

(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2018-147689

(P2018-147689A)

(43) 公開日 平成30年9月20日(2018.9.20)

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

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-41093 (P2017-41093)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成29年3月3日 (2017.3.3)		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	松尾 隆宏
			愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学株式会社内
		Fターム(参考)	5H021 BB12 BB20 CC04 EE04 HH00
			5H029 AK03 AL06 AL07 AM03 AM05
			AM07 BJ12 CJ22 DJ04 HJ00

(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】充放電サイクル後のレート特性維持率に優れる非水電解液二次電池用セパレータを提供する。

【解決手段】ポリオレフィン多孔質フィルムを含み、波長590nmにおける光弾性係数が、 $3.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ 以上、 $2.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下である非水電解液二次電池用セパレータ。

【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、波長 590 nm における光弾性係数が、 $3.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ 以上、 $2.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ 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。 10

【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に関する。

【背景技術】

20

【0002】

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

【0003】

このような非水電解液二次電池におけるセパレータとしては、ポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムが主に用いられている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、複屈折率が特定の範囲であるポリオレフィン系微多孔膜が、耐電圧および電気抵抗に優れ、非水電解液二次電池用セパレータとして利用できることが開示されている。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】 国際公開第 2012/090632 号明細書（公開日：2012 年 7 月 5 日）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献 1 には、当該ポリオレフィン多孔質フィルムに応力を加えた場合の複屈折率の変化に相当する光弾性係数に関しては一切開示されていない。 40

【0007】

また、特許文献 1 に開示されたような従来の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は、充放電サイクル後のレート特性維持率が十分ではなかった。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、以下の〔1〕～〔4〕に示す発明を含む。

〔1〕 ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータであって、波長 590 nm における光弾性係数が、 $3.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ 以上、 2.0×10 50

$-1.1 \text{ m}^2/\text{N}$ 以下である非水電解液二次電池用セパレータ。

〔2〕〔1〕に記載の非水電解液二次電池用セパレータと絶縁性多孔質層とを備える非水電解液二次電池用積層セパレータ。

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

〔4〕〔1〕に記載の非水電解液二次電池用セパレータ、または、〔2〕に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータを備える非水電解液二次電池。

【発明の効果】

【0009】

10

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータは、当該非水電解液二次電池用セパレータを備える非水電解液二次電池の充放電サイクル後のレート特性維持率が高い、との効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】複屈折率が小さいポリオレフィン多孔質フィルムの構造を示す模式図である。

【図2】複屈折率が大きいポリオレフィン多孔質フィルムの構造を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

20

本発明の一実施形態に関して以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態に関して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。

【0012】

〔実施形態1：非水電解液二次電池用セパレータ〕

本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータであって、波長590nmにおける光弾性係数が、 $3.0 \times 10^{-1.1} \text{ m}^2/\text{N}$ 以上、 $2.0 \times 10^{-1.1} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下である。

30

【0013】

上記「光弾性係数」は、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータに一定の応力をかけた場合の、当該非水電解液二次電池用セパレータの複屈折率の変位量を表す。上記「光弾性係数」が大きいほど、応力をかけた場合に、上記非水電解液二次電池用セパレータの複屈折率がより大きく変化する。

【0014】

また、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータに含まれるポリオレフィン多孔質フィルムにおいて、複屈折率が小さい場合は、当該ポリオレフィン多孔質フィルムは、図1に示すように、当該ポリオレフィン多孔質フィルムを構成する空孔の配向およびポリオレフィンの分子鎖（図中、「分子鎖」と記載）の配向が小さい構造を備える。一方、複屈折率が大きい場合は、上記ポリオレフィン多孔質フィルムは、図2に示すように、当該ポリオレフィン多孔質フィルムを構成する空孔の配向およびポリオレフィンの分子鎖（図中、「分子鎖」と記載）の配向が大きい構造を備える。

40

【0015】

従って、上記「光弾性係数」が小さいとは、上記非水電解液二次電池用セパレータに応力をかけた場合に、当該非水電解液二次電池用セパレータに含まれるポリオレフィン多孔質フィルムの空孔およびポリオレフィンの分子鎖の配向の変化が小さい、すなわち、当該配向が変化し難いことを示す。

【0016】

非水電解液二次電池においては、充放電サイクルにおいて、電極の膨張および収縮が繰

50

り返される。従って、充放電サイクルの進行に伴い、非水電解液二次電池用セパレータには、膨張および収縮する電極から繰り返し応力（荷重）が加えられる。

【0017】

非水電解液二次電池用セパレータの光弾性係数が小さすぎる場合には、応力が加えられた際に、非水電解液二次電池用セパレータの内部構造が当該応力に合わせて変化し難く、すなわち柔軟性が低いといえる。そのため、上述の膨張および収縮する電極から加えられる応力によって、当該非水電解液二次電池用セパレータおよび電極が破損してしまうおそれがあり、その結果、非水電解液二次電池の充放電サイクル後のレート特性が低下する。かかる観点から、本発明の一実施形態の非水電解液二次電池用セパレータの光弾性係数は、 $3.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ 以上であることが好ましく、 $5.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ 以上であることがより好ましい。

