

(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2017-1402

(P2017-1402A)

(43) 公開日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/20 (2006.01)	B 3 2 B 27/20 Z	4 F 1 0 0
B 3 2 B 5/18 (2006.01)	B 3 2 B 5/18	5 H 0 2 1
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 Z	5 H 0 2 9
H 0 1 M 2/16 (2006.01)	H 0 1 M 2/16 L	5 H 0 5 0
H 0 1 M 10/0566 (2010.01)	H 0 1 M 2/16 P	
審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-188560 (P2016-188560)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成28年9月27日 (2016. 9. 27)		住友化学株式会社
(62) 分割の表示	特願2013-544203 (P2013-544203) の分割		東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
原出願日	平成24年10月30日 (2012. 10. 30)	(74) 代理人	100099508
(31) 優先権主張番号	特願2011-252956 (P2011-252956)		弁理士 加藤 久
(32) 優先日	平成23年11月18日 (2011. 11. 18)	(74) 代理人	100093285
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 久保山 隆
(31) 優先権主張番号	特願2012-60761 (P2012-60761)	(74) 代理人	100182567
(32) 優先日	平成24年3月16日 (2012. 3. 16)		弁理士 遠坂 啓太
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100195327
			弁理士 森 博
		(74) 代理人	100197642
			弁理士 南瀬 透

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層多孔質フィルム及びその製造方法、積層電極シート並びに非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】高温での形状安定性およびイオン透過性に優れ、かつフィラー脱落をより抑制した耐熱層を有する、非水電解液二次電池用セパレータに適した積層多孔質フィルムを提供する。

【解決手段】バインダー樹脂及びフィラーを含む耐熱層と、ポリオレフィンを主成分とする基材多孔質フィルムとが積層されてなる積層多孔質フィルムであって、前記耐熱層におけるバインダー樹脂とフィラーの合計量に対する、フィラーの含有量が95.2重量%以上であり、前記耐熱層に含まれるフィラーが、一次粒子径が0.2～1μmの無機フィラー(a)と一次粒子径が0.01～0.1μmの無機フィラー(b)とから実質的になり、前記耐熱層における無機フィラー(b)の二次凝集体の粒子径が、無機フィラー(a)の一次粒子径の2倍以下である積層多孔質フィルム。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

バインダー樹脂及びフィラーを含む耐熱層と、ポリオレフィンを主成分とする基材多孔質フィルムとが積層されてなる積層多孔質フィルムであって、

前記耐熱層におけるバインダー樹脂とフィラーの合計量に対する、フィラーの含有量が 95.2 重量%以上であり、

前記耐熱層に含まれるフィラーが、一次粒子径が 0.2 ~ 1 μm の無機フィラー (a) と一次粒子径が 0.01 ~ 0.1 μm の無機フィラー (b) とから実質的になり、

前記耐熱層における無機フィラー (b) の二次凝集体の粒子径が、無機フィラー (a) の一次粒子径の 2 倍以下である積層多孔質フィルム。

10

【請求項 2】

前記無機フィラー (a) と前記無機フィラー (b) の体積比が 80 / 20 ~ 99 / 1 である請求項 1 に記載の積層多孔質フィルム。

【請求項 3】

前記無機フィラー (a) が、複数個の一次粒子が固着した形態の非球状の連結粒子を主成分として含む請求項 1 又は 2 に記載の積層多孔質フィルム。

【請求項 4】

前記無機フィラー (a) 及び前記無機フィラー (b) の両方がアルミナである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の積層多孔質フィルム。

【請求項 5】

前記バインダー樹脂が水溶性ポリマーである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の積層多孔質フィルム。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の積層多孔質フィルムの製造方法であって、

無機フィラー (a) と、気相法により製造された無機フィラー (b)、バインダー樹脂及び溶媒を含む塗工液を、前記基材多孔質フィルムの表面に塗工し、次いで溶媒を除去することにより前記基材多孔質フィルムの表面に耐熱層を形成する積層多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の積層多孔質フィルムをセパレータとして含む非水電解液二次電池。

30

【請求項 8】

バインダー樹脂及びフィラーを含む耐熱層と、電極シートとが積層された積層電極シートであって、

前記耐熱層におけるバインダー樹脂とフィラーの合計量に対する、フィラーの含有量が 95.2 重量%以上であり、

前記耐熱層に含まれるフィラーが、一次粒子径が 0.2 ~ 1 μm の無機フィラー (a) と一次粒子径が 0.01 ~ 0.1 μm の無機フィラー (b) とから実質的になり、

前記耐熱層における無機フィラー (b) の二次凝集体が、無機フィラー (a) の一次粒子径の 2 倍以下である積層電極シート。

40

【請求項 9】

請求項 8 に記載の積層電極シートを含む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として好適な積層多孔質フィルム、及び積層電極シート並びに該積層多孔質フィルム及び / 又は電極シートを有する非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

50

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。

かかる安全性の確保手段として、異常発熱の際に、正・負極間のイオンの通過をセパレータにより遮断して、さらなる発熱を防止するシャットダウン機能を持たせ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持たせる方法としては、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かつ無孔化し、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。

【0004】

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、ポリオレフィン製の多孔質フィルムが用いられる。該ポリオレフィン製の多孔質フィルムからなるセパレータは、電池の異常発熱時には、約80～180℃で溶融かつ無孔化することでイオンの通過を遮断（シャットダウン）することにより、さらなる発熱を抑制する。しかしながら、発熱が激しい場合などには、前記多孔質フィルムからなるセパレータは、収縮や破膜等により、正極と負極が直接接触して、短絡を起こすおそれがある。このように、ポリオレフィン製の多孔質フィルムからなるセパレータは、形状安定性が不十分であり、短絡による異常発熱を抑制できない場合がある。

【0005】

改善策として、高温での形状安定性に優れた非水電解液二次電池用セパレータがいくつか提案されている。その一つ的手段として、微粒子のフィラーを含む耐熱層と、基材としてのポリオレフィンを主体として含む多孔質フィルム（以下、「基材多孔質フィルム」と称す場合がある。）とが積層された積層多孔質フィルムからなる非水電解液二次電池用セパレータが提案されている（例えば、特許文献1参照）。かかるセパレータにおいては積層多孔質フィルム表面からのフィラーの脱落の抑制が課題の一つである。

セパレータからフィラー脱落がおこると、期待されるセパレータとしての物性が発現しないことや、電池に組み立てる際に落ちた粉（フィラー）により装置が汚れるなどの工程不具合などが生じる。

【0006】

上述のフィラー脱落を抑制する方法として、単にバインダー量を増やすと、イオン透過性などが低下してしまうため、フィラーの表面を修飾する方法（例えば、特許文献2参照）、フィラーを結着させるバインダー樹脂の化学構造に特徴を持たせる方法（例えば、特許文献3参照）及び、フィラーを固定する繊維の平均繊維径とフィラーの粒径とを所定の関係に制御する方法（例えば、特許文献4）が提案されている。

しかしながら、これらの方法によるフィラー脱落の抑制は十分とはいえず、更なる改善が求められている。

【0007】

また、非水電解液二次電池は、シート状の集電体の上に正極合剤又は負極合剤を担持してなる正極シート及び負極シートを有し、該正極シート、セパレータ、負極シートの順に積層された構造を有する。

