

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-147884
(P2018-147884A)

(43) 公開日 平成30年9月20日(2018.9.20)

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

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2018-39039 (P2018-39039)
(22) 出願日	平成30年3月5日(2018.3.5)
(31) 優先権主張番号	特願2017-41083 (P2017-41083)
(32) 優先日	平成29年3月3日(2017.3.3)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(74) 代理人	100127498 弁理士 長谷川 和哉
(74) 代理人	100146329 弁理士 鶴田 健太郎
(72) 発明者	倉金 孝輔 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9 8号 住友化学株式会社内
(72) 発明者	村上 力 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9 8号 住友化学株式会社内
	F ターム (参考) 5H021 BB12 CC04 EE04 HH04

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水電解液二次電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】サイクル特性に優れた非水電解液二次電池用セパレータを実現する。

【解決手段】非水電解液二次電池用セパレータは、走査型プローブ顕微鏡で測定したポリオレフィン多孔質フィルムの10 μm四方の最表面積が105.5 μm²以上115.5 μm²以下である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータであって、上記ポリオレフィン多孔質フィルムにおいて走査型プローブ顕微鏡で測定した $10 \mu m$ 四方の平均最表面積が $105.5 \mu m^2$ 以上 $115.5 \mu m^2$ 以下である非水電解液二次電池用セパレータ。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用セパレータと絶縁性多孔質層とを備える非水電解液二次電池用積層セパレータ。

【請求項 3】

正極と、請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用セパレータ、または請求項 2 に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータと、負極とがこの順で配置されてなる非水電解液二次電池用部材。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用セパレータ、または請求項 2 に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータを備える非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、非水電解液二次電池用セパレータ、非水電解液二次電池用積層セパレータ、非水電解液二次電池用部材および非水電解液二次電池に関する。 20

【背景技術】**【0002】**

リチウム二次電池等の非水電解液二次電池は、現在、パソコン用コンピュータ、携帯電話および携帯情報端末等の機器に用いる電池、または車載用の電池として広く使用されている。

【0003】

このような非水電解液二次電池におけるセパレータとしては、例えば、特許文献 1 に記載されるようなポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムが知られている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】**【0004】**

【特許文献 1】特開平 11-130900 号公報 (1999 年 5 月 18 日公開)

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかしながら、上述のような従来技術は、充放電サイクルを繰り返すと初期の放電容量を維持することができなくなる場合があった。即ち、上述のような従来技術は、サイクル特性が十分ではなく、改善の余地があった。

【0006】

本発明の一態様は、このような問題点に鑑みなされたものであって、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池用セパレータを実現することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明者らは、多孔質フィルムの最表面積を特定の範囲とすることにより、サイクル特性向上できることを初めて見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

本発明の一態様に係る非水電解液二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータであって、上記ポリオレフィン多孔質フィルムにおいて走査型プローブ顕微鏡で測定した $10 \mu m$ 四方の平均最表面積が $105.5 \mu m^2$ 以上 $115.5 \mu m^2$ 以下である。

50

m^2 以上 115.5 μm^2 以下である。

【0009】

本発明の一態様に係る非水電解液二次電池用積層セパレータは、本発明の一態様に係る非水電解液二次電池用セパレータと絶縁性多孔質層とを備える。

【0010】

本発明の一態様に係る非水電解液二次電池用部材は、正極と、本発明の一態様に係る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と、負極とがこの順で配置されてなる。

【0011】

本発明の一態様に係る非水電解液二次電池は、本発明の一態様に係る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を備える。

【発明の効果】

【0012】

本発明の一態様によれば、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池用セパレータを提供することができるという効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上B以下」を意味する。

【0014】

〔1. 非水電解液二次電池用セパレータ〕

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータであって、上記ポリオレフィン多孔質フィルムにおいて走査型プローブ顕微鏡で測定した 10 μm 四方の平均最表面積が 105.5 μm^2 以上 115.5 μm^2 以下である。

【0015】

なお、本明細書において、ポリオレフィン多孔質フィルムのことを単に多孔質フィルムということがある。また、多孔質フィルムの M D (Machine Direction) とは、多孔質フィルムの製造時の搬送方向を意図している。また、多孔質フィルムの T D (Transverse Direction) とは、多孔質フィルムの M D に垂直な方向を意図している。

【0016】

<ポリオレフィン多孔質フィルム>

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質フィルムを含み、好ましくはポリオレフィン多孔質フィルムからなる。多孔質フィルムは、その内部に連結した細孔を多数有しており、一方の面から他方の面に気体および液体を通過させることができとなっている。上記多孔質フィルムは、非水電解液二次電池用セパレータ、または後述する非水電解液二次電池用積層セパレータの基材となり得る。多孔質フィルムは、電池が発熱したときに溶融して非水電解液二次電池用セパレータを無孔化することにより、当該非水電解液二次電池用セパレータにシャットダウン機能を付与するものであり得る。

【0017】

ここで、「ポリオレフィン多孔質フィルム」とは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質フィルムである。また、「ポリオレフィン系樹脂を主成分とする」とは、多孔質フィルムに占めるポリオレフィン系樹脂の割合が、多孔質フィルムを構成する材料全体の 50 体積% 以上、好ましくは 90 体積% 以上であり、より好ましくは 95 体積% 以上であることを意味する。