10

【0018】

一方、非水電解液二次電池用セパレータの光弾性係数が大きすぎる場合、上述の膨張および収縮する電極から加えられる応力によって、当該非水電解液二次電池用セパレータに含まれるポリオレフィン多孔質フィルムの空孔およびポリオレフィンの分子鎖の配向、すなわち内部構造が大きく変化する。その結果、充放電サイクル後のレート特性が低下すると考えられる。また、非水電解液二次電池の組み立て時に非水電解液二次電池用セパレータに加えられる応力によってもその内部構造は大きく変化する。その結果、レート特性が低下するおそれがある。かかる観点から、本発明の一実施形態の非水電解液二次電池用セパレータの光弾性係数は、 $20 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であり、 $17 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることが好ましく、 $15 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることがより好ましい。

20

【0019】

ここで、上記光弾性係数の測定は、例えば、以下に挙げる方法にて実施され得る。

【0020】

非水電解液二次電池用セパレータ（ポリオレフィン多孔質フィルム）を6cm（MD）×2cm（TD）に切り取る。切り取ったポリオレフィン多孔質フィルムに対して、エタノール0.5mLを滴下し、当該エタノールに含浸させることによって、半透明状のフィルムを得る。この際、吸収しきれなかった余分なエタノールは拭き取って除去する。そして、位相差測定装置を用いて、得られた半透明状のフィルムの、25℃における波長590nmの光に対する複屈折率（位相差）を測定する。当該複屈折率を0Nの応力を加えた場合の複屈折率とする。

30

【0021】

続けて、上記半透明状のフィルムに3Nの張力（応力）を加え、その際の当該半透明状のフィルムの複屈折率を、上記位相差測定装置を用いて測定する。さらに、上記半透明状のフィルムに加える張力（応力）を1Nずつ、最終的に9Nになるまで増加させて、それぞれの張力（応力）を加えた際の当該半透明状のフィルムの複屈折率を、上記位相差測定装置を用いて測定する。加えた応力を横軸に、得られた複屈折率を縦軸にとるグラフにおいて、それぞれの測定結果を示す点に基づき、最小二乗法を使用して直線を作成し、当該直線の傾きを算出する。上記直線の傾きを光弾性係数とする。

40

【0022】

なお、上記位相差測定装置として、市販の位相差測定装置を使用することができる。

【0023】

本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質フィルムを含み、好ましくは、ポリオレフィン多孔質フィルムからなる。ここで、「ポリオレフィン多孔質フィルム」とは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質フィルムである。また、「ポリオレフィン系樹脂を主成分とする」とは、多孔質フィルムに占めるポリオレフィン系樹脂の割合が、多孔質フィルムを構成する材料全体の50体積%以上、好ましくは90体積%以上であり、より好ましくは95体積%以上であることを意味する。

50

【0024】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムは、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータまたは後述する本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータの基材となり得る。また、上記ポリオレフィン多孔質フィルムは、その内部に連結した空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。

【0025】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの主成分であるポリオレフィン系樹脂は、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂である、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単量体が重合されてなる単独重合体（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン）または共重合体（例えば、エチレン-プロピレン共重合体）が挙げられる。

10

【0026】

上記ポリオレフィン系樹脂には、重量平均分子量が $3 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ 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、ポリオレフィン系樹脂に重量平均分子量が100万以上の高分子量成分が含まれていると、上記ポリオレフィン多孔質フィルムおよび上記ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用積層セパレータの強度が向上するのでより好ましい。

【0027】

ポリオレフィン多孔質フィルムは、これらのポリオレフィン系樹脂を単独にて含む層、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、これらの層が単層または2層以上で構成される。

20

【0028】

このうち、ポリオレフィン系樹脂は、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。

【0029】

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- α -オレフィン共重合体）、重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレン等が挙げられる。

【0030】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚は、特に限定されないが、 $4 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

30

【0031】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚が $4 \mu\text{m}$ 以上であることが、当該ポリオレフィン多孔質フィルムを用いた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非水電解液二次電池において、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る面において好ましい。

【0032】

一方、上記ポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚が $40 \mu\text{m}$ 以下であることが、当該ポリオレフィン多孔質フィルムを用いた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全域におけるリチウムイオンの透過抵抗の増加を抑制することができる面；当該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非水電解液二次電池において、充放電サイクルを繰り返すことによる正極の劣化、レート特性やサイクル特性の低下を防ぐことができる面；および、正極および負極間の距離の増加に伴う当該非水電解液二次電池自体の大型化を防ぐことができる面において好ましい。

40

【0033】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの単位面積当たりの重量目付は、当該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および当該ポリオレフィン多孔質フィルムを備える非水電解液二次電池用積層セパレータの強度、膜厚、質量、およびハ

50

ンドリング性を考慮して適宜決定すればよい。具体的には、上記非水電解液二次電池用セパレータまたは上記非水電解液二次電池用積層セパレータを備える当該電池の、重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を高くすることができるよう、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。

