

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6041970号
(P6041970)

(45) 発行日 平成28年12月14日(2016.12.14)

(24) 登録日 平成28年11月18日(2016.11.18)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 2/16 L
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/0566
CO 8 J 9/26 (2006.01)	HO 1 M 10/052
CO 8 L 23/00 (2006.01)	CO 8 J 9/26 1 O 1
請求項の数 5 (全 22 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2015-252425 (P2015-252425)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成27年12月24日(2015.12.24)		住友化学株式会社
審査請求日	平成28年7月26日(2016.7.26)		東京都中央区新川二丁目27番1号
早期審査対象出願		(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	坂本 昭宣
			愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内
		(72) 発明者	秋山 琢哉
			愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内
		審査官	井原 純
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用セパレータ

(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膜からなる非水電解液二次電池用セパレータであって、

上記多孔質膜は、30MPaの応力をTD方向にt秒間加えたときの引張クリープコンプライアンスの値Jが、以下の(i)～(iii)の何れか1つ以上を充足している、非水電解液二次電池用セパレータ：

(i) $t = 300$ 秒のとき、Jが、 4.5 GPa^{-1} 以上、 14.0 GPa^{-1} 以下、

(ii) $t = 1800$ 秒のとき、Jが、 9.0 GPa^{-1} 以上、 25.0 GPa^{-1} 以下、

(iii) $t = 3600$ 秒のとき、Jが、 12.0 GPa^{-1} 以上、 32.0 GPa^{-1} 以下。

【請求項2】

上記(i)～(iii)の全てを充足している、請求項1に記載の非水電解液二次電池用セパレータ。

【請求項3】

請求項1または2に記載の非水電解液二次電池用セパレータの少なくとも一方の面に、多孔質層が積層していることを特徴とする、非水電解液二次電池用積層セパレータ。

【請求項4】

正極、請求項1若しくは2に記載の非水電解液二次電池用セパレータ、または、請求項

3に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ、および負極がこの順で配置されていることを特徴とする、非水電解液二次電池用部材。

【請求項5】

請求項1若しくは2に記載の非水電解液二次電池用セパレータ、または、請求項3に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータを含むことを特徴とする、非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔質膜からなる非水電解液二次電池用セパレータ、および、当該多孔質膜の上に多孔質層が積層してなる非水電解液二次電池用積層セパレータに関する。

10

【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ためパーソナルコンピュータ、携帯電話、携帯情報端末などに用いる電池として広く使用され、また最近では車載用の電池として開発が進められてきている。

【0003】

リチウムイオン二次電池においては、電極活物質の結晶格子内におけるリチウムイオンの挿入・脱離により充放電は進行するが、それに伴い、電極活物質およびそれを含む電極の膨張・収縮が引き起こされる。

20

【0004】

最近の非水電解液二次電池、特にリチウムイオン二次電池は小型化、薄型化が進んでおり、併せて、電池容器の薄肉化やソフト化が進んでいる。従って、上述の電極の膨張・収縮によって、電池容器、即ち電池形状の変形が発生するおそれがある。その問題に対して、上記変形を防ぐために、一定範囲の引張クリープ量を有するセパレータを使用する非水電解液二次電池が提案されている（特許文献1）。

【0005】

また、最近の非水電解液二次電池には、さらに高速で充放電を行えるようにすることが求められている。ところが、高速にて充放電を行った場合には、電池内部において、充放電に伴う電極の膨張・収縮によって、セパレータに対して短時間に高荷重の応力がかかるため、セパレータに特定量の応力がかかって電池のレート特性等が低下することがある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2002-358944号公報（2002年12月13日公開）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、最近では、高速での充放電に対応した、高速放電を行った場合の電池特性（レート特性）に優れる非水電解液二次電池を得ることができる非水電解液二次電池用セパレータが求められている。

40

【0008】

しかしながら、特許文献1にて規定される引張クリープ量は、長時間（2時間）にて低荷重（10g）の応力をかけた場合に対応する引張クリープ量であり、短時間にて、高荷重の応力をかけた場合には対応していない。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の発明者らは、高荷重の応力をかけた場合の、短時間の充放電に対応する特定の時間における、引張クリープコンプライアンスが特定の範囲内の値である多孔質膜をセパレータまたはセパレータ基材として使用する非水電解液二次電池が、レート特性に優れて

50

いることを見出し、本発明に想到した。

【0010】

本発明は、以下に示す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積層セパレータ、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。