このような正極シート及び負極シート（以下、総称して「電極シート」と称す場合がある。）においても、電池の異常発熱時の短絡を防止するために、耐熱層が設けられた積層電極シートとして用いることがある。

そして、このような耐熱層を有する積層電極シートでは、セパレータの場合と同様にフィラー脱落の抑制という課題があった。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2004-227972号公報

【特許文献2】特開2007-311151号公報

【特許文献3】国際公開第2009/123168号パンフレット

【特許文献4】特開2006-331760号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、均一性が高く、高温での形状安定性およびイオン透過性に優れ、かつ
10 フィラー脱落をより抑制した耐熱層を有する積層多孔質フィルム、及び該積層多孔質フィルムをセパレータとして有する非水電解液二次電池を提供することにある。また、本発明の他の目的は、前記積層多孔質フィルムと同様な耐熱層を有する積層電極シート、及び該電極シートを有する非水電解液二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、以下を提供する。

<1> バインダー樹脂及びフィラーを含む耐熱層と、ポリオレフィンを主成分として
含む基材多孔質フィルムとが積層された積層多孔質フィルムであって、

前記耐熱層に含まれるフィラーが、一次粒子径が $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ の無機フィラー(a)
20 と一次粒子径が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の無機フィラー(b)とから実質的になり、

前記耐熱層における無機フィラー(b)の二次凝集体の粒子径が、無機フィラー(a)
の一次粒子径の2倍以下である積層多孔質フィルム。

<2> 前記無機フィラー(a)と前記無機フィラー(b)の体積比が $80/20 \sim 99/1$ である<1>に記載の積層多孔質フィルム。

<3> 前記無機フィラー(a)が、複数個の一次粒子が固着した形態の非球状の連結
粒子を主成分として含む<1>又は<2>に記載の積層多孔質フィルム。

<4> 前記無機フィラー(a)及び前記無機フィラー(b)の両方がアルミナである
<1>～<3>のいずれかに記載の積層多孔質フィルム。

<5> 前記バインダー樹脂が水溶性ポリマーである<1>～<4>のいずれかに記載
30 の積層多孔質フィルム。

<6> <1>～<5>のいずれかに記載の積層多孔質フィルムの製造方法であって、
無機フィラー(a)と、気相法により製造された無機フィラー(b)、バインダー樹脂
及び溶媒を含む塗工液を、前記基材多孔質フィルムの表面に塗工し、次いで溶媒を除去す
ることにより前記基材多孔質フィルムの表面に耐熱層を形成する積層多孔質フィルムの製
造方法。

<7> <1>～<5>のいずれかに記載の積層多孔質フィルムをセパレータとして含
む非水電解液二次電池。

<8> バインダー樹脂及びフィラーを含む耐熱層と、電極シートとが積層された積層
40 電極シートであって、

前記耐熱層に含まれるフィラーが、一次粒子径が $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ の無機フィラー(a)
と一次粒子径が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の無機フィラー(b)とから実質的になり、

前記耐熱層における無機フィラー(b)の二次凝集体の粒子径が、無機フィラー(a)
の一次粒子径の2倍以下である積層電極シート。

<9> <8>に記載の積層電極シートを含む非水電解液二次電池。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、均一性が高くフィラー脱落が抑制され、加熱時の形状維持性の高い耐
熱層を有し、イオン透過性に優れた非水電解液二次電池用セパレータとして好適な積層多
孔質フィルム、該耐熱層を有する積層電極シートが提供される。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において「 $v_1 \sim v_2$ （ここで、 v_1 および v_2 は任意の数値）」という数値範囲の表現を用いる場合、 v_1 および v_2 の数値は、当該数値範囲に含まれる。

【0013】

積層多孔質フィルムにおいて、耐熱層（以下、B層と記すことがある。）は、主骨格を形成する無機フィラーがバインダー樹脂で結着した層であり、基材多孔質フィルム（以下、A層と記すことがある。）が無孔化する温度における耐熱性を有しており、積層多孔質フィルムに形状維持性の機能を付与する。

また、基材多孔質フィルムは、高温になると溶融して無孔化する性質があるため、積層多孔質フィルムをセパレータとして使用したときには、電池の異常発熱時に、基材多孔質フィルムが溶融して無孔化することにより、積層多孔質フィルムにシャットダウンの機能を付与する。A層及びB層の詳細については後述する。

【0014】

<耐熱層>

以下、耐熱層（B層）につき、詳細に説明する。

耐熱層を構成する無機フィラーの例として、具体的には炭酸カルシウム、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、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、アルミナ、マイカ、ゼオライト、ガラス等の材質のフィラーが挙げられる。なお、無機フィラーとして、上記材質のうちの1種の材質を、あるいは2種以上の材質を混合して用いることができる。

【0015】

無機フィラーとしては、耐熱性および化学的安定性の観点から、無機酸化物がより好ましく、アルミナがさらにより好ましい。

アルミナには、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ等の多くの結晶形が存在するが、いずれも好適に使用することができる。この中でも、 α -アルミナが熱的および化学的安定性が特に高いため、特に好ましい。

【0016】

耐熱層に含まれる無機フィラーは、一次粒子径が $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ のフィラー（a）と $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ のフィラー（b）とから実質的になる。ここで、「（フィラー（a）とフィラー（b）とから）実質的になる」とは、フィラー（a）とフィラー（b）の合計重量が、全フィラー重量の90%以上であることを意味する。なお、フィラー（a）とフィラー（b）の合計重量は、好ましくは全フィラー重量の95%以上であり、より好ましくは100%である。

【0017】

これらの無機フィラー（a）と無機フィラー（b）を併用することで、フィラーが脱落し難く、透気度が良好で、ミクロにも均一な耐熱層を得ることができる。

【0018】

耐熱層において、無機フィラー（b）の二次凝集体の粒子径が、無機フィラー（a）の一次粒子径の2倍以下である。

無機フィラー（a）、（b）が、上記一次粒子径範囲と共にこの粒径条件を満たすことにより、均一で無機フィラー同士の接着強度が強い構造を有する耐熱層が得られる。

【0019】

耐熱層に含まれるフィラーの粒径、形状は、耐熱層の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察して判断する。

具体的には、耐熱層の断面をSEMで加速電圧2kV、倍率1万倍で観察して、二次凝集体および連結粒子でない粒子の粒子径を、無機フィラー（a）または無機フィラー（b）の一次粒子径とし、無機フィラー（b）の二次凝集体の粒子径は、無機フィラー（b）

10

20

30

40

50

の二次凝集体のうち、最大の二次凝集体の粒子径とする。

耐熱層の断面の作製方法としては、断面を得ることができれば制限はなく、積層多孔質フィルムの加工のしやすさによって適宜選択される。具体的には積層多孔質フィルムをそのまま、または必要に応じてA層の孔に樹脂等の充填剤を充填した試料を用いて、剃刀やマイクロームでの切断、液体窒素中での凍結切断、A r イオンビームやG a イオンビームでの切断などの方法がある。

【0020】

耐熱層の均一性が高く、無機フィラーの表面付着水量を少なくし、少量のバインダー量で効率的にフィラーを構成する粒子同士を接着できるという点で、体積比率で無機フィラー(a)/無機フィラー(b)が80/20~99/1であることが好ましく、85/15~97/3がより好ましい。