【0034】

上記ポリオレフィン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。上記ポリオレフィン多孔質フィルムが上記透気度を有することにより、当該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および当該ポリオレフィン多孔質フィルムを備える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。

10

【0035】

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの空隙率は、電解液の保持量を高めると共に、過大電流が流れることをより低温で確実に阻止（シャットダウン）する機能を得ることができるよう、 $20 \text{ 体積}\% \sim 80 \text{ 体積}\%$ であることが好ましく、 $30 \sim 75 \text{ 体積}\%$ であることがより好ましい。上記ポリオレフィン多孔質フィルムの空隙率が $20 \text{ 体積}\%$ 以上であることが、当該ポリオレフィン多孔質フィルムの抵抗を抑えることができる面において好ましい。また、上記ポリオレフィン多孔質フィルムの空隙率が $80 \text{ 体積}\%$ 以下であることが、当該ポリオレフィン多孔質フィルムの機械的強度の面において好ましい。

【0036】

20

上記ポリオレフィン多孔質フィルムが有する空孔の孔径は、当該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および当該ポリオレフィン多孔質フィルムを備える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、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.14 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0037】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータは、上記ポリオレフィン多孔質フィルム以外に、必要に応じて、多孔質層を含んでいてもよい。当該多孔質層としては、後述する非水電解液積層セパレータを構成する多孔質層、および、その他の多孔質層として、耐熱層や接着層、保護層等の公知の多孔質層が挙げられる。

30

【0038】

〔ポリオレフィン多孔質フィルムの製造方法〕

上記ポリオレフィン多孔質フィルムの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、ポリオレフィン系樹脂と、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成し、得られたポリオレフィン樹脂組成物を、延伸、洗浄、乾燥および／または熱固定する方法が挙げられる。

【0039】

具体的には、以下に示す方法を挙げることができる。

(A) ポリオレフィン系樹脂粉末と、添加剤（孔形成剤等）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、

40

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

(C) 得られたシート状のポリオレフィン樹脂組成物を、延伸する工程、

(D) 延伸されたポリオレフィン樹脂組成物を、洗浄液で洗浄する工程、

(E) 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。

【0040】

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 $100 \text{ 重量}\%$ とした場合、 $6 \text{ 重量}\% \sim 45 \text{ 重量}\%$ であることが好ましく、 $9 \text{ 重量}\% \sim 36 \text{ 重量}\%$ であることがより好ましい。

50

【0041】

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级アルコール、石油樹脂、並びに、流動パラフィン等が挙げられる。

【0042】

石油樹脂としては、イソプレン、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。

【0043】

中でも、添加剤としては、流動パラフィンなどの孔形成剤が好ましく使用される。

【0044】

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。中でも、流動パラフィンと石油樹脂との組み合わせが好ましい。

【0045】

工程（B）における冷却には、冷風、冷却水等の冷媒に接触させる方法、冷却ロールに接触させる方法等を用いることができる。好ましくは冷却ロールに接触させる方法である。

【0046】

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して行うことができる。より具体的には、チャックでシートの端を掴んで引き伸ばす方法を用いてもよいし、シートを搬送するロールの回転速度を変えることで引き伸ばす方法を用いてもよい。

【0047】

延伸時のシート状のポリオレフィン樹脂組成物の温度は、ポリオレフィン系樹脂の結晶融点以下であり、80℃以上、125℃以下が好ましく、100℃以上、120℃以下であることがより好ましい。

【0048】

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場合は、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をしてもよいし、MD方向とTD方向の延伸を同時に行う同時二軸延伸をしてもよい。

【0049】

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MD（Machine Direction）とは、ポリオレフィン多孔質フィルムの製造時の搬送方向を意味している。また、ポリオレフィン多孔質フィルムのTD（Transverse Direction）とは、ポリオレフィン多孔質フィルムのMDに垂直な方向を意味している。

【0050】

MD方向およびTD方向の延伸のうち少なくとも一方の延伸において、一旦大きな延伸倍率に延伸した後に、延伸倍率が固定される前に、延伸倍率を低下させる操作を行うのが好ましい。好ましくは、MD方向の延伸において当該操作が行われる。高い延伸倍率から塑性変形が完了する前に弾性的に延伸倍率を低下させる操作は、連続して行われることが好ましく、単一の延伸装置内で連続して行われることがより好ましい。

