

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6758943号
(P6758943)

(45) 発行日 令和2年9月23日(2020.9.23)

(24) 登録日 令和2年9月4日(2020.9.4)

(51) Int.Cl.

F 1

B 32 B	27/32	(2006.01)	B 32 B	27/32	C
B 32 B	5/18	(2006.01)	B 32 B	5/18	
B 32 B	27/30	(2006.01)	B 32 B	27/30	D
H 01 M	2/16	(2006.01)	H 01 M	2/16	L
H 01 M	10/0566	(2010.01)	H 01 M	2/16	P

請求項の数 7 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2016-123053 (P2016-123053)

(22) 出願日

平成28年6月21日(2016.6.21)

(65) 公開番号

特開2017-226119 (P2017-226119A)

(43) 公開日

平成29年12月28日(2017.12.28)

審査請求日

平成31年3月19日(2019.3.19)

(73) 特許権者 000002093

住友化学株式会社

東京都中央区新川二丁目27番1号

(74) 代理人 100127498

弁理士 長谷川 和哉

(74) 代理人 100146329

弁理士 鶴田 健太郎

(72) 発明者 緒方 俊彦

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9
8号 住友化学株式会社内

(72) 発明者 屋鋪 大三郎

愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学
株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材と、前記多孔質基材の少なくとも一方の面に積層された、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層と、を含む積層体であって、

前記多孔質基材は、下記式(1)

$$W_I = W_{I_1} - W_{I_0} \quad \cdots \text{式(1)}$$

(ここで、 W_I は、American Standards Test Methods の E 313 に規定されているホワイトインデックスであり、 W_{I_0} は、上記多孔質基材に 255 W/m^2 の紫外線を照射する前に分光測色計で測定した、上記多孔質基材の表面の W_I であり、 W_{I_1} は、上記多孔質基材に 255 W/m^2 の紫外線を 75 時間照射した後に分光測色計で測定した、上記多孔質基材の表面の W_I である。)

で定義される W_I の値が 2.5 以下であり、かつ

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、 I_{R} 型結晶と I_{C} 型結晶との含有量の合計を 100 モル%とした場合の、前記 I_{R} 型結晶の含有量が、36 モル%以上である積層体。

(ここで、 I_{R} 型結晶の含有量は、前記多孔質層の IR スペクトルにおける 765 cm^{-1} 付近の吸収強度から算出され、 I_{C} 型結晶の含有量は、前記多孔質層の IR スペクトルにおける 840 cm^{-1} 付近の吸収強度から算出される。)

【請求項 2】

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂が、フッ化ビニリデンのホモポリマー、および / また

は、フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリクロロエチレン、およびフッ化ビニルから選択される少なくとも1種類のモノマーとの共重合体である、請求項1に記載の積層体。

【請求項3】

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が、20万以上、300万以下である、請求項1または2に記載の積層体。

【請求項4】

前記多孔質層が、フィラーを含んでいる、請求項1～3の何れか1項に記載の積層体。

【請求項5】

前記フィラーの体積平均粒子径が、0.01μm以上、10μm以下である、請求項4に記載の積層体。 10

【請求項6】

正極、請求項1～5の何れか1項に記載の積層体、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。

【請求項7】

請求項1～5の何れか1項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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、積層体、より詳細には、非水電解液二次電池用セパレータとして使用することができる積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池は、エネルギー密度が高いので、パソコン用コンピュータ、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、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では、充放電に伴って電極が膨張収縮を繰り返すために、電極とセパレータの間で応力が発生し、電極活物質が脱落するなどして内部抵抗が増大し、サイクル特性が低下する問題があった。そこで、セパレータの表面にポリフッ化ビニリデンなどの接着性物質をコーティングすることでセパレータと電極の密着性を高める手法が提案されている（特許文献1、2）。しかしながら、接着性物質をコーティングした場合、セパレータのカールが顕在化する問題があった。セパレータにカールが発生すると、製造時のハンドリングが悪くなるため、捲回不良や組み立て不良等、電池の作製に問題が生じる場合がある。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第5355823号（2013年11月27日発行）

40

【特許文献2】特開2001-118558号（2001年4月27日公開）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、このような問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、セパレータのカールの発生を十分抑制することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するために本発明者は鋭意検討し、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材と当該多孔質基材上に積層されたポリフッ化ビニリデン系樹脂（以下、P V

50

DF系樹脂とも称する)を含有する多孔質層を含む積層体であって、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の結晶形が適度に制御された積層体をセパレータとして使用することによって、カールの発生を十分抑制できるセパレータを製造することができるという知見を見出した。また、多孔質基材に所定の条件下で紫外線を照射した場合の、照射前後の多孔質基材のホワイトインデックス(以下、WIという場合がある)の変化量が、非水電解液二次電池のサイクル特性と相関を有することを見出した。そして、上記変化量が所定の値以下である場合に、優れたサイクル特性を有する非水電解液二次電池を提供することが可能であるという知見を見出した。

【0007】

上記の課題を解決するために、本発明に係る積層体は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材と、前記多孔質基材の少なくとも一方の面に積層された、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層と、を含む積層体であって、前記多孔質基材は、下記式(1) 10

$$WI = WI_1 - WI_0 \quad \cdots \text{式(1)}$$

(ここで、WIは、American Standards Test MethodsのE313に規定されているホワイトインデックスであり、WI₀は、上記多孔質基材に255W/m²の紫外線を照射する前に分光測色計で測定した、上記多孔質基材の表面のWIであり、WI₁は、上記多孔質基材に255W/m²の紫外線を75時間照射した後に分光測色計で測定した、上記多孔質基材の表面のWIである。)

で定義されるWIの値が2.5以下であり、かつ前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、型結晶と型結晶との含有量の合計を100質量%とした場合の、前記型結晶の含有量が、36モル%以上である。 20

(ここで、型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける765cm⁻¹付近の吸収強度から算出され、型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける840cm⁻¹付近の吸収強度から算出される。)

本発明に係る積層体において、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂が、フッ化ビニリデンのホモポリマー、および/または、フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリクロロエチレン、およびフッ化ビニルから選択される少なくとも1種類のモノマーとの共重合体であることが好ましい。

【0008】

また、本発明に係る積層体において、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が、20万以上、300万以下であることが好ましい。

【0009】

また、本発明に係る積層体において、前記多孔質層が、フィラーを含んでいることが好ましい。

【0010】

また、本発明に係る積層体において、前記フィラーの体積平均粒子径が、0.01μm以上、10μm以下であることが好ましい。

【0011】

また、本発明に係る非水電解液二次電池用部材は、正極、上記積層体、および負極がこの順で配置されてなる。 40

【0012】

また、本発明に係る非水電解液二次電池は、上記積層体をセパレータとして含む。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、カールの発生を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】樹脂の押出および圧延を行うことによって、上記樹脂のシートを成形する様子を示す模式図である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の一実施の形態について、詳細に説明する。尚、本出願において、「A～B」とは、A以上、B以下であることを示している。

【0016】

<積層体>

本発明に係る積層体は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材と、前記多孔質基材の少なくとも一方の面に積層された、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層と、を含む積層体であって、(a)前記多孔質基材は、下記式(1)

$$W_I = W_{I_1} - W_{I_0} \quad \dots \text{式(1)}$$

10

(ここで、 W_I は、American Standards Test Methods のE 313に規定されているホワイトインデックスであり、 W_{I_0} は、上記多孔質基材に255 W / m²の紫外線を照射する前に分光測色計で測定した、上記多孔質基材の表面の W_I であり、 W_{I_1} は、上記多孔質基材に255 W / m²の紫外線を75時間照射した後に分光測色計で測定した、上記多孔質基材の表面の W_I である。)

で定義される W_I の値が2.5以下であり、かつ(b)前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、型結晶と型結晶との含有量の合計を100質量%とした場合の、前記型結晶の含有量が、36モル%以上である。

(ここで、型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける765 cm⁻¹付近の吸収強度から算出され、型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける840 cm⁻¹付近の吸収強度から算出される。)

20

(1)多孔質基材

本発明における多孔質基材は、本発明の積層体の基材であり、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする。また、本発明における多孔質基材は、微多孔膜であることが好ましい。即ち、多孔質基材は、その内部に連結した細孔を有する構造を有し、一方の面から他方の面に気体や液体が透過可能であるポリオレフィン系樹脂を主成分とすることが好ましい。多孔質基材は、1つの層から形成されるものであってもよいし、複数の層から形成されるものであってもよい。

【0017】

ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材とは、多孔質基材におけるポリオレフィン系樹脂成分の割合が、多孔質基材全体の、通常、50体積%以上であり、好ましくは90体積%以上、より好ましくは95体積%以上であることを意味する。多孔質基材のポリオレフィン系樹脂には、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ の範囲の高分子量成分が含まれていることが好ましい。多孔質基材のポリオレフィン系樹脂として特に重量平均分子量100万以上のポリオレフィン系樹脂が含まれることにより、多孔質基材と後述する多孔質層とを備える非水電解液二次電池用セパレータ全体の強度が高くなるためより好ましい。

30

【0018】

ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等を重合してなる高分子量の単独重合体(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。多孔質基材は、これらのポリオレフィン系樹脂を1種類含む層、および/または、これらのポリオレフィン系樹脂の2種類以上を含む層、である。特に、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)することができるという面において、エチレンを主体とする高分子量のポリエチレン系樹脂が好ましい。なお、多孔質基材は、当該層の機能を損なわない範囲で、ポリオレフィン系樹脂以外の成分を含むことを妨げない。

40

【0019】

当該ポリエチレン系樹脂としては、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

50

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。

【0020】

多孔質基材の膜厚は、4～40μmであることが好ましく、5～30μmであることがより好ましく、6～15μmであることがさらに好ましい。

【0021】

多孔質基材の単位面積当たりの目付は、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、多孔質基材を含む積層体を非水電解液二次電池に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、4～20g/m²であることが好ましく、4～12g/m²であることがより好ましく、5～10g/m²であることがさらに好ましい。10

