

(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2017-107853  
(P2017-107853A)

(43) 公開日 平成29年6月15日(2017.6.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 M	5HO21
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 2/16 P	5HO29
	HO 1 M 2/16 L	
	HO 1 M 10/0566	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2016-228296 (P2016-228296)	(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
(22) 出願日	平成28年11月24日(2016.11.24)	(74) 代理人	100127498 弁理士 長谷川 和哉
(31) 優先権主張番号	特願2015-232153 (P2015-232153)	(74) 代理人	100146329 弁理士 鶴田 健太郎
(32) 優先日	平成27年11月27日(2015.11.27)	(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
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(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 EE04 EE22 EE23 HH01 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および非水電解液二次電池用積層セパレータ

(57) 【要約】

【課題】非水電解液二次電池の放電出力特性を向上させる非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層、非水電解液二次電池用積層セパレータを提供すること。

【解決手段】金属酸化物からなるフィラーを含み、 $19.6\text{ mm}^2$ 当たりの静電容量が、 $0.0390\text{ nF}$ 以上、 $0.142\text{ nF}$ 以下であり、膜厚が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層、当該多孔質層を含む非水電解液二次電池用積層セパレータ。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属酸化物微粒子を含む多孔質層であって、

19.6 mm<sup>2</sup>当たりの静電容量が、0.0390 nF以上、0.142 nF以下であり、膜厚が0.1 μm以上、20 μm以下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。

## 【請求項 2】

前記金属酸化物微粒子に、チタン酸化物が含まれることを特徴とする、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。

## 【請求項 3】

前記金属酸化物微粒子に、アルミニウム元素およびチタン元素が含まれることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層。

## 【請求項 4】

前記金属酸化物微粒子に、固溶体の形態の金属酸化物が含まれることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層。

## 【請求項 5】

前記金属酸化物微粒子が、粉砕物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層。

## 【請求項 6】

前記金属酸化物微粒子が、2種類以上の金属酸化物からなることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層。

## 【請求項 7】

ポリオレフィンを含む多孔質フィルムを50体積%以上含む多孔質フィルムの片面または両面に、金属酸化物微粒子を含む絶縁性多孔質層が積層している非水電解液二次電池用積層セパレータであって、

前記絶縁性多孔質層の膜厚が、0.1 μm以上、20 μm以下であり、

前記多孔質フィルムの膜厚が、4 μm以上、50 μm以下であり、

19.6 mm<sup>2</sup>当たりの静電容量が、0.0145 nF以上、0.0230 nF以下であ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 8】

比誘電率が、1.70より大きく、2.60以下であることを特徴とする、請求項 7 に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ。

## 【請求項 9】

前記ポリオレフィンを含む多孔質フィルムを50体積%以上含む多孔質フィルムの、19.6 mm<sup>2</sup>当たりの静電容量が、0.0230 nF以上、0.0270 nF以下であることを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ。

## 【請求項 10】

前記絶縁性多孔質層に、チタン酸化物を含有する金属酸化物微粒子が含まれることを特徴とする、請求項 7 ~ 9 の何れか 1 項に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ。

## 【請求項 11】

前記絶縁性多孔質層に、アルミニウム元素およびチタン元素を含有する金属酸化物微粒子が含まれることを特徴とする、請求項 7 ~ 10 の何れか 1 項に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ。

## 【請求項 12】

前記金属酸化物微粒子に、固溶体の形態の金属酸化物が含まれることを特徴とする、請求項 7 ~ 11 の何れか 1 項に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ。

## 【請求項 13】

前記金属酸化物微粒子が、粉砕物であることを特徴とする、請求項 7 ~ 12 の何れか 1 項に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ。

## 【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記金属酸化物微粒子が、2種類以上の金属酸化物からなることを特徴とする、請求項7～13の何れか1項に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ。

【請求項15】

正極、請求項1～6の何れか1項に記載の非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層、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16】

正極、請求項7～14の何れか1項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17】

請求項7～14の何れか1項に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータと、電解液溶媒と、を含む非水電解液二次電池であって、

10

前記電解液溶媒の比誘電率に対する前記非水電解液二次電池用積層セパレータの比誘電率の割合が、0.0190以上、0.930以下であることを特徴とする、非水電解液二次電池。

【請求項18】

請求項1～6の何れか1項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7～14の何れか1項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】

20

【0001】

本発明は、非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層および非水電解液二次電池用積層セパレータに関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池は、エネルギー密度が高いためパーソナルコンピュータ、携帯電話、携帯情報端末などに用いる電池として広く使用されている。

【0003】

これらのリチウム二次電池に代表される非水電解液二次電池は、エネルギー密度が高く、電池の破損あるいは電池を用いている機器の破損等により内部短絡・外部短絡が生じた場合には、大電流が流れて激しく発熱する。そのため、非水電解液二次電池には一定以上の発熱を防止し、高い安全性を確保することが求められている。

30

【0004】

かかる安全性の確保手段として、異常発熱の際に、セパレータにより、正・負極間のイオンの通過を遮断して、さらなる発熱を防止するシャットダウン機能を付与する方法が一般的である。シャットダウン機能をセパレータに付与する方法としては、異常発熱時に溶融する材質からなる多孔質フィルムをセパレータとして用いる方法が挙げられる。すなわち、該セパレータを用いた電池は、異常発熱時に多孔質フィルムが溶融・無孔化し、イオンの通過を遮断し、さらなる発熱を抑制することができる。

【0005】

40

このようなシャットダウン機能を有するセパレータとしては例えば、多孔質基材上に無機微粒子およびバインダー高分子の混合物からなる活性層（コーティング層）が形成されてなる積層セパレータが提案されている（特許文献1～3）。また、電極上にセパレータとして機能し得る、無機微粒子および結着剤（樹脂）からなる多孔膜を形成されてなるリチウム二次電池用電極も提案されている（特許文献4）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特表2008-503049号公報（2008年1月21日公表）

【特許文献2】特許第5460962号公報（2014年4月2日発行）

50

【特許文献3】特許第5655088号公報(2015年1月14日発行)

【特許文献4】特許第5569515号公報(2014年8月13日発行)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上述の従来積層セパレータまたは多孔膜を備える電極を組み込んだ非水電解液二次電池は、放電出力特性がまだ不十分であるという課題を有する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題を解決するために、本発明は、無機フィラーを含有する絶縁性多孔質層の静電容量を特定の範囲に調整することにより、当該絶縁性多孔質層からなる非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層、または当該絶縁性多孔質層を備える非水電解液二次電池用積層セパレータを、セパレータとして組み込んだ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、本発明に想到した。

【0009】

すなわち、本発明は、以下に示す非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層、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、または非水電解液二次電池である。

【0010】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層は、金属酸化物微粒子を含む多孔質層であって、 $19.6\text{ mm}^2$ 当たりの静電容量が、 $0.0390\text{ nF}$ 以上、 $0.142\text{ nF}$ 以下であり、膜厚が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0011】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層において、前記金属酸化物微粒子に、チタン酸化物が含まれることが好ましく、アルミニウム元素およびチタン元素が含まれることがより好ましい。また、前記金属酸化物微粒子に、固溶体の形態の金属酸化物が含まれることが好ましい。さらに、前記金属酸化物微粒子が、粉碎物であることが好ましい。加えて、前記金属酸化物微粒子が、2種類以上の金属酸化物からなることが好ましい。

【0012】

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は、ポリオレフィンを含む多孔質フィルムを50体積%以上含む多孔質フィルムの片面または両面に、金属酸化物微粒子を含む絶縁性多孔質層が積層している非水電解液二次電池用積層セパレータであって、前記絶縁性多孔質層の膜厚が、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、前記多孔質フィルムの膜厚が、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $19.6\text{ mm}^2$ 当たりの静電容量が、 $0.0145\text{ nF}$ 以上、 $0.0230\text{ nF}$ 以下であることを特徴とする。

【0013】

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は、比誘電率が、1.70より大きく、2.60以下であることが好ましい。また、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において、前記ポリオレフィンを含む多孔質フィルムの、 $19.6\text{ mm}^2$ 当たりの静電容量が、 $0.0230\text{ nF}$ 以上、 $0.0270\text{ nF}$ 以下であることが好ましい。

【0014】

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において、前記絶縁性多孔質層に、チタン酸化物を含有する金属酸化物微粒子が含まれることが好ましく、アルミニウム元素およびチタン元素を含有する金属酸化物微粒子が含まれることがより好ましい。また、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において、前記金属酸化物微粒子に、固溶体の形態の金属酸化物が含まれることが好ましい。さらに、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において、前記金属酸化

10

20

30

40

50

物微粒子が、粉砕物であることが好ましい。加えて、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において、前記金属酸化物微粒子が、2種類以上の金属酸化物からなることが好ましい。