【0051】

例えば、一旦7倍に延伸した後に、連続して、6倍まで延伸倍率を漸次低下させていく方法が挙げられる。このときの延伸倍率の維持率は6倍／7倍より86％と算出される。

【0052】

延伸倍率の維持率は、好ましくは55％～95％であり、より好ましくは60％～90％である。なお、上記延伸倍率の維持率は、以下の式によって算出できる。

延伸倍率の維持率＝延伸後の倍率／延伸時の倍率×100

10

20

30

40

50

延伸倍率を低下させる上記の操作を行うことによって、得られるポリオレフィン多孔質フィルムの柔軟性は向上し、光弾性係数は高くなる傾向がある。

【0053】

MD方向の延伸倍率は、好ましくは、1.3倍以上、7.5倍未満であり、より好ましくは1.4倍以上、7.0倍以下である。TD方向の延伸倍率は、好ましくは、3倍以上、7倍未満であり、より好ましくは4.5倍以上、6.5倍以下である。なお、延伸倍率を低下させるときは、低下した後の延伸倍率が、上記の延伸倍率を意味する。延伸温度は、130℃以下が好ましく、110℃～120℃が好ましい。

【0054】

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

【0055】

工程(E)においては、工程(D)で洗浄したポリオレフィン樹脂組成物フィルムから、上記洗浄溶媒を除去し、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い、ポリオレフィン多孔質フィルムを得る。

上記熱固定は、好ましくは130℃以下、より好ましくは110℃以上、130℃以下の温度にて実施される。

【0056】

上述のとおり、工程(C)において延伸倍率の維持率を上記の範囲に制御することによって、得られるポリオレフィン多孔質フィルムの柔軟性を好適に制御できる。さらにその際に、添加剤として石油樹脂を使用すれば、より好適に柔軟性を制御でき、好適な光弾性係数を有するポリオレフィン多孔質フィルムを得ることができる傾向がある。

【0057】

〔実施形態2：非水電解液二次電池用積層セパレータ〕

本発明の実施形態2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータは、本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータと絶縁性多孔質層とを備える。従って、本発明の実施形態2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータは、上に記載した本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータを構成するポリオレフィン多孔質フィルムを含む。

【0058】

〔絶縁性多孔質層〕

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを構成する絶縁性多孔質層は、通常、樹脂を含んでなる樹脂層であり、好ましくは、耐熱層または接着層である。絶縁性多孔質層（以下、単に、「多孔質層」とも称する）を構成する樹脂は、電池の非水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。

【0059】

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

【0060】

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

【0061】

上述の樹脂のうち、ポリオレフィン、ポリエステル系樹脂、アクリレート系樹脂、含フッ素樹脂、ポリアミド系樹脂および水溶性ポリマーが好ましい。ポリアミド系樹脂として

は、全芳香族ポリアミド（アラミド樹脂）が好ましい。ポリエステル系樹脂としては、ポリアリレートおよび液晶ポリエステルが好ましい。

【0062】

多孔質層は、微粒子を含んでもよい。本明細書における微粒子とは、一般にフィラーと称される有機微粒子または無機微粒子のことである。従って、多孔質層が微粒子を含む場合、多孔質層に含まれる上述の樹脂は、微粒子同士、並びに微粒子と多孔質フィルムとを結着させるバインダー樹脂としての機能を有することとなる。また、上記微粒子は、絶縁性微粒子が好ましい。

【0063】

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。

10

【0064】

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用いてもよい。

【0065】

20

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。

【0066】

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

30

【0067】

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用いてもよい。

【0068】

多孔質層の厚さは、非水電解液二次電池用積層セパレータの片面あたり、0.5～15 μm であることが好ましく、2～10 μm であることがより好ましい。

【0069】

多孔質層の厚さが1 μm 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30 μm 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。

40

【0070】

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

【0071】

また、多孔質層の1平方メートルあたりに含まれる多孔質層構成成分の体積（片面あたり）は、0.5～20 cm^3 であることが好ましく、1～10 cm^3 であることがより好ましく、2～7 cm^3 であることがさらに好ましい。

【0072】

50

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、3 μm 以下であることが好ましく、1 μm 以下であることがより好ましい。

【0073】

[積層体]

本発明の実施形態2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータである積層体は、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータおよび絶縁性多孔質層を備え、好ましくは、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータの片面または両面に上述の絶縁性多孔質層が積層している構成を備える。

10

【0074】

本発明の一実施形態に係る積層体の膜厚は、5.5 μm ～45 μm であることが好ましく、6 μm ～25 μm 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積層体の透気度は、ガーレ値で30～1000 sec/100 mLであることが好ましく、50～800 sec/100 mLであることがより好ましい。

【0076】

尚、本発明の一実施形態に係る積層体は、上記ポリオレフィン多孔質フィルムおよび絶縁性多孔質層の他に、必要に応じて、耐熱層や接着層、保護層等の公知の多孔膜（多孔質層）を、本発明の目的を損なわない範囲で含んでいてもよい。

20

【0077】

本発明の一実施形態に係る積層体は、光弾性係数が特定の範囲である非水電解液二次電池用セパレータを基材として含む。よって、当該積層体を非水電解液二次電池用積層セパレータとして含む非水電解液二次電池の充放電サイクル後のレート特性維持率を向上させることができる。

【0078】

[多孔質層、積層体の製造方法]

本発明の一実施形態における絶縁性多孔質層および本発明の一実施形態に係る積層体の製造方法としては、例えば、後述する塗工液を本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータが備えるポリオレフィン多孔質フィルムの表面に塗布し、乾燥させることによって絶縁性多孔質層を析出させる方法が挙げられる。

