは、これらの混合溶媒を好適に用いることができる。特に、環状カーボネート／鎖状カーボネー

ト＝20～40／80～60重量比の溶媒に、リチウム塩を0.5～1.5 M溶解したものが好適である。なお、従来の接着性多孔質層を備えたセパレータにおいては、使用する電解液の種類によって電極に対する接着性を発揮し難い場合もあったが、本発明のセパレータによれば、電解液の種類によらず良好な接着性を発揮し得る点にも大きな利点がある。

[0047] 本発明の非水系二次電池用セパレータは金属缶外装の電池にも適用可能であるが、電極との接着性が良好であるためアルミラミネートフィルム外装のソフトパック電池に好適に用いられる。このような電池を作製する方法は、前記正極および負極をセパレータを介して接合させ、これに電解液を含浸させアルミラミネートフィルム内に封入する。それを熱プレスすることで、非水系二次電池を得ることができる。このような本発明の構成であれば、電極とセパレータを良好に接着でき、サイクル寿命に優れた非水系二次電池を得ることができる。また、電極とセパレータの接着性が良好なため、安全性にも優れた電池となる。電極とセパレータの接合方法は電極とセパレータを積層させていくスタック方式、電極とセパレータと一緒に捲回する方式などがあり、本発明はいずれにも適用可能である。

実施例

[0048] 以下、本発明を実施例により説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0049] [測定方法]

(ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量の測定方法)

ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量は以下のように測定した。日本分光社製のGPC装置「GPC-900」を用い、カラムに東ソー社製TSK gel SUPER AWM-Hを2本用い、溶媒にDMFを使用し、温度40℃、流量10ml／分にてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC法）によりポリスチレン換算分子量として測定した。

[0050] (膜厚の測定方法)

接触式の厚み計（L I T E M A T I C ミットヨ社製）を用いて測定した

。測定端子は直径 5 mm の円柱状のものをいい、測定中には 7 g の荷重が印加されるように調整して行った。

[0051] (目付)

サンプルを 10 cm × 10 cm に切り出し、その重量を測定した。重量を面積で割ることで目付を求めた。

[0052] (ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量)

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX-800HS 島津製作所) を用いて $FK\alpha$ のスペクトル強度からポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量を測定した。この測定では X 線を照射した面のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量が測定される。よって表裏両面にポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質層を形成した場合、表裏各々の測定を行うことで表裏各々のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量が測定され、それを合計することで表裏合計の重量が測定できる。

[0053] (空孔率)

非水系二次電池用セパレータ及び多孔質基材の空孔率は、下記式 1 から求めた。

$$\varepsilon = \{1 - W_s / (d_s \cdot t)\} \times 100 \dots \quad (\text{式 1})$$

ここで、 ε : 空孔率 (%)、 W_s : 目付 (g/m^2)、 d_s : 真密度 (g/cm^3)、 t : 膜厚 (μm) である。

具体的に、例えばポリエチレン多孔質基材とポリフッ化ビニリデン系樹脂のみからなる多孔質層とを積層させた複合セパレータについては、当該複合セパレータの空孔率 ε (%) は以下の式 2 から算出した。

$$\varepsilon = \{1 - (W_a / 0.95 + W_b / 1.78) / t\} \times 100 \dots \quad (\text{式 2})$$

ここで、 W_a は基材の目付 (g/m^2)、 W_b はポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量 (g/m^2)、 t は膜厚 (μm) である。

[0054] (ガーレ値)

JIS P 8117 に従い、ガーレ式デンソメータ (G-B2C 東洋精

機社製)にて測定した。

[0055] [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 157 万のポリフッ化ビニリデン (KF ポリマー W# 7300 : クレハ化学社製) を用いた。該ポリフッ化ビニリデンを 5 重量%でジメチルアセトアミド/トリプロピレングリコール = 7/3 重量比である混合溶媒に溶解し、塗工液を作製した。この塗工液を、膜厚 9 μ m、ガーレ値 160 秒/100 cc、空孔率 43% のポリエチレン微多孔膜 (TN0901 : SK 社製) の両面に等量塗工し、水/ジメチルアセトアミド/トリプロピレングリコール = 57/30/13 重量比の凝固液 (40℃) に浸漬することで、ポリマーを固化させた。これを水洗、乾燥することで、ポリオレフィン系微多孔膜の表裏両面にポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質層が形成された、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。このセパレータの膜厚、目付け、空孔率、接着性多孔質層 (PVdF 層) の重量 (両面の合計重量、表面の重量、裏面の重量、表面側の重量と裏面側の重量差の両面合計重量に対する割合)、ガーレ値の測定結果を表 1 に示す。なお、以下の実施例および比較例のセパレータについても同様に表 1 にまとめて示す。