10

また、無機フィラー(a)及び無機フィラー(b)の材質は、互いに同じであってもよいし、互いに異なってもよい。

【0021】

後述するように、耐熱層は、無機フィラー、バインダー及び溶媒を含む塗工液を基材に塗工して、得られた塗工膜から溶媒を除去することで形成することができる。溶媒は、分散媒として作用することができる。

ここで、より高性能な耐熱層を得るためには、本来凝集力が大きい無機フィラー(b)がより均一に分散した塗工液を用いて耐熱層を形成することが好ましい。

このような塗工液中の無機フィラーの分散性を高める手段として、塗工液作製時の溶媒の選定や添加剤の使用、分散条件の最適化などが挙げられるが、分散性の高い無機フィラー(b)を用いることが最も簡便で好ましい。

20

かかる分散性の高い無機フィラー(b)としては、気相法により製造された無機フィラーを使用することが好ましい。なお、同じ材質の無機フィラーであっても、固相法や液相法よりも気相法により製造された無機フィラーの方が、分散性が高くなりやすい傾向にある。気相法としては、化学気相成長法、物理気相成長法等が挙げられる。

また、無機フィラーの分散性の高めるために、無機フィラー表面を、使用する溶媒に対応した表面官能基で表面修飾してもよい。

【0022】

無機フィラーは、無機フィラー材料の製造方法や塗工液作製の際の分散条件によって、球形、長円形、短形、瓢箪形等の形状や、特定の形状を有さない不定形など、様々なものが存在するが、いずれも使用できる。

30

ここで、無機フィラー(a)が、複数個の一次粒子が固着した形態の非球状の連結粒子であることがより好ましい。

無機フィラー(a)の形状が、非球状の連結粒子であると、充填率が低くなるため、より空隙率が高く、イオン透過性に優れた耐熱層が形成できる。

非球状の連結粒子は、平均で2個、さらには4個以上30個以下の一次粒子を含むことが好ましい。ここで、非球状の連結粒子における一次粒子の個数は、SEM観察にて、非球状の連結粒子5個を任意に抽出し、それぞれにつき一次粒子の個数をカウントし、その平均値である。

40

【0023】

無機フィラー(a)の上記非球状の連結粒子は、加熱によって一部溶融して固着した形態であることが好ましい。このような形態であると、後述する塗工液を作製する際にも、非球状の連結粒子からの一次粒子の脱落が回避できる。

【0024】

無機フィラーの含有量は、耐熱層において、無機フィラーを構成する粒子同士の接触により形成される空隙が、バインダー樹脂など他の構成物質により閉塞されることを抑制し、イオン透過性をより良好に保つ観点で、空隙部分を除いた耐熱層の体積を100体積%とした時に、60体積%以上であることが好ましく、70体積%以上であることがより好ましく、80体積%以上であることがさらに好ましい。無機フィラーの含有量の上限

50

に関しては、空隙部分を除いた耐熱層の体積を100体積%とした時に、通常、98体積%以下である。

【0025】

バインダー樹脂としては、無機フィラーを構成する粒子同士、無機フィラーと基材多孔質フィルムを結着させる性能を持ち、電池の電解液に対して不溶であり、またその電池の使用範囲で電気化学的に安定である樹脂が好ましい。

バインダー樹脂の例としては、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン；ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素樹脂；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やエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体などの含フッ素ゴム；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、ポリ酢酸ビニルなどのゴム類；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、ポリエステルなど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が挙げられる。

10

バインダー樹脂の中でも、水溶性高分子は、溶媒として水を主体として含む溶媒を用いることができることから、プロセスや環境負荷の点で好ましい。またそのような水溶性高分子の使用は、体積あたりの接点が多い無機フィラー(b)に、より選択的にバインダー樹脂が集まることから、本発明の効果がより顕著に発揮される点でも好ましい。

20

水溶性高分子の中でも、セルロースエーテル、澱粉、ポリビニルアルコール及びアルギン酸ナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、特にセルロースエーテル(カルボキシアルキルセルロース、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース)およびポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

セルロースエーテルとして具体的には、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、化学的な安定性に優れたCMC、HECが特に好ましく、特にCMCが好ましい。

30

【0026】

B層の厚みは、通常0.1μm以上10μm以下の範囲であり、好ましくは2μm以上6μm以下の範囲である。B層の厚みが厚すぎると、非水電解液二次電池を製造した場合に、該電池の負荷特性が低下するおそれがあり、薄すぎると、該電池の異常発熱が生じたときにポリオレフィンからなるA層の熱収縮に抗しきれずセパレータが収縮するおそれがある。なお、B層がA層の両面に形成される場合には、B層の厚みは両面の合計厚みとする。

【0027】

B層の透気度は、ガーレー値で0.1~100秒/100ccの範囲が好ましく、より好ましくは1~80秒/100ccである。ここで、B層の透気度とは、積層多孔質フィルムの透気度からA層の透気度を引いた値であり、A層とB層の界面形成によるガーレー値の増加分もB層の透気度に含まれる。

40

かかる範囲の透気度において、その値が小さい方が、積層多孔質フィルムをセパレータとして用いて非水電解液二次電池を製造した場合、より十分なイオン透過性及びサイクル特性を示すことになり、電池として高い負荷特性を発揮し得る。

【0028】

B層は、多孔質の膜である。B層の平均孔径は、孔を球形に近似したときの球の直径の平均値として、3μm以下が好ましく、1μm以下がさらに好ましい。平均孔径が3μmを超える場合には、正極や負極の主成分である炭素粉やその小片が脱落したときに、短絡しやすいなどの問題が生じるおそれがある。平均孔径は、ガス吸着法や水銀圧入法やバブルポイント法などにより決定できる。

50

また、B層の空隙率は30～90体積%が好ましく、より好ましくは40～85体積%である。

【0029】

<基材多孔質フィルム>

次いで、基材多孔質フィルム(A層)について説明する。

基材多孔質フィルムは、その内部に連結した細孔を有する構造を持ち、一方の面から他方の面に気体や液体が透過可能である。また、基材多孔質フィルムは、ポリオレフィンを主成分として含む多孔質フィルムであり、積層多孔質フィルムの基材である。

【0030】

A層におけるポリオレフィン成分の割合は、A層全体の50体積%以上であり、90体積%以上であることが好ましく、95体積%以上であることがより好ましい。 10

【0031】

A層のポリオレフィン成分は、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ の高分子量成分を含むことが好ましい。また、A層が、ポリオレフィン成分として重量平均分子量 1×10^6 以上のポリオレフィン成分を含むと、A層の強度、およびA層を含む積層多孔質フィルムの強度が高くなるため好ましい。

【0032】

ポリオレフィンとしては、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-ヘキセンなどを重合した単独重合体又は共重合体が挙げられる。これらの中でも、ポリエチレンが好ましく、重量平均分子量 1×10^6 以上の高分子量ポリエチレンが好ましい。 20

【0033】

A層の平均孔径は、積層多孔質フィルムを電池のセパレータとした際に、十分なイオン透過性を有し、かつ正極や負極への粒子が入り込みを防止できる点で、 $3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。平均孔径は、ガス吸着法や水銀圧入法やバブルポイント法などにより決定できる。

