

(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

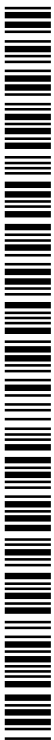
(43) 国際公開日
2016 年 9 月 29 日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/152863 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059011
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 22 日(22.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-061570 2015 年 3 月 24 日(24.03.2015) JP
特願 2015-111461 2015 年 6 月 1 日(01.06.2015) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP];
〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目 6
番 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 本多 勸(HONDA, Susumu); 〒5410054 大
阪府大阪市中央区南本町一丁目 6 番 7 号 帝人
株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒
1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号
H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo
(JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2016/152863 A1

(54) Title: SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY CELL, AND NON-AQUEOUS SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水系二次電池用セパレータ及び非水系二次電池

(57) Abstract: A separator for a non-aqueous secondary cell provided with a porous base material and an adhesive porous layer provided on one or both surfaces of the porous base material, the adhesive porous layer containing a polyvinylidene fluoride resin. In the adhesive porous layer, the ratio of the area intensity of the β -crystal-derived peak of the polyvinylidene fluoride resin to the total of the area intensity of the α -crystal-derived peak of the polyvinylidene fluoride resin and the area intensity of the β -beta-crystal-derived peak of the polyvinylidene fluoride resin is 10-100%.

(57) 要約: 多孔質基材と、前記多孔質基材の片面又は両面に設けられ、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、前記接着性多孔質層は、X線回折法で測定して得たX線回折スペクトルにおいて、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の α 晶由来ピークの面積強度とポリフッ化ビニリデン系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度との合計に占めるポリフッ化ビニリデン系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度の割合が10%以上100%以下である、非水系二次電池用セパレータ。

明 細 書

発明の名称：非水系二次電池用セパレータ及び非水系二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池用セパレータ及び非水系二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水系二次電池は、ノートパソコン、携帯電話、デジタルカメラ、カムコーダ等の携帯型電子機器の電源として広く用いられている。携帯型電子機器の小型化及び軽量化に伴い、非水系二次電池の外装の簡素化及び軽量化がなされており、外装材としてステンレス製の缶にかわって、アルミ製の缶が開発され、さらに金属製の缶にかわって、アルミラミネートフィルム製のパックが開発されている。ただし、アルミラミネートフィルム製パックは軟らかいため、該パックを外装材とする電池（所謂ソフトパック電池）においては、外部からの衝撃や、充放電に伴う電極の膨張及び収縮によって、電極とセパレータとの間に隙間が形成されやすく、サイクル寿命が低下することがある。

[0003] 上記の課題を解決するため、電極とセパレータとの接着性を高める技術が提案されている。その技術の一つとして、ポリオレフィン微多孔膜等からなる基材上にポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む多孔質層を備えたセパレータが知られている（例えば、特許文献1～4参照）。このセパレータは、電極に重ねてプレス又は熱プレスすると、電極へ良好に接着するので、電池のサイクル寿命を向上させ得る。

[0004] しかし、ポリフッ化ビニリデン系樹脂は帯電しやすい樹脂であるため、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む多孔質層を備えたセパレータは、ほこり等の異物を静電的に吸着しやすく、ハンドリング性に劣る場合がある。この課題を解決するために、例えば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む多孔質層に界面活性剤を塗布する技術が提案されている（例えば、特許文献5参照）。

[0005] ほかに、セパレータに関し、粘土鉱物を用いた技術が提案されている。例えば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と粘土鉱物とを含有する多孔質膜が提案されており、イオン伝導性が向上することが知られている（例えば、非特許文献1参照）。また、多孔質膜からなる基材に、耐熱性樹脂とセラミックスと有機修飾材で変性された粘土鉱物とを含有する表面層を形成したセパレータが提案されており、耐収縮性が向上することが知られている（例えば、特許文献6参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2004-356102号公報
特許文献2：国際公開第2005/049318号
特許文献3：特許第4988972号公報
特許文献4：特許第5282179号公報
特許文献5：特開2006-73221号公報
特許文献6：特許第5664138号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：European Polymer Journal, 2013, 49, 307-318

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層を有するセパレータは、電極に重ねて熱プレスすることで電極によく接着する。電池性能を向上させる観点からは、電極とセパレータとの接着は強い方が望ましいところ、電極とセパレータとの接着の強さは熱プレスの温度によって変化する。ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層を備えた従来のセパレータは、電極とセパレータの十分な接着を実現できる熱プレスの温度範囲がそれほど広くない。

- [0009] 本発明の実施形態は、上記状況のもとになされた。

本発明の実施形態は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層を備え、電極とセパレータの十分な接着を実現できる熱プレスの温度範囲が広い非水系二次電池用セパレータを提供することを目的とし、これを解決することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

[0011] [1] 多孔質基材と、前記多孔質基材の片面又は両面に設けられ、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、前記接着性多孔質層は、X線回折法で測定して得たX線回折スペクトルにおいて、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の α 晶由来ピークの面積強度とポリフッ化ビニリデン系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度との合計に占めるポリフッ化ビニリデン系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度の割合が10%以上100%以下である、非水系二次電池用セパレータ。

[2] 前記接着性多孔質層は、X線回折法で測定して得たX線回折スペクトルにおいて、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の α 晶由来ピークの面積強度とポリフッ化ビニリデン系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度との合計に占めるポリフッ化ビニリデン系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度の割合が10%以上35%以下である、[1]に記載の非水系二次電池用セパレータ。

[3] 前記接着性多孔質層は、示差走査熱量測定を行って得た示差走査熱量曲線において、吸熱ピークの半値幅が15℃以上30℃以下である、[1]又は[2]に記載の非水系二次電池用セパレータ。

[4] 前記接着性多孔質層がさらに結晶形態制御剤を含む、[1]～[3]のいずれか1つに記載の非水系二次電池用セパレータ。

[5] 前記結晶形態制御剤が層状粘土鉱物である、[4]に記載の非水系二次電池用セパレータ。

[6] 前記層状粘土鉱物が、ヘクトライト、サポナイト、スチブンサイト、バイデライト、モンモリロナイト及び膨潤性雲母からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、[5]に記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔 7 〕 前記層状粘土鉱物が、インターカレート剤による処理を施された層状粘土鉱物である、〔 5 〕又は〔 6 〕に記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔 8 〕 前記層状粘土鉱物が、有機オニウムイオンを層間に有する層状粘土鉱物である、〔 5 〕～〔 7 〕のいずれか 1 つに記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔 9 〕 前記接着性多孔質層に含まれる前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂と前記層状粘土鉱物の質量比が 99.9 : 0.1 ~ 95.0 : 5.0 である、〔 5 〕～〔 8 〕のいずれか 1 つに記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔 10 〕 前記接着性多孔質層の重量が前記多孔質基材の片面において 0.5 g / m² 以上 2.0 g / m² 以下である、〔 1 〕～〔 9 〕のいずれか 1 つに記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔 11 〕 前記多孔質基材と前記接着性多孔質層との間の剥離強度が 0.20 N / 12 mm 以上 1.20 N / 12 mm 以下である、〔 1 〕～〔 10 〕のいずれか 1 つに記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔 12 〕 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、90 秒 / 100 cc 以下である、〔 1 〕～〔 11 〕のいずれか 1 つに記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔 13 〕 前記接着性多孔質層がさらに金属水酸化物粒子及び金属酸化物粒子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の粒子を含み、前記接着性多孔質層における前記粒子の含有量が、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂と前記粒子の合計量に対して 10 質量%以上 80 質量%未満である、〔 1 〕～〔 12 〕のいずれか 1 つに記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔 14 〕 多孔質基材と、前記多孔質基材の片面又は両面に設けられ、ポリフッ化ビニリデン系樹脂及び層状粘土鉱物を含む接着性多孔質層と、を備え、前記接着性多孔質層の重量が前記多孔質基材の片面において 0.5 g / m² 以上 2.0 g / m² 以下である、非水系二次電池用セパレータ。

〔 15 〕 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された〔 1 〕

～〔14〕のいずれか1つに記載の非水系二次電池用セパレータと、を備え、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池。

発明の効果

[0012] 本発明の実施形態によれば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層を備え、電極とセパレータの十分な接着を実現できる熱プレスの温度範囲が広い非水系二次電池用セパレータが提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本開示の実施例及び比較例について、電極とセパレータの剥離強度と、熱プレス温度との関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本発明の実施形態について説明する。これらの説明及び実施例は本発明を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。

[0015] 本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

[0016] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0017] 本明細書において組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計量を意味する。

[0018] 本明細書において、「機械方向」とは、長尺状に製造される多孔質基材及びセパレータにおいて長尺方向を意味し、「幅方向」とは、「機械方向」に直交する方向を意味する。「機械方向」を「MD方向」ともいい、「幅方向」を「TD方向」ともいう。

[0019] <非水系二次電池用セパレータ>

本開示の非水系二次電池用セパレータ（「セパレータ」ともいう。）は、多孔質基材と、前記多孔質基材の片面又は両面に設けられ、ポリフッ化ビニリデン系樹脂（「PVDF系樹脂」ともいう。）を含む接着性多孔質層と、

を備える。

[0020] 本開示のセパレータにおいて、接着性多孔質層は、セパレータの最外層として存在し、電極と接着する層である。

[0021] 本開示のセパレータにおいて、接着性多孔質層は、X線回折法で測定して得たX線回折スペクトルにおいて、P V D F系樹脂の α 晶由来ピークの面積強度とP V D F系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度との合計に占めるP V D F系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度の割合 $\{= \text{P V D F系樹脂の}\beta\text{晶由来ピークの面積強度} \div (\text{P V D F系樹脂の}\alpha\text{晶由来ピークの面積強度} + \text{P V D F系樹脂の}\beta\text{晶由来ピークの面積強度}) \times 100\}$ が、10%～100%である。

[0022] 本開示のP V D F系樹脂の α 晶由来ピークの面積強度とは、接着性多孔質層をX線回折法で測定して得たX線回折スペクトルにおいて、 $2\theta = 20^\circ$ 付近に存在する(020)面のピークの面積強度である。本開示のP V D F系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度とは、接着性多孔質層をX線回折法で測定して得たX線回折スペクトルにおいて、 $2\theta = 20.7^\circ$ 付近に存在する(110)面のピーク及び(200)面のピークの合計面積強度である。

[0023] 接着性多孔質層のX線回折スペクトルにおけるP V D F系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度割合が10%以上であると、a) 電極とセパレータの十分な接着を実現できる熱プレスの温度範囲が広い、b) 接着性多孔質層の誘電率が高くなり、電解質の解離を促進する、c) 接着性多孔質層の耐酸化性が向上する。これら観点からは、P V D F系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度割合は、15%以上がより好ましく、20%以上が更に好ましい。電極とセパレータの接着の強さは、例えば、電極とセパレータとの間の剥離強度により評価できる。本開示のセパレータにおいては、電極とセパレータとの間の剥離強度は、0.2 N/15 mm以上であることが好ましい。

[0024] 接着性多孔質層のX線回折スペクトルにおいて、P V D F系樹脂の α 晶由来ピークが消失し、P V D F系樹脂の β 晶由来ピークが現れている場合、P V D F系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度割合は100%である。上記の観

点からは、P V D F系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度割合は100%であることが好ましいが、接着性多孔質層の生産性の観点からは、90%以下が好ましく、80%以下がより好ましい。

[0025] 接着性多孔質層のX線回折スペクトルにおけるP V D F系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度割合は、セパレータに電解液を含浸させずに熱プレス処理（本明細書において「ドライヒートプレス」という。）を行う際において、電極とセパレータの十分な接着を実現できる熱プレスの温度範囲が広い観点から、35%以下が好ましく、30%以下がより好ましく、25%以下が更に好ましい。

[0026] 接着性多孔質層のX線回折スペクトルにおけるP V D F系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度割合は、例えば、下記の制御方法1)～6)によってP V D F系樹脂の α 型結晶から β 型結晶への転移を促進し、接着性多孔質層内に α 型結晶と β 型結晶とが共存する結晶形態を形成することで制御する。中でも、生産性、簡便性、コスト抑制の観点からは、制御方法3)が好ましい。

[0027] 制御方法1) 接着性多孔質層を成形するP V D F系樹脂として、フッ化ビニリデンと、嵩高い基を有するモノマー（例えば、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン）との共重合体を用いる。

[0028] 制御方法2) 接着性多孔質層を成形するための塗工液の溶剤を選択し、接着性多孔質層の形成条件（例えば、塗工液の組成、塗工液の温度、凝固液の組成、凝固液の温度、乾燥温度、熱処理の有無など）を調節する。

[0029] 制御方法3) 接着性多孔質層を成形するための塗工液に結晶形態制御剤を配合する。結晶形態制御剤の大きさ、分散性、配合量等を調節する。

[0030] 制御方法4) 接着性多孔質層を成形するための塗工液に溶剤としてイオン液体を使用し、P V D F系樹脂を結晶化させる条件（温度、時間、濃度等）を調節する。

[0031] 制御方法5) 接着性多孔質層を多孔質基材との共押出しにより形成する際、接着性多孔質層内のP V D F系樹脂を溶融及び結晶化させる。溶融及び結晶化の条件（温度、時間、圧力等）を調節する。