[0056] [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 63 万のポリフッ化ビニリデン (KF ポリマー W# 7200 : クレハ化学社製) を用いた点以外は実施例 1 と同様にして、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。

[0057] [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 157 万のポリフッ化ビニリデン (KF ポリマー W# 7300 : クレハ化学社製) を用いた。該ポリフッ化ビニリデンを 5 重量%で NMP に溶解し、さらに無機固形フィラーとして Al_2O_3 (AL160SG-3 : 昭和電工製) をポリフッ化ビニリデン樹脂の重量に対し等重量分散させて塗工液を作製した。これを膜厚 9 μ m、ガーレ値 160 秒/100 cc、空孔率 43% のポリエチレン微多孔膜

(TNO901 : SK社製) の両面に等量塗工し、100℃で12時間真空乾燥させ、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。

[0058] [実施例4～7]

実施例1と同様の塗工液およびポリエチレン微多孔膜を用い、同様の方法で、表1に示したように塗工量のみ変化させて本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。

[0059] [実施例8、9]

実施例1と同様の塗工液およびポリエチレン微多孔膜を用い、同様の方法で、表1に示したように表裏の塗工量のみ変化させて本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。

[0060] [実施例10]

実施例1におけるポリエチレン微多孔膜を、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層構造からなり、膜厚12 μ m、ガーレ値425秒／100cc、空孔率38%であるポリオレフィン微多孔膜(M824 セルガード社)に代えて用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。

[0061] [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35万のポリフッ化ビニリデン(KFポリマー W#1300 : クレハ化学社製)を用いた点以外は実施例1と同様にして、非水系二次電池用セパレータを得た。

[0062] [比較例2]

共重合組成がフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／クロロトリフルオロエチレン=92.0／4.5／3.5重量比となるポリフッ化ビニリデン系樹脂を乳化重合にて作製した。このポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量は41万であった。該ポリフッ化ビニリデンを8重量%でジメチルアセトアミド／トリプロピレングリコール=55／45重量比である混合溶媒に溶解し、塗工液を作製した。これを膜厚9 μ m、ガーレ値160秒／100cc、空孔率43%のポリエチレン微多孔膜(TNO901 : SK社

製)の両面に等量塗工し、水／ジメチルアセトアミド／トリプロピレングリコール＝50／30／20重量比の凝固液(40℃)に浸漬することで固化させ、これを水洗、乾燥することで、ポリオレフィン系微多孔膜にポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質層が形成された非水系二次電池用セパレータを得た。

[0063] [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50万のポリフッ化ビニリデン(KFポリマー #1700:クレハ化学社製)を用いた点以外は実施例1と同様にして、非水系二次電池用セパレータを得た。

[0064] [比較例4]

重量平均分子量が310万のポリフッ化ビニリデンを懸濁重合で重合した。このポリマー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接着性多孔質層を形成しようとした。しかし、成形性が著しく困難であり、非水系二次電池用セパレータを作製することができなかった。

[0065] [比較例5]

ポリフッ化ビニリデン系樹脂として重量平均分子量157万のポリフッ化ビニリデン(KFポリマー W#7300:クレハ化学社製)を用いた。該ポリフッ化ビニリデンを5重量%でNMPに溶解し塗工液を作製した。これを膜厚9μm、ガーレ値160秒/100cc、空孔率43%のポリエチレン微多孔膜(TN0901:SK社製)の両面に等量塗工し、100℃で12時間真空乾燥させた。しかし、得られたポリフッ化ビニリデン膜は緻密であり、接着性多孔質層を形成することはできなかった。なお、当該複合膜のガーレ値を測定したところ、2000秒/100cc以上であり、透過性が著しく悪いものであった。

[0066] [電極との接着性テスト]

(負極の作製)