【0034】

A層の透気度は、通常、ガーレー値で30～500秒/100ccの範囲であり、好ましくは、50～300秒/100ccの範囲である。

A層が、上記範囲の透気度を有すると、積層多孔質フィルムをセパレータとして用いた際に、十分なイオン透過性及びサイクル特性を得ることができる。 30

【0035】

A層の膜厚は、積層多孔質フィルムの耐熱層の膜厚を勘案して適宜決定される。

A層の片面あるいは両面に塗工液を塗工してB層を形成する場合、A層の膜厚は、4～40 μm が好ましく、7～30 μm がより好ましく、9～20 μm がより好ましい。

【0036】

A層の空隙率は20～80体積%が好ましく、さらに好ましくは30～70体積%であり、これにより、優れたイオン透過性が得られ、優れた特性を示す非水電解液二次電池用セパレータが得られる。該空隙率が20体積%未満では電解液の保持量が少なくなる場合があり、80体積%を超えるとシャットダウンが生じる高温における無孔化が十分でないことがある。 40

【0037】

A層の目付としては、積層多孔質フィルムの強度、膜厚、ハンドリング性及び重量、さらには、積層多孔質フィルムをセパレータとして用いた場合の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点で、通常、4～15g/m²であり、5～12g/m²が好ましい。

【0038】

A層の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば特開平7-29563号公報に記載されたように、熱可塑性樹脂に可塑剤を加えてフィルム成形した後、該可塑剤を適当な溶媒で除去する方法や、特開平7-304110号公報に記載されたように、公知の 50

方法により製造した熱可塑性樹脂からなるフィルムを用い、該フィルムの構造的に弱い非晶部分を選択的に延伸して微細孔を形成する方法が挙げられる。例えば、A層が、超高分子量ポリエチレンおよび重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン樹脂から形成される場合には、製造コストの観点から、以下に示すような方法により製造することが好ましい。

すなわち、(1) 超高分子量ポリエチレン100重量部と、重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィン5～200重量部と、炭酸カルシウム等の無機充填剤100～400重量部とを混練してポリオレフィン樹脂組成物を得る工程
(2) 前記ポリオレフィン樹脂組成物を用いてシートを成形する工程
(3) 工程(2)で得られたシート中から無機充填材を除去する工程
(4) 工程(3)で得られたシートを延伸してA層を得る工程
を含む方法により得ることができる。

10

また、A層は、市販品であってもよく、上記記載の特性を有することが好ましい。

【0039】

< 積層多孔質フィルムの製造方法 >

積層多孔質フィルムの製造方法は、上述のA層とB層が積層された多孔質フィルムが得ることができる方法であれば特に限定されないが、無機フィラー、バインダー樹脂および溶媒を含む塗工液を調整し、これを基材多孔質フィルムの表面に直接塗工し、塗工物から溶媒を除去する方法が簡便であり好ましい。このような方法の場合、分散性を高めるために、無機フィラー(a)及び(b)のうち、少なくとも無機フィラー(b)は、上述した気相法により製造された無機フィラーであることがより好ましい。

20

【0040】

塗工液の溶媒は、無機フィラーおよびバインダー樹脂が均一かつ安定に溶解又は分散できることが好ましい。塗工液の溶媒の具体例としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、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などが挙げられ、これらは単独で、または相溶する範囲で複数混合して使用できる。

溶媒は、水のみであってもよいが、乾燥除去速度が速くなり、上述の水溶性ポリマーの十分な溶解性を有する点で、水と有機極性溶媒との混合溶媒であることが好ましい。

なお、溶媒が有機溶媒のみである場合には、乾燥速度が速くなりすぎてレベリングが不足したり、バインダー樹脂に上述の水溶性ポリマーを使用した場合には溶解性が不足したりするおそれがある。

30

混合溶媒に用いられる有機極性溶媒としては、水と任意の割合で相溶し、適度な極性を有するため、アルコールが好ましく、メタノール、エタノールがより好ましい。混合溶媒における水と有機極性溶媒の割合は、レベリング性や使用するバインダー樹脂の種類を考慮して選択され、混合溶媒における水含有量は、通常、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。また、上限に関して、混合溶媒における水含有量は、通常、99重量%以下、好ましくは97重量%以下、より好ましくは95重量%以下である。

また、該塗工液は、必要に応じて無機フィラーとバインダー樹脂以外の成分を、本発明の目的を著しく損なわない範囲で含んでもよい。そのような成分として、例えば、分散剤、可塑剤、pH調製剤などが挙げられる。

40

【0041】

上記無機フィラーおよびバインダー樹脂を溶媒に溶解又は分散させて塗工液を得る方法としては、均質な塗工液を得る方法が好ましい。

該方法として、例えば、機械攪拌法、超音波分散法、高圧分散法、メディア分散法などを挙げることができ、無機フィラー(b)を異物の混入なく、容易に均一分散できるという点で、高圧分散法が好ましい。

混合順序も、沈殿物が発生するなど特段の問題がない限り、無機フィラーやバインダー樹脂やその他の成分を一度に溶媒に添加して混合してもよいし、それぞれを溶媒に溶解又

50

は分散した後に混合してもよい。

【0042】

塗工液を基材多孔質フィルムの上に直接塗工する方法としては、均一にウェットコーティングできる方法であれば特に制限はなく、従来公知の方法を採用することができる。例えば、キャピラリーコート法、スピンコート法、スリットダイコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、バーコーター法、グラビアコーター法、ダイコーター法などを採用することができる。形成されるB層の厚さは塗工量、バインダー樹脂の塗工液中の濃度、フィラーのバインダー樹脂に対する比を調節することによって制御することができる。

また、基材多孔質フィルム(A層)の両面にB層を積層する場合においては、片面にB層を形成させた後に他面にB層を積層する逐次積層方法や、基材多孔質フィルム(A層)の両面に同時にB層を形成させる同時積層方法が挙げられる。

【0043】

塗工液を基材多孔質フィルム上に塗工前に、あらかじめ基材多孔質フィルムに親水化処理を行うことが好ましい。塗工液は、基材多孔質フィルムに直接塗工することも可能であるが、基材多孔質フィルムを親水化処理することにより、より塗工性が向上し、より均質な耐熱層(B層)を得ることができる。この親水化処理は、特に溶媒中の水の濃度が高いときに有効である。

基材多孔質フィルムの親水化処理は、いかなる方法でもよく、具体的には酸やアルカリ等による薬剤処理、コロナ処理、プラズマ処理等が挙げられる。

コロナ処理は、比較的短時間で基材多孔質フィルムを親水化できることに加え、コロナ放電によるポリオレフィン樹脂の改質が、膜の表面近傍のみに限られ、基材多孔質フィルム内部の性質を変化させることなく、高い塗工性を確保できるという利点を持つ。

【0044】

基材多孔質フィルム上に塗工した塗工物からの溶媒の除去方法は、乾燥による方法が一般的であるがこれに限定されない。

なお、塗工液を基材多孔質フィルムの上に塗工した場合、溶媒の乾燥温度は、基材多孔質フィルムの透気度を低下させない温度、即ち、シャットダウンが生じる温度以下であることが好ましい。

