(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6479070号
(P6479070)

(45)発行日　平成31年3月6日(2019.3.6)　(24)登録日　平成31年2月15日(2019.2.15)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 2/16	(2006.01)	H01M	2/16	P
H01M 10/052	(2010.01)	H01M	2/16	L
H01M 10/0569	(2010.01)	H01M	10/052	
B32B 27/32	(2006.01)	H01M	10/0569	
B32B 5/32	(2006.01)	B32B	27/32	Z

請求項の数 5　(全 21 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2017-41095(P2017-41095)
(22)出願日　平成29年3月3日(2017.3.3)
(65)公開番号　特開2018-147691(P2018-147691A)
(43)公開日　平成30年9月20日(2018.9.20)
審査請求日　平成30年10月18日(2018.10.18)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(74)代理人　100127498
弁理士　長谷川　和哉
(74)代理人　100146329
弁理士　鶴田　健太郎
(72)発明者　有瀬　一郎
大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号　住友化学株式会社内
(72)発明者　村上　力
大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号　住友化学株式会社内

審査官　近藤　政克

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)【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る非水電解液二次電池用セパレータの超音波減曲線における領域ＩＩの接線の傾きの大きさが１００ｍＶ／ｓ以上１４５０ｍＶ／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ＩＩとは、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、２ＭＨｚ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、超音波減衰率の最初の変曲点から、第２の変曲点までの領域を示す。）

【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】

前記絶縁性多孔質層がポリアミド系樹脂を含む、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。

【請求項４】

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もしくは３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５】

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もしくは３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、これを改善する必要があった。
【０００７】
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増加が少な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。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
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る非水電解液二次電池用セパレータの超音波減曲線における領域ＩＩの接線の傾きの大きさが１００ｍＶ／ｓ以上１４５０ｍＶ／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ＩＩとは、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、２ＭＨｚ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、超音波減衰率の最初の変曲点から第２の変曲点までの領域を示す。）
［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。

【０００９】

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】

【００１０】

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（ガス抜き操作後）の電池抵抗増加を低減させることができるとの効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【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＝０～３００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＝０～５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】

【００１２】

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。

【００１３】

［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る非水電解液二次電池用セパレータの超音波減曲線における領域ＩＩの接線の傾きの大きさが１００ｍＶ／ｓ以上１４５０ｍＶ／ｓ以下である非水電解液二次電池用セパレータ。

【００１４】

ここで、前記領域ＩＩとは、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、２ＭＨｚ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、超音波減衰率の最初の変曲点から第２の変曲点までの領域を示す。

【００１５】

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＝０～３００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＝０～５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。

【００１６】

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、後述する実施例で示すように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こと、すなわち、超音波が伝わりやすいことを示している。

【００１７】

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（第２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）。

【００１８】

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。このような大きな空隙に存在する、大きな気泡によって超音波は強く散乱されるため、超音波の信号強度として減衰する。

【００１９】

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。

【００２０】

非水電解液が非水電解液二次電池用セパレータの表面に接触してくる領域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。一方、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。上記大きな気泡（空気）は、小さい気泡よりも超音波を散乱し易いため、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）。

【００２１】

以上のことから、超音波減衰率曲線の領域ＩＩにおける接線の傾きの大きさは、非水電解液二次電池用セパレータの内部への電解液の浸透のし易さと、非水電解液二次電池用セパレータの空隙において大きな気泡の形成のし易さを示していると考えられる。また、大きな気泡の形成のし易さは、上記非水電解液二次電池用セパレータが有する空隙の構造や、上記非水電解液二次電池用セパレータを構成する樹脂の柔らかさに影響されると考えられる。なお、上記「接線の傾きの大きさ」は、上記接線の傾きの絶対値を意味する。

【００２２】

超音波減衰率曲線の領域ＩＩにおける接線の傾きの大きさが大きすぎる場合は、非水電解液二次電池用セパレータ内部への電解液の浸透性が高すぎる、すなわち、非水電解液二次電池用セパレータと電解液との親和性が高すぎるため、セパレータ側に非水電解液が強く保持され、電極側への非水電解液の移動が阻害されるため、充放電後の電池抵抗が高くなると考えられる。また、大きな気泡が形成され易いということは、すなわち、大きな気泡が滞留しやすく抜けにくいことを意味する。したがって、形成された大きな気泡は、ガス抜き操作後においてもセパレータ内部から抜ききれないことがある。このような残留した大きな気泡によってイオン電導が阻害されるため、電池抵抗が高くなる。このような観