【0015】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用部材は、正極、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層、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であり得る。また、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用部材は、正極、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でもあり得る。

10

【0016】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、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と、電解液溶媒と、を含む非水電解液二次電池であって、前記電解液溶媒の比誘電率に対する前記非水電解液二次電池用積層セパレータの比誘電率の割合が、0.0190以上、0.930以下であることを特徴とする非水電解液二次電池であり得る。また、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層、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含むことを特徴とする非水電解液二次電池でもあり得る。

【発明の効果】

20

【0017】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層、または非水電解液二次電池用積層セパレータは、セパレータとして非水電解液二次電池に組み込まれることにより、当該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。同様に、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用部材は、非水電解液二次電池に組み込まれることにより、当該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。また、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、従来の非水電解液二次電池よりも放電出力特性に優れる。尚、非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層は、セパレータ基材に積層して積層セパレータを形成する場合も、電極上に積層して、電極コート層として単独でセパレータとなる場合も、非水電解液二次電池の放電出力特性を向上させるという効果を奏する。

30

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明について詳細に説明する。以下において、「A～B」との記載は、「A以上、B以下」を意味する。

【0019】

本明細書において、「非水電解液二次電池用積層セパレータ（以下、単に「積層セパレータ」とも称する）」、「非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層（以下、単に「絶縁性多孔質層」とも称する）」、および「多孔質フィルム」のそれぞれが有する「静電容量」、「比誘電率」、「誘電率」、「膜厚」および「面積」は、以下の表1に示す記号を使用して表す。また、真空が有する誘電率も、以下の表1に示す記号を使用して表す。

40

【0020】

【表1】

	静電容量	比誘電率	誘電率	膜厚	面積	静電容量算出式
積層セパレータ	$C_0$	$\epsilon r_0$	$\epsilon_0$	$d_0$	$S_0$	$C_0 = \epsilon * \epsilon r_0 * S_0 / d_0$
多孔質層	$C_1$	$\epsilon r_1$	$\epsilon_1$	$d_1$	$S_1$	$C_1 = \epsilon * \epsilon r_1 * S_1 / d_1$
多孔質フィルム	$C_2$	$\epsilon r_2$	$\epsilon_2$	$d_2$	$S_2$	$C_2 = \epsilon * \epsilon r_2 * S_2 / d_2$
真空			$\epsilon$			

50

## 【0021】

なお、上に示す静電容量等の物理量において、測定面積は一定であるため、 $S_0 = S_1 = S_2$  であり、その面積を単に「 $S$ 」とも称する。

## 【0022】

[実施形態1：非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層、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1に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層は、金属酸化物微粒子を含む多孔質層であり、 $19.6 \text{ mm}^2$  当たりの静電容量が、 $0.0390 \text{ nF}$  以上、 $0.142 \text{ nF}$  以下であり、 $0.0440 \text{ nF}$  以上、 $0.140 \text{ nF}$  以下であることが好ましく、さらに $0.0440 \text{ nF}$  以上、 $0.135 \text{ nF}$  以下であることがより好ましい。また、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は、その膜厚が、 $0.1 \mu\text{m}$  以上、 $20 \mu\text{m}$  以下である。

10

## 【0023】

非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層（絶縁性多孔質層）の静電容量  $C_1$  は、以下の式（1）にて算出され得る：

$$C_1 = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S / d \quad (1)$$

（式中、 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ (F/m)}$  は真空の誘電率、 $\epsilon_r$  は、絶縁性多孔質層の比誘電率を表し、 $S$  は、面積を表し、 $d$  は、厚さを表す。）

即ち、絶縁性多孔質層における一定の面積  $S$  ( $19.6 \text{ mm}^2$ ) 当たりの静電容量は、当該絶縁性多孔質層の比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) と厚さ ( $d$ ) とを適宜調整することによって、調整することができる。

20

## 【0024】

ここで比誘電率とは、セパレータの誘電率  $\epsilon_r$  と真空の誘電率  $\epsilon_0$  の比を表す。すなわち  $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$  で表される。

## 【0025】

非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層の厚さ（膜厚）は、 $0.1 \mu\text{m}$  以上、 $20 \mu\text{m}$  以下であり、好ましくは $2 \mu\text{m}$  以上、 $15 \mu\text{m}$  以下である。前記絶縁性多孔質層が厚すぎる（ $20 \mu\text{m}$  より大きい）場合には、前記絶縁性多孔質層を含む非水電解液二次電池の内部抵抗が増加し、該非水電解液二次電池の出力特性等の電池特性が低下する。一方、前記絶縁性多孔質層が薄すぎる（ $0.1 \mu\text{m}$  未満）場合には、前記絶縁性多孔質層の絶縁性ならびに耐電圧リーク性の低下を招き、さらには、当該絶縁性多孔質層をポリオレフィン多孔膜上に積層して、非水電解液二次電池用積層セパレータの部材として用いた場合に、当該積層セパレータを備える非水電解液二次電池において、異常発熱が生じたときに、当該ポリオレフィン多孔膜の熱収縮に抗しきれず当該積層セパレータが収縮するおそれがある。尚、絶縁性多孔質層が多孔質フィルム（ポリオレフィン多孔膜）の両面に形成される場合には、絶縁性多孔質層の厚さは両面の合計厚さとする。

30

## 【0026】

非水電解液二次電池においては、作動時、セパレータとしての非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層、または非水電解液二次電池用積層セパレータの部材である絶縁性多孔質層を電解液溶媒によって溶媒和されたカチオン（例えば、リチウムイオン二次電池の場合、 $\text{Li}^+$ ）が通過し、脱溶媒和された後、正極に取り込まれる。ここで、脱溶媒和過程は、非水電解液二次電池の内部抵抗の1つの要因である。よって、上記脱溶媒和を促進させることによって、非水電解液二次電池の内部抵抗を低減させ、当該電池の出力特性を向上させることができる。

40

## 【0027】

上記脱溶媒和の起こり易さは、前記絶縁性多孔質層を構成する成分の分極状態（比誘電率、即ち静電容量に依存）に影響を受け、分極状態が高い程、脱溶媒和が促進される。一方、前記絶縁性多孔質層の分極状態が高過ぎると、脱溶媒和が過剰に進行し、脱溶媒和後のカチオンも分極状態の影響を受け、正極への移動を阻害されるため、かえって非水電解液二次電池の内部抵抗が増大する。従って、絶縁性多孔質層の静電容量を適度な範囲とす

50

ることによって、非水電解液二次電池の出力特性を向上させることができる。

【0028】

具体的には、前記絶縁性多孔質層において、 $19.6 \text{ mm}^2$ 当たりの静電容量が $0.0390 \text{ nF}$ 未満の絶縁性多孔質層では、当該絶縁性多孔質層の分極能が低く、上記脱溶媒和にほとんど寄与しない。それゆえに、当該絶縁性多孔質層をセパレータとして、またはセパレータの部材として組み込んだ非水電解液二次電池において出力特性の向上は起こらない。一方、前記絶縁性多孔質層において、 $19.6 \text{ mm}^2$ 当たりの静電容量が $0.142 \text{ nF}$ より大きい絶縁性多孔質層では、当該絶縁性多孔質層の分極能が高くなり過ぎ、上記脱溶媒和が過剰に進行し、絶縁性多孔質層内部を移動するための溶媒が脱溶媒和されると共に、絶縁性多孔質層内部の空隙内壁と脱溶媒和したカチオン（例えば、 $\text{Li}^+$ ）との親和性が高くなり過ぎるため、絶縁性多孔質層内部におけるカチオン（例えば、 $\text{Li}^+$ ）の移動が阻害される。それゆえに、当該絶縁性多孔質層をセパレータとして、またはセパレータの部材として組み込んだ非水電解液二次電池において、その出力特性はかえって低下する。

10

【0029】

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、ポリオレフィンを含む多孔質フィルムが積層しており、かつ、 $19.6 \text{ mm}^2$ 当たりの静電容量が、 $0.0145 \text{ nF}$ 以上、 $0.0230 \text{ nF}$ 以下であり、 $0.0150 \text{ nF}$ 以上、 $0.0225 \text{ nF}$ 以下であることが好ましく、 $0.0155 \text{ nF}$ 以上、 $0.0220 \text{ nF}$ 以下であることがより好ましい。また、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においては、前記絶縁性多孔質層の膜厚が、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以下であり、前記多孔質フィルムの膜厚が、 $4 \mu\text{m}$ 以上、 $50 \mu\text{m}$ 以下である。さらに、上記非水電解液二次電池用積層セパレータは、ポリオレフィンを含む多孔質フィルムが積層していることが好ましい。