【0045】

< 積層多孔質フィルム >

以下、積層多孔質フィルムについて説明する。

積層多孔質フィルム(A層+B層)の厚みは、通常、5~80 μ mであり、好ましくは、5~50 μ mであり、特に好ましくは6~35 μ mである。積層多孔質フィルムの厚みが5 μ m未満では破膜しやすくなる。また、厚みが厚すぎると、非水電解液二次電池のセパレータとして用いたときに電池の電気容量が小さくなる傾向にある。

【0046】

積層多孔質フィルムの空隙率は、通常、30~85体積%であり、好ましくは35~80体積%である。

【0047】

積層多孔質フィルムの透気度は、ガーレー値で50~2000秒/100ccが好ましく、50~1000秒/100ccがより好ましい。

これらの範囲において、透気度の値が小さい方が、積層多孔質フィルムをセパレータとして用いて非水電解液二次電池を製造した場合、より十分なイオン透過性及びサイクル特性を示すことができ、高い負荷特性を発揮できる電池が得られる。

【0048】

シャットダウンが生じる高温における、積層多孔質フィルムの加熱形状維持率は、MD方向又はTD方向のうちの小さい方の値で、好ましくは95%以上であり、より好ましくは97%以上である。ここで、MD方向とは、シート成形時の長尺方向、TD方向とはシート成形時の幅方向のことをいう。なお、シャットダウンが生じる高温とは80~180

10

20

30

40

50

の温度であり、通常は 130 ~ 150 程度である。

【0049】

なお、積層多孔質フィルムは、基材多孔質フィルム（A層）と耐熱層（B層）以外の、例えば、接着膜、保護膜等の多孔膜を、本発明の目的を著しく損なわない範囲で含んでもよい。

【0050】

積層多孔質フィルムにおけるB層は、高い内部の均一性のみならず、高い表面平滑性を示す。高い表面平滑性を示す多孔質フィルムを電池のセパレータとして用いると、正極および負極との接触が密になるために、充放電時のイオン透過が均一に行われ、リチウムデンドライトが生成しにくくなる。

なお、ここでいう表面平滑性とは、自乗平均面粗さ（以下、rmsと呼ぶことがある）のことを意味する。rmsの値が小さいほど表面が平滑であることを表し、積層多孔質フィルムにおける表面平滑性（rms）は好ましくは0.7 μm以下であり、より好ましくは0.5 μm以下である。

【0051】

積層多孔質フィルムは、フィラー脱落量が少ない効果を有する。ここでいうフィラー脱落量が少ないとは、テープを用いたT型ピール試験での剥離強度（以下、ピール強度と呼ぶことがある）が高いことや、何かに擦りつけた時に剥がれ落ちる耐熱層の量（以下、耐熱層脱落量と呼ぶことがある）が少ないことを意味する。

T型ピール試験は、主にA層とB層の界面接着力を評価する方法である。特に積層多孔質フィルムを非水電解液二次電池用セパレータとして用いる場合には、該フィルムを電池形状に合わせてカットする工程において、A層からのB層の脱落が生じ易い。従って、積層多孔質フィルムのピール強度は高いことが好ましい。

耐熱層脱落試験は、ある対象物でB層表面を擦ることにより、B層表面からフィラーを脱落させる試験であり、主に表面又は内部のフィラー同士の接着力を評価する方法である。積層多孔質フィルムを非水電解液二次電池用セパレータとして用いる場合、該フィルムがロール上を走行する工程が多いため、耐熱層脱落量は少ないことが好ましい。

【0052】

< 積層電極シート >

積層電極シートは、前記のB層を構成する耐熱層と、電極シートとが積層されたシートである。電極シートとしては、電極合剤を担持した集電体からなるシート、すなわち、電極合剤からなる電極層と集電体とが積層されたシートが挙げられ、この場合、積層電極シートにおいて耐熱層は電極層の表面に配置される。また、電極シートとして、電極材料からなるシートも挙げられる。なお、「電極シート」とは、以下に説明する、正極シート、負極シートの双方を含む概念である。

【0053】

正極シートは、通常、正極活物質、導電材およびバインダーを含む正極合剤を正極集電体上に担持したシート、すなわち、正極合剤からなる正極層と正極集電体とが積層されたシートを用いる。この場合、積層電極シートにおいて耐熱層は正極層の表面に配置される。具体例として、正極活物質はリチウムイオンでドーブかつ脱ドーブ可能な材料であり、導電材は炭素質材料であり、バインダーは熱可塑性樹脂である。リチウムイオンでドーブかつ脱ドーブ可能な材料としては、V、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移金属を少なくとも1種含むリチウム複合酸化物が挙げられる。中でも好ましくは、平均放電電位が高いという点で、ニッケル酸リチウム（例えば、 LiNiO_2 ）、コバルト酸リチウム（例えば、 LiCoO_2 ）などの $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 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（例えば、 LiMn_2O_4 ）などのスピネル型構造を有するリチウム複合酸化物が挙げられる。高容量での使用におけるサイクル性が向上するので、ニッケル酸リチウムが好ましい。

【0054】

ニッケル酸リチウムは、Niの一部が置換元素で置換された複合ニッケル酸リチウムで

あってもよく、置換元素としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、InおよびSnからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属元素が挙げられる。置換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、置換元素が0.1～20モル%であるように置換元素を含む複合ニッケル酸リチウムは、得られる電池において高容量での使用におけるサイクル性がより向上するので好ましい。

【0055】

該バインダーの例としては、ポリビニリデンフロライド、ビニリデンフロライドの共重合体、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、ビニリデンフロライド-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、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂が挙げられる。

10

【0056】

該導電剤の例としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックなどの炭素質材料が挙げられる。1種の導電材を、単独で用いてもよいし、2種以上の導電材（例えば人造黒鉛とカーボンブラック）を混合して用いてもよい。

【0057】

正極集電体の例としては、Al、Ni、ステンレスなどが挙げられ、薄膜に加工しやすく、安価であるという点でAlが好ましい。正極集電体に正極合剤を担持させて、正極シートを得る方法としては、加圧成型する方法、有機溶媒をさらに用いて正極合剤ペーストを得て、該ペーストを正極集電体に塗工し、乾燥して、得られたシートをプレスして、正極合剤を正極集電体に固着する方法が挙げられる。正極合剤ペーストは、正極活物質、導電材、バインダーおよび有機溶媒を含有する。有機溶媒の例としては、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン系溶媒；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸メチル等のエステル系溶媒；ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPということがある）等のアミド系溶媒が挙げられる。

20

【0058】

負極シートとしては、負極活物質、バインダーおよび必要に応じて導電材を含む負極合剤を負極集電体上に担持したシート、すなわち、負極合剤からなる負極層と負極集電体とが積層されたシートが挙げられる。この場合、積層電極シートにおいて耐熱層は負極層の表面に配置される。また、負極シートとして、リチウム金属またはリチウム合金からなるシートを用いることもできる。負極活物質は、リチウムイオンでドーブかつ脱ドーブ可能な材料であり、具体例としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子焼成体などの炭素質材料、正極よりも低い電位でリチウムイオンでドーブかつ脱ドーブできる酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物が挙げられる。負極活物質としては、炭素質材料が好ましく、炭素質材料として、電位平坦性が高く、かつ平均放電電位が低いため、大きなエネルギー密度が得られるという点で、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料が好ましい。