【0011】

本発明の非水電解液二次電池用セパレータは、

ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質膜からなる非水電解液二次電池用セパレータであって、

上記多孔質膜は、30MPaの応力をTD方向にt秒間加えたときの引張クリープコンプライアンスの値Jが、以下の(i)～(iii)の何れか1つ以上を充足していることを特徴とする：

(i) $t = 300$ 秒のとき、Jが、 4.5 GPa^{-1} 以上、 14.0 GPa^{-1} 以下、

(ii) $t = 1800$ 秒のとき、Jが、 9.0 GPa^{-1} 以上、 25.0 GPa^{-1} 以下、

(iii) $t = 3600$ 秒のとき、Jが、 12.0 GPa^{-1} 以上、 32.0 GPa^{-1} 以下。

【0012】

本発明の非水電解液二次電池用セパレータは、上記(i)～(iii)の全てを充足していることが好ましい。

【0013】

本発明の非水電解液二次電池用積層セパレータは、本発明の非水電解液二次電池用セパレータの少なくとも一方の面に、多孔質層が積層していることを特徴とする。

【0014】

本発明の非水電解液二次電池用部材は、正極、本発明の非水電解液二次電池用セパレータ、または、本発明の非水電解液二次電池用積層セパレータ、および負極がこの順で配置されていることを特徴とする。

【0015】

本発明の非水電解液二次電池は、本発明の非水電解液二次電池用セパレータ、または、本発明の非水電解液二次電池用積層セパレータを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明の非水電解液二次電池用セパレータは、当該セパレータを備える非水電解液二次電池に、優れたレート特性を付与することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例および比較例にて製造された多孔質膜のレート特性(%)と、(空隙率/厚さ)の値との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

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。

【0019】

[実施形態1：非水電解液二次電池用セパレータ、実施形態2：非水電解液二次電池用積層セパレータ]

本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質膜からなる非水電解液二次電池用セパレータであって、上記多孔質膜は、30MPaの応力をTD方向にt秒間加えたときの引張クリープコンプライアンスの値Jが、以下の(i)～(iii)の何れか1つ以上を充足していることを特徴とする：

(i) $t = 300$ 秒のとき、Jが、 4.5 GPa^{-1} 以上、 14.0 GPa^{-1} 以下、

(i i) $t = 1800$ 秒のとき、 J が、 9.0 GPa^{-1} 以上、 25.0 GPa^{-1} 以下、
(i i i) $t = 3600$ 秒のとき、 J が、 12.0 GPa^{-1} 以上、 32.0 GPa^{-1} 以下。

【0020】

本発明の実施形態 2 に係る非水電解液二次電池用積層セパレータは、本発明の実施形態 1 に係る非水電解液二次電池用セパレータ（多孔質膜）の少なくとも一方の面に、多孔質層が積層していることを特徴とする。

【0021】

< 多孔質膜 >

本発明における多孔質膜は、非水電解液二次電池用セパレータ、または後述する非水電解液二次電池用積層セパレータの基材となり得、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。多孔質膜は、1つの層から形成されるものであってもよいし、複数の層が積層されて形成されるものであってもよい。

【0022】

「ポリオレフィン系樹脂を主成分とする」とは、多孔質膜に占めるポリオレフィン系樹脂の割合が、多孔質膜全体の 50 体積% 以上、好ましくは 90 体積% 以上であり、より好ましくは 95 体積% 以上であることを意味する。また、上記ポリオレフィン系樹脂には、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ 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量が 100 万以上の高分子量成分が含まれていると、当該多孔質膜である非水電解液二次電池用セパレータ、および当該多孔質膜を含む積層体である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。

【0023】

多孔質膜の主成分であるポリオレフィン系樹脂は、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂である、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単量体を（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- α -オレフィン共重合体）、重量平均分子量が 100 万以上の超高分子量ポリエチレン等が挙げられ、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。

【0024】

多孔質膜の膜厚は、上記多孔質膜が単独で非水電解液二次電池用セパレータとなる場合、 $4 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $6 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。また、多孔質膜を非水電解液二次電池用積層セパレータの基材として用い、多孔質膜の片面または両面に多孔質層を積層して非水電解液二次電池用積層セパレータ（積層体）を形成する場合においては、多孔質膜の膜厚は、当該積層体の膜厚を考慮して適宜決定すればよいものの、 $4 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0025】