20

【0030】

非水電解液二次電池用積層セパレータの静電容量 $C_0$ は、本発明の非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層と同様に、以下の式(2)にて算出され得る：

$$C_0 = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S_0 / d_0 \quad (2)$$

(式中、 $\epsilon_0$  ( $= 8.854 \times 10^{-12} \text{ (F/m)}$ ) は真空の誘電率、 $\epsilon_r$  は、非水電解液二次電池用積層セパレータの比誘電率を表し、 $S_0$  は、面積を表し、 $d_0$  は、厚さを表す)。

30

【0031】

また、非水電解液二次電池用積層セパレータにおける多孔質フィルムの静電容量 $C_2$ も同様に、以下の式(3)にて算出され得る：

$$C_2 = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S_2 / d_2 \quad (3)$$

(式中、 $\epsilon_0$  ( $= 8.854 \times 10^{-12} \text{ (F/m)}$ ) は真空の誘電率、 $\epsilon_r$  は、多孔質フィルムの比誘電率を表し、 $S_2$  は、面積を表し、 $d_2$  は、厚さを表す)。

40

【0032】

さらに、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において、多孔質フィルムと絶縁性多孔質層との間の界面は、極めて薄くなることから、上記界面の非水電解液二次電池用積層セパレータ全体の静電容量への寄与は無視できる程度に小さいと考えられる。従って、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータの静電容量 $C_0$ 、絶縁性多孔質層の静電容量 $C_1$ 、および多孔質フィルムの静電容量 $C_2$ の関係は、以下の式(4)にて表される：

$$1/C_0 = (1/C_1) + (1/C_2) \quad (4)$$

以上の事項から、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一定の面積( $19.6 \text{ mm}^2$ )当たりの静電容量は、当該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および多孔質フィルムのそれぞれの比誘電率( $\epsilon_r$ 、

50

$r_2$ ) および厚さ ( $d_1$ 、 $d_2$ ) を調整することによって、調整することができる。絶縁性多孔質層および多孔質フィルムの比誘電率は、空気の比誘電率が1であることから、絶縁性多孔質層および空隙の形状、空隙率、および空隙の分布を変えることにより調整することができる。

【0033】

また、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、比誘電率が、1.65以上、2.55以下であることが好ましく、1.75以上、2.60以下であることがより好ましく、1.80以上、2.60以下であることがさらに好ましい。

【0034】

さらに、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の膜厚は、通常、5~80 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは5~50 $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは6~35 $\mu\text{m}$ である。セパレータ全体の厚さが5 $\mu\text{m}$ 未満では当該セパレータが破膜し易くなり、80 $\mu\text{m}$ を超えると、当該セパレータを備える非水電解液二次電池の内部抵抗が増加し、出力特性等の電池特性が低下するとともに、当該電池の内部容積が小さい場合においては、電極量を減らさざるを得ず、結果として当該電池の電池容量が小さくなる。

【0035】

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、その静電容量および比誘電率が上述の範囲であることにより、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に関する上述の効果と同様の効果を奏する。すなわち、本発明の非水電解液二次電池用積層セパレータは、当該非水電解液二次電池用積層セパレータを組み込んだ非水電解液二次電池におけるカチオン(例えば、 $\text{Li}^+$ )の脱溶媒和の進行度を適度に調節することができ、その結果、当該非水電解液二次電池の出力特性を向上させることができる。

【0036】

以下において、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層、および非水電解液二次電池用積層セパレータを構成する各部材について詳細に説明する。

【0037】

[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絶縁性多孔質層(絶縁性多孔質層)は、例えば、電極コート層の形態にて、単独で非水電解液二次電池用セパレータとなり得、あるいは、後述する多孔質フィルム上に積層することによって、非水電解液二次電池用積層セパレータの部材としてなり得る。

【0038】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層に含まれる金属酸化物微粒子は、金属酸化物から構成される。前記金属酸化物微粒子は、1種類のみを用いてもよく、粒子径や比表面積が互いに異なる2種類以上の金属酸化物微粒子を組み合わせ用いてもよい。

【0039】

前記金属酸化物微粒子の形状は、原料である金属酸化物の製造方法や、後述する、絶縁性多孔質層を形成するための塗工液を作製するときの金属酸化物微粒子の分散条件等によって変化し、球形、長円形、短形、瓢箪形等の形状、或いは特定の形状を有さない不定形等、様々な形状を使用することができる。

【0040】

前記金属酸化物微粒子の体積基準の粒度分布は、2つのピークトップを有し、第1ピークトップの粒径が0.4 $\mu\text{m}$ 以上、0.6 $\mu\text{m}$ 以下であり、第2ピークトップの粒径が5 $\mu\text{m}$ 以上、7 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、加えて第1ピークトップの積算分布(フルイ下)が10%以上、20%以下であり、第2ピークトップの積算分布(フルイ下)が60%以上、80%以下であることがさらに望ましい。

【0041】

また、前記金属酸化物微粒子は、粉砕物であることが好ましく、平均粒子径および粒度

10

20

30

40

50

分布が上述の範囲である粉砕物であることがより好ましい。前記金属酸化物微粒子を粉砕物とするための方法としては、湿式粉砕または乾式粉砕があり得る。上記粉砕物を得るための具体的な方法としては、特に限定されないが、例えば、高速回転ミル、転動ミル、振動ミル、遊星ミル、媒体攪拌式ミル、気流式粉砕機、等を用いて、粗大なフィラーを粉砕処理することが挙げられる。その中でも分散媒を使用しない乾式の粉砕法が好ましく、さらにビーズミルや、振動ボールミルといった粉砕メディアを用いた装置での乾式の粉砕法がより好ましく、加えて、前記粉砕メディアのモース硬度が該金属酸化物のモース硬度以上であることが特に好ましい。尚、上記粉砕方法としては、セラミックス粒子とメディアとの衝突が生じないメディアレス粉砕法、例えば、特許第4781263号公報に記載のジェット流と回転翼による高速せん断とを組み合わせる方法を使用することもできる。

10

20

30

40

50

#### 【0042】

前記金属酸化物微粒子を構成する金属酸化物は、特に限定されないが、チタン酸化物、アルミナ、ペーナイト（アルミナ1水和物）、ジルコニア、シリカ、マグネシア、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ホウ素、酸化亜鉛等が挙げられる。前記金属酸化物は、1種類のみを用いてもよいが、2種類以上を用いることが好ましい。また、前記酸化物は複合酸化物を用いてもよく、構成金属元素としてアルミニウム元素、チタン元素、ジルコニウム元素、ケイ素元素、ホウ素元素、マグネシウム元素、カルシウム元素、バリウム元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含むことが好ましく、アルミニウム元素およびチタン元素を含むことがさらに好ましく、中でも前記金属酸化物は、チタン酸化物を含むことが特に好ましい。さらに、前記金属酸化物微粒子には、固溶体の形態の金属酸化物が含まれていることが好ましく、固溶体の形態の金属酸化物のみからなることがより好ましい。具体的には、前記金属酸化物微粒子は、アルミナとチタニアの固溶体からなる微粒子であることが特に好ましい。

#### 【0043】

本発明の一実施形態に係る絶縁性多孔質層は、通常、金属酸化物からなるフィラーの他に、樹脂をバインダー樹脂として含んでなる樹脂層である。前記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。

#### 【0044】

当該樹脂としては、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、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン；フッ化ビニリデンの単独重合体（ポリフッ化ビニリデン）、フッ化ビニリデンの共重合体（例えば、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、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）、テトラフルオロエチレン共重合体（例えば、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やガラス転移温度が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。

#### 【0045】

また、本発明の一実施形態に係る絶縁性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、本発明の一実施形態に係る絶縁性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またはディスパージョンを使用して、前記樹脂として前記非水

溶性ポリマーを含む、本発明の一実施形態に係る絶縁性多孔質層を製造することも好ましい。

【0046】

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。非水溶性ポリマーは、25において、当該ポリマー0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が90重量%以上となるポリマーと定義される。一方、水溶性ポリマーは、25において、当該ポリマー0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が0.5重量%未満となるポリマーと定義される。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。

【0047】

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。

【0048】

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。

【0049】

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得る。前記重合物としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンの共重合体（例えば、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、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）、テトラフルオロエチレン共重合体（例えば、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；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチル；などが挙げられる。

【0050】

前記水系溶媒は、水を主成分とし、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ず、水と任意の割合で混合し得るメタノール、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、任意の量、含んでも良い。また、前記水系溶媒には、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の添加剤を添加しても良い。前記有機溶媒は、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。また、前記添加剤も、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。前記有機溶媒を用いる場合、前記有機溶媒の水に対する重量比率は、前記有機溶媒の重量と、水の重量との合計を100重量%としたときに、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。