30

【0059】

負極集電体の例としては、Cu、Ni、ステンレスなどが挙げられ、特にリチウム二次電池においてはリチウムと合金を作り難く、かつ薄膜に加工しやすいという点でCuが好ましい。負極集電体に負極合剤を担持させて、負極シートを得る方法としては、加圧成型する方法、または有機溶媒をさらに用いて負極合剤ペーストを得て、該ペーストを負極集電体に塗工し、乾燥して、得られたシートをプレスして、負極合剤を負極集電体に固着する方法が挙げられる。負極合剤ペーストは、負極活物質、バインダー、有機溶媒を含有する。ここで、バインダーおよび有機溶媒の例としては、正極シートの場合と同様の材料が挙げられる。

40

【0060】

これらの正極シート及び負極シートなどの電極シートにB層を積層して、積層電極シー

50

トを製造する方法としては、前述の積層多孔質フィルムの製造方法と同様の方法、すなわち、無機フィラー、バインダー樹脂および溶媒を含む塗工液を調整し、これを電極シートの表面に直接塗工し、塗工物から溶媒を除去する方法が挙げられる。

【0061】

積層電極シートにおけるB層は、高い内部の均一性のみならず、高い表面平滑性を示す。高い表面平滑性を示す積層電極シートを電池に用いると、セパレータとの接触が密になるために、充放電時のイオン透過が均一に行われ、リチウムデンドライトが生成しにくくなる。

なお、本発明における表面平滑性とは、前述と同義であり、 rms は好ましくは $0.7\mu m$ 以下であり、より好ましくは $0.5\mu m$ 以下である。

10

【0062】

積層電極シートは、積層多孔質フィルムと同様に、フィラー脱落量が少ない効果を有する。具体的には、積層電極シートを非水電解液二次電池用電極として用いる場合には、該電極を電池形状に合わせてカットする工程において、電極からのB層の脱落が生じ易い。従って、積層電極シートのピール強度は高いことが好ましい。また、非水電解液二次電池の製造時には、該積層電極シートがロール上を走行するプロセスが多いため、耐熱層脱落量は少ないことが好ましい。

【0063】

<非水電解液二次電池>

本発明の積層多孔質フィルムや積層電極シートは、電池、特にリチウム二次電池などの非水電解液二次電池のセパレータや、電極として好適に使用することができる。

20

積層多孔質フィルムや積層電極シートの好適な使用例として、リチウム二次電池などの非水電解液二次電池に使用する場合を例として、非水電解液二次電池について説明するが、積層多孔質フィルムや積層電極シートの使用法はこれらに限定されるものではない。

【0064】

非水電解液二次電池は、負極電極シート、セパレータ、正極電極シートが積層された電極群と非水電解液を含むが、本発明の非水電解液二次電池は、セパレータ、負極電極シート、正極電極シートのうち、少なくとも一つが、上述の耐熱層(B層)を有する本発明の積層多孔質フィルム又は積層電極シートである。

【0065】

30

本発明の積層多孔質フィルムをセパレータとして用いて製造した非水電解液二次電池は、高い負荷特性を有する。電池が発熱した場合でも、セパレータはシャットダウン機能を発揮し、かつセパレータの収縮による正極と負極の接触が避けられるので、安全性のより高い非水電解液二次電池が得られる。

【0066】

また、本発明の積層電極シートを用いて製造した非水電解液二次電池は、高い負荷特性を有する。電池が発熱し、セパレータの収縮が生じて、正極と負極の接触が避けられるので、安全性のより高い非水電解液二次電池が得られる。

【0067】

なお、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、その例として、ペーパー型、コイン型、円筒型、角形、ラミネート型などが挙げられる。

40

【0068】

非水電解液としては、例えばリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液を用いることができる。リチウム塩としては、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、および $LiAlCl_4$ からなる群より選ばれる1種または2種以上の化合物が挙げられる。リチウム塩として、これらの中でも、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、および $LiC(CF_3SO_2)_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種のフッ素含有リチウム塩を用いることが好ましい。

50

【 0 0 6 9 】

非水電解液としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4 - トリフルオロメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、1 , 2 - ジ (メトキシカルボニルオキシ) エタンなどのカーボネート類 ; 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などのエーテル類 ; ギ酸メチル、酢酸メチル、γ - ブチロラクトンなどのエステル類 ; アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類 ; N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミドなどのアミド類 ; 3 - メチル - 2 - オキサゾリドンなどのカーバメート類 ; スルホラン、ジメチルスルホキシド、1 , 3 - プロパンサルトンなどの含硫黄化合物または前記の物質にフッ素基を導入したものをを用いることができるが、通常はこれらのうちの2種以上を混合して用いる。

10

【 0 0 7 0 】

これらの中でもカーボネート類を含むものが好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネート、または環状カーボネートとエーテル類の混合物がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートの混合物としては、作動温度範囲が広く、かつ負極の活物質として天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を用いた場合でも難分解性であるという点で、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物が好ましい。

20

【 実施例 】

【 0 0 7 1 】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 0 7 2 】

実施例及び比較例において積層多孔質フィルム、積層電極シートの物性等は以下の方法で測定した。

(1) 厚み測定 (単位 : μm) :

積層多孔質フィルム、積層電極シートの厚みは、株式会社ミットヨ製の高精度デジタル測長機で測定した。

30

(2) 目付 (単位 : g / m^2) :

積層多孔質フィルム、積層電極シートを一辺の長さ 1 0 c m の正方形に切り、重量 W (g) を測定した。

目付 (g / m^2) = $W / (0.1 \times 0.1)$ で算出した。積層多孔質フィルムの場合、耐熱層 (B 層) の目付は、積層多孔質フィルムの目付から基材多孔質フィルム (A 層) の目付を差し引いて算出した。積層電極シートの場合、耐熱層 (B 層) の目付は、積層電極シートが目付から電極シートの目付を差し引いて算出した。

(3) 空隙率 :

積層多孔質フィルムを一辺の長さ 1 0 c m の正方形に切り取り、重量 : W (g) と厚み : D (c m) を測定した。サンプル中の材質の重量を計算で割り出し、それぞれの材質の重量 : W_i (g) を真比重で割り、それぞれの材質の体積を算出して、次式より空隙率 (体積 %) を求めた。各材料の目付は製膜に使用した量、比率より算出した。

40

空隙率 (体積 %) = $100 - [\{ (W_1 / \text{真比重}_1) + (W_2 / \text{真比重}_2) + \dots + (W_n / \text{真比重}_n) \} / (100 \times D)] \times 100$

(4) 透気度 :

J I S P 8 1 1 7 に準拠して、株式会社東洋精機製作所製のデジタルタイマー式ガーレー式デンソメータで測定した。

(5) 加熱形状維持率 :

フィルムを 8 c m $\times$ 8 c m に切り出し、その中に 6 c m $\times$ 6 c m の四角を書き入れたフィルムを紙に挟んで、150 に加熱したオープンに入れた。1時間後、オープンからフ

50

フィルムを取り出し、書き入れた四角の辺の寸法を測定し、加熱形状維持率を計算した。計算方法は以下の通りである。

M D 方向の加熱前の書き入れ線長さ : L 1

T D 方向の加熱前の書き入れ線長さ : L 2

M D 方向の加熱後の書き入れ線長さ : L 3

M D 方向の加熱後の書き入れ線長さ : L 4

M D 加熱形状維持率 (%) = (L 3 / L 1) × 1 0 0

T D 加熱形状維持率 (%) = (L 4 / L 2) × 1 0 0

(6) 断面 S E M 観察

積層多孔質フィルム、積層電極シートを F I B により断面加工し、現れた断面を S E M で加速電圧 2 k V、倍率 1 万倍で観察して、B 層のフィラー (b) の凝集粒子のうち、最大のものを二次凝集粒子径とした。

