

(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2016-51695

(P2016-51695A)

(43) 公開日 平成28年4月11日(2016.4.11)

| (51) Int.Cl.                    | F I           | テーマコード (参考) |
|---------------------------------|---------------|-------------|
| <b>HO 1 M 2/16 (2006.01)</b>    | HO 1 M 2/16   | L 4 F 1 0 0 |
| <b>B 3 2 B 5/32 (2006.01)</b>   | B 3 2 B 5/32  | 5 H O 2 1   |
| <b>B 3 2 B 27/32 (2006.01)</b>  | B 3 2 B 27/32 | C 5 H O 2 9 |
| <b>HO 1 M 10/0566 (2010.01)</b> | B 3 2 B 27/32 | D           |
|                                 | HO 1 M 2/16   | P           |

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

|              |                                     |          |                                     |
|--------------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2015-156335 (P2015-156335)        | (71) 出願人 | 000002093                           |
| (22) 出願日     | 平成27年8月6日 (2015.8.6)                |          | 住友化学株式会社                            |
| (62) 分割の表示   | 特願2015-539327 (P2015-539327)<br>の分割 |          | 東京都中央区新川二丁目2番1号                     |
| 原出願日         | 平成27年7月27日 (2015.7.27)              | (74) 代理人 | 100127498                           |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2014-175488 (P2014-175488)        |          | 弁理士 長谷川 和哉                          |
| (32) 優先日     | 平成26年8月29日 (2014.8.29)              | (74) 代理人 | 100146329                           |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)                             |          | 弁理士 鶴田 健太郎                          |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2014-175489 (P2014-175489)        | (72) 発明者 | 村上 力                                |
| (32) 優先日     | 平成26年8月29日 (2014.8.29)              |          | 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9<br>8号 住友化学株式会社内 |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)                             | (72) 発明者 | 緒方 俊彦                               |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2014-175490 (P2014-175490)        |          | 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9<br>8号 住友化学株式会社内 |
| (32) 優先日     | 平成26年8月29日 (2014.8.29)              |          |                                     |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)                             |          |                                     |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体、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部材及び非水電解液二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 より高い絶縁耐力を有し、セパレータとして好適な積層体の提供。

【解決手段】 ポリオレフィンを中心成分とする多孔質フィルムと、前記多孔質フィルムの片面または両面に積層された、樹脂を含む多孔質層と、を備え、(A) 前記多孔質層の単位面積あたりに含まれる、前記樹脂の量 (g/m<sup>2</sup>) の増加量に対する、当該多孔質層の絶縁耐力の上昇量 (V・m<sup>2</sup>/g) と、(B) 前記多孔質フィルムの単位面積あたりに含まれる前記ポリオレフィンの量 (g/m<sup>2</sup>) の増加量に対する当該多孔質フィルムの絶縁耐力の上昇量 (V・m<sup>2</sup>/g) と、の関係が、A) > (B) で示され、かつ、前記多孔質フィルムの平均細孔径 (C) と空隙率 (D) との関係が、(C) / (D) = 0.13 で示される積層体。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムと、  
 上記多孔質フィルムの片面または両面に積層された、樹脂を含む多孔質層と、を備え、  
 (A) 上記多孔質層の単位面積当たりに含まれる、上記樹脂の量 ( $g/m^2$ ) の増加量  
 に対する、当該多孔質層の絶縁耐力の上昇量 ( $V \cdot m^2/g$ ) と、  
 (B) 上記多孔質フィルムの単位面積当たりに含まれる上記ポリオレフィンの量 ( $g/m^2$ ) の増加量に対する当該多孔質フィルムの絶縁耐力の上昇量 ( $V \cdot m^2/g$ ) と、  
 の関係が、以下に示す式 (1)

$$(A) > (B) \dots (1)$$

で示され、かつ、前記多孔質フィルムの平均細孔径 (C) と空隙率 (D) との関係が、以下に示す式 (2)

$$(C) / (D) \geq 0.13 \dots (2)$$

で示され、

ここで、前記多孔質フィルムの平均細孔径 (C) は、前記多孔質フィルムにおける細孔の孔径の平均値を  $\mu m$  単位にて示した値であり、前記空隙率 (D) は、前記多孔質フィルムに空隙が無いと仮定したときの、そのフィルムの体積を基準とした場合の、実際の前記多孔質フィルムにおける空隙が占める体積の割合を示す値である積層体。

## 【請求項 2】

前記 (A) と (B) とが、さらに、

$$(A) > 2 \times (B)$$

の関係を満たす、請求項 1 に記載の積層体。

## 【請求項 3】

上記樹脂は、ポリフッ化ビニリデンである、請求項 1 または 2 に記載の積層体。

## 【請求項 4】

上記樹脂は、芳香族ポリアミドである、請求項 1 または 2 に記載の積層体。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の積層体を含む非水電解液二次電池用セパレータ。

## 【請求項 6】

正極、請求項 5 に記載のセパレータ、および負極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 7】

請求項 5 に記載のセパレータを含む、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、積層体、非水電解液二次電池用部材及び非水電解液二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン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、それゆえ、現在、パーソナルコンピュータ、携帯電話、携帯情報端末等の機器に用いる電池として広く使用されている。

## 【0003】

そして、非水電解液二次電池においては、安全性等の性能の向上を目的として、正極と負極との間に配置されるセパレータの改良が種々試みられている。特に、ポリオレフィンからなる多孔質フィルムは電気絶縁性に優れると共に良好なイオン透過性を示すことから、非水電解液二次電池のセパレータとして広く利用されており、当該セパレータに関する種々の提案がなされている。

## 【0004】

特許文献 1 には、ポリオレフィン系樹脂にアルケニルスルホン酸金属塩と発泡剤とを

10

20

30

40

50

配合したポリオレフィン系樹脂組成物からなり、上記ポリオレフィン系樹脂が電子線架橋されると共に、独立気泡を含有してなるポリオレフィン系樹脂架橋発泡体が記載されている。

【0005】

特許文献2には、第1の樹脂組成物から構成される第1の微多孔性フィルムと、上記第1の樹脂組成物よりも低い融点を有する第2の樹脂組成物から構成される第2の微多孔性フィルムと、を備える積層微多孔性フィルムであって、気孔率が50～70%である、積層微多孔性フィルムが記載されている。

【0006】

またセパレータが、電池製造時に例えば電極群からの捲芯の抜き取り操作等で損傷を受けると、正負極間の電子絶縁性を維持できず電池性能不良が発生し、電池組立の生産性を低下させる。上記不良を事前に検出するため、電池製造では一般的に電解液注液前に電流のリーク検査を行う。

10

【0007】

特許文献3には、上記リーク検査での不良率を低減させる耐熱性樹脂を含む耐熱性多孔膜と、前記耐熱性多孔膜の正極側の面全体を覆う第1ポリオレフィン多孔膜と、前記耐熱性多孔膜の負極側の面全体を覆う第2ポリオレフィン多孔膜とを有し、前記耐熱性樹脂の融点又は熱変形温度が、前記第1及び第2ポリオレフィン多孔膜に含まれるポリオレフィンの融点又は熱変形温度よりも高いセパレータが記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】日本国公開特許公報「特開2000-1561号公報(2000年1月7日公開)」