[0032] 制御方法 6) 接着性多孔質層を設けたセパレータを機械的に延伸する。セパレータを延伸する際の、延伸温度と延伸倍率を調節する。

[0033] 本開示のセパレータは、接着性多孔質層の X 線回折スペクトルにおける P V D F 系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度割合が 10%~100%であることにより、電極とセパレータの十分な接着を実現できる熱プレス温度範囲を広げることが可能になる。本開示のセパレータは、電極との接着に優れるので、二次電池の充放電における電池内反応の均一性を高め、電池性能を向上することができる。

[0034] 本開示のセパレータは、電極とセパレータの十分な接着を実現できる熱プレスの温度範囲が広いことから、アルミラミネートフィルム製パックを外装材とする電池（所謂ソフトパック電池）に好適である。本開示のセパレータによれば、充放電に伴う電極の膨張・収縮や外部からの衝撃によって起り得る電極とセパレータとの間の隙間形成が抑制され、したがって、ソフトパック電池の品質安定性を向上することができる。

[0035] 本開示のセパレータが備える接着性多孔質層は、示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry、DSC) を行って得た示差走査熱量曲線 (DSC 曲線) において、吸熱ピークの半値幅が 15℃~30℃であることが好ましい。該吸熱ピークは、接着性多孔質層に含まれる樹脂の融解によって現れる吸熱ピークと推測される。

[0036] 本開示において吸熱ピークの半値幅は、セパレータから接着性多孔質層を採取し、窒素雰囲気下、昇温速度 10℃/min の条件で DSC を行って得た DSC 曲線から求める。半値幅は、半値全幅 (full width at half maximum) である。吸熱ピークの高さは、ピーク開始点とピーク終了点を結ぶベースラインからの高さである。ピーク開始点乃至ピーク終了点の判断が難しいときは、DSC 曲線を微分し急激に変化し始める点をピーク開始点乃至ピーク終了点とする。吸熱ピークが複数ある場合は、最大吸熱ピークの半値幅が 15℃~30℃であることが好ましい。

[0037] 接着性多孔質層の DSC 曲線における吸熱ピークの半値幅が 15℃以上で

あると、セパレータと電極とを接着させる際の熱プレスの温度範囲がより広い。この観点から、吸熱ピークの半値幅は、 18°C 以上がより好ましく、 20°C 以上が更に好ましい。一方、接着性多孔質層のDSC曲線における吸熱ピークの半値幅が 30°C 以下であると、接着性多孔質層の電解液に対する耐溶解性に優れる。この観点から、吸熱ピークの半値幅は、 27°C 以下がより好ましく、 25°C 以下が更に好ましい。

[0038] 接着性多孔質層のDSC曲線における吸熱ピークの半値幅は、P V D F系樹脂の結晶形態により制御できる。例えば、接着性多孔質層を成形するための塗工液に結晶形態制御剤を配合し、P V D F系樹脂の α 型結晶から β 型結晶への転移を促進し、接着性多孔質層内に α 型結晶と β 型結晶とが共存する結晶形態を形成することで、前記半値幅をブロード化することができる。

[0039] 以下、本開示のセパレータが有する多孔質基材及び接着性多孔質層の詳細を説明する。

[0040] [多孔質基材]

本開示において多孔質基材とは、内部に空孔ないし空隙を有する基材を意味する。このような基材としては、微多孔膜；繊維状物からなる、不織布、紙等の多孔性シート；などが挙げられる。本開示においては、セパレータの薄膜化及び強度の観点から、微多孔膜が好ましい。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。

[0041] 多孔質基材は、多孔質基材にシャットダウン機能を付与するため、熱可塑性樹脂を含むことが望ましい。シャットダウン機能とは、電池温度が高まった際に、構成材料が溶解して多孔質基材の孔を閉塞することによりイオンの移動を遮断し、電池の熱暴走を防止する機能をいう。熱可塑性樹脂としては、融点 200°C 未満の熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；などが挙げられ、中でもポリオレフィンが好ましい。

- [0042] 多孔質基材としては、ポリオレフィンを含む微多孔膜（「ポリオレフィン微多孔膜」という。）が好ましい。ポリオレフィン微多孔膜としては、例えば、従来の電池セパレータに適用されているポリオレフィン微多孔膜が挙げられ、この中から十分な力学特性とイオン透過性を有するものを選択することが好ましい。
- [0043] ポリオレフィン微多孔膜は、シャットダウン機能を発現する観点から、ポリエチレンを含むことが好ましく、ポリエチレンの含有量としては、ポリオレフィン微多孔膜全体の質量に対して95質量%以上が好ましい。
- [0044] ポリオレフィン微多孔膜は、高温に曝されたときに容易に破膜しない程度の耐熱性を付与するという観点からは、ポリエチレン及びポリプロピレンを含むポリオレフィン微多孔膜が好ましい。このようなポリオレフィン微多孔膜としては、ポリエチレンとポリプロピレンが1つの層において混在している微多孔膜が挙げられる。該微多孔膜においては、シャットダウン機能と耐熱性の両立という観点から、95質量%以上のポリエチレンと5質量%以下のポリプロピレンとを含むことが好ましい。また、シャットダウン機能と耐熱性の両立という観点からは、ポリオレフィン微多孔膜が2層以上の積層構造を備え、少なくとも1層はポリエチレンを含み、少なくとも1層はポリプロピレンを含む構造のポリオレフィン微多孔膜も好ましい。
- [0045] ポリオレフィン微多孔膜に含まれるポリオレフィンとしては、重量平均分子量（Mw）が10万～500万のポリオレフィンが好ましい。ポリオレフィンのMwが10万以上であると、十分な力学特性を確保できる。一方、ポリオレフィンのMwが500万以下であると、シャットダウン特性が良好であるし、膜の成形がしやすい。
- [0046] 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、熔融したポリオレフィン樹脂をTーダイから押し出してシート化し、これを結晶化処理した後延伸し、さらに熱処理をして微多孔膜とする方法である。または、流動パラフィンなどの可塑剤と一緒に熔融したポリオレフィン樹脂をTーダイから押し出し、これを冷却してシート化し、延伸した後、可

塑剤を抽出し熱処理をして微多孔膜とする方法である。

[0047] 繊維状物からなる多孔性シートとしては、熱可塑性樹脂の繊維状物からなる、不織布、紙等の多孔性シートが挙げられる。

[0048] 多孔質基材の表面には、多孔質層を形成するための塗工液との濡れ性を向上させる目的で、多孔質基材の性質を損なわない範囲で、各種の表面処理を施してもよい。表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、紫外線照射処理等が挙げられる。

[0049] [多孔質基材の特性]

多孔質基材の厚さは、良好な力学特性と内部抵抗を得る観点から、 $3\mu\text{m}$ ～ $25\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0050] 多孔質基材のガーレ値（JIS P8117:2009）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、 $50\text{秒}/100\text{cc}$ ～ $800\text{秒}/100\text{cc}$ が好ましく、 $50\text{秒}/100\text{cc}$ ～ $400\text{秒}/100\text{cc}$ がより好ましく、 $50\text{秒}/100\text{cc}$ ～ $250\text{秒}/100\text{cc}$ が更に好ましい。

[0051] 多孔質基材の空孔率は、適切な膜抵抗やシャットダウン機能を得る観点から、 20% ～ 60% が好ましい。多孔質基材の空孔率は、下記の算出方法に従って求める。即ち、構成材料がa、b、c、…、nであり、各構成材料の質量が W_a 、 W_b 、 W_c 、…、 W_n （ g/cm^2 ）であり、各構成材料の真密度が d_a 、 d_b 、 d_c 、…、 d_n （ g/cm^3 ）であり、膜厚を t （ cm ）としたとき、空孔率 ε （ $\%$ ）は以下の式より求められる。

$$\varepsilon = \{1 - (W_a/d_a + W_b/d_b + W_c/d_c + \dots + W_n/d_n) / t\} \times 100$$

[0052] 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、 200g 以上が好ましい。多孔質基材の突刺強度は、カトーテック社KES-G5ハンディー圧縮試験器を用いて、針先端の曲率半径 0.5mm 、突刺速度 $2\text{mm}/\text{sec}$ の条件で突刺試験を行って測定する最大突刺荷重（ g ）を指す。

[0053] [接着性多孔質層]

本開示において接着性多孔質層は、多孔質基材の片面又は両面に設けられ

、少なくともP V D F系樹脂を含む多孔質層である。本開示において接着性多孔質層は、さらに、P V D F系樹脂以外のその他の樹脂やフィラー等の他の成分を含んでもよい。

[0054] 本開示において接着性多孔質層は、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となっている。

[0055] 本開示において接着性多孔質層は、多孔質基材の片面又は両面にセパレータの最外層として設けられ、セパレータと電極とを重ねてプレス又は熱プレスしたときに電極と接着する層である。

[0056] 接着性多孔質層は、多孔質基材の片面のみにあるよりも両面にある方が、電池のサイクル特性（容量維持率）が優れる観点から好ましい。接着性多孔質層が多孔質基材の両面にあると、セパレータの両面が接着性多孔質層を介して両電極とよく接着するからである。

[0057] [ポリフッ化ビニリデン系樹脂（P V D F系樹脂）]

本開示のセパレータは、P V D F系樹脂を含む接着性多孔質層を最外層に備えることにより、電極との接着に優れる。

[0058] 接着性多孔質層に含まれるP V D F系樹脂としては、フッ化ビニリデンの単独重合体（即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（ポリフッ化ビニリデン共重合体）；これらの混合物；が挙げられる。フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーとしては、例えば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリクロロエチレン等が挙げられ、1種類又は2種類以上を用いることができる。

[0059] P V D F系樹脂としては、電極との接着性の観点からは、フッ化ビニリデンと少なくともヘキサフルオロプロピレンとを共重合した共重合体が好ましい。ヘキサフルオロプロピレンをフッ化ビニリデンと共重合することで、P V D F系樹脂の結晶性と耐熱性を適度な範囲に制御できる。その結果、電極との接着処理の際に接着性多孔質層が流動することを抑制することができる。

。該共重合としては、0.1モル%～10モル%（好ましくは0.5モル%～8モル%）のヘキサフルオロプロピレン由来の構造単位を含む共重合体が好ましい。

[0060] P V D F系樹脂としては、 β 晶由来ピークの面積強度割合を制御する観点からは、フッ化ビニリデンと、嵩高い基を有するモノマー（例えば、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン）との共重合体が好ましい。

[0061] P V D F系樹脂は、重量平均分子量（M_w）が30万～300万であることが好ましい。P V D F系樹脂のM_wが30万以上であると、接着性多孔質層が電極との接着処理に耐え得る力学特性を確保でき、十分な接着性が得られる。この観点からは、P V D F系樹脂のM_wは、50万以上が好ましく、80万以上がより好ましく、100万以上が更に好ましい。一方、P V D F系樹脂のM_wが300万以下であると、接着性多孔質層を塗工成形するための塗工液の粘度が高くなり過ぎず成形性及び結晶形成がよく、接着性多孔質層の多孔化が良好である。この観点からは、P V D F系樹脂のM_wは、250万以下がより好ましく、200万以下が更に好ましい。

[0062] P V D F系樹脂を製造する方法としては、乳化重合や懸濁重合が挙げられる。市販のP V D F系樹脂を用いることも可能である。

[0063] 接着性多孔質層に含まれるP V D F系樹脂の含有量は、接着性多孔質層に含まれる全樹脂の総量に対して、95質量%以上が好ましく、より好ましくは97質量%以上、更に好ましくは98質量%以上、更に好ましくは99質量%以上、特に好ましくは100質量%である。

[0064] [P V D F系樹脂以外の樹脂]

本開示において接着性多孔質層は、P V D F系樹脂以外の他の樹脂を含んでもよい。

[0065] P V D F系樹脂以外の他の樹脂としては、アクリル系樹脂、フッ素系ゴム、スチレンーブタジエン共重合体、ビニルニトリル化合物（アクリロニトリル、メタクリロニトリル等）の単独重合体又は共重合体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ

ビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル（ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等）などが挙げられる。

[0066] アクリル系樹脂としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル等のアクリル酸エステルを単独重合した又は共重合した重合体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 *n*-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステルを単独重合した又は共重合した重合体；少なくとも 1 種のアクリル酸エステルと少なくとも 1 種のメタクリル酸エステルとの共重合体；アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種と、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等から選ばれる少なくとも 1 種とを共重合した共重合体；が挙げられる。中でも、アクリル系樹脂としては、ポリメタクリル酸メチル樹脂（Polymethyl methacrylate、PMMA）が好ましい。PMMA は、メタクリル酸メチルが単独重合した重合体でもよく、メタクリル酸メチル以外の他のモノマーが共重合した共重合体でもよく、共重合される他のモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸、及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

[0067] アクリル系樹脂は、重量平均分子量（*M_w*）が 30 万～300 万であることが好ましい。アクリル系樹脂の *M_w* が 30 万以上であると、接着性多孔質層の力学特性がより優れ電極への接着性が優れる。一方、アクリル系樹脂の *M_w* が 300 万以下であると、接着性多孔質層を塗工成形するための塗工液の粘度が高くなり過ぎず成形性及び結晶形成がよく、接着性多孔質層の多孔化が良好である。アクリル系樹脂の重量平均分子量は、より好ましくは 30 万～200 万である。