【0022】

多孔質基材の透気度は、ガーレ値で30～500sec/100mLであることが好ましく、50～300sec/100mLであることがより好ましい。多孔質基材が上記透気度を有することにより、充分なイオン透過性を得ることができる。

【0023】

多孔質基材の空隙率は、電解液の保持量を高める一方で、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、20～80体積%であることが好ましく、30～75体積%であることがより好ましい。また、多孔質基材が有する細孔の孔径は、充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、0.3μm以下であることが好ましく、0.14μm以下であることがより好ましい。20

【0024】

本発明に係る積層体における多孔質基材は、上記式（1）で定義されるWIの値が2.5以下である。WIは、サンプルの色味（白味）を表す指標であり、染料の退色性や、透明・白色系樹脂の、加工時における酸化劣化度の指標として用いられ、WIが高いほど白色度が高いと言える。

【0025】

多孔質基材は、例えば、（1）ポリオレフィン等の樹脂にフィラー又は可塑剤等の孔形成剤を加えてシートを成形した後、孔形成剤を適当な溶媒で除去し、孔形成剤を除去したシートを延伸して多孔質基材を得る方法；（2）ポリオレフィン等の樹脂に孔形成剤を加えてシートを成形した後、当該シートを延伸し、延伸したシートから孔形成剤を除去して多孔質基材を得る方法；等により製造することができる。30

【0026】

シートの成形は、例えば、孔形成剤を含む上記樹脂をTダイ等から押し出し、一対のロールで圧延して薄膜化することによって行うことができる。図1は、樹脂の押出および圧延を行うことによって、上記樹脂のシートを成形する様子を示す模式図である。図1において、1はセパレータの原料である樹脂、2はTダイ、3はロール、4はTダイ2とロール3との距離を表す。

【0027】

例えば、後述する比較製造例1,2では、Tダイ2から押し出される直前の上記樹脂1の温度をそれぞれ253、252とし、上記ロール3の表面温度が150であるという条件でシート成形を行った。当該条件は、セパレータの製造の際、通常取られ得る公知の条件である。このとき、樹脂1は、Tダイ2から押し出されてからロール3に接触するまでの間、高温の状態で大気に曝露されるため、樹脂1が酸素と接触することによって、樹脂1の酸化物が生じる。当該酸化物は電池の充放電の際に副反応の原因となり、結果として電池の寿命低下を引き起こす。そのため、多孔質基材中の上記酸化物の含有量はできる限り少ないことが好ましい。40

【0028】

一方、上記酸化物は、紫外線を照射すると退色する。それゆえ、紫外線を照射する前の

10

20

30

40

50

多孔質基材の表面のW_Iと、紫外線を照射した後の多孔質基材の表面のW_Iとを比較した場合に、W_Iの変化が大きいほど、上記酸化物の含有量が多い多孔質基材であると言える。

【0029】

そこで、本発明者は、上記W_Iの変化が少ない、すなわち上記酸化物の含有量が少ない多孔質基材を含む積層体を製造することにより、上記酸化物がサイクル特性に与える影響を排除し、電池の高寿命化を図ることができると考え、検討を行った。その結果、多孔質基材の、上記式(1)で定義されるW_Iの値が2.5以下である場合に、当該多孔質基材を含む積層体を非水電解液二次電池用セパレータ(以下、セパレータということがある)として備える非水電解液二次電池が優れたサイクル特性を示すことが明らかとなった。

10

【0030】

式(1)に規定したように、W_Iは、多孔質基材に強度が255W/m²である紫外線を照射する前に分光測色計で測定した、上記多孔質基材の表面のW_I(W_I₀)と、上記多孔質基材に強度が255W/m²である紫外線を75時間照射した後に分光測色計で測定した、上記多孔質基材の表面のW_I(W_I₁)との差分である。W_I₀は、255W/m²の紫外線が照射される前の(255W/m²の紫外線の照射を開始する前の)多孔質基材の表面のW_Iである。

【0031】

分光測色計としては、W_Iを容易に、かつ、正確に測定することができるため、例えば、積分球分光測色計を好適に用いることができる。積分球分光測色計は、サンプルにキセノンランプの光を照射し、サンプルからの反射光を、照射部位の周囲を覆っている積分球によって受光部に集め、光学的な分光測定を実施する装置であり、種々の光学的パラメータの測定を可能である。ただし、分光測色計は、積分球分光測色計に限られるものではなく、W_Iを測定することができる分光測色計であれば特に限定されるものではない。

20

【0032】

上記「多孔質基材の表面」とは、多孔質基材において、分光測色計から照射された光を受光した部分をいう。分光測色計による上記多孔質基材の表面のW_Iの測定は、使用する分光測色計の説明書に従って行えばよく、測定法は特に限定されるものではないが、多孔質基材による反射光を分光測色計の受光部に集めやすくするために、例えば多孔質基材を黒紙上に載置して、多孔質基材への光の照射を行うことが好ましい。

30

【0033】

上記255W/m²の紫外線の照射は、連続的な紫外線照射を行うことが可能な装置を用いて行うことが好ましい。例えば、JIS B 7753に規定される耐光性試験機または耐候性試験機(例えば、スガ試験機株式会社製、サンシャインウェザーメーターS80)を用いることができる。上記紫外線の照射は、サンシャインカーボンアーケ(ウルトラロングライフカーボン4対)光源で放電電圧50V、放電電流60Aに設定し、ブラックパネル温度60°、相対湿度50%の条件下、試験片に対して、75時間照射することにより行う。

【0034】

上記試験機は、紫外線ランプを中心として、サンプルを貼付した金属板が紫外線ランプの周囲を回転することによってサンプルに対する紫外線曝露を連続的に行うことができる。耐候性試験機であれば、太陽光に近似した人工光源の照射を行い、断続した水の噴射を行うこと、または、太陽光に近似した人工光源の照射と消灯による暗黒とを繰り返し、暗黒時に試験片の裏面に冷水の噴霧を行うことが可能である。これによって雨天(高湿度)時の条件を再現可能であるが、本発明では、上記多孔質基材に対し、上記W_I₀とW_I₁との差分を算出できる程度の退色を惹起することができればよいため、雨天(高湿度)時の条件を再現する必要性は特にならない。

40

【0035】

式(1)で定義されるW_Iの値が2.5以下であれば、後述する製造例に示すように、上記多孔質基材を用いて製造した非水電解液二次電池の放電容量維持率は、180サイ

50

クルの充放電を経た後も 70.0 % を超えるという高いレベルを示す。 WI の値は、上述のように、上記多孔質基材中の酸化物の含有量と相関し、高いほど酸化物の含有量が多いと言えるため、小さいほど好ましい。それゆえ、 WI は、 2.5 以下であることが必須であり、 2.3 以下であることがより好ましく、 2.2 以下であることがさらに好ましい。また、 WI の下限値は、 -10 以上であることが好ましく、 -5 以上であることがより好ましく、 0 であることが最も好ましい。

【 0036 】

WI が 2.5 以下である多孔質基材は、シート形成時に、樹脂が高温の状態で大気に曝露される時間を短くすることによって製造することができる。そのための方法としては、図 1 を例に取ると、(1) T ダイ 2 から押し出す樹脂 1 の温度 (押出温度) を低下させること ; (2) 樹脂 1 の押出速度を速め、樹脂 1 が酸素と接触する時間を短縮すること ; (3) T ダイ 2 とロール 3 との距離 4 を短くすること ; 等を挙げることができる。

10

【 0037 】

押出を行うためには樹脂 1 をある程度高温にすることが必要であることと、樹脂 1 が高温の状態で大気に曝露される時間を短くすることとを比較考慮すると、上記 (1) の押出温度は、 200 ~ 250 であることが好ましく、 220 ~ 249 であることがより好ましく、 240 ~ 248 であることがさらに好ましい。尚、上記押出温度は、樹脂が押出機の吐出口 (T ダイ等) から押し出される直前の温度をいい、吐出口の設定温度に等しい。

【 0038 】

また、上記 (2) の押出速度については、押出機の処理能力にも依存するため一概には言えないが、 1 ~ 10 m / min であることが好ましく、 2 ~ 8 m / min であることがより好ましく、 2.5 ~ 5 m / min であることがさらに好ましい。

20

【 0039 】

尚、後述する比較例 1 に示すように、押出温度が 250 を超える場合、押出速度を速めても樹脂中の酸化物の含有量が増加する傾向が見られた。それゆえ、押出温度を上述の好ましい温度とした上で押出速度を速めることによって、多孔質基材中の酸化物量をより一層低減し得ると考えられる。

【 0040 】

上記 (3) の距離 4 については、ロール 3 の動作を妨げない限りにおいて、できるだけ短くすることが好ましい。また、ロール 3 の表面温度は、 120 ~ 160 であることが好ましく、 130 ~ 155 であることがより好ましく、 140 ~ 150 であることがさらに好ましい。

30

【 0041 】

以上は、樹脂の押出に際しての条件であるが、(4) ロール 3 によって圧延されて形成されたシートから孔形成剤を除去するに際して、シートを通過せしめる溶媒中に界面活性剤を添加することも有効である。例えば、溶媒として塩酸水溶液を用い、シート中に分散された炭酸カルシウム等の孔形成剤を該水溶液中に溶解させることによって除去する場合、界面活性剤を該水溶液中に添加することにより、シートを構成するポリオレフィン系樹脂に対する塩酸水溶液の浸透度を向上させることができる。その結果、有機物であるため通常は塩酸水溶液に不溶である樹脂中の酸化物が塩酸水溶液に溶解しやすくなり、塩酸水溶液への酸化物の抽出を促進することができる。

40

【 0042 】

界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面化製剤、両性界面活性剤の何れを用いてもよいが、酸やアルカリの影響を受けにくいため、非イオン性界面活性剤を用いることが好ましい。界面活性剤の添加量が多い程、孔形成剤の洗浄 (除去) 効率は向上し、上記酸化物の除去効率も向上するが、添加量が多すぎると、セパレータに界面活性剤が残存する可能性がある。それゆえ、界面活性剤の添加量は、上記洗浄液の重量を 100 重量 % とした場合に、 0.1 重量 % 以上、 1.5 重量 % 以下が好ましく、 0.1 重量 % ~ 1.0 重量 % がより好ましい。