【特許文献2】日本国公開特許公報「特開2013-28099号公報(2013年2月7日公開)」

【特許文献3】国際公開公報第2011/013300号パンフレット(2011年2月3日公開)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0009】

上述のように、種々のセパレータが開発されているが、良好な電池特性を得るためにはこれだけでは十全ではない。特に、リーク発生等が生じる不良率はより低くする必要がある。本発明者らは、そのために、高い絶縁耐力を有する新たな二次電池のセパレータが必要であると考え、より高い絶縁耐力を有するセパレータを得るべく検討している。

【0010】

本発明はこのような検討の結果に成されたものであり、より高い絶縁耐力を有し、セパレータとして好適な積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

40

本発明者らは、セパレータを構成する各層における、単位面積当たりの樹脂の含有量の増加に伴う絶縁耐力の上昇量に着目した。そして、多孔質フィルムと、その片面または両面に積層された、樹脂を含む多孔質層とにおいて、多孔質層における上記上昇量がフィルムにおける上記上昇量以上となる樹脂を採用することで、より高い絶縁耐力を有する積層体を得ることが可能になることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、上記課題を解決するために本発明に係る積層体は、ポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムと、上記多孔質フィルムの片面または両面に積層された、樹脂を含む多孔質層と、を備え、(A)上記多孔質層の単位面積当たりに含まれる、上記樹脂の量( $g/m^2$ )の増加量に対する、当該多孔質層の絶縁耐力の上昇量( $V \cdot m^2/g$ )と、

50

(B) 上記多孔質フィルムの単位面積あたりに含まれる上記ポリオレフィンの量 ( $g/m^2$ ) の増加量に対する当該多孔質フィルムの絶縁耐力の上昇量 ( $V \cdot m^2/g$ ) と、の関係が、以下に示す式 (1)

$$(A) > (B) \quad \dots (1)$$

で示され、かつ、前記多孔質フィルムの平均細孔径 (C) と空隙率 (D) との関係が、以下に示す式 (2)

$$(C) / (D) \quad 0.13 \quad \dots (2)$$

で示されることを特徴としている。

【0013】

ここで、前記多孔質フィルムの平均細孔径 (C) は、前記多孔質フィルムにおける細孔の孔径の平均値を  $\mu m$  単位にて示した値であり、前記空隙率 (D) は、前記多孔質フィルムに空隙が無いと仮定したときの、そのフィルムの体積を基準とした場合の、実際の前記多孔質フィルムにおける空隙が占める体積の割合を示す値である。

10

【0014】

また、本発明に係る積層体では、前記 (A) と (B) とが、さらに、 $(A) > 2 \times (B)$  の関係を満たすことが好ましい。

【0015】

本発明に係る積層体では、上記樹脂は、ポリフッ化ビニリデンであることがより好ましい。

【0016】

本発明に係る積層体では、上記樹脂は、芳香族ポリアミドであることがより好ましい。

20

【0017】

また、本発明に係る非水電解液二次電池用セパレータは、上記積層体を含むことを特徴としている。

【0018】

さらに、本発明に係る非水電解液二次電池用部材は、正極、本発明に係る非水電解液二次電池用セパレータ、および負極がこの順で配置されてなることを特徴としている。

【0019】

また、本発明に係る非水電解液二次電池は、本発明に係る非水電解液二次電池用セパレータを含むことを特徴としている。

30

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、より高い絶縁耐力を有する非水電解液二次電池のセパレータを提供できるという効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0021】

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、異なる実施形態や実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態や実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。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。

40

【0022】

< 積層体 >

本発明に係る積層体は、ポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムと、上記多孔質フィルムの片面または両面に積層された、樹脂を含む多孔質層と、を備え、(A) 上記多孔質層の単位面積あたりに含まれる、上記樹脂の量 ( $g/m^2$ ) の増加量に対する、当該多孔質層の絶縁耐力の上昇量 ( $V \cdot m^2/g$ ) と、(B) 上記多孔質フィルムの単位面積あたりに含まれる上記ポリオレフィンの量 ( $g/m^2$ ) の増加量に対する当該多孔質フィ

50

ルムの絶縁耐力の上昇量 ( $V \cdot m^2 / g$ ) と、の関係が、以下に示す式 (1)

$$(A) > (B) \quad \dots (1)$$

で示され、かつ、前記多孔質フィルムの平均細孔径 (C) と空隙率 (D) との関係が、以下に示す式 (2)

$$(C) / (D) \quad 0.13 \quad \dots (2)$$

で示される。このように、樹脂の増加量に対する絶縁耐力の向上量が大きい樹脂を採用することによって、より高い絶縁耐力を有するセパレータを得ることができる。

【0023】

ここで、前記多孔質フィルムの平均細孔径 (C) は、前記多孔質フィルムにおける細孔の孔径の平均値を  $\mu m$  単位にて示した値であり、前記空隙率 (D) は、前記多孔質フィルムに空隙が無いと仮定したときの、そのフィルムの体積を基準とした場合の、実際の前記多孔質フィルムにおける空隙が占める体積の割合を示す値である。

10

【0024】

また、耐電圧試験で不良箇所として検出される欠損箇所の発生源となる塗工セパレータ耐電圧低下箇所の低減に必要な、フィルムに積層された多孔質層の均一性に影響する因子と推定される (C) / (D) が、0.13 以下の値となることによって、上記欠損箇所の発生を抑制することができる。

【0025】

多孔質層および多孔質フィルムの絶縁耐力は、日本テクナート製のインパルス絶縁試験機 IMP3800K を用いて、以下の手順にて測定することができる。

20

(i) 上部円柱電極 25mm、下部円柱電極 75mm の間に測定対象である積層体を挟む。

(ii) 装置内部にあるコンデンサに電荷を溜めていくことにより、この内部コンデンサに電気的に接続された上部電極と下部電極の間にある前記積層体に、0V から直線上に電圧を印加する。

(iii) 電圧降下が検出される (すなわち絶縁破壊が発生する) まで、電圧を印加し、上記電圧降下が検出された電圧を絶縁破壊電圧として測定する。

(iv) 積層体の多孔質層の樹脂目付量に対して、絶縁破壊電圧をプロットし、線形近似した直線の傾きから絶縁耐力を算出する。

【0026】

30

さらに、本発明の他の実施形態において、前記非水二次電池用セパレータには、前記多孔層以外に耐熱性の樹脂から構成される耐熱層が積層されていてもよい。前記耐熱層としては、アラミドまたはアルミナ微粒子を含んでいる層が好ましい。

【0027】

〔多孔質フィルム〕

本発明における多孔質フィルムは、セパレータの基材であり、ポリオレフィンを主成分とし、その内部に連結した細孔を多数有しており、一方の面から他方の面に気体や液体を通過させることが可能となっている。

【0028】

多孔質フィルムに含まれるポリオレフィンの種類及び含有量等は、上記 (A) 及び (B) において、(A) > (B) の関係を満たし、かつ、多孔質フィルムの細孔の孔径の平均値 (平均細孔径 (C)) と空隙率 (D) とが、(C) / (D) 0.13 の関係を満たすものであればよい。つまり、当該多孔質層に含まれる樹脂の種類及び含有量、並びに、目的とする多孔質フィルムの性質等に応じて、ポリオレフィンの種類及び含有量等を適宜設定すればよい。以下、当該関係を満たすことを前提として、具体例について説明する。