【0051】

なお、本発明の一実施形態に係る絶縁性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。

【0052】

上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'-ピ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'-ピ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。

10

20

30

40

50

## 【0053】

上記樹脂のうち、ポリオレフィン、含フッ素樹脂、含フッ素ゴム、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、上記絶縁性多孔質層を非水電解液二次電池にセパレータとして使用したとき、または、非水電解液二次電池用積層セパレータの部材として使用したときに、電池作動時の酸化劣化による、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、含フッ素樹脂が特に好ましい。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、絶縁性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としては、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。

10

## 【0054】

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（CMC）、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、シアンエチルセルロース、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CMCおよびHECがより好ましく、CMCが特に好ましい。

## 【0055】

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としては、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単量体の単独重合体もしくは、2種類以上の単量体の共重合体が好ましい。

20

## 【0056】

絶縁性多孔質層に金属酸化物からなるフィラーの他に樹脂が含まれる場合、上記フィラーと、上記樹脂とが点接触していることが、上記絶縁性多孔質層を非水電解液二次電池用セパレータ、または非水電解液二次電池用積層セパレータの部材として使用したときに、その電池の破損等による内部短絡をより一層防止することができるため、より好ましい。

## 【0057】

絶縁性多孔質層に金属酸化物からなるフィラーの他に樹脂が含まれる場合、当該フィラーの含有量が、絶縁性多孔質層の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り、十分なイオン透過性を得ることができると共に、単位面積当たりの重量目付を適切な値にすることができる。

30

## 【0058】

絶縁性多孔質層の単位面積当たりの重量目付（片面当たり）は、絶縁性多孔質層の強度、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ものの、当該絶縁性多孔質層を非水電解液二次電池、または非水電解液二次電池用積層セパレータの部材として用いた場合の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面においては、通常、1～20g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、4～10g/m<sup>2</sup>であることがより好ましい。絶縁性多孔質層の重量目付が上記範囲を超える場合には、当該絶縁性多孔質層を非水電解液二次電池、または非水電解液二次電池用積層セパレータの部材として用いたときに、非水電解液二次電池が重くなる。

40

## 【0059】

また、絶縁性多孔質層の1平方メートルあたりに含まれる絶縁性多孔質層構成成分の体積（片面当たり）は、0.5～20cm<sup>3</sup>であることが好ましく、1～10cm<sup>3</sup>であることがより好ましく、2～7cm<sup>3</sup>であることがさらに好ましい。つまり、絶縁性多孔質層の成分体積目付（片面当たり）は、0.5～20cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>であることが好ましく、1～10cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>であることがより好ましく、2～7cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>であることがさら

50

に好ましい。絶縁性多孔質層の成分体積目付が  $0.5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$  を下回る場合には、当該絶縁性多孔質層を非水電解液二次電池、または非水電解液二次電池用積層セパレータの部材として用いたときに、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。

#### 【0060】

ここで、成分体積目付は、以下の方法を用いて算出する。

(1) 絶縁性多孔質層の重量目付に、当該絶縁性多孔質層を構成する各成分の重量濃度(絶縁性多孔質層中の重量濃度)を乗じて、各成分の重量目付を算出する。

(2) (1)にて得られた各成分の重量目付を、各々、各成分の真比重で除し、得られた数値の総和を、絶縁性多孔質層の成分体積目付とする。

10

#### 【0061】

また、絶縁性多孔質層の成分体積目付が  $20 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$  を上回る場合には、上記絶縁性多孔質層全域におけるリチウムイオンの透過抵抗が増加するので、上記絶縁性多孔質層を含む非水電解液二次電池において、サイクルを繰り返すと正極が劣化し、レート特性やサイクル特性が低下する。

#### 【0062】

絶縁性多孔質層の空隙率は、十分なイオン透過性を得ることができるよう、 $20 \sim 90$  体積%であることが好ましく、 $30 \sim 70$  体積%であることがより好ましい。また、絶縁性多孔質層が有する細孔の孔径は、上記絶縁性多孔質層が、十分なイオン透過性を得ることができるよう、 $3 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $1 \mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。

20

#### 【0063】

本発明の一実施形態における絶縁性多孔質層の製造方法としては、上記樹脂を溶媒に溶解させると共に、上記金属酸化物微粒子を分散させることにより、絶縁性多孔質層を形成するための塗工液を調製し、当該塗工液を基材上に塗布した後、溶媒を除去して絶縁性多孔質層を析出させる方法が挙げられる。尚、上記基材は、例えば、後述する非水電解液二次電池用積層セパレータを構成する多孔質フィルム、または非水電解液二次電池における電極、特に正極であり得る。

#### 【0064】

上記溶媒(分散媒)は、基材である多孔質フィルムや電極に悪影響を及ぼさず、上記樹脂を均一かつ安定に溶解し、上記金属酸化物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;メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール等の低級アルコール;アセトン、トルエン、キシレン、ヘキサン、*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等が挙げられる。上記溶媒(分散媒)は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

30

#### 【0065】

塗工液は、所望の絶縁性多孔質層を得るのに必要な樹脂固形分(樹脂濃度)や金属酸化物微粒子の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、例えば、スリーワンモーター、ホモジナイザー、メディア型分散機、圧力式分散機等の従来公知の分散機を使用してフィラーを溶媒(分散媒)に分散させてもよい。さらに、金属酸化物微粒子を湿式の粉碎法にて調製する場合には、樹脂を溶解若しくは膨潤させた液、或いは樹脂の乳化液を、所望の平均粒子径を有する金属酸化物微粒子を得るための湿式粉碎時に、湿式粉碎装置内に供給し、金属酸化物微粒子の湿式粉碎と同時に塗工液を調製することもできる。つまり、金属酸化物微粒子の湿式粉碎と塗工液の調製とを一つの工程で行ってもよい。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、

40

50

本発明の目的を損なわない範囲であればよい。

【0066】

塗工液の基材への塗布方法は、特に制限されるものではない。例えば、基材の両面に絶縁性多孔質層を積層する場合においては、基材の一方の面に絶縁性多孔質層を形成した後、他方の面に絶縁性多孔質層を形成する逐次積層方法や、基材の両面に絶縁性多孔質層を同時に形成する同時積層方法を行うことができる。絶縁性多孔質層の形成方法としては、例えば、塗工液を基材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）を除去して絶縁性多孔質層を形成した後、この絶縁性多孔質層と基材とを圧着させ、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、塗布面に基材を圧着させ、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；塗工液中に基材を浸漬し、ディップコーティングを行った後に溶媒（分散媒）を除去する方法；等が挙げられる。絶縁性多孔質層の厚さは、塗工後の湿潤状態（ウェット）の塗工膜の厚さ、樹脂と微粒子との重量比、塗工液の固形分濃度（樹脂濃度と微粒子濃度との和）等を調節することによって制御することができる。尚、支持体としては、例えば、樹脂製のフィルム、金属製のベルト、ドラム等を用いることができる。

10

【0067】

上記塗工液を基材または支持体に塗布する方法は、必要な重量目付や塗工面積を実現し得る方法であればよく、特に制限されるものではない。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、小径グラビアコーター法、リバースロールコーター法、トランスファロールコーター法、キスコター法、ディップコーター法、ナイフコーター法、エアドクターブレードコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、スクイズコーター法、キャストコーター法、バーコーター法、ダイコーター法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法等が挙げられる。

20

【0068】

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。乾燥方法としては、自然乾燥、送風乾燥、加熱乾燥、凍結乾燥、減圧乾燥等が挙げられるが、溶媒（分散媒）を十分に除去することができるのであれば如何なる方法でもよいが、得られる絶縁性多孔質層の内部構造を均質化する観点から、湿潤塗工層の搬送方向に対向する向きに送風する乾燥方法や、遠赤外線加熱による加熱乾燥、および凍結乾燥が好ましい。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。溶媒（分散媒）を他の溶媒に置換してから除去する方法としては、例えば、塗工液に含まれる溶媒（分散媒）に溶解し、かつ、塗工液に含まれる樹脂を溶解しない他の溶媒（以下、溶媒X）を使用し、塗工液が塗布されて塗膜が形成された基材または支持体を上記溶媒Xに浸漬し、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を蒸発させる方法が挙げられる。この方法は、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ため、好ましい。尚、基材としてポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムを使用する場合には、基材（当該多孔質フィルム）または支持体に形成された塗工液の塗膜から溶媒（分散媒）或いは溶媒Xを除去するとき加熱を行う際、当該多孔質フィルムの細孔が収縮して透気度が低下することを回避するために、当該多孔質フィルムの透気度が低下しない温度、具体的には、10～120、より好ましくは20～85で行うことが望ましい。また、上記乾燥には、通常の乾燥装置を用いることができる。

