

(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2018-190722
(P2018-190722A)

(43) 公開日 平成30年11月29日(2018.11.29)

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

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2018-87604 (P2018-87604)
(22) 出願日	平成30年4月27日 (2018.4.27)
(31) 優先権主張番号	特願2017-89472 (P2017-89472)
(32) 優先日	平成29年4月28日 (2017.4.28)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(74) 代理人	100127498 弁理士 長谷川 和哉
(74) 代理人	100146329 弁理士 鶴田 健太郎
(72) 発明者	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 CC03 CC04 EE02 EE04 EE21 EE23 HH03 HH07
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層

(57) 【要約】

【課題】放電出力特性に優れた非水電解液二次電池用多孔質層を提供する。

【解決手段】その表面の無機フィラーの投影像のアスペクト比が、1.4～4.0の範囲であり、広角X線回折法により測定した、互いに直交する任意の回折面(hkl)、(abc)のピーク強度： $I_{(hkl)}$ 、 $I_{(abc)}$ が下式(1)を満たし、下式(2)で算出されるピーク強度比の最大値の範囲が、1.5～3.0の範囲である、非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層。

$$I_{(hkl)} > I_{(abc)} \dots (1),$$

$$I_{(hkl)} / I_{(abc)} \dots (2)$$

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機フィラーと、樹脂とを含む非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層であって、前記非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層の表面の、無機フィラーの投影像のアスペクト比が、1.4~4.0の範囲であり、

前記非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層の、広角X線回折法により測定した、互いに直交する任意の回折面(hkl)、(abc)のピーク強度： $I_{(hkl)}$ および $I_{(abc)}$ が下式(1)を満たし、

下式(2)で算出されるピーク強度比の最大値の範囲が、1.5~300の範囲であることを特徴とする、非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層。

$$I_{(hkl)} > I_{(abc)} \cdots (1),$$

$$I_{(hkl)} / I_{(abc)} \cdots (2)$$

【請求項 2】

ポリオレフィンを主成分とする多孔質基材の片面または両面に、請求項1に記載の非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層が積層していることを特徴とする、非水電解液二次電池用積層セパレータ。

【請求項 3】

正極、請求項1に記載の非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層、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、および負極がこの順で配置されていることを特徴とする、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絶縁性多孔質層、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含むことを特徴とする、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絶縁性多孔質層に関する。また、本発明は、当該非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層を含む非水電解液二次電池用積層セパレータ、非水電解液二次電池用部材、および非水電解液二次電池にも関する。

【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、パソコンコンピュータ、携帯電話、携帯情報端末等の機器に用いる電池として広く使用されている。

【0003】

リチウムイオン電池を搭載する機器では充電器や電池パックに多種類の電気的保護回路を設け、電池を正常、安全に作動させる対策を施しているが、例えば、これら保護回路の故障や誤作動により、リチウムイオン電池が充電され続けると、発熱を伴う正負極表面での電解液の酸化還元分解や、正極活性物質の分解による酸素放出、さらには負極における金属リチウムの析出が起こり、最終的に熱暴走状態に陥ることで、場合によって電池の発火や破裂を引き起こす危険がある。

【0004】

このような危険な熱暴走状態に至る前に電池を安全に停止させるため、現在ほとんどのリチウムイオン電池には、何らかの不具合で電池内部温度が上昇すると約130~140で多孔質基材に開いている細孔が閉塞するシャットダウン機能を有するポリオレフィンを主成分とする多孔質基材が、セパレータとして使用されている。電池内部温度上昇時に当該機能が発現することで、セパレータを透過するイオンを遮断し、電池を安全に停止させることができる。

【0005】

一方、ポリオレフィンを主成分とする多孔質基材は、耐熱性が低いために、シャットダウン機能が作動する温度以上に曝されることで溶融し、その結果、電池内部で短絡が生じ

10

20

30

40

50

、電池の発火や爆発を生じる虞があった。そこで、前記多孔質基材の耐熱性を改善する目的で、前記多孔質基材の少なくとも一面に、フィラーと、樹脂とを含む多孔質層を積層させたセパレータの開発が進められている。

【0006】

例えば、特許文献1には、板状の無機フィラーを含有し、空孔率が60～90%である多孔質層を多孔質基材の少なくとも一面に積層させた非水系二次電池用セパレータが記載されている。また、特許文献1には、前記セパレータの断面方向から断面に対して垂直にX線を入射したX線回折において、散乱ピーク強度の方位角依存性から算出される前記板状フィラーの配向度を特定の範囲とすることによって、短絡の発生を防止できることが記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2010-108753号公報（2010年5月13日公開）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上述した従来の多孔質層を備える非水電解液二次電池は、その放電出力特性が十分ではなかった。

【課題を解決するための手段】

20

【0009】

発明者らは、鋭意研究の結果、無機フィラーと、樹脂とを含む多孔質層において、当該多孔質層の表面の無機フィラーの投影像のアスペクト比と、当該多孔質層の広角X線回折法により測定した直交する任意の回折面におけるピーク強度の割合から算出される前記フィラーの配向度とを特定の範囲とすることによって、前記多孔質層をセパレータまたはセパレータ部材として備える非水電解液二次電池の放電出力特性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

本発明は、以下の[1]～[4]に示す発明を含む。

[1] 無機フィラーと、樹脂とを含む非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層であって、前記非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層の表面の、無機フィラーの投影像のアスペクト比が、1.4～4.0の範囲であり、

30

前記非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層の広角X線回折法により測定した、互いに直交する任意の回折面（ hkl ）、（ abc ）のピーク強度： $I_{(hkl)}$ および $I_{(abc)}$ が下式（1）を満たし、

下式（2）で算出されるピーク強度比の最大値の範囲が、1.5～300の範囲である事を特徴とする、非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層。

【0011】

$$\begin{aligned} I_{(hkl)} &> I_{(abc)} \cdots (1), \\ I_{(hkl)} / I_{(abc)} &\cdots (2) \end{aligned}$$

40

[2] ポリオレフィンを主成分とする多孔質基材の片面または両面に、[1]に記載の非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層が積層していることを特徴とする、非水電解液二次電池用積層セパレータ。

[3] 正極、[1]に記載の非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層、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、および負極がこの順で配置されていることを特徴とする、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絶縁性多孔質層、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含むことを特徴とする、非水電解液二次電池。

【発明の効果】

【0012】

50

本発明に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層は、当該非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層を備える非水電解液二次電池の放電出力特性（例えば、20C / 0.2C レート特性）を向上させることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】無機フィラーを含む多孔質層における、無機フィラーの配向性が大きい場合（左図）および無機フィラーの配向性が小さい場合（右図）の、当該多孔質層の構造を表す模式図である。図1中、「PO微多孔膜」は、本発明に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層の基材としての、ポリオレフィンを主成分とする多孔質基材を表す。また、図1中、「フィラー多孔質層」は、本発明に係る、無機フィラーと、樹脂とを含む非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層を表す。

10

【図2】本発明に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層の表面の、無機フィラーの投影像を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

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する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。

20

【0015】

[実施形態1：非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層]

本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層（以下、単に「多孔質層」とも称する）は、無機フィラーと、樹脂とを含む非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層であって、当該多孔質層の表面（以下、「多孔質層表面」と称する場合がある）の無機フィラーの投影像のアスペクト比が、1.4～4.0の範囲であり、前記多孔質層の、広角X線回折法により測定した、互いに直交する任意の回折面（ hkl ）、（abc）のピーク強度： $I_{(hkl)}$ および $I_{(abc)}$ が下式（1）を満たし、下式（2）で算出されるピーク強度比の最大値の範囲が、1.5～300の範囲である事を特徴とする。

30

【0016】

$$I_{(hkl)} > I_{(abc)} \dots (1),$$

$$I_{(hkl)} / I_{(abc)} \dots (2)$$

本発明に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層は、非水電解液二次電池を構成する部材として、好ましくは、後述する本発明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部材として使用され得る。すなわち、本発明に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層は、ポリオレフィンを主成分とする多孔質基材の片面または両面に積層されることによって、本発明に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを形成し得る。

【0017】

上述の「多孔質層の表面の無機フィラーの投影像のアスペクト比」および上述の「前記式（2）で算出されるピーク強度比の最大値」は、共に、多孔質層における無機フィラーの配向性を表す指標である。ここで、前記配向性が高い場合と、前記配向性が低い場合の、多孔質層における無機フィラーの様態の模式図を図1に示す。図1の左図が、無機フィラーを含む多孔質層における、フィラーの配向性が大きく異方性が高い場合の当該多孔質層の構造を表す模式図であり、図1の右図が、無機フィラーの配向性が小さく異方性が低い場合の当該多孔質層の構造を表す模式図である。