40

【0029】

多孔質フィルムに占めるポリオレフィンの割合は、多孔質フィルム全体の 50 体積% 以上であり、90 体積% 以上であることがより好ましく、95 体積% 以上であることがさらに好ましい。また、ポリオレフィンには、重量平均分子量が  $5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$  の高分子量成分が含まれていることがより好ましい。特に、ポリオレフィンに重量平均分子

50

量が100万以上の高分子量成分が含まれていると、多孔質フィルム、および多孔質フィルムを含む積層体の強度が向上するのでより好ましい。なお、本発明における「多孔質フィルムの単位面積あたりに含まれる上記ポリオレフィンの量」は、ここに説明する多孔質フィルムに占めるポリオレフィンの割合である。

【0030】

多孔質フィルムの絶縁耐力は、従来公知の方法で測定することができる。例えば、株式会社日本テクナート製「リチウムイオン電池絶縁試験器型式IMP-1090」を用いて、添付されている説明書に従って測定することができる。

【0031】

熱可塑性樹脂であるポリオレフィンとしては、具体的には、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単体を(共)重合してなる単独重合体(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン)または共重合体(例えば、エチレン-プロピレン共重合体)が挙げられる。このうち、過大電流が流れることをより低温で阻止(シャットダウン)することができるため、ポリエチレンがより好ましい。当該ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン(エチレン-オレフィン共重合体)、重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレン等が挙げられ、このうち、重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンがさらに好ましい。

10

【0032】

多孔質フィルムの膜厚は、積層体の膜厚を考慮して適宜決定すればよいものの、多孔質フィルムを基材として用い、多孔質フィルムの片面または両面に多孔質層を積層して積層体を形成する場合においては、4~40 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、7~30 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

20

【0033】

多孔質フィルムの単位面積当たりのポリオレフィンの目付(含有量)は、積層体の強度、膜厚、重量、およびハンドリング性を考慮して適宜決定すればよいものの、積層体を非水電解液二次電池のセパレータとして用いた場合の当該電池の重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を高くすることができるように、通常、4~20 $\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、5~12 $\text{g}/\text{m}^2$ であることがより好ましい。

【0034】

多孔質フィルムの透気度は、ガーレ値で30~500 $\text{sec}/100\text{mL}$ であることが好ましく、50~300 $\text{sec}/100\text{mL}$ であることがより好ましい。多孔質フィルムが上記透気度を有することにより、積層体をセパレータとして用いたときに、十分なイオン透過性を得ることができる。

30

【0035】

多孔質フィルムの空隙率(D)は、電解液の保持量を高めると共に、過大電流が流れることをより低温で確実に阻止(シャットダウン)する機能を得ることができるように、0.2~0.8(20~80体積%)であることが好ましく、0.3~0.75(30~75体積%)であることがより好ましい。また、多孔質フィルムが有する細孔の孔径は、積層体をセパレータとして用いたときに、十分なイオン透過性を得ることができ、かつ、正極や負極への粒子の入り込みを防止することができるように、3 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、1 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。さらに、多孔質フィルムの細孔の平均孔径(以下、平均細孔径(C)とも称する)と多孔質フィルムの空隙率(D)とは、(C)/(D) 0.13との関係を満たすことが好ましく、(C)/(D) 0.10との関係を満たすことがより好ましい。

40

【0036】

多孔質フィルムの平均細孔径(C)は、PMI社製パームポロメーター(型式:CFP-1500A)を用いて測定される。ここで測定には、試験液としてPMI社製GalWick(商品名)を用い、多孔質フィルムにおける下記(i)および(ii)に記載の曲線を測定する。

50

( i ) 試験液に浸漬した状態の圧力 - 流量曲線

( i i ) 乾燥した状態で測定した流量の 1 / 2 とする圧力 - 流量曲線

( i ) および ( i i ) の曲線の交点における圧力 P の値に基づき、以下の式 ( 3 ) を用いて多孔質フィルムの平均細孔径 ( C ) を算出する。

【 0 0 3 7 】

$$( C ) = 4 c \cos r / P \dots ( 3 )$$

ここで、( C ) : 平均細孔径 (  $\mu\text{m}$  )、r : 試験液の表面張力 ( N / m )、P : 上で示した交点の圧力 ( Pa )、および  $\theta$  : 多孔質フィルムと試験液との接触角 (  $^{\circ}$  ) を表す。

【 0 0 3 8 】

多孔質フィルムの空隙率 ( D ) は、下記の方法によって測定される。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、その切り取った小片の重量 : W ( g ) および厚さ : E ( c m ) を測定する。測定された重量 ( W ) および厚さ ( E )、並びに、多孔質フィルムの真比重 (  $\text{g} / \text{cm}^3$  ) に基づき、以下の式 ( 4 ) を用いて多孔質フィルムの空隙率 ( D ) を算出する。

【 0 0 3 9 】

$$\text{空隙率 ( D )} = 1 - \{ ( W / \rho ) \} / ( 1 0 \times 1 0 \times E ) \dots ( 4 )$$

上記多孔質フィルムの平均細孔径 ( C ) を制御する方法としては、例えば、細孔径を小さくする場合、多孔質フィルム製膜時に無機フィラー等の開孔剤又は相分離剤の分散状態を均一化させる方法、無機フィラー開孔剤の粒径を微細化する方法、相分離剤を含んだ状態で延伸する方法、及び低い延伸倍率で延伸する方法等の方法が挙げられる。また、上記多孔質フィルムの空隙率 ( D ) を制御する方法としては、例えば、高空隙率の多孔質フィルムを得る場合、ポリオレフィン等の樹脂に対する無機フィラー等の開孔剤又は相分離剤の量を多くする方法、相分離剤を除去した後に延伸する方法、及び高い延伸倍率で延伸する方法等の方法が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

上述した多孔質フィルムの平均細孔径 ( C ) / 多孔質フィルムの空隙率 ( D ) は、耐電圧試験で不良箇所として検出される欠損箇所の発生源となる塗工セパレータ耐電圧低下箇所の低減に必要な、フィルムに積層された多孔質層の均一性に影響する因子であると推定される。

【 0 0 4 1 】

( C ) / ( D ) の値が上記範囲外、すなわち 0 . 1 3 よりも大きな値となる場合としては、多孔質フィルムの平均細孔径 ( C ) が増大する場合、または、多孔質フィルムの空隙率 ( D ) が減少する場合が想定される。

【 0 0 4 2 】

多孔質フィルムの平均細孔径 ( C ) が増大する場合、多孔質フィルムの空孔 ( 細孔 ) の孔径の増大に伴い積層樹脂の基材 ( 多孔質フィルム ) 細孔内への浸入が起こり易くなるため、結果として局所的に積層多孔質層の単位面積当たりに含まれる積層樹脂量が減少した ( 場合によって欠如した ) 低耐電圧箇所の発生を招くと考えられる。一方、多孔質フィルムの空隙率 ( D ) が減少する場合、積層樹脂の多孔質フィルム細孔への浸入が抑制されるため、結果として、多孔質フィルムと多孔質層とからなる積層体において十分な界面強度が得られず、局所的に積層多孔質層が脱落欠損した低耐電圧箇所が発生し易くなると考えられる。