30

40

【0069】

[多孔質フィルム]

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における多孔質フィルムは、非水電解液二次電池用積層セパレータの基材であり、ポリオレフィンを主成分とし、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。

【0070】

ポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムとは、当該多孔質フィルムに占めるポリオレフィンの割合が、当該多孔質フィルム全体の50体積%以上であり、90体積%以上

50

であることがより好ましく、95体積%以上であることがさらに好ましい。また、上記ポリオレフィンには、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ の高分子量成分が含まれていることがより好ましい。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、多孔質フィルム、および多孔質フィルムを含む積層体、すなわち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。

#### 【0071】

熱可塑性樹脂である上記ポリオレフィンとしては、具体的には、例えば、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を(共)重合してなる単独重合体(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100万以上の超高分子量ポリエチレンがさらに好ましい。

10

#### 【0072】

多孔質フィルムの膜厚は、非水電解液二次電池用積層セパレータの厚さを考慮して適宜決定すればよいものの、多孔質フィルムを基材として用い、多孔質フィルムの片面または両面に絶縁性多孔質層を積層して非水電解液二次電池用積層セパレータを形成する場合においては、4~50 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは5~30 $\mu\text{m}$ である。多孔質フィルムの膜厚が4 $\mu\text{m}$ 未満である場合には、多孔質フィルムの機械強度が不十分となり、電池組立時に、多孔質フィルムまたは当該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が破膜するおそれがあり、さらには多孔質フィルムに保持される電解液量が低下するため、当該多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池の電池長期特性が低下する。一方、多孔質フィルムの膜厚が50 $\mu\text{m}$ を超えると、当該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全域におけるリチウムイオンの透過抵抗が増加するので、上記非水電解液二次電池用積層セパレータを有する非水電解液二次電池が、サイクルを繰り返すにつれてその正極が劣化していき、レート特性やサイクル特性が低下する。また、正極および負極間の距離が増加するので非水電解液二次電池が大型化する。

20

#### 【0073】

また多孔質フィルムの孔径は3 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、1 $\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

30

#### 【0074】

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に係る多孔質フィルムにおいて、19.6 $\text{mm}^2$ 当たりの静電容量は、0.0230nF以上、0.0270nF以下であることが好ましく、0.0235nF以上、0.0270nF以下であることがより好ましい。

#### 【0075】

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に係る多孔質フィルムにおいて、比誘電率は、1.45~1.85であることが好ましく、1.50~1.80であることがより好ましい。

40

#### 【0076】

尚、非水電解液二次電池用積層セパレータにおける多孔質フィルムの静電容量および比誘電率は、多孔質フィルムおよび絶縁性多孔質層からなる非水電解液二次電池用積層セパレータの絶縁性多孔質層を剥離し、残留する多孔質フィルムを対象として測定する。

#### 【0077】

上述した非水電解液二次電池用積層セパレータにおける多孔質フィルムの静電容量および比誘電率の範囲は、一般のポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルム単独の静電容量(比誘電率)よりも高い。非水電解液二次電池用積層セパレータにおける多孔質フィルムの静電容量(比誘電率)を上述の範囲とする方法としては、後述する非水電解液二次電池用積層セパレータの製造方法において、絶縁性多孔質層を多孔質フィルム上に積層させ

50

るときに、絶縁性多孔質層に含まれるバインダー樹脂の一部を多孔質フィルムに染み込ませる方法が挙げられる。この方法は、上記バインダー樹脂が、上記ポリオレフィンよりも比誘電率が高いことに起因する。

【0078】

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においては、前記絶縁性多孔質層と、通常よりも静電容量が高い上記多孔質フィルムと、からなるため、非水電解液二次電池に組み込まれた場合に、その非水電解液二次電池の出力特性をより向上させ得る。

【0079】

多孔質フィルムの単位面積当たりの重量目付は、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ものの、当該非水電解液二次電池用積層セパレータを組み込んだ非水電解液二次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、 $4 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $5 \sim 12 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。

【0080】

多孔質フィルムの透気度は、ガーレ値で $30 \sim 500 \text{ sec/100 mL}$ であることが好ましく、 $50 \sim 300 \text{ sec/100 mL}$ であることがより好ましい。多孔質フィルムが上記透気度を有することにより、当該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。

【0081】

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、 $30 \sim 60$ 体積％であることが好ましく、 $35 \sim 55$ 体積％であることがより好ましい。

【0082】

多孔質フィルムの空隙率が $30$ 体積％を下回ると、当該多孔質フィルムの抵抗が増加する。また、多孔質フィルムの空隙率が $60$ 体積％を上回ると、当該多孔質フィルムの機械的強度が低下する。

【0083】

また、多孔質フィルムが有する細孔の孔径は、当該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、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に、 $3 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0084】

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、ポリオレフィン等の樹脂に可塑剤を加えてフィルムに成形した後、可塑剤を適当な溶媒で除去する方法が挙げられる。

【0085】

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フィルム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フィルム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 $5 \sim 200$ 重量部と、炭酸カルシウム等の無機充填剤 $100 \sim 400$ 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) 上記ポリオレフィン樹脂組成物を用いてシートを成形する工程、  
次いで、

(3) 工程(2)で得られたシートから無機充填剤を除去する工程、

(4) 工程(3)で無機充填剤を除去したシートを延伸して多孔質フィルムを得る工程。

或いは、

(3') 工程(2)で得られたシートを延伸する工程、

10

20

30

40

50

(4') 工程(3')で延伸したシートから無機充填剤を除去して多孔質フィルムを得る工程。

【0086】

尚、多孔質フィルムは、上述した物性を有する市販品を用いることもできる。

【0087】

また、多孔質フィルムには、絶縁性多孔質層を形成する前に、つまり、後述する塗工液を塗工する前に、親水化処理を施しておくことがより好ましい。多孔質フィルムに親水化処理を施しておくことにより、塗工液の塗工性がより向上し、それゆえ、より均一な絶縁性多孔質層を形成することができる。この親水化処理は、塗工液に含まれる溶媒(分散媒)に占める水の割合が高い場合に有効である。上記親水化処理としては、具体的には、例えば、酸やアルカリ等による薬剤処理、コロナ処理、プラズマ処理等の公知の処理が挙げられる。上記親水化処理のうち、比較的短時間で多孔質フィルムを親水化することができる上に、親水化が多孔質フィルムの表面近傍のみに限られ、多孔質フィルムの内部を変質しないことから、コロナ処理がより好ましい。

10

【0088】

[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製造方法としては、上述の絶縁性多孔質層の製造方法において、基材を上述の多孔質フィルムとする方法を挙げることができる。

【0089】

20

また、その際、多孔質フィルムの静電容量および比誘電率を上述の範囲に制御する方法、すなわち、絶縁性多孔質層のバインダー樹脂の一部の多孔質フィルムへの染み込みを制御する方法として、上記製造方法において、塗膜を乾燥させる際、塗工面の上面と下面において差圧をつける方法、および段階的に昇温する方法、並びに、塗膜を乾燥させた後に、絶縁性多孔質層を圧縮する方法を挙げることができる。

【0090】

上記方法によって、フィラーの分布、空隙率分布を適宜制御し、多孔質フィルムの静電容量(比誘電率)を適宜向上させることにより、当該多孔質フィルムの静電容量(比誘電率)を好ましい範囲に制御することができ、その結果、非水電解液二次電池用積層セパレータ全体の静電容量(比誘電率)を好ましい範囲に制御することができる。

30

【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に係る絶縁性多孔質層、および負極がこの順で配置されている非水電解液二次電池用部材であり得る。また、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いる非水電解液二次電池用部材でもあり得る。

【0092】

本発明の非水電解液二次電池用部材は、セパレータとして、静電容量が特定の範囲に制御された絶縁性多孔質層、または非水電解液二次電池用積層セパレータを含む。よって、当該非水電解液二次電池用部材を組み込んだ非水電解液二次電池の出力特性を向上させることができる。

40

【0093】

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に係る絶縁性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。上記非水電解液二次電池は、絶縁性多孔質層または非水電解液二次電池用積層セパレータ以外の部材として、正極、負極、電解液を含む。

【0094】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、セパレータとして、静電容量が特定の範囲に制御された絶縁性多孔質層、または非水電解液二次電池用積層セパレータを含む