40

【0018】

本発明に係る多孔質層は、無機フィラーと、樹脂とを含む。多孔質層は、内部に多数の細孔を有し、これら細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体或いは液体が通過可能となった層である。また、本発明に係る多孔質層が非水電解液二次

50

電池用積層セパレータを構成する部材として使用される場合、前記多孔質層は、当該積層セパレータの最外層として、電極と接する層となり得る。

【0019】

本発明に係る多孔質層に含まれる樹脂は、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。前記樹脂としては、具体的には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、及びエチレン・プロピレン共重合体等のポリオレフィン；ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリクロロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フッ化ビニル共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、及びエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等の含フッ素樹脂；前記含フッ素樹脂の中でもガラス転移温度が23以下である含フッ素ゴム；芳香族ポリアミド；全芳香族ポリアミド（アラミド樹脂）；スチレン-ブタジエン共重合体およびその水素化物、メタクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリ酢酸ビニル等のゴム類；ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルアミド、ポリエステル等の融点又はガラス転移温度が180以上の樹脂；ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、セルロースエーテル、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸等の水溶性ポリマー等が挙げられる。10

【0020】

また、本発明に係る多孔質層に含まれる樹脂としては、非水溶性ポリマーをも好適に用いることができる。言い換えると、本発明に係る多孔質層を製造する際に、非水溶性ポリマー（例えば、アクリレート系樹脂）を水系溶媒に分散させたエマルジョンを使用して、前記樹脂として前記非水溶性ポリマーを含む、本発明に係る多孔質層を製造することも好ましい。20

【0021】

ここで、非水溶性ポリマーとは、水系溶媒には溶解せず、粒子となって水系溶媒に分散するポリマーである。「非水溶性ポリマー」とは、25において、当該ポリマー0.5gを水100gと混合した際に、不溶分が90重量%以上となるポリマーのことをいう。一方、「水溶性ポリマー」とは、25において、当該ポリマー0.5gを水100gと混合した際に、不溶分が0.5重量%未満となるポリマーのことをいう。前記非水溶性ポリマーの粒子の形状は特に限定されるものではないが、球状であることが望ましい。30

【0022】

非水溶性ポリマーは、例えば、後述する単量体を含む単量体組成物を水系溶媒中で重合し、重合物の粒子とすることにより製造される。

【0023】

前記非水溶性ポリマーの単量体としては、スチレン、ビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等が挙げられる。40

【0024】

また、前記重合物には、単量体の単独重合体の他にも、2種類以上の単量体の共重合体も含まれ、ポリテトラフルオロエチレン、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸；などが挙げられる。

【0025】

10

20

30

40

50

水系溶媒は、水を含み、前記非水溶性ポリマー粒子の分散が可能なものであれば格別限
定されない。

【0026】

水系溶媒は、水へ任意の割合で溶解し得るメタノール、エタノール、イソプロピルアル
コール、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、N-メチルピロリドンなどの
有機溶媒を含んでもよい。また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤
、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩などの分散剤等を含ん
てもよい。前記溶媒や界面活性剤等の添加剤を用いる場合には、単独又は2種以上を混合して
用いることができ、有機溶媒の水に対する重量比率は0.1~99重量%であり、好ましくは0.5~80重量%であり、さらに好ましくは1~50重量%である。

10

【0027】

なお、本発明に係る多孔質層に含まれる樹脂は、1種類でもよく、2種類以上の樹脂の
混合物でもよい。

【0028】

また、前記芳香族ポリアミドとしては、具体的には、例えば、ポリ(パラフェニレンテ
レフタルアミド)、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)、ポリ(パラベンズアミド)
、ポリ(メタベンズアミド)、ポリ(4,4'-ベンズアニリドテレフタルアミド)、
ポリ(パラフェニレン-4,4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド)、ポリ(メタフェ
ニレン-4,4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド)、ポリ(パラフェニレン-2,6
-ナフタレンジカルボン酸アミド)、ポリ(メタフェニレン-2,6-ナフタレンジカル
ボン酸アミド)、ポリ(2-クロロパラフェニレンテレフタルアミド)、パラフェニレン
テレフタルアミド/2,6-ジクロロパラフェニレンテレフタルアミド共重合体、メタフェ
ニレンテレフタルアミド/2,6-ジクロロパラフェニレンテレフタルアミド共重合体等
が挙げられる。このうち、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)がより好ましい。

20

【0029】

前記樹脂のうち、ポリオレフィン、含フッ素樹脂、芳香族ポリアミド、水溶性ポリマー
、および、水系溶媒に分散された粒子状の非水溶性ポリマーがより好ましい。中でも、多
孔質層が正極に対向して配置される場合には、電池作動時の酸性劣化による、非水電解液
二次電池のレート特性や抵抗特性(液抵抗)等の各種性能を維持し易いため、含フッ素樹
脂がさらに好ましく、ポリフッ化ビニリデン系樹脂(例えば、フッ化ビニリデンと、ヘキ
サフロロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリクロロエチ
レンおよびフッ化ビニルからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマーとの共重合体
、並びに、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)等)が特に
好ましい。

30

【0030】

水溶性ポリマー、および、水系溶媒に分散された粒子状の非水溶性ポリマーは、多孔質
層を形成するときの溶媒として水を用いることができるため、プロセスや環境負荷の面
からより好ましい。前記水溶性ポリマーは、セルロースエーテル、アルギン酸ナトリウムが
さらに好ましく、セルロースエーテルが特に好ましい。

40

【0031】

セルロースエーテルとしては、具体的には、例えば、カルボキシメチルセルロース(C
MC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、カルボキシエチルセルロース、メチル
セルロース、エチルセルロース、シアノエチルセルロース、オキシエチルセルロース等が
挙げられ、長時間にわたる使用における劣化が少なく、化学的な安定性に優れているCM
CおよびHECがより好ましく、CMCが特に好ましい。

【0032】

また、前記水系溶媒に分散された粒子状の非水溶性ポリマーは、無機フィラー間の接着
性の観点から、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、
グリシジルアクリレート、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等の
アクリレート系单量体の単独重合体、若しくは、2種類以上の单量体の共重合体であるこ

50

とが好ましい。

【0033】

本発明に係る多孔質層における樹脂の含有量の下限値は、多孔質層全体の重量に対して、1重量%以上であることが好ましく、2重量%以上であることがより好ましい。一方、本発明に係る多孔質層における樹脂の含有量の上限値は、50重量%以下であることが好ましく、30重量%以下であることがより好ましい。前記PVD F系樹脂の含有量が1重量%以上であることは、フィラー間の密着性を向上させる観点、すなわち前記多孔質層からのフィラーの脱落防止の観点から好ましく、前記PVD F系樹脂の含有量が50重量%以下であることは、電池特性（特にイオン透過抵抗）および耐熱性の観点から好ましい。

【0034】

本発明に係る多孔質層は、無機フィラーを含む。その含有量の下限値は、前記フィラート、本発明に係る多孔質層を構成する樹脂との総重量に対して、50重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがより好ましく、90重量%以上であることがさらに好ましい。一方、本発明に係る多孔質層における、無機フィラーの含有量の上限値は、99重量%以下であることが好ましく、98重量%以下であることがより好ましい。前記フィラーの含有量が、50重量%以上であることが耐熱性の観点から好ましく、前記フィラーの含有量が、99重量%以下であることがフィラー間の密着性の観点から好ましい。無機フィラーを含有することで、前記多孔質層を含むセパレータの滑り性や耐熱性向上し得る。無機フィラーとしては、非水電解液に安定であり、かつ、電気化学的に安定なフィラーであれば特に限定されない。電池の安全性を確保する観点からは、耐熱温度が150以上とのフィラーが好ましい。

【0035】

前記無機フィラーは、特に限定されないが、通常、絶縁性フィラーである。前記無機フィラーは、好ましくは、アルミニウム元素、亜鉛元素、カルシウム元素、ジルコニウム元素、ケイ素元素、マグネシウム元素、バリウム元素、およびホウ素元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む無機物であり、好ましくはアルミニウム元素を含む無機物である。また、無機フィラーは、好ましくは前記金属元素の酸化物を含む。

【0036】

具体的には、無機フィラーとして、チタン酸化物、アルミナ（Al₂O₃）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化カルシウム（CaO）、酸化ジルコニウム（ZrO₂）、シリカ、マグネシア、酸化バリウム、酸化ホウ素、マイカ、ワラストナイト、アタパルジャイト、ベーマイト（アルミナ1水和物）などを挙げることができる。前記無機フィラーとしては、1種類のフィラーを単独で使用してもよく、2種類以上のフィラーを組み合わせて使用してもよい。