【 0 0 4 3 】

それゆえ、上述の ( C ) / ( D ) の値が 0 . 1 3 以下の場合、低耐電圧箇所の発生が抑制され、耐電圧試験において欠損箇所が低減した、より高い絶縁耐力を有し、セパレータとして好適な積層体を得ることができる。

【 0 0 4 4 】

尚、本発明に係る多孔質フィルムは、細孔を有していることから、多孔質フィルムの平均細孔径 ( C ) は、0 よりも大きな値となる。それゆえ、上述の ( C ) / ( D ) の値もまた 0 よりも大きくなる。

10

20

30

40

50

## 【0045】

多孔質フィルムの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、ポリオレフィン等の樹脂に可塑剤を加えてフィルムに成形した後、可塑剤を適当な溶媒で除去する方法が挙げられる。

## 【0046】

具体的には、例えば、超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量が1万以下の低分子量ポリオレフィンとを含むポリオレフィン樹脂を用いて多孔質フィルムを製造する場合には、製造コストの観点から、以下に示す方法によって当該多孔質フィルムを製造することが好ましい。

(1) 超高分子量ポリエチレン100重量部と、重量平均分子量が1万以下の低分子量ポリオレフィン5～200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) 上記ポリオレフィン樹脂組成物を用いてシートを成形する工程、  
次いで、

(3) 工程(2)で得られたシートから無機充填剤を除去する工程、

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

或いは、

(3') 工程(2)で得られたシートを延伸する工程、

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

## 【0047】

尚、多孔質フィルムは、上述した物性を有する市販品を用いることもできる。

## 【0048】

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

## 【0049】

〔多孔質層〕

本発明に係る多孔質層は、少なくとも樹脂を含んでなる、多孔質フィルムの片面または両面に積層される耐熱層である。上記樹脂は、三次元網目構造を有することがより好ましい。

## 【0050】

多孔質層を構成する樹脂は、上記(A)及び(B)において、 $(A) > (B)$ の関係を満たすものであればよいが、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。また、樹脂が三次元網目構造を有するか否かは、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)により確認することができる。

## 【0051】

なお、本発明における「多孔質層の単位面積当たりに含まれる、上記樹脂の量」は、多孔質層を形成する際に用いる樹脂、モノマー、フィラー等の量と、製造される多孔質層の面積とから算出することができる。

## 【0052】

多孔質層の絶縁耐力は、上述した多孔質フィルムの絶縁耐力の測定方法と同様の方法で測定することができる。

## 【0053】



多孔質層に含まれる樹脂としては、具体的には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン；ポリフッ化ビニリデン（PVDF）やポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素樹脂；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等の含フッ素ゴム；芳香族ポリアミド：全芳香族ポリアミド（アラミド樹脂）；スチレン-ブタジエン共重合体およびその水素化物、メタクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリ酢酸ビニル等のゴム類；ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルアミド、ポリエステル等の融点やガラス転移温度が180以上の樹脂；ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、セルロースエーテル類、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸等の水溶性ポリマー等が挙げられる。

10

20

30

40

50

**【0054】**

また、上記芳香族ポリアミドとしては、具体的には、例えば、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、ポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）、ポリ（パラベンズアミド）、ポリ（メタベンズアミド）、ポリ（4,4'-ベンズアニリドテレフタルアミド）、ポリ（パラフェニレン-4,4'-ピフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（メタフェニレン-4,4'-ピフェニレンジカルボン酸アミド）、ポリ（パラフェニレン-2,6-ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（メタフェニレン-2,6-ナフタレンジカルボン酸アミド）、ポリ（2-クロロパラフェニレンテレフタルアミド）、パラフェニレンテレフタルアミド/2,6-ジクロロパラフェニレンテレフタルアミド共重合体、メタフェニレンテレフタルアミド/2,6-ジクロロパラフェニレンテレフタルアミド共重合体等が挙げられる。このうち、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）がより好ましい。

**【0055】**

ポリイミドとしては、芳香族の二酸無水物とジアミンとの縮重合で製造される全芳香族ポリイミドが好ましい。二酸無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。ジアミンとしては、例えば、オキシジアニン、パラフェニレンジアミン、ベンゾフェノンジアミン、3,3'-メチレンジアニン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、1,5'-ナフタレンジアミンが挙げられる。

**【0056】**

ポリアミドイミドとしては、芳香族ジカルボン酸および芳香族ジイソシアネートを用いてこれらの縮重合から得られるもの、芳香族二酸無水物および芳香族ジイソシアネートを用いてこれらの縮重合から得られるもの、が挙げられる。芳香族ジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸が挙げられる。芳香族二酸無水物としては、例えば、無水トリメリット酸が挙げられる。芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、オルソトリレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネートが挙げられる。

**【0057】**

上記樹脂のうち、ポリオレフィン、含フッ素樹脂、芳香族ポリアミド、および水溶性ポリマーがより好ましい。また、芳香族ポリアミド、及び、ポリフッ化ビニリデンが高い絶縁耐力が得られることからより好ましい。

**【0058】**

多孔質層は、フィラーを含んでもよい。従って、多孔質層がフィラーを含む場合には、上記樹脂は、バインダー樹脂としての機能を有することとなる。

## 【0059】

本発明において多孔質層に含まれていてもよいフィラーとしては、有機物からなるフィラーおよび無機物からなるフィラーが挙げられる。有機物からなるフィラーとしては、具体的には、例えば、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、アクリル酸メチル等の単量体の単独重合体或いは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、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸；等からなるフィラーが挙げられる。無機物からなるフィラーとしては、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、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、ガラス等の無機物からなるフィラーが挙げられる。フィラーは、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。

10

## 【0060】

上記フィラーのうち、無機粒子が好ましい。無機粒子は、一般に、充填材と称される、無機物からなるフィラーである。例えば、無機粒子としては、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、ゼオライト等の無機酸化物からなるフィラーがより好ましく、シリカ、酸化マグネシウム、酸化チタン、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種のフィラーがさらに好ましく、アルミナが特に好ましい。アルミナには、 $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\delta$ -アルミナ等の多くの結晶形が存在するが、何れも好適に使用することができる。この中でも、熱的安定性および化学的安定性が特に高いため、 $\alpha$ -アルミナが最も好ましい。

20

## 【0061】

フィラーの形状は、原料である有機物または無機物の製造方法や、多孔質層を形成するための塗工液を作製するときのフィラーの分散条件等によって変化し、球形、長円形、短形、瓢箪形等の形状、或いは特定の形状を有さない不定形等、様々な形状が存在するものの、下記粒子径を有していれば、どのような形状であってもよい。

30

## 【0062】

多孔質層がフィラーを含んでおり、フィラーが無機粒子の場合において、フィラーの含有量は、多孔質層の全量に対して10~90重量%であることが好ましく、25~75重量%であることがより好ましい。無機粒子が樹脂層の全量に対して90重量%以下、好ましくは75重量%以下であることで、樹脂層の絶縁耐力をより向上させることができる。本発明に係る積層体を製造する方法としては、例えば、樹脂を溶媒に溶解させると共に、必要に応じて上記フィラーを分散させることにより、多孔質層を形成するための塗工液を作製し、次いで、当該塗工液を多孔質フィルムの片面または両面に塗布して乾燥させることにより、本発明に係る多孔質層を形成する。つまり、塗工液を多孔質フィルムの片面または両面に塗布して乾燥させることにより、多孔質フィルムの片面または両面に多孔質層が積層された本発明に係る積層体を製造する。