10

20

30

40

50

【0018】

上記多孔質フィルムの主成分であるポリオレフィン系樹脂は、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂である、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンおよび/または1-ヘキセン等の単量体が重合されてなる単独重合体および共重合体が挙げられる。即ち、単独重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリブテン等、共重合体としてはエチレン-プロピレン共重合体等が挙げられる。多孔質フィルムは、これらのポリオレフィン系樹脂を単独にて含む層、または、これらのポリオレフィン系樹脂の2種以上を含む層であり得る。このうち、過大電流が流れることをより低温で阻止(シャットダウン)することができるため、ポリエチレンがより好ましく、特に、エチレンを主体とする高分子量のポリエチレンが好ましい。なお、多孔質フィルムは、当該層の機能を損なわない範囲で、ポリオレフィン以外の成分を含むことを妨げない。

10

【0019】

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)および超高分子量ポリエチレン等が挙げられる。このうち、超高分子量ポリエチレンがさらに好ましく、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ の高分子量成分が含まれていることがさらに好ましい。特に、ポリオレフィン系樹脂に重量平均分子量が100万以上の高分子量成分が含まれていると、多孔質フィルムおよび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。

20

【0020】

上記多孔質フィルムにおいては、走査型プローブ顕微鏡(SPM)で測定した $10 \mu\text{m}$ 四方の平均最表面積が、 $105.5 \mu\text{m}^2$ 以上 $115.5 \mu\text{m}^2$ 以下である。平均最表面積は、 $106 \mu\text{m}^2$ 以上であることが好ましく、 $108 \mu\text{m}^2$ 以上であることがより好ましい。また、平均最表面積は、 $115 \mu\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $113 \mu\text{m}^2$ 以下であることがより好ましい。

20

【0021】

本明細書において、最表面積とは、走査型プローブ顕微鏡のプローブによってなぞられて測定された多孔質フィルムの表面積である。最表面積は、多孔質フィルムの最表面から約 $0.4 \mu\text{m}$ の深さまでの樹脂部分の面積を表している。最表面積は、走査型プローブ顕微鏡、特に原子間力顕微鏡(AFM)のコンタクトモードを用いて、多孔質フィルム表面の $10 \mu\text{m}$ 四方を走査することによって測定できる。また、本明細書において、平均最表面積とは、多孔質フィルムの任意の4ヶ所について最表面積を測定した平均値を意味する。

30

【0022】

ここで、多孔質フィルムの表面が平坦である場合は、 $10 \mu\text{m}$ 四方の最表面積は単純に $100 \mu\text{m}^2$ となる。一方、 $10 \mu\text{m}$ 四方の最表面積は $100 \mu\text{m}^2$ を超える場合は、多孔質フィルムの表面に凹凸が存在することを表す。即ち、この場合、凹凸をなぞる分、最表面積が $100 \mu\text{m}^2$ より大きくなる。そして、この最表面積は、以下に説明するように、電極合材層と非水電解液二次電池用セパレータとの接触面積に影響すると推測される。それゆえ、本発明者らは、単なる凹凸の高さまたは深さではなく、凹凸をなぞって得られる最表面積に着目し、本発明を完成させるに至った。

40

【0023】

平均最表面積が $105.5 \mu\text{m}^2$ 以上であれば、多孔質フィルムの表面が平坦である場合に比べて、電極合材層と非水電解液二次電池用セパレータとの接触面積が大きくなる。そのため、電極合材層と非水電解液二次電池用セパレータとの密着性が良好である。それゆえ、充放電サイクル時に電極合材層の膨張および収縮が繰り返し生じたとしても、その影響によって正極と負極との間または電極合材層と非水電解液二次電池用セパレータとの間の位置ずれが生じ難く、サイクル特性に優れる傾向がある。また、平均最表面積が $115.5 \mu\text{m}^2$ 以下であれば、電極合材層と非水電解液二次電池用セパレータとの接触面積が適度に抑えられる。そのため、非水電解液二次電池用セパレータに用いられる樹脂の、電極合材と接触する面における酸化による劣化が生じ難い。また、この場合、電極合材層

50

と非水電解液二次電池用セパレータとの界面に十分な量の電解液が供給され易いため、リチウムの析出が抑制される。その結果、非水電解液二次電池用セパレータの性能の低下を防ぐことができるため、サイクル特性を向上させることができる。

【0024】

多孔質フィルムの厚さは、4～40μmであることが好ましく、5～20μmであることがより好ましい。多孔質フィルムの厚さが4μm以上であると、電池の内部短絡を十分に防止することができるため、好ましい。一方、多孔質フィルムの厚さが40μm以下であると、非水電解液二次電池の大型化を防ぐことができるため、好ましい。

【0025】

多孔質フィルムの単位面積当たりの重量目付は、電池の重量エネルギー密度および体積エネルギー密度を高くすることができるよう、通常、4～20g/m²であることが好ましく、5～12g/m²であることがより好ましい。

10

【0026】

多孔質フィルムの透気度は、ガーレ値で30～500sec/100mLであることが好ましく、50～300sec/100mLであることがより好ましい。これにより、非水電解液二次電池用セパレータが十分なイオン透過性を得ることができる。

20

【0027】

多孔質フィルムの空隙率は、20～80体積%であることが好ましく、30～75体積%であることがより好ましい。これにより、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）することができる。

20

【0028】

多孔質フィルムが有する細孔の孔径は、0.3μm以下であることが好ましく、0.14μm以下であることがより好ましい。これにより、十分なイオン透過性を得ることができ、かつ、電極を構成する粒子の入り込みを、より防止することができる。