50

【0043】

上記溶媒の温度（洗浄温度）は、温度を上げる程、孔形成剤の除去効率が向上するが、上げすぎると洗浄液の蒸発が起こるため、例えば溶媒が水の場合は25以上、60以下であることが好ましく、30以上、55以下であることがより好ましく、35以上、50以下であることが特に好ましい。尚、上記「洗浄温度」とは、上記シートを浸漬した上記洗浄液の温度を言う。

【0044】

また、上記溶媒を用いた洗浄を行った後に、さらに水洗を行なってもよい。該水洗時の水洗温度も、高い程、洗浄効率が上がるが、温度を上げすぎると洗浄液（水）の蒸発が起こるので、25以上、60以下であることが好ましく、30以上、55以下であることがより好ましく、35以上、50以下であることが特に好ましい。尚、上記「水洗温度」とは、上記シートを浸漬した上記水の温度を言う。

10

【0045】

多孔質基材を形成する際に上記（1）～（4）から選ばれる1以上の方法を取ることによって、多孔質基材中の酸化物の含有量を低減することができるため、W_Iが2.5以下である多孔質基材を製造することができる。中でも、条件の調整が容易であり、かつ、酸化物を効果的に除去することができるため、樹脂の押出温度の調整（上記（1））と、溶媒への界面活性剤の添加（上記（4））とを組み合わせる方法がより好ましい。

【0046】

上記フィラー（孔形成剤）としては特に限定されるものではなく、酸を含有する水系溶剤、アルカリを含有する水系溶剤、または主に水からなる水系溶剤に、それぞれ溶解しうる無機フィラーなどが挙げられる。

20

【0047】

酸を含有する水系溶剤に溶解しうる無機フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム等が挙げられ、安価で微細な粉末が得やすい点から炭酸カルシウムが好ましい。

【0048】

アルカリを含有する水系溶剤に溶解しうる無機フィラーとしては、例えば、珪酸、酸化亜鉛等が挙げられ、安価で微細な粉末が得やすいため、珪酸が好ましい。

30

【0049】

主に水からなる水系溶剤に溶解しうる無機フィラーとしては、例えば、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸マグネシウム等が挙げられる。

【0050】

上記可塑剤（孔形成剤）としては特に限定されるものではなく、流動パラフィン等の低分子量の炭化水素が挙げられる。

【0051】

本発明に係る積層体における多孔質基材は、上記W_Iの値が2.5以下であるため、酸化物の含有量が従来公知のセパレータよりも少ない。それゆえ、本発明に係る積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして用いれば、非水電解液二次電池の充放電の際の副反応を減らすことができ、その結果、優れたサイクル特性を示す非水電解液二次電池を提供することができる。

40

【0052】

<積層体>

さらに、本発明の積層体は、接着層や耐熱層、保護層等の公知の多孔質層を備えている。

【0053】

多孔質基材には、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。多孔質基材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

50

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。

【0054】

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基材を親水化することができる上に、親水化が多孔質基材の表面近傍のみに限られ、多孔質基材の内部を変質させないことから、コロナ処理がより好ましい。

【0055】

（多孔質層）

多孔質層は、好ましくは、樹脂を含んでなる樹脂層である。多孔質層を構成する樹脂は、非水電解液二次電池の電解液に不溶であると共に、その非水電解液二次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。多孔質基材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、多孔質基材における非水電解液二次電池の正極と対向する面に積層され、より好ましくは、上記正極と接する面に積層される。

【0056】

本発明における多孔質層は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層であって、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂中の、型結晶と型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、前記型結晶の含有量が、36モル%以上であることを特徴とする。

【0057】

ここで、型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける765cm⁻¹付近の吸収強度から算出され、型結晶の含有量は、前記多孔質層のIRスペクトルにおける840cm⁻¹付近の吸収強度から算出される。

【0058】

本発明における多孔質層は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂（PVD F系樹脂）を含む。多孔質層は、内部に多数の細孔を有し、これら細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体或いは液体が通過可能となった層である。また、本発明における多孔質層が非水電解液二次電池用セパレータを構成する部材として使用される場合、前記多孔質層は、当該セパレータの最外層として、電極と接着し得る層となり得る。

【0059】

PVD F系樹脂としては、例えば、フッ化ビニリデンのホモポリマー（すなわちポリフッ化ビニリデン）；フッ化ビニリデンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体（ポリフッ化ビニリデン共重合体）；これらの混合物；が挙げられる。フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーとしては、例えば、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリクロロエチレン、フッ化ビニル等が挙げられ、1種類または2種類以上を用いることができる。PVD F系樹脂は、乳化重合または懸濁重合で合成し得る。

【0060】

PVD F系樹脂は、その構成単位としてフッ化ビニリデンが通常、85モル%以上、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、更に好ましくは98モル%以上含まれている。フッ化ビニリデンが85モル%以上含まれていると、電池製造時の加圧や加熱に耐え得る機械的強度と耐熱性とを確保し易い。

【0061】

また、多孔質層は、例えば、ヘキサフルオロプロピレンの含有量が互いに異なる2種類のPVD F系樹脂（下記第一の樹脂と第二の樹脂）を含有する態様も好ましい。

- ・第一の樹脂：ヘキサフルオロプロピレンの含有量が0モル%を超える1.5モル%以下であるフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、またはフッ化ビニリデン単独重合体（ヘキサフルオロプロピレンの含有量が0モル%）。
- ・第二の樹脂：ヘキサフルオロプロピレンの含有量が1.5モル%を超えるフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体。

10

20

30

40

50

【0062】

前記2種類のP V D F系樹脂を含有する多孔質層は、何れか一方を含有しない多孔質層に比べて、電極との接着性が向上する。また、前記2種類のP V D F系樹脂を含有する多孔質層は、何れか一方を含有しない多孔質層に比べて、非水電解液二次電池用セパレータを構成する他の層（例えば、多孔質基材層）との接着性が向上し、これら層間の剥離力が向上する。第一の樹脂と第二の樹脂との混合比（質量比、第一の樹脂：第二の樹脂）は、15：85～85：15の範囲が好ましい。

【0063】

P V D F系樹脂は、重量平均分子量が20万～300万の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が20万以上であると、多孔質層が電極との接着処理に耐え得る力学物性を確保することができ、十分な接着性が得られる傾向がある。一方、重量平均分子量が300万以下であると、塗工成形するときの塗工液の粘度が高くなり過ぎずに成形性に優れる傾向がある。重量平均分子量は、より好ましくは20万～200万の範囲であり、さらに好ましくは50万～150万の範囲である。

10

【0064】

P V D F系樹脂のフィブリル径は、前記多孔質層を含む非水電解液二次電池のサイクル特性の観点から、10nm～1000nmの範囲であることが好ましい。

【0065】

本発明に係る多孔質層は、P V D F系樹脂以外の他の樹脂を含んでいてもよい。他の樹脂としては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体；アクリロニトリルやメタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体または共重合体；ポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル類；等が挙げられる。

20

【0066】

本発明における多孔質層は、フィラーを含み得る。前記フィラーは、無機フィラーまたは有機フィラーであり得る。本発明における多孔質層がフィラーを含む場合、前記フィラーの含有量は、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂および前記フィラーの総量に占める前記フィラーの割合が、1質量%以上、99質量%以下であることが好ましく、10質量%以上、98質量%以下であることがより好ましい。フィラーを含有することで、前記多孔質層を含むセパレータの滑り性や耐熱性を向上し得る。フィラーとしては、非水電解液に安定であり、かつ、電気化学的に安定な無機フィラーまたは有機フィラーであれば特に限定されない。電池の安全性を確保する観点からは、耐熱温度が150℃以上のフィラーが好ましい。

30

【0067】

有機フィラーとしては、例えば、架橋ポリアクリル酸、架橋ポリアクリル酸エステル、架橋ポリメタクリル酸、架橋ポリメタクリル酸メチル等の架橋ポリメタクリル酸エステル；架橋ポリシリコーン、架橋ポリスチレン、架橋ポリジビニルベンゼン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体架橋物、ポリイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物等の架橋高分子微粒子；ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド、ポリアセタール、熱可塑性ポリイミド等の耐熱性高分子微粒子；等が挙げられる。

40

【0068】

有機フィラーを構成する樹脂（高分子）は、前記例示した分子種の混合物、変性体、誘導体、共重合体（ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体）、または架橋体であってもよい。

【0069】

無機フィラーとしては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化クロム、水酸化ジルコニア、水酸化ニッケル、水酸化ホウ素等の金属水酸化物；アルミナ、ジルコニア等の金属酸化物、およびその水和物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；ケイ酸カルシウム、タルク等の粘土鉱物；等が挙げられる。難燃性付与等の電池安全性向上の観点から

50

、金属水酸化物、金属酸化物の水和物、炭酸塩が好ましく、絶縁性ならびに耐酸化性の観点から金属酸化物が好ましい。

【0070】

前記フィラーは、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせて使用してもよく、或いは有機フィラーおよび無機フィラーを組み合わせて使用してもよい。

【0071】

前記フィラーの体積平均粒子径は、良好な接着性と滑り性の確保、および積層体の成形性の観点から、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。その下限値としては $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。その上限値としては $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

10

【0072】

前記フィラーの形状は、任意であり、特に限定されない。前記フィラーの形状は、粒子状であり得、例えば、球形状、橢円形状、板状、棒状、不定形状の何れでもよい。電池の短絡防止の観点から、前記フィラーは、板状の粒子や、凝集していない一次粒子であることが好ましい。

【0073】

フィラーは、多孔質層の表面に微細な凹凸を形成することで滑り性を向上させ得るものである。それゆえ、フィラーが板状の粒子や凝集していない一次粒子である場合には、フィラーによって多孔質層の表面に形成される凹凸がより微細になり、多孔質層と電極との接着性がより良好となる。