点から、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ＩＩにおける接線の傾きの大きさは、１４５０ｍＶ／ｓ以下であり、１４００ｍＶ／ｓ以下が好ましく、１３５０ｍＶ／ｓ以下がより好ましい。

【００２３】

一方、超音波減衰率曲線の領域ＩＩでの接線の傾きの大きさが小さすぎる場合は、非水電解液二次電池用セパレータと電解液との親和性が低すぎるため、セパレータ全体への電解液の浸透が充分に進行せず、その結果、電池抵抗は低下しないと考えられる。このような観点から、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ＩＩにおける接線の傾きの大きさは、１００ｍＶ／ｓ以上であり、１１０ｍＶ／ｓ以上が好ましく、１２０ｍＶ／ｓ以上がより好ましい。

【００２４】

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組み込んだ非水電解液二次電池は、後述する実施例に示すように、ガス抜き操作後の電池抵抗増加率が１００％未満となっており、充放電後（特にガス抜き操作後）の電池抵抗増加が少ないものである。ここで「ガス抜き操作」とは、非水電解液二次電池を組み立てた後、電池として使用するための操作であり、充放電を行っていない非水電解液二次電池を対象に、低レートにて１サイクルの充放電を行う初回充放電工程および当該初回充放電工程にて発生するガスを排出するガス抜き工程からなる操作である。上記ガス抜き工程の方法は特に限定されないが、例えば、真空シーラーを使用する方法を挙げることができる。

【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ＩＩにおける接線の傾きの決定は、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、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：２ＭＨｚ、測定直径：１０ｍｍ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＝０ｍｓ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＝６ｍｓ）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＝７ｍｓ）にて測定し、それ以降、測定間隔４ｍｓ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＝７ｍｓ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ＩＩにおいて、測定開始後から上記超音波減衰率曲線の第１の変曲点に達する時間をｔ＝Ｂｍｓとする。ｔ＝Ｂｍｓ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にもっとも近い値になる時間をｔ＝Ｃｍｓとし、ｔ＝Ｂｍｓとｔ＝Ｃｍｓにおける超音波減衰率を結んだ直線の傾きを算出する。算出される直線の傾きの絶対値を超音波減衰率の領域ＩＩにおける傾きの大きさｂと定義する。

【００３２】

なお、最初のデータ測定時間ｔ＝７ｍｓにおける超音波減衰率を１００％として、上記と同様の方法にて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ＩＩにおける接線の傾きの大きさｂ’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ＩＩの接線の傾きの大きさは、０．５％／ｓ以上（好ましくは０．７％／ｓ以上、より好ましくは１％／ｓ以上）、１０％／ｓ以下（好ましくは９％／ｓ以下、より好ましくは８％／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、その電気伝導性が一定の範囲内である。従って、上記他の非水電解液と非水電解液二次電池用セパレータのとの親和性も、上記混合電解液と非水電解液二次電池用セパレータとの親和性と同等である。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、上述の超音波減衰率曲線の領域ＩＩ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。

【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3×10^{5}～15×10^{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。

【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。

【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５×１０^{5}～１５×１０^{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、４～４０μｍであることが好ましく、５～２０μｍであることがより好ましい。

【００４０】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚が４μｍ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４０μｍ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、４～２０ｇ／$ｍ^{2}$であることが好ましく、５～１２ｇ／$ｍ^{2}$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３０～５００sec／１００ｍＬであることが好ましく、５０～３００sec／１００ｍＬ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るように、２０体積％～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。

【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、０．３μｍ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。

【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、多孔質層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絶縁性多孔質層（以下、単に、「多孔質層」とも称する）、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。

【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、常温で固体である添加剤（ｉ）と、常温で液状である添加剤（ｉｉ）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、

（Ｂ）得られた溶融混練物に、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重量％とした場合、６重量％～４５重量％であることが好ましく、９重量％～３６重量％であることがより好ましい。

【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℃～１２５℃の脂肪族炭化水素樹脂、および、軟化点が９０℃～１２５℃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。石油樹脂は、ラジカルを生成しやすい不飽和結合や第三級炭素を構造中に多数有するため、ポリオレフィンに比較して酸化され易いという特徴を有する。石油樹脂を添加することにより、得られるポリオレフィン多孔質フィルムを適度に酸化することができ、当該ポリオレフィン多孔質フィルムと非水電解液との親和性が向上する傾向がある。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重量％とした場合、０．５重量％～４０重量％であることが好ましく、１重量％～３０重量％であることがより好ましい。