30

【0029】

<多孔質フィルムの製造方法>

多孔質フィルムの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、ポリオレフィン系樹脂と添加剤とを溶融混練し、押し出すことで、ポリオレフィン樹脂組成物を作製し、当該ポリオレフィン樹脂組成物を延伸、洗浄および乾燥する方法が挙げられる。

30

【0030】

具体的には、以下に示す工程を含む方法を挙げることができる。

(A) ポリオレフィン系樹脂と、添加剤とを混練機に加えて溶融混練し、ポリオレフィン樹脂組成物を得る工程、

(B) 上記工程(A)にて得られた溶融したポリオレフィン樹脂組成物を押し出し機のTダイより押し出し、冷却しながらシート状に成形することにより、シート状のポリオレフィン樹脂組成物を得る工程、

(C) 上記工程(B)にて得られた上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物を、延伸する工程、

(D) 上記工程(C)にて延伸されたポリオレフィン樹脂組成物を、洗浄液を用いて洗浄する工程、

40

(E) 上記工程(D)にて洗浄されたポリオレフィン樹脂組成物を、乾燥および／または熱固定することにより、ポリオレフィン多孔質フィルムを得る工程。

【0031】

工程(A)において、ポリオレフィン系樹脂の使用量は、得られるポリオレフィン樹脂組成物の重量を100重量%とした場合、6重量%～45重量%であることが好ましく、9重量%～36重量%であることがより好ましい。

【0032】

工程(A)における、上記添加剤としては、フタル酸ジオクチルなどのフタル酸エステル類、オレイルアルコール等の不飽和高級アルコール、ステアリルアルコール等の飽和高級アルコール、パラフィンワックス等の低分子量のポリオレフィン系樹脂、石油樹脂、並

50

びに、流動パラフィン等が挙げられる。上記石油樹脂としては、イソブレン、ペンテン、およびペンタジエンなどのC5石油留分を主原料に重合された脂肪族炭化水素樹脂；インデン、ビニルトルエン、およびメチルスチレンなどのC9石油留分を主原料に重合された芳香族炭化水素樹脂；それらの共重合樹脂；上記樹脂を水素化した脂環族飽和炭化水素樹脂；並びにそれらの混合物が挙げられる。石油樹脂は、好ましくは脂環族飽和炭化水素樹脂である。これらの添加剤は単独で使用してもよいし、組み合わせて使用してもよい。

【0033】

工程(A)では、上記添加剤として、常温(略25)で固体である添加剤(i)と、常温で液状である添加剤(ii)とを併用することが好ましい。

【0034】

添加剤(i)としては、石油樹脂が好ましく、中でも、軟化点が90～125の脂肪族炭化水素樹脂、および、軟化点が90～125の脂環族飽和炭化水素樹脂が好ましく、当該脂環族飽和炭化水素樹脂がより好ましい。添加剤(i)の使用量は、得られるポリオレフィン樹脂組成物の重量を100重量%とした場合、0.5重量%～40重量%であることが好ましく、1重量%～30重量%であることがより好ましい。添加剤(ii)としては孔形成剤として機能する流動パラフィンが好ましい。流動パラフィンの使用量は、得られるポリオレフィン樹脂組成物の重量を100重量%とした場合、50重量%～90重量%であることが好ましく、60重量%～85重量%であることがより好ましい。

【0035】

工程(A)では、相溶可能な状態で、ポリオレフィン系樹脂と、添加剤とを、分散混する。添加剤(i)とポリオレフィン系樹脂とを混練した後に、次いで、添加剤(ii)を加え、さらに混練するのが好ましい。ここで、添加剤(ii)を加える際の混練機内部の温度は、好ましくは160以上、210以下であり、より好ましくは183以上、195以下である。上記添加剤(ii)を加える際の混練機内部の温度が低いと、分散均一性が粗くなるため、上記セパレータの最表面積は小さくなる傾向がある。一方で、上記添加剤(ii)を加える際の混練機内部の温度が高いと、分散均一性が密になるため、上記セパレータの最表面積は大きくなる傾向がある。

【0036】

工程(A)において、混練機出口の樹脂圧は、好ましくは5.0MPa以上、8.5MPa未満であり、より好ましくは6.0MPa以上、8.0MPa未満である。前記樹脂圧が低い場合、ポリオレフィン系樹脂と添加剤との分散均一性が粗くなり、その結果、セパレータの最表面積は小さくなる傾向がある。また、前記樹脂圧が高い場合には、ポリオレフィン系樹脂と添加剤との分散均一性が密になり、その結果、上記セパレータの最表面積は大きくなる傾向がある。

【0037】

工程(B)における冷却には、冷風もしくは冷却水等の冷媒に接触させる方法、または冷却ロールに接触させる方法等を用いることができ、好ましくは冷却ロールに接触させる方法を用いる。冷却により、溶融したポリオレフィン樹脂組成物がミクロ相分離を起し、ミクロ相が固定化される。ミクロ相の構造は、冷却温度および冷却速度の影響を受ける。冷却温度を高くする、または冷却速度を遅くすると、ミクロ相構造が粗くなり、セパレータ最表面積は小さくなる傾向がある。一方、冷却温度を低くする、または冷却速度を速くすると、ミクロ相構造が緻密となり、セパレータ最表面積は大きくなる傾向がある。

【0038】

冷却ロールの温度は、0以上、60未満が好ましく、20以上、60未満がより好ましい。

【0039】

工程(C)において、上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物の延伸は、市販の延伸装置を使用することができる。