【0037】

本発明に係る多孔質層における無機フィラーは、アルミナ及び板状フィラーを含むことが好ましい。前記板状フィラーとしては、上で挙げた金属元素の酸化物のうち、例えば、酸化亜鉛（ZnO）、マイカおよびベーマイトからなる群より選ばれる1以上のフィラーを挙げることができる。

【0038】

前記無機フィラーの体積平均粒子径は、良好な接着性と滑り性の確保、および積層体の成形性の観点から、0.01μm～11μmの範囲であることが好ましい。その下限値としては0.05μm以上がより好ましく、0.1μm以上がさらに好ましい。その上限値としては10μm以下がより好ましく、5μm以下がさらに好ましく、1μm以下が特に好ましい。

【0039】

前記無機フィラーの形状は、任意であり、特に限定されない。前記無機フィラーの形状は、粒子状であり得、例えば、球形状；橢円形状；板状；棒状；不定形状；纖維状；ピナッツ状および／またはテトラポット状のように球状や柱状の单一粒子が熱融着した形状；の何れでもよい。電池の短絡防止の観点から、前記無機フィラーは、板状の粒子、およ

10

20

30

40

50

び／または、凝集していない一次粒子であることが好ましく、イオン透過の観点からは、多孔質中の粒子が最密充填され難く、粒子間に空隙が形成され易い、瘤、へこみ、くびれ、隆起もしくは膨らみを有する、樹枝状、珊瑚状、もしくは房（ふさ）状などの不定形状；繊維状；ピーナッツ状および／またはテトラポット状のように单一粒子が熱融着した形状；が好ましく、特に、ピーナッツ状および／またはテトラポット状のように球状や柱状の单一粒子が熱融着した形状が、さらに好ましい。

【0040】

フィラーは、多孔質層の表面に微細な凹凸を形成することで滑り性を向上させ得るものであるが、フィラーが板状の粒子および／または凝集していない一次粒子である場合には、フィラーによって多孔質層の表面に形成される凹凸がより微細になり、多孔質層と電極との接着性がより良好となる。10

【0041】

本発明の多孔質層に含まれる、無機フィラーを構成する金属酸化物の酸素原子質量百分率は、10%～50%であることが好ましく、20%～50%であることがより好ましい。本発明において、「酸素原子質量百分率」とは、金属酸化物全体の総質量に対する、当該金属酸化物中の酸素原子の質量の比を百分率で表したもの意味する。例えば、酸化亜鉛の場合、亜鉛の原子量（65.4）、酸素の原子量（16.0）より酸化亜鉛（ZnO）の分子量 $81.4 (= 65.4 + 16.0)$ から、酸化亜鉛中の酸素原子質量百分率は $16.0 / 81.4 * 100 = 20\%$ である。20

【0042】

前記金属酸化物の酸素原子質量百分率が上述の範囲であることは、後述する多孔質層の製造方法にて使用する塗工液中の溶媒または分散媒と、前記無機フィラーとの親和性を好適に保ち、前記無機フィラー間を適切な距離に保つことにより、塗工液の分散性を良好にすることことができ、その結果、「多孔質層の表面の、無機フィラーの投影像のアスペクト比」および「多孔質層の配向度」を適切な規定範囲に制御することができる面において好ましい。20

【0043】

本発明の多孔質層に含まれる、無機フィラー自体のアスペクト比は、無機フィラーを平面上に配置した状態で、配置面の垂直上方から観察したSEM像において、厚み方向に重なりあわない粒子100個の、短軸の長さ（短軸径）と長軸の長さ（長軸径）との比の平均値として表される。前記無機フィラー自体のアスペクト比は、1～10であることが好ましく、1.1～8であることがより好ましく、1.2～5であることがさらに好ましい。無機フィラー自体のアスペクト比が上述の範囲であることによって、後述する方法にて本発明に係る多孔質層を形成した際に、得られる多孔質層において、当該フィラーの配向性や、多孔質層表面におけるフィラーの分布の均一性を好ましい範囲に制御することができる。30

【0044】

本発明に係る多孔質層は、上述の無機フィラーおよび樹脂以外のその他の成分を含んでいてもよい。前記その他の成分としては、例えば、界面活性剤やワックス、バインダー樹脂などを挙げることができる。また、前記その他の成分の含有量は、多孔質層全体の重量に対して、0重量%～50重量%であることが好ましい。40

【0045】

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

【0046】

本発明に係る多孔質層は、イオン透過性の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、空孔率が30%～60%の範囲であることが好ましい。また、本発明に係る多孔質層は、平均孔径が20nm～100nmの範囲であることが好ましい。50

【0047】

<多孔質層表面の無機フィラーの投影像のアスペクト比>

本発明に係る多孔質層は、当該多孔質層の表面の、無機フィラーの投影像のアスペクト比が、1.4～4.0の範囲であり、1.5～2.3の範囲であることが好ましい。ここで、前記アスペクト比は、走査型電子顕微鏡(SEM)を使用して、多孔質層の真上(鉛直上方)から、その表面の電子顕微鏡写真(SEM画像)を撮影し、その写真から無機フィラーの投影像を作成し、当該無機フィラーの投影像の長軸の長さ(長軸径)/短軸の長さ(短軸径)の比率を算出することによって求められる値である。すなわち、前記アスペクト比とは、多孔質層の表面における無機フィラーを、多孔質層の真上方向から観測した場合に観測される当該フィラーの形状を示す。

10

【0048】

なお、上述の多孔質層表面のSEM画像から作成される無機フィラーの投影像の模式図を図2に示す。図2は、本発明に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層の表面の、無機フィラーの投影像を示す模式図である。

【0049】

前記アスペクト比の具体的な測定法としては、例えば、以下の(1)～(4)に示す工程からなる方法が挙げられる。

20

【0050】

なお、多孔質層の「表面」とは、多孔質層の真上からSEMによって観察可能な多孔質層の面をいう。

(1) 多孔質層を基材上に積層させてなる積層体において、当該積層体の多孔質側の真上から日本電子製 電界放出形走査電子顕微鏡JSM-7600Fを用いて加速電圧5kVでSEM表面観察(反射電子像)を行い、SEM画像を得る工程。

30

(2) 工程(1)にて得られたSEM画像上にOHPフィルムを載せ、当該SEM画像に写っているフィラー粒子(無機フィラーの粒子)の輪郭に沿って敷き写した投影像を作成し、該投影像をデジタルスチルカメラにより撮影する工程。

(3) 工程(2)にて得られた写真のデータをコンピュータに取り込み、アメリカ国立衛生研究所(NIH: National Institutes of Health)が発行する画像解析のフリーソフトIMAGEJを用いて、前記フィラー粒子100個の各々のアスペクト比を算出する工程。なお、ここで前記フィラー粒子を1粒子ずつ橜円形に近似させ、長軸径と短軸径を算出し、長軸径を短軸径で除した値をアスペクト比とする。

40

(4) 工程(3)にて得られたそれぞれの粒子の投影像のアスペクト比の平均値を算出し、その値を多孔質層表面の無機フィラーの投影像のアスペクト比とする工程。

【0051】

前記多孔質層表面の無機フィラーの投影像のアスペクト比は、多孔質層、特にその表面における無機フィラーの分布の均一性を示す指標である。前記アスペクト比が1に近いということは、多孔質層表面の構成材の形状ならびに分布が均一であり、密に充填されやすい。一方、前記アスペクト比が大きいことは、多孔質層の表面構造における構成成分の配置が不均一になり、結果として、多孔質層表面開口部の形状並びに分布の均一性が低下することを示す。

50

【0052】

前記アスペクト比が4.0より大きい場合には、多孔質層、特にその表面開口部の形状並びに分布の均一性が、過度に低下するため、前記多孔質層を組み込んだ非水電解液二次電池において、電池作動時の多孔質層の電解液受入能力が低下する箇所が生じ、その結果、当該非水電解液二次電池のレート特性が低下すると考えられる。一方、前記アスペクト比が1.4未満である場合には、多孔質層、特にその表面の無機フィラーの分布が、過度に均一化された構造となり、結果として多孔質層の表面開口部面積が小さくなるため、前記多孔質層を組み込んだ非水電解液二次電池において、電池作動時の多孔質層の電解液受入能力が低下し、その結果、当該非水電解液二次電池の電池レート特性が低下すると考えられる。

50

【0053】

<多孔質層の配向度>

本発明に係る多孔質層は、広角X線回折法により測定した、当該多孔質層における互いに直交する任意の回折面(hkl)、(abc)のピーク強度： $I_{(hkl)}$ および $I_{(abc)}$ が下式(1)を満たし、かつ、下式(2)で算出されるピーク強度比の最大値の範囲が、1.5～300の範囲であることが好ましく、1.5～250の範囲であることがより好ましい。