負極活物質である人造黒鉛(MCMB25-28 大阪ガス化学社製)3

00 g、バインダーである日本ゼオン製の「BM-400B」（スチレンーブタジエン共重合体の変性体を40重量%含む水溶性分散液）7.5 g、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース3 g、適量の水を双腕式混合機にて攪拌し、負極用スラリーを作製した。この負極用スラリーを負極集電体である厚さ10 μ mの銅箔に塗布し、得られた塗膜を乾燥し、プレスして負極活物質層を有する負極を作製した。

[0067] （正極の作製）

正極活物質であるコバルト酸リチウム（セルシードC 日本化学工業社製）粉末を89.5 g、導電助剤のアセチレンブラック（デンカブラック 電気化学工業社製）4.5 g、バインダーであるポリフッ化ビニリデン（KFポリマー W#1100 クレハ化学社製）を6重量%となるようにNMPに溶解した溶液をポリフッ化ビニリデンの重量が6重量%となるように双腕式混合機にて攪拌し、正極用スラリーを作製した。この正極用スラリーを正極集電体である厚さ20 μ mのアルミ箔に塗布し、得られた塗膜を乾燥し、プレスして正極活物質層を有する正極を作製した。

[0068] （接着性テストの方法）

前記作製した正極と負極とをセパレータを介して接合させ、これに電解液をしみ込ませ、この電池素子をアルミラミネートパックに真空シーラーを用いて封入し、試験セルを作製した。ここで電解液は1M LiPF₆。エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート（3／7重量比）を用いた。この試験セルを熱プレス機によりプレスした後にセルを解体し、剥離強度を測定することで接着性を評価した。プレス条件は印加荷重が電極1 cm²当たり20 kgの荷重がかかる条件で、温度は90℃、時間は2分とした。

[0069] [ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量と接着性との関係]

上記接着性テストを実施例1、2及び比較例1、2、3のセパレータについて実施した。その結果を図1に示す。

[0070] 図1の横軸はポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量、縦軸は実施例1のセパレータで得られた剥離強度を100としたときの剥離強度の相対

値である。正極側、負極側ともにポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が高いほど接着性が良好であり、重量平均分子量が60万以上の場合に好適であり、重量平均分子量が80万以上であるとさらに好ましいことが分かる。これは、分子量が低いと熱プレス条件にポリフッ化ビニリデン層が耐えられず、その多孔質構造を維持できないことに起因するものと考えられる。正極に用いた樹脂は接着性多孔質層に用いた樹脂と同じ樹脂系であるが、負極側のバインダーはスチレンーブタジエン共重合体の変性体であってポリフッ化ビニリデンとは樹脂系が異なる。このため、十分な接着力を得ようとすると、厳しいプレス条件が必要となる。しかし、このような厳しいプレス条件を採らずとも、重量平均分子量60万以上のポリフッ化ビニリデン系樹脂を用いれば、接着性多孔質層の多孔質構造を維持し、かつ、両電極との十分な接着力を得ることができる。

[0071] なお、表1には、全ての実施例および比較例についての接着性の評価結果を示した。ここでは実施例1のセパレータについての正極と負極に対する剥離強度の平均値を100として、各セパレータについての正極と負極に対する剥離強度の平均値を相対的に評価しており、正極と負極に対する剥離強度の平均値が70以上のものについては○と記載し、50以上70未満のものについては△と記載し、50未満のものについては×と記載した。

[0072] [ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量と接着後のイオン透過性との関係]

各サンプルについて、接着後のイオン透過性を評価するために、次のようにして電池負荷特性試験を行なった。まず、上述した「電極との接着性テスト」で用いた電極と同様の方法で、正極と負極を作製した。この正極と負極にリードタブを溶接し、セパレータを介してこれら正負極を接合させ、電解液をしみ込ませてアルミパック中に真空シーラーを用いて封入した。ここで電解液は1M LiPF₆。エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート（3／7重量比）を用いた。これを熱プレス機により電極1cm²当たり20kgの荷重をかけ、90℃で2分の熱プレスを行うことで試験電池を作製

した。電池の負荷特性は25℃にて0.2Cの放電容量を基準にした2Cの相対放電容量を測定し、これを接着後のイオン透過性の指標とした。なお、表1に各サンプルの測定結果を示した。

