

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-19433
(P2022-19433A)

(43)公開日 令和4年1月27日(2022.1.27)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 50/409(2021.01)	H 0 1 M 2/16 L	5 H 0 2 1
H 0 1 M 10/0566(2010.01)	H 0 1 M 10/0566	5 H 0 2 9
	H 0 1 M 2/16 P	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全24頁)

(21)出願番号	特願2020-123263(P2020-123263)	(71)出願人	000002093
(22)出願日	令和2年7月17日(2020.7.17)		住友化学株式会社
			東京都中央区日本橋二丁目7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	中島 秀人
			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	松峰 陸
			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 AA06 BB20 CC04 EE02 EE04 EE06 EE07 EE08
			最終頁に続く

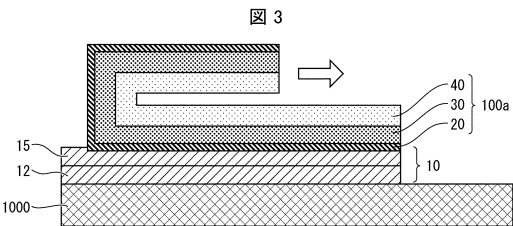
(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池用積層体

(57)【要約】

【課題】電池内部にある状態で外力が加わっても、多孔質層が破壊され難い非水電解液二次電池用積層体を提供する。

【解決手段】本発明の一態様に係る非水電解液二次電池用積層体は、剥離試験Aを課したときに、第1電極板(10)と非水電解液二次電池用積層セパレータ(100a)の最表面層との間の剥離強度は、多孔質層(30)とポリオレフィン多孔質フィルム(40)との間の剥離強度よりも小さい。ステップ1A：水電解液二次電池用積層体を、所定の溶媒に浸漬させる。ステップ2A：第1電極板(10)を、基板(1000)上に固定する。ステップ3A：所定の条件で非水電解液二次電池用積層セパレータ(100a)を剥離させる。

【選択図】図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 電極板および非水電解液二次電池用積層セパレータが積層されている非水電解液二次電池用積層体であって、

上記非水電解液二次電池用積層セパレータは、ポリオレフィン多孔質フィルムと、当該ポリオレフィン多孔質フィルムの片面または両面に形成されている多孔質層と、を備えており、

上記非水電解液二次電池用積層セパレータの上記第 1 電極板と接している最表面層は、上記第 1 電極板に対する接着性を有しており、

下記条件の剥離試験 A を課したときに、上記第 1 電極板と上記非水電解液二次電池用積層セパレータの最表面層との間の剥離強度は、上記多孔質層と上記ポリオレフィン多孔質フィルムとの間の剥離強度よりも小さい、非水電解液二次電池用積層体：

ステップ 1 A . 上記非水電解液二次電池用積層体を、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネートの体積比が 30 : 35 : 35 である溶媒に、60 にて 24 時間浸漬させる；

ステップ 2 A . 上記第 1 電極板を、基板上に固定する；

ステップ 3 A . 上記第 1 電極板と上記非水電解液二次電池用積層セパレータとの角度が 180° になるように、100 mm / 分の剥離速度にて、上記非水電解液二次電池用積層セパレータを剥離させる。

【請求項 2】

上記ステップ 3 A における剥離強度は、8 N / m 以下である、請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用積層体。

【請求項 3】

下記条件の剥離試験 B を課したときに、上記第 1 電極板と上記非水電解液二次電池用積層セパレータの最表面層との間の剥離強度は、上記多孔質層と上記ポリオレフィン多孔質フィルムとの間の剥離強度よりも小さい、請求項 1 または 2 に記載の非水電解液二次電池用積層体：

ステップ 1 B . 上記非水電解液二次電池用積層体を、溶媒の含有量が 2 % 以下になるように乾燥させる；

ステップ 2 B . 上記第 1 電極板を、基板上に固定する；

ステップ 3 B . 上記第 1 電極板と上記非水電解液二次電池用積層セパレータとの角度が 180° になるように、100 mm / 分の剥離速度にて、上記非水電解液二次電池用積層セパレータを剥離させる。

【請求項 4】

上記第 1 電極板は、正極板であり、

上記ステップ 3 B における剥離強度は、8 N / m 以下である、

請求項 3 に記載の非水電解液二次電池用積層体。

【請求項 5】

上記多孔質層は、(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、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂および水溶性ポリマーからなる群より選択される 1 種類以上の樹脂を含んでいる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池用積層体。

【請求項 6】

上記多孔質層は、アラミド樹脂を含んでいる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池用積層体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池用積層体と、第 2 電極板と、を備えている非水電解液二次電池用部材であって、

非水電解液二次電池用部材においては、上記第 1 電極板、上記非水電解液二次電池用積層セパレータおよび上記第 2 電極板の順に配置されている、

10

20

30

40

50

非水電解液二次電池用部材。

【請求項 8】

上記第 1 電極板および上記第 2 電極板は、一方が正極板であり他方が負極板であり、
上記正極板と上記非水電解液二次電池用積層セパレータとの剥離強度は、上記負極板と上
記非水電解液二次電池用積層セパレータとの剥離強度よりも小さい、
請求項 7 に記載の非水電解液二次電池用部材。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解液二次電池用積層体、または、請求項 7 も
しくは 8 に記載の非水電解液二次電池用部材を備えている、非水電解液二次電池。

【請求項 10】

ポリオレフィン多孔質フィルムと、当該ポリオレフィン多孔質フィルムの片面または両面
に形成されている多孔質層と、を備えている非水電解液二次電池用積層セパレータであっ
て、

上記非水電解液二次電池用積層セパレータの少なくとも一方の最表面層は、上記多孔質層
側に位置しているとともに、試験用電極板に対する接着性を有しており、

上記試験用電極板とは、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（NCM523）：カー
ボンブラック：黒鉛：PVDF = 92：2.5：2.5：3 からなる電極活物質を、アル
ミニウム箔上に積層した、厚さ 1 mm の積層体であり、

下記条件の剥離試験 C を課したときに、上記試験用電極板と上記非水電解液二次電池用積
層セパレータの最表面層との間の剥離強度は、上記多孔質層と上記ポリオレフィン多孔質
フィルムとの間の剥離強度よりも小さい、非水電解液二次電池用積層セパレータ：

ステップ 1 C . 試験用電極板に対する接着性を有している上記最表面層を介して上記多孔
質層と上記試験用電極板とが対向するように上記非水電解液二次電池用積層セパレータと
上記試験用電極板とを積層し、70 、6 MPa、10 秒間の条件でプレスして、試験用
積層体を作製する；

ステップ 2 C . 上記試験用積層体を、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エ
チルメチルカーボネートの体積比が 30：35：35 である溶媒に、60 にて 24 時間
浸漬させる；

ステップ 3 C . 上記試験用電極板を、基板上に固定する；

ステップ 4 C . 上記試験用電極板と上記非水電解液二次電池用積層セパレータとの角度が
180°になるように、100 mm / 分の剥離速度にて、上記非水電解液二次電池用積層
セパレータを剥離させる。

【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積層体に関する。本発明はまた、非水電解液二次電池用
部材、非水電解液二次電池および非水電解液二次電池用積層セパレータにも関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解液二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高いのでパーソ
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、また
最近では車載用の電池として開発が進められている。