【0054】

$$\begin{aligned} I_{(hkl)} &> I_{(abc)} \cdots \quad (1), \\ I_{(hkl)} / I_{(abc)} &\cdots \quad (2) \end{aligned}$$

以下、本明細書において、前記式(2)で算出されるピーク強度比の最大値を、「多孔質層の配向度」とも称する。

【0055】

前記ピーク強度 $I_{(hkl)}$ および $I_{(abc)}$ 、並びに、ピーク強度比 $I_{(hkl)} / I_{(abc)}$ を測定する方法は、特に限定されないが、例えば、以下の(1)～(3)に示す工程からなる方法を挙げることができる。

(1) 多孔質層を基材上に積層させてなる積層体(積層多孔質フィルム)を2cm角に切り取り、測定用サンプルを作製する工程。

(2) 工程(1)にて得られた測定用サンプルを、当該サンプルにおける多孔質層側を測定面として、A1製ホルダーに取り付け広角X線回折法(2スキャン法)でX線プロファイルを測定する工程。なお、前記X線プロファイルを測定する装置および測定条件は、特に限定されないが、例えば、装置として理学電機社製RU-200R(回転対陰極型)を使用し、X線源にCuK α 線を用い、出力は50KV-200mA、スキャン速度2°/minにて測定する方法を挙げられる。

(3) 工程(2)にて得られるX線プロファイルに基づき、多孔質層の広角X線回折測定における、お互いに直交する任意の回折面(hkl)、(abc)のピーク強度 $I_{(hkl)}$ および $I_{(abc)}$ が下式(1)を満たす場合に、下式(2)で算出されるピーク強度比を算出し、そのピーク強度比の最大値、すなわち多孔質層の配向度を算出する工程。

【0056】

$$\begin{aligned} I_{(hkl)} &> I_{(abc)} \cdots \quad (1) \\ I_{(hkl)} / I_{(abc)} &\cdots \quad (2) \end{aligned}$$

なお、多孔質層の配向度の算出において、互いに直交する回折面を用いることにより、多孔質基材面に対して水平方向の向きと、法線方向の向きとの両方が決定されることが重要である。

【0057】

前記式(2)にて示されるピーク強度比の最大値(多孔質層の配向度)は、多孔質層内部の配向度(配向性)を示す指標である。前記式(2)にて示されるピーク強度比が小さいことは、多孔質層の内部構造における配向度が低いことを示し、前記式(2)にて示されるピーク強度比が大きいことは、多孔質層の内部構造における配向度が高いことを示す。

【0058】

前記式(2)にて示されるピーク強度比の最大値が300より大きい場合には、多孔質層内部構造の異方性が過度に高い構造となり、多孔質層内部のイオン透過流路長が長くなるため、その結果、前記多孔質層を組み込んだ非水電解液二次電池において、多孔質層のイオン透過抵抗が増加し、当該非水電解液二次電池の電池レート特性が低下すると考えられる。

【0059】

一方、前記式(2)にて示されるピーク強度比の最大値が1.5未満である場合には、1.5以上のピーク強度比を有する多孔質層を用いたケースに比べて、電極から供給され

10

20

30

40

50

るイオンを高速で透過させる為、電極からのイオン供給が律速となり（つまり、電極表面でイオンが枯渇する）、電池作動電流値条件である限界電流が小さくなるため、結果として、当該非水電解液二次電池の電池レート特性が低下すると考えらえられる。

【0060】

<多孔質層の製造方法>

本発明に係る多孔質層の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、基材上に、以下に示す工程(1)～(3)の何れかの1つの工程を用いて、前記無機フィラーと、前記樹脂とを含む多孔質層を形成する方法を挙げることができる。以下に示す工程(2)および工程(3)の場合においては、前記樹脂を析出させた後にさらに乾燥させ、溶媒を除去することによって、製造され得る。工程(1)～(3)における塗工液は、前記無機フィラーが分散しており、かつ、前記樹脂が溶解している状態であってもよい。前記基材は、特に限定されないが、例えば、後述する本発明に係る非水電解液二次電池用積層セパレータの多孔質基材であるポリオレフィンを主成分とする多孔質基材、および電極シートなどを挙げることができる。

10

【0061】

(1) 前記多孔質層を形成する前記無機フィラーおよび前記樹脂の微粒子を含む塗工液を、基材上に塗工し、前記塗工液中の溶媒(分散媒)を乾燥除去することによって多孔質層を形成させる工程。

20

【0062】

(2) 前記多孔質層を形成する前記無機フィラーおよび前記樹脂を含む塗工液を、前記基材の表面に塗工した後、その基材を前記樹脂に対して貧溶媒である、析出溶媒に浸漬することによって、前記樹脂を析出させ、多孔質層を形成する工程。

30

【0063】

(3) 前記多孔質層を形成する前記無機フィラーおよび前記樹脂を含む塗工液を、前記基材の表面に塗工した後、低沸点有機酸を用いて、前記塗工液の液性を酸性にすることによって、前記樹脂を析出させ、多孔質層を形成する工程。

【0064】

前記塗工液における溶媒(分散媒)は、前記基材に悪影響を及ぼさず、前記樹脂を均一かつ安定に溶解または分散し、前記無機フィラーを均一かつ安定に分散させることができればよく、特に限定されるものではない。前記溶媒(分散媒)としては、例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、および水が挙げられる。

40

【0065】

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

【0066】

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

【0067】

多孔質層の塗工量(目付)は、電極(電極シート)との接着性およびイオン透過性の観点から、前記多孔質層の一層あたりにおいて、通常、固形分で0.5～20g/m²であることが好ましく、0.5～10g/m²であることがより好ましい。すなわち、得られる多孔質層の塗工量(目付)が上述の範囲となるように、前記基材上に塗布する前記塗工液の量を調節することが好ましい。

【0068】

50

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

【0069】

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

【0070】

また、本発明に係る多孔質層の配向性、すなわち、「多孔質層表面の無機フィラーの投影像のアスペクト比」および「多孔質層の配向度」を制御する方法として、以下に示すように、多孔質層の製造に使用する、前記無機フィラーおよび前記樹脂を含む塗工液の固形分濃度、並びに、前記塗工液を基材上に塗工する際の塗工せん断速度を調節することを挙げることができる。10

【0071】

前記塗工液の好適な固形分濃度は、フィラーの種類などによって変化し得るが、一般には、20重量%より大きく40重量%以下であることが好ましい。前記固形分濃度が上述の範囲であることは、前記塗工液の粘度を適切に保ち、その結果、「多孔質層表面の無機フィラーの投影像のアスペクト比」および「多孔質層の配向度」を上述の好適な範囲に制御することができるため好ましい。

【0072】

前記塗工液を基材上に塗工する際の塗工せん断速度は、フィラーの種類などによって変化し得るが、一般には、2(1/s)以上であることが好ましく、4(1/s)～50(1/s)であることがより好ましい。20

【0073】

ここで、例えば、前記無機フィラーとして、ピーナッツ状および/またはテトラポット状のように球状や柱状の单一粒子が熱融着した形状、球形状、橢円形状、板状、棒状、または、不定形状の形状を有する無機フィラーを用いた場合、前記塗工せん断速度を大きくすると、高せん断力が無機フィラーにかかるため、異方性が高くなる傾向がある。一方、前記塗工せん断速度を小さくするとせん断力が無機フィラーにからならないため、等方的に配向する傾向がある。

【0074】

一方、前記無機フィラーが纖維径の長いワラストナイトのような長纖維径無機フィラーである場合には、前記塗工せん断速度を大きくすると、長纖維どうしが絡みあう、あるいはドクターブレードの刃に長纖維がひっかかるためばらばらの配向になり、異方性が低くなる傾向がある。一方、前記塗工せん断速度を小さくすると、長纖維が互いおよびドクターブレードの刃にひっかからないので、配向しやすくなり、異方性は高くなる傾向がある。30

【0075】

[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、ポリオレフィンを主成分とする多孔質基材の片面または両面に、本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層を積層していることを特徴とする。40

【0076】

<多孔質基材>

本発明における多孔質基材は、本発明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、ポリオレフィン系樹脂を主成分とし、その内部に連結した細孔を多数有しており、一方の面から他方の面に気体や液体を通過させることが可能となっている。多孔質基材は、1つの層から形成されるものであってもよいし、複数の層が積層されて形成されるものであってもよい。

【0077】

「ポリオレフィン系樹脂を主成分とする」とは、多孔質基材に占めるポリオレフィン系

樹脂の割合が、多孔質基材全体の 50 体積 % 以上、好ましくは 90 体積 % 以上であり、より好ましくは 95 体積 % 以上であることを意味する。また、前記ポリオレフィン系樹脂には、重量平均分子量が $3 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ の高分子量成分が含まれていることがより好ましい。特に、ポリオレフィンに重量平均分子量が 100 万以上の高分子量成分が含まれていると、当該多孔質基材の片面または両面に、本発明に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層を積層してなる積層体である本発明に係る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。