50

。よって、該非水電解液二次電池は、出力特性に優れる。

【0095】

以下、非水電解液二次電池として、リチウムイオン二次電池を例に挙げて各部材について説明する。尚、本発明の一実施形態に係る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おける、絶縁性多孔質層、非水電解液二次電池用積層セパレータは、上述した本発明の一実施形態に係る絶縁性多孔質層、非水電解液二次電池用積層セパレータである。また、絶縁性多孔質層、非水電解液二次電池用積層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。

【0096】

[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電解液としては、例えばリチウム塩を電解液溶媒である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、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 $\text{LiAlCl}_4$ 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用いてもよい。上記リチウム塩のうち、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 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。

【0097】

電解液溶媒としては、特に限定されないが、具体的には、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PMC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、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、 $\gamma$ -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、上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。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用いてもよい。上記有機溶媒のうち、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。

【0098】

また、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池に含まれる電解液溶媒の比誘電率に対する、非水電解液二次電池用積層セパレータの比誘電率の割合は、0.0190以上、0.930以下であることが好ましく、0.0190以上、0.910以下であることがより好ましい。上記比誘電率の割合が、上述の範囲であることは、レート特性向上という面で好ましい。

【0099】

尚、本明細書において、上記電解液溶媒の比誘電率は、「電気化学便覧 第5版 平成12年 電気化学会編」に記載の比誘電率を使用する。主要な溶媒の比誘電率を、以下の表2に示す。

【0100】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2 電解液の比誘電率

代表的な電解液	比誘電率(※)
エチレンカーボネート(EC)	89.78 (40)
プロピレンカーボネート(PC)	64.92
ジメチルカーボネート(DMC)	3.1
ジエチルカーボネート(DEC)	2.8
エチルメチルカーボネート(EMC)	2.9
EC/EMC/DEC = (30/50/20)体積比	18.8

※測定温度は25℃、()は温度(ECは25℃で固体のため)

## 【0101】

## [正極]

正極としては、通常、非水電解液二次電池にて一般に使用される正極が使用され得、例えば、正極活物質、導電材および結着剤を含む正極合剤を正極集電体上に担持したシート状の正極を用いられる。

## 【0102】

上記正極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料が挙げられる。当該材料としては、具体的には、例えば、V、Mn、Fe、Co、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。上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。

## 【0103】

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、上記少なくとも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特に好ましい。

## 【0104】

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、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、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用いてもよい。

## 【0105】

上記結着剤としては、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、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-ヘキサフルオロプロピ

10

20

30

40

50

レン共重合体、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、スチ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。

【0106】

正極合剤を得る方法としては、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、導電材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。

【0107】

上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。

10

【0108】

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。

【0109】

[負極]

負極としては、通常、非水電解液二次電池にて一般に使用される負極が使用され得、例えば、負極活物質を含む負極合剤を負極集電体上に担持したシート状の負極が用いられる。シート状の負極には、好ましくは上記導電材、及び、上記結着剤が含まれる。

20

【0110】

上記負極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料、リチウム金属またはリチウム合金等が挙げられる。当該材料としては、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、炭素繊維、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ブ・脱ドーブを行う酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物；が挙げられる。上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、人造黒鉛等の黒鉛材料を主成分とする炭素質材料がより好ましい。

30

【0111】

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。

【0112】

上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。

【0113】

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。上記ペーストには、好ましくは上記導電助剤、及び、上記結着剤が含まれる。

40

【0114】

[非水電解液二次電池用部材、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を製造する方法としては、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絶縁性多孔質層または本発明の一実

50

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して非水電解液二次電池用部材を形成する方法が挙げられる。

【0115】

また、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方法として、例えば、上記正極、非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層または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し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。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、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、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。

10

【0116】

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。

20

【実施例】

【0117】

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。

【0118】

[測定方法]

実施例および比較例にて非水電解液二次電池用積層セパレータ（積層多孔質フィルム）、A層（多孔質フィルム）、およびB層（絶縁性多孔質層）の物性等、並びに、非水電解液二次電池の放電出力特性（レート特性）を、以下の方法で測定した。

【0119】

(1) 膜厚（単位： $\mu\text{m}$ ）：

30

非水電解液二次電池用積層セパレータの膜厚（即ち、全体の膜厚）、A層の膜厚、およびB層の膜厚は、株式会社ミットヨ製の高精度デジタル測長機（VL-50）を用いて測定した。

【0120】

(2) 重量目付（単位： $\text{g}/\text{m}^2$ ）：

積層多孔質フィルムから、一辺の長さ8cmの正方形をサンプルとして切り取り、当該サンプルの重量W（g）を測定した。そして、次式

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

に従い、積層多孔質フィルムの重量目付（即ち、全体の重量目付）を算出した。同様にして、A層の重量目付を算出した。B層の重量目付は、全体の重量目付からA層の重量目付を差し引いて算出した。

40

【0121】

(3) 平均粒子径、粒度分布（D10, D50, D90（体積基準））（単位： $\mu\text{m}$ ）

：  
フィルターの粒子径および粒度分布を、日機装株式会社製のMICROTRAC（MODEL：MT-3300EXII）を用いて測定した。

(4) 比誘電率の測定

実施例および比較例にて得られた非水電解液二次電池用積層セパレータの比誘電率を、JISC 2138に準拠した方法にて、アジレントテクノロジー株式会社製プレジジョンLCRメーター（型番 E4980A）を用いて、電極径 5mm、周波数1KHzにて

50

、温度  $23 \pm 1$ 、湿度  $50\% RH \pm 5\% RH$  環境下で測定した。また、同様の方法にて、上記非水電解液二次電池用積層セパレータから B 層（絶縁性多孔質層）を剥離した後、残った A 層（多孔質フィルム）の比誘電率を測定した。

【0122】

（5）静電容量の算出（単位：nF）

比誘電率  $r$ 、厚さ  $d$ 、面積  $S$  を持つ固体絶縁材料の静電容量  $C$  は、以下の式（0）：

$$C = \epsilon \times r \times S / d \quad (0)$$

で表されるので、非水電解液二次電池用積層セパレータ、A 層および B 層の静電容量は、下の式（1）～（3）で表される：

$$C_0 = \epsilon \times r_0 \times S / d_0 \quad (1)$$

$$C_1 = \epsilon \times r_1 \times S / d_1 \quad (2)$$

$$C_2 = \epsilon \times r_2 \times S / d_2 \quad (3)$$

（ここで、積層多孔質フィルムの静電容量  $C_0$ 、真空の誘電率  $\epsilon = 8.854 \times 10^{-12}$  (F/m)、比誘電率  $r_0$ ；B 層の静電容量  $C_1$ 、比誘電率  $r_1$ ；A 層の静電容量  $C_2$ 、比誘電率  $r_2$  とする。）。 10

【0123】

また、コンデンサ直列回路の合成静電容量の式から、それぞれの静電容量の関係は以下の式（4）：

$$1 / C_0 = (1 / C_1) + (1 / C_2) \quad (4)$$

で表されるので、B 層の静電容量  $C_1$  は以下の式（5）：

$$C_1 = C_0 \times C_2 / (C_2 - C_0) \quad (5)$$

で表される。そこで、B 層の静電容量を上式の（5）から算出した。 20

【0124】

一方、上述の式（1）～式（3）を式（5）に入れて整理する。その結果、B 層の比誘電率  $r_1$  が以下の式（6）：

$$r_1 = C_0 \times r_2 \times d_1 / (\epsilon \times r_2 \times S - C_0 \times d_2) \quad (6)$$

で表される。よって B 層の比誘電率は式（6）から算出した。

【0125】

尚、本実施例および比較例において、5 mm の電極を用いて比誘電率を測定したため、面積  $S$  はすべて共通であり、 $S = 19.6 \text{ mm}^2$  であった。 30

【0126】

（6）レート特性（%）：

実施例および比較例にて作製された非水電解液二次電池に対して、25℃で電圧範囲；4.1～2.7 V、電流値；0.2 C（1 時間率の放電容量による定格容量を 1 時間で放電する電流値を 1 C とする、以下も同様）を 1 サイクルとして、4 サイクルの初期充放電を行った。

【0127】

上記初期充放電後、当該非水電解液二次電池に対して、55℃、充電電流値；1 C、放電電流値が 0.2 C と 2.0 C の定電流を用いて、それぞれ 3 サイクルずつ、充放電を行い、それぞれの場合の放電容量を測定した。 40

【0128】

放電電流値が 0.2 C と 2.0 C における、それぞれ 3 サイクル目の放電容量を放電容量の測定値とした。上記測定値の割合（2.0 C 放電容量 / 0.2 C 放電容量）をレート特性（%）とした。

【0129】

[実施例 1]

< A 層の作製 >

ポリオレフィンであるポリエチレンを用いて基材である多孔質フィルムを作製した。即ち、超高分子量ポリエチレン粉末（340 M、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、日本精織株式会社製） 50