20

【0074】

本発明における多孔質層における平均膜厚は、電極との接着性および高エネルギー密度を確保する観点から、多孔質基材の片面において $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。

【0075】

多孔質層の膜厚が多孔質基材の片面において $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、積層体を非水電解液二次電池に用いた場合に、非水電解液二次電池の破損等による内部短絡を充分に防止することができない。また、多孔質層における電解液の保持量が低下する。

【0076】

一方、多孔質層の膜厚が多孔質基材の片面において $10\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、積層体を非水電解液二次電池に用いた場合に、当該積層体全域におけるリチウムイオンの透過抵抗が増加する。このため、サイクルを繰り返すと非水電解液二次電池の正極が劣化し、レート特性やサイクル特性が低下する。また、正極および負極間の距離が増加するので非水電解液二次電池が大型化する。

30

【0077】

多孔質層の物性に関する下記説明においては、多孔質基材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、多孔質基材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。

【0078】

多孔質層の単位面積当たりの目付（片面当たり）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。積層体を非水電解液二次電池に用いた場合に、多孔質層の単位面積当たりの目付は、通常、 $0.5 \sim 20\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 10\text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。

40

【0079】

多孔質層の単位面積当たりの目付をこれらの数値範囲とすることにより、当該多孔質層を備えた非水電解液二次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。多孔質層の目付が上記範囲を超える場合には、当該積層セパレータを備える非水電解液二次電池が重くなる。

【0080】

多孔質層の空隙率は、充分なイオン透過性を得るように、 $20 \sim 90$ 体積

50

%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、1.0 μm 以下であることが好ましく、0.5 μm 以下であることがより好ましい。細孔の孔径をこれらのサイズとすることにより、当該多孔質層を含む積層体を備える非水電解液二次電池は、充分なイオン透過性を得ることができる。

【0081】

上記積層体の透気度は、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。積層体が上記透気度を有することにより、上記積層体を非水電解液二次電池用の部材として使用した場合に、充分なイオン透過性を得ることができる。

【0082】

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体の積層構造が粗になっていることを意味し、結果としてセパレータの強度が低下して、特に高温での形状安定性が不充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、上記積層体を非水電解液二次電池用の部材として使用した場合に、充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。

【0083】

本発明に係る積層体が備える多孔質基材は、上述のように、W_Iの値が2.5以下であるため、酸化物の含有量が従来公知のセパレータよりも少ない。それゆえ、上記積層体も、上記多孔質基材と同様に、非水電解液二次電池の充放電の際の副反応を減らすことができ、その結果、優れたサイクル特性を示す非水電解液二次電池を提供することができる。

【0084】

< PVDF 系樹脂の結晶形 >

本発明で用いられる多孔質層に含まれるPVDF系樹脂において、 α 型結晶および γ 型結晶の含有量の合計を100モル%とした場合の α 型結晶の含有量は、36モル%以上であり、好ましくは63モル%以上であり、より好ましくは70モル%以上であり、さらに好ましくは80モル%以上である。また、好ましくは95モル%以下である。前記 α 型結晶の含有量が36モル%以上であることによって、前記多孔質層を含む積層体が、カールの発生が抑制された非水電解液二次電池用セパレータ等の非水電解液二次電池を構成する部材として利用され得る。

【0085】

本発明で用いられる多孔質層がカールの発生が抑制された非水電解液二次電池を構成する部材として利用され得る理由としては、以下に示す理由が考えられる。

【0086】

本発明の積層体がカール状に変形することを抑制することができる理由としては、次の(a)、(b)等が考えられる。(a)多孔質基材との密着性が強い α 型結晶のPVDF系樹脂の含有量が少なくなることにより、多孔質基材の変形に対する追従性が適度に小さくなる。(b)剛性のある α 型結晶のPVDF系樹脂の含有量が多くなることにより、変形に対する耐性が向上する。

【0087】

型結晶のPVDF系樹脂は、PVDF系樹脂を構成する重合体に含まれるPVDF骨格において、前記骨格中の分子鎖にある1つの主鎖炭素原子に結合するフッ素原子(または水素原子)に対し、一方の隣接する炭素原子に結合した水素原子(またはフッ素原子)がトランスの位置に存在し、かつ、もう一方(逆側)に隣接する炭素原子に結合する水素原子(またはフッ素原子)がゴーシュの位置(60°の位置)に存在し、その立体構造の連鎖が2つ以上連続する

【0088】

【数1】

(TG TG \overline{G} 型構造)

10

20

30

40

50

【0089】

であることを特徴とするものであって、分子鎖が、

【0090】

【数2】

T G T \overline{G}

【0091】

型で C - F₂、C - H₂ 結合の双極子能率が分子鎖に垂直な方向と平行な方向とにそれぞれ成分を有している。

【0092】

型結晶の PVDF 系樹脂は、IR スペクトルにおいて、1212 cm⁻¹ 付近、1183 cm⁻¹ 付近および 765 cm⁻¹ 付近に特徴的なピーク（特性吸収）を有し、粉末 X 線回折分析において、 $2\theta = 17.7^\circ$ 付近、 18.3° 付近および 19.9° 付近に特徴的なピークを有する。

10

【0093】

型結晶の PVDF 系樹脂は、PVDF 系樹脂を構成する重合体に含まれる PVDF 骨格において、前記骨格中の分子鎖の 1 つの主鎖炭素に隣り合う炭素原子に結合したフッ素原子と水素原子がそれぞれトランスの立体配置（TT 型構造）、すなわち隣り合う炭素原子に結合するフッ素原子と水素原子とが、炭素 - 炭素結合の方向から見て 180° の位置に存在することを特徴とする。

20

【0094】

型結晶の PVDF 系樹脂は、PVDF 系樹脂を構成する重合体に含まれる PVDF 骨格において、前記骨格全体が、TT 型構造を有していてもよい。また、前記骨格の一部が TT 型構造を有し、かつ、少なくとも 4 つの連続する PVDF 単量体単位のユニットにおいて前記 TT 型構造の分子鎖を有するものであってもよい。何れの場合も TT 型構造の部分が TT 型の主鎖を構成する炭素 - 炭素結合は、平面ジグザグ構造を有し、C - F₂、C - H₂ 結合の双極子能率が分子鎖に垂直な方向の成分を有している。

30

【0095】

型結晶の PVDF 系樹脂は、IR スペクトルにおいて、1274 cm⁻¹ 付近、1163 cm⁻¹ 付近および 840 cm⁻¹ 付近に特徴的なピーク（特性吸収）を有し、粉末 X 線回折分析において、 $2\theta = 21^\circ$ 付近に特徴的なピークを有する。

【0096】

なお、型結晶の PVDF 系樹脂は、PVDF 系樹脂を構成する重合体に含まれる PVDF 骨格において、TT 型構造と TG 型構造が交互に連続して構成された立体構造を有しており、IR スペクトルにおいて、1235 cm⁻¹ 付近、および 811 cm⁻¹ 付近に特徴的なピーク（特性吸収）を有し、粉末 X 線回折分析において、 $2\theta = 18^\circ$ 付近に特徴的なピークを有する。

【0097】

< PVDF 系樹脂における 型結晶、型結晶の含有率の算出方法 >

PVDF 系樹脂における 型結晶、型結晶の含有率は、例えば、以下の (i) ~ (ii) i) に記載の方法にて算出され得る。

40

【0098】

(i) 計算式

B e e r の法則 : A = b C ... (1)

(式中、A は吸光度、b はモル吸光定数、b は光路長、C は濃度を表す)

前記式 (1) において、型結晶の特性吸収の吸光度を A₁、型結晶の特性吸収の吸光度を A₂、型結晶の PVDF 系樹脂のモル吸光定数を b₁、型結晶の PVDF 系樹脂のモル吸光定数を b₂、型結晶の PVDF 系樹脂の濃度を C₁、型結晶の PVDF 系樹脂の濃度を C₂ とすると、型結晶と型結晶のそれぞれの吸光度の割合は、

A₁ / A₂ = (b₁ / b₂) × (C₁ / C₂) ... (1a)

50

となる。

【0099】

ここで、モル吸光定数の補正係数(/)を E' とすると、 α 型結晶および β 型結晶の合計に対する α 型結晶のPVDF系樹脂の含有率 $F() = (C / (C + C))$ は、以下の式(2a)で表される。

【0100】

$$F() = \{ (1 / E') \times (A / A) \} / \{ 1 + (1 / E') \times (A / A) \}$$

$$= A / \{ (E' \times A) + A \} \dots (2a)$$

従って、補正係数 E' を決定すれば、実測した α 型結晶の特性吸収の吸光度 A 、 β 型結晶の特性吸収の吸光度 A の値から、 α 型結晶および β 型結晶の合計に対する α 型結晶のPVDF系樹脂の含有率 $F()$ を算出することができる。また、算出した $F()$ から α 型結晶および β 型結晶の合計に対する β 型結晶のPVDF系樹脂の含有率 $F()$ を算出することができる。

【0101】

(ii) 補正係数 E' の決定方法

型結晶のみからなるPVDF系樹脂のサンプルと α 型結晶のみからなるPVDF系樹脂のサンプルとを混合して、 α 型結晶のPVDF系樹脂の含有率 $F()$ が判っているサンプルを調製し、IRスペクトルを測定する。得られるIRスペクトルにおいて、 α 型結晶の吸光特性の吸光度(ピーク高さ) A 、 β 型結晶の吸光特性の吸光度(ピーク高さ) A を測定する。

【0102】

続いて、式(2a)を E' に関して解いた、以下の式(3a)に代入して補正係数 E' を求める。

【0103】

$$E' = \{ A \times (1 - F()) \} / (A \times F()) \dots (3a)$$

混合比を変更した複数のサンプルに関して、IRスペクトルの測定を行い、前記方法にて、それぞれのサンプルに関して補正係数 E' を求め、それらの平均値を算出する。

【0104】

(iii) 試料中の α 型結晶、 β 型結晶の含有率の算出

前記(iii)にて算出した補正係数 E' の平均値と、試料のIRスペクトルの測定結果とに基づいて、各試料における α 型結晶および β 型結晶の合計に対する α 型結晶のPVDF系樹脂の含有率 $F()$ を算出する。