【0078】

多孔質基材の主成分であるポリオレフィン系樹脂は、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂である、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単量体が(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。このうち、過大電流が流れることをより低温で阻止(シャットダウン)することができるため、ポリエチレンがより好ましい。当該ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン(エチレン-オレフィン共重合体)、重量平均分子量が 100 万以上の超高分子量ポリエチレン等が挙げられ、このうち、重量平均分子量が 30 万から 100 万の高分子量のポリエチレンまたは重量平均分子量が 100 万以上の超高分子量ポリエチレンがさらに好ましい。また、前記ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、重量平均分子量が 100 万以上のポリオレフィンと、重量平均分子量が 1 万未満の低分子量ポリオレフィンとの混合物からなるポリオレフィン系樹脂を挙げることができる。

10

20

30

【0079】

多孔質基材の膜厚は、本発明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の膜厚を考慮して適宜決定すればよいものの、一層あたり 4 ~ 40 μm であることが好ましく、一層あたり 5 ~ 20 μm であることがより好ましい。

【0080】

多孔質基材の膜厚が一層あたり 4 μm 以上であることが、当該多孔質基材を用いた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において、電池の破損等による内部短絡を充分に防止することができる面において好ましい。一方、多孔質基材の膜厚が一層あたり 40 μm 以下であることが、当該多孔質基材を用いた非水電解液二次電池用積層セパレータ全域におけるリチウムイオンの透過抵抗の増加を抑制し、当該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において、充放電サイクルを繰り返すことによる正極の劣化、レート特性やサイクル特性の低下を防ぐことができ、また、正極および負極間の距離の増加に伴う当該非水電解液二次電池自体の大型化を防ぐことができる面において好ましい。

【0081】

多孔質基材の単位面積当たりの目付は、当該多孔質基材を備える非水電解液二次電池用積層セパレータの強度、膜厚、重量、およびハンドリング性を考慮して適宜決定すればよい。具体的には、前記非水電解液二次電池用積層セパレータを備える当該電池の、重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を高くすることができるように、通常、一層あたり 4 ~ 20 g / m² であることが好ましく、一層あたり 5 ~ 12 g / m² であることがより好ましい。

40

【0082】

多孔質基材の透気度は、ガーレ値で 30 ~ 500 sec / 100 mL であることが好ましく、50 ~ 300 sec / 100 mL であることがより好ましい。多孔質基材が前記透気度を有することにより、当該多孔質基材を備える非水電解液二次電池用積層セパレータが、充分なイオン透過性を得ることができる。

【0083】

多孔質基材の空隙率は、電解液の保持量を高めると共に、過大電流が流れることをより低温で確実に阻止(シャットダウン)する機能を得ることができるように、20 体積 % ~

50

80体積%であることが好ましく、30～75体積%であることがより好ましい。多孔質基材の空隙率が20体積%以上であることが、当該多孔質基材の抵抗を抑えることができる面において好ましい。また、多孔質基材の空隙率が80体積%以下であることが、当該多孔質基材の機械的強度の面において好ましい。

【0084】

多孔質基材が有する細孔の孔径は、当該多孔質基材を備える非水電解液二次電池用積層セパレータが、充分なイオン透過性を得ることができ、かつ、正極や負極への粒子の入り込みを防止することができるよう、0.3μm以下であることが好ましく、0.14μm以下であることがより好ましい。

【0085】

多孔質基材は、必要に応じて、本発明の実施形態1に係る多孔質層の他に、別の多孔質層を含んでいてもよい。当該別の多孔質層としては、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。具体的な別の多孔質層としては、本発明の実施形態1に係る多孔質層と同じ組成の多孔質層が挙げられる。

【0086】

[多孔質基材の製造方法]

多孔質基材の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、ポリオレフィン等の樹脂に孔形成剤を加えてフィルム（膜状）に成形した後、孔形成剤を適当な溶媒で除去する方法が挙げられる。

【0087】

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

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

(2) 前記ポリオレフィン樹脂組成物を圧延することにより、圧延シートを成形する工程、

次いで、

(3) 工程(2)で得られた圧延シートから孔形成剤を除去する工程、

(4) 工程(3)で孔形成剤を除去したシートを延伸する工程、

(5) 工程(4)にて延伸されたシートに対して、100以上、150以下の熱固定温度にて熱固定を行い、多孔質基材を得る工程。

或いは、

(3') 工程(2)で得られた圧延シートを延伸する工程、

(4') 工程(3')にて延伸されたシートから孔形成剤を除去する工程、

(5') 工程(4')にて得られたシートに対して、100以上、150以下の熱固定温度にて熱固定を行い、多孔質基材を得る工程。

【0088】

前記孔形成剤としては、無機充填剤および可塑剤等が挙げられる。

【0089】

前記無機充填剤としては、特に限定されるものではなく、無機フィラー等が挙げられる。前記可塑剤としては、特に限定されるものではなく、流動パラフィン等の低分子量の炭化水素が挙げられる。

【0090】

<非水電解液二次電池用積層セパレータの製造方法>

本発明に係る非水電解液二次電池用積層セパレータの製造方法としては、例えば、上述の「多孔質層の製造方法」において、前記塗工液を塗布する基材として、上述の多孔質基材を使用する方法を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0091】

[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に係る多孔質層、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ことを特徴とする。

【0092】

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に係る多孔質層、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ことを特徴とする。

【0093】

本発明に係る非水電解液二次電池は、例えば、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、本発明に係る多孔質層と、多孔質基材と、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る。なお、多孔質層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。

10

【0094】

本発明に係る非水電解液二次電池は、通常、負極と正極とが、本発明に係る多孔質層または本発明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、ドープとは、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。

20

【0095】

本発明に係る非水電解液二次電池部材は、配向度が好適に制御された本発明に係る多孔質層を備えていることから、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放電出力特性（レート特性）を向上させることができるという効果を奏する。本発明に係る非水電解液二次電池は、配向度が好適に制御された本発明に係る多孔質層を備えていることから、優れた放電出力特性（レート特性）を備えるという効果を奏する。

30

【0096】

<正極>

本発明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、前記活物質層は、更に導電剤および/または結着剤を含んでもよい。

【0097】

前記正極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な材料が挙げられる。当該材料としては、具体的には、例えば、V、Mn、Fe、Co、Ni等の遷移金属を少なくとも1種類含んでいるリチウム複合酸化物が挙げられる。前記リチウム複合酸化物のうち、平均放電電位が高いことから、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム等の $-NaFeO_2$ 型構造を有するリチウム複合酸化物、リチウムマンガンスピネル等のスピネル型構造を有するリチウム複合酸化物がより好ましい。当該リチウム複合酸化物は、種々の金属元素を含んでいてもよく、複合ニッケル酸リチウムがさらに好ましい。

40

【0098】

さらに、Ti、Zr、Ce、Y、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素のモル数とニッケル酸リチウム中のNiのモル数との和に対して、前記少なくとも1種の金属元素の割合が0.1~20モル%となるように当該金属元素を含む複合ニッケル酸リチウムを用いると、高容量での使用におけるサイクル特性に優れるのでさらにより好ましい。中で

50

も Al または Mn を含み、かつ、Ni 比率が 85 % 以上、さらに好ましくは 90 % 以上である活物質が、当該活物質を含む正極を備える非水電解液二次電池の高容量での使用におけるサイクル特性に優れることから、特に好ましい。

【 0099 】

前記導電剤としては、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、炭素纖維、有機高分子化合物焼成体等の炭素質材料等が挙げられる。前記導電剤は、1種類のみを用いてもよく、例えば人造黒鉛とカーボンブラックとを混合して用いる等、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0100 】

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

10

【 0101 】

正極合剤を得る方法としては、例えば、正極活物質、導電剤および結着剤を正極集電体上で加圧して正極合剤を得る方法；適当な有機溶剤を用いて正極活物質、導電剤および結着剤をペースト状にして正極合剤を得る方法；等が挙げられる。

20

【 0102 】

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

【 0103 】

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

30

【 0104 】

< 負極 >

本発明の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、前記活物質層は、更に導電剤を含んでもよい。

40

【 0105 】

前記負極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な材料、リチウム金属またはリチウム合金等が挙げられる。当該材料としては、具体的には、例えば、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、炭素纖維、有機高分子化合物焼成体等の炭素質材料；正極よりも低い電位でリチウムイオンのドープ・脱ドープを行う酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物；アルカリ金属と合金化するアルミニウム(Al)、鉛(Pb)、錫(Sn)、ビスマス(Bi)、シリコン(Si)などの金属、アルカリ金属を格子間に挿入可能な立方晶系の金属間化合物(AlSb, Mg₂Si, Ni₃Si₂)、リチウム窒素化合物(Li_{3-x}M_xN(M:遷移金属))等が挙げられる。前記負極活物質のうち、電位平坦性が高く、また平均放電電位が低いために正極と組み合わせた場合に大きなエネルギー密度が得られることから、天然黒鉛、人造黒鉛等の