40

## 【0063】

本発明に係る積層体は、上述の積層体を得ることができれば特に限定されず、種々の方法にて製造し得る。

## 【0064】

例えば、多孔質層として、含フッ素樹脂を用いる場合であれば、含フッ素樹脂を含む塗工液を多孔質フィルム上に塗工し塗工層を形成し、次いで塗工層の含フッ素樹脂を固化させることで、多孔質層を多孔質フィルム上に一体的に形成する方法で製造し得る。

## 【0065】

含フッ素樹脂を含む多孔質層は、例えば次の湿式塗工法によって形成することができ、

50

このような方法によって形成することで三次元網目構造を有する多孔質層を得ることができる。まず、含フッ素樹脂を溶媒に溶解させ、これにフィラーを分散させて塗工液を調製してもよい。この塗工液を多孔質フィルムに塗工し、次いで、適切な凝固液に浸漬することで、相分離を誘発しつつ含フッ素樹脂を固化させる。この工程を経て、多孔質フィルム上には、含フッ素樹脂を含む多孔質構造（好ましくは三次元網目構造）の層が形成される。その後、水洗と乾燥を行って、多孔質構造の層から凝固液を除去する。

【0066】

例えば、以下の方法を挙げることができる。

【0067】

（方法1）

- (a) 含フッ素樹脂が溶媒に溶解した溶液を調製する。
- (b) 該溶液を多孔質フィルムに塗工し、塗工膜を形成する。
- (c) 湿潤状態の該塗工膜を、該含フッ素樹脂を溶解しない溶媒への浸漬等の手段で、前記塗工膜から含フッ素樹脂を析出させる。
- (d) 必要に応じて湿潤状態の該含フッ素樹脂が析出した塗工膜を、該含フッ素樹脂を溶解しない溶媒に、さらに浸漬させ洗浄する。
- (e) 湿潤状態の該含フッ素樹脂が析出した塗工膜を乾燥する。

【0068】

本発明に好適な湿式塗工法の詳細は、以下のとおりである。

【0069】

塗工液の調製に用いる、含フッ素樹脂を溶解する溶媒（以下、「良溶媒」とも称する。）としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の極性アミド溶媒が好適に用いられる。

【0070】

良好な多孔質構造を形成する観点からは、相分離を誘発する相分離剤を良溶媒に混合させることが好ましい。相分離剤としては、水、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール等が挙げられる。相分離剤は、塗工に適切な粘度が確保できる範囲で添加することが好ましい。

【0071】

溶媒としては、良好な多孔質構造を形成する観点から、良溶媒を60質量%以上、相分離剤を5質量%～40質量%含む混合溶媒が好ましい。塗工液は、良好な多孔質構造を形成する観点から、含フッ素樹脂が3質量%～10質量%の濃度で含まれていることが好ましい。

【0072】

また、塗工液は、多孔質層に滑り性を付与する観点と良好な多孔質構造を形成する観点から、含フッ素樹脂及びフィラーの総量に占めるフィラーの割合が1質量%～30質量%であることが好ましく、3質量%～28質量%であることがより好ましい。

【0073】

凝固液は、塗工液の調製に用いた良溶媒と相分離剤、及び水から構成されるのが一般的である。良溶媒と相分離剤の混合比は含フッ素樹脂の溶解に用いた混合溶媒の混合比に合わせるのが生産上好ましい。水の濃度は、多孔質構造の形成及び生産性の観点から、40質量%～90質量%であることが好ましい。

【0074】

多孔質フィルムへの塗工液の塗工は、マイヤーバー、ダイコーター、リバーロールコーター、グラビアコーターなど従来の塗工方式を適用してよい。

【0075】

多孔質層は、上述した湿式塗工法以外にも、乾式塗工法で製造し得る。ここで、乾式塗工法とは、含フッ素樹脂、フィラー及び溶媒を含んだ塗工液を多孔質フィルムに塗工し、この塗工層を乾燥させて溶媒を揮発除去することにより、多孔層を得る方法である。ただ

10

20

30

40

50

し、乾式塗工法は湿式塗工法と比べて塗工層が緻密になり易いので、良好な多孔質構造（三次元網目構造）を得られる点で湿式塗工法のほうが好ましい。

【0076】

セパレータは、多孔質層を独立したシートとして作製し、この多孔質層を多孔質フィルムに重ねて、熱圧着や接着剤によって複合化する方法によっても製造し得る。多孔質層を独立したシートとして作製する方法としては、含フッ素樹脂及びフィラーを含む塗工液を剥離シート上に塗工し、上述した湿式塗工法あるいは乾式塗工法を適用して多孔質層を形成し、剥離シートから多孔質層を剥離する方法が挙げられる。

【0077】

また、多孔質層として、含フッ素樹脂以外の樹脂を用いる場合は、多孔質フィルムと多孔質層とを別々に作製し貼合する方法、及び多孔質層の成分と媒体とを含む塗工液を作製し、多孔質フィルム上に塗布し媒体を除去する方法等によって積層体を得ることができる。後者の方法が簡便であり好ましい。

10

【0078】

媒体は、溶媒又は分散媒であり、多孔質層の成分が均一かつ安定に溶解又は分散させることができる媒体であればよい。媒体としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、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等が挙げられる。媒体は単独で用いても、相溶する範囲で複数混合して用いてもよい。

【0079】

プロセスや環境負荷の点で、媒体は、80重量%以上が水であることが好ましく、水のみであることがより好ましい。

20

【0080】

前記塗工液を多孔質フィルムに塗布する塗布方法は、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。塗布方法としては、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、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、ダイコーター法等が挙げられる。多孔質層の厚さは前記塗工液の塗布量、前記塗工液中の重合体の濃度、前記塗工液が微粒子を含む場合、微粒子の重合体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。

30

【0081】

前記塗工液を得る方法としては、均質な塗工液を得ることができる方法であれば、特に限定されない。前記塗工液が、特にフィラーを含む場合は、機械攪拌法、超音波分散法、高圧分散法、メディア分散法等の方法が好ましく、より均一に分散させることが容易であるという点で、高圧分散法がより好ましい。その際の混合順序も、沈殿物が発生する等特段の問題がない限り、重合体とフィラー等のその他成分を一度に媒体に添加して混合してもよいし、任意の順番で媒体に添加して混合してもよいし、それぞれを媒体に溶解又は分散した後に混合する等任意である。

【0082】

前記塗工液の媒体が水を含む場合、前記塗工液を多孔質フィルム上に塗布する前に、あらかじめ多孔質フィルムに親水化処理を行うことが好ましい。多孔質フィルムを親水化処理することにより、より塗布性が向上し、より均質な多孔質層を得ることができる。この親水化処理は、特に媒体中の水の濃度が高いときに有効である。

40

【0083】

親水化処理としては、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。

【0084】

比較的短時間で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の改質が、多孔質フィルムの表面近傍のみに限られ、多孔質フィルム内部の性質を変化させることなく、高い塗布性を確保できるという点から、コロナ処理が好ましい。