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(Irg 1010、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0.1 $\mu$ m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、二軸混練機で熔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に設定された一對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フィルム(A層)を作製した。

10

## 【0130】

< B層の作製 >

(金属酸化物微粒子の製造)

金属酸化物として、Cerama社製 Aluminiumoxid/Titandioxid( $Al_2O_3 / TiO_2 = 99 : 1$ 、固溶体)を用いた。この金属酸化物に対して、容積3.3Lのアルミナ製ポットおよび15mmアルミナボールを用いた振動ミル粉碎を4時間実施し、金属酸化物微粒子を得た。

20

## 【0131】

(塗工液の製造)

上記金属酸化物微粒子、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「KYNAR2801」)、および溶媒としてN-メチル-2-ピロリジノン(関東化学株式会社製)を以下の態様にて混合した。

## 【0132】

上記混合の態様は、上記金属酸化物微粒子90重量部に対して、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を10重量部添加し、混合物を得た。得られた混合物に対して、固形分(金属酸化物微粒子+フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)の濃度が40重量%となるように上記溶媒を添加し、混合液を得た。得られた混合液を薄膜旋回型高速ミクサー(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1を得た。

30

## 【0133】

< 非水電解液二次電池用積層セパレータ(積層多孔質フィルム)の作製 >

上記A層の片面に得られた塗工液1をドクターブレード法により塗工し、得られた塗膜を、通風乾燥機(東京理化器械株式会社製 形式:WFO-601SD)を用いて85にて乾燥することでB層を形成した。その乾燥後において、B層を圧縮した。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。

## 【0134】

< 非水電解液二次電池用積層セパレータ、多孔質フィルム、絶縁性多孔質層の物性測定 >

40

上述の測定方法を用いて、得られた積層多孔質フィルム1、およびそれを構成する多孔質フィルム(A層)、絶縁性多孔質層(B層)の物性等を測定した。その結果を表3に示す。

## 【0135】

尚、各静電容量は、以下の通り算出した。測定した積層多孔質フィルムの比誘電率  $r_0 = 1.73$ 、多孔質フィルムの比誘電率  $r_2 = 1.71$ 、また測定した積層セパレータの膜厚  $d_0 = 0.0185 \times 10^{-3}$  (m)、絶縁性多孔質層の膜厚  $d_1 = 0.0075 \times 10^{-3}$  (m) 多孔質フィルムの膜厚  $d_2 = 0.011 \times 10^{-3}$  (m)であった。

## 【0136】

ここで式(1)より、実施例1の積層多孔質フィルムの静電容量  $C_0$  は、真空の誘電率

50

( $= 8.854 \times 10^{-12} \text{ (F/m)}$ ) とすると、  
 $C_0 = \epsilon_0 \times r_0 \times S / d_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ (F/m)} \times 1.73 \times 19.6 \times 10^{-6} \text{ (m}^2\text{)} / (0.0185 \times 10^{-3} \text{ (m)}) = 0.0162 \times 10^{-9} \text{ (F)}$   
 $= 0.01623 \text{ (nF)}$

実施例 1 における絶縁性多孔質層の比誘電率  $r_1$  は、測定した結果、絶縁性多孔質層の膜厚  $d_1 = 0.0075 \times 10^{-3} \text{ (m)}$  多孔質フィルムの膜厚  $d_2 = 0.011 \times 10^{-3} \text{ (m)}$  であったので、式 (6) より、

$$r_1 = C_0 \times r_2 \times d_1 / (\epsilon_0 \times r_2 \times S - C_0 \times d_2) = 0.01623 \times 10^{-9} \text{ (F)} \times 1.71 \times 0.0075 \times 10^{-3} \text{ (m)} / ((8.854 \times 10^{-12} \text{ (F/m)}) \times 1.71 \times 19.6 \times 10^{-6} \text{ (m}^2\text{)} - 0.01623 \times 10^{-9} \text{ (F)} \times 0.011 \times 10^{-3} \text{ (m)}) = 1.76$$

上記式 (6) で求められた比誘電率  $r_1$  と、絶縁性多孔質層の静電容量  $C_1$  は式 (2) より、

$$C_1 = \epsilon_0 \times r_1 \times S / d_1 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ (F/m)} \times 1.76 \times 19.6 \times 10^{-6} \text{ (m}^2\text{)} / (0.0075 \times 10^{-3} \text{ (m)}) = 0.04072 \times 10^{-9} \text{ (F)} = 0.04072 \text{ (nF)}$$

また、多孔質フィルムの静電容量  $C_2$  は式 (3) より、

$$C_2 = \epsilon_0 \times r_2 \times S / d_2 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ (F/m)} \times 1.71 \times 19.6 \times 10^{-6} \text{ (m}^2\text{)} / (0.011 \times 10^{-3} \text{ (m)}) = 0.0270 \times 10^{-9} \text{ (F)} = 0.0270 \text{ (nF)}$$

< 非水電解液二次電池の作製 >

以下に示す、正極、負極、積層多孔質フィルム 1 を使用し、以下に示す組み立て方法にて非水電解液二次電池を作製した。

【0137】

(正極)

LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> / 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。上記正極を、正極活物質層が形成された部分の大きさが 45 mm × 30 mm であり、かつその外周に幅 13 mm で正極活物質層が形成されていない部分が残るように、アルミニウム箔を切り取って正極とした。正極活物質層の厚さは 58 μm、密度は 2.50 g / cm<sup>3</sup>、正極容量は 174 mAh / g であった。

【0138】

(負極)

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。上記負極を、負極活物質層が形成された部分の大きさが 50 mm × 35 mm であり、かつその外周に幅 13 mm で負極活物質層が形成されていない部分が残るように、銅箔を切り取って負極とした。負極活物質層の厚さは 49 μm、の密度は 1.40 g / cm<sup>3</sup>、負極容量は 372 mAh / g であった。

【0139】

(組み立て方法)

ラミネートパウチ内で、上記正極、非水二次電池用セパレータ、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 1 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。

【0140】

続いて、上記非水電解液二次電池用部材 1 を、アルミニウム層とヒートシール層とが積層されてなる袋に入れ、さらにこの袋に非水電解液を 0.25 mL 入れた。上記非水電解液としては、濃度 1.0 モル / リットルの LiPF<sub>6</sub> をエチルメチルカーボネート (比誘電率: 2.9、25)、ジエチルカーボネート (比誘電率: 2.8、25) およびエ

10

20

30

40

50

チレンカーボネート（比誘電率：89.78、40）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、非水二次電池1を作製した。非水二次電池1の設計容量は20.5mAhとした。上記混合溶媒の比誘電率は、18.8であった。

<非水電解液二次電池の物性測定>

作製された非水二次電池1に対して、上述のレート特性の測定方法を用いて、そのレート特性（%）を測定した。その結果を表3に示す。

【0141】

また、非水二次電池1において、上記混合溶媒（EMC：DEC：EC=50：20：30（体積比））の比誘電率に対する非水電解液二次電池用セパレータの比誘電率の割合を算出した。その結果を表4に示した。

10

【0142】

[実施例2]

金属酸化物微粒子として、Cerাম社製 Aluminiumoxid/Titandioxid ( $Al_2O_3 / TiO_2 = 99 : 1$ 、固溶体)の代わりに、Cerাম社製 Aluminiumoxid/Titandioxid ( $Al_2O_3 / TiO_2 = 85 : 15$ 、固溶体)を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、積層多孔質フィルム2、非水電解液二次電池用部材2、および非水二次電池2を得た。また、実施例1と同様の方法にて、それぞれの物性を測定した。その結果を表3、4に示す。測定した積層セパレータの膜厚  $d_0 = 0.0189 \times 10^{-3}$  (m)、絶縁性多孔質層の膜厚  $d_1 = 0.0079 \times 10^{-3}$  (m)、多孔質フィルムの膜厚  $d_2 = 0.011 \times 10^{-3}$  (m)であった。

20

【0143】

[実施例3]

金属酸化物微粒子として、Cerাম社製 Aluminiumoxid/Titandioxid ( $Al_2O_3 / TiO_2 = 99 : 1$ 、固溶体)の代わりに、Cerাম社製 Aluminiumoxid/Titandioxid ( $Al_2O_3 / TiO_2 = 60 : 40$ 、固溶体)を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、積層多孔質フィルム3、非水電解液二次電池用部材3、および非水二次電池3を得た。また、実施例1と同様の方法にて、それぞれの物性を測定した。その結果を表3、4に示す。測定した積層セパレータの膜厚  $d_0 = 0.0184 \times 10^{-3}$  (m)、絶縁性多孔質層の膜厚  $d_1 = 0.0074 \times 10^{-3}$  (m)、多孔質フィルムの膜厚  $d_2 = 0.011 \times 10^{-3}$  (m)であった。