50

黒鉛材料を主成分とする炭素質材料がより好ましい。また、黒鉛とシリコンの混合物であってもよく、その黒鉛を構成する炭素(C)に対するSiの比率が5%以上である負極活物質が好ましく、10%以上である負極活物質がより好ましい。

【0106】

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

【0107】

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

10

【0108】

シート状の負極の製造方法、即ち、負極集電体に負極合剤を担持させる方法としては、例えば、負極合剤となる負極活物質を負極集電体上で加圧成型する方法；適当な有機溶剤を用いて負極活物質をペースト状にして負極合剤を得た後、当該負極合剤を負極集電体に塗工し、乾燥して得られたシート状の負極合剤を加圧して負極集電体に固着する方法；等が挙げられる。前記ペーストには、好ましくは前記導電剤、および、前記結着剤が含まれる。

【0109】

<非水電解液>

20

本発明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り、特に限定されないが、例えば、リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる非水電解液を用いることができる。リチウム塩としては、例えば、LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、Li₂B₁₀C₁₁O、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、LiAlCl₄等が挙げられる。前記リチウム塩は、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。前記リチウム塩のうち、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、およびLiC(CF₃SO₂)₃からなる群から選択される少なくとも1種のフッ素含有リチウム塩がより好ましい。

30

【0110】

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

40

【0111】

50

<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、前記正極、本発明に係る多孔質層または本発明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。

【0112】

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

【0113】

非水電解液二次電池の形状は、特に限定されるものではなく、薄板（ペーパー）型、円盤型、円筒型、直方体等の角柱型等のどのような形状であってもよい。尚、非水電解液二次電池用部材および非水電解液二次電池の製造方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の製造方法を採用することができる。

【0114】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0115】

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。

【0116】

[測定]

以下の実施例1～5および比較例1～6にて製造された、A層（多孔質基材）、B層（多孔質層）、A層およびB層を用いた積層多孔質フィルム（積層セパレータ）の物性等、並びに、前記積層セパレータを備える非水電解液二次電池のレート特性を、以下の方法で測定した。

【0117】

(1) 多孔質層表面の無機フィラーの投影像のアスペクト比の測定

実施例1～5および比較例1～6にて製造された積層多孔質フィルムの多孔質層（B層）側から、日本電子製 電界放出形走査電子顕微鏡JSM-7600Fを用い、加速電圧5kVでSEM表面観察（反射電子像）を行い、電子顕微鏡写真（SEM画像）を得た。得られたSEM画像上にOHPフィルムを載せ、フィラー粒子（無機フィラーの粒子）の輪郭に沿って敷き写した投影像を作成し、該投影像をデジタルスチルカメラにより撮影した。得られた写真のデータをコンピュータに取り込み、アメリカ国立衛生研究所（NIH：National Institutes of Health）が発行する画像解析のフリーソフトIMAGEJを用いて、粒子100個の各々のアスペクト比を算出し、その平均を多孔質層（B層）における多孔質層表面の無機フィラーの投影像のアスペクト比（以下、表面フィラーアスペクト比とも称する）とした。ここでフィラー1粒子ずつを橢円形に近似させ、長軸径と短軸径を算出し、長軸径を短軸径で除した値をフィラー1個当たりのアスペクト比とした。

【0118】

(2) 多孔質層の配向度の測定

実施例1～5および比較例1～6にて製造された積層多孔質フィルムを2cm角に切り取り、測定用サンプルを得た。得られた測定用サンプルを、当該サンプルにおける多孔質層（B層）を測定面として、A1製ホルダーに取り付け広角X線回折法（2スキャン法）でX線プロファイルを測定した。装置として理学電機社製RU-200R（回転対

陰極型)を使用し、X線源にCuK 線を用い、出力は50KV-200mA、スキャン速度2°/minにて測定した。B層の広角X線回折測定における、直交する任意の回折面(hkl)、(abc)のピーク強度 $I_{(hkl)}$ および $I_{(abc)}$ が下式(1)を満たす場合の、下式(2)で算出されるピーク強度比を算出し、そのピーク強度比の最大値、すなわち多孔質層(B層)の配向度を算出した。

【0119】

$$I_{(hkl)} > I_{(abc)} \dots (1),$$

$$I_{(hkl)} / I_{(abc)} \dots (2)$$

(3)無機フィラーの体積基準の粒度分布

フィラーの体積基準の粒度分布の算出は、島津製作所製 レーザー回折式粒度分布計SALD2200を使用してD10、D50、D90を測定することにより行った。ここで体積基準による積算分布が50%になる値の粒子径、10%になる値の粒子径、90%になる値の粒子径を、それぞれD50、D10、D90と呼ぶ。

10

【0120】

(4)無機フィラーのBET比表面積

無機フィラーのBET比表面積は、定容法を用いて、窒素による吸着脱離等温線を測定し、BET法から算出した。

【0121】

(5)レート特性の測定方法

実施例1~5および比較例1~6にて製造された非水電解液二次電池に対して、初めに25で電圧範囲；4.1~2.7V、電流値；0.2C(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1Cとする、以下も同様)を1サイクルとして、4サイクルの初期充放電を行った。

20

【0122】

その後、前記初期充放電した後の非水電解液二次電池を、55で充電電流値；1C、放電電流値が0.2Cと20Cの定電流で充放電を各3サイクルずつ行った。

【0123】

前記0.2Cにて行った3サイクル目の充放電における放電容量(以下、0.2C放電容量と称する)、および20Cにて行った3サイクル目の充放電における放電容量(以下、20C放電容量と称する)を測定した。前記測定によって得られた0.2C放電容量に対する20C放電容量の比率(20C放電容量/0.2C放電容量)×100を算出し、その値をレート特性(%)とした。

30

【0124】

[実施例1]

[多孔質層、積層多孔質フィルムの作製]

<多孔質基材(A層)>

ポリオレフィンであるポリエチレンを用いて多孔質基材を作製した。

【0125】

即ち、超高分子量ポリエチレン粉末(340M、三井化学株式会社製)70重量部と、重量平均分子量1000のポリエチレンワックス(FNP-0115、日本精鑑株式会社製)30重量部とを混合して混合ポリエチレンを得た。得られた混合ポリエチレン100重量部に対して、酸化防止剤(Irg1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製)0.4重量部、酸化防止剤(P168、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製)0.1重量部、およびステアリン酸ナトリウム1.3重量部を加え、さらに、全体積に占める割合が38体積%となるように、平均粒子径0.1μmの炭酸カルシウム(丸尾カルシウム株式会社製)を加えた。この組成物を粉末のまま、ヘンシェルミキサーで混合した後、二軸混練機で溶融混練することにより、ポリエチレン樹脂組成物を得た。次いで、このポリエチレン樹脂組成物を、表面温度が150に設定された一対のロールにて圧延することにより、シートを作製した。この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%を配合)に浸漬させることで炭酸カルシウムを溶解

40

50

して除去した。続いて、当該シートを105で6倍に延伸することにより、ポリエチレン製の多孔質基材（A層）を作製した。多孔質基材の空隙率53%、目付7g/m²、膜厚16μmであった。

【0126】

<多孔質層（B層）>

（塗工液の製造）

無機フィラーとして、酸素原子質量百分率が20%である六角板状酸化亜鉛（堺化学工業株式会社製、商品名：XZ-100F）を用いた（無機フィラー1）。

【0127】

またバインダー樹脂として、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（アルケマ株式会社製；商品名「KYNAR 2801」）を用いた（バインダー樹脂1）。

【0128】

90重量部の無機フィラー1に対して10重量部のバインダー樹脂1を混合すると共に、得られる混合液における固形分（無機フィラー1+バインダー樹脂1）の濃度が37重量%となるように溶媒（関東化学株式会社製 N-メチル2-ピロリジノン（溶媒1））を混合した。得られた混合液を薄膜旋回型高速ミキサー（プライミクス（株）製フィルミクス（登録商標））で攪拌・混合して均一な塗工液を得た（塗工液1）。

【0129】

（多孔質層、積層多孔質フィルムの製造）

得られた前記塗工液1を、前記A層の片面にドクターブレード法により、塗工せん断速度3.9(1/s)にて塗工し、前記A層の片面に塗膜を形成した。その後、前記塗膜を、65にて20分間かけて乾燥することで、前記A層の片面に多孔質層（B層）を形成した。これによりA層の片面にB層が積層された積層多孔質フィルム1を得た。B層の目付は7g/m²であり、厚みは4μmであった。