【0003】

非水電解液二次電池に含まれる発電素子は、電極板とセパレータとが交互に積層された構
造を取っている。安定性および安全性の観点から、外力が加わってもこの積層構造を維持
できるように、電極板 - セパレータ間を強固に接着させる技術が開発されている（例えば
特許文献 1 を参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

10

20

30

40

50

【特許文献１】特開２０１４－１４９９３６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

非水電解液二次電池用セパレータとしては、ポリオレフィン多孔質フィルム上に多孔質層が形成されている積層セパレータが広く用いられている。本発明者らが検討したところによると、非水電解液二次電池用セパレータとして非水電解液二次電池用積層セパレータを採用する場合には、電極板－セパレータ間の接着性が高ければ高いほど好ましいとは限らない。これは、電極板－セパレータ間の接着性が高過ぎると、電極板－セパレータ積層体に外力が加わった際に、多孔質層が電極板に接着されたままポリオレフィン多孔質フィルムから剥離してしまうおそれがあるためである。この剥離が電池内部で発生すると、耐熱性および強度の低下した箇所が発生することになり、電池の安全性上問題となりうる。

10

【０００６】

以上の考察から、本発明者らは、電池内部における電極板－セパレータ間の接着性を適度な強さにとどめ、外力が加わっても多孔質層が破壊され難い非水電解液二次電池用積層体に対する技術的な要求が存在することを初めて見出した。本発明の一態様は、電池内部にある状態で外力が加わっても、多孔質層が破壊され難い非水電解液二次電池用積層体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

20

本発明は、以下の構成を包含している。

< １ >

第１電極板および非水電解液二次電池用積層セパレータが積層されている非水電解液二次電池用積層体であって、

上記非水電解液二次電池用積層セパレータは、ポリオレフィン多孔質フィルムと、当該ポリオレフィン多孔質フィルムの片面または両面に形成されている多孔質層と、を備えており、

上記非水電解液二次電池用積層セパレータの上記第１電極板と接している最表面層は、上記第１電極板に対する接着性を有しており、

下記条件の剥離試験Ａを課したときに、上記第１電極板と上記非水電解液二次電池用積層セパレータの最表面層との間の剥離強度は、上記多孔質層と上記ポリオレフィン多孔質フィルムとの間の剥離強度よりも小さい、非水電解液二次電池用積層体：

30

ステップ１Ａ．上記非水電解液二次電池用積層体を、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネートの体積比が３０：３５：３５である溶媒に、６０にて２４時間浸漬させる；

ステップ２Ａ．上記第１電極板を、基板上に固定する；

ステップ３Ａ．上記第１電極板と上記非水電解液二次電池用積層セパレータとの角度が１８０°になるように、１００ｍｍ／分の剥離速度にて、上記非水電解液二次電池用積層セパレータを剥離させる。

< ２ >

40

上記ステップ３Ａにおける剥離強度は、８Ｎ／ｍ以下である、< １ >に記載の非水電解液二次電池用積層体。

< ３ >

下記条件の剥離試験Ｂを課したときに、上記第１電極板と上記非水電解液二次電池用積層セパレータの最表面層との間の剥離強度は、上記多孔質層と上記ポリオレフィン多孔質フィルムとの間の剥離強度よりも小さい、< １ >または< ２ >に記載の非水電解液二次電池用積層体：

ステップ１Ｂ．上記非水電解液二次電池用積層体を、溶媒の含有量が２％以下になるように乾燥させる；

ステップ２Ｂ．上記第１電極板を、基板上に固定する；

50

ステップ 3 B . 上記第 1 電極板と上記非水電解液二次電池用積層セパレータとの角度が 180° になるように、 100 mm/分 の剥離速度にて、上記非水電解液二次電池用積層セパレータを剥離させる。

< 4 >

上記第 1 電極板は、正極板であり、
上記ステップ 3 B における剥離強度は、 8 N/m 以下である、
< 3 > に記載の非水電解液二次電池用積層体。

< 5 >

上記多孔質層は、(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、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂および水溶性ポリマーからなる群より選択される 1 種類以上の樹脂を含んでいる、< 1 > ~ < 4 > のいずれかに記載の非水電解液二次電池用積層体。

< 6 >

上記多孔質層は、アラミド樹脂を含んでいる、< 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載の非水電解液二次電池用積層体。

< 7 >

< 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の非水電解液二次電池用積層体と、第 2 電極板と、を備えている非水電解液二次電池用部材であって、
非水電解液二次電池用部材においては、上記第 1 電極板、上記非水電解液二次電池用積層セパレータおよび上記第 2 電極板の順に配置されている、
非水電解液二次電池用部材。

< 8 >

上記第 1 電極板および上記第 2 電極板は、一方が正極板であり他方が負極板であり、
上記正極板と上記非水電解液二次電池用積層セパレータとの剥離強度は、上記負極板と上記非水電解液二次電池用積層セパレータとの剥離強度よりも小さい、
< 7 > に記載の非水電解液二次電池用部材。

< 9 >

< 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の非水電解液二次電池用積層体、または、< 7 > もしくは < 8 > に記載の非水電解液二次電池用部材を備えている、非水電解液二次電池。

< 10 >

ポリオレフィン多孔質フィルムと、当該ポリオレフィン多孔質フィルムの片面または両面に形成されている多孔質層と、を備えている非水電解液二次電池用積層セパレータであって、

上記非水電解液二次電池用積層セパレータの少なくとも一方の最表面層は、上記多孔質層側に位置しているとともに、試験用電極板に対する接着性を有しており、

上記試験用電極板とは、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NCM523) : カーボンブラック : 黒鉛 : PVDF = $92 : 2.5 : 2.5 : 3$ からなる電極活物質を、アルミニウム箔上に積層した、厚さ 1 mm の積層体であり、

下記条件の剥離試験 C を課したときに、上記試験用電極板と上記非水電解液二次電池用積層セパレータの最表面層との間の剥離強度は、上記多孔質層と上記ポリオレフィン多孔質フィルムとの間の剥離強度よりも小さい、非水電解液二次電池用積層セパレータ：

ステップ 1 C . 試験用電極板に対する接着性を有している上記最表面層を介して上記多孔質層と上記試験用電極板とが対向するように上記非水電解液二次電池用積層セパレータと上記試験用電極板とを積層し、 70°C 、 6 MPa 、 10 秒間 の条件でプレスして、試験用積層体を作製する；

ステップ 2 C . 上記試験用積層体を、エチレンカーボネート : ジメチルカーボネート : エチルメチルカーボネートの体積比が $30 : 35 : 35$ である溶媒に、 60°C にて 24 時間 浸漬させる；

ステップ 3 C . 上記試験用電極板を、基板上に固定する；

ステップ 4 C . 上記試験用電極板と上記非水電解液二次電池用積層セパレータとの角度が

10

20

30

40

50

180°になるように、100mm/分の剥離速度にて、上記非水電解液二次電池用積層セパレータを剥離させる。

【発明の効果】

【0008】

本発明の一態様によれば、電池内部にある状態で外力が加わっても、多孔質層が破壊され難い非水電解液二次電池用積層体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の一態様に係る非水電解液二次電池用積層体を表す模式図である。

【図2】本発明の他の態様に係る非水電解液二次電池用積層体を表す模式図である。

10

【図3】本発明における剥離試験の方法を説明する模式図である。

【図4】本発明の一態様に係る非水電解液二次電池用部材を表す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