多孔質膜の膜厚が $4 \mu\text{m}$ 以上であることが、当該多孔質膜を用いた、非水電解液二次電池セパレータおよび非水電解液二次電池用積層セパレータを備える非水電解液二次電池において、電池の破損等による内部短絡を十分に防止することができる面において好ましい。一方、多孔質膜の膜厚が $40 \mu\text{m}$ 以下であることが、当該多孔質膜を用いた、非水電解液二次電池セパレータおよび非水電解液二次電池用積層セパレータ全域におけるリチウムイオンの透過抵抗の増加を抑制し、当該セパレータを備える非水電解液二次電池において、充放電サイクルを繰り返すことによる正極の劣化、レート特性やサイクル特性の低下を

防ぐことができ、また、正極および負極間の距離の増加に伴う当該非水電解液二次電池自体の大型化を防ぐことができる面において好ましい。

【0026】

多孔質膜の単位面積当たりの目付は、当該多孔質膜を備える、非水電解液二次電池セパレータまたは非水電解液二次電池用積層セパレータの強度、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。具体的には、上記非水電解液二次電池用セパレータまたは上記非水電解液二次電池用積層セパレータを備える当該電池の重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を高くすることができるように、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。

【0027】

多孔質膜の透気度は、ガーレ値で $30 \sim 500 \text{ sec/100 mL}$ であることが好ましく、 $50 \sim 300 \text{ sec/100 mL}$ であることがより好ましい。多孔質膜が上記透気度を有することにより、当該多孔質膜を備える、非水電解液二次電池セパレータまたは非水電解液二次電池用積層セパレータが、十分なイオン透過性を得ることができる。

【0028】

多孔質膜の空隙率は、電解液の保持量を高めると共に、過大電流が流れることをより低温で確実に阻止（シャットダウン）する機能を得ることができるように、 $20 \sim 80$ 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。

【0029】

また、本発明における多孔質膜の「引張クリープコンプライアンス」を、後述する好適な範囲とするためには、多孔質膜の空隙率は、 $40 \sim 75$ 体積％であることが好ましく、 $50 \sim 75$ 体積％であることがより好ましい。

【0030】

多孔質膜の空隙率が 20 体積％を下回ると、当該多孔質膜の抵抗が増加する。また、多孔質膜の空隙率が 80 体積％を上回ると、当該多孔質膜の機械的強度が低下する。また、多孔質膜の空隙率が 40 体積％以上である場合、上記多孔質膜における、応力が加わる面積に占める樹脂の割合が少なくなるため、当該多孔質膜は、伸び易くなる。多孔質膜の空隙率が 75 体積％以下であることは、当該多孔質膜の機械的強度を保持する面において好ましい。

【0031】

また、多孔質膜が有する細孔の孔径は、当該多孔質膜を備える、非水電解液二次電池セパレータまたは非水電解液二次電池用積層セパレータが、十分なイオン透過性を得ことができ、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、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.14 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0032】

本明細書における「引張クリープコンプライアンス」とは、温度 23°C 、湿度 50% にて、多孔質膜に対してTD方向に 30 MPa の応力を加える条件下にて、JIS K 7115に基づき測定した「引張クリープ弾性率」の逆数であり、 GPa^{-1} を単位とし、特定の時間（ t ）におけるひずみ（クリープ量）を、上記応力にて除した値である。また、「引張クリープコンプライアンス」は、多孔質膜の外力に対する伸びやすさを示す指標である。すなわち、上記「引張クリープコンプライアンス」が高い多孔質膜とは、外から応力が加えられたときに、上記応力に応じて伸びる（変形する）ことにより、当該多孔質膜の内部構造が破損し難い多孔質膜であることを示す。

【0033】

本発明における多孔質膜は、「引張クリープコンプライアンス」の値：Jに関して、以下の（i）～（iii）の要件のうちの何れか1つ以上の要件を充足し、好ましくは、以下の（i）～（iii）の全ての要件を充足する：

（i） $t = 300$ 秒のとき、Jが、 4.5 GPa^{-1} 以上、 14.0 GPa^{-1} 以下、

（ii） $t = 1800$ 秒のとき、Jが、 9.0 GPa^{-1} 以上、 25.0 GPa^{-1} 以下、

、

10

20

30

40

50

(i i i) $t = 3600$ 秒のとき、 J が、 12.0 GPa^{-1} 以上、 32.0 GPa^{-1} 以下。

【0034】

リチウムイオン二次電池において、充電に伴い、セパレータのTD方向に引張応力が発生し、その大きさは、通常、 $20 \sim 200 \text{ MPa}$ 程度であり、好ましくは 30 MPa である。すなわち、本願明細書にて規定される引張クリープコンプライアンスは、対象となる多孔質膜を非水電解液二次電池のセパレータまたセパレータ基材として実際に使用したときに、当該多孔質膜に加えられる応力と同程度の応力を加えた場合における、当該多孔質膜の伸びやすさを示す指標である。