【0130】

<非水電解液二次電池の作製>

得られた積層多孔質フィルム1を使用して、以下に示す方法によって、非水電解液二次電池1を作製した。

【0131】

（正極）

LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂/導電剤/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45mm×30mmであり、かつその外周に幅13mmで正極活物質層が形成されていない部分が残るように、アルミニウム箔を切り取って正極とした。正極活物質層の厚さは58μm、密度は2.50g/cm³、正極容量は174mAh/gであった。

【0132】

（負極）

黒鉛/ステレン-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50mm×35mmであり、かつその外周に幅13mmで負極活物質層が形成されていない部分が残るように、銅箔を切り取って負極とした。負極活物質層の厚さは49μm、の密度は1.40g/cm³、負極容量は372mAh/gであった。

【0133】

（非水電解液二次電池の作製）

ラミネートパウチ内で、前記正極、積層多孔質フィルム1（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。

10

20

30

40

50

【0134】

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0.25mL入れた。前記非水電解液は、LiPF₆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、LiPF₆の濃度が1モル/リットルとなるように溶解させた25%の電解液を用いた。そして、袋内を減圧しつつ、当該袋をヒートシールすることにより、非水電解液二次電池1を作製した。非水電解液二次電池1の設計容量は20.5mAhとした。

【0135】

[実施例2]

酸素原子質量百分率が26%であるZirkondioxid/ Calciumoxid (ZrO₂/CaO=95/5) fused (Ceram社製)に対して、3.3Lアルミナ製ポットおよび15mm アルミナボールを用いて振動ミル粉碎を4時間実施し、無機フィラー2を得た。ここで無機フィラー2は、ZrO₂ 95重量部及びCaO 5重量部が溶融してなる固溶体を形成している。

【0136】

多孔質層(B層)の作製に使用した無機フィラーを、前記無機フィラー2に変更し、塗工せん断速度を7.9(1/s)に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、積層多孔質フィルム2を得た。

【0137】

また、積層多孔質フィルム1の代わりに、積層多孔質フィルム2を使用したこと以外は、実施例1の非水電解液二次電池の作製方法と同様の方法にて、非水電解液二次電池2を得た。

【0138】

[実施例3]

アルミナ(住友化学株式会社製、商品名:AKP3000)99重量部および六角板状酸化亜鉛(堺化学工業株式会社製、商品名:XZ-1000F)1重量部を乳鉢で混合して無機フィラー3を得た。無機フィラー3の酸素原子質量百分率は、47%であった。

【0139】

90重量部の無機フィラー3に対して、10重量部のバインダー樹脂1を混合すると共に、得られる混合液における固形分(無機フィラー3+バインダー樹脂1)の濃度が40重量%となるように溶媒1を混合して均一な塗工液を得た(塗工液2)。

【0140】

塗工液1を塗工液2に変更し、塗工せん断速度を39.4(1/s)に変更したこと以外は、実施例1と同様にして積層多孔質フィルム3を得た。

【0141】

また、積層多孔質フィルム1の代わりに、積層多孔質フィルム3を使用したこと以外は、実施例1の非水電解液二次電池の作製方法と同様の方法にて、非水電解液二次電池3を得た。

【0142】

[実施例4]

球状アルミナ(住友化学株式会社製、商品名AA03)50重量部および合成雲母(株式会社和光純薬製、商品名:非膨潤性合成雲母)50重量部を乳鉢で混合して無機フィラー4を得た。無機フィラー4の酸素原子質量百分率は、45%であった。

【0143】

90重量部の無機フィラー4に対して、10重量部のバインダー樹脂1を混合すると共に、得られる混合液における固形分(無機フィラー4+バインダー樹脂1)の濃度が30重量%となるように溶媒1を混合した。得られた混合液を薄膜旋回型高速ミキサーで攪拌・混合して均一な塗工液を得た(塗工液3)。

【0144】

塗工液1を前記塗工液3に変更し、塗工せん断速度を7.9(1/s)に変更したこと

10

20

30

40

50

以外は、実施例 1 と同様にして積層多孔質フィルム 4 を得た。

【0145】

また、積層多孔質フィルム 1 の代わりに、積層多孔質フィルム 4 を使用したこと以外は、実施例 1 の非水電解液二次電池の作製方法と同様の方法にて、非水電解液二次電池 4を得た。

【0146】

[実施例 5]

無機フィラーとして、酸素原子質量百分率 41 % であるワラストナイト（林化成株式会社製、商品名：ワラストナイト VM-8N）を用いた（無機フィラー 5）。

【0147】

90 重量部の無機フィラー 5 に対して、10 重量部のバインダー樹脂 1 を混合すると共に、得られる混合液における固形分（無機フィラー 5 + バインダー樹脂 1）の濃度が 40 重量%となるように溶媒 1 を混合した。得られた混合液を薄膜旋回型高速ミキサーで攪拌・混合して均一な塗工液を得た（塗工液 4）。

【0148】

塗工液 1 を前記塗工液 4 に変更し、塗工せん断速度を 7.9 (1 / s) に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして積層多孔質フィルム 5 を得た。

【0149】

また、積層多孔質フィルム 1 の代わりに、積層多孔質フィルム 5 を使用したこと以外は、実施例 1 の非水電解液二次電池の作製方法と同様の方法にて、非水電解液二次電池 5 を得た。

【0150】

[比較例 1]

無機フィラーとして、酸素原子質量百分率 71 % であるホウ砂（和光純薬製）を用いた（無機フィラー 6）。

【0151】

90 重量部の無機フィラー 6 に対して、10 重量部のバインダー樹脂 1 を混合すると共に、得られる混合液における固形分（無機フィラー 6 + バインダー樹脂 1）の濃度が 40 重量%となるように溶媒 1 を混合した。得られた混合液を薄膜旋回型高速ミキサーで攪拌・混合して均一な塗工液を得た（塗工液 5）。

【0152】

塗工液 1 を前記塗工液 5 に変更し、塗工せん断速度を 7.9 (1 / s) に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして積層多孔質フィルム 6 を得た。

【0153】

また、積層多孔質フィルム 1 の代わりに、積層多孔質フィルム 6 を使用したこと以外は、実施例 1 の非水電解液二次電池の作製方法と同様の方法にて、非水電解液二次電池 6 を得た。

【0154】

[比較例 2]

無機フィラーとして、酸素原子質量百分率が 20 % である六角板状酸化亜鉛（堺化学工業株式会社製、商品名：XZ-100F）を用いた（無機フィラー 7）。

【0155】

90 重量部の無機フィラー 7 に対して、10 重量部のバインダー樹脂 1 を混合すると共に、得られる混合液における固形分（無機フィラー 7 + バインダー樹脂 1）の濃度が 40 重量%となるように溶媒 1 を混合した。得られた混合液を薄膜旋回型高速ミキサーで攪拌・混合して均一な塗工液を得た（塗工液 6）。

【0156】

塗工液 1 を前記塗工液 6 に変更し、塗工せん断速度を 0.4 (1 / s) に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして積層多孔質フィルム 7 を得た。

【0157】

10

20

30

40

50

また、積層多孔質フィルム1の代わりに、積層多孔質フィルム7を使用したこと以外は、実施例1の非水電解液二次電池の作製方法と同様の方法にて、非水電解液二次電池7を得た。

【0158】

〔比較例3〕

無機フィラーとして、酸素原子質量百分率47%である球状アルミナ状（住友化学株式会社製、商品名：AA03）を用いた（無機フィラー8）。

【0159】

90重量部の無機フィラー8に対して、10重量部のバインダー樹脂1を混合すると共に、得られる混合液における固形分（無機フィラー8+バインダー樹脂1）の濃度が40重量%となるように溶媒1を混合した。得られた混合液を薄膜旋回型高速ミキサーで攪拌・混合して均一な塗工液を得た（塗工液7）。

【0160】

塗工液1を前記塗工液7に変更し、塗工せん断速度を7.9(1/s)に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、積層多孔質フィルム8を得た。

【0161】

また、積層多孔質フィルム1の代わりに、積層多孔質フィルム8を使用したこと以外は、実施例1の非水電解液二次電池の作製方法と同様の方法にて、非水電解液二次電池8を得た。

【0162】

〔比較例4〕

無機フィラーとして、酸素原子質量百分率48%であるアタパルジヤイト（林化成株式会社製、商品名：ATTAGE L #50）を用いた（無機フィラー9）。

【0163】

90重量部の無機フィラー9に対して、10重量部のバインダー樹脂1を混合すると共に、得られる混合液における固形分（無機フィラー9+バインダー樹脂1）の濃度が17重量%となるように溶媒1を混合した。得られた混合液を薄膜旋回型高速ミキサーで攪拌・混合して均一な塗工液を得た（塗工液8）。