(7) 表面平滑性測定

共焦点顕微鏡 P L μ 2 3 0 0 を用いて測定を行った。凹凸の指標である自乗平均面粗さ r m s の値をもって、表面平滑性を表した。

(8) ピール試験

J I S 規格 K 6 8 5 4 - 3 に準拠し、剥離用テープとして 3 M 社の S c o t c h クリアテープを用いて剥離速度を 1 0 0 m m / 分で測定した。

(9) 耐熱層脱落試験

摩擦運動試験機を用いた表面擦り試験で測定を行った。摩擦運動試験機の擦り部分 (2 c m × 2 c m) にザヴィーナミニマックス (K B セーレン株式会社製) を 1 枚付け、ザヴィーナミニマックスと上記積層多孔質フィルム、積層電極シートの耐熱層側を 2 k g の加重をかけて接触させ、4 5 r p m の速度で 5 往復擦り、擦った部分の積層多孔質フィルム、積層電極シートの重量変化から耐熱層脱落量を求めた。

【 0 0 7 3 】

< 耐熱層 (B 層) >

B 膜形成に使用したバインダー樹脂、無機フィラーは次の通りである。

「バインダー樹脂」

・カルボキシメチルセルロース (C M C) : 第一工業製薬株式会社 セロゲン 3 H

「無機フィラー」

・フィラー (a 1) : アルミナ

平均粒径 : 0 . 5 4 μ m

比表面積 : 4 . 3 m² / g

粒子形状 : 非球状の連結粒子

・フィラー (a 2) : アルミナ

平均粒径 : 0 . 4 2 μ m

比表面積 : 4 . 8 m² / g

粒子形状 : 略球状

・フィラー (b 1) : アルミナ

製造方法 : 気相法

平均粒径 : 0 . 0 1 3 μ m

比表面積 : 1 0 0 m² / g

粒子形状 : 略球状

・フィラー (b 2) : アルミナ

製造方法 : 固相法

平均粒径 : 0 . 0 2 4 μ m

比表面積 : 7 0 m² / g

粒子形状 : 略球状

【 0 0 7 4 】

< 基材多孔質フィルム (A 層) >

超高分子量ポリエチレン粉末（３４０Ｍ、三井化学株式会社製）を７０重量％、重量平均分子量１０００のポリエチレンワックス（ＦＮＰ－０１１５、日本精錬株式会社製）３０重量％、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの１００重量部に対して、酸化防止剤（Ｉｒｇ１０１０、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製）０．４重量％、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％、ステアリン酸ナトリウム１．３重量％を加え、さらに全体積に対して３８体積％となるように平均粒径０．１μｍの炭酸カルシウム（丸尾カルシウム株式会社製）を加え、これらを粉末のままヘンシェルミキサーで混合した後、二軸混練機で熔融混練してポリオレフィン樹脂組成物を得た。該ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が１５０の一對のロールにて圧延しシートを作製した。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％）に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、続いて１０５で６倍に延伸してポリエチレンからなる基材多孔質フィルムＡ１、Ａ２及びＡ３を得た。

「Ａ１」

膜厚：１８．５μｍ

目付：７．０ｇ／ｍ^２

透気度：７６秒／１００ｃｃ

「Ａ２」

膜厚：１８．０μｍ

目付：７．０ｇ／ｍ^２

透気度：８７秒／１００ｃｃ

「Ａ３」

膜厚：１７．４μｍ

目付：７．５ｇ／ｍ^２

透気度：１０２秒／１００ｃｃ

【００７５】

実施例１

（１）塗工液の製造

実施例１の塗工液を以下の手順で作製した。

まず、水－ｉｓｏ－プロパノール（ＩＰＡ）混合溶媒（水：ＩＰＡ＝９０：１０（重量比））にＣＭＣを溶解させて、ＣＭＣ濃度０．７０重量％（対〔ＣＭＣ＋溶媒〕）のＣＭＣ溶液を得た。

次いで、重量比でＣＭＣ／フィラー（ａ１）／フィラー（ｂ１）＝３／９５／５となるようにフィラー（ａ１）及びフィラー（ｂ１）をＣＭＣ溶液に添加し、攪拌混合した。さらにＡＰＶ社ゴーリンホモジナイザー（１５ＭＲ－８ＴＡ型）に６０ＭＰａの圧力をかけて混合液を通し、フィラーを分散させた。圧力をかけて液を通す操作を３回実施し、塗工液１を作製した。表１に塗工液組成を示す。

（２）積層多孔質フィルムの製造及び評価

５０Ｗ／（ｍ^２／分）でコロナ処理をした基材多孔質フィルムＡ１上にグラビアコーターを用いて上記塗工液１を塗工、乾燥して、耐熱層であるＢ層を形成した。次いで、基材多孔質フィルムＡ１のもう一方の面に、同様にＢ層を形成することで、Ａ層の両面にＢ層を積層した実施例１の積層多孔質フィルムを得た。

表２、表３に上記方法により得られた積層多孔質フィルムの物性を示す。なお、Ｂ層の厚みは、両面の合計厚みである。

無機フィラー（ｂ）の二次凝集体の粒子径（０．５４μｍ）は、無機フィラー（ａ）の一次粒子径（０．５４μｍ）の１．０倍であった。

【００７６】

実施例２

（１）塗工液の製造

ＣＭＣとフィラーの重量比をＣＭＣ／フィラー（ａ１）／フィラー（ｂ１）＝５／９５

/ 5 とした以外は実施例 1 の (1) 塗工液の製造と同様の操作で塗工液 2 を得た。表 1 に塗工液組成を示す。

(2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

塗工液として塗工液 2 を用いた以外は実施例 1 の (2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価と同様の操作で実施例 2 の積層多孔質フィルムを得た。

表 2、表 3 に上記方法により得られた積層多孔質フィルムの物性を示す。なお、B 層の厚みは、両面の合計厚みである。

無機フィラー (b) の二次凝集体の粒子径 ($0.50 \mu\text{m}$) は、無機フィラー (a) の一次粒子径 ($0.54 \mu\text{m}$) の 0.9 倍であった。

【 0 0 7 7 】

10

比較例 1

(1) 塗工液の製造

フィラー (b 1) を使用せずに、CMC とフィラーの重量比を、CMC / フィラー (a 1) = $2.85 / 100$ とした以外は実施例 1 の (1) 塗工液の製造と同様の操作で塗工液 3 を得た。表 1 に塗工液組成を示す。

(2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

基材多孔質フィルムとして基材多孔質フィルム A 2、塗工液として塗工液 3 を用いた以外は実施例 1 の (2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価と同様の操作で比較例 1 の積層多孔質フィルムを得た。

表 2、表 3 に上記方法により得られた積層多孔質フィルムの物性を示す。なお、B 層の厚みは、両面の合計厚みである。

【 0 0 7 8 】

20

比較例 2

(1) 塗工液の製造

CMC とフィラーの重量比を、CMC / フィラー (a 1) = $5 / 100$ とした以外は比較例 1 の (1) 塗工液の製造と同様の操作で塗工液 4 を得た。表 1 に塗工液組成を示す。