【0040】

工程(C)において、上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物を、MD方向に延伸す

10

20

30

40

50

る際の延伸倍率は、3.0～7.0倍であることが好ましく、4.5～6.5倍であることがより好ましい。また、MD方向に延伸する際、上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物の温度は、130以下であることが好ましく、100～130であることがより好ましい。延伸はMD方向のみに行ってもよいし、TD方向のみに行ってもよいし、MD方向とTD方向の両方の方向に行ってもよい。MD方向とTD方向の両方の方向に延伸する方法としては、MD方向に延伸した後、続いてTD方向に延伸する逐次二軸延伸、およびMD方向とTD方向との延伸を同時に行う同時二軸延伸が挙げられる。

【0041】

延伸には、チャックでシートの端を掴んで引き伸ばす方法を用いてもよいし、シートを搬送するロールの回転速度を変えることで引き伸ばす方法を用いてもよいし、一対のロールを用いてシートを圧延する方法を用いてもよい。

10

【0042】

工程(D)において使用される洗浄液は、孔形成剤等の添加剤を除去できる溶媒であれば特に限定されないが、例えば、ヘプタンおよびジクロロメタンなどを挙げができる。

【0043】

工程(E)において洗浄したポリオレフィン樹脂組成物から、上記洗浄溶媒を乾燥により除去する。乾燥は室温(略25)で行うことが好ましい。

20

【0044】

次いで、特定の温度にて熱処理することによって、熱固定を行う。上記熱固定の温度は、前段の工程で形成されたポリオレフィン多孔質フィルムの構造および物性を維持するために、110以上、140以下であることが好ましく、115以上、135以下であることがより好ましい。また、上記熱固定は、好ましくは0.5分以上、60分以下、より好ましくは1分以上、30分以下の時間をかけて実施される。

20

【0045】

[2. 非水電解液二次電池用積層セパレータ]

本発明の別の実施形態では、セパレータとして、上記非水電解液二次電池用セパレータと、絶縁性多孔質層とを備えた非水電解液二次電池用積層セパレータを用いてもよい。多孔質フィルムについては上述したとおりであるため、ここでは絶縁性多孔質層について説明する。なお、以下では、絶縁性多孔質層を単に「多孔質層」とも称する。

30

【0046】

<絶縁性多孔質層>

多孔質層は、通常、樹脂を含んでなる樹脂層であり、好ましくは、耐熱層または接着層である。多孔質層を構成する樹脂は、多孔質層の求める機能を有し、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。

【0047】

多孔質層は、必要に応じて、非水電解液二次電池用セパレータの片面または両面に積層され、好ましくは片面に積層される。多孔質フィルムの片面に多孔質層が積層される場合には、当該多孔質層は、好ましくは、非水電解液二次電池としたときの、多孔質フィルムにおける正極と対向する面に積層され、より好ましくは正極と接する面に積層される。

40

【0048】

多孔質層を構成する樹脂としては、例えば、ポリオレフィン；アクリレート系樹脂；メタクリレート系樹脂；含フッ素樹脂；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)；ゴム類；融点またはガラス転移温度が180以上の樹脂；水溶性ポリマー等が挙げられる。

【0049】

上述の樹脂のうち、ポリオレフィン、アクリレート系樹脂、含フッ素樹脂、芳香族ポリアミド、全芳香族ポリアミドおよび水溶性ポリマーが好ましい。

【0050】

多孔質層は微粒子を含んでもよい。本明細書における微粒子とは、一般にフィラーと称

50

される有機微粒子または無機微粒子のことである。従って、多孔質層が微粒子を含む場合、多孔質層に含まれる上述の樹脂は、微粒子同士、並びに微粒子と多孔質フィルムとを接着させるバインダー樹脂としての機能を有することとなる。また、上記微粒子は、絶縁性微粒子が好ましい。

【0051】

多孔質層に含まれる有機微粒子としては、樹脂からなる微粒子が挙げられる。

【0052】

多孔質層に含まれる無機微粒子としては、具体的には、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、シリカ、ハイドロタルサイト、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、ベーマイト、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、窒化チタン、アルミナ（酸化アルミニウム）、窒化アルミニウム、マイカ、ゼオライトおよびガラス等の無機物からなるフィラーが挙げられる。これらの無機微粒子は、絶縁性微粒子である。上記微粒子は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてよい。

10

【0053】

上記微粒子のうち、無機物からなる微粒子が好適であり、シリカ、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、マイカ、ゼオライト、水酸化アルミニウム、またはベーマイト等の無機酸化物からなる微粒子がより好ましく、シリカ、酸化マグネシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、ベーマイトおよびアルミナからなる群から選択される少なくとも1種の微粒子がさらに好ましく、アルミナが特に好ましい。

20

【0054】

多孔質層における微粒子の含有量は、多孔質層の1～99体積%であることが好ましく、5～95体積%であることがより好ましい。微粒子の含有量を上記範囲とすることにより、微粒子同士の接触によって形成される空隙が、樹脂等によって閉塞されることが少なくなる。よって、十分なイオン透過性を得ることができると共に、単位面積当たりの重量目付を適切な値にすることができる。

【0055】

微粒子は、粒子または比表面積が互いに異なる2種類以上を組み合わせて用いてよい。

30

【0056】

多孔質層の厚さは、一層あたり、0.5～15μmであることが好ましく、2～10μmであることがより好ましい。

【0057】

多孔質層の厚さが1μm未満であると、電池の破損等による内部短絡を十分に防止することができない場合がある。また、多孔質層における電解液の保持量が低下する場合がある。一方、多孔質層の厚さが両面の合計で30μmを超えると、レート特性またはサイクル特性が低下する場合がある。