【0164】

塗工液1を前記塗工液8に変更し、塗工せん断速度を1.3(1/s)に変更したこと以外は実施例1と同様にして積層多孔質フィルム9を得た。

【0165】

また、積層多孔質フィルム1の代わりに、積層多孔質フィルム9を使用したこと以外は、実施例1の非水電解液二次電池の作製方法と同様の方法にて、非水電解液二次電池9を得た。

【0166】

〔比較例5〕

無機フィラーとして、酸素原子質量百分率44%であるマイカ（和光純薬製、商品名：非膨潤性雲母）を用いた（無機フィラー10）。

【0167】

90重量部の無機フィラー10に対して、10重量部のバインダー樹脂1を混合すると共に、得られる混合液における固形分（無機フィラー10+バインダー樹脂1）の濃度が20重量%となるように溶媒1を混合した。得られた混合液を薄膜旋回型高速ミキサーで攪拌・混合して均一な塗工液を得た（塗工液9）。

【0168】

塗工液1を前記塗工液9に変更し、塗工せん断速度を0.4(1/s)に変更したこと以外は実施例1と同様にして積層多孔質フィルム10を得た。

【0169】

また、積層多孔質フィルム1の代わりに、積層多孔質フィルム10を使用したこと以外は、実施例1の非水電解液二次電池の作製方法と同様の方法にて、非水電解液二次電池1

10

20

30

40

50

0を得た。

【0170】

[比較例6]

無機フィラーとして、酸素原子質量百分率41%であるワラストナイト（林化成株式会社製、商品名：ワラストナイト VM-8N）を用いた（無機フィラー11）。

【0171】

90重量部の無機フィラー11に対して、10重量部のバインダー樹脂1を混合すると共に、得られる混合液における固体分（無機フィラー11+バインダー樹脂1）の濃度が40重量%となるように溶媒1を混合した。得られた混合液を薄膜旋回型高速ミキサーで攪拌・混合して均一な塗工液を得た（塗工液10）。

10

【0172】

塗工液1を前記塗工液10に変更し、塗工せん断速度を0.8(1/s)に変更したこと以外は実施例1と同様にして積層多孔質フィルム11を得た。

【0173】

また、積層多孔質フィルム1の代わりに、積層多孔質フィルム11を使用したこと以外は、実施例1の非水電解液二次電池の作製方法と同様の方法にて、非水電解液二次電池11を得た。

【0174】

[測定結果]

実施例1～5および比較例1～6にて製造された、A層（多孔質基材）、B層（多孔質層）、A層およびB層を用いた積層多孔質フィルム（積層セパレータ）の物性等、並びに、前記積層セパレータを備える非水電解液二次電池のレート特性を、上述の方法にて測定した。その測定結果、並びに、積層多孔質フィルムを製造した際の製造条件として、塗工液の固体分濃度、塗工液の塗工せん断速度および使用したフィラーにおける酸素原子質量百分率を以下の表1および表2に示す。

20

【0175】

なお、表1および表2において、「フィラー」は、実施例1～5、比較例1～6にて使用された「無機フィラー」を表す。また、実施例2～4の「フィラー」欄には二種類の化合物が記載されており、例えば実施例3であれば「99/1」のように数値が記載されているが、当該数値は、化合物の重量部を表している。例えば実施例3における「A₁₂O₃/ZnO 99/1」とは、A₁₂O₃99重量部と、ZnO1重量部とを混合したこととを表している。

30

【0176】

「表面フィラーアスペクト比」は、実施例1～5、比較例1～6にて製造された多孔質層表面の、無機フィラーの投影像のアスペクト比を表す。「最大直交面ピーク強度比」は、実施例1～5、比較例1～6にて製造された多孔質層の、広角X線回折法により測定した、互いに直交する任意の回折面(hkl)、(abc)のピーク強度： $I_{(hkl)}$ および $I_{(abc)}$ が下式(1)を満たす場合の、下式(2)で算出されるピーク強度比の最大値（多孔質層の配向度）を表す。

40

【0177】

$$I_{(hkl)} > I_{(abc)} \dots (1),$$

$$I_{(hkl)} / I_{(abc)} \dots (2)$$

【0178】

【表1】

	フジテ アスベクト 比	表面 フジテ- アスベクト 比	最大直交面比 [*] -ケ強度比 (多孔質層の配向度)	レート 特性 20G/0.2C [%]	塗工せん断 速度 [1/s]	固形分 濃度 [重量%]	粒子径 [μm]			比表面積 [m ² /g]		
							D 10	D 50	D 90			
実施例 1	Zn0	1.43	1.6	I (002)/I (110)	52	3.9	37	20	0. 2	0. 4	2. 1	7. 3
実施例 2	ZrO ₂ /CaO 95/5	1.41	2.5	I (111)/I (220)	55	7.9	37	26	0. 1	1. 2	7. 0	4. 0
実施例 3	Al ₂ O ₃ /ZnO 99/1	1.73	4.0	I (300)/I (006)	55	39.4	40	47	0. 4	0. 8	2. 2	4. 5
実施例 4	Al ₂ O ₃ /珪砂 50/50	1.45	224	I (002)/I (040)	66	7.9	30	45	0. 5	4. 2	11. 5	4. 5
実施例 5	ワラスト ナイト	2.48	99	I (202)/I (040)	50	7.9	40	41	2. 4	10. 6	25. 3	1. 3

【0 1 7 9】

【表2】

	フィラー アスペクト 比	表面 アスペクト 比	最大直交面比／強度比 (多孔質層の配向度)	レート 特性 20C/0.2C [%]	塗工せん断 速度 [1/s]	固形分 濃度 [重量%]	酸素原子 質量 百分率 [%]	粒子径 [μm]		比表面積 [m^2/g]		
								D 10	D 50			
比較例 1	樹砂	1.8	1.2	I(003)/I(110)	34	7.9	40	71	6.3	27	111	2.5
比較例 2	ZnO	1.34	2.3	I(002)/I(110)	46	0.4	37	20	0.2	0.4	2.1	7.3
比較例 3	Al ₂ O ₃	1.22	1.7	I(300)/I(006)	48	7.9	40	47	0.4	0.6	2.1	5.7
比較例 4	アルミニウム ジヤイト	4.27	2.0	I(200)/I(040)	46	1.3	17	48	0.4	2.0	3.3	235.0
比較例 5	マカバ	1.67	367	I(002)/I(040)	18	0.4	20	44	0.5	5.5	12.1	3.2
比較例 6	ワラスト ナイト	4.04	99	I(202)/I(040)	21	0.8	40	41	2.4	10.6	25.3	1.3

【0180】

「説明」

表1および表2の記載から、多孔質層表面の無機フィラーの投影像のアスペクト比が1.4~4.0の範囲であり、多孔質層の配向度が、1.5~300の範囲である、実施例1~5にて得られた、本発明に係る多孔質層を備える非水電解液二次電池が、比較例1~6にて得られた、多孔質層表面の無機フィラーの投影像のアスペクト比および/または多

孔質層の配向度が上述の範囲外である多孔質層を備える非水電解液二次電池よりも優れたレート特性を備えることが示された。すなわち、本発明の多孔質層は、当該多孔質層を備える非水電解液二次電池の放電出力特性を向上させることができることが示された。

【産業上の利用可能性】

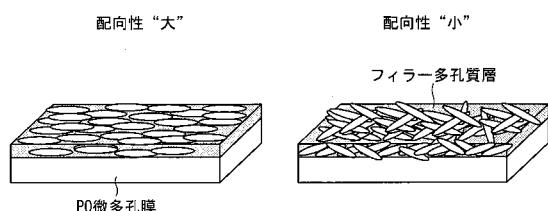
【 0 1 8 1 】

本発明に係る多孔質層は、放電出力特性（レート特性）に優れる非水電解液二次電池の製造に好適に利用することができる。従って、本発明に係る積層体、非水電解液二次電池用セパレータ、非水電解液二次電池用電極、および非水電解液二次電池用部材は、非水電解液二次電池の製造分野において広範に利用することができる。

【 义 1 】

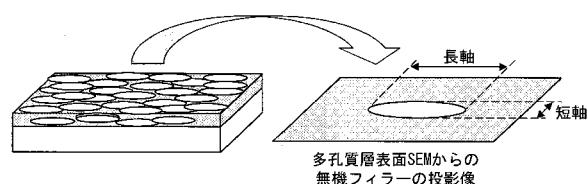
四 1

配向度イメージ



(义 2)

2



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AL02 AL04 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AM02
AM03 AM04 DJ04 DJ17 EJ03 EJ12