50

## 【0085】

多孔質フィルム上に塗布した前記塗工液からの媒体の除去は乾燥が簡便であり好ましい。乾燥方法としては、例えば、自然乾燥、送風乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥等が挙げられ、加熱乾燥が好ましい。使用する媒体にも依存するが、乾燥温度は30～80 であることが好ましく、50～80 がより好ましい。30 以上であれば十分な乾燥速度が得られ、80 以下であれば、外観が良好な積層多孔質フィルムが得られる。

## 【0086】

上述した方法により形成される本発明に係る多孔質層の膜厚は、積層体の膜厚を考慮して適宜決定すればよいものの、多孔質フィルムを基材として用い、多孔質フィルムの片面または両面に多孔質層を積層して積層体を形成する場合には、0.1～20 μm ( 10  
両面の場合は合計値) であることが好ましく、2～15 μm であることがより好ましい。多孔質層の膜厚が上記範囲を超える場合には、積層体をセパレータとして用いたときに、非水電解液二次電池の負荷特性が低下するおそれがある。多孔質層の膜厚が上記範囲未満の場合には、事故等によって当該電池に発熱が生じたときに、多孔質層が多孔質フィルムの熱収縮に抗しきれずに破損してセパレータが収縮するおそれがある。

## 【0087】

多孔質層の物性に関する下記説明においては、多孔質フィルムの両面に多孔質層が積層される場合には、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た多孔質層の物性を少なくとも指す。

## 【0088】

多孔質層の単位面積当たりの目付は、積層体の強度、膜厚、重量、およびハンドリング性を考慮して適宜決定すればよいものの、積層体を非水電解液二次電池のセパレータとして用いた場合の当該電池の重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を高くすることができるように、通常、0.1～5 g/m<sup>2</sup> であることが好ましく、0.5～3 g/m<sup>2</sup> であることがより好ましい。多孔質層の目付が上記範囲を超える場合には、積層体をセパレータとして用いたときに、非水電解液二次電池が重くなる。

## 【0089】

上述した方法によって多孔質フィルムの片面または両面に多孔質層を積層することにより、本発明に係る積層体が形成される。即ち、本発明に係る積層体は、多孔質フィルムの片面または両面に上記多孔質層が積層されて構成されている。

## 【0090】

積層体の透気度は、ガーレ値で30～800 sec/100 mL であることが好ましく、50～500 sec/100 mL であることがより好ましい。積層体が上記透気度を有することにより、積層体をセパレータとして用いたときに、十分なイオン透過性を得ることができる。透気度が上記範囲を超える場合には、積層体の空隙率が高いために積層構造が粗になっていることを意味し、結果として積層体の強度が低下して、特に高温での形状安定性が不十分になるおそれがある。一方、透気度が上記範囲未満の場合には、セパレータとして用いたときに、十分なイオン透過性を得ることができず、非水電解液二次電池の電池特性を低下させることがある。

## 【0091】

積層体において、上記(A)および上記(B)は、「(A) > 2 × (B)」の関係を満たすことがより好ましい。上記(A)および上記(B)が上記関係を満たすことにより、得られた積層体の積層多孔質層における欠損部の耐電圧性が向上し、上記積層多孔質層において構造欠損部や厚みの低下した箇所等が存在した場合においても、耐電圧試験において不良化しない積層体および上記積層体を含む非水電解液二次電池用セパレータを得ることができる。

## 【0092】

積層体に対して耐電圧試験を行う(すなわち、積層体に対して電圧を印加する)場合に、耐電圧試験によって発生する欠損数の数は、30個以下であることが好ましく、25個以下であることがより好ましい。上記欠損数を上記範囲内に抑えることによって、当該積

10

20

30

40

50

層体をセパレータとして用いて組み立てられた非水電解液二次電池の作動不良率が減少し得る。

【0093】

尚、本発明に係る積層体は、上記多孔質フィルムおよび多孔質層の他に、必要に応じて、耐熱層や接着層、保護層等の公知の多孔膜を、本発明の目的を損なわない範囲で含んでいてもよい。

【0094】

<非水電解液二次電池>

本発明に係る非水電解液二次電池は、積層体をセパレータとして含んでいる。より具体的には、本発明に係る非水電解液二次電池は、正極、積層体、および負極がこの順で配置されてなる非水電解液二次電池用部材を含んでいる。以下、非水電解液二次電池として、リチウムイオン二次電池を例に挙げて説明する。尚、積層体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。

10

【0095】

本発明に係る非水電解液二次電池においては、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、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 $\text{LiAlCl}_4$ 等が挙げられる。上記リチウム塩は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。上記リチウム塩のうち、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選択される少なくとも1種のフッ素含有リチウム塩がより好ましい。

20

【0096】

非水電解液を構成する有機溶媒としては、具体的には、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-ジオキサラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタン等のカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドン等のカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトン等の含硫黄化合物；並びに、上記有機溶媒にフッ素基が導入されてなる含フッ素有機溶媒；等が挙げられる。上記有機溶媒は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。上記有機溶媒のうち、カーボネート類がより好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒、または、環状カーボネートとエーテル類との混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒としては、作動温度範囲が広く、かつ、負極活物質として天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛材料を用いた場合においても難分解性を示すことから、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒がさらに好ましい。

30

40

【0097】

正極としては、通常、正極活物質、導電材および結着剤を含む正極合剤を正極集電体上に担持したシート状の正極を用いる。

【0098】

上記正極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料が挙げられる。当該材料としては、具体的には、例えば、V、Mn、Fe、Co、Ni等の遷移金属を少なくとも1種類含んでいるリチウム複合酸化物が挙げられる。上記リチウム複合酸化物のうち、平均放電電位が高いことから、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウ

50

ム等の  $\text{-NaFeO}_2$  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等のスピネル型構造を有するリチウム複合酸化物がより好ましい。当該リチウム複合酸化物は、種々の金属元素を含んでいてもよく、複合ニッケル酸リチウムがさらに好ましい。さらに、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素のモル数とニッケル酸リチウム中のNiのモル数との和に対して、上記少なくとも1種の金属元素の割合が0.1~20モル%となるように当該金属元素を含む複合ニッケル酸リチウムを用いると、高容量での使用におけるサイクル特性に優れるので特に好ましい。

【0099】

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

10

【0100】

上記結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンの共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレンの共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-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、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂が挙げられる。尚、結着剤は、増粘剤としての機能も有している。

20

【0101】

正極合剤を得る方法としては、例えば、正極活物質、導電材および結着剤を正極集電体上で加圧して正極合剤を得る方法；適当な有機溶剤を用いて正極活物質、導電材および結着剤をペースト状にして正極合剤を得る方法；等が挙げられる。

【0102】

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

【0103】

シート状の正極の製造方法、即ち、正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、例えば、正極合剤となる正極活物質、導電材および結着剤を正極集電体上で加圧成型する方法；適当な有機溶剤を用いて正極活物質、導電材および結着剤をペースト状にして正極合剤を得た後、当該正極合剤を正極集電体に塗工し、乾燥して得られたシート状の正極合剤を加圧して正極集電体に固着する方法；等が挙げられる。

30

【0104】

負極としては、通常、負極活物質を含む負極合剤を負極集電体上に担持したシート状の負極を用いる。

【0105】

上記負極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料、リチウム金属またはリチウム合金等が挙げられる。当該材料としては、具体的には、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子化合物焼成体等の炭素質材料；正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブ・脱ドーブを行う酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物；が挙げられる。上記負極活物質のうち、電位平坦性が高く、また平均放電電位が低いために正極と組み合わせた場合に大きなエネルギー密度が得られることから、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を主成分とする炭素質材料がより好ましい。