【0058】

多孔質層の単位面積当たりの重量目付（一層あたり）は、1～20g/m²であることが好ましく、4～10g/m²であることがより好ましい。

40

【0059】

また、多孔質層の1平方メートル当たりに含まれる多孔質層構成成分の体積（一層あたり）は、0.5～20cm³であることが好ましく、1～10cm³であることがより好ましく、2～7cm³であることがさらに好ましい。

【0060】

多孔質層の空隙率は、十分なイオン透過性を得ることができるように、20～90体積%であることが好ましく、30～80体積%であることがより好ましい。また、多孔質層が有する細孔の孔径は、非水電解液二次電池用積層セパレータが十分なイオン透過性を得ることができるように、3μm以下であることが好ましく、1μm以下であることがより

50

好ましい。

【0061】

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厚さは、 $5.5\text{ }\mu\text{m}$ ~ $45\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $6\text{ }\mu\text{m}$ ~ $25\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0062】

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透気度は、ガーレ値で $30\sim1000\text{ sec}/100\text{ mL}$ であることが好ましく、 $50\sim800\text{ sec}/100\text{ mL}$ であることがより好ましい。

【0063】

<多孔質層の製造方法>

多孔質層の製造方法としては、例えば、後述する塗工液を上述の多孔質フィルムの表面に塗布し、乾燥させることによって多孔質層を析出させる方法が挙げられる。

【0064】

多孔質層の製造方法に使用される塗工液は、通常、樹脂を溶媒に溶解させると共に、微粒子を分散させることにより調製され得る。ここで、樹脂を溶解させる溶媒は、微粒子を分散させる分散媒を兼ねている。

【0065】

上記溶媒は、多孔質フィルムに悪影響を及ぼさず、上記樹脂を均一かつ安定に溶解し、上記微粒子を均一かつ安定に分散させることができればよく、特に限定されるものではない。上記溶媒としては、具体的には、例えば、水および有機溶媒が挙げられる。上記溶媒は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0066】

塗工液は、所望の多孔質層を得るために必要な樹脂固形分（樹脂濃度）または微粒子量等の条件を満足することができれば、どのような方法で形成されてもよい。塗工液の形成方法としては、具体的には、例えば、機械攪拌法、超音波分散法、高圧分散法およびメディア分散法等が挙げられる。また、上記塗工液は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記樹脂および微粒子以外の成分として、分散剤、可塑剤、界面活性剤およびpH調整剤等の添加剤を含んでいてもよい。

【0067】

塗工液の多孔質フィルムへの塗布方法は、つまり、ポリオレフィン多孔質フィルムの表面への多孔質層の形成方法は、特に制限されるものではない。必要に応じて親水化処理が施された多孔質フィルムの表面へ多孔質層を形成してもよい。

【0068】

多孔質層の形成方法としては、例えば、塗工液を多孔質フィルムの表面に直接塗布した後、溶媒（分散媒）を除去する方法；塗工液を適当な支持体に塗布し、溶媒（分散媒）を除去して多孔質層を形成した後、この多孔質層と多孔質フィルムとを圧着させ、次いで支持体を剥がす方法；塗工液を適当な支持体に塗布した後、塗布面に多孔質フィルムを圧着させ、次いで支持体を剥がした後に溶媒（分散媒）を除去する方法等が挙げられる。

【0069】

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、例えば、グラビアコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法およびダイコーティング法等が挙げられる。

【0070】

溶媒の除去方法は、乾燥による方法が一般的である。また、塗工液に含まれる溶媒を他の溶媒に置換してから乾燥を行ってもよい。

【0071】

[3. 非水電解液二次電池用部材]

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、正極と、上述の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と、負極とがこの順で配置されてなる非水電解液二次電池用部材である。

【0072】

<正極>

正極としては、一般に非水電解液二次電池の正極として使用されるものであれば、特に限定されないが、例えば、正極活物質およびバインダー樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造を備える正極シートを使用することができる。なお、上記活物質層は、更に導電剤および／または結着剤を含んでもよい。

【0073】

上記正極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な材料が挙げられる。当該材料としては、具体的には、例えば、V、Mn、Fe、CoおよびNi等の遷移金属を少なくとも1種類含んでいるリチウム複合酸化物が挙げられる。

10

【0074】

上記導電剤としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素纖維および有機高分子化合物焼成体等の炭素質材料等が挙げられる。上記導電剤は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0075】

上記結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂、アクリル樹脂、並びに、スチレンブタジエンゴムが挙げられる。なお、結着剤は、増粘剤としての機能も有している。

【0076】

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

20

【0077】

シート状の正極の製造方法としては、例えば、正極活物質、導電剤および結着剤を正極集電体上で加圧成型する方法；適当な有機溶剤を用いて正極活物質、導電剤および結着剤をペースト状にした後、当該ペーストを正極集電体に塗工し、乾燥した後に加圧して正極集電体に固着する方法等が挙げられる。

【0078】

<負極>

負極としては、一般に非水電解液二次電池の負極として使用されるものであれば、特に限定されないが、例えば、負極活物質およびバインダー樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造を備える負極シートを使用することができる。なお、上記活物質層は、更に導電剤を含んでもよい。

30

【0079】

上記負極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な材料、リチウム金属またはリチウム合金等が挙げられる。当該材料としては、例えば、炭素質材料が挙げられる。炭素質材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックおよび熱分解炭素類等が挙げられる。