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。

20

【0011】

〔1. 非水電解液二次電池用積層体〕

上述したように、非水電解液二次電池に含まれる発電素子においては、積層されている電極板とセパレータとの間にズレが生じないように、電極板 - セパレータ間を接着することが通常である。従来、この接着は強固なほど好ましいと考えられていた。

【0012】

ところが本発明者らが検討したところ、セパレータとして非水電解液二次電池用積層セパレータを用いる場合には、電極板 - セパレータ間の接着が高すぎると問題が生じることが判明した。すなわち、非水電解液二次電池内部において電極板 - セパレータ積層体に外力が加わった際に、多孔質層が電極板に接着したままポリオレフィン多孔質フィルムから剥離してしまうおそれがある。したがって、電解液に浸漬された状態においては、「電極板と非水電解液二次電池用積層セパレータとの間の剥離強度」は、「ポリオレフィン多孔質フィルムと多孔質層との間の剥離強度」よりも小さい方が好ましいのである。このような剥離強度の大小関係が成立するならば、非水電解液二次電池内部において電極板 - セパレータ積層体に外力が加わった際に、電極板と多孔質層との間に優先的に剥離が生じ、ポリオレフィン多孔質フィルムから多孔質層が剥離することを防止できる。

30

【0013】

好ましい態様においては、電解液をほとんど含まない乾燥状態においても、「電極板と非水電解液二次電池用積層セパレータとの間の剥離強度」は、「ポリオレフィン多孔質フィルムと多孔質層との間の剥離強度」よりも小さい。このような剥離強度の大小関係が成立するならば、乾燥状態（例えば、電極板 - セパレータ積層体の製造時、輸送時）において電極板 - セパレータ積層体に外力が加わった際に、電極板と多孔質層との間に優先的に剥離が生じ、ポリオレフィン多孔質フィルムから多孔質層が剥離することを防止できる。

40

【0014】

以上に説明した剥離強度の関係を有している非水電解液二次電池用積層体を、本発明の一態様では、剥離試験Aおよび剥離試験Bの結果として特定している。剥離試験Aは、電解液に浸漬された状態において、非水電解液二次電池用積層体内の各層間の剥離強度の大小関係を決定するための試験である。剥離試験Bは、乾燥した状態において、非水電解液二次電池用積層体内の各層間の剥離強度の大小関係を決定するための試験である。

【0015】

50

また、本発明の一態様では、剥離試験 C の結果により特定される非水電解液二次電池用積層セパレータも提供される。剥離試験 C は、剥離試験 A を非水電解液二次電池用積層セパレータに適用できるように改変した試験である。

【0016】

電極板と非水電解液二次電池用積層セパレータとの接着性は、例えば、多孔質層または接着層における接着性樹脂の含有量、当該多孔質層または接着層の目付、電極 - セパレータ積層体を作製する際のプレス条件などによって調節できる。一般的には、接着性樹脂の含有量が多いほど、強化の接着が形成される傾向にある。また、多孔質層または接着層の目付が多いほど、強固な接着が形成される傾向にある。さらに、プレス時間が長いほど、プレス温度が高いほど、プレス圧力が大きいほど、強固な接着が形成される傾向にある。

10

【0017】

[非水電解液二次電池用積層体の構造]

図 1 および 2 を参照する。本発明の一態様に係る非水電解液二次電池用積層体 200 a (または 200 b) は、第 1 電極板 10 と、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) とが積層されている。

【0018】

第 1 電極板 10 は、正極板であってもよいし、負極板であってもよい。第 1 電極板 10 は、集電体 12 と電極活物質層 15 (正極活物質層または負極活物質層) とが積層されている。図 1 および 2 に描かれている第 1 電極板 10 は、後述する剥離試験に供するために、集電体 12 の片面に電極活物質層 15 が積層されている。しかし、第 1 電極板 10 は、集電体 12 の両面に電極活物質層 15 が積層されている構造であってもよい。

20

【0019】

非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) は、ポリオレフィン多孔質フィルム 40 の片面または両面に、多孔質層 30 が形成されている。図 1 および 2 では、ポリオレフィン多孔質フィルム 40 の片面に多孔質層 30 が形成されている例が描かれている。

【0020】

非水電解液二次電池用積層体 200 a (または 200 b) においては、電極活物質層 15 と多孔質層 30 とが対向するように、第 1 電極板 10 と非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) とが積層されている。このとき、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) が、第 1 電極板 10 と接している最表面層は、第 1 電極板 10 に対する接着性を有する層である。第 1 電極板 10 に対する接着性を有する層は、多孔質層 30 とは別に設けられた接着層 20 であってもよい (図 1 を参照) 。あるいは、第 1 電極板 10 に対する接着性を有する層は、多孔質層 30 自体であってもよい (図 2 を参照) 。

30

【0021】

[剥離試験 A]

剥離試験 A は、電解液に浸漬された状態において、非水電解液二次電池用積層体 200 a (または 200 b) の各層間の剥離強度の大小関係を決定するための試験である。剥離試験 A は、以下の手順に沿って実施される。

40

(ステップ 1 A) 非水電解液二次電池用積層体 200 a (または 200 b) を、エチレンカーボネート : ジメチルカーボネート : エチルメチルカーボネートの体積比が 30 : 35 : 35 である溶媒に、60 にて 24 時間浸漬させる。

(ステップ 2 A) 第 1 電極板 10 を基板 1000 上に固定する。

(ステップ 3 A) 第 1 電極板 10 と非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) との角度が 180 ° になるように、100 mm / 分の剥離速度にて、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) を剥離させる。

【0022】

ステップ 1 A においては、非水電解液二次電池用積層体 200 a (または 200 b) を、所定の組成を有している溶媒中に浸漬する。これによって、電解液に浸漬された状態の非

50

水電解液二次電池用積層体 200a (または 200b) を再現する。非水電解液二次電池用積層体 200a (または 200b) が異なる種類の電解液に浸漬されていた場合 (電池製品から取り出した場合など) でも、剥離試験 A に課す非水電解液二次電池用積層体 200a (または 200b) の条件を揃えることができる。

【0023】

ステップ 2A においては、集電体 12 が基板 1000 と対向するように、第 1 電極板 10 を基板 1000 上に固定する (図 3 を参照)。第 1 電極板 10 を剥離試験に耐える程度に固定できるならば、基板 1000 の材質および第 1 電極板 10 を固定する方法は、特に限定されない。一例として、基板 1000 は、ガラスエポキシ板である。一例として、第 1 電極板 10 は、両面テープによって基板 1000 に固定される。

10

【0024】

ステップ 3A において、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100a (または 100b) を剥離させる装置としては、剥離試験装置が挙げられる。当業者ならば、上述した剥離試験の条件を達成できる適当な剥離試験装置を選択できる。

【0025】

非水電解液二次電池用積層体 200a (または 200b) は、剥離試験 A を課したときに、第 1 電極板 10 と非水電解液二次電池用積層セパレータ 100a (または 100b) の最表面層との間の剥離強度が、多孔質層 30 とポリオレフィン多孔質フィルム 40 との間の剥離強度よりも小さい。そのため、ステップ 3A の後において、電極活物質層 15 上に付着している多孔質層 30 は、存在したとしても僅かな量に止まっている。一実施形態において、電極活物質層 15 上に付着している多孔質層 30 の面積は、剥離試験 A の前に電極活物質層 15 と接着していた多孔質層 30 の面積を 100% とすると、5% 以下が好ましく、1% 以下がより好ましく、0% がさらに好ましい。一実施形態において、第 1 電極板 10 と非水電解液二次電池用積層セパレータ 100a (または 100b) は、電極活物質層 15 と多孔質層 30 との界面で剥離する。