【0105】

具体的には、後述する作製方法にて前記多孔質層を含む積層体を作製し、当該積層体を切り出して測定用の試料を作製した後、室温(約25℃)下、FT-IRスペクトロメーター(ブルカーラ・オプティクス株式会社製; ALPHAPlatinum-ATRモデル)を用いて、前記試料に関して、分解能 4 cm^{-1} 、スキャン回数512回で、測定領域である波数 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収スペクトルを測定する。ここで、切り出される測定用試料は、好ましくは $80\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ 角の正方形である。しかしながら、上記赤外線吸収スペクトルを測定することができる大きさであれば足りるので、測定用試料の大きさ、形はこれに限定されない。そして、得られたスペクトルから、 α 型結晶の特性吸収である 765 cm^{-1} の吸収強度(A)と β 型結晶の特性吸収である 840 cm^{-1} の吸収強度(A)とを求める。前記波数に対応する各ピークを形成する開始の点と終了の点とを直線で結び、その直線とピーク波数との長さを吸収強度とする。

α 型結晶は、波数 $775\text{ cm}^{-1} \sim 745\text{ cm}^{-1}$ の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を 765 cm^{-1} の吸収強度(A)とし、 β 型結晶は、波数 $850\text{ cm}^{-1} \sim 815\text{ cm}^{-1}$ の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を 840 cm^{-1} の吸収強度(A)とする。なお、本明細書においては、前記補正係数 E' の平均値は、1.681(特開2005-200623号公報の記載を参考)として、前記 α 型結晶の含有率 $F()$ (%)

10

20

30

40

50

)を算出している。その算出式は、以下の式(4a)である。

【0106】

$F(\quad)(\%) = [1 - \{840 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度}(A_{\quad}) / (765 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度}(A_{\quad}) \times \text{補正係数}(E') (1.681) + 840 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度}(A_{\quad})\}] \times 100 \dots (4a)$

【0107】

[多孔質層、積層体の製造方法]

本発明における多孔質層および積層体の製造方法としては、特に限定されず、種々の方法が挙げられる。

【0108】

例えば、多孔質基材となるポリオレフィン系樹脂微多孔膜の表面上に、以下に示す工程(1)~(3)の何れかの1つの工程を用いて、PVD系樹脂および任意でフィラーを含む多孔質層を形成する。工程(2)および(3)の場合においては、多孔質層を析出させた後にさらに乾燥させ、溶媒を除去することによって、製造され得る。なお、工程(1)~(3)における塗工液は、フィラーを含む多孔質層の製造に使用する場合には、フィラーが分散しており、かつ、PVD系樹脂が溶解している状態であることが好ましい。

【0109】

本発明における多孔質層の製造方法に使用される塗工液は、通常、本発明における多孔質層に含まれる樹脂を溶媒に溶解させると共に、本発明における多孔質層に含まれる微粒子を分散させることにより調製され得る。

【0110】

(1)前記多孔質層を形成するPVD系樹脂の微粒子および任意でフィラーの微粒子を含む塗工液を、多孔質基材上に塗工し、前記塗工液中の溶媒(分散媒)を乾燥除去することによって多孔質層を形成させる工程。

【0111】

(2)前記多孔質層を形成するPVD系樹脂の微粒子および任意でフィラーの微粒子を含む塗工液を、前記多孔質基材の表面に塗工した後、その多孔質基材を前記PVD系樹脂に対して貯溶媒である、析出溶媒に浸漬することによって、前記PVD系樹脂および任意で前記フィラーを含む多孔質層を析出させる工程。

【0112】

(3)前記多孔質層を形成するPVD系樹脂の微粒子および任意でフィラーの微粒子を含む塗工液を、前記多孔質基材の表面に塗工した後、低沸点有機酸を用いて、前記塗工液の液性を酸性にすることによって、前記PVD系樹脂および任意で前記フィラーを含む多孔質層を析出させる工程。

【0113】

前記塗工液における溶媒(分散媒)は、多孔質基材に悪影響を及ぼさず、PVD系樹脂を均一かつ安定に溶解または分散し、前記フィラー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。前記溶媒(分散媒)としては、例えば、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、アセトン、および水が挙げられる。

【0114】

前記析出溶媒には、例えば、塗工液に含まれる溶媒(分散媒)に溶解し、かつ、塗工液に含まれるPVD系樹脂を溶解しない他の溶媒(以下、溶媒Xとも称する)を使用することができる。塗工液が塗布されて塗膜が形成された多孔質基材を前記溶媒Xに浸漬し、多孔質基材上または支持体上の塗膜中の溶媒(分散媒)を溶媒Xで置換した後に、溶媒Xを蒸発させることにより、塗工液から溶媒(分散媒)を効率よく除去することができる。析出溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコールまたはt-ブチルアルコールを用いることが好ましい。

【0115】

前記工程(3)において、低沸点有機酸としては、例えば、パラトルエンスルホン酸、

10

20

30

40

50

酢酸等を使用することができる。

【0116】

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。具体的な塗工液の形成方法としては、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、例えば、スリーワンモーター、ホモジナイザー、メディア型分散機、圧力式分散機等の従来公知の分散機を使用して微粒子を溶媒（分散媒）に分散させてもよい。さらに、樹脂を溶解若しくは膨潤させた液、或いは樹脂の乳化液を、所望の平均粒子径を有する微粒子を得るための湿式粉碎時に、湿式粉碎装置内に供給し、微粒子の湿式粉碎と同時に塗工液を調製することもできる。つまり、微粒子の湿式粉碎と塗工液の調製とを一つの工程で同時に行ってもよい。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。

10

【0117】

塗工液の多孔質基材への塗布方法、つまり、必要に応じて親水化処理が施された多孔質基材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。多孔質基材の両面に多孔質層を積層する場合においては、多孔質基材の一方の面に多孔質層を形成した後、他方の面に多孔質層を形成する逐次積層方法や、多孔質基材の両面に多孔質層を同時に形成する同時積層方法を行うことができる。多孔質層の形成方法、すなわち積層体の製造方法としては、例えば、塗工液を多孔質基材の表面に直接塗布した後、溶媒（分散媒）を除去する方法；塗工液を適当な支持体に塗布し、溶媒（分散媒）を除去して多孔質層を形成した後、この多孔質層と多孔質基材とを圧着させ、次いで支持体を剥がす方法；塗工液を適当な支持体に塗布した後、塗布面に多孔質基材を圧着させ、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；塗工液中に多孔質基材を浸漬し、ディップコーティングを行った後に溶媒（分散媒）を除去する方法；等が挙げられる。多孔質層の厚さは、塗工後の湿潤状態（ウェット）の塗工膜の厚さ、樹脂と微粒子との重量比、塗工液の固形分濃度（樹脂濃度と微粒子濃度との和）等を調節することによって制御することができる。尚、支持体としては、例えば、樹脂製のフィルム、金属製のベルト、ドラム等を用いることができる。

20

【0118】

上記塗工液を多孔質基材または支持体に塗布する方法は、必要な目付や塗工面積を実現し得る方法であればよく、特に制限されるものではない。具体的な塗工液の塗布方法としては、従来公知の方法を採用することができ、例えば、グラビアコーティング法、小径グラビアコーティング法、リバースロールコーティング法、トランスファロールコーティング法、キスコーティング法、ディップコーティング法、ナイフコーティング法、エアドクターブレードコーティング法、ブレードコーティング法、ロッドコーティング法、スクイズコーティング法、キャストコーティング法、バーコーティング法、ダイコーティング法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法等が挙げられる。

30

【0119】

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。乾燥方法としては、自然乾燥、送風乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥等が挙げられるが、溶媒（分散媒）を充分に除去することができるのであれば如何なる方法でもよい。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。溶媒（分散媒）を他の溶媒に置換してから除去する方法としては、例えば、塗工液に含まれる溶媒（分散媒）に溶解し、かつ、塗工液に含まれる樹脂を溶解しない他の溶媒（以下、溶媒X）を使用し、塗工液が塗布されて塗膜が形成された多孔質基材または支持体を上記溶媒Xに浸漬し、多孔質基材上または支持体上の塗膜中の溶媒（分散媒）を溶媒Xで置換した後に、溶媒Xを蒸発させる方法が挙げられる。この方法は、塗工液から溶媒（分散媒）を効率よく除去することができる。尚、多孔質基材または支持体に形成された塗工液の塗膜から溶媒（分散媒）或いは溶媒Xを除去するときに加熱を行う場合には、多孔質基材の細孔が収縮して透気度が低下す

40

50

ることを回避するために、多孔質基材の透気度が低下しない温度、具体的には、10～120、より好ましくは20～80で行うことが望ましい。

【0120】

溶媒(分散媒)の除去方法としては、特に、塗工液を基材に塗布した後、当該塗工液を乾燥させることによって多孔質層を形成することが好ましい。上記構成によれば、多孔質層の空隙率の変動率がより小さく、また、皺の少ない多孔質層を実現することができる。

【0121】

上記乾燥には、通常の乾燥装置を用いることができる。

【0122】

多孔質層の塗工量(目付)は、電極との接着性およびイオン透過性の観点から、多孔質基材の片面において、通常、固形分で0.5～20g/m²であることが好ましく、0.5～10g/m²であることがより好ましく、0.5g/m²～1.5g/m²の範囲であることが好ましい。すなわち、得られる積層体および非水電解液二次電池用セパレータにおける多孔質層の塗工量(目付)が上述の範囲となるように、前記多孔質基材上に塗布する前記塗工液の量を調節することが好ましい。

【0123】

また、前記積層体に、さらに耐熱層などの他の層を積層する場合には、多孔質層を構成する樹脂の代わりに前記耐熱層を構成する樹脂を用いること以外は、上述した方法と同様の方法を行うことにより、耐熱層を積層させることができる。