[0068] [結晶形態制御剤]

本開示において接着性多孔質層は、P V D F系樹脂の結晶形態を制御し、 β 晶由来ピークの面積強度割合を制御する観点から、結晶形態制御剤を含有することが好ましい。本開示において結晶形態制御剤とは、P V D F系樹脂の結晶形態を制御することができる化学物質である。

[0069] 結晶形態制御剤としては、有機フィラー、無機フィラーが挙げられる。無機フィラーは、シランカップリング剤等により表面修飾されたものでもよい。結晶形態制御剤は、1種を単独で使用しても2種以上を組み合わせで使用してもよい。結晶形態制御剤としては、アスペクト比が大きい有機フィラー又無機フィラーが好ましく、例えば、カーボンナノチューブ、層状粘土鉱物が好ましく、層状粘土鉱物がより好ましい。結晶形態制御剤のアスペクト比は、5～1000が好ましく、10～500がより好ましい。

[0070] [層状粘土鉱物]

結晶形態制御剤の一例として、層状構造を有する無機化合物である粘土鉱物、いわゆる、層状粘土鉱物が挙げられる。本開示において接着性多孔質層は、P V D F系樹脂の結晶形態を制御し、 β 晶由来ピークの面積強度割合を制御する観点から、層状粘土鉱物を含有することが好ましい。

[0071] 本開示のセパレータは、セパレータのハンドリング性の観点から、接着性多孔質層に層状粘土鉱物を含むことが好ましい。接着性多孔質層に含まれるP V D F系樹脂は帯電しやすいので異物を静電的に吸着しやすく、セパレータのハンドリング性が損なわれることがあるが、層状粘土鉱物がP V D F系樹脂中に含まれると接着性多孔質層の帯電が抑制され、結果、セパレータのハンドリング性に優れる。

[0072] 層状粘土鉱物としては、例えば、層状ケイ酸塩（S i - A l系、S i - M g系、S i - A l - M g系、S i - C a系等）が挙げられる。接着性多孔質層に含まれる層状粘土鉱物は、単層の状態であってもよく多層の状態であってもよい。

[0073] 層状粘土鉱物は、陽イオン交換能を有し、さらに層間に水を取り込んで膨

潤する性質を示すものが好ましく、好適なものとしてスメクタイト型粘土鉱物及び膨潤性雲母が挙げられる。

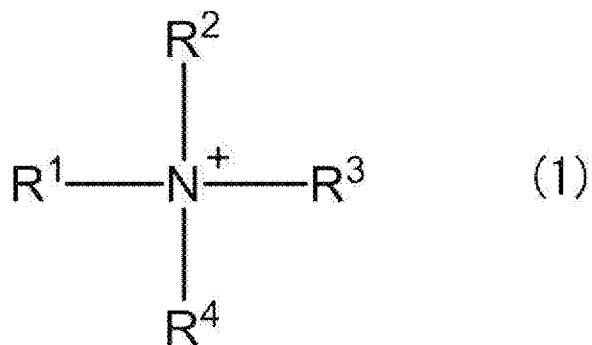
[0074] スメクタイト型粘土鉱物としては、ヘクトライト、サポナイト、スチブンスイト、バイデライト、モンモリロナイト（これらは天然のものであっても化学的に合成したものであってもよい）、及びこれらの置換体、誘導体又は混合物が挙げられる。膨潤性雲母としては、化学的に合成し、層間にLiイオン又はNaイオンを有する合成膨潤性雲母、及びこれらの置換体、誘導体又は混合物が挙げられる。

[0075] 層状粘土鉱物としては、層状粘土鉱物の粒子がインターカレート剤による処理を施された層状粘土鉱物が好ましく、インターカレート剤としては、有機オニウムイオンを含む化合物が好ましい。層状粘土鉱物の粒子を、有機オニウムイオンを含む化合物で処理することにより、層状粘土鉱物の層間に存在する陽イオンが有機オニウムイオンで交換され、層状粘土鉱物の層間に有機オニウムイオンがイオン結合によって保持される。有機オニウムイオンを層間に有する層状粘土鉱物（本明細書において「有機オニウムイオン変性層状粘土鉱物」ということがある。）は、P V D F系樹脂中での分散性に優れるので、a) 接着性多孔質層の高次構造の均一性を上げ、電極に対する接着性多孔質層の接着をより強める、b) 接着性多孔質層の帯電をより抑制する、c) P V D F系樹脂の α 型結晶から β 型結晶への転移を促進する、と推測される。

[0076] インターカレート剤として用いられる有機オニウムイオンを含む化合物は、下記の式（1）で表される化学構造を有する第4級アンモニウムイオン（即ちカチオン）とアニオンとの塩（所謂、第4級アンモニウム化合物）から選ばれることが好ましい。

[0077]

[化1]



[0078] 式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、炭素数1～30のアルキル基又は $-(CH_2CH_2O)_nH$ で表されるヒドロキシポリオキシエチレン基(n は1～30の整数)である。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、炭素数1～30のアルキル基が好ましく、炭素数1～18のアルキル基がより好ましい。

[0079] インターカレート剤として好ましい第4級アンモニウム化合物としては、例えば、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オレイルトリメチルアンモニウムクロライド、ジドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジテトラデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ドデシルジエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オレイルジメチルベンジルクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシポリオキシプロピレンメチルジエチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシポリオキシエチレンドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシポリオキシエチレンテトラデシルジメチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシポリオキシエチレンヘキサデシルジメチルアンモニウムクロライド、ヒドロ

キシポリオキシエチレンオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシポリオキシエチレンオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシポリオキシエチレンドデシルメチルアンモニウムクロライド、ビス（ヒドロキシポリオキシエチレン）テトラデシルメチルアンモニウムクロライド、ビス（ヒドロキシポリオキシエチレン）ヘキサデシルメチルアンモニウムクロライド、ビス（ヒドロキシポリオキシエチレン）オクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ビス（ヒドロキシポリオキシエチレン）オレイルメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。勿論、インターカレート剤として使用される第4級アンモニウム化合物は、これらに限定されるものではない。

[0080] 層状粘土鉱物粒子の有機オニウムイオンを含む化合物による処理方法としては、層状粘土鉱物1質量部と、有機オニウムイオンを含む化合物1質量部～10質量部とを水中で混合した後、この混合物を乾燥する方法が挙げられる。水の使用量（質量基準）は、層状粘土鉱物の1倍～100倍であることが好ましい。混合するときの温度は、30℃～70℃であることが好ましく、混合時間は0.5時間～2時間であることが好ましい。乾燥手段としては、熱風乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等の一般的な手法を用いることができ、限定はされない。

[0081] 層状粘土鉱物は、一般的に、アスペクト比の大きな板状粒子である。層状粘土鉱物のアスペクト比は、PVD F系樹脂の結晶形態を制御する機能を発揮しやすい観点から、5～1000が好ましく、10～500がより好ましい。層状粘土鉱物の長軸長は、1.0 μm以下が好ましく、0.5 μm以下がより好ましく、0.3 μm以下が更に好ましい。

[0082] 接着性多孔質層に含まれる層状粘土鉱物の平均層厚は、500 nm以下であることが好ましく、200 nm以下であることがより好ましく、150 nm以下であることが更に好ましい。層状粘土鉱物の平均層厚が500 nm以下であることにより、接着性多孔質層の多孔構造の不均一性が抑えられ、二次電池の負荷特性がより向上する。

[0083] 接着性多孔質層に含まれる層状粘土鉱物の平均層厚とは、接着性多孔質層の断面を電子顕微鏡により観察し、任意に選んだ20個の層状粘土鉱物について測定した層厚の平均値を指す。接着性多孔質層に含まれる層状粘土鉱物の平均層厚は、塗工液の調製に用いる層状粘土鉱物の粒径および添加量により制御できる。

[0084] 接着性多孔質層に含まれるP V D F系樹脂と層状粘土鉱物の質量比は、99.9 : 0.1 ~ 90.0 : 10.0であることが好ましい。層状粘土鉱物の質量比は、P V D F系樹脂の結晶形態の制御の観点、及び接着性多孔質層の帯電を抑制する観点から、0.1以上が好ましく、0.2以上がより好ましく、0.5以上が更に好ましく、1.0以上が更に好ましい。層状粘土鉱物の質量比は、多孔質基材と接着性多孔質層との間の剥離強度の観点、及びセパレータの水分量を抑制する観点からは、10.0以下が好ましく、5.0以下がより好ましく、4.0以下が更に好ましく、3.0以下が更に好ましい。

[0085] したがって、接着性多孔質層に含まれるP V D F系樹脂と層状粘土鉱物の質量比は、99.9 : 0.1 ~ 90.0 : 10.0が好ましく、99.9 : 0.1 ~ 95.0 : 5.0がより好ましく、99.8 : 0.2 ~ 95.0 : 5.0が更に好ましく、99.8 : 0.2 ~ 96.0 : 4.0が更に好ましく、99.5 : 0.5 ~ 96.0 : 4.0が更に好ましく、99.0 : 1.0 ~ 96.0 : 4.0が更に好ましく、99.0 : 1.0 ~ 97.0 : 3.0が更に好ましい。

[0086] 本開示のセパレータの一実施形態は、多孔質基材と、多孔質基材の片面又は両面に設けられた、P V D F系樹脂及び層状粘土鉱物を含む接着性多孔質層と、を備え、接着性多孔質層の重量が多孔質基材の片面において0.5 g / m² ~ 2.0 g / m²であるセパレータである。該実施形態は、電極との接着に優れ且つハンドリング性に優れる。

[0087] [その他添加物]

本開示においては、接着性多孔質層は、セパレータの滑り性や耐熱性を向

上させる目的で、無機物又は有機物からなるフィラーやその他添加物を含んでいてもよい。その場合、本開示の効果を阻害しない程度の含有量や粒子サイズとすることが好ましい。

[0088] フィラー含有量は、P V D F系樹脂及びフィラーの合計量に対して80質量%未満であることが好ましく、80質量%未満であることにより、電極に対する接着性多孔質層の接着性が向上し電池性能が向上する。上記の観点から、フィラー含有量は、P V D F系樹脂及びフィラーの合計量に対して70質量%以下がより好ましく、65質量%以下が更に好ましく、60質量%以下が更に好ましい。接着性多孔質層にフィラーが含まれる場合、フィラー含有量は、P V D F系樹脂及びフィラーの合計量に対して10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましい。

[0089] フィラーの平均粒子径は、 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。その下限値としては $0.1\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、上限値としては $5\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0090] フィラーの粒度分布は、 $0.1\mu\text{m} < d_{90} - d_{10} < 3\mu\text{m}$ であることが好ましい。ここで、 d_{10} は、小さな粒子側から起算した重量累積粒度分布において、累積10%の粒子径(μm)を表し、 d_{90} は、累積90%の粒子径(μm)を表す。粒度分布の測定は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置(シスメックス社マスターサイザー2000)を用い、分散媒としては水を用い、分散剤として非イオン性界面活性剤T r i t o n X-100を微量用いる方法が挙げられる。

[0091] [無機フィラー]

本開示における無機フィラーとしては、電解液に対して安定であり、且つ、電気化学的に安定な無機フィラーが好ましい。

[0092] 無機フィラーとしては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化クロム、水酸化ジルコニウム、水酸化セリウム、水酸化ニッケル、水酸化ホウ素等の金属水酸化物；シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化マグネシウム等の金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグ

ネシウム等の炭酸塩；硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；などの粒子が挙げられる。無機フィラーは、金属水酸化物粒子及び金属酸化物粒子の少なくとも一種を含むことが好ましく、難燃性付与や除電効果の観点から、金属水酸化物粒子の少なくとも一種を含むことがより好ましく、水酸化マグネシウム粒子を含むことが更に好ましい。これらの無機フィラーは、１種を単独で使用しても２種以上を組み合わせ使用してもよい。無機フィラーは、シランカップリング剤等により表面修飾されたものでもよい。

[0093] 無機フィラーの粒子形状には制限はなく、球に近い形状でもよく、板状の形状でもよいが、電池の短絡抑制の観点からは、板状の粒子や、凝集していない一次粒子であることが好ましい。

[0094] 接着性多孔質層に無機フィラー（好ましくは金属水酸化物粒子及び金属酸化物粒子から選ばれる少なくとも一種、より好ましくは金属水酸化物粒子の少なくとも一種）が含まれる場合、無機フィラー含有量は、P V D F系樹脂及び無機フィラーの合計量に対して、１０質量％以上が好ましく、２０質量％以上がより好ましく、３０質量％以上が更に好ましく、８０質量％未満が好ましく、７０質量％以下がより好ましく、６５質量％以下が更に好ましく、６０質量％以下が更に好ましい。

[0095] [有機フィラー]

本開示における有機フィラーとしては、例えば、架橋ポリメタクリル酸メチル等の架橋アクリル系樹脂、架橋ポリスチレンなどが挙げられ、架橋ポリメタクリル酸メチルが好ましい。