[0073] 表1の結果からも分かるように、本発明のセパレータを用いた場合、熱プレスで電極とセパレータを接着した後においても、接着性多孔質層の多孔質構造が維持され、良好な負荷特性が得られることが分かる。つまり、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量を60万以上とすることで、電極への接着後のイオン透過性も良好になることが分かる。

[0074] [接着条件についての検討]

接着条件を厳しくした場合の接着性とイオン透過性を検討するために、実施例1、2及び比較例1～3のセパレータを用いて、プレス条件を印加荷重が電極1cm²当たり20kgの荷重がかかる条件で、温度は110℃、時間は2分とした以外は同様の方法で、前記の「電極との接着性テスト」と「接着後のイオン透過性」を評価した。その結果を表2に示す。なお、接着性の判断基準については表1の場合と同様である。また、表1における接着条件での結果を「接着性1」および「負荷特性1」と称し、表2における接着条件での結果を「接着性2」および「負荷特性2」と称す。

[0075] 表2における接着条件は表1のものよりプレス温度が高い。しかしながら比較例1～3の接着性は向上しておらず、負荷特性のみが低下している。これは比較例1～3で適用したポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔構造が壊れ、さらに溶融して一部が外部に流動してしまったためと考えられる。それに対し実施例1ではこのようなプレス条件においても十分な接着性と接着後のイオン透過性を維持している。このことからポリフッ化ビニリデン系樹脂の平均分子量を60万以上とするのが、電極との接着性、接着後のイオン透過性の両立に好ましいことが分かる。

[0076] [ポリフッ化ビニリデン系樹脂重量と接着性との関係]

実施例1及び4～7について、上述した電極との接着性テストの結果を図2に示す。図2の横軸は片面のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量、縦軸は

実施例 1 のものを用いたときに得られた剥離強度を 100 として示した相対的な剥離強度である。ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量は、分子量に比べて影響は小さいものの、接着性に大きく影響していることが分かる。そして、片面の重量が 0.5 g/m^2 より小さくなると、接着性が低下する傾向が確認された。よって、十分な接着性を確保するという観点において、片面のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量は 0.5 g/m^2 以上であることがより好ましい。

[0077] [ポリフッ化ビニリデン系樹脂重量と負荷特性の関係]

実施例 1 及び 4～7 について上記の電池負荷特性試験を行った。その結果を図 3 に示す。横軸は片面のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量、縦軸は 0.2 C 放電容量基準の 2 C の相対放電容量である。ポリフッ化ビニリデン系樹脂重量が多くなると、放電性が低下する傾向が確認される。これはポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質層により、電池の内部抵抗が増加するためと考えられる。片面のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量が 1.5 g/m^2 より大きくなると、放電性が低下することから、片面のポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量は、 1.5 g/m^2 以下が特に好ましい。

[0078] [ポリフッ化ビニリデン系樹脂の表裏面での重量差とサイクル特性との関係]

実施例 1、8、9 のセパレータを用いた電池について、上記の電池負荷特性試験と同様の電池を作製し、 25°C にてサイクル試験を実施した。充電条件は 1 C 、 4.2 V の定電流定電圧充電、放電条件は 1 C 、 2.75 V カットオフの定電流放電とした。ここでサイクル特性の指標は 100 サイクル後の容量維持率とした。その結果を表 3 に示す。

[0079] 表 3 よりポリフッ化ビニリデン系樹脂重量の表裏差が大きくなると、サイクル特性が低下していくことが分かる。これは接着性やイオンの移動性が表裏で異なるため、充電と放電のサイクルを重ねるごとに、その不均一性の影響が顕著に現れてくるためと考えられる。また、実施例 8、9 のセパレータはややカールする傾向にあり、そのような力学的ひずみも影響している可能

性もある。そのような観点からポリフッ化ビニリデン系樹脂重量の表裏差は、 $\{ | \text{表の重量} - \text{裏の重量} | \} / \text{合計重量} \times 100$ を指標とした場合、20%以下がより好ましいことが分かる。

[0080] [耐熱性評価]

実施例1と実施例10のセパレータのそれぞれの耐熱性を、熱機械物性測定(TMA)により比較した。それぞれのセパレータを幅4mmに切り出しチャック間距離10mmとなるようにセットした。印加荷重10mNとし昇温速度10℃/minで昇温させていきセパレータが破断する温度を測定した。実施例1のセパレータは155℃で破断が確認されたのに対し、実施例10のセパレータは180℃で破断が確認された。ポリプロピレンを含むポリエチレン微多孔膜を適用することは、耐熱性の観点から好ましいことが分かる。