30

【0079】

なお、上記塗工液を本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータが備えるポリオレフィン多孔質フィルムの表面に塗布する前に、当該ポリオレフィン多孔質フィルムの塗工液を塗布する表面に対して、必要に応じて親水化処理を行うことができる。

【0080】

本発明の一実施形態における多孔質層の製造方法および本発明の一実施形態に係る積層体の製造方法に使用される塗工液は、通常、上述の多孔質層に含まれ得る樹脂を溶媒に溶解させると共に、上述の多孔質層に含まれ得る微粒子を分散させることにより調製され得る。ここで、樹脂を溶解させる溶媒は、微粒子を分散させる分散媒を兼ねている。ここで、樹脂は溶媒に、溶解せずエマルジョンとして含まれていてもよい。

40

【0081】

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

【0082】

塗工液は、所望の多孔質層を得るのに必要な樹脂固形分（樹脂濃度）や微粒子量等の条

50

件を満足することができれば、どのような方法で形成されてもよい。塗工液の形成方法としては、具体的には、例えば、機械攪拌法、超音波分散法、高圧分散法、メディア分散法等が挙げられる。また、上記塗工液は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記樹脂および微粒子以外の成分として、分散剤や可塑剤、界面活性剤、pH調整剤等の添加剤を含んでいてもよい。尚、添加剤の添加量は、本発明の目的を損なわない範囲であればよい。

【0083】

塗工液のポリオレフィン多孔質フィルムへの塗布方法、つまり、ポリオレフィン多孔質フィルムの表面への多孔質層の形成方法は、特に制限されるものではない。多孔質層の形成方法としては、例えば、塗工液をポリオレフィン多孔質フィルムの表面に直接塗布した後、溶媒（分散媒）を除去する方法；塗工液を適当な支持体に塗布し、溶媒（分散媒）を除去して多孔質層を形成した後、この多孔質層とポリオレフィン多孔質フィルムとを圧着させ、次いで支持体を剥がす方法；塗工液を適当な支持体に塗布した後、塗布面にポリオレフィン多孔質フィルムを圧着させ、次いで支持体を剥がした後に溶媒（分散媒）を除去する方法等が挙げられる。

10

【0084】

塗工液の塗布方法としては、従来公知の方法を採用することができ、具体的には、例えば、グラビアコーター法、ディップコーター法、バーコーター法、およびダイコーター法等が挙げられる。

【0085】

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

20

【0086】

〔実施形態3：非水電解液二次電池用部材、実施形態4：非水電解液二次電池〕

本発明の実施形態3に係る非水電解液二次電池用部材は、正極、本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータ、または、本発明の実施形態2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータ、および負極がこの順で配置されてなる。

【0087】

本発明の実施形態4に係る非水電解液二次電池は、本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータ、または、本発明の実施形態2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを含む。

30

【0088】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、例えば、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池であって、正極と、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータと、負極とがこの順で積層されてなる非水電解液二次電池部材を備え得る。また、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、例えば、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池であって、正極と、多孔質層と、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータと、負極とがこの順で積層されてなる非水電解液二次電池部材、すなわち、正極と、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータと、負極とがこの順で積層されてなる非水電解液二次電池部材を備えるリチウムイオン二次電池であり得る。なお、非水電解液二次電池用セパレータ以外の非水電解液二次電池の構成要素は、下記説明の構成要素に限定されるものではない。

40

【0089】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、通常、負極と正極とが、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータまたは本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを介して対向した構造体に電解液が含浸された電池要素が、外装材内に封入された構造を有する。非水電解液二次電池は、非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池であることが好ましい。なお、ドーブとは、吸蔵、担持、吸着、または挿入を意味し、正極等の電極の活物質にリチウムイオンが入る現象を意味する。

50

【0090】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池部材は、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータまたは本発明一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを備えていることから、非水電解液二次電池に組み込まれた際に、当該非水電解液二次電池の充放電サイクル後のレート特性維持率を向上させることができる。本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、上記光弾性係数が特定の範囲に調整された本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータを備えていることから、充放電サイクル後のレート特性維持率に優れるという効果を奏する。

【0091】

<正極>

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池部材および非水電解液二次電池における正極としては、一般に非水電解液二次電池の正極として使用されるものであれば、特に限定されないが、例えば、正極活物質およびバインダー樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造を備える正極シートを使用することができる。なお、上記活物質層は、更に導電剤を含んでもよい。

【0092】

上記正極活物質としては、例えば、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。

【0093】

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

【0094】

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。

【0095】

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。

【0096】

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

【0097】

<負極>

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池部材および非水電解液二次電池における負極としては、一般に非水電解液二次電池の負極として使用されるものであれば、特に限定されないが、例えば、負極活物質およびバインダー樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造を備える負極シートを使用することができる。なお、上記活物質層は、更に導電助剤を含んでもよい。