20

【0026】

電極活物質層 15 上に付着している多孔質層 30 の面積は、例えば、画像分析によって測定できる。通常、電極活物質層 15 は黒色を帯びており、多孔質層 30 は白色に近いので、適当な画像処理ソフトウェア (ImageJ など) を利用すれば、色調の違いによって両者を区別し、面積を測定できる。

30

【0027】

ステップ 3A の後において、接着層 20 は、電極活物質層 15 上に付着していてもよいし、多孔質層 30 上に付着していてもよい。接着層 20 は、通常かなり薄い層であるので、電極活物質層 15 または多孔質層 30 のどちらに付着しているかを判定するのが困難であるためである。図 3 では、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100a の剥離させた部分にまで接着層 20 が描かれているが、これは便宜的な描写に過ぎない。

【0028】

ステップ 3A の後において、多孔質層 30 上に付着している電極活物質層 15 の量は、0% であることが好ましいが、少量ならば許容される。一実施形態において、多孔質層 30 上に付着している電極活物質層 15 の面積は、剥離試験 A の前に多孔質層 30 と接着していた電極活物質層 15 の面積を 100% とすると、5% 以下である。

40

【0029】

ステップ 3A において、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100a (または 100b) を剥離させたときの剥離強度は、特に限定されない。本発明においては、ステップ 3A の後において電極活物質層 15 に付着している多孔質層 30 の面積が小さい (ポリオレフィン多孔質フィルム 40 から剥離する多孔質層 30 の面積が小さい) ことが重要であるためである。一実施形態において、剥離強度は、8 N/m 以下が好ましく、7 N/m 以下がより好ましく、6 N/m 以下がさらに好ましい。剥離強度の下限値は、0.8 N/m 以上が好ましく、1 N/m 以上がより好ましい。剥離強度が上述の範囲内であれば、電解液に浸漬された状態において、第 1 電極板 10 と非水電解液二次電池用積層セパレータ 100

50

a (または 100b) との接着性が適度であり、かつ、非水電解二次電池用積層体の構造を維持できる傾向にある。

【0030】

ステップ3Aにおいて、非水電解液二次電池用積層セパレータ100a (または100b) を剥離させたときの剥離強度は、適切な装置によって測定できる。剥離強度を測定する装置は、剥離試験を課す装置と一体化していてもよい。

【0031】

[剥離試験B]

剥離試験Bは、乾燥した状態において、非水電解液二次電池用積層体200a (または200b) の剥離強度の各層間の大小関係を決定するための試験である。剥離試験Bは、以下の手順に沿って実施される。

(ステップ1B) 非水電解液二次電池用積層体200a (または200b) を、溶媒の含有量が2%以下になるように乾燥させる。

(ステップ2B) 第1電極板10を基板1000上に固定する。

(ステップ3B) 第1電極板10と非水電解液二次電池用積層セパレータ100a (または100b) との角度が180°になるように、100mm/分の剥離速度にて、非水電解液二次電池用積層セパレータ100a (または100b) を剥離させる。

【0032】

ステップ1Bにおいて、非水電解液二次電池用積層体200a (または200b) から溶媒を除去する方法は、特に限定されない。例えば、電池製品から取り出した非水電解液二次電池用積層体200a (または200b) を揮発性溶媒で洗浄し、減圧乾燥させることによって、溶媒を除去することができる。また、電池に組み立てる前の非水電解液二次電池用積層体200a (または200b) を使用してもよい。

【0033】

非水電解液二次電池用積層体200a (または200b) は、剥離試験Bを課したときに、第1電極板10と非水電解液二次電池用積層セパレータ100a (または100b) の最表面層との間の剥離強度が、多孔質層30とポリオレフィン多孔質フィルム40との間の剥離強度よりも小さい。そのため、ステップ3Bの後において電極活物質層15上に付着している多孔質層30は、存在したとしても僅かな量に止まっている。一実施形態において、電極活物質層15上に付着している多孔質層30の面積は、剥離試験Bの前に電極活物質層15と接着していた多孔質層30の面積を100%とすると、5%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、0%がさらに好ましい。一実施形態において、第1電極板10と非水電解液二次電池用積層セパレータ100a (または100b) は、電極活物質層15と多孔質層30との界面で剥離する。

【0034】

ステップ3Bにおいて、非水電解液二次電池用積層セパレータ100a (または100b) を剥離させたときの剥離強度は、特に限定されない。本発明においては、ステップ3Bの後には電極活物質層15に付着している多孔質層30の面積が少ない(ポリオレフィン多孔質フィルム40から剥離する多孔質層30の面積が少ない)ことが重要であるためである。一実施形態においては、(i) 第1電極板10は正極板であり、かつ、(ii) ステップ3Bにおける上記剥離強度は、8N/m以下が好ましく、7.5N/m以下がより好ましい。上記の剥離強度の下限値は、0.8N/m以上が好ましく、1N/m以上がより好ましく、1.2N/m以上がさらに好ましく、1.5N/m以上がより一層好ましい。剥離強度が上述の範囲内であれば、乾燥した状態において、正極板と非水電解液二次電池用積層セパレータ100a (または100b) との接着性が適度であり、かつ、非水電解液二次電池用積層体の構造を維持できる傾向にある。

【0035】

その他の剥離試験Bに関する条件は、剥離試験Aに関する記載が援用される。そのため、再度の記載は省略する。

【0036】

10

20

30

40

50

なお、図 3 においては、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a および第 1 電極板 10 を備えている非水電解液二次電池用積層体 200 a に対して、剥離試験 A または剥離試験 B を課す様子が描かれている。しかし、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 b および第 1 電極板 10 を備えている非水電解液二次電池用積層体 200 b に対しても、剥離試験 A または剥離試験 B を課することができる。また、ポリオレフィン多孔質フィルム 40 の上に第 2 電極板を備えている積層体（すなわち、非水電解液二次電池用部材 500）に対しても、剥離試験 A または剥離試験 B を課することができる。

【0037】

〔2．非水電解液二次電池用部材〕

図 4 を参照する。本発明の一態様に係る非水電解液二次電池用部材 500 は、非水電解液二次電池用積層体 200 a（または 200 b）と、第 2 電極板 50 と、を備えている。非水電解液二次電池用部材 500 は、第 1 電極板 10、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a（または 100 b）および第 2 電極板 50 の順に配置されている。

10

【0038】

第 1 電極板 10 が正極板である場合、第 2 電極板 50 は負極板である。第 1 電極板 10 が負極板である場合、第 2 電極板 50 は正極板である。

【0039】

多孔質層 30 がポリオレフィン多孔質フィルム 40 の片面に形成されている場合には、多孔質層 30 は、第 1 電極板 10 とポリオレフィン多孔質フィルム 40 との間に配置されている。多孔質層 30 がポリオレフィン多孔質フィルムの両面に形成されている場合には、多孔質層 30 は、第 2 電極板 50 とポリオレフィン多孔質フィルム 40 との間にもさらに配置されている。