[0096] 本開示における接着性多孔質層は、界面活性剤等の分散剤、湿潤剤、消泡剤、p H調整剤などの添加剤を含んでいてもよい。分散剤は、接着性多孔質層を形成するための塗工液に、分散性、塗工性及び保存安定性を向上させる目的で添加される。湿潤剤、消泡剤、p H調整剤は、接着性多孔質層を形成するための塗工液に、例えば、多孔質基材とのなじみをよくする目的、塗工液へのエア噛み込みを抑制する目的、又はp H調整の目的で添加される。

[0097] [接着性多孔質層の特性]

本開示において接着性多孔質層の重量は、電池の負荷特性の観点から、多孔質基材の片面において $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。前記重量が多孔質基材の片面において 0.5 g/m^2 以上であると、セパレータと電極との接着が良好であり、電池の負荷特性に優れる。一方、前記重量が多孔質基材の片面において 2.0 g/m^2 以下であると、セパレータのイオン透過性に優れ、電池の負荷特性に優れる。

[0098] 上記の観点から、接着性多孔質層の重量は、多孔質基材の片面において、 $0.75 \text{ g/m}^2 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、 $1.0 \text{ g/m}^2 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ であることが更に好ましい。接着性多孔質層の重量は、多孔質基材の両面の合計としては $1.0 \text{ g/m}^2 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $1.5 \text{ g/m}^2 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、 $2.0 \text{ g/m}^2 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ であることが更に好ましい。

[0099] 接着性多孔質層が多孔質基材の両面に設けられている場合、一方の面における接着性多孔質層の重量と、他方の面における接着性多孔質層の重量との重量差は、両面合計の接着性多孔質層の重量に対して 20 質量%以下であることが好ましい。前記重量差が 20 質量%以下であると、セパレータがカーリングしにくいので、ハンドリング性がより向上する。

[0100] 接着性多孔質層の厚さは、多孔質基材の片面において、 $0.5 \mu\text{m} \sim 4 \mu\text{m}$ であることが好ましい。前記厚さが $0.5 \mu\text{m}$ 以上であると、電極に対する接着性が良好であり、電池のサイクル特性が向上する観点から好ましい。この観点からは、接着性多孔質層の厚さは、多孔質基材の片面において、 $1 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。一方、前記厚さが $4 \mu\text{m}$ 以下であると、セパレータのイオン透過性が良好であることにより電池の負荷特性が優れ、また、セパレータの幅方向における熱膨張率を 0%超 10%以下の範囲に制御しやすい。これらの観点からは、接着性多孔質層の厚さは、多孔質基材の片面において、 $3 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $2.5 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0101] 本開示において接着性多孔質層は、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%~80%であることが好ましい。空孔率が80%以下であると、電極と接着させるプレス工程に耐え得る力学特性を確保でき、また表面開口率が高くなり過ぎず、十分に強い接着を確保するのに適している。一方、空孔率が30%以上であると、イオン透過性が良好になる観点から好ましい。本開示における接着性多孔質層の空孔率の求め方は、多孔質基材の空孔率の求め方と同様である。

[0102] 接着性多孔質層は、平均孔径が10nm~200nmであることが好ましい。平均孔径が200nm以下であると、孔の不均一性が抑えられ、接着点が均等に散在し、電極に対する接着性がより向上する観点から好ましい。また、平均孔径が200nm以下であると、イオンの移動の均一性が高くサイクル特性及び負荷特性がより向上する観点から好ましい。一方、平均孔径が10nm以上であると、接着性多孔質層に電解液を含浸させたとき、接着性多孔質層を構成する樹脂が膨潤して孔を閉塞しイオン透過性が阻害されることが起きにくい。

[0103] 本開示において、接着性多孔質層の平均孔径（nm）は、すべての孔が円柱状であると仮定し、以下の式によって算出する。

$$d = 4V / S$$

式中、 d は接着性多孔質層の平均孔径（直径）、 V は接着性多孔質層1m²当たりの空孔体積、 S は接着性多孔質層1m²当たりの空孔表面積を表す。

接着性多孔質層1m²当たりの空孔体積 V は、接着性多孔質層の空孔率から算出する。接着性多孔質層1m²当たりの空孔表面積 S は、以下の方法で求める。

まず、多孔質基材の比表面積（m²/g）とセパレータの比表面積（m²/g）とを、窒素ガス吸着法にBET式を適用することにより、窒素ガス吸着量から算出する。これらの比表面積（m²/g）にそれぞれの目付（g/m²）を乗算して、それぞれの1m²当たりの空孔表面積を算出する。そして、多孔質基材1m²当たりの空孔表面積をセパレータ1m²当たりの空孔表面積から減算して、接着性多孔質層1m²当たりの空孔表面積 S を算出する。

[0104] [非水系二次電池用セパレータの特性]

本開示のセパレータの厚さは、電池のエネルギー密度及び出力特性の観点からは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。本開示のセパレータの厚さは、機械的強度の観点からは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

[0105] 本開示のセパレータの突刺強度は、 $250\text{ g}\sim 1000\text{ g}$ が好ましく、 $300\text{ g}\sim 600\text{ g}$ がより好ましい。セパレータの突刺強度の測定方法は、多孔質基材の突刺強度の測定方法と同様である。

[0106] 本開示のセパレータの空孔率は、電極との接着性、ハンドリング性、イオン透過性、及び力学特性の観点から、 $30\%\sim 60\%$ が好ましい。本開示におけるセパレータの空孔率の求め方は、多孔質基材の空孔率の求め方と同様である。

[0107] 本開示のセパレータのガーレ値（JIS P8117：2009）は、機械強度と膜抵抗のバランスがよい観点から、 $50\text{ 秒}/100\text{ cc}\sim 800\text{ 秒}/100\text{ cc}$ が好ましく、 $50\text{ 秒}/100\text{ cc}\sim 400\text{ 秒}/100\text{ cc}$ がより好ましく、 $100\text{ 秒}/100\text{ cc}\sim 300\text{ 秒}/100\text{ cc}$ が更に好ましい。

[0108] 本開示のセパレータは、イオン透過性の観点から、セパレータ（多孔質基材上に接着性多孔質層を形成した状態）のガーレ値から多孔質基材のガーレ値を減算した値が、 $90\text{ 秒}/100\text{ cc}$ 以下であることが好ましく、 $80\text{ 秒}/100\text{ cc}$ 以下であることがより好ましく、 $70\text{ 秒}/100\text{ cc}$ 以下であることが更に好ましい。前記値が $90\text{ 秒}/100\text{ cc}$ 以下であることで、接着性多孔質層が緻密になり過ぎずイオン透過性が良好に保たれ、優れた電池特性が得られる。前記値の下限は、特に制限はなく、 $0\text{ 秒}/100\text{ cc}$ 以上である。

[0109] 本開示において、接着性多孔質層と多孔質基材との間の剥離強度は、電極との接着性及びイオン透過性の観点から、 $0.20\text{ N}/12\text{ mm}\sim 1.20\text{ N}/12\text{ mm}$ が好ましい。前記剥離強度が $0.20\text{ N}/12\text{ mm}$ 以上である

と、接着性多孔質層と多孔質基材との接着に優れ、その結果、電極とセパレータとの接着性が良好となる。この観点から、前記剥離強度は、 $0.20\text{ N}/12\text{ mm}$ 以上が好ましく、 $0.25\text{ N}/12\text{ mm}$ 以上がより好ましい。前記剥離強度が $1.20\text{ N}/12\text{ mm}$ 以下であると、セパレータのイオン透過性に優れる。この観点から、前記剥離強度は、 $1.20\text{ N}/12\text{ mm}$ 以下が好ましく、 $1.10\text{ N}/12\text{ mm}$ 以下がより好ましく、 $1.00\text{ N}/12\text{ mm}$ 以下が更に好ましく、 $0.50\text{ N}/12\text{ mm}$ 以下が更に好ましい。

[0110] 本開示のセパレータの膜抵抗は、電池の負荷特性の観点から、 $1\text{ ohm}\cdot\text{cm}^2\sim 10\text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ が好ましい。ここで膜抵抗とは、セパレータに電解液を含浸させたときの抵抗値であり、交流法にて測定される。膜抵抗の値は電解液の種類、温度によって異なるが、上記の値は電解液として 1 mol/L LiBF_4 -プロピレンカーボネート：エチレンカーボネート（質量比1：1）を用い、 20°C にて測定した値である。

[0111] 本開示のセパレータの曲路率は、イオン透過性の観点から、1.5～2.5が好ましい。セパレータの曲路率は、下記の式により求める値である。

$$\tau = \{ (R \times \varepsilon / 100) / (r \times t) \}^{1/2}$$

式中、 τ はセパレータの曲路率、 R は電解液を含浸させたときのセパレータの膜抵抗（ $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ ）、 r は電解液の比抵抗（ $\text{ohm}\cdot\text{cm}$ ）、 ε はセパレータの空孔率（％）、 t はセパレータの膜厚（ cm ）を表す。電解液としては、 1 mol/L LiBF_4 -プロピレンカーボネート：エチレンカーボネート（質量比1：1）を用いる。膜抵抗の測定は、 20°C にて行う。

[0112] 本開示のセパレータの帯電性は、JIS L1094：1997に記載の半減期測定法により確認できる。ただし、セパレータの使用環境はドライ環境であることから、その環境を想定して帯電性を確認することが望ましい。本開示においては、露点 -50°C の環境下で試料を1時間以上放置して調湿した後、露点 -50°C の環境下で測定された半減期を帯電性の指標とする。良好なハンドリング性を確保するためには、このような方法で測定された半減期は小さいほど好ましく、半減期が小さいほど帯電防止効果が高いことを意

味する。本開示では、接着多孔質層に層状粘土鉱物を含むことで飛躍的に帯電防止効果が向上する。

[0113] 本開示のセパレータに含まれる水分量（質量基準）は1000ppm以下が好ましい。セパレータの水分量が少ないほど、電池を構成した場合に電解液と水との反応を抑えることができ、電池内でのガス発生を抑えることができ、電池のサイクル特性が向上する。この観点から、セパレータに含まれる水分量（質量基準）は800ppm以下がより好ましく、500ppm以下が更に好ましい。

[0114] [非水系二次電池用セパレータの製造方法]

本開示のセパレータは、例えば、少なくともPVD F系樹脂を含む塗工液を多孔質基材上に塗工し塗工層を形成し、次いで塗工層に含まれるPVD F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形成する方法で製造される。具体的には、接着性多孔質層は、例えば、以下の湿式塗工法によって形成することができる。以下は、接着性多孔質層に結晶形態制御剤を含む実施形態を例に説明する。

[0115] 湿式塗工法は、（i）PVD F系樹脂及び結晶形態制御剤（好ましくは層状粘土鉱物）を溶媒に溶解又は分散させて塗工液を調製する塗工液調製工程、（ii）塗工液を多孔質基材の片面又は両面に塗工して塗工層を形成する塗工工程、（iii）塗工層を凝固液に接触させてPVD F系樹脂を固化させ、多孔質基材の片面又は両面にPVD F系樹脂及び結晶形態制御剤（好ましくは層状粘土鉱物）を含有する接着性多孔質層を備えた複合膜を得る凝固工程、（iv）複合膜を水洗する水洗工程、及び（v）複合膜から水を除去する乾燥工程、を行って、多孔質基材上に接着性多孔質層を形成する製膜法である。本開示のセパレータに好適な湿式塗工法の詳細は、以下のとおりである。

[0116] （i）塗工液調製工程

塗工液調製工程は、PVD F系樹脂及び結晶形態制御剤（好ましくは層状粘土鉱物）を含有する塗工液を調製する工程である。塗工液は、例えば、PVD F系樹脂を溶媒に溶かし、さらに結晶形態制御剤（好ましくは層状粘土

鉱物)を分散させて調製する。

- [0117] 塗工液の調製に用いる、P V D F系樹脂を溶かす溶媒（以下、「良溶媒」ともいう。）としては、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の極性アミド溶媒が好適に用いられる。
- [0118] 良好な多孔構造を有する多孔質層を形成する観点から、相分離を誘発させる相分離剤を良溶媒に混合することが好ましい。相分離剤としては、水、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール等が挙げられる。相分離剤は、塗工に適切な粘度が確保できる範囲で良溶媒と混合することが好ましい。
- [0119] 塗工液の調製に用いる溶媒としては、良好な多孔構造を形成する観点から、良溶媒を60質量%以上、相分離剤を40質量%以下含む混合溶媒が好ましい。
- [0120] 塗工液における樹脂の濃度は、良好な多孔構造を形成する観点から、塗工液の質量に対して1質量%~20質量%であることが好ましい。
- [0121] 接着性多孔質層にフィラーやその他の成分を含有させる場合は、塗工液中にフィラーやその他の成分を溶解又は分散させればよい。塗工液における層状粘土鉱物及びフィラーの合計濃度は、塗工液の質量に対して0.01質量%~20質量%であることが好ましい。
- [0122] 塗工液は、界面活性剤等の分散剤、増粘剤、湿潤剤、消泡剤、pH調整剤等を含有していてもよい。これらの添加剤は、非水系二次電池の使用状況において電気化学的に安定で電池内反応を阻害しないものであれば、残存するものであってもよい。
- [0123] (ii) 塗工工程
- 塗工工程は、多孔質基材の片面又は両面に、塗工液を塗工して塗工層を形成する工程である。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従来の塗工手段を