【0080】

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

40

【0081】

シート状の負極の製造方法としては、例えば、負極活物質を負極集電体上で加圧成型する方法；適当な有機溶剤を用いて負極活物質をペースト状にした後、当該ペーストを負極集電体に塗工し、乾燥した後に加圧して負極集電体に固着する方法等が挙げられる。

【0082】

上記ペーストには、好ましくは上記導電剤および上記結着剤が含まれる。

【0083】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用部材の製造方法としては、例えば、上記正極と、上述の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

50

レータと、上記負極とをこの順で配置する方法が挙げられる。なお、非水電解液二次電池用部材の製造方法は、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。

【0084】

[4. 非水電解液二次電池]

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、上述の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を備える。

【0085】

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。例えば、上述の方法にて非水電解液二次電池用部材を形成した後、非水電解液二次電池の筐体となる容器に当該非水電解液二次電池用部材を入れる。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。

10

【0086】

<非水電解液>

上記非水電解液は、一般に非水電解液二次電池に使用される非水電解液であれば特に限定されず、例えば、リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる非水電解液を用いることができる。リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_{2-}\text{B}_{1-}\text{C}_{1-}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩および LiAlCl_4 等が挙げられる。上記リチウム塩は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0087】

非水電解液を構成する有機溶媒としては、例えば、カーボネート類、エーテル類、エステル類、ニトリル類、アミド類、カーバメート類および含硫黄化合物、並びにこれらの有機溶媒にフッ素基が導入されてなる含フッ素有機溶媒等が挙げられる。上記有機溶媒は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0088】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

30

【実施例】

【0089】

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。

【0090】

[測定]

以下の実施例および比較例において、平均最表面積およびサイクル特性を、以下の方法にて測定した。

40

【0091】

<平均最表面積>

最表面積は、走査型プローブ顕微鏡（島津製作所：SFT-3500）のコンタクトモードを使用し、多孔質フィルムの $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 角を走査して測定した。この測定を多孔質フィルムの任意の4箇所について行い、その平均値を求めた。

【0092】

<透気度>

ポリオレフィン多孔質フィルムの透気度は、JIS P 8117に準拠して、測定した。

【0093】

<サイクル特性>

50

(1) 初期充放電試験

実施例および比較例にて製造された非水電解液二次電池用セパレータを用いた、充放電サイクルを経ていない新たな非水電解液二次電池に対して、25で電圧範囲：4.1～2.7V、電流値：0.2Cを1サイクルとして、4サイクルの初期充放電を行った。なお、本明細書においては、1時間率の放電容量による定格容量を1時間で放電する電流値を1Cとする。

(2) サイクル試験

続いて、55にて電圧範囲：4.2～2.7V、充電電流値：1C、放電電流値：10Cの定電流で充放電を行うことを1サイクルとして、100サイクルの充放電を行った。

10

【0094】

そして、次式

$$\text{放電容量維持率} (\%) = (\text{100サイクル目の放電容量} / \text{初期充放電後の1サイクル目の放電容量}) \times 100$$

に従い、100サイクル後の放電容量維持率を算出した。

【0095】

〔非水電解液二次電池用セパレータの製造〕

<実施例1>

超高分子量ポリエチレン粉末（ハイゼックスミリオン145M、三井化学株式会社製）18重量%と、添加剤（脂環族飽和炭化水素樹脂、軟化温度85～95）2重量%とを準備した。これらの粉末をブレンダーで、粉末の粒径が同じになるまで破碎混合した。その後、得られた混合粉末を定量フィーダーより二軸混練機に加えて、溶融混練した。この時、流動パラフィン80重量%をポンプで二軸混練機に加圧しながら加え、一緒に溶融混練した。なお、流動パラフィン投入直後における二軸混練機のセグメントバレル内部の温度は、184であった。また、混練機出口の樹脂圧は、7.0MPaであった。

20

【0096】

その後、ギアポンプを経て、Tダイスより押し出すことで、ポリオレフィン樹脂組成物を作製した。

【0097】

当該ポリオレフィン樹脂組成物を、40の冷却ロールで冷却し、シート状のポリオレフィン樹脂組成物の捲回体を得た。

30

【0098】

得られたシート状のポリオレフィン樹脂組成物を、118でMD方向およびTD方向に6.0倍同時延伸した。延伸されたシート状のポリオレフィン樹脂組成物をヘプタンに浸漬することで、流動パラフィンを除去した。当該ポリオレフィン樹脂組成物を室温にて乾燥後、125のオーブンで5分間熱固定を行い、膜厚10.8μm、透気度88sec/100mLの非水電解液二次電池用セパレータ1を得た。

40

【0099】

<実施例2>

超高分子量ポリエチレン粉末（ハイゼックスミリオン145M、三井化学株式会社製）18重量%と、添加剤（脂環族飽和炭化水素樹脂、軟化温度85～95）2重量%とを準備した。これらの粉末をブレンダーで、粉末の粒径が同じになるまで破碎混合した。その後、得られた混合粉末を定量フィーダーより二軸混練機に加えて、溶融混練した。この時、流動パラフィン80重量%をポンプで二軸混練機に加圧しながら加え、一緒に溶融混練した。なお、流動パラフィン投入直後における二軸混練機のセグメントバレル内部の温度は、184であった。また、混練機出口の樹脂圧は、7.0MPaであった。