【0124】

本実施形態では、前記工程(1)～(3)において、多孔質層を形成する樹脂を溶解または分散させた溶液中の樹脂量を変化させることにより、電解液に浸漬した後の多孔質層1平方メートル当たりに含まれる、電解液を吸収した樹脂の体積を調整することができる。

【0125】

また、多孔質層を形成する樹脂を溶解または分散させる溶媒量を変化させることにより、電解液に浸漬した後の多孔質層の空隙率、平均細孔径を調整することができる。

【0126】

< PVDF系樹脂の結晶形の制御方法>

また、本発明に係る積層体は、上述の方法における乾燥条件(乾燥温度、乾燥時の風速および風向、など)および/または析出温度(PVDF系樹脂を含む多孔質層を析出溶媒または低沸点有機酸を用いて析出させる場合の析出温度)を調節することによって、得られる多孔質層に含まれるPVDF系樹脂の結晶形を制御して製造される。具体的には、前記PVDF系樹脂において、α型結晶とβ型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、α型結晶の含有量が36モル%以上(好ましくは63モル%以上、より好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上。また好ましくは95モル%以下)となるように、前記乾燥条件および前記析出温度を調節して、本発明における積層体が製造され得る。

【0127】

前記PVDF系樹脂において、α型結晶とβ型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、α型結晶の含有量を36モル%以上とするための前記乾燥条件および前記析出温度は、前記多孔質層の製造方法、使用する溶媒(分散媒)、析出溶媒および低沸点有機酸の種類等によって適宜変更され得る。

【0128】

前記工程(1)のような析出溶媒を使用せず、単に塗工液を乾燥させる場合には、前記乾燥条件は、塗工液における、溶媒、PVDF系樹脂の濃度、および、フィラーが含まれる場合には、含まれるフィラーの量、並びに、塗工液の塗工量などによって適宜変更され得る。上述した工程(1)にて多孔質層を形成する場合は、乾燥温度は30～100であることが好ましく、乾燥時における熱風の風向は塗工液を塗工した多孔質基材または電極シートに対して垂直方向であることが好ましく、風速は0.1m/s～4.0m/sで

10

20

30

40

50

あることが好ましい。具体的には、P V D F 系樹脂を溶解させる溶媒としてN - メチル - 2 - ピロリドン、P V D F 系樹脂を1 . 0 質量%、無機フィラーとしてアルミナを9 . 0 質量%含む塗工液を塗布する場合には、前記乾燥条件を、乾燥温度：40 ~ 100 とし、乾燥時における熱風の風向：塗工液を塗工した多孔質基材または電極シートに対して垂直方向とし、風速：0 . 4 m / s ~ 40 m / s とすることが好ましい。

【 0 1 2 9 】

また、上述した工程(2)にて多孔質層を形成する場合は、析出温度は-25 ~ 60 であることが好ましく、乾燥温度は20 ~ 100 であることが好ましい。具体的には、P V D F 系樹脂を溶解させる溶媒としてN - メチルピロリドンを使用し、析出溶媒としてイソプロピルアルコールを使用して、上述した工程(2)にて多孔質層を形成する場合は、析出温度は-10 ~ 40 とし、乾燥温度は30 ~ 80 とすることが好ましい。

10

【 0 1 3 0 】

< 非水電解液二次電池用部材、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、上記積層体をセパレータとして含む。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、上記積層体、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。即ち、当該非水電解液二次電池用部材も本発明の範囲に含まれる。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、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。

20

【 0 1 3 1 】

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、LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、Li₂B₁₀C₁₁、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、LiAlCl₄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。

【 0 1 3 2 】

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。

30

【 0 1 3 3 】

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 - ジオキソラン - 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、-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て用いてもよい。

40

【 0 1 3 4 】

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。

【 0 1 3 5 】

50

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。

【0136】

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。

【0137】

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

10

【0138】

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、コバルト酸リチウム等の $-NaFeO_2$ 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。

【0139】

さらに、Ti、Zr、Ce、Y、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。中でもAlまたはMnを含み、かつ、Ni比率が85モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である活物質が、当該活物質を含む正極を備える非水電解液二次電池の高容量での使用におけるサイクル特性に優れることから、特に好ましい。尚、このとき、AlまたはMn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、AlまたはMnが0.1~20モル%であり、Niが85モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上であり、かつ、AlまたはMnのモル%と、Niのモル%との合計が100モル%である。

20

【0140】

上記導電材としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、コーラス類、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よい。

30

【0141】

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、及び、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、アクリル樹脂、並びに、ステレンブタジエンゴムが挙げられる。尚、結着剤は、増粘剤としての機能も有している。

40

【0142】

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。

【0143】

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。

【0144】

50

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。

【0145】

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。シート状の負極には、好ましくは上記導電材、及び、上記結着剤が含まれる。

【0146】

上記負極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な材料、リチウム金属またはリチウム合金等が挙げられる。当該材料としては、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プ・脱ドープを行う酸化物、硫化物等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）、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（Al₁Sb、Mg₂Si、Ni₃Si₂）；リチウム窒素化合物（Li_{3-x}M_xN（M：遷移金属））等を用いることができる。

【0147】

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く、黒鉛材料とシリコンとの混合物であって、そのCに対するSiの比率が5%以上のものがより好ましく、10%以上である負極活物質がさらに好ましい。すなわち、黒鉛材料のCのモル数と、Siのモル数との和（100モル%）に対して、Siが5モル%以上のものがより好ましく、10モル%以上であることがさらに好ましい。

【0148】

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。

【0149】

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。

【0150】

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。上記ペーストには、好ましくは上記導電助剤、及び、上記結着剤が含まれる。

【0151】

上記正極と、上記積層体と、上記負極と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ど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。

10

20

30

40

50

【0152】

本発明に係る非水電解液二次電池は、上述のように、W_Iが2.5以下である多孔質基材と上述した多孔質層とを備える積層体をセパレータとして備えている。上記積層体は、充放電の際に副反応の原因となる樹脂の酸化物の含有量が少ないため、上記非水電解液二次電池は、優れたサイクル特性を示すことができる。例えば、後述する製造例では、上記多孔質基材を備える非水電解液二次電池が70.0%を超える高い放電容量維持率を示しているため、上記積層体を備えた非水電解液二次電池も同様の放電容量維持率を示すと考えられる。

【0153】

上記放電容量維持率は、充放電サイクルを経ていない新たな非水電解液二次電池を所定の充放電サイクルに供した後の放電容量の、初回の放電容量に対する割合であり、放電容量維持率が高いほど、よりサイクル特性に優れること、すなわち電池が長寿命であることを意味する。放電容量維持率の算出法については実施例にて後述する。

10

【0154】

<多孔質基材の各種物性等測定方法>にて後述する式(3)によって算出した放電容量維持率が70.0%以上である場合、電池を長寿命化するという観点から十分なサイクル特性を有する電池であると言える。そして、本発明の非水電解液二次電池用部材および本発明の非水電解液二次電池は、上に示した「PVD_F系樹脂を含有し、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、_A型結晶と_B型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、前記_A型結晶の含有量が、36モル%以上である」多孔質層を含む。そのため、本発明の非水電解液二次電池用部材および本発明の非水電解液二次電池において、カールの発生が抑制される。

20

【0155】

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】

【0156】

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。

30

【0157】

<多孔質基材の各種物性等測定方法>

実施例および比較例におけるセパレータ、および多孔質層の物性等は、以下の方法で測定した。

【0158】

(1) 膜厚(単位: μm):

膜厚は、株式会社ミツトヨ製の高精度デジタル測長機を用いて測定した。

【0159】

(2) 空隙率(単位: %):

フィルムを一辺の長さ8cmの正方形に切り取り、重量: W(g)と厚さ: D(cm)を測定した。サンプル中の材質の重量を計算で割り出し、それぞれの材質の重量: W_i(g)を真比重で割り、それぞれの材質の体積を算出して、次式より空隙率(体積%)を求めた。

40

$$\text{空隙率(体積\%)} = 100 - [\{ (W_1 / \text{真比重}1) + (W_2 / \text{真比重}2) + \dots + (W_n / \text{真比重}n) \} / (8 \times 8 \times D)] \times 100$$

(3) 耐候性試験

JIS B 7753に準拠して、サンシャインウェザーメーターS80(スガ試験機株式会社製)を用い、製造例および比較製造例にて製造した多孔質基材(セパレータ)の試験片に対し紫外線を照射した。具体的には、サンシャインカーボンアーカ(ウルトラロングライフカーボン4対)光源を、放電電圧50V、放電電流60Aに設定し、ブラックパ

50

セル温度 60 ℃、相対湿度 50 % の条件下、試験片に対して、255 W / m² の強度の紫外線を 75 時間照射した。

【0160】

(4) ホワイトインデックス (WI) の測定

セパレータの WI は、分光測色計 (CM-2002、MINOLTA社製) を用い、SCI (Specular Component Include (正反射光を含む)) で測定した。このとき、黒紙 (北越紀州製紙株式会社、色上質紙、黒、最厚口、四六版 T 目) をセパレータの下敷きとして用い、WI を測定した。そして、上記耐候性試験に供試する前および後に測定した WI を、それぞれ WI₀、WI₁ とし、上述した式 (1) に従って WI を求めた。

【0161】

(5) 放電容量維持率の測定

充放電サイクルを経ていない新たな非水電解液二次電池に対して、25 ℃ で電圧範囲；4.1 ~ 2.7 V、電流値；0.2 C (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 1 C とする、以下も同様) を 1 サイクルとして、3 サイクルの初期充放電を行った。続いて、電流値 1 C、5 C、10 C、20 C で各 3 サイクルずつ充放電を行った。

【0162】

最後に電流値 0.2 C で充放電を 3 サイクル行い、次式 (2) により 18 サイクル後の放電容量維持率を算出した。

$$18 \text{ サイクル後の放電容量維持率 (\%)} = (18 \text{ サイクル目 } 0.2 \text{ C 放電容量} / \text{初回 } 0.2 \text{ C 放電容量}) \times 100 \quad \dots (2)$$