20

【0040】

接着層 20 は任意構成であり、(i) 第 1 電極板 10 と第 1 電極板 10 側に設けられた多孔質層 30 との間、(ii) ポリオレフィン多孔質フィルム 40 と第 2 電極板 50 との間、および、(iii) 第 2 電極板 50 側に設けられた多孔質層 30 と第 2 電極板 50 との間、から選択される 1 箇所以上に配置されうる。図 4 では、上述した場所のうち、(i) および (ii) に接着層 20 を配置している。

【0041】

一実施形態において、正極板と非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a（または 100 b）との剥離強度は、負極板と非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a（または 100 b）との剥離強度よりも小さい。すなわち、負極板の方が正極板よりも強固に、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a（または 100 b）と接着されている。

30

【0042】

このような構成とすれば、電池内部にある非水電解液二次電池用部材 500 に対して外力が加わった際に、正極板と非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a（または 100 b）との間が優先的に剥離し、負極板と非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a（または 100 b）との密着性は保たれる。負極板と非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a（または 100 b）との間の空隙は、デンドライト生成の原因となりうる。そのため、上記の構成とすれば、電池に外力が加わってもデンドライト生成の原因が発生しにくく、電池の安全性が向上する。

40

【0043】

〔3．非水電解液二次電池用積層セパレータ〕

本発明の一態様によれば、後述する剥離試験 C を課したときに、各層間の剥離強度の大小が所定の関係にある非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a（または 100 b）が提供される。剥離試験 C には、所定の電極板を使用して、所定のプレス条件により非水電解液二次電池用積層体 200 a（または 200 b）を作製するステップが含まれている。つまり、剥離試験 C は、試験条件を揃えることによって、剥離試験 A を非水電解二次電池用積層セパレータに適用できるように改変した試験である。

【0044】

50

[剥離試験 C]

剥離試験 C は、電解液に浸漬された状態において、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) および試験用電極板を備えている試験用積層体の剥離強度の大小関係を決定するための試験である。剥離試験 C は、以下の手順に沿って実施される。

(ステップ 1 C) 試験用電極板に対する接着性を有している最表面層を介して、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) と試験用電極板とを積層する。次に、70、6 MPa、10 秒間の条件でプレスして、試験用積層体を作製する。

(ステップ 2 C) 試験用積層体を、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネートの体積比が 30：35：35 である溶媒に、60 にて 24 時間浸漬させる。

(ステップ 3 C) 試験用電極板を、基板 1000 上に固定する。

(ステップ 4 C) 試験用電極板と非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) との角度が 180° になるように、100 mm / 分の剥離速度にて、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) を剥離させる。

【 0045 】

非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) の少なくとも一方の最表面層は、多孔質層 30 側に位置しているとともに、試験用電極板に対する接着性を有している。ステップ 1 C においては、この最表面層を介して、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) と試験用電極板とが接着される。試験用電極板に対する接着性を有している最表面層は、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a のように、多孔質層 30 の上に設けられた接着層 20 であってもよい。あるいは、試験用電極板に対する接着性を有している最表面層は、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 b のように、多孔質層 30 自体であってもよい。

【 0046 】

剥離試験 C で用いられる試験用電極板は、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 (NCM523)：カーボンブラック：黒鉛：PVDF = 92：2.5：2.5：3 からなる電極活物質を、アルミニウム箔上に積層した、厚さ 1 mm の積層体である。

【 0047 】

試験用積層体は、剥離試験 C を課したときに、試験用電極板と非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) の最表面層との間の剥離強度が、多孔質層 30 とポリオレフィン多孔質フィルム 40 との間の剥離強度よりも小さい。そのため、ステップ 4 C の後において、試験用電極板上に付着している多孔質層 30 は、存在したとしても僅かな量に止まっている。一実施形態において、試験用電極板上に付着している多孔質層 30 の面積は、剥離試験 C の前に試験用電極板と接着していた多孔質層 30 の面積を 100 % とすると、5 % 以下が好ましく、1 % 以下がより好ましく、0 % がさらに好ましい。一実施形態において、試験用電極板と非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) は、試験用電極板と多孔質層 30 との界面で剥離する。

【 0048 】

ステップ 4 C において、非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) を剥離させたときの剥離強度は、特に限定されない。本発明においては、ステップ 4 C の後で試験用電極板に付着している多孔質層 30 の面積が少ない (ポリオレフィン多孔質フィルム 40 から剥離する多孔質層 30 の面積が少ない) ことが重要であるためである。一実施形態において、剥離強度は、8 N / m 以下が好ましく、7 N / m 以下がより好ましく、6 N / m 以下がさらに好ましい。剥離強度の下限値は、0.8 N / m 以上が好ましく、1 N / m 以上がより好ましい。剥離強度が上述の範囲内であれば、電解液に浸漬された状態において、電極板と非水電解液二次電池用積層セパレータ 100 a (または 100 b) との接着性が適度であり、かつ、非水電解二次電池用積層体の構造を維持できる傾向にあると言える。

【 0049 】

その他の剥離試験 C に関する条件は、剥離試験 A に関する記載が援用される。そのため、

10

20

30

40

50

再度の記載は省略する。

【 0 0 5 0 】

〔 4 . 各部材を構成する材料 〕

本節では、上述の各節に登場する部材のそれぞれが、どのような材料で作製されるかについて説明する。

【 0 0 5 1 】

〔 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積層セパレータ 1 0 0 a (または 1 0 0 b) は、ポリオレフィン多孔質フィルム 4 0 の片面または両面に、多孔質層 3 0 が形成されている。図 1 ~ 5 に描かれているのは、ポリオレフィン多孔質フィルム 4 0 の片面に多孔質層 3 0 が形成されている非水電解液二次電池用積層セパレータ 1 0 0 a (または 1 0 0 b) である。 10

【 0 0 5 2 】

非水電解液二次電池用積層セパレータ 1 0 0 a (または 1 0 0 b) は、電極との接着性を有する最表面層を有していてもよい。非水電解液二次電池用積層セパレータ 1 0 0 a のように、多孔質層 3 0 とは異なる接着層 2 0 を設けて、電極との接着性を有する最表面層としてもよい。非水電解液二次電池用積層セパレータ 1 0 0 b のように、多孔質層 3 0 そのものを電極との接着性を有する最表面層としてもよい。また、ポリオレフィン多孔質フィルム 4 0 の両面に電極との接着性を有する最表面層を設けてもよい。いずれの場合も、電極との接着性を有する最表面層は、非水電解液二次電池用積層セパレータ 1 0 0 a (または 1 0 0 b) の、電極板 (正極板または負極板) と接する面の少なくとも一方に設けられている。 20

【 0 0 5 3 】

(ポリオレフィン多孔質フィルム)

ポリオレフィン多孔質フィルムは、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可能となっている。ポリオレフィン多孔質フィルムは、非水電解液二次電池用積層セパレータの基材となりうる。ポリオレフィン多孔質フィルムは、電池が発熱したときに溶解して非水電解液二次電池用積層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積層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。

【 0 0 5 4 】

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、当該多孔質フィルムを構成する材料全体の 5 0 体積 % 以上、好ましくは 9 0 体積 % 以上であり、より好ましくは 9 5 体積 % 以上であることを意味する。 30

【 0 0 5 5 】

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 - ペンテンおよび / または 1 - ヘキセンなど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。すなわち、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などが、共重合体としてはエチレン - プロピレン共重合体などが挙げられる。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うる。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、ポリオレフィン多孔質フィルムは、そ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。 40