適用してよい。接着性多孔質層を多孔質基材の両面に形成する場合、塗工液を両面同時に基材へ塗工することが生産性の観点から好ましい。

[0124] (iii) 凝固工程

凝固工程は、塗工層を凝固液に接触させて、相分離を誘発しつつP V D F系樹脂を固化させる工程である。凝固工程は、具体的には、塗工層を有する多孔質基材を凝固液に浸漬させることが好ましく、凝固液の入った槽（凝固槽）を通過させることがより好ましい。

[0125] 凝固液は、塗工液の調製に用いた良溶媒及び相分離剤と、水とから構成されるのが一般的である。良溶媒と相分離剤の混合比は、塗工液の調製に用いた混合溶媒の混合比に合わせるのが生産上好ましい。凝固液中の水の含有量は40質量%～90質量%であることが、多孔構造の形成および生産性の観点から適切である。水の含有量を制御することで相分離速度を調節することができ、接着性多孔質層におけるP V D F系樹脂の結晶構造を制御することができる。凝固液の温度は例えば20℃～50℃である。

[0126] (iv) 水洗工程

水洗工程は、複合膜に含まれている溶媒（塗工液を構成する溶媒、及び、凝固液を構成する溶媒）を除去する目的で行われる工程である。水洗工程は、具体的には、複合膜を水浴の中を搬送することによって行うことが好ましい。水洗用の水の温度は、例えば0℃～70℃である。

[0127] (v) 乾燥工程

乾燥工程は、水洗工程の後、複合膜から水を除去する工程である。乾燥方法は、限定はなく、例えば、複合膜を発熱部材に接触させる方法；温度及び湿度を調整したチャンバー内に複合膜を搬送する方法；複合膜に熱風をあてる方法；などが挙げられる。

[0128] 接着性多孔質層は、上述した湿式塗工法以外にも、乾式塗工法でも製造し得る。乾式塗工法とは、少なくともP V D F系樹脂を含有する塗工液を多孔質基材に塗工し、この塗工層を乾燥させて溶媒を揮発除去することにより接着性多孔層を得る方法である。ただし、乾式塗工法は湿式塗工法と比べて多

孔層が緻密になりやすいので、良好な多孔構造を得られる観点から湿式塗工法の方が好ましい。

[0129] 接着性多孔質層の β 晶由来ピークの面積強度割合及び吸熱ピークの半値幅を制御する目的で、(iv)水洗工程又は(v)乾燥工程の前後に延伸工程を設けてもよい。延伸温度は $20^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ が好ましく、延伸倍率は 1.01 倍 ~ 1.10 倍が好ましい。

[0130] <非水系二次電池>

本開示の非水系二次電池は、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池であり、正極と、負極と、本開示の非水系二次電池用セパレータとを備える。ドーブとは、吸蔵、担持、吸着、又は挿入を意味し、正極等の電極の活物質にリチウムイオンが入る現象を意味する。

[0131] 本開示の非水系二次電池は、例えば、負極と正極とがセパレータを介して対向した電池素子が電解液と共に外装材内に封入された構造を有する。本開示の非水系二次電池は、非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池に好適である。

[0132] 本開示の非水系二次電池の一実施形態は、P V D F系樹脂及び層状粘土鉱物を含む接着性多孔質層を備えたセパレータを備える。該実施形態の非水系二次電池は、セパレータの接着性多孔質層が、P V D F系樹脂を含むことにより電極との接着に優れ且つ層状粘土鉱物を含むことにより帯電しにくいため、電池の内部抵抗の低減が図られており、電池出力に優れる。

[0133] 本開示の非水系二次電池の一実施形態は、多孔質基材と、多孔質基材の片面又は両面に設けられた、P V D F系樹脂及び層状粘土鉱物を含む接着性多孔質層と、を備え、接着性多孔質層の重量が多孔質基材の片面において $0.5\text{ g}/\text{m}^2\sim 2.0\text{ g}/\text{m}^2$ であるセパレータを備える。該実施形態の非水系二次電池は、電極とセパレータとの接着性が優れる結果、充放電における電池内反応が均一化され、負荷特性に優れる。

[0134] 以下、本開示の非水系二次電池が備える正極、負極、電解液及び外装材の態様例を説明する。

[0135] 正極は、正極活物質及びバインダ樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造としてよい。活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。正極活物質としては、例えばリチウム含有遷移金属酸化物等が挙げられ、具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 等が挙げられる。バインダ樹脂としては、例えばP V D F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、黒鉛粉末等の炭素材料が挙げられる。集電体としては、例えば厚さ $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ の、アルミ箔、チタン箔、ステンレス箔等が挙げられる。

[0136] 本開示のセパレータの一実施形態によれば、接着性多孔質層が耐酸化性に優れるため、接着性多孔質層を非水系二次電池の正極側に配置することで、正極活物質として、4.2V以上の高電圧で作動可能な $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 等を適用しやすい。

[0137] 負極は、負極活物質及びバインダ樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造としてよい。活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。負極活物質としては、リチウムを電気化学的に吸蔵し得る材料が挙げられ、具体的には例えば、炭素材料；ケイ素、スズ、アルミニウム等とリチウムとの合金；などが挙げられる。バインダ樹脂としては、例えばP V D F系樹脂、スチレンーブタジエン共重合体などが挙げられる。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、黒鉛粉末等の炭素材料が挙げられる。集電体としては、例えば厚さ $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ の、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔等が挙げられる。また、上記の負極に代えて、金属リチウム箔を負極として用いてもよい。

[0138] 電解液は、リチウム塩を非水系溶媒に溶解した溶液である。リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等が挙げられる。非水系溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、ビニレン

カーボネート等の環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びそのフッ素置換体等の鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル；などが挙げられ、これらは単独で用いても混合して用いてもよい。電解液としては、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを質量比（環状カーボネート：鎖状カーボネート）20：80～40：60で混合し、リチウム塩を0.5 mol/L～1.5 mol/L溶解したものが好適である。

[0139] 外装材としては、金属缶やアルミラミネートフィルム製パック等が挙げられる。電池の形状は角型、円筒型、コイン型等があるが、本開示のセパレータはいずれの形状にも好適である。

[0140] 本開示の非水系二次電池の製造方法としては、セパレータに電解液を含浸させて熱プレス処理（本明細書において「ウェットヒートプレス」という。）を行って電極に接着させることを含む製造方法；セパレータに電解液を含浸させずに熱プレス処理（本明細書において「ドライヒートプレス」という。）を行って電極に接着させることを含む製造方法；が挙げられる。

[0141] 本開示の非水系二次電池は、正極と負極との間に本開示のセパレータを配置した積層体を製造した後、この積層体を用いて、例えば下記の1)～3)の製造方法により製造できる。

[0142] 製造方法1) 積層体に熱プレス（ドライヒートプレス）して電極とセパレータとを接着した後、外装材（例えばアルミラミネートフィルム製パック。以下同じ）に収容し、そこに電解液を注入し、外装材の上からさらに積層体を熱プレス（ウェットヒートプレス）し、電極とセパレータとの接着と、外装材の封止とを行う。

[0143] 製造方法2) 積層体を外装材に収容し、そこに電解液を注入し、外装材の上から積層体を熱プレス（ウェットヒートプレス）し、電極とセパレータとの接着と、外装材の封止とを行う。

[0144] 製造方法3) 積層体に熱プレス（ドライヒートプレス）して電極とセパレータとを接着した後、外装材に収容し、そこに電解液を注入し、外装材の封止

を行う。

[0145] 積層体を製造する際において、正極と負極との間にセパレータを配置する方式は、正極、セパレータ、負極をこの順に少なくとも1層ずつ積層する方式（所謂スタック方式）でもよく、正極、セパレータ、負極、セパレータをこの順に重ね、長さ方向に捲き回す方式でもよい。

[0146] 上記1)～3)の製造方法における熱プレス条件としては、ドライヒートプレス及びウェットヒートプレスそれぞれ、プレス圧は0.1 MPa～20 MPaが好ましく、温度は60℃～130℃（好ましくは70℃～110℃）が好ましい。

[0147] 本開示のセパレータは、最外層に接着性多孔質層を有することにより、電極と重ねることによって接着することが可能である。そのため、電池の製造過程において、プレスを施すことは必須ではないが、電極とセパレータとの接着を強める観点からは、プレスを施すことが好ましい。さらに電極とセパレータとの接着を強める観点からは、プレスは、加熱しながら加圧（熱プレス）する方法が好ましい。

実施例

[0148] 以下に実施例を挙げて、本開示のセパレータ及び非水系二次電池をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理手順等は、本開示の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本開示のセパレータ及び非水系二次電池の範囲は、以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0149] <測定方法、評価方法>

実施例及び比較例で適用した測定方法及び評価方法は、以下のとおりである。

[0150] [樹脂の重量平均分子量]

樹脂の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー分析装置（日本分光社GPC-900）を用い、カラムに東ソー社TSKGel SUPER AWM-Hを2本用い、溶媒にN,N-ジメチルホルムアミドを使用し、温

度 40℃、流量 10 ml/min の条件で、ポリスチレン換算の分子量として測定した。

[0151] [膜厚]

多孔質基材及びセパレータの膜厚 (μm) は、接触式の厚み計 (ミットヨ社 L I T E M A T I C) にて 20 点を測定し、これを平均することで求めた。測定端子は直径 5 mm の円柱状の端子を用い、測定中に 7 g の荷重が印加されるように調整した。

[0152] [接着性多孔質層の重量]

接着性多孔質層の重量 (g/m^2) は、セパレータの目付から多孔質基材の目付を減算することにより、両面の合計の重量を求めた。目付 (1m^2 当たりの重量) は、セパレータ乃至多孔質基材を $10\text{cm} \times 30\text{cm}$ に切り出して重量を測定し、重量を面積で除することで求めた。

[0153] [P V D F 系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度割合]

セパレータから接着性多孔質層を剥離し、粉末状の試料 100 mg を得て、下記のとおり X 線回折測定を実施した。

・測定装置：試料水平型強力 X 線回折測定装置、リガク社 R I N T - T T R I I I

・X 線源：Cu-K α ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$)、回転対陰極、出力 50 kV $\times$ 300 mA (15 kW)

・平行ビーム光学系：発散スリット (DS) 1 mm、発散縦制限スリット (HS) 10 mm、散乱スリット (SS) 開放、受光スリット (RS) 開放。粉末回折用の長尺スリットを使用。

・測定条件： $2\theta/\theta$ 走査、走査角 (2θ) $18^\circ \sim 23^\circ$ 、ステップスキャン測定 (FT 測定)、ステップ幅 0.01° 、4 秒走査。Si 無反射板を使用。

[0154] X 線回折測定の結果を、粉末 X 線回折パターン解析ソフトウェア (リガク社 J A D E 6. 5) を使用し解析した。ポリフッ化ビニリデン (即ち、フッ化ビニリデンの単独重合体) の α 晶のピーク位置 ($2\theta = 20^\circ$) 及び β 晶

のピーク位置 ($2\theta = 20.7^\circ$) に基き、ピークの分離及び帰属の決定を行った。 α 晶由来ピークの面積強度 ($2\theta = 20^\circ$ 付近に存在する (020) 面のピークの面積強度) と、 β 晶由来ピークの面積強度 ($2\theta = 20.7^\circ$ 付近に存在する (110) 面のピーク及び (200) 面のピークの合計面積強度) から、下記の式に従って β 晶由来ピークの面積強度割合を求めた。

[0155] β 晶由来ピークの面積強度割合 [%] = β 晶由来ピークの面積強度 $\div$ (α 晶由来ピークの面積強度 + β 晶由来ピークの面積強度) $\times 100$

[0156] [接着性多孔質層の吸熱ピークの半値幅]

セパレータから接着性多孔質層を剥離し、粉末状の試料 5 mg を得た。示差走査熱量計 (TA インスツルメンツ・ジャパン社 Q20) により、基準物質としてアルミナ粉末を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定を行い、DSC 曲線を得た。該 DSC 曲線から、吸熱ピークの半値幅を求めた。

[0157] [多孔質基材と接着性多孔質層との間の剥離強度]

セパレータの一方の接着性多孔質層表面に幅 12 mm、長さ 15 cm の粘着テープ (Scotch 社、品番 550R-12) を貼り、セパレータを粘着テープの幅及び長さに合わせてカットし測定サンプルとした。粘着テープをセパレータに貼る際、長さ方向をセパレータの MD 方向に一致させた。なお、粘着テープは、一方の接着性多孔質層を剥がすための支持体として用いたものである。測定サンプルを、温度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ の雰囲気中に 24 時間以上放置し、同じ雰囲気中で以下の測定を行った。

[0158] 粘着テープを直下の接着性多孔質層と共に 10 cm 程度剥がし、粘着テープ及び接着性多孔質層の積層体 (1) と、多孔質基材及びもう一方の接着性多孔質層の積層体 (2) とに 10 cm 程度分離した。積層体 (1) の端部をテンシロン (オリエンテック社 RTC-1210A) の上部チャックに固定し、積層体 (2) の端部をテンシロンの下部チャックに固定した。測定サンプルを重力方向につるして、引張角度 (測定サンプルに対する積層体 (1) の角度) が 180° になるようにした。引張速度 $20\text{ mm}/\text{min}$ で積層体