【0098】

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、例えば、炭素質材料等が挙げられる。炭素質材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、および熱分解炭素類等が挙げられる。

【0099】

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

10

20

30

40

50

から、Cuがより好ましい。

【0100】

シート状の負極の製造方法としては、例えば、負極活物質を負極集電体上で加圧成型する方法；適当な有機溶剤を用いて負極活物質をペースト状にした後、当該ペーストを負極集電体に塗工し、乾燥した後に加圧して負極集電体に固着する方法；等が挙げられる。上記ペーストには、好ましくは上記導電助剤、および、上記結着剤が含まれる。

【0101】

＜非水電解液＞

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池における非水電解液は、一般に非水電解液二次電池に使用される非水電解液であれば特に限定されず、例えば、リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる非水電解液を用いることができる。リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、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。

【0102】

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。

【0103】

＜非水電解液二次電池用部材および非水電解液二次電池の製造方法＞

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用部材の製造方法としては、例えば、上記正極、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータまたは本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用積層セパレータ、および負極をこの順で配置する方法が挙げられる。

【0104】

また、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池の製造方法としては、例えば、上記方法にて非水電解液二次電池用部材を形成した後、非水電解液二次電池の筐体となる容器に当該非水電解液二次電池用部材を入れ、次いで、当該容器内を非水電解液で満たした後、減圧しつつ密閉することにより、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池を製造することができる。

【実施例】

【0105】

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。

〔膜厚、重量目付、真密度、空隙率〕

実施例1、2および比較例1、2にて製造された非水電解液二次電池用セパレータ（多孔質フィルム）の膜厚、重量目付、空隙率を以下の（a）～（d）に示す工程を用いて算出した。

【0106】

（a）膜厚

以下に示す実施例および比較例にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚を、JIS規格（K7130-1992）に従い、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。

【0107】

（b）重量目付

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、以下の式（1）に従い、多孔質フィルムの重量目付を算出した。

10

20

30

40

50

【0108】

重量目付 (g/m^2) = $W / (0.08 \times 0.08)$ (1)

(c) 真密度の測定

多孔質フィルムを4mm角～6mm角に切断し、30℃以下で17時間真空乾燥した後、乾式自動密度計（マイクロメリテックス社製 AccuPyeII 1340）を用いて、ヘリウムガス置換法により、当該多孔質フィルムの真密度を測定した。

(d) 空隙率

上記工程 (a) ～ (c) にて算出および測定された多孔質フィルムの膜厚 [μm]、重量目付 [g/m^2] および真密度 [g/m^3] から、以下の式 (2) に基づき、当該多孔質フィルムの空隙率 [%] を算出した。

【0109】

(空隙率) = $[1 - (\text{重量目付}) / \{ (\text{膜厚}) \times 10^{-6} \times 1 [\text{m}^2] \times (\text{真密度}) \}] \times 100$ (2)

[光弾性係数]

以下に示す実施例および比較例にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルムを6cm (MD) × 2cm (TD) に切り取った。切り取ったポリオレフィン多孔質フィルムに対して、エタノール0.5mLを滴下し、当該エタノールに含浸させることによって、半透明状のフィルムを得た。この際、吸収しきれなかった余分なエタノールは拭き取って除去した。そして、王子計測機器製位相差測定装置 (KOBRA-WPR) を用いて、得られた半透明状のフィルムの、25℃における波長590nmの光に対する複屈折率を測定した。当該複屈折率を0Nの応力を加えた場合の複屈折率とした。

【0110】

続けて、上記半透明状のフィルムに3Nの張力 (応力) を加え、その際の当該半透明状のフィルムの複屈折率を、上記位相差測定装置を用いて測定した。さらに、上記半透明状のフィルムに加える張力 (応力) を1Nずつ、最終的に9Nになるまで増加させて、それぞれの張力 (応力) を加えた際の当該半透明状のフィルムの複屈折率を、上記位相差測定装置を用いて測定した。加えた応力を横軸に、得られた複屈折率を縦軸にとるグラフにおいて、それぞれの測定結果を示す点に基づき、最小二乗法を使用して直線を作成し、当該直線の傾きを算出した。上記直線の傾きを光弾性係数とした。

【0111】

[100サイクル後のレート特性維持率]

実施例、比較例にて製造された充放電サイクルを経ていない非水電解液二次電池に対して、電圧範囲；2.7～4.2V、充電電流値；0.2CのCC-CV充電（終止電流条件0.02C）、放電電流値0.2CのCC放電（1時間率の放電容量による定格容量を1時間で放電する電流値を1Cとする、以下も同様）を1サイクルとして、4サイクルの初期充放電を25℃にて実施した。ここでCC-CV充電とは、設定した一定の電流で充電し、所定の電圧に到達後、電流を絞りながら、その電圧を維持する充電方法である。また、CC放電とは、設定した一定の電流で所定の電圧まで放電する方法であり、以下も同様である。