【 0 0 5 6 】

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) および超高分子量ポリエチレンなどが挙げられる。 50

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 $5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ 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、ポリオレフィン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。

【0057】

ポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚は、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 17 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。膜厚が $3 \mu\text{m}$ 以上ならば、ポリオレフィン多孔質フィルムに要求される機能（シャットダウン機能など）が、十分に得られる。膜厚が $20 \mu\text{m}$ 以下ならば、薄型化された非水電解液二次電池用積層セパレータが得られる。

10

【0058】

ポリオレフィン多孔質フィルムが有する細孔の孔径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.06 \mu\text{m}$ 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。

【0059】

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、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、 $4 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 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。

【0060】

ポリオレフィン多孔質フィルムの透気度は、ガーレ値で $30 \sim 500 \text{ s/100 mL}$ であることが好ましく、 $50 \sim 300 \text{ s/100 mL}$ 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。

20

【0061】

ポリオレフィン多孔質フィルムの空隙率は、 $20 \sim 80$ 体積%であることが好ましく、 $30 \sim 75$ 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。

【0062】

ポリオレフィン多孔質フィルムの製造方法は、公知の手法を用いることができ、特に限定されない。例えば、日本国特許第 5476844 号公報に記載されたように、熱可塑性樹脂にフィラーを加えてフィルム成形した後、当該フィラーを除去する方法が挙げられる。

30

【0063】

具体的には、例えば、ポリオレフィン多孔質フィルムが、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系樹脂から形成されてなる場合には、製造コストの観点から、以下に示す工程（1）～（4）を含む方法により製造することが好ましい。

【0064】

（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 重量部～200 重量部と、炭酸カルシウムなどの無機充填剤 100 重量部～400 重量部とを混練してポリオレフィン系樹脂組成物を得る工程、
（2）ポリオレフィン系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剤を除去する工程、
（4）工程（3）で得られたシートを延伸する工程。

40

その他、上述した各特許文献に記載の方法を利用してもよい。

【0065】

また、ポリオレフィン多孔質フィルムとして、上述の特徴を有する市販品を使用してもよい。

【0066】

（多孔質層）

多孔質層は、通常、フィラーおよびバインダー樹脂を含んでいる。

【0067】

50

フィラーの種類としては、有機フィラーおよび無機フィラーが挙げられる。

【0068】

有機フィラーの例としては、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、アクリル酸メチルなどの単独あるいは2種類以上の共重合体；ポリテトラフルオロエチレン、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライドなどのフッ素系樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポリオレフィン；ポリメタクリレートなどが挙げられる。有機フィラーは、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。これらの有機フィラーの中でも、化学的安定性の点で、ポリテトラフルオロエチレン粉末が好ましい。

10

【0069】

無機フィラーの例としては、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの無機物からなる材料が挙げられる。具体的に例示すると、アルミナ、ペーナイト、シリカ、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、または炭酸カルシウムなどの粉末が挙げられる。無機フィラーは、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。これらの無機フィラーの中でも、化学的安定性の点で、アルミナ粉末が好ましい。

【0070】

フィラーの形状については、略球状、板状、柱状、針状、ウィスカー状、繊維状などが挙げられ、何れの粒子も用いることができる。均一な孔を形成しやすいことから、略球状粒子であることが好ましい。

20

【0071】

多孔質層におけるフィラーの含有率は、20～95重量％が好ましく、より好ましくは30～90重量％であり、さらに好ましくは40～90重量％である。なお、多孔質層におけるフィラーの含有率は、当該多孔質層の総重量を100重量％として算出する。フィラーの含有率を上述の範囲にすることで、イオン透過性が良好なセパレータを得ることができる。

【0072】

多孔質層に含まれているフィラーの平均粒径は、0.01～2.0μmが好ましく、0.05～1.0μmがより好ましい。フィラーの平均粒径を上記の範囲内とすれば、本明細書においては、「フィラーの平均粒径」とはフィラーの体積基準の平均粒径(D50)を意味する。D50とは、体積基準による積算分布が50％になる値の粒子径のことを意味する。D50は、例えば、レーザー回折式粒度分布計(島津製作所製、商品名：SALD2200など)を利用して測定することができる。

30

【0073】

バインダー樹脂は、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。

【0074】

バインダー樹脂としては、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；ポリアミドイミド系樹脂；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；ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン等が挙げられる。

40

【0075】

上述の樹脂のうち、(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、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂および水溶性ポリマーが好ましい。

【0076】

ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、及びエチレン-プロピレン共重合体等が好ましい。

【0077】

50

含フッ素樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、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共重合体、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - トリクロロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - フッ化ビニル共重合体、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、及びエチレン - テトラフルオロエチレン共重合体等、並びに、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を挙げることができる。

【0078】

10

ポリアミド系樹脂としては、芳香族ポリアミドおよび全芳香族ポリアミドなどのアラミド樹脂が好ましい。

【0079】

アラミド樹脂としては、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' - ビ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' - ビ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。

20

【0080】

ポリエステル系樹脂としては、ポリアリレートなどの芳香族ポリエステルおよび液晶ポリエステルが好ましい。

【0081】

ゴム類としては、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、ポリ酢酸ビニル等を挙げることができる。

30

【0082】

融点又はガラス転移温度が 180 以上の樹脂としては、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等を挙げることができる。

【0083】

水溶性ポリマーとしては、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を挙げることができる。

【0084】

40

なお、バインダー樹脂としては、1 種類のみを用いてもよく、2 種類以上を組み合わせる用いてもよい。

【0085】

（接着層）

接着層は、非水電解液二次電池用積層セパレータと電極板（正極板または負極板）とを接着する。接着層は、接着性樹脂を主成分としている。接着性樹脂の例としては、 α - オレフィン共重合体およびその他の接着性樹脂が挙げられる。

【0086】

本明細書において、「 α - オレフィン共重合体」とは、 α - オレフィンに由来する構造単位と、その他のモノマーに由来する構造単位とを有している共重合体を表す。

50

【0087】

α -オレフィンとは、炭素数2～8の α -オレフィンであることが好ましい。このような α -オレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンなどが挙げられる。上述した α -オレフィンの中では、エチレンが好ましい。 α -オレフィン共重合体が有している α -オレフィン由来の構造単位は、1種類のみであってもよいし、2種類以上であってもよい。

【0088】

その他のモノマーとしては、 α -オレフィンと共重合可能なモノマーであれば、特に限定されない。このようなモノマーの例としては、脂肪酸ビニル（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなど）；炭素数1～16のアルキル基を有するアクリル酸エステル（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリルなど）；炭素数1～16のアルキル基を有するメタクリル酸エステル（メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリルなど）；酸性基含有ビニルモノマー（アクリル酸、メタクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルサクシネート、2-メタクリロイルオキシエチルサクシネート、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシエチルメタクリレートなど）；芳香族ビニルモノマー（スチレン、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルなど）；ジエン（1,3-ブタジエン、イソプレン）；アクリロニトリルが挙げられる。上述したモノマーの中でも、脂肪酸ビニル、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルが好ましく、酢酸ビニルおよびアクリル酸エチルがより好ましい。 α -エチレン共重合体が有しているその他のモノマー由来の構造単位は、1種類のみであってもよいし、2種類以上であってもよい。