(1) を引っ張り、多孔質基材から積層体 (1) が剥離する際の荷重を測定した。測定開始 10 mm から 40 mm までの荷重を 0.4 mm 間隔で採取し、その平均を剥離強度 ($\text{N}/12 \text{ mm}$) とした。

[0159] [帯電性 (帯電減衰半減期)]

JIS L1094 : 1997 に記載の半減期測定法にて、帯電電荷減衰度測定装置 (シシド静電気社オネストメーターアナライザー V1) を用いて、セパレータの帯電減衰半減期 (秒) を測定した。測定は、試料を露点 -50°C のドライルーム内に 1 日放置して調湿し、放置後の試料に対して露点 -50°C のドライルーム内で行った。

[0160] [ガーレ値]

多孔質基材及びセパレータのガーレ値 (秒/ 100 cc) は、JIS P8117 : 2009 に従い、ガーレ式デンソメータ (東洋精機社 G-B2C) を用いて測定した。セパレータのガーレ値から多孔質基材のガーレ値を減算した値を「 Δ ガーレ値」として表 2 に示す。

[0161] [電極とセパレータの剥離強度 (1)]

正極活物質であるコバルト酸リチウム粉末 89.5 g、導電助剤であるアセチレンブラック 4.5 g、及びバインダであるポリフッ化ビニリデン 6 g を、ポリフッ化ビニリデンの濃度が 6 質量%となるように N-メチルピロリドンに溶解し、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厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔の片面に塗布し、乾燥後プレスして、正極活物質層を有する正極を得た。

[0162] 上記で得た正極 (片面塗工) とアルミ箔 (厚さ $20 \mu\text{m}$) をそれぞれ幅 1.5 cm、長さ 7 cm にカットし、以下の実施例及び比較例で得た各セパレータを幅 1.8 cm、長さ 7.5 cm にカットした。正極-セパレーター-アルミ箔の順に積層して積層体を作製した。該積層体に電解液 (1 mol/L LiBF_4 -エチレンカーボネート : プロピレンカーボネート [質量比 1 : 1]) を浸み込ませて、アルミラミネートフィルム製のパック中に収容した。次いで、真空シーラーを用いてパック内を真空状態にし、熱プレス機を用

いてパックごと積層体を熱プレスして、正極とセパレータとの接着を行った。熱プレスの条件は、下記のとおりとした。

- ・荷重：1 MPa。
- ・熱プレス温度：70℃から130℃に亘り5℃きざみで変化させた。
- ・熱プレス時間：2分間。

[0163] 熱プレス後、パックを開封し積層体を取り出し、積層体からアルミ箔を取り除いたものを測定サンプルとした。測定サンプルの正極の無塗工面を金属板に両面テープで固定し、金属板をテンシロン（エー・アンド・デイ社STB-1225S）の下部チャックに固定した。この際、測定サンプルの長さ方向が重力方向になるように、金属板をテンシロンに固定した。セパレータを下部の端から2cm程度正極から剥がして、その端部を上部チャックに固定し、引張角度（測定サンプルに対するセパレータの角度）が180°になるようにした。引張速度20mm/minでセパレータを引っ張り、正極からセパレータが剥離する際の荷重を測定した。測定開始10mmから40mmまでの荷重を0.4mm間隔で採取し、平均を算出し、電極とセパレータの剥離強度（N/15mm）とした。

[0164] 図1に示すように、縦軸が電極とセパレータの剥離強度、横軸が熱プレス温度であるグラフ上に測定値をプロットし、隣り合うプロット同士を直線で結び、剥離強度が0.2N/15mm以上である温度範囲の下限値、上限値、及び下限値と上限値との差（温度幅）を求めた。剥離強度（1）に関して、剥離強度が0.2N/15mm以上である熱プレス温度の範囲を「ウェット接着温度範囲」という。

[0165] [電極とセパレータの剥離強度（2）]

前記[電極とセパレータの剥離強度（1）]における正極作製と同様にして正極を作製した。正極（片面塗工）とアルミ箔（厚さ20μm）をそれぞれ幅1.5cm、長さ7cmにカットし、以下の実施例及び比較例で得た各セパレータを幅1.8cm、長さ7.5cmにカットした。正極－セパレータ－アルミ箔の順に積層して積層体を作製し、該積層体をアルミラミネート

フィルム製のパック中に収容した。次いで、真空シーラーを用いてパック内を真空状態にし、熱プレス機を用いてパックごと積層体を熱プレスして、正極とセパレータとの接着を行った。熱プレスの条件は、下記のとおりとした。

- ・荷重：1 MPa。
- ・熱プレス温度：70℃から130℃に亘り5℃きざみで変化させた。
- ・熱プレス時間：2分間。

[0166] 熱プレス後、パックを開封し積層体を取り出し、積層体からアルミ箔を取り除いたものを測定サンプルとした。この測定試料を用い、前記「電極とセパレータの剥離強度（1）」の測定と同じ方法で、電極とセパレータの剥離強度（N／15 mm）を測定した。そして、図1に示すように、縦軸が電極とセパレータの剥離強度、横軸が熱プレス温度であるグラフ上に測定値をプロットし、隣り合うプロット同士を直線で結び、剥離強度が0.02 N／15 mm以上である温度範囲の下限値、上限値、及び下限値と上限値との差（温度幅）を求めた。剥離強度（2）に関して、剥離強度が0.02 N／15 mm以上である熱プレス温度の範囲を「ドライ接着温度範囲」という。

[0167] 「電池の製造歩留まり」

ー正極の作製ー

前記「電極とセパレータの剥離強度（1）」における正極作製と同様にして正極を作製した。

[0168] ー負極の作製ー

負極活物質である人造黒鉛300 g、バインダであるスチレンーブタジエン共重合体の変性体を40質量%含む水溶性分散液7.5 g、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース3 g、及び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 μmの銅箔に塗布し、乾燥後プレスして、負極活物質層を有する負極を得た。

[0169] ー電池の作製ー

以下の実施例及び比較例で得た各セパレータ（幅 108 mm）を 2 枚用意して重ね、MD 方向の一端をステンレス製の巻芯に巻きつけた。2 枚のセパレータの間にリードタブを溶接した正極（幅 106.5 mm）をはさみ、一方のセパレータ上にリードタブを溶接した負極（幅 107 mm）を配置し、この積層体を巻回して、巻回電極体を連続的に 60 個作製した。得られた巻回電極体を、アルミラミネートフィルム製パック中に収容し電解液（1 mol/L LiPF₆-エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート [質量比 3 : 7]）を浸み込ませ、真空シーラーを用いて封入した。次いで、巻回電極体及び電解液を収容したアルミラミネートフィルム製パックに対して、熱プレス機により熱プレスを行い、電池を得た。熱プレスの条件は、下記のとおりとした。

- ・荷重：1 MPa。
- ・熱プレス温度：表 2 に示す 3 通りの温度。温度ごとに 20 個ずつ作製した。
- ・熱プレス時間：2 分間。

[0170] 一試験一

電池に対して 100 サイクルの充放電を行った。この試験において、充電は 0.5 C 且つ 4.2 V の定電流定電圧充電とし、放電は 0.5 C 且つ 2.75 V カットオフの定電流放電とした。100 サイクルの充放電後、電池を解体し、負極上に析出しているリチウムデンドライトを観察した。リチウムデンドライトが観察されない場合を合格と判断し、リチウムデンドライトが観察された場合を不合格と判断した。そして、合格した電池の個数割合（％）を算出し、下記のとおり分類した。

- A：合格した個数割合が 100％である。
- B：合格した個数割合が 95％以上 100％未満である。
- C：合格した個数割合が 95％未満である。

[0171] [電極とセパレータの剥離強度（3）]

前記 [電極とセパレータの剥離強度（1）] における正極作製と同様にし

て正極を作製した。正極（片面塗工）とアルミ箔（厚さ $20\ \mu\text{m}$ ）をそれぞれ幅 $1.5\ \text{cm}$ 、長さ $7\ \text{cm}$ にカットし、以下の実施例及び比較例で得た各セパレータを幅 $1.8\ \text{cm}$ 、長さ $7.5\ \text{cm}$ にカットした。正極－セパレータ－アルミ箔の順に積層して積層体を作製した。該積層体に電解液（ $1\ \text{mol/L LiBF}_4$ －エチレンカーボネート：プロピレンカーボネート〔質量比 $1:1$ 〕）を浸み込ませて、アルミラミネートフィルム製のパック中に収容した。次いで、真空シーラーを用いてパック内を真空状態にし、熱プレス機を用いてパックごと積層体を熱プレスして、正極とセパレータとの接着を行った。熱プレスの条件は、下記のとおりとした。

- ・荷重： $1\ \text{MPa}$ 。
- ・熱プレス温度：表2に示す温度。
- ・熱プレス時間：2分間。

[0172] 熱プレス後、パックを開封し積層体を取り出し、積層体からアルミ箔を取り除いたものを測定サンプルとした。この測定試料を用い、前記〔電極とセパレータの剥離強度（1）〕の測定と同じ方法で、電極とセパレータの剥離強度（ $\text{N}/15\ \text{mm}$ ）を測定した。

[0173] 〔電池の負荷特性〕

－正極の作製－

前記〔電極とセパレータの剥離強度（1）〕における正極作製と同様にし
て正極を作製した。

[0174] －負極の作製－

前記〔電池の製造歩留まり〕における負極作製と同様にして負極を作製した。

[0175] －電池の作製－

正極と負極にリードタブを溶接し、正極、以下の実施例及び比較例で得た各セパレータ、負極の順に積層し、積層体を作製した。アルミラミネートフィルム製のパック中に、前記積層体を挿入し、さらに電解液（ $1\ \text{mol/L LiPF}_6$ －エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート〔質量比 3

： 7]) を注入し、積層体に電解液を浸み込ませた。次いで、真空シーラーを用いて前記パック内を真空状態にして仮封止し、前記パックごと前記積層体の積層方向に熱プレス機を用いて熱プレスを行い、これにより、電極とセパレータとの接着と、パックの封止とを行った。熱プレスの条件は、下記のとおりとした。

- ・荷重：電極 1 cm^2 当たり 10 kg 。
- ・熱プレス温度：表 2 に示す [剥離強度 (3)] における熱プレス温度と同じ。
- ・熱プレス時間：2 分間。

[0176] ー試験ー

25℃の環境下、電池に充放電を行い、0.2Cで放電した際の放電容量と、2Cで放電した際の放電容量とを測定し、後者を前者で除して得られた値(%)を負荷特性とした。充電条件は0.2C、4.2Vの定電流定電圧充電8時間とし、放電条件は2.75Vカットオフの定電流放電とした。

[0177] <セパレータの作製>

[実施例1]

溶媒にPVD F系樹脂及び層状粘土鉱物を溶解又は分散して塗工液を調製した。塗工液を多孔質基材の両面に等量塗工し、凝固液に浸漬して固化させ複合膜を得た。次いで、複合膜を水洗及び乾燥して、多孔質基材の両面に接着性多孔質層が形成されたセパレータを得た。材料の詳細は下記のとおりである。

[0178] ・溶媒：ジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールの混合液、混合比(質量比)80:20。

・PVD F系樹脂：フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、重量平均分子量11.3万、ヘキサフルオロプロピレン含有量2.4モル%。

・層状粘土鉱物：ルーセントタイトSEN(片倉コープアグリ社)、有機オニウムイオン変性ヘクトライト、アスペクト比30。

- ・塗工液：P V D F系樹脂の濃度が5.0質量%、P V D F系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比（質量比）99：1。
- ・多孔質基材：ポリエチレン微多孔膜、膜厚9 μ m、空孔率40%、ガーレ値152秒／100cc。
- ・凝固液：ジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールと水の混合液、混合比（質量比）30：8：62、温度40℃。

[0179] [実施例2]

塗工液に含まれるP V D F系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比を98：2に変更した以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に接着性多孔質層が形成されたセパレータを得た。

[0180] [実施例3]

塗工液に含まれるP V D F系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比を95：5に変更した以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に接着性多孔質層が形成されたセパレータを得た。

[0181] [実施例4]

溶媒にP V D F系樹脂を溶解して塗工液を調製した。塗工液を多孔質基材の両面に等量塗工し、60℃で12分間乾燥した後、凝固液に浸漬して固化させ複合膜を得た。次いで、複合膜を水洗及び乾燥して、多孔質基材の両面に接着性多孔質層が形成されたセパレータを得た。材料の詳細は下記のとおりである。

- [0182] ・溶媒：ジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールの混合液、混合比（質量比）80：20。
- ・P V D F系樹脂：フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、重量平均分子量113万、ヘキサフルオロプロピレン含有量2.4モル%。
 - ・塗工液：P V D F系樹脂の濃度が5.0質量%。
 - ・多孔質基材：ポリエチレン微多孔膜、膜厚9 μ m、空孔率40%、ガーレ値152秒／100cc。