【0100】

その後、ギアポンプを経て、Tダイスより押し出すことで、ポリオレフィン樹脂組成物を作製した。

【0101】

50

当該ポリオレフィン樹脂組成物を、40 の冷却ロールで冷却し、シート状のポリオレフィン樹脂組成物の捲回体を得た。

【0102】

得られたシート状のポリオレフィン樹脂組成物を、117 でMD方向に6.4倍延伸した。続けて、115 でTD方向に6.0倍延伸した。

【0103】

延伸されたシート状のポリオレフィン樹脂組成物をヘプタンに浸漬することで、流動パラフィンを除去した。当該ポリオレフィン樹脂組成物を室温にて乾燥後、125 のオープンで7分間熱固定を行い、膜厚13.2 μm、透気度111 sec / 100 mL の非水電解液二次電池用セパレータ2を得た。

10

【0104】

<実施例3>

超高分子量ポリエチレン粉末（ハイゼックスミリオン145M、三井化学株式会社製）18重量%と、添加剤（脂環族飽和炭化水素樹脂、軟化温度110 ~ 120）2重量%とを準備した。これらの粉末をブレンダーで、粉末の粒径が同じになるまで破碎混合した。その後、得られた混合粉末を定量フィーダーより二軸混練機に加えて、溶融混練した。この時、流動パラフィン80重量%をポンプで二軸混練機に加圧しながら加え、一緒に溶融混練した。なお、流動パラフィン投入直後における二軸混練機のセグメントバレル内部の温度は、188 であった。また、混練機出口の樹脂圧は、7.9 MPa であった。

20

【0105】

その後、ギアポンプを経て吐出速度25.0 kg/h のTダイスより押し出すことで、ポリオレフィン樹脂組成物を作製した。

【0106】

当該ポリオレフィン樹脂組成物を、40 の冷却ロールで冷却し、シート状のポリオレフィン樹脂組成物の捲回体を得た。

【0107】

得られたシート状のポリオレフィン樹脂組成物を、118 でMD方向およびTD方向に6.0倍同時延伸した。延伸されたシート状のポリオレフィン樹脂組成物をヘプタンに浸漬することで、流動パラフィンを除去した。当該ポリオレフィン樹脂組成物を室温にて乾燥後、128 のオープンで10分間熱固定を行い、膜厚7.1 μm、透気度58 sec / 100 mL の非水電解液二次電池用セパレータ3を得た。

30

【0108】

<実施例4>

超高分子量ポリエチレン粉末（ハイゼックスミリオン145M、三井化学株式会社製）18重量%と、添加剤（脂環族飽和炭化水素樹脂、軟化温度110 ~ 120）2重量%とを準備した。これらの粉末をブレンダーで、粉末の粒径が同じになるまで破碎混合した。その後、得られた混合粉末を定量フィーダーより二軸混練機に加えて、溶融混練した。この時、流動パラフィン80重量%をポンプで二軸混練機に加圧しながら加え、一緒に溶融混練した。なお、流動パラフィン投入直後における二軸混練機のセグメントバレル内部の温度は、188 であった。また、混練機出口の樹脂圧は、7.9 MPa であった。

40

【0109】

その後、ギアポンプを経て、Tダイスより押し出すことで、ポリオレフィン樹脂組成物を作製した。

【0110】

当該ポリオレフィン樹脂組成物を、40 の冷却ロールで冷却し、シート状のポリオレフィン樹脂組成物の捲回体を得た。

【0111】

得られたシート状のポリオレフィン樹脂組成物を、117 でMD方向に6.4倍延伸した。続けて、115 でTD方向に6.0倍延伸した。

【0112】

50

延伸されたシート状のポリオレフィン樹脂組成物をヘプタンに浸漬することで、流動パラフィンを除去した。当該ポリオレフィン樹脂組成物を室温にて乾燥後、128のオープンで10分間熱固定を行い、膜厚12.2μm、透気度220sec/100mLの非水電解液二次電池用セパレータ4を得た。

【0113】

<比較例1>

超高分子量ポリエチレン粉末（ハイゼックスミリオン145M、三井化学株式会社製）20重量%を準備した。この粉末を定量フィーダーより二軸混練機に加えて、溶融混練した。この時、流動パラフィン80重量%をポンプで二軸混練機に加圧しながら加え、一緒に溶融混練した。なお、流動パラフィン投入直後における二軸混練機のセグメントバレル内部の温度は、182であった。また、混練機出口の樹脂圧は、8.5MPaであった。
10

【0114】

その後、ギアポンプを経て、Tダイスより押し出すことで、ポリオレフィン樹脂組成物を作製した。

【0115】

当該ポリオレフィン樹脂組成物を、45の冷却ロールで冷却し、シート状のポリオレフィン樹脂組成物の捲回体を得た。

【0116】

得られたシート状のポリオレフィン樹脂組成物を、118でMD方向およびTD方向に6.0倍同時延伸した。延伸されたシート状のポリオレフィン樹脂組成物をヘプタンに浸漬することで、流動パラフィンを除去した。当該ポリオレフィン樹脂組成物を室温にて乾燥後、128のオープンで5分間熱固定を行い、膜厚11.2μm、透気度142sec/100mLの非水電解液二次電池用セパレータ5を得た。
20

【0117】

<比較例2>

超高分子量ポリエチレン粉末（ハイゼックスミリオン145M、三井化学株式会社製）20重量%を準備した。この粉末を定量フィーダーより二軸混練機に加えて、溶融混練した。この時、流動パラフィン80重量%をポンプで二軸混練機に加圧しながら加え、一緒に溶融混練した。なお、流動パラフィン投入直後における二軸混練機のセグメントバレル内部の温度は、182であった。また、混練機出口の樹脂圧は、8.5MPaであった。
30