[0081] [電解液の種類と接着性]

実施例1と比較例1～3のセパレータについて、各種電解液を用いて、上記と同様にして電極との接着性テストを実施した。なお、電解液Aとして1M LiPF₆。エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート(3/7重量比)を用い、電解液Bとして1M LiPF₆。エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート/エチルメチルカーボネート(3/2/5重量比)を用い、電解液Cとして1M LiPF₆。エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート(1/1重量比)を用いた。結果を表4に示す。なお、接着性の判断基準については表1の場合と同様である。

[0082]

[表1]

	P V d F 系樹脂の MW	膜厚 (μm)	目付 (g/m^2)	空孔率 (%)	P V d F系樹脂の重量 (g/m^2)				ガーレ値 (秒/100 cc)	接 着 性 1	負 荷 特 性 1 (%)
					合計	表	裏	表裏差			
実施例 1	1 5 7 万	1 2	7 . 7	4 2	2.2	1.1	1.1	0 %	2 4 1	○	9 6
実施例 2	6 3 万	1 2	7 . 7	4 3	2.2	1.1	1.1	0 %	2 3 8	○	9 6
実施例 3	1 5 7 万	1 1	7 . 5	2 5	1.0	0.5	0.5	0 %	5 5 0	△	8 0
実施例 4	1 5 7 万	1 1	6 . 3	4 1	0.8	0.4	0.4	0 %	2 0 0	○	9 7
実施例 5	1 5 7 万	1 1	6 . 7	4 1	1.2	0.6	0.6	0 %	2 1 3	○	9 7
実施例 6	1 5 7 万	1 3	8 . 3	4 4	2.8	1.4	1.4	0 %	2 5 5	○	9 5
実施例 7	1 5 7 万	1 4	8 . 7	4 4	3.2	1.6	1.6	0 %	2 7 1	○	8 8
実施例 8	1 5 7 万	1 2	7 . 7	4 2	2.2	1.3	0.9	1 8 %	2 4 8	○	9 5
実施例 9	1 5 7 万	1 2	7 . 7	4 2	2.2	1.6	0.6	4 5 %	2 5 1	○	9 3
実施例 10	1 5 7 万	1 4	9 . 8	3 5	2.2	1.1	1.1	0 %	5 0 3	○	8 5
比較例 1	3 5 万	1 6	7 . 7	5 7	2.2	1.1	1.1	0 %	2 1 0	×	9 2
比較例 2	4 1 万	1 5	7 . 7	5 2	2.2	1.1	1.1	0 %	2 5 0	×	9 4
比較例 3	5 0 万	1 1	7 . 7	3 7	2.2	1.1	1.1	0 %	2 1 3	×	9 5

[0083] [表2]

	P V d F 系 樹脂の MW	接 着 性 2	負荷特性 2 (%)
実施例 1	1 5 7 万	○	9 5
実施例 2	6 3 万	○	9 3
比較例 1	3 5 万	×	3 0
比較例 2	4 1 万	×	5 6
比較例 3	5 0 万	×	7 4

[0084] [表3]

	1 0 0 サイクル後の容量維持率
実施例 1	9 8 %
実施例 8	9 7 %
実施例 9	9 3 %

[0085]

[表4]

	接着性		
	電解液 A	電解液 B	電解液 C
実施例 1	○	○	○
比較例 1	×	×	○
比較例 2	×	×	○
比較例 3	×	△	○

産業上の利用可能性

[0086] 本発明の非水系二次電池セパレータは非水系二次電池に好適に用いることができ、特に電極との接合が重要なアルミラミネート外装の非水系二次電池に好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質基材と、前記多孔質基材の少なくとも一方の面に形成されたポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層と、を備えた非水系二次電池用セパレータであって、
前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が60万以上300万以下であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項2] 前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が60万以上150万以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項3] 前記非水系二次電池用セパレータのガーレ値は50秒／100cc以上800秒／100cc以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項4] 前記非水系二次電池用セパレータの空孔率は30%以上60%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項5] 前記接着性多孔質層を形成した状態の前記非水系二次電池用セパレータのガーレ値から、前記多孔質基材のガーレ値を減算した値が、300秒／100cc以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項6] 前記接着性多孔質層の重量が0.5g/m²以上1.5g/m²以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項7] 前記接着性多孔質層は前記多孔質基材の表裏両面に形成されていることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項8] 前記多孔質基材の両面に形成された前記接着性多孔質層の両面合計の重量が、1.0g/m²以上3.0g/m²以下であり、
前記接着性多孔質層の一面側の重量と他面側の重量の差が、両面合