【0112】

上記初期充放電を行った非水電解液二次電池に対して、充電電流値；1CのCC-CV充電（終止電流条件0.02C）、放電電流値が0.2C、1C、5C、10C、20Cの順によりCC放電を実施した。各レートにつき充放電を3サイクル、55℃にて実施した。このとき、電圧範囲は2.7～4.2Vとした。そして、放電電流値が0.2Cと20CによりCC放電を実施した。それぞれ3サイクル目の放電容量の比（20C放電容量 / 0.2C放電容量）をサイクル試験前の初期レート特性として算出した。

【0113】

続いて、サイクル試験前の初期レート特性測定後の非水電解液二次電池を、電圧範囲；2.7～4.2V、充電電流値1CのCC-CV充電（終止電流条件0.02C）、放電電流値10CのCC放電を1サイクルとして、100サイクルの充放電を55℃にて行っ

10

20

30

40

50

た。上記100サイクルの充放電を行った非水電解液二次電池に対して、電圧範囲は2.7～4.2V、充電電流値1CのCC-CV充電（終止電流条件0.02C）、放電電流値0.2C、1C、5C、10C、20Cの順によりCC放電を実施した。各レートにつき3サイクルの充放電を55℃にて実施した。そして、放電電流値が0.2Cと20Cにおける、それぞれ3サイクル目の放電容量の比（20C放電容量／0.2C放電容量）を100サイクル後のレート特性として算出した。

【0114】

上述のように算出した初期レート特性および100サイクル後のレート特性に基づき、下記式（1）を使用して、100サイクル後のレート特性維持率（%）を算出した。

【0115】

100サイクル後のレート特性維持率（%）＝100×（100サイクル後のレート特性）／サイクル試験前の初期レート特性 （1）

〔実施例1〕

超高分子量ポリエチレン粉末（ハイゼックスミリオン145M、三井化学株式会社製）を18重量%、ビニルトルエン、インデンおよび α -メチルスチレンを含む石油樹脂（水添タイプ、軟化点90℃）2重量%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、混合物を得た。上記混合物を定量フィーダーより二軸混練機に加えて溶融混練し、溶融混練物を得た。

【0116】

また、上記溶融混練時、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サイドフィードし、一緒に溶融混練した。

【0117】

その後、上記溶融混練物を、ギアポンプを経てTダイより押し出して、シート状のポリオレフィン樹脂組成物を得た。得られた上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物を冷却し、シート状のポリオレフィン樹脂組成物の捲回体を得た。

【0118】

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倍まで延伸した後、延伸倍率が固定される前に、MD方向に4.2倍まで延伸倍率を低下させた。このときの延伸倍率の維持率が66%であった。続けて、MD方向に延伸された上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物を115℃でTD方向に6.0倍に延伸した。その後、延伸された上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物をヘブタンに浸漬させ、洗浄を実施した。

【0119】

添加剤が除去された上記ポリオレフィン樹脂組成物に対して、室温にて乾燥を行った後、129℃のオープン内にて加熱乾燥を行い、ポリオレフィン多孔質フィルムを作製した。作製されたポリオレフィン多孔質フィルムをポリオレフィン多孔質フィルム1とする。ポリオレフィン多孔質フィルム1の膜厚は、15.5 μ mであり、空隙率は、48%であった。

【0120】

〔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）を18重量%、ビニルトルエン、インデンおよび α -メチルスチレンを含む石油樹脂（水添タイプ、軟化点125℃）2重量%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、混合物を得た。上記混合物を定量フィーダーより二軸混練機に加えて溶融混練し、溶融混練物を得た。

【0121】

また、上記溶融混練時、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サイドフィードし、一緒に溶融混練した。

【0122】

その後、上記溶融混練物を、ギアポンプを経てTダイより押し出して、シート状のポリ

10

20

30

40

50

オレフィン樹脂組成物を得た。得られた上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物を冷却し、シート状のポリオレフィン樹脂組成物の捲回体を得た。

【0123】

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倍まで延伸した後、延伸倍率が固定される前に、MD方向に4.5倍まで延伸倍率を低下させた。このときの延伸倍率の維持率が70%であった。続けて、MD方向に延伸された上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物を115℃でTD方向に6.0倍に延伸した。その後、延伸された上記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させ、洗浄を実施した。

【0124】

添加剤が除去された上記ポリオレフィン樹脂組成物に対して、室温にて乾燥を行った後、129℃のオープン内にて加熱乾燥を行い、ポリオレフィン多孔質フィルムを作製した。作製されたポリオレフィン多孔質フィルムをポリオレフィン多孔質フィルム2とする。ポリオレフィン多孔質フィルム2の膜厚は、15.5μmであり、空隙率は、55%であった。

【0125】

〔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、溶融混練物を得た。

【0126】

また、上記溶融混練時、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サイドフィードし、一緒に溶融混練した。

【0127】

その後、上記溶融混練物を、ギアポンプを経てTダイより押し出して、シート状のポリオレフィン樹脂組成物を得た。得られた上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物を冷却し、シート状のポリオレフィン樹脂組成物の捲回体を得た。