【0089】

好ましい α -オレフィン共重合体は、(i) α -オレフィンに由来する構造単位と、(ii)脂肪酸ビニル、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルからなる群より選択される1種類以上に由来する構造単位を有している。より好ましい α -オレフィン共重合体は、(i) α -オレフィンに由来する構造単位と、(ii)酢酸ビニルおよびアクリル酸エチルからなる群より選択される1種類以上に由来する構造単位を有している。

【0090】

α -オレフィン共重合体以外の接着性樹脂の例としては、フッ素系ポリマー（ポリフッ化ビニリデンなど）；エステル系ポリマー（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど）；セルロース系ポリマー（カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシエチルメチルセルロースなど）が挙げられる。

【0091】

接着層の厚さは、好ましくは0.005～100 μm であり、より好ましくは0.005～20 μm であり、さらに好ましくは0.005～10 μm である。接着層の厚さが上記の範囲内ならば、非水電解液二次電池の部材として使用した際に、内部抵抗を大幅に上昇させない。

【0092】

接着層の目付は、好ましくは0.0005～10 g/m^2 であり、より好ましくは0.0005～2.0 g/m^2 であり、さらに好ましくは0.0005～0.25 g/m^2 である。

【0093】

接着層において接着性樹脂が占める割合は、接着層全体の重量を100重量%として、50重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましく、90重量%以上がさらに好ましい。一実施形態において、接着層は、実質的に接着性樹脂のみからなる。接着層における接着性樹脂の含有率が上記の範囲ならば、十分な接着力が得られる。

【 0 0 9 4 】

接着層における接着性樹脂の目付は、好ましくは $0.001 \sim 1 \text{ g/m}^2$ であり、より好ましくは $0.01 \sim 1 \text{ g/m}^2$ であり、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ である。接着性樹脂の目付が 0.001 g/m^2 以上であれば、十分な接着力が得られる。接着性樹脂の目付が 1 g/m^2 以下であれば、非水電解液二次電池の部材として使用した際に、内部抵抗を大幅に上昇させない。

【 0 0 9 5 】

(接着性を有する多孔質層)

非水電解液二次電池用積層セパレータに含まれる多孔質層自体に、接着性を備えさせる構成とすることもできる。例えば、多孔質層に接着性樹脂を含ませることによって、接着性を有する多孔質層を形成することができる。

10

【 0 0 9 6 】

多孔質層に含ませることができる接着性樹脂の例としては、(接着層) の項目で挙げた接着性樹脂が挙げられる。多孔質層に含まれるその他の樹脂およびフィラーに関する記載は、(多孔質層) の記載が援用される。

【 0 0 9 7 】

[正極]

正極としては、例えば、正極活物質および結着剤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、さらに導電剤を含んでもよい。

20

【 0 0 9 8 】

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、例えば、V、Mn、Fe、Co、Niなど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。

【 0 0 9 9 】

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、炭素繊維、有機高分子化合物焼成体などの炭素質材料などが挙げられる。

【 0 1 0 0 】

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、フッ化ビニリデン - 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 - 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 - テトラフルオロエチレンの共重合体、フッ化ビニリデン - トリフルオロエチレンの共重合体、フッ化ビニリデン - トリクロロエチレンの共重合体、フッ化ビニリデン - フッ化ビニルの共重合体、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などの熱可塑性樹脂、アクリル樹脂、ならびに、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。

30

【 0 1 0 1 】

正極集電体としては、例えば、Al、Ni、ステンレスなど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。

40

【 0 1 0 2 】

シート状の正極の製造方法としては、例えば、正極合剤となる正極活物質、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、これを乾燥して得られたシート状の正極合剤を加圧することにより、正極集電体に固着する方法などが挙げられる。

【 0 1 0 3 】

[負極]

負極としては、例えば、負極活物質および結着剤を含む活物質層が集電体上に成形された

50

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、さらに導電剤を含んでもよい。

【0104】

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などが挙げられる。当該材料としては、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のドーブ・脱ドーブを行う酸化物および硫化物などのカルコゲン化合物；アルカリ金属と合金化するアルミニウム（Al）、鉛（Pb）、錫（Sn）、ビスマス（Bi）およびシリコン（Si）などの金属、アルカリ金属を格子間に挿入可能な立方晶系の金属間化合物（AlSb、Mg₂Si、NiSi₂）、リチウム窒素化合物（Li_{3-x}M_xN（M：遷移金属））などが挙げられる。

10

【0105】

負極集電体としては、例えば、Cu、Ni、ステンレスなどが挙げられる。中でも、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。

【0106】

シート状の負極の製造方法としては、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、これを乾燥して得られたシート状の負極合剤を加圧することにより、負極集電体に固着する方法などが挙げられる。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。

20

【0107】

〔5．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、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備えている。非水電解液二次電池は、例えば、以下の手順によって作製できる。

- 1．適当な容器内に非水電解液二次電池用部材を格納する。
- 2．容器内を非水電解液で満たす。
- 3．容器内を減圧しながら、容器を密閉する。

30

【0108】

〔非水電解液〕

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、LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、Li₂B₁₀Cl₁₀、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、LiAlCl₄などが挙げられる。上記リチウム塩のうち、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂およびLiC(CF₃SO₂)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。

40

【0109】

有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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；

50

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；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などが挙げられる。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、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。当該混合溶媒は、作動温度範囲が広く、かつ、負極活物質として天然黒鉛または人造黒鉛などの黒鉛材料を用いた場合においても難分解性を示す。

【0110】

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。

【実施例】

【0111】

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。

【0112】

〔使用した材料〕

本実施例では、以下の材料を使用して剥離試験Aおよび剥離試験Bを実施した。

- ・正極板：リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（NCM523）：カーボンブラック：黒鉛：PVDf = 92：2.5：2.5：3からなる電極活物質を、アルミニウム箔上に積層した正極板（縦：5cm×横：2cm×厚さ：1mm）。
- ・負極板：黒鉛：SBR：CMC = 98：1：1からなる電極活物質を、銅箔上に積層した負極板（縦：5cm×横：2cm×厚さ：1mm）。
- ・積層セパレータ：ポリエチレン多孔質フィルムの片面に多孔質層を積層した積層セパレータ（縦：10cm×横：2.5cm）。多孔質層の組成はアラミド樹脂：アルミナ = 33：67。
- ・接着性樹脂：エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）またはポリフッ化ビニリデン（PVDF）。
- ・電解液：エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート = 30：35：35（体積比）。

【0113】

上記に示すように、本実施例では、積層セパレータの方が、正極板および負極板よりも寸法が大きい。剥離試験を課す際には、積層セパレータの電極板と接着していない部分を掴んで当該積層セパレータを剥離させた。

【0114】

〔測定方法および試験方法〕

〔剥離試験A：電解液浸漬状態における剥離試験〕

下記の手順により、剥離試験Aを課した。

1. 作製した非水電解液二次電池用積層体を、電解液中に60℃にて24時間浸漬させた。
2. 非水電解液二次電池用積層体の第1電極板を、基板（縦：10cm×横：3cm×厚さ：1mmのガラスエポキシ板）に固定した。固定には、両面テープを使用した。
3. 第1電極板と非水電解液二次電池用積層セパレータとの角度が180°になるように、100mm/分の剥離速度にて、非水電解液二次電池用積層セパレータを23気圧雰囲気下にて剥離させた。剥離には、RTG-1310（オリエンテック社製）を使用した。このとき、剥離強度も併せて測定した。