計の重量に対して20%以下であることを特徴とする請求項7に記載の非水系二次電池用セパレータ。

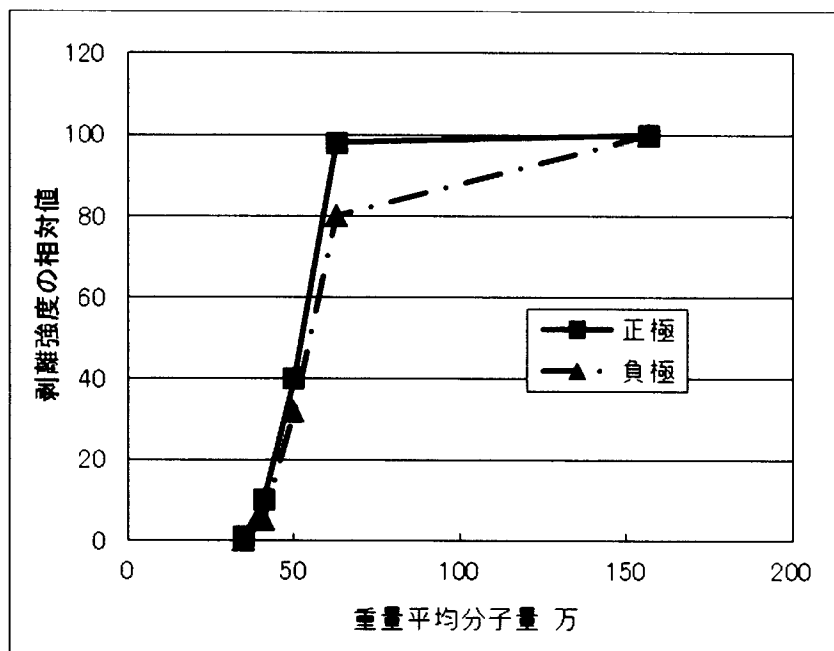
[請求項9] 前記多孔質基材がポリエチレンを含むポリオレフィン微多孔膜であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

[請求項10] 前記多孔質基材が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であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

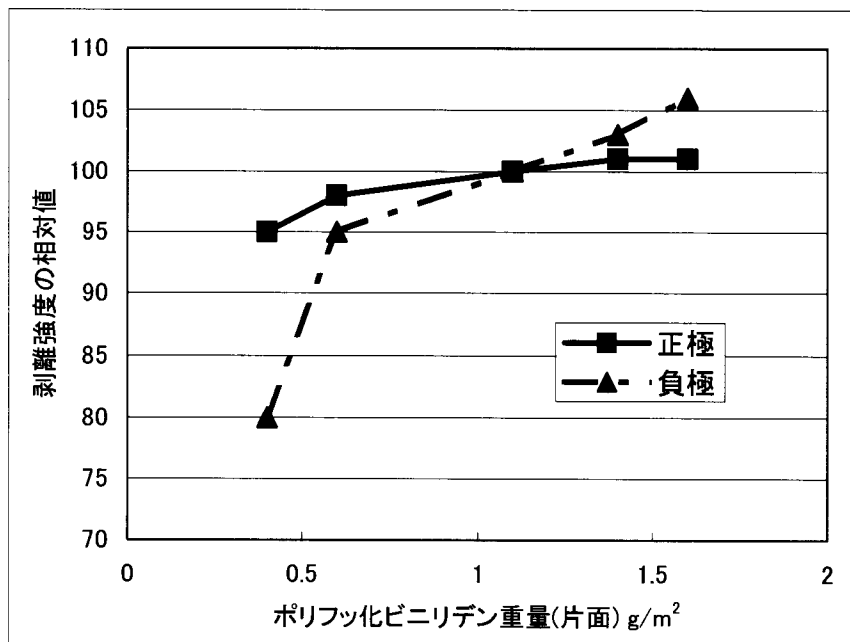
[請求項11] 前記ポリオレフィン微多孔膜が少なくとも2層以上の構造となっており、当該2層のうち一方の層はポリエチレンを含み、他方の層はポリプロピレンを含むことを特徴とする請求項10に記載の非水系二次電池用セパレータ。