【００５１】

工程（Ｂ）において使用される添加剤（ｉｉ）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（ｉｉ）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。

【００５３】

工程（Ｂ）において、上記添加剤（ｉｉ）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。混練機内部の温度を上述の範囲に制御することによって、ポリオレフィン系樹脂と添加剤（ｉ）とが好適に混合された状態で添加剤（ｉｉ）を加えることができる。その結果、ポリオレフィン系樹脂と添加剤（ｉ）とを混合する効果をより好適に得ることができる。

【００５４】

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。より具体的には、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、一対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。

【００５５】

延伸は、ＭＤ方向とＴＤ方向の両方の方向に行うのが好ましい。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。

【００５６】

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。また、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。ここで、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にすることが好ましく、０．６２～１．６３にすることがより好ましい。延伸倍率、および延伸倍率の比を上記の範囲とすることによって、ポリオレフィン多孔質フィルムが有する空隙の構造や、ポリオレフィン多孔質フィルムを構成する樹脂の柔らかさを好適な範囲に調整することができる。具体的には、上記延伸倍率比が上述の範囲外となると、空隙構造の異方性が高くなるため大きな気泡は形成され難くなると考えられる。

【００５７】

延伸の温度は、ポリオレフィン系樹脂の融点以下であり、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。

【００５８】

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。

【００５９】

工程（Ｆ）において、熱固定の温度は、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、上記熱固定の時間は、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。

【００６０】

［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。

【００６１】

［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。

【００６２】

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。

【００６３】
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。
【００６４】
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。
【００６５】
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。
【００６６】
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。
【００６７】
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、ベーマイト、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て用いてもよい。
【００６８】
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、またはベ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、ベ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。
【００６９】
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。
【００７０】
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て用いてもよい。
【００７１】
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、０．５～１５μｍであることが好ましく、２～１０μｍであることがより好ましい。
【００７２】
多孔質層の厚さが１μｍ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３０μｍ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。
【００７３】

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

【００７４】

また、多孔質層の１平方メートル当たりに含まれる多孔質層構成成分の体積（片面当たり）は、０．５～２０ｃｍ^{3}であることが好ましく、１～１０ｃｍ^{3}であることがより好ましく、２～７ｃｍ^{3}であることがさらに好ましい。

【００７５】

多孔質層の空隙率は、十分なイオン透過性を得ることができるように、２０～９０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に、３μｍ以下であることが好ましく、１μｍ以下であることがより好ましい。

【００７６】

［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。

【００７７】

本発明の一実施形態に係る積層体の膜厚は、５．５μｍ～４５μｍであることが好ましく、６μｍ～２５μｍであることがより好ましい。

【００７８】

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３０～１０００sec／１００ｍＬであることが好ましく、５０～８００sec／１００ｍＬであることがより好ましい。

【００７９】

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。

【００８０】

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ＩＩ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（特にガス抜き操作後）の充放電後（ガス抜き操作後）の電池抵抗増加率を低減させることができる。

【００８１】

［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。

【００８２】

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。

【００８３】

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。

【００８４】
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て用いてもよい。
【００８５】
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。
【００８６】
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。
【００８７】
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。
【００８８】
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。
【００８９】
［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。
【００９０】
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。
【００９１】
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、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。

【００９２】
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、特には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。

【００９３】
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（ガス抜き操作後）の電池抵抗増加率を低減させることができる。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ＩＩにおける傾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、充放電後（ガス抜き操作後）の電池抵抗増加率が低いとの効果を奏する。

【００９４】
＜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。

【００９５】
上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。

【００９６】
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て用いてもよい。

【００９７】
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。

【００９８】
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。

【００９９】
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。

【０１００】
＜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。

【０１０１】

上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、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。

【０１０２】

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。

【０１０３】

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。

【０１０４】

＜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、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、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。

【０１０５】

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。

【０１０６】

＜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。

【０１０７】

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】

【０１０８】

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。

【０１０９】

［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初回充放電後の電池抵抗増加率を、以下の方法を用いて

測定した。

【０１１０】

［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、株式会社ミツトヨ製の高精度デジタル測長機（ＶＬ－５０）を用いて測定した。