【0115】

〔剥離試験B：乾燥状態における剥離試験〕

下記の手順により、剥離試験Bを課した。

10

20

30

40

50

1. 電解液に浸漬させていない非水電解液二次電池用積層体を用意した。
2. 非水電解液二次電池用積層体の第1電極板を、基板（縦：10 cm × 横：3 cm × 厚さ：1 mmのガラスエポキシ板）に固定した。固定には、両面テープを使用した。
3. 第1電極板と非水電解液二次電池用積層セパレータとの角度が180°になるように、100 mm / 分の剥離速度にて、非水電解液二次電池用積層セパレータを23 雰囲気下にて剥離させた。剥離には、RTG-1310（オリエンテック社製）を使用した。このとき、剥離強度も併せて測定した。

【0116】

[剥離の有無の確認]

剥離試験後の第1電極板を目視確認して、多孔質層の剥離の有無を判定した。

10

【0117】

[接着層（EVA）の目付]

接着性樹脂としてEVAを用いた非水電解液二次電池用積層体については、赤外吸収強度比（IR強度比）を算出して、接着層の目付とした。具体的には、EVAに特有なIR強度（1740 cm^{-1} ）を、ポリエチレンに特有なIR強度（1470 cm^{-1} ）で除することにより算出した。

【0118】

[実施例1～5、比較例1～3]

実施例1～5および比較例1～3に係る非水電解液二次電池用積層体の剥離試験Aおよび剥離試験Bの結果を、表1に示す。非水電解液二次電池用積層体を作製した際の接着性樹脂の種類、接着層の目付およびプレス条件は、同表に示す通りである。

20

【0119】

30

40

50

【表 1】

表 1

	接着性樹脂	EVA の目付 (IR 強度比)	プレス条件 (°C, MPa, s)	第 1 電極板＝正極板				第 1 電極板＝負極板			
				剥離試験 A		剥離試験 B		剥離試験 A		剥離試験 B	
				剥離強度 (N/m)	剥離の有無	剥離強度 (N/m)	剥離の有無	剥離強度 (N/m)	剥離の有無	剥離強度 (N/m)	剥離の有無
実施例 1	EVA	0.102	70, 6, 10	1.2	無	2.2	無	1.8	無	13.8	有
実施例 2	PVDF	—	70, 6, 10	1.6	無	7.0	無	1.9	無	11.9	有
実施例 3	EVA	0.189	70, 6, 10	1.9	無	9.9	有	10.1	有		
実施例 4	EVA	0.235	70, 6, 10	4.9	無			10.1	有		
実施例 5	EVA	0.303	70, 2, 10	5.9	無			8.6	有		
比較例 1	EVA	0.270	70, 6, 10	8.3	有			15.2	有		
比較例 2	EVA	0.303	70, 4, 10	11.6	有			13.6	有		
比較例 3	EVA	0.303	70, 6, 10	11.2	有	23.2	有				

10

20

30

40

【0120】

〔参考例 1〕

実施例および比較例において使用した非水電解液二次電池用積層セパレータを、剥離試験 A と同様に、電解液中に 60 にて 24 時間浸漬させた。次に、JIS-K-6854-2（接着剤 - はく離接着強さ試験方法 - 第 2 部：180 度はく離）に規定された方法に則って、ポリエチレン多孔質フィルムと多孔質層との剥離強度を測定したところ、8.1 N/m であった。

【0121】

〔参考例 2〕

50

実施例および比較例において使用した非水電解液二次電池用積層セパレータを、乾燥状態で用意した。次に、JIS-K-6854-2（接着剤 - はく離接着強さ試験方法 - 第2部：180度はく離）に規定された方法に則って、ポリエチレン多孔質フィルムと多孔質層との剥離強度を測定したところ、8.0 N / mであった。

【0122】

〔結果〕

実施例1～5のように、接着樹脂の種類、接着層の目付およびプレス条件を調節することにより、電極板 - セパレータ間の接着性が適度である非水電解液二次電池用積層体を作製できた。実施例1、3、4および比較例1、3を比較すると、接着層の目付が大きいほど、電極板 - セパレータ間の接着性が高くなる傾向があることが判る。実施例5および比較例2、3を比較すると、プレス圧力が高いほど、電極板 - セパレータ間の接着性が高くなる傾向があることが判る。

【0123】

実施例1、2に係る非水電解液二次電池用積層体は、第1電極板が正極板である場合には、電解液に浸漬された状態でも、乾燥した状態でも、多孔質層の剥離がなく最適な接着性であった。これらの非水電解液二次電池用積層体は、第1電極板が負極板である場合にも、電解液に浸漬された状態では多孔質層の剥離がなく、好ましかった。

【0124】

実施例1～5および参考例1の結果を参照すると、剥離試験Aにおける剥離強度は、8 N / m以下程度が好ましいことが示唆される。実施例1、2および参考例2の結果を参照すると、剥離試験Bにおける剥離強度は、8 N / m以下程度が好ましいことが示唆される。

【産業上の利用可能性】

【0125】

本発明は、例えば非水電解液二次電池に利用することができる。

【符号の説明】

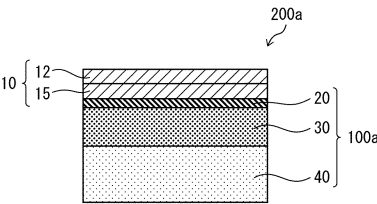
【0126】

- 10 : 第1電極板
- 20 : 接着層
- 30 : 多孔質層
- 40 : ポリオレフィン多孔質フィルム
- 50 : 第2電極板
- 100a、b : 非水電解液二次電池用積層セパレータ
- 200a、b : 非水電解液二次電池用積層体
- 500 : 非水電解液二次電池用部材

【図面】

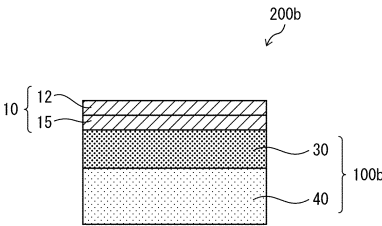
【図1】

図1

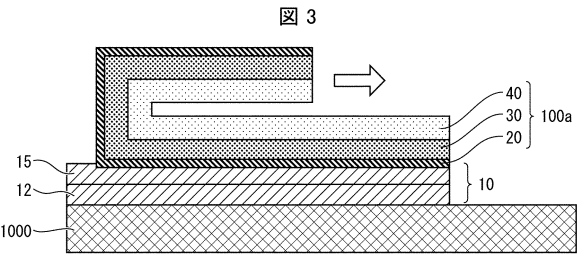


【図2】

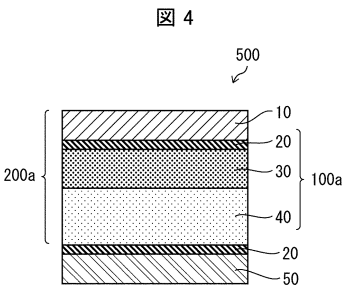
図2



【 図 3 】



【 図 4 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

F ターム (参考) EE10 HH06
5H029 AJ11 AK03 AL01 AL02 AL04 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12
 AM03 AM04 AM05 AM07 DJ04 EJ12