さらに、次式 (3) により、180 サイクル後の放電容量維持率を算出した。

$$180 \text{ サイクル後の放電容量維持率 (\%)} = (180 \text{ サイクル目 } 0.2 \text{ C 放電容量} / \text{初回 } 0.2 \text{ C 放電容量})^{1/0} \times 100 \quad \dots (3)$$

〔製造例〕

<セパレータの製造>

(製造例 1)

ポリエチレン粉末 (超高分子量ポリエチレン GUR 2024 (ティコナ株式会社製)、重量平均分子量 497 万) が 68 重量%、重量平均分子量 1000 の低分子量ポリエチレン粉末 (ポリエチレンワックス FNP-0115 (日本精鑑株式会社製)) が 32 重量% となるように両者を混合して樹脂混合物を得た。当該樹脂混合物 100 重量部と、当該樹脂混合物 100 重量部に対して 160 重量部の炭酸カルシウム (丸尾カルシウム (株) 製、平均粒子径 0.10 μm) と、酸化防止剤 3 重量部 (IRG1010 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) / Irf168 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) = 2 重量部 / 1 重量部) とを混合した混合物を、二軸混練機にて 200 ℃ で溶融混練して樹脂組成物を得た。

【0163】

この樹脂組成物を 240 ℃ に設定した T ダイからシート状に押し出し、表面温度が 150 ℃ の一対のロールにて圧延しシートを作製した。T ダイから吐出されてロールで冷却されるまでの大気曝露時間 (T ダイから吐出されてロールに接触するまでの時間) は 3.6 秒であった。尚、全ての製造例および比較製造例において、用いた押出機は同じであり、T ダイとロールとの距離 (図 1 に示す距離 4 に該当) は、15 cm であった。

【0164】

このシートを 40 ℃ の塩酸水溶液 (塩酸 4 mol / L、非イオン系界面活性剤 (サンモリン 11 (三洋化成工業株式会社製)) を 1 重量% 含有) に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、続いて株式会社市金工業社製の一軸延伸型テンター式延伸機を用いて、100 % で 6 倍に延伸し、ポリオレフィン多孔質基材であるセパレータ 1 を得た。

【0165】

(製造例 2)

ポリエチレン粉末 (超高分子量ポリエチレン GUR 4032 (ティコナ株式会社製)、

10

20

30

40

50

重量平均分子量 4 9 7 万)が 7 0 重量%、低分子量ポリエチレン粉末(ポリエチレンワックス F N P - 0 1 1 5 (日本精鑑株式会社製))が 3 0 重量%となるように両者を混合して樹脂混合物を得た。当該樹脂混合物 1 0 0 重量部と、当該樹脂混合物 1 0 0 重量部に対して 1 6 0 重量部の炭酸カルシウム(丸尾カルシウム(株)製、平均粒子径 0.10 μm)と、酸化防止剤 3 重量部(I R G 1 0 1 0 / I r f 1 6 8 = 2 重量部 / 1 重量部)とを混合した混合物を、二軸混練機にて 2 0 0 で溶融混練して樹脂組成物を得た。

【 0 1 6 6 】

この樹脂組成物を 2 4 7 に設定した T ダイからシート状に押し出し、表面温度が 1 5 0 の一対のロールにて圧延しシートを作製した。T ダイから吐出されてロールで冷却されるまでの大気曝露時間は 3.0 秒であった。

10

【 0 1 6 7 】

このシートを 4 0 の塩酸水溶液(塩酸 4 mol / L、非イオン系界面活性剤を 6 重量% 含有)に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、続いて株式会社市金工業社製の一軸延伸型テンター式延伸機を用いて、1 0 5 で 6 倍に延伸し、ポリオレフィン多孔質基材であるセパレータ 2 を得た。

【 0 1 6 8 】

(比較製造例 1)

ポリエチレン粉末(超高分子量ポリエチレン G U R 4 0 3 2 (ティコナ株式会社製)、重量平均分子量 4 9 7 万)が 7 1 重量%、低分子量ポリエチレン粉末(ポリエチレンワックス F N P - 0 1 1 5 (日本精鑑株式会社製))が 2 9 重量%となるように両者を混合して樹脂混合物を得た。当該樹脂混合物 1 0 0 重量部と、当該樹脂混合物 1 0 0 重量部に対して 1 6 0 重量部の炭酸カルシウム(丸尾カルシウム(株)製、平均粒子径 0.10 μm)と、酸化防止剤 3 重量部(I R G 1 0 1 0 / I r f 1 6 8 = 2 重量部 / 1 重量部)とを混合した混合物を、二軸混練機にて 2 0 0 で溶融混練して樹脂組成物を得た。

20

【 0 1 6 9 】

この樹脂組成物を 2 5 3 に設定した T ダイからシート状に押し出し、表面温度が 1 5 0 の一対のロールにて圧延しシートを作製した。T ダイから吐出されてロールで冷却されるまでの大気曝露時間は 2.3 秒であった。

【 0 1 7 0 】

このシートを 4 0 の塩酸水溶液(塩酸 4 mol / L、非イオン系界面活性剤を 1 重量% 含有)に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、続いて株式会社市金工業社製の一軸延伸型テンター式延伸機を用いて、1 0 0 で 7 倍に延伸し、ポリオレフィン多孔質基材である比較用セパレータ 1 を得た。

30

【 0 1 7 1 】

(比較製造例 2)

ポリエチレン粉末(超高分子量ポリエチレン G U R 4 0 3 2 (ティコナ株式会社製)、重量平均分子量 4 9 7 万)が 7 0 重量%、低分子量ポリエチレン粉末(ポリエチレンワックス F N P - 0 1 1 5 (日本精鑑株式会社製))が 3 0 重量%となるように両者を混合して樹脂混合物を得た。当該樹脂混合物 1 0 0 重量部と、当該樹脂混合物 1 0 0 重量部に対して 1 6 0 重量部の炭酸カルシウム(丸尾カルシウム(株)製、平均粒子径 0.10 μm)、酸化防止剤 3 重量部(I R G 1 0 1 0 / I r f 1 6 8 = 2 重量部 / 1 重量部)とを混合した混合物を、二軸混練機にて 2 0 0 で溶融混練して樹脂組成物を得た。

40

【 0 1 7 2 】

この樹脂組成物を 2 5 2 に設定した T ダイからシート状に押し出し、表面温度が 1 5 0 の一対のロールにて圧延しシートを作製した。T ダイから吐出されてロールで冷却されるまでの大気曝露時間は 3.6 秒であった。

【 0 1 7 3 】

このシートを 4 0 の塩酸水溶液(塩酸 4 mol / L、非イオン系界面活性剤を 6 重量% 含有)に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、続いて株式会社市金工業社製の一軸延伸型テンター式延伸機を用いて、1 0 5 で 6 倍に延伸し、ポリオレフィン多孔質基

50

材である比較用セパレータ2を得た。

【0174】

<非水電解液二次電池の作製>

次に、各製造例および比較製造例にて作製したセパレータ1，2および比較用セパレータ1，2を用い、非水電解液二次電池を以下のように従って作製した。

【0175】

(正極)

正極活物質である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 92重量部と、導電材5重量部と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)3重量部との混合物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 $40\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ であり、かつその外周に幅 13 mm 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 $58\text{ }\mu\text{m}$ 、密度は 2.50 g/cm^3 であった。10

【0176】

(負極)

負極活物質である黒鉛98重量部と、スチレン-1,3-ブタジエン共重合体1重量部と、カルボキシメチルセルロースナトリウム1重量部との混合物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 $50\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ であり、かつその外周に幅 13 mm 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 $49\text{ }\mu\text{m}$ 、の密度は 1.40 g/cm^3 であった。20

【0177】

(組み立て)

ラミネートパウチ内で、上記正極、セパレータ(セパレータ1,2若しくは比較用セパレータ1,2)、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。。

【0178】

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 0.25 mL 入れた。上記非水電解液は、濃度 1.0 モル/L 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 mL の電解液を用いた。そして、袋内を減圧しつつ、当該袋をヒートシールすることにより、セパレータ1,2をそれぞれ備える非水電解液二次電池1,2、および、比較用セパレータ1,2をそれぞれ備える比較用非水電解液二次電池1,2を作製した。30

【0179】

[製造例1,2および比較例1,2]

製造例1,2では、セパレータ1,2をそれぞれ備える非水電解液二次電池1,2の180サイクル後の放電容量維持率を求め、比較例1,2では、比較用セパレータ1,2をそれぞれ備える比較用非水電解液二次電池1,2の180サイクル後の放電容量維持率を求めた。結果を表1に示した。40

【0180】

表1において、押出温度、大気曝露時間、界面活性剤濃度は、各製造例および比較例で用いたセパレータの製造時の条件であり、上述の製造例および比較製造例に記載されている。表中、「界面活性剤濃度」は、塩酸水溶液中の非イオン系界面活性剤の濃度を示す。

【0181】

表1において、膜厚、空隙率、W_Iは、各製造例および比較例で用いたセパレータの膜厚、空隙率、W_Iを示す。

【0182】

50

【表1】

	押出温度 (°C)	大気曝露 時間 (秒)	界面活性剤 濃度 (wt%)	膜厚 (μm)	空隙率 (%)	Δ W I	180サイクル後 放電容量維持率 (%)
製造例1	240	3.6	1	11	37	2.19	70.7
製造例2	247	3.0	6	16	52	2.16	70.9
比較例1	253	2.3	1	12	50	3.26	69.4
比較例2	252	3.6	6	16	65	2.79	67.8

【0183】

表1に示すように、W Iが2.5以下であるセパレータ1, 2を備える非水電解液二次電池1, 2では、180サイクル後の放電容量維持率がそれぞれ70.0%を超えており、高いサイクル特性を示すことが明らかとなった。これに対し、W Iが2.5を超える比較用セパレータ1, 2を備える比較用非水電解液二次電池1, 2では、上記放電容量維持率は70.0%未満であった。放電容量維持率が70.0%未満の場合、電池の長寿命化を図るという観点からは不十分なサイクル特性であると言える。 10