30

【0144】

[実施例4]

金属酸化物微粒子として、Cerাম社製 Aluminiumoxid/Titandioxid ( $Al_2O_3 / TiO_2 = 99 : 1$ 、固溶体)の代わりに、実施例3にて使用した Cerাম社製 Aluminiumoxid/Titandioxid ( $Al_2O_3 / TiO_2 = 60 : 40$ 、固溶体)に、( $Al_2O_3 / TiO_2$ ):チタン酸バリウム=99.9:0.1の重量比となるように、チタン酸バリウム(ナカライテスク株式会社製チタン酸バリウム)を乳鉢混合して調製した金属酸化物微粒子を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、積層多孔質フィルム4、非水電解液二次電池用部材4、および非水二次電池4を得た。また、実施例1と同様の方法にて、それぞれの物性を測定した。その結果を表3、4に示す。測定した積層セパレータの膜厚  $d_0 = 0.0196 \times 10^{-3}$  (m)、絶縁性多孔質層の膜厚  $d_1 = 0.0086 \times 10^{-3}$  (m)、多孔質フィルムの膜厚  $d_2 = 0.011 \times 10^{-3}$  (m)であった。

40

【0145】

[比較例1]

金属酸化物微粒子として、Cerাম社製 Aluminiumoxid/Titandioxid ( $Al_2O_3 / TiO_2 = 99 : 1$ 、固溶体)の代わりに、酸化マグネシウム(協和化学工業株式会社製;商品名パイロキスマ(登録商標)500-04R)を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、積層多孔質フィルム5、非水電解液二次電池用部材5、および非水二次電池5を得た。また、実施例1と同様の方法にて、それぞれの物性を測定した。その結果を

50

表 3、4 に示す。測定した積層セパレータの膜厚  $d_0 = 0.0237 \times 10^{-3}$  (m)、絶縁性多孔質層の膜厚  $d_1 = 0.0127 \times 10^{-3}$  (m)、多孔質フィルムの膜厚  $d_2 = 0.011 \times 10^{-3}$  (m) であった。

【0146】

[比較例 2]

金属酸化物微粒子として、Cerাম社製 Aluminiumoxid/Titandioxid ( $Al_2O_3 / TiO_2 = 99 : 1$ 、固溶体)の代わりに、高純度アルミナ(住友化学製; 商品名 AA-03、純度 99.99% 以上)を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、積層多孔質フィルム 6、非水電解液二次電池用部材 6、および非水二次電池 6 を得た。また、実施例 1 と同様の方法にて、それぞれの物性を測定した。その結果を表 3、4 に示す。測定した積層セパレータの膜厚  $d_0 = 0.0207 \times 10^{-3}$  (m)、絶縁性多孔質層の膜厚  $d_1 = 0.0097 \times 10^{-3}$  (m)、多孔質フィルムの膜厚  $d_2 = 0.011 \times 10^{-3}$  (m) であった。

10

【0147】

[比較例 3]

金属酸化物微粒子として、Cerাম社製 Aluminiumoxid/Titandioxid ( $Al_2O_3 / TiO_2 = 99 : 1$ 、固溶体)の代わりに、チタン酸バリウム(ナカライテスク株式会社製チタン酸バリウム)を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、積層多孔質フィルム 7、非水電解液二次電池用部材 7、および非水二次電池 7 を得た。また、実施例 1 と同様の方法にて、それぞれの物性を測定した。その結果を表 3、4 に示す。測定した積層セパレータの膜厚  $d_0 = 0.0204 \times 10^{-3}$  (m)、絶縁性多孔質層の膜厚  $d_1 = 0.0084 \times 10^{-3}$  (m)、多孔質フィルムの膜厚  $d_2 = 0.012 \times 10^{-3}$  (m) であった。

20

【0148】

【表 3】

	フィラー種	積層多孔質フィルム		剥した基材 A層	塗工層 B層	レート特性 20C/0.2C (%)
		比誘電率 $\epsilon r_0$	静電容量 $C_0$ $\epsilon r_0 * \epsilon * S / d_0$ [nF]	静電容量 $C_2$ $\epsilon r_2 * \epsilon * S / d_2$ [nF]	塗工層のみ 静電容量 $C_1$ $\epsilon r_1 * \epsilon * S / d_1$ [nF]	
実施例1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> =99/1	1.73	0.0162	0.0270	0.0407	46
実施例2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> =85/15	1.84	0.0169	0.0267	0.0461	49
実施例3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> =60/40	2.37	0.0224	0.0270	0.1304	53
実施例4	BaTiO <sub>3</sub> /グレーアルミナ (60/40)=99.9:0.1	2.54	0.0225	0.0268	0.1415	75
比較例1	MgO	1.61	0.0118	0.0221	0.0253	7
比較例2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.70	0.0143	0.0226	0.0387	32
比較例3	BaTiO <sub>3</sub>	2.63	0.0231	0.0275	0.1431	19

10

20

【 0 1 4 9 】

30

【表 4】

	積層多孔質 フィルムの 比誘電率 $\epsilon_r$	vs EC	vs DEC	vs EMC	vs DMC	vs 混合溶媒 (EC/EMC/DEC)
実施例 1	1.73	0.0193	0.613	0.597	0.558	0.0920
実施例 2	1.84	0.0205	0.652	0.634	0.594	0.0979
実施例 3	2.37	0.0264	0.840	0.817	0.765	0.126
実施例 4	2.54	0.0283	0.901	0.876	0.819	0.135
比較例 1	1.61	0.0179	0.571	0.555	0.519	0.0856
比較例 2	1.7	0.0189	0.603	0.586	0.548	0.0904
比較例 3	2.63	0.0293	0.933	0.907	0.848	0.1400

<混合溶媒>エチレンカーボネート:ジエチルカーボネート:エチルメチルカーボネート=30:20:50(体積比)

【0150】

[結論]

表3、表4の記載から、 $19.6 \text{ mm}^2$ 当たりの静電容量が、 $0.0145 \text{ nF}$ 以上、 $0.0230 \text{ nF}$ 以下であり、比誘電率が、1.70より大きく、2.60以下である、実施例にて製造された非水電解液二次電池用積層セパレータは、静電容量および比誘電率が上記範囲外である、比較例にて得られた非水電解液二次電池用積層セパレータよりも、電池のレート特性を向上させることが示された。

【0151】

また、上述の実施例にて得られた非水電解液二次電池用積層セパレータにおいて、多孔質フィルムの $19.6 \text{ mm}^2$ 当たりの静電容量が、 $0.0230 \text{ nF}$ 以上、 $0.0270 \text{ nF}$ 以下の範囲内であることが示された。また、上述の実施例にて得られた非水電解液二次電池において、電解液溶媒の比誘電率に対する非水電解液二次電池用積層セパレータの比誘電率の割合が、 $0.0190$ 以上、 $0.930$ 以下であることも示された。

【0152】

上述の実施例にて得られた非水電解液二次電池用積層セパレータにおいて、絶縁性多孔質層の $19.6 \text{ mm}^2$ 当たりの静電容量は、 $0.0390 \text{ nF}$ 以上、 $0.0142 \text{ nF}$ 以下であることが示された。ここで、上記非水電解液二次電池用積層セパレータは、正極付近、すなわち絶縁性多孔質層内部において、電荷担体であるリチウムイオンの脱溶媒和が適度に促進されることにより、電池のレート特性を向上させていると考えられる。従って、 $19.6 \text{ mm}^2$ 当たりの静電容量が $0.0390 \text{ nF}$ 以上、 $0.0142 \text{ nF}$ 以下である絶縁性多孔質層を単独で非水電解液二次電池用セパレータとして使用した場合であっても、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において、正極付近のカチオン(リチウムイオン)の脱溶媒和の進行度は、実施例にて製造された非水電解液二次電池の場合と同様の速度となると考えられる。それゆえに、 $19.6 \text{ mm}^2$ 当たりの静電容量が $0.0390 \text{ nF}$ 以上、 $0.0142 \text{ nF}$ 以下である非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層もまた、当該非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層をセパレータとして組み込んだ非水電解液二次電池の出力特性を向上させることができると考えられる。

【産業上の利用可能性】

## 【 0 1 5 3 】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用絶縁性多孔質層、非水電解液二次電池用積層セパレータおよび非水電解液二次電池用部材は、出力特性に優れた非水電解液二次電池の製造に利用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AL02 AL04 AL06 AL07 AL08 AL12 AM02 AM03  
AM04 DJ04 DJ17 EJ05 EJ12 HJ20