40

【0106】

負極合剤を得る方法としては、例えば、負極活物質を負極集電体上で加圧して負極合剤を得る方法；適当な有機溶剤を用いて負極活物質をペースト状にして負極合剤を得る方法；等が挙げられる。

50

## 【0107】

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

## 【0108】

シート状の負極の製造方法、即ち、負極集電体に負極合剤を担持させる方法としては、例えば、負極合剤となる負極活物質を負極集電体上で加圧成型する方法；適当な有機溶剤を用いて負極活物質をペースト状にして負極合剤を得た後、当該負極合剤を負極集電体に塗工し、乾燥して得られたシート状の負極合剤を加圧して負極集電体に固着する方法；等が挙げられる。

10

## 【0109】

上記正極、積層体、および負極をこの順で配置して非水電解液二次電池用部材を形成した後、非水電解液二次電池の筐体となる容器に当該非水電解液二次電池用部材を入れ、次いで、当該容器内を非水電解液で満たした後、減圧しつつ密閉することにより、本発明に係る非水電解液二次電池を製造することができる。非水電解液二次電池の形状は、特に限定されるものではなく、薄板（ペーパー）型、円盤型、円筒型、直方体等の角柱型等のような形状であってもよい。尚、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。

## 【0110】

本発明に係る非水電解液二次電池は、高い絶縁耐力を有するので、リーク等の不良が起こる率が低い。

20

## 【0111】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

## 【0112】

本発明はまた、以下に示す構成を備える積層体、非水電解液二次電池用部材および非水電解液二次電池を含み得る。

30

[1] ポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルムと、

上記多孔質フィルムの片面または両面に積層された、樹脂を含む多孔質層と、を備え、

(A) 上記多孔質層の単位面積当たりに含まれる、上記樹脂の量 ( $g/m^2$ ) の増加量に対する、当該多孔質層の絶縁耐力の上昇量 ( $V \cdot m^2/g$ ) と、

(B) 上記多孔質フィルムの単位面積当たりに含まれる上記ポリオレフィンの量 ( $g/m^2$ ) の増加量に対する当該多孔質フィルムの絶縁耐力の上昇量 ( $V \cdot m^2/g$ ) と、の関係が (A) > (B) である積層体。

[2] 上記樹脂は、ポリフッ化ビニリデンである、[1]に記載の積層体。

[3] 上記樹脂は、芳香族ポリアミドである、[1]に記載の積層体。

[4] 正極、[1]～[3]の何れか一つに記載の積層体、および負極がこの順で配置されてなる、非水電解液二次電池用部材。

40

[5] [1]～[3]の何れか一つに記載の積層体をセパレータとして含む、非水電解液二次電池。

## 【実施例】

## 【0113】

(多孔質フィルムの平均細孔径 (C))

P M I 社製パームポロメーター (型式: C F P - 1 5 0 0 A) を用いて平均細孔径 (C) を測定した。ここで測定には、試験液として P M I 社製 GalWick (商品名) を用い、多孔質フィルムにおける下記 (i) および (i i) に記載の曲線を測定した。

(i) 試験液に浸漬した状態の圧力 - 流量曲線

50



( i i ) 乾燥した状態で測定した流量の 1 / 2 とする圧力 - 流量曲線

( i ) および ( i i ) の曲線の交点における圧力 P の値に基づき、以下の式 ( 3 ) を用いて多孔質フィルムの平均細孔径 ( C ) を算出した。

【 0 1 1 4 】

$$( C ) = 4 \cos \theta \cdot r / P \quad \dots ( 3 )$$

ここで、( C ) : 平均細孔径 (  $\mu\text{m}$  )、r : 試験液の表面張力 ( N / m )、P : 上で示した交点の圧力 ( Pa )、および  $\theta$  : 多孔質フィルムと試験液との接触角 (  $^{\circ}$  ) を表す。

( 多孔質フィルムの空隙率 ( D ) )

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、その切り取った小片の重量 : W ( g ) および厚さ : E ( c m ) を測定した。測定した重量 ( W ) および厚さ ( E )、並びに、多孔質フィルムの真比重 (  $\text{g} / \text{cm}^3$  ) に基づき、以下の式 ( 4 ) を用いて多孔質フィルムの空隙率 ( D ) を算出した。

【 0 1 1 5 】

$$\text{空隙率 ( D )} = 1 - \{ ( W / \rho ) \} / ( 1 0 \times 1 0 \times E ) \quad \dots ( 4 )$$

( セパレータの製造 )

[ 実施例 1 ]

全芳香族ポリアミド ( アラミド樹脂 ) を N - メチルピロリドンに 7 重量 % の濃度で溶解させ、かつ、アルミナ粒子を分散させた塗工液を作成した。これを膜厚 1 7  $\mu\text{m}$  であり、かつ、以下の表 1 に示す平均細孔径 ( C ) および空隙率 ( D ) を有し、( C ) / ( D ) = 0 . 0 8 であるポリエチレン多孔質フィルム ( 基材 ) の片面に塗工し、イソプロピルアルコールに浸漬することによって、アラミド樹脂マトリックスにアルミナ粒子が分散した樹脂から構成された多孔質層を析出させた。さらに、上記多孔質層がその表面に析出したポリエチレン多孔質フィルムを乾燥させることによって、アラミド樹脂マトリックスにアルミナ粒子が分散した樹脂から構成された多孔質層が、ポリエチレン多孔質フィルムの表面に形成された、積層体を得た。

【 0 1 1 6 】

[ 実施例 2 ]

アラミド樹脂およびアルミナ粒子の代わりに、ポリフッ化ビニリデン系樹脂 ( フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン ( P V D F - H E P ) 共重合体 ) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリフッ化ビニリデン系樹脂 ( P V D F - H E P 共重合体 ) から構成された多孔質層が、ポリエチレン多孔質フィルムの表面に形成された、積層体を得た。

【 0 1 1 7 】

[ 実施例 3 ]

基材として、( C ) / ( D ) = 0 . 0 8 であるポリエチレン多孔質フィルムの代わりに、以下の表 1 に示す平均細孔径 ( C ) および空隙率 ( D ) を有し、( C ) / ( D ) = 0 . 1 3 であるポリエチレン多孔質フィルムを用いた以外は、実施例 2 と同様にして、ポリフッ化ビニリデン系樹脂 ( P V D F - H E P 共重合体 ) から構成された多孔質層が、ポリエチレン多孔質フィルムの表面に形成された、積層体を得た。

【 0 1 1 8 】

[ 比較例 1 ]

基材として、( C ) / ( D ) = 0 . 0 8 であるポリエチレン多孔質フィルムの代わりに、以下の表 1 に示す平均細孔径 ( C ) および空隙率 ( D ) を有し、( C ) / ( D ) = 0 . 1 6 であるポリエチレン多孔質フィルムを用いた以外は、実施例 2 と同様にして、ポリフッ化ビニリデン系樹脂 ( P V D F - H E P 共重合体 ) から構成された多孔質層が、ポリエチレン多孔質フィルムの表面に形成された、積層体を得た。

【 0 1 1 9 】

[ 比較例 2 ]

基材として、( C ) / ( D ) = 0 . 0 8 であるポリエチレン多孔質フィルムの代わりに、以下の表 1 に示す平均細孔径 ( C ) および空隙率 ( D ) を有し、( C ) / ( D ) = 0 .