【0184】

表1に示すように、Tダイからの樹脂の押出温度は、製造例1, 2ではそれぞれ240、247であるが、比較製造例1, 2ではそれぞれ253、252であった。

【0185】

このように、製造例1, 2では、比較例1, 2よりも低い温度で大気に曝露された樹脂から得られたセパレータを用いているため、セパレータ1, 2のW Iが2.5以下となり、その結果、非水電解液二次電池1, 2が優れたサイクル特性を示すことができたと考えられる。 20

【0186】

一方、比較製造例1, 2では、上記押出温度が250を超えているため、樹脂が押し出されてからロールに接触するまでの間に、樹脂中の酸化物が増加し、得られたセパレータのW Iが2.5を超えるため、当該セパレータを用いた比較用非水電解液二次電池1, 2の放電容量維持率が70.0%未満という不十分な値となったと考えられる。

【0187】

比較製造例1では、大気曝露時間は2.3秒であり、全ての製造例および比較製造例の中で最も短時間であったが、押出温度が253であったため、押出温度が250を超える高温であったことの影響が、大気曝露時間が短時間であったことによる利点を上回ったものと考えられる。 30

【0188】

[積層体物性各種測定方法]

以下の各実施例1～7および比較例3, 4において、比算出法、カール特性等の物性は、以下の方法で測定した。

【0189】

(6) 比算出法

以下の実施例1～7および比較例3, 4において得られた積層体における多孔質層に含まれるP V D F系樹脂の型結晶と型結晶との合計の含有量に対する、型結晶のモル比(%)を、比(%)とし、以下に示す方法にてその比を測定した。 40

【0190】

積層体を80mm×80mm角の正方形に切り出し、室温(約25)下、FT-IRスペクトロメーター(ブルカー・オプティクス株式会社製; ALPHAPlatinum-ATRモデル)を用いて、分解能4cm⁻¹、スキャン回数512回で、測定領域である波数4000cm⁻¹～400cm⁻¹の赤外線吸収スペクトルを得た。得られたスペクトルから、型結晶の特性吸収である765cm⁻¹の吸収強度と型結晶の特性吸収である840cm⁻¹の吸収強度とを求めた。前記波数に対応する各ピークを形成する開始の点と終了の点とを直線で結び、その直線とピーク波数との長さを吸収強度とし、 50

型結晶は、波数 $775 \text{ cm}^{-1} \sim 745 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を 765 cm^{-1} の吸収強度とし、型結晶は、波数 $850 \text{ cm}^{-1} \sim 815 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を 840 cm^{-1} の吸収強度とした。

【0191】

比算出は、前記の通りに 型結晶に対応する 765 cm^{-1} の吸収強度および 型結晶に対応する 840 cm^{-1} の吸収強度を求め、特開2005-200623号公報の記載を参考に、型結晶の吸収強度に補正係数 1.681を乗じた数値を用いて、以下の式(4a)によって算出した。

【0192】

比(%) = $\{1 - \{840 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度} / (765 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度} \times \text{補正係数} (1.681) + 840 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度})\}\} \times 100 \dots (4a)$ 10

(7) カール測定

積層体を $8 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$ 角の正方形に切り出し、室温(約25)下、露点-30で一日保持した後、外観を以下の基準で判断した。なお、Cは完全にカールした状態を示し、AおよびBの状態が好ましく、Aが最も好ましい状態とする。

- ・A：端部の持ち上がりなし。
- ・B：端部の持ち上がりはあるが、端部以外の大部分は持ち上がりがなく、平坦な状態。
- ・C：両端部が近づき、筒状に巻き込んだ状態。

【0193】

〔実施例1〕

P V D F 系樹脂(ポリフッ化ビニリデン ヘキサフルオロプロピレンコポリマー)のN-メチル-2-ピロリドン(以下「NMP」と称する場合もある)溶液(株式会社クレハ製;商品名「L # 9305」、重量平均分子量;1000000)を塗工液とし、製造例1で作製した多孔質基材上に、ドクターブレード法により、塗工液中のP V D F 系樹脂が1平方メートル当たり6.0gとなるように塗布した。得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで2-プロパノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質基材(1-i)を得た。得られた積層多孔質基材(1-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質基材(1-ii)を得た。得られた積層多孔質基材(1-ii)を65で5分間乾燥させて、積層体(1)を得た。得られた積層体(1)の評価結果を表2に示す。 30

【0194】

〔実施例2〕

多孔質基材に、製造例2で作製した多孔質基材を用いた以外は実施例1と同様の方法を用いることで積層体(2)を作製した。得られた積層体(2)の評価結果を表2に示す。

【0195】

〔実施例3〕

実施例1と同様の方法で得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで2-プロパノール中に浸漬し、0で5分間静置させ、積層多孔質基材(3-i)を得た。得られた積層多孔質基材(3-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質基材(3-ii)を得た。得られた積層多孔質基材(3-ii)を30で5分間乾燥させて、積層体(3)を得た。得られた積層体(3)の評価結果を表2に示す。 40

【0196】

〔実施例4〕

実施例2と同様の方法で得られた塗布物を、実施例3と同様の方法で処理することにより積層体(4)を作製した。得られた積層体(4)の評価結果を表2に示す。

【0197】

〔実施例5〕

実施例1と同様の方法で得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで2-プロパノール中に浸漬し、-5で5分間静置させ、積層多孔質基材(5-i)を得た。得られた 50

積層多孔質基材(5-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質基材(5-ii)を得た。得られた積層多孔質基材(5-ii)を30で5分間乾燥させて、積層体(5)を得た。得られた積層体(5)の評価結果を表2に示す。

【0198】

〔実施例6〕

実施例2と同様の方法で得られた塗布物を、実施例5と同様の方法で処理することにより積層体(6)を作製した。得られた積層体(6)の評価結果を表2に示す。

【0199】

〔実施例7〕

実施例2と同様の方法で得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで2-プロパノール中に浸漬し、-10で5分間静置させ、積層多孔質基材(7-i)を得た。得られた積層多孔質基材(7-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質基材(7-ii)を得た。得られた積層多孔質基材(7-ii)を30で5分間乾燥させて、積層体(7)を得た。得られた積層体(7)の評価結果を表2に示す。

【0200】

〔比較例3〕

実施例1と同様の方法で得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで2-プロパノール中に浸漬し、-78で5分間静置させ、積層多孔質基材(8-i)を得た。得られた積層多孔質基材(8-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質基材(8-ii)を得た。得られた積層多孔質基材(8-ii)を30で5分間乾燥させて、積層体(8)を得た。得られた積層体(8)の評価結果を表2に示す。

【0201】

〔比較例4〕

実施例2と同様の方法で得られた塗布物を、比較例3と同様の方法で処理することにより積層体(9)を作製した。得られた積層体(9)の評価結果を表2に示す。

【0202】

〔表2〕

10

20

30

40

50

	α 比(%)	カール測定
実施例1	100	A
実施例2	100	A
実施例3	84	A
実施例4	87	A
実施例5	63	A
実施例6	74	A
実施例7	36	B
比較例3	21	C
比較例4	27	C

【0203】

【結果】

積層体における多孔質層に含まれる、T型結晶およびW型結晶からなるPVDF系樹脂のうち、T型結晶の含有率(比)が36%以上である、実施例1～7にて製造された積層体(1)～(7)においては、測定結果からカールの発生が抑制されていることが観測された。一方、前記比が36%未満である、比較例3、4にて製造された積層体(8)及び(9)においては、強いカールが発生していることが観測された。

【0204】

上述の事項から、前記比が36%以上である実施例1～7の積層体において、カールの発生が抑制されることが示された。

10

【0205】

なお、積層体を備える非水電解液二次電池のサイクル特性は積層体のWIに依存する。そして当該積層体におけるWIは、多孔質基材のWIに主に依存する。ここで、実施例1～7にて製造された積層体は、製造例1、2のいずれかで製造された多孔質基材を用いて製造されている。表1に示される通り、製造例1、2のいずれかで製造された多孔質基材を備える非水電解液二次電池は高いサイクル特性を示している。このため、実施例1～7にて製造された積層体を備える非水電解液二次電池もまた同様に、優れたサイクル特性を示すことが理解される。

【0206】

それゆえに、上述の製造例、実施例、比較例の結果から、実施例1～7にて製造された積層体は、当該積層体をセパレータとして備える非水電解液二次電池に優れたサイクル特性を付与することができ、かつ、カールの発生を抑制することができる事が理解できる。

20

【産業上の利用可能性】

【0207】

本発明は、非水電解液二次電池を利用する産業分野、例えば、パソコンコンピュータ、携帯電話、携帯情報端末などの分野において広く利用することができる。

【符号の説明】

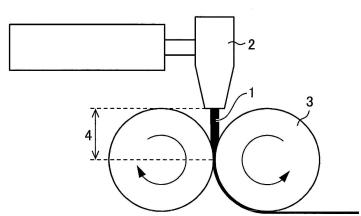
【0208】

- 1 樹脂
- 2 Tダイ
- 3 ロール
- 4 Tダイとロールとの距離

30

【図1】

図1



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 01M 2/16 M
H 01M 10/0566

(72)発明者 村上 力

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内

審査官 松岡 美和

(56)参考文献 特開2016-051696 (JP, A)

再公表特許第2008/035674 (JP, A1)

特許第6014743 (JP, B2)

米国特許出願公開第2011/0212358 (US, A1)

特開2009-026733 (JP, A)

特開2010-195899 (JP, A)

韓国登録特許第10-1430975 (KR, B1)

韓国公開特許第10-2006-0101541 (KR, A)

国際公開第2014/021290 (WO, A1)

米国特許出願公開第2014/0272505 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 32 B 1/00 - 43/00

H 01M 2/16

H 01M 10/0566