【０１１１】

［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

$$重量目付（g／m^2）＝W／（0．08×0．08）$$

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。

【０１１２】

［超音波減衰率の測定］

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）。

【０１１３】

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。

【０１１４】

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。

【０１１５】

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：２ＭＨｚ、測定直径：１０ｍｍに設定して超音波減衰率の測定を実施した。

【０１１６】

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＝０ｍｓ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＝６ｍｓ）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＝７ｍｓ）にて測定し、それ以降、測定間隔４ｍｓ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＝７ｍｓ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。

【０１１７】

［領域ＩＩにおける超音波減衰率曲線の傾きの算出］

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超音波減衰率が最初に減少から増大に転換する第１の変曲点から増大から再度減少に転換する第２の変曲点までの領域（領域ＩＩ）において、測定開始後から上記超音波減衰率曲線の第１の変曲点に達する時間をｔ＝Ｂｍｓとした。ｔ＝Ｂｍｓ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にもっとも近い値になる時間をｔ＝Ｃｍｓとし、ｔ＝Ｂｍｓとｔ＝Ｃｍｓにおける超音

波減衰率を結んだ直線の傾きの絶対値を算出した。算出された直線の傾きの絶対値を超音波減衰率の領域ＩＩにおける傾きの大きさｂと定義した。

【０１１８】

また、最初のデータ測定時間ｔ＝７ｍｓにおける超音波減衰率を１００％として、上と同様の方法に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ＩＩにおける接線の傾きの大きさｂ’を算出した。

【０１１９】

［ガス抜き操作後の電池抵抗増加率］

＜ガス抜き操作前の電池抵抗の測定＞

実施例、比較例にて製造され、充放電を経ていない非水電解液二次電池の電池抵抗を日置電機製ＬＣＲメーター（商品名：ケミカルインピーダンスメーター：形式３５３２－８０）を用いて測定した。具体的には、室温２５℃において、上記非水電解液二次電池に電圧振幅１０ｍＶを印加して、ナイキストプロットを算出した。上記ナイキストプロットに基づき、測定周波数１０Ｈｚの実数部の抵抗値$Ｒ_{１０Ｈｚ}$を算出した。上記$Ｒ_{１０Ｈｚ}$をガス抜き操作前の電池抵抗の値とした。

【０１２０】

＜ガス抜き操作＞

上にてガス抜き操作前の電池抵抗を測定し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；０．１ＣのＣＣ－ＣＶ充電（終止電流条件０．０２Ｃ）、放電電流値０．２Ｃ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１Ｃ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）。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。

【０１２１】

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）。

【０１２２】

＜ガス抜き操作後の電池抵抗の測定＞

上記ガス抜き操作を行った後の非水電解液二次電池を対象として、ガス抜き操作前の電池抵抗の測定と同様に、電圧振幅１０ｍＶを印加して、ナイキストプロットを算出した。そして、上記ナイキストプロットに基づき、測定周波数１０Ｈｚの実数部の抵抗値$Ｒ’_{１０Ｈｚ}$を算出した。上記$Ｒ’_{１０Ｈｚ}$をガス抜き操作後の電池抵抗の値とした。

【０１２３】

＜ガス抜き操作後の電池抵抗増加率の算出＞

上にて得られたガス抜き操作前の電池抵抗$Ｒ_{１０Ｈｚ}$に対するガス抜き操作後の電池抵抗$Ｒ’_{１０Ｈｚ}$の割合（％）：（$１００×Ｒ’_{１０Ｈｚ}／Ｒ_{１０Ｈｚ}$）の値を算出した。算出された値を、ガス抜き操作後の電池抵抗増加率（単位：％）とした。

【０１２４】

［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砕混合し、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。

【０１２５】

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。

【０１２６】

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。

【０１２７】

［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、１８μｍであり、空隙率は、５６％であった。

【０１２８】

［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３とする。ポリオレフィン多孔質フィルム３の膜厚は、２２μｍであり、空隙率は、６０％であった。

【０１２９】

［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４とする。ポリオレフィン多孔質フィルム４の膜厚は、１３μｍであり、空隙率は、３７％であった。

【０１３０】

［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（ＦＮＰ－０１１５、日本精鑞社製）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、二軸混練機で溶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℃一対のロールにて圧延し、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５とする。ポリオレフィン多孔質フィルム５の膜厚は、１６μｍであり、空隙率は、６５％であった。

【０１３１】

［非水電解液二次電池の製造］

実施例１～３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１～５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。

【０１３２】

（正極の作製）

$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$／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／ｃｍ^3、正極容量は１７４ｍＡｈ／ｇであった。