10

20

30

40

50

18であるポリエチレン多孔質フィルムを用いた以外は、実施例2と同様にして、ポリフッ化ビニリデン系樹脂(PVDF-HEP共重合体)から構成された多孔質層が、ポリエチレン多孔質フィルムの表面に形成された、積層体を得た。

#### 【0120】

##### [比較例3]

20重量%エタノール水溶液にカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC、第一工業製薬株式会社製：セロゲン3H)を溶解させて得たCMC溶液(CMC濃度：0.70重量%)100重量部に、アルミナ(AKP3000、住友化学株式会社製)25重量部を添加し、混合した塗工液を作成した。これを、以下の表1に示す平均細孔径(C)および空隙率(D)を有し、(C)/(D)=0.18であるポリエチレン多孔質フィルム(基材)の片面に塗工し、乾燥することで、アルミナとCMCから構成された多孔質層が、ポリエチレン多孔質フィルムの表面に形成された積層体を得た。

10

#### 【0121】

##### [比較例4]

基材として、(C)/(D)=0.18であるポリエチレン多孔質フィルムの代わりに、以下の表1に示す平均細孔径(C)および空隙率(D)を有し、(C)/(D)=0.08であるポリエチレン多孔質フィルムを用いた以外は、比較例3と同様にして、アルミナとCMCから構成された多孔質層が、ポリエチレン多孔質フィルムの表面に形成された積層体を得た。

20

#### 【0122】

##### (絶縁耐力試験)

実施例1~3および比較例1~4にて得られた積層体について、日本テクナート製のインパルス絶縁試験機IMP3800Kを用いて、以下の手順にて多孔質層および多孔質フィルムの絶縁耐力試験を行った。

(i)上部円柱電極 25mm、下部円柱電極 75mmの間に測定対象である積層体を挟んだ。

(ii)装置内部にあるコンデンサに電荷を溜めていくことにより、この内部コンデンサに電氣的に接続された上部電極と下部電極の間にある上記積層体に、0Vから直線上に電圧を印加した。

(iii)絶縁破壊が発生する、すなわち電圧降下が検出されるまで、電圧を印加し、上記電圧降下が検出された電圧を絶縁破壊電圧として測定した。

30

(iv)積層体の多孔質層の樹脂目付量に対して、絶縁破壊電圧をプロットし、線形近似した直線の傾きから絶縁耐力を算出した。

#### 【0123】

##### (耐電圧不良数判定試験)

実施例1~3および比較例1~4にて得られた積層体について、各々の積層体を13cm×13cmのサイズに切断し、菊水電子工業株式会社製の耐電圧試験機TOS-9201を用いて耐電圧試験を実施した。上記耐電圧試験の試験条件は以下の通りであった。

(i)上部円柱電極 25mm、下部円柱電極 75mmの間に測定対象である積層体を挟んだ。

40

(ii)上記電極間において、昇電圧速度40V/sにて800Vまで昇電圧した後、その電圧(800V)を60秒間維持した。

(iii)同一の積層体内における25ヵ所において、(i)、(ii)に記載の方法と同様の方法で、耐電圧試験を行った。

(iv)デジタルスチルカメラを用いて、(iii)に記載の耐電圧試験の後の積層体を写真撮影した。

(v)(iv)にて撮影された写真のデータをパソコンに取り込み、アメリカ国立衛生研究所(NIH:National Institutes of Health)が発行する画像解析のフリーソフトIMAGEJを用いて、耐電圧不良数判定を行い、欠損箇所の個数を算出した。

50

## 【 0 1 2 4 】

(測定結果)

実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 4 にて得られた各々の積層体について、使用した基材（多孔質フィルム）の平均細孔径（C）、空隙率（D）、および平均細孔径（C）/空隙率（D）、並びに、得られた積層体における多孔質層の絶縁耐力（A）、および多孔質フィルムの絶縁耐力（B）、並びに、耐電圧不良数判定試験の測定結果をまとめて表 1 に示す。

## 【 0 1 2 5 】

## 【表 1】

表1: 基材(多孔質フィルム)および積層体の性質、並びに耐電圧不良数判定試験の結果

|       | 基材(多孔質フィルム)  |        |                 | 絶縁耐力試験(V・m <sup>2</sup> /g) |                           | 耐電圧試験不良 |
|-------|--------------|--------|-----------------|-----------------------------|---------------------------|---------|
|       | 平均細孔径(C)[μm] | 空隙率(D) | 平均細孔径(C)/空隙率(D) | 絶縁耐力(A)<br>多孔質層             | 絶縁耐力(B)<br>多孔質ポリオレフィンフィルム | 欠損数     |
| 実施例 1 | 0.035        | 0.44   | 0.08            | 690                         | 176                       | 3       |
| 実施例 2 | 0.035        | 0.44   | 0.08            | 270                         | 176                       | 5       |
| 実施例 3 | 0.040        | 0.30   | 0.13            | 270                         | 176                       | 22      |
| 比較例 1 | 0.063        | 0.39   | 0.16            | 270                         | 176                       | 36      |
| 比較例 2 | 0.096        | 0.54   | 0.18            | 270                         | 254                       | 77      |
| 比較例 3 | 0.096        | 0.54   | 0.18            | 21                          | 254                       | 200     |
| 比較例 4 | 0.035        | 0.44   | 0.08            | 21                          | 176                       | 46      |

## 【 0 1 2 6 】

実施例 2、3 と、比較例 1、2 との比較から、同様の絶縁耐力を備える積層体において、(C)/(D) が小さいほうが、耐電圧試験における欠損数の数が少なくなり、特に、(C)/(D) が 0.13 以下である場合、欠損数は好ましい範囲である 30 個以下となることが分かった。

## 【 0 1 2 7 】

実施例 1 ~ 3 と比較例 2、3 との比較から、以下の式(1)を満たす積層体は、式(1)を満たさない積層体よりも、欠損数が減少することが分かった。

## 【 0 1 2 8 】

(A) &gt; (B) ... (1)

実施例 1 と実施例 2、3 との比較から、(A) > 2 × (B) を満たす実施例 1 にて得られた積層体の方が、(A) > 2 × (B) を満たさない実施例 2、3 にて得られた積層体よりも、欠損数がより減少することが分かった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 1 2 9 】

本発明に係る多孔質層、および多孔質層を積層してなる積層体は、非水電解液二次電池の製造分野において広範に利用することができる。

## 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 10/0566

(31)優先権主張番号 特願2014-175491(P2014-175491)

(32)優先日 平成26年8月29日(2014.8.29)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 有瀬 一郎

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

(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号 住友化学株式会社内

(72)発明者 吉丸 央江

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA19 AK01B AK03A AK04 AK19B AK47B BA02 DJ00A DJ00B EH46

GB41 JG04 YY00B

5H021 CC04 EE02 EE04 EE07 EE10 EE22 HH00 HH01 HH02 HH03

HH10

5H029 AJ12 AK03 AL02 AL04 AL06 AL07 AL08 AM02 AM03 AM04

AM05 AM07 DJ04 EJ12 HJ00 HJ01 HJ06 HJ09