【0128】

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倍まで延伸した後、延伸倍率が固定される前に、MD方向に3.2倍まで延伸倍率を緩和させた。このときの延伸倍率の維持率が50%であった。続けて、MD方向に延伸された上記シート状のポリオレフィン樹脂組成物を115℃でTD方向に6.0倍に延伸した。その後、延伸された上記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させ、洗浄を実施した。

【0129】

洗浄された上記ポリオレフィン樹脂組成物に対して、室温にて乾燥を行った後、127℃のオープン内にて加熱乾燥を行い、ポリオレフィン多孔質フィルムを作製した。作製されたポリオレフィン多孔質フィルムをポリオレフィン多孔質フィルム3とする。ポリオレフィン多孔質フィルム3の膜厚は、18.9μmであり、空隙率は、49%であった。

【0130】

〔比較例2〕

市販品のポリオレフィン多孔質フィルム（非水電解液二次電池用セパレータ）をポリオレフィン多孔質フィルム4とした。ポリオレフィン多孔質フィルム4の膜厚は、25.6μmであり、空隙率は、42%であった。

【0131】

〔非水電解液二次電池の製造〕

実施例1～2および比較例1～2に記載されたポリオレフィン多孔質フィルム1～4を非水電解液二次電池用セパレータとして使用し、以下に示す方法にて、非水電解液二次電池を作製した。

【0132】

(正極の作製)

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

【0133】

(負極の作製)

黒鉛／スチレン-1,3-ブタジエン共重合体／カルボキシメチルセルロースナトリウム（重量比98／1／1）を銅箔に塗布することにより製造された市販の負極を用いた。上記負極を、負極活物質層が形成された部分の大きさが50mm×35mmであり、かつその外周に幅13mmで負極活物質層が形成されていない部分が残るように、銅箔を切り取って負極とした。負極活物質層の厚さは49μm、の密度は1.40g/cm³、負極容量は372mAh/gであった。

【0134】

(非水電解液二次電池の組み立て)

ラミネートパウチ内で、上記正極、非水電解液二次電池用セパレータとしてポリオレフィン多孔質フィルム、および負極をこの順で積層（配置）することにより、非水電解液二次電池用部材を得た。このとき、正極の正極活物質層における主面の全部が、負極の負極活物質層における主面の範囲に含まれる（主面に重なる）ように、正極および負極を配置した。

【0135】

続いて、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0.25mL入れた。上記非水電解液は、濃度1.0モル／リットルの LiPF_6 をエチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチレンカーボネートの体積比が50：20：30の混合溶媒に溶解させた25℃の非水電解液を用いた。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。ポリオレフィン多孔質フィルムとしてポリオレフィン多孔質フィルム1～4を使用して製造した非水電解液二次電池を、それぞれ、非水電解液二次電池1～4とする。

【0136】

[結果]

実施例1～2、比較例1～2に記載のポリオレフィン多孔質フィルム1～4の「膜厚」、「重量目付」、「光弾性係数」と、実施例1～2、比較例1～2に記載のポリオレフィン多孔質フィルム1～4をそれぞれ使用して製造した非水電解液二次電池1～4の「100サイクル後のレート特性維持率」とを以下の表1に示す。

【0137】

【表1】

	膜厚 [μm]	重量目付 [g/m ²]	光弾性係数 [×10 ⁻¹¹ m ² /N]	100サイクル後のレート特性維持率 [%]
実施例1	15.5	7.5	11.9	56
実施例2	15.5	6.5	12.6	73
比較例1	18.9	8.9	20.4	35
比較例2	25.9	13.9	2.3	37

【0138】

[結論]

表 1 に示すように、光弾性係数が $20 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ を超える、比較例 1 に記載のポリオレフィン多孔質フィルム 3、または光弾性係数が $3.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ 未満である、比較例 2 に記載のポリオレフィン多孔質フィルム 4 を含む非水電解液二次電池用セパレータを組み込んだ非水電解液二次電池の 100 サイクル後のレート特性維持率は、35% または 37% であった。これに対して、ポリオレフィン多孔質フィルム 1、2 をそれぞれ含む非水電解液二次電池用セパレータを組み込んだ非水電解液二次電池の 100 サイクル後のレート特性維持率は、56% (実施例 1)、73% (実施例 2) であり、比較例 1、2 に比していずれもより高くなっていることが分かった。

【0139】

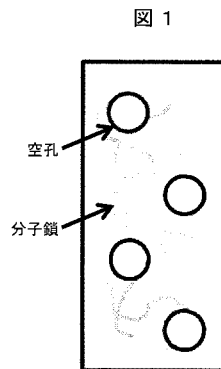
以上のことから、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータは、非水電解液二次電池の充放電サイクル後のレート特性維持率を向上することができることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0140】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータは、当該非水電解液二次電池用セパレータを備える非水電解液二次電池の充放電サイクル後のレート特性維持率を向上することができる。よって、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池用セパレータは、非水電解液二次電池を取り扱う各種産業において、好適に利用され得る。

【図 1】



【図 2】