[請求項12] 請求項1～11のいずれかに記載のセパレータを用いた非水系二次電池。

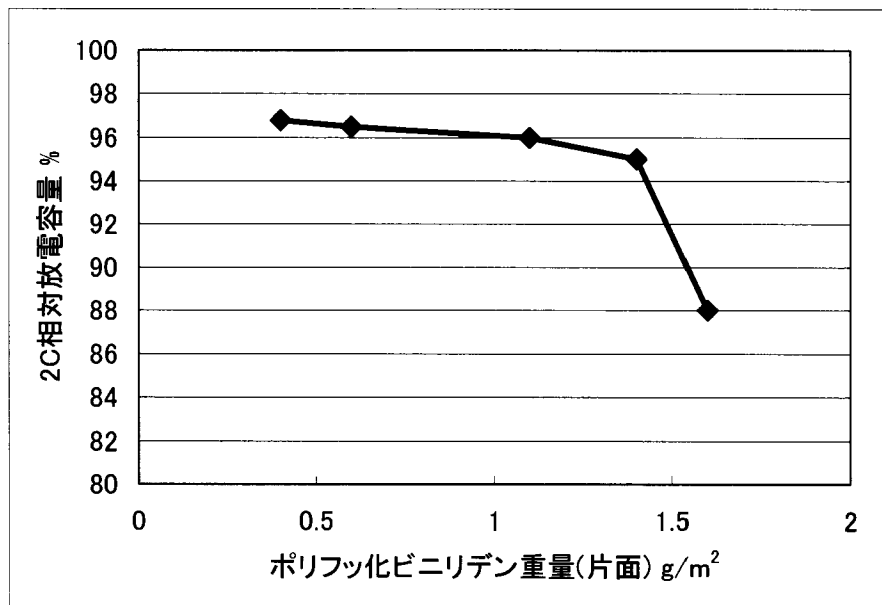
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01) i, H01M2/18(2006.01) 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, H01M2/18

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-120462 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 May 2006 (11.05.2006), claims 1 to 3; examples 1 to 11 & US 2006/0088762 A1 & CN 1953268 A	1, 2, 7, 9, 12 3-6, 8, 10, 11
A	JP 2004-296760 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 21 October 2004 (21.10.2004), claims 1 to 5, example 3 (Family: none)	1-12
A	JP 2005-190736 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), entire text (Family: none)	1-12

☒ 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
21 December, 2011 (21.12.11)Date of mailing of the international search report
10 January, 2012 (10.01.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074259

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-146190 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 20 May 2004 (20.05.2004), entire text & US 2004/0053122 A1 & EP 1401037 A2 & DE 60331622 D & KR 10-2004-0025572 A & CN 1495936 A	1-12
A	JP 2005-19156 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 20 January 2005 (20.01.2005), entire text (Family: none)	1-12

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, H01M2/18(2006.01)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, H01M2/18

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)

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
X	JP 2006-120462 A (三洋電機株式会社) 2006.05.11, 【請求項1】 - 【請求項3】、(実施例1) - (実施例11)	1, 2, 7, 9, 12
A	& US 2006/0088762 A1 & CN 1953268 A	3-6, 8, 10, 11
A	JP 2004-296760 A (株式会社巴川製紙所) 2004.10.21, 【請求項1】 - 【請求項5】、実施例3 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2005-190736 A (株式会社巴川製紙所) 2005.07.14, 全文 (ファミリーなし)	1-12

☒ 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

08.02.2012

国際調査報告の発送日

10.01.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

富士 美香

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9271

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
A	JP 2004-146190 A (株式会社巴川製紙所) 2004. 05. 20, 全文 & US 2004/0053122 A1 & EP 1401037 A2 & DE 60331622 D & KR 10-2004-0025572 A & CN 1495936 A	1-12
A	JP 2005-19156 A (株式会社巴川製紙所) 2005. 01. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-12