【0118】

その後、ギアポンプを経て、Tダイスより押し出すことで、ポリオレフィン樹脂組成物を作製した。

【0119】

当該ポリオレフィン樹脂組成物を、45の冷却ロールで冷却し、シート状のポリオレフィン樹脂組成物の捲回体を得た。

【0120】

得られたシート状のポリオレフィン樹脂組成物を、117でMD方向に6.4倍延伸した。続けて、115でTD方向に6.0倍延伸した。
40

【0121】

延伸されたシート状のポリオレフィン樹脂組成物をヘプタンに浸漬することで、流動パラフィンを除去した。当該ポリオレフィン樹脂組成物を室温にて乾燥後、128のオープンで7分間熱固定を行い、膜厚9.3μm、透気度285sec/100mLの非水電解液二次電池用セパレータ6を得た。

【0122】

<比較例3>

超高分子量ポリエチレン粉末（GUR2024、ティコナ社製）を68重量%と、重量平均分子量1000のポリエチレンワックス（FNP-0115、日本精鑑社製）32重
50

量%とを準備した。この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの合計を100重量部として、酸化防止剤(Irg 1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)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重量部を加えた。さらに得られた混合物の全体積に対して38体積%となるように平均粒径0.1μmの炭酸カルシウム(丸尾カルシウム社製)を加えた。これらを粉末のままヘンシェルミキサーで混合した後、二軸混練機で溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物とした。

【0123】

当該ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が150℃一対のロールにて圧延し、巻取りロールを用いて段階的に冷却した。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%)に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去した。続いて105℃でシートを6.2倍延伸し、膜厚10.4μm、透気度209sec/100mLの非水電解液二次電池用セパレータを得た。

【0124】

[非水電解液二次電池の作製]

次に、上記のようにして作製した実施例1~4および比較例1~3の非水電解液二次電池用セパレータの各々を用いて非水電解液二次電池を以下に従って作製した。

【0125】

<正極>

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /導電剤/PVDF(重量比92/5/3)をアルミニウム箔に塗布することにより製造された市販の正極を用いた。当該正極を、正極活物質層が形成された部分の大きさが45mm×30mmであり、かつその外周に幅13mmで正極活物質層が形成されていない部分が残るように、アルミニウム箔を切り取って用いた。正極活物質層の厚さは58μm、密度は2.50g/cm³、正極容量は174mAh/gであった。

【0126】

<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。当該負極を、負極活物質層が形成された部分の大きさが50mm×35mmであり、かつその外周に幅13mmで負極活物質層が形成されていない部分が残るように、銅箔を切り取って用いた。負極活物質層の厚さは49μm、密度は1.40g/cm³、負極容量は372mAh/gであった。

【0127】

<組み立て>

ラミネートパウチ内で、正極、非水電解液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を得た。このとき、正極の正極活物質層における正面の全部が、負極の負極活物質層における正面の範囲に含まれる(正面に重なる)ように、正極および負極を配置した。

【0128】

続いて、上記非水電解液二次電池用部材を、アルミニウム層とヒートシール層とが積層されてなる袋に入れ、さらにこの袋に非水電解液を0.23mL入れた。上記非水電解液としては、LiPF₆をエチルメチルカーボネット、ジエチルカーボネットおよびエチレンカーボネットの体積比が50:20:30の混合溶媒に、LiPF₆の濃度が1.0モル/リットルとなるように溶解させた25℃の電解液を用いた。そして、袋内を減圧しつつ、当該袋をヒートシールすることにより、非水電解液二次電池を作製した。非水電解液二次電池の設計容量は20.5mAhとした。

【0129】

[測定結果]

測定結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【0130】

【表1】

	製法	平均最表面積 [μm^2]	容量維持率 [%]
実施例1	同時	105.5	80
実施例2	逐次	108.7	86
実施例3	同時	115.5	76
実施例4	逐次	111.3	92
比較例1	同時	105.0	65
比較例2	逐次	104.0	70
比較例3	—	116.3	67

10

20

30

【0131】

平均最表面積が $105.5\mu\text{m}^2$ に満たない比較例1および2は、容量維持率が70%以下であった。これは、電極合材層と非水電解液二次電池用セパレータとの接触面積が小さいため、充放電サイクル時の電極合材層の膨張および収縮によって位置ずれが生じ易く、それゆえ、容量維持率が低下したものと考えられる。

【0132】

また、平均最表面積が $115.5\mu\text{m}^2$ を超える比較例3も同様に、容量維持率が70%以下であった。これは、電極合材層と非水電解液二次電池用セパレータとの接触面積が大きいため、非水電解液二次電池用セパレータに用いられる樹脂の劣化、または電池内部でのリチウムの析出が生じ易く、それゆえ、容量維持率が低下したものと考えられる。

【0133】

一方、平均最表面積が $105.5\mu\text{m}^2 \sim 115.5\mu\text{m}^2$ である実施例1～4はいずれも容量維持率が75%以上であった。このように実施例1～4は、優れたサイクル特性を示すことが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0134】

本発明の非水電解液二次電池用セパレータおよび非水電解液二次電池用積層セパレータは、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池の製造に好適に利用することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL07 AL08 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
CJ22 DJ04 EJ03 EJ05 EJ12 HJ07