・凝固液：ジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールと水の混合液、混合比（質量比）30：8：62、温度40℃。

[0183] [比較例1]

層状粘土鉱物を添加せずに塗工液を作製した以外は実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に接着性多孔質層が形成されたセパレータを得た。

[0184] [実施例5]

溶媒にPVD F系樹脂及び層状粘土鉱物を溶解又は分散して塗工液を調製した。塗工液を多孔質基材の両面に等量塗工し、凝固液に浸漬して固化させ複合膜を得た。次いで、複合膜を水洗及び乾燥して、多孔質基材の両面に接着性多孔質層が形成されたセパレータを得た。材料の詳細は下記のとおりである。

[0185] ・溶媒：ジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールの混合液、混合比（質量比）80：20。

・PVD F系樹脂：フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、重量平均分子量113万、ヘキサフルオロプロピレン含有量2.4モル%。

・層状粘土鉱物：ルーセントタイトSTN（片倉コープアグリ社）、有機オニウムイオン変性ヘクトライト、アスペクト比30。

・塗工液：PVD F系樹脂の濃度が3.8質量%、PVD F系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比（質量比）99：1。

・多孔質基材：ポリエチレン微多孔膜、膜厚9μm、空孔率40%、ガーレ値152秒／100cc。

・凝固液：ジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールと水の混合液、混合比（質量比）30：8：62、温度40℃。

[0186] [実施例6]

塗工液に含まれるPVD F系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比を98：2に変更した以外は実施例5と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に接着

性多孔質層が形成されたセパレータを作製した。

[0187] [実施例 7]

塗工液に含まれる P V D F 系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比を 9 6 : 4 に変更した以外は実施例 5 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が形成されたセパレータを作製した。

[0188] [比較例 2]

層状粘土鉱物を添加せずに塗工液を作製した以外は実施例 5 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が形成されたセパレータを作製した。剥離強度 (1) は基準値以上にならなかった。剥離強度 (1) の最高値を表 2 に示す。

[0189] [実施例 8]

溶媒に P V D F 系樹脂及び層状粘土鉱物を溶解又は分散して塗工液を調製した。塗工液を多孔質基材の両面に等量塗工し、凝固液に浸漬して固化させ複合膜を得た。次いで、複合膜を水洗及び乾燥して、多孔質基材の両面に接着性多孔質層が形成されたセパレータを得た。材料の詳細は下記のとおりである。

[0190] ・溶媒：ジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールの混合液、混合比（質量比）8 0 : 2 0。

・P V D F 系樹脂：フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、重量平均分子量 1 9 3 万、ヘキサフルオロプロピレン含有量 1 . 1 モル%。

・層状粘土鉱物：ルーセントライト S E N（片倉コープアグリ社）、有機オニウムイオン変性ヘクトライト、アスペクト比 3 0。

・塗工液：P V D F 系樹脂の濃度が 3 . 8 質量%、P V D F 系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比（質量比）9 9 : 1。

・多孔質基材：ポリエチレン微多孔膜、膜厚 9 μ m、空孔率 4 0 %、ガーレ値 1 5 2 秒 / 1 0 0 c c。

・凝固液：ジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールと水の混合液

、混合比（質量比）30：8：62、温度40℃。

[0191] [実施例9]

塗工液に含まれるPVD F系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比を98：2に変更した以外は実施例8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が形成されたセパレータを得た。

[0192] [実施例10]

塗工液に含まれるPVD F系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比を96：4に変更した以外は実施例8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が形成されたセパレータを作製した。

[0193] [実施例11]

塗工液に含まれるPVD F系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比を94：6に変更した以外は実施例8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が形成されたセパレータを作製した。

[0194] [実施例12]

塗工液に含まれるPVD F系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比を92：8に変更した以外は実施例8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が形成されたセパレータを作製した。

[0195] [実施例13]

塗工量を変更した以外は実施例8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が形成されたセパレータを作製した。

[0196] [実施例14]

塗工量を変更した以外は実施例8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が形成されたセパレータを作製した。剥離強度（1）及び剥離強度（2）共に基準値以上にならなかった。剥離強度（1）及び剥離強度（2）の最高値を表2に示す。

[0197] [実施例15]

層状粘土鉱物をルーセントタイトSTN（片倉コープアグリ社、有機オニウムイオン変性ヘクトライト、アスペクト比30）に変更した以外は実施例8

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が形成されたセパレータを作製した。

[0198] [実施例 16]

塗工量を変更した以外は実施例 15 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が形成されたセパレータを作製した。

[0199] [実施例 17]

塗工液に含まれる P V D F 系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比を 9 8 : 2 に変更した以外は実施例 15 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が形成されたセパレータを作製した。

[0200] [実施例 18]

塗工液に含まれる P V D F 系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比を 9 6 : 4 に変更した以外は実施例 15 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が形成されたセパレータを得た。

[0201] [実施例 19]

塗工液に含まれる P V D F 系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比を 9 2 : 8 に変更した以外は実施例 15 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が形成されたセパレータを得た。

[0202] [実施例 20]

層状粘土鉱物をルーセントライト S P N（片倉コープアグリ社、有機オニウムイオン変性ヘクトライト、アスペクト比 30）に変更した以外は実施例 8 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が形成されたセパレータを作製した。

[0203] [実施例 21]

層状粘土鉱物をソマシフ M E E（片倉コープアグリ社、フッ素化マイカ、アスペクト比 50）に変更した以外は実施例 8 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が形成されたセパレータを作製した。

[0204] [実施例 22]

層状粘土鉱物をソマシフ M T E（片倉コープアグリ社、有機オニウムイオ

ン変性膨潤性雲母、アスペクト比50)に変更した以外は実施例8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が形成されたセパレータを作製した。

[0205] [実施例23]

溶媒に2種のPVD F系樹脂及び層状粘土鉱物を溶解又は分散して塗工液を調製した。塗工液を多孔質基材の両面に等量塗工し、凝固液に浸漬して固化させ複合膜を得た。次いで、複合膜を水洗及び乾燥して、多孔質基材の両面に接着性多孔質層が形成されたセパレータを得た。材料の詳細は下記のとおりである。

[0206] ・溶媒：ジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールの混合液、混合比(質量比)80:20。

・PVD F系樹脂A：フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、重量平均分子量193万、ヘキサフルオロプロピレン含有量1.1モル%。

・PVD F系樹脂B：フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、重量平均分子量47万、ヘキサフルオロプロピレン含有量4.8モル%。

・層状粘土鉱物：ルーセントタイトSTN(片倉コープアグリ社)、有機オニウムイオン変性ヘクトライト、アスペクト比30。

・塗工液：PVD F系樹脂の濃度が5.0質量%、PVD F系樹脂AとPVD F系樹脂Bの含有量比(質量比)50:50、PVD F系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比(質量比)99:1。

・多孔質基材：ポリエチレン微多孔膜、膜厚9 μ m、空孔率40%、ガーレ値152秒/100cc。

・凝固液：ジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールと水の混合液、混合比(質量比)30:8:62、温度40℃。

[0207] [比較例3]

層状粘土鉱物を添加せずに塗工液を作製した以外は実施例23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が形成されたセパレータを作製した。

[0208] [比較例 4]

層状粘土鉱物を添加せずに塗工液を作製した以外は実施例 8 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が形成されたセパレータを作製した。

[0209] [比較例 5]

溶媒に P V D F 系樹脂及び層状粘土鉱物を混合し、直径 0. 6 5 m m のビーズミルを用いて分散処理を行い、さらにアルミナを添加して分散処理を行い、塗工液を調製した。塗工液を多孔質基材の片面に塗工し、乾燥させ、水に 1 5 分間浸漬し相分離させた後、熱風をあてて乾燥して、多孔質基材の片面に接着性多孔質層（層厚 2. 2 5 μ m）が形成されたセパレータを得た。材料の詳細は下記のとおりである。本例は、電極とセパレータの剥離強度（1）～（3）のいずれの試験においても、電極と接着しなかった。

[0210] ・溶媒：N－メチルー２－ピロリドン。

・P V D F 系樹脂：フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、重量平均分子量 1 9 3 万、ヘキサフルオロプロピレン含有量 1. 1 モル％。

・層状粘土鉱物：ソマシフ M E E（片倉コープアグリ社）、フッ素化マイカ、アスペクト比 5 0。

・無機粒子：平均粒径 5 0 0 n m のアルミナ。

・塗工液：P V D F 系樹脂の濃度が 4. 0 質量％、P V D F 系樹脂と層状粘土鉱物の含有量比（質量比）9 5 : 5、アルミナ含有量が P V D F 系樹脂の 1 0 倍（質量基準）。

・多孔質基材：ポリエチレン微多孔膜、膜厚 9 μ m、空孔率 4 0 %、ガーレ値 1 5 2 秒／1 0 0 c c。

[0211] [実施例 2 4]

塗工液に水酸化マグネシウム粒子（協和化学工業社キスマ 5 P、平均粒子

径 $0.8\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $6.8\text{m}^2/\text{g}$)を添加し、PVD F系樹脂と水酸化マグネシウム粒子の含有量比が40:60である塗工液を作製した以外は実施例15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が形成されたセパレータを作製した。

[0212] [比較例6]

層状粘土鉱物を添加せずに塗工液を作製した以外は実施例24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が形成されたセパレータを作製した。剥離強度(2)は基準値以上にならなかった。剥離強度(2)の最高値を表2に示す。

[0213] 各実施例及び比較例のセパレータの物性及び評価結果を表1と表2に示す。

[0214]

[表1]

	接着性多孔質層										
	PVDF系樹脂			層状 粘土鉱物		無機 粒子	重量 (両面 合計)	β 晶由来 ピークの面積 強度割合	吸熱ピーク の半値幅	剥離 強度	帯電 減衰 半減期
	Mw	HFP	濃度								
		モル%	質量%	種類	質量比	種類	g/m ²	%	°C	N/12mm	sec
実施例 1	113万	2.4	5.0	SEN	1	—	2.2	20.9	17.0	1.03	800
実施例 2	113万	2.4	5.0	SEN	2	—	2.1	24.0	21.0	0.33	560
実施例 3	113万	2.4	5.0	SEN	5	—	2.2	36.0	23.0	0.21	130
実施例 4	113万	2.4	5.0	—	—	—	2.2	15.0	15.0	0.91	1000
比較例 1	113万	2.4	5.0	—	—	—	2.2	1.8	12.0	0.87	1000
実施例 5	113万	2.4	3.8	STN	1	—	2.2	11.0	17.0	1.01	350
実施例 6	113万	2.4	3.8	STN	2	—	2.2	19.6	19.0	0.32	75
実施例 7	113万	2.4	3.8	STN	4	—	2.2	24.9	23.0	0.20	15
比較例 2	113万	2.4	3.8	—	—	—	2.2	1.8	12.0	0.87	1000
実施例 8	193万	1.1	3.8	SEN	1	—	2.2	30.7	15.0	0.45	640
実施例 9	193万	1.1	3.8	SEN	2	—	2.3	31.8	16.9	0.28	300
実施例10	193万	1.1	3.8	SEN	4	—	2.3	32.2	19.0	0.21	190
実施例11	193万	1.1	3.8	SEN	6	—	2.2	33.3	20.8	0.13	90
実施例12	193万	1.1	3.8	SEN	8	—	2.2	35.5	21.2	0.10	70
実施例13	193万	1.1	3.8	SEN	1	—	4.4	30.7	15.0	0.35	650
実施例14	193万	1.1	3.8	SEN	1	—	0.9	30.7	15.0	0.38	630
実施例15	193万	1.1	3.8	STN	1	—	2.2	30.5	15.1	0.32	440
実施例16	193万	1.1	3.8	STN	1	—	3.2	30.5	15.1	0.32	320
実施例17	193万	1.1	3.8	STN	2	—	2.2	33.8	17.0	0.29	140
実施例18	193万	1.1	3.8	STN	4	—	2.2	32.2	17.5	0.23	40
実施例19	193万	1.1	3.8	STN	8	—	2.2	35.3	21.9	0.11	40
実施例20	193万	1.1	3.8	SPN	1	—	2.2	30.2	15.1	0.48	220
実施例21	193万	1.1	3.8	MEE	1	—	2.2	30.0	15.0	0.45	500
実施例22	193万	1.1	3.8	MTE	1	—	2.2	30.3	15.2	0.44	550
実施例23	193万	1.1	5.0	STN	1	—	2.2	21.6	18.9	0.44	450
	47万	4.8									
比較例 3	193万	1.1	5.0	—	—	—	2.2	5.1	15.3	0.42	1120
	47万	4.8									
比較例 4	193万	1.1	3.8	—	—	—	2.2	5.7	9.5	0.30	1190
比較例 5	193万	1.1	4.0	MEE	5	アルミナ	2.2	2.0	13.0	0.12	1020
実施例24	193万	1.1	3.8	STN	1	Mg(OH)2	3.8	31.7	16.2	0.32	200
比較例 6	193万	1.1	3.8	—	—	Mg(OH)2	3.8	5.7	8.5	0.26	800

[0215]

[表2]