【０１３３】

（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／ｃｍ^3、負極容量は３７２ｍＡｈ／ｇであった。

【０１３４】

（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。

【０１３５】

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、濃度１．０モル／リットルの$LiPF_6$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℃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２０．５ｍＡｈ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１～５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１～５とする。

【０１３６】

［結果］

実施例１～３、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１～５の「超音波減衰率曲線の領域ＩＩにおける傾きの大きさｂ」、「超音波減衰率曲線の領域ＩＩにおける傾きの大きさｂ’」と、実施例１～３、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１～５をそれぞれ使用して製造した非水電解液二次電池１～５の「ガ

ス抜き操作後の電池抵抗増加率」とを以下の表１に示す。

【０１３７】

【表１】

	超音波減衰率曲線の領域ＩＩにおける傾きの大きさ：ｂ［ｍＶ／ｓ］	超音波減衰率曲線の領域ＩＩにおける傾きの大きさ：ｂ’［％／ｓ］	ガス抜き操作後の電池抵抗増加率［％］
実施例１	１２７	０．８	９７
実施例２	７１８	５．４	９４
実施例３	１３９９	９．６	９６
比較例１	８９	０．４	１０２
比較例２	１４８５	１０．４	１２０

【０１３８】

［結論］

実施例１～３にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルム１～３は、超音波減衰曲線の領域ＩＩにおける傾きの大きさｂが、１００ｍＶ／ｓ以上１４５０ｍＶ／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４、５は、超音波減衰曲線の領域ＩＩにおける傾きの大きさｂが、上述の範囲外である。

【０１３９】

表１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４、５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ガス抜き操作後の電池抵抗増加率は、１００％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１～３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ガス抜き操作後の電池抵抗増加率は１００％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。

【０１４０】

すなわち、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のガス抜き操作後の電池抵抗の増加を低減できることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【０１４１】

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ガス抜き操作後の電池抵抗増加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】

【０１４２】

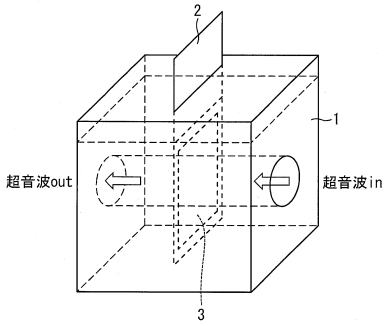
１　浴槽

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

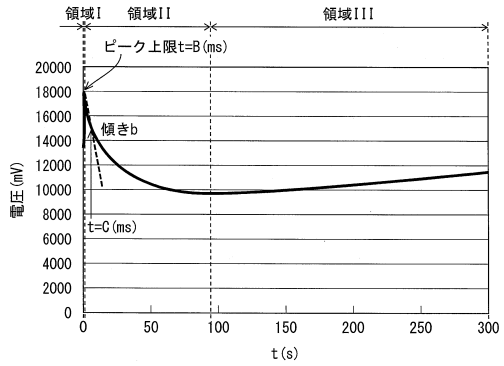
【図１】

図１



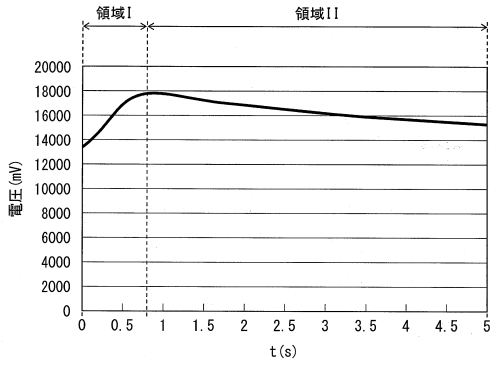
【図２】

図２



【図３】

図３



フロントページの続き

(51)Int.Cl.　　ＦＩ
Ｂ３２Ｂ　7/02　(2019.01)　　Ｂ３２Ｂ　5/32
Ｂ３２Ｂ　7/02

(56)参考文献　特開２０１３－０４４５３６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１３／１０３１２８（WO，Ａ１）
特開２００７－１０３０４０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１８０３４１（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３３０５２１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　２／１６
Ｂ３２Ｂ　５／３２
Ｂ３２Ｂ　７／０２
Ｂ３２Ｂ　２７／３２
Ｈ０１Ｍ　１０／０５２
Ｈ０１Ｍ　１０／０５６９