(2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

塗工液として塗工液 4 を用いた以外は比較例 1 の (2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価と同様の操作で比較例 2 の積層多孔質フィルムを得た。

表 2、表 3 に上記方法により得られた積層多孔質フィルムの物性を示す。なお、B 層の厚みは、両面の合計厚みである。

【 0 0 7 9 】

30

比較例 3

(1) 塗工液の製造

比較例 3 の塗工液を以下の手順で作製した。

まず、水 - エタノール (E T A) 混合溶媒 (水 : E T A = $70 : 30$ (重量比)) に溶解させて、CMC 濃度 0.60 重量 % (対 [CMC + 溶媒]) の CMC 溶液を得た。次いで、重量比で CMC / フィラー (a 2) / フィラー (b 2) = $2.85 / 86 / 14$ となるようにフィラー (a 2) 及びフィラー (b 2) を添加し、攪拌混合した。さらに A P V 社ゴーリンホモジナイザー (1 5 M R - 8 T A 型) に 60 MPa の圧力をかけて混合液を通し、フィラーを分散させた。圧力をかけて液を通す操作を 3 回実施し、塗工液 5 を作製した。表 1 に塗工液組成を示す。

(2) 積層多孔質フィルムの製造及び評価

基材多孔質フィルム A 3 上にグラビアコーターを用いて上記塗工液 5 を塗工、乾燥して耐熱層である B 層を形成した。次いで、基材多孔質フィルム A 3 のもう一方の面に、同様に B 層を形成することで、基材多孔質フィルム A 3 の両面に B 層を積層した比較例 3 の積層多孔質フィルムを得た。

表 2、表 3 に上記方法により得られた積層多孔質フィルムの物性を示す。なお、B 層の厚みは、両面の合計厚みである。

無機フィラー (b) の二次凝集体の粒子径 ($3.18 \mu\text{m}$) は、無機フィラー (a) の

40

50

一次粒子径 (0 . 4 2 μm) の 7 . 6 倍であった。

【 0 0 8 0 】

【 表 1 】

	固形分仕込み量					溶媒			
	バインダー	フィラー				溶媒組成			CMC濃度 (vs.溶媒+ CMC)
	CMC	(a1)	(a2)	(b1)	(b2)	水	IPA	ETA	
	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量比	重量比	重量比	重量%
塗工液1	3	95	-	5	-	90	10	-	0.70
塗工液2	5	95	-	5	-	90	10	-	0.70
塗工液3	2.85	100	-	-	-	90	10	-	0.70
塗工液4	5	100	-	-	-	90	10	-	0.70
塗工液5	2.85	-	86	-	14	70	-	30	0.70

10

【 0 0 8 1 】

【 表 2 】

	基材多孔 質フィルム (A層)	塗工液	膜厚		目付		空隙率		透気度	
			μm		g/m^2		g/m^2		$\text{sec}/100\text{cc}$	
			A+B層	B層	A+B層	B層	A+B層	B層	A+B層	B層
実施例1	A1	塗工液1	25.0	6.5	16.3	9.3	59	64	98	22
実施例2	A1	塗工液2	25.8	7.3	16.6	9.6	59	66	126	50
比較例1	A2	塗工液3	24.4	6.4	15.6	8.6	57	66	114	27
比較例2	A2	塗工液4	24.7	6.7	15.6	8.6	57	66	221	134
比較例3	A3	塗工液5	26.7	9.3	20.9	13.4	54	62	178	76

20

【 0 0 8 2 】

【 表 3 】

	加熱形状維持率 (%)		二次凝集体 の粒子径 (μm)	表面粗さ (μm)	ピール強度 (N/25mm)	B層脱落量 (g/m^2)
	MD	TD				
実施例1	99	99	0.54	0.34	3.5	0.2
実施例2	99	99	0.50	0.35	7.8	0
比較例1	99	99	-	0.27	2.5	2.1
比較例2	99	99	-	0.31	3.4	0.7
比較例3	99	99	3.18	0.67	0.8	0.5

30

【 0 0 8 3 】

実施例 3

(1) 積層電極シートの製造及び評価

市販の負極シート (活物質 / 導電材 / SBR / CMC = 8 5 / 1 5 / 1 . 5 / 1 . 0 、基材 : 電解銅箔) に塗工液 1 をクリアランス 1 0 0 μm のバーで塗工、乾燥して耐熱層である B 層を形成した。

40

表 4 に上記方法により得られた積層電極シートの物性を示す。

無機フィラー (b) の二次凝集体の粒子径 (0 . 6 5 μm) は、無機フィラー (a) の一次粒子径 (0 . 5 4 μm) の 1 . 2 倍であった。

【 0 0 8 4 】

比較例 4

(1) 塗工液の製造

フィラー (b 1) を使用せずに、CMC とフィラーの重量比を、CMC / フィラー (a 1) = 3 / 1 0 0 とした以外は実施例 1 の (1) 塗工液の製造と同様の操作で塗工液 6 を得た。

(2) 積層電極シートの製造及び評価

50

塗工液として塗工液 6 を用いた以外は実施例 3 の (1) 積層電極シートの製造及び評価と同様の操作で比較例 4 の積層電極シートを得た。

表 4 に上記方法により得られた積層電極シートの物性を示す。

【 0 0 8 5 】

【表 4】

	塗工液	膜厚		目付		二次凝集体 の粒子径 (μm)	表面粗さ (μm)	B層脱落量 (g/m^2)
		μm		g/m^2				
		電極+B層	B層	電極+B層	B層			
実施例3	塗工液1	72.3	10.0	84.6	14.6	0.65	0.46	0.2
比較例4	塗工液6	71.8	9.5	85.7	15.7	—	0.45	0.9

10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 6 】

本発明によれば、高温での寸法安定性、イオン透過性に優れ、積層された耐熱層からファイラーが脱落しづらい、積層多孔質フィルムおよび積層電極シートが提供される。

該積層多孔質フィルムまたは積層電極シートを有する非水電解液二次電池は、電池が発熱しても、正極と負極の接触を抑制できるので、本発明は工業的に極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/13 (2010.01)		H 0 1 M 2/16	M	
		H 0 1 M 10/0566		
		H 0 1 M 4/13		

(72)発明者 長谷川 博彦
愛媛県新居浜市大江町 1 番 1 号 住友化学株式会社内

(72)発明者 西田 裕紀
愛媛県新居浜市大江町 1 番 1 号 住友化学株式会社内

(72)発明者 篠原 泰雄
茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AA01A AA19A AJ04 AK01A AK03B AK04 BA02 CA23A DJ00B DJ06
EH46 GB41 JB09A JJ03A YY00A
5H021 AA06 BB12 BB13 CC03 CC04 EE04 EE21 EE22 EE23 EE32
HH01 HH03
5H029 AJ06 AJ12 AK03 AL02 AL04 AL06 AL07 AL08 AL12 AM02
AM03 AM04 AM05 DJ04 DJ17 EJ05 EJ12
5H050 AA12 AA15 BA17 CA08 CA09 CB02 CB05 CB07 CB08 CB09
CB12 DA19 FA18