	セパレータ			剥離強度(1)			剥離強度(2)			電池の製造歩留り		剥離強度(3)		電池の 負荷 特性
	膜厚	ガレ値	Δ ガレ値	ウェット接着 温度範囲			ドライ接着 温度範囲			熱プレス 温度	分類	熱プレス 温度	接着力	
				下限	上限	幅	下限	上限	幅					
μm	s/100cc	s/100cc	℃	℃	℃	℃	℃	℃	℃		℃	N/15mm	%	
実施例 1	12	197	45	82	95	13	78	102	24	85/90/95	A	90	0.31	92
実施例 2	12	193	41	83	97	14	79	104	25	85/90/95	A	90	0.32	93
実施例 3	12	195	43	83	97	14	82	98	16	85/90/95	B	90	0.33	91
実施例 4	12	203	51	83	95	12	82	95	13	85/90/95	B	90	0.30	90
比較例 1	12	194	42	83	93	10	83	95	12	85/90/95	C	90	0.30	84
実施例 5	12	194	42	79	100	21	78	104	26	85/90/95	A	90	0.29	92
実施例 6	12	194	42	81	95	14	78	105	27	85/90/95	A	90	0.24	93
実施例 7	12	199	47	82	95	13	79	104	25	85/90/95	A	90	0.27	91
比較例 2	12	194	42	0.13N/15mm			83	95	12	85/90/95	C	90	0.13	84
実施例 8	12	193	41	97	118	21	100	117	17	100/104/108	A	105	0.27	92
実施例 9	12	198	46	104	123	19	103	118	15	100/104/108	A	105	0.26	91
実施例 10	12	209	57	105	125	20	104	119	15	100/104/108	A	105	0.25	91
実施例 11	12	218	66	105	123	18	105	120	15	100/104/108	B	105	0.23	87
実施例 12	12	222	70	105	120	15	104	118	14	100/104/108	B	105	0.23	86
実施例 13	15	230	78	95	120	25	98	120	22	100/104/108	A	105	0.27	83
実施例 14	11	188	36	0.11N/15mm			0.008N/15mm			100/104/108	B	105	0.11	85
実施例 15	12	193	41	100	118	18	103	117	14	100/104/108	A	105	0.30	92
実施例 16	14	210	58	98	119	21	101	118	17	100/104/108	A	105	0.30	91
実施例 17	12	201	49	98	115	17	102	118	16	100/104/108	A	105	0.29	92
実施例 18	12	203	51	100	120	20	100	115	15	100/104/108	A	105	0.28	91
実施例 19	12	205	53	100	118	18	101	114	13	100/104/108	B	105	0.26	90
実施例 20	12	195	43	99	117	18	102	117	15	100/104/108	A	105	0.28	91
実施例 21	12	195	43	100	116	16	103	116	13	100/104/108	B	105	0.25	90
実施例 22	12	196	44	100	117	17	103	118	15	100/104/108	A	105	0.26	91
実施例 23	12	198	46	94	105	11	101	114	13	100/104/108	B	105	0.21	90
比較例 3	12	196	44	95	100	5	100	112	12	100/104/108	C	105	0.11	82
比較例 4	12	192	40	102	112	10	105	112	7	100/104/108	C	105	0.23	85
比較例 5	11	202	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例 24	14	199	47	100	118	18	103	117	14	100/104/108	A	105	0.20	92
比較例 6	14	198	46	107	115	8	0.015N/15mm			100/104/108	C	105	0.14	83

[0216] 実施例 1、実施例 2 及び比較例 1 について、電極とセパレータの剥離強度 (1) と熱プレス温度との関係を図 1 に示す。実施例 1 においては、ウェット接着温度範囲 (剥離強度が 0.2 N/15 mm 以上である熱プレス温度の範囲) の下限値は 82 °C、上限値は 95 °C、その温度幅は 13 °C である。実施例 2 においては、ウェット接着温度範囲の下限値は 83 °C、上限値は 97 °C、その温度幅は 14 °C である。比較例 1 においては、ウェット接着温度範囲の下限値は 83 °C、上限値は 93 °C、その温度幅は 10 °C である。接着性

多孔質層におけるP V D F系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度割合が10%～100%の範囲である本実施形態は、ウェット接着温度範囲が広い。

[0217] 2015年3月24日に出願された日本国出願番号第2015-61570号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。2015年6月1日に出願された日本国出願番号第2015-111461号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

[0218] 本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質基材と、
前記多孔質基材の片面又は両面に設けられ、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、
前記接着性多孔質層は、X線回折法で測定して得たX線回折スペクトルにおいて、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の α 晶由来ピークの面積強度とポリフッ化ビニリデン系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度との合計に占めるポリフッ化ビニリデン系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度の割合が10%以上100%以下である、
非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項2] 前記接着性多孔質層は、X線回折法で測定して得たX線回折スペクトルにおいて、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の α 晶由来ピークの面積強度とポリフッ化ビニリデン系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度との合計に占めるポリフッ化ビニリデン系樹脂の β 晶由来ピークの面積強度の割合が10%以上35%以下である、請求項1に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項3] 前記接着性多孔質層は、示差走査熱量測定を行って得た示差走査熱量曲線において、吸熱ピークの半値幅が15℃以上30℃以下である、請求項1又は請求項2に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項4] 前記接着性多孔質層がさらに結晶形態制御剤を含む、請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項5] 前記結晶形態制御剤が層状粘土鉱物である、請求項4に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項6] 前記層状粘土鉱物が、ヘクトライト、サポナイト、スチブンサイト、バイデライト、モンモリロナイト及び膨潤性雲母からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項5に記載の非水系二次電池用セパレータ。

- [請求項7] 前記層状粘土鉱物が、インターカレート剤による処理を施された層状粘土鉱物である、請求項5又は請求項6に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項8] 前記層状粘土鉱物が、有機オニウムイオンを層間に有する層状粘土鉱物である、請求項5～請求項7のいずれか一項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項9] 前記接着性多孔質層に含まれる前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂と前記層状粘土鉱物の質量比が99.9：0.1～95.0：5.0である、請求項5～請求項8のいずれか一項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項10] 前記接着性多孔質層の重量が前記多孔質基材の片面において0.5 g/m²以上2.0 g/m²以下である、請求項1～請求項9のいずれか一項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項11] 前記多孔質基材と前記接着性多孔質層との間の剥離強度が0.20 N/12 mm以上1.20 N/12 mm以下である、請求項1～請求項10のいずれか一項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項12] 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、90秒/100 cc以下である、請求項1～請求項11のいずれか一項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項13] 前記接着性多孔質層がさらに金属水酸化物粒子及び金属酸化物粒子からなる群より選ばれる少なくとも1種の粒子を含み、
前記接着性多孔質層における前記粒子の含有量が、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂と前記粒子の合計量に対して10質量%以上80質量%未満である、請求項1～請求項12のいずれか一項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項14] 多孔質基材と、
前記多孔質基材の片面又は両面に設けられ、ポリフッ化ビニリデン系樹脂及び層状粘土鉱物を含む接着性多孔質層と、

を備え、

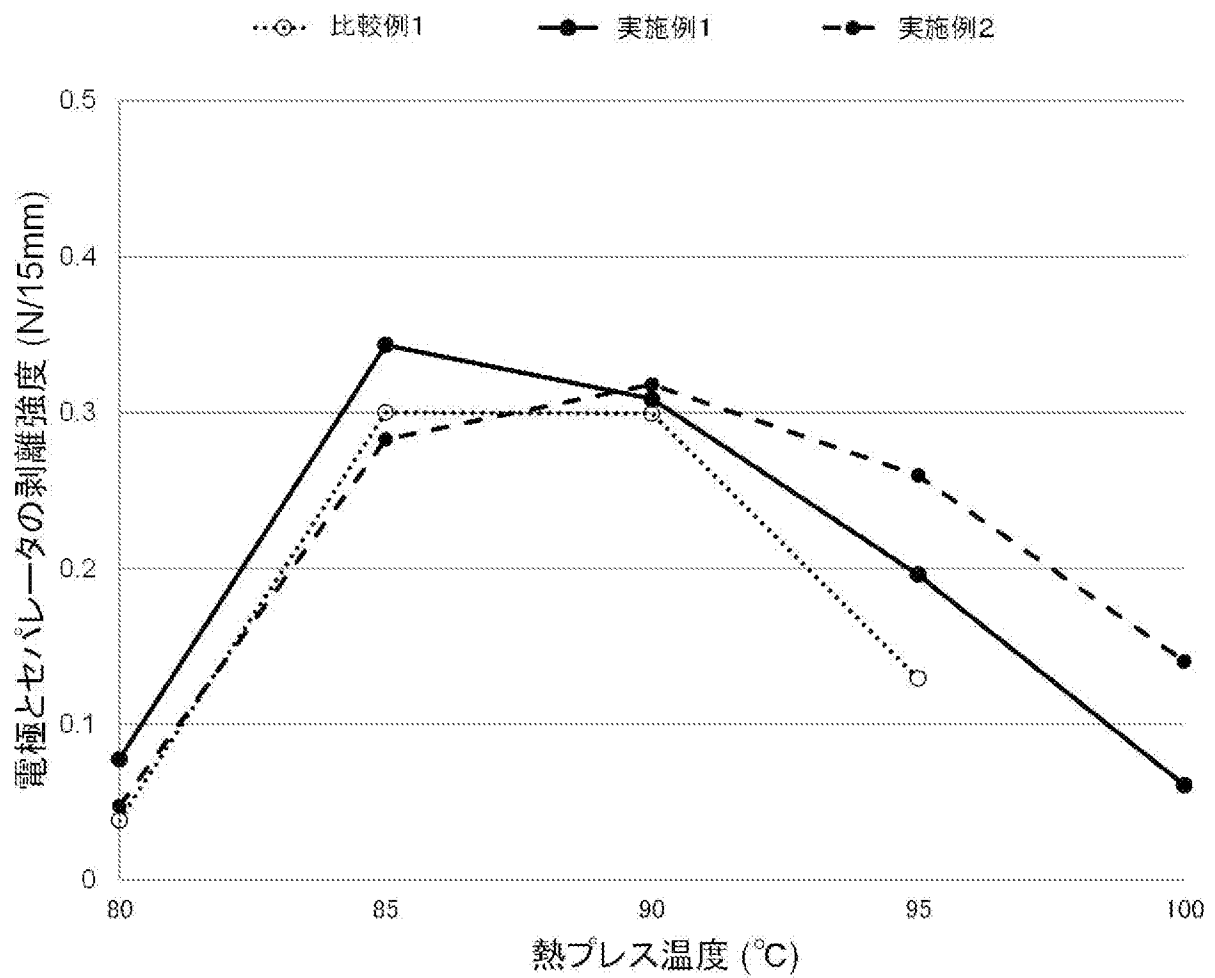
前記接着性多孔質層の重量が前記多孔質基材の片面において 0.5 g/m^2 以上 2.0 g/m^2 以下である、

非水系二次電池用セパレータ。

[請求項15]

正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された請求項1～請求項14のいずれか一項に記載の非水系二次電池用セパレータと、を備え、リチウムのドーピング・脱ドーピングにより起電力を得る非水系二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(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

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/136838 A1 (Teijin Ltd.), 12 September 2014 (12.09.2014), claims; examples & JP 5612797 B1 & US 2015/0380707 A1 claims; examples & KR 10-2015-0032343 A & CN 104641491 A	1, 3-15
Y	CUI, Zhaoliang et al., Recent progress in fluoropolymers for membranes, Progress in Polymer Science, 2014, 39, pp.164-198, particularly, pp.170-171	1, 3-15
Y	JP 2011-075714 A (Gunze Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims; examples; paragraphs [0041] to [0059] (Family: none)	4-9

☒ 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
10 June 2016 (10.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059011

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KIM, Young-JIN et al., Characteristics of electrospun PVDF/SiO ₂ composite nanofiber membranes as polymer electrolyte, Materials Chemistry and Physics, 2011, 127, pp.137-142	1-15
P,A	JP 5876616 B1 (Toray Battery Separator Film Co., Ltd.), 02 March 2016 (02.03.2016), claims; examples & WO 2015/156127 A1	1-15

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

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2014/136838 A1 (帝人株式会社) 2014.09.12, 特許請求の範囲、実施例等 & JP 5612797 B1 & US 2015/0380707 A1, claims, examples & KR 10-2015-0032343 A & CN 104641491 A	1, 3-15
Y	CUI, Zhaoliang et al., Recent progress in fluoropolymers for membranes, Progress in Polymer Science, 2014, 39, pp.164-198, 特に pp.170-171	1, 3-15

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

10.06.2016

国際調査報告の発送日

21.06.2016

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)

神野 将志

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 3 4 5

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
Y	JP 2011-075714 A (グンゼ株式会社) 2011.04.14, 特許請求の範囲、 実施例、段落 0041-0059 等 (ファミリーなし)	4-9
A	KIM, Young-JIN et al., Characteristics of electrospun PVDF/SiO ₂ composite nanofiber membranes as polymer electrolyte, Materials Chemistry and Physics, 2011, 127, pp.137-142	1-15
P, A	JP 5876616 B1 (東レバッテリーセパレータフィルム株式会社) 2016.03.02, 特許請求の範囲、実施例等 & WO 2015/156127 A1	1-15