【0035】

また、 $t = 300$ 秒とは、多孔質膜をセパレータまたはセパレータ基材として含む非水電解液二次電池が 300 秒 $=5$ 分間かけて充放電した場合に相当する。 $t = 300$ 秒のとき、 J は、 4.5 GPa^{-1} 以上、 14.0 GPa^{-1} 以下であり、 4.5 GPa^{-1} 以上、 12.0 GPa^{-1} 以下であることが好ましく、 5.0 GPa^{-1} 以上、 11.0 GPa^{-1} 以下であることがより好ましい。

【0036】

同様に、 $t = 1800$ 秒、 3600 秒とは、多孔質膜をセパレータまたはセパレータ基材として含む非水電解液二次電池が 1800 秒 $=30$ 分間、 3600 秒 $=1$ 時間かけて充放電した場合に相当する。 $t = 1800$ 秒のとき、 J は、 9.0 GPa^{-1} 以上、 25.0 GPa^{-1} 以下であり、 9.0 GPa^{-1} 以上、 22.0 GPa^{-1} 以下であることが好ましく、 10.0 GPa^{-1} 以上、 20.0 GPa^{-1} 以下であることがより好ましい。 $t = 3600$ 秒のとき、 J は、 12.0 GPa^{-1} 以上、 32.0 GPa^{-1} 以下であり、 12.0 GPa^{-1} 以上、 28.0 GPa^{-1} 以下であることが好ましく、 13.0 GPa^{-1} 以上、 26.0 GPa^{-1} 以下であることがより好ましい。

【0037】

従って、 J の値が、上記範囲より小さい場合は、多孔質膜をセパレータまたはセパレータ基材として含む非水電解液二次電池において、対応する時間の充放電に伴う電極の膨張・縮小（体積変化）にセパレータが追従しきれなくなり、当該セパレータが一部破損することで、当該非水電解液二次電池のレート特性が低下するおそれがある。一方、 J の値が、上記範囲より大きい場合は、多孔質膜をセパレータまたはセパレータ基材として含む非水電解液二次電池において、上記電極の体積変化によって当該多孔質膜の伸びが大きくなり、当該多孔質膜自体が薄くなり過ぎ、当該セパレータの機械的強度が低くなる。すなわち、上記（ i ）の要件を充足する多孔質膜をセパレータまたはセパレータ基材として含む非水電解液二次電池は、とりわけ5 分間にて充放電する場合のレート特性に優れ、上記（ i i ）の要件を充足する多孔質膜をセパレータまたはセパレータ基材として含む非水電解液二次電池は、とりわけ30 分間にて充放電する場合のレート特性に優れ、上記（ i i i ）の要件を充足する多孔質膜をセパレータまたはセパレータ基材として含む非水電解液二次電池は、とりわけ1 時間にて充放電する場合のレート特性に優れる。

【0038】

すなわち、本発明の非水電解液二次電池用セパレータは、引張クリープコンプライアンスが特定の範囲である多孔質膜からなることから、当該多孔質膜を非水電解液二次電池用セパレータとして含む非水電解液二次電池の充放電時の電極の体積変化に、当該多孔質膜が適度に追従することができ、結果として、当該非水電解液二次電池が優れたレート特性を有すると考えられる。

【0039】

また、引張クリープコンプライアンス $J(t)$ は、一般に、時間経過とともに増大することから、上記（ i ） $\sim$ （ i i i ）の3つの要件を全て充足する多孔質膜において、通常、 $t = 300 \sim 3600$ 秒の範囲における、 $J(t)$ の下限値は、 $4.5 \text{ GPa}^{-1} \sim 12.0 \text{ GPa}^{-1}$ の間であり、 $J(t)$ の上限値は、 $14.0 \text{ GPa}^{-1} \sim 32.0 \text{ GPa}^{-1}$ の間となる。従って、上記3つの要件を全て充足する多孔質膜をセパレータまたは

10

20

30

40

50

セパレータ基材として含む非水電解液二次電池は、通常、5分間～1時間の短時間にて充放電する場合のレート特性の低下が抑制され、レート特性により優れる。

【0040】

上記引張クリープコンプライアンスを制御する方法としては、(a)後述する多孔質膜の製造方法において、多孔質膜の原料であるポリオレフィン樹脂の分子量、態様などを調整する方法、および、(b)多孔質膜の空隙率を上述の範囲に調整する方法などが挙げられる。

【0041】

また、多孔質膜上に接着層や耐熱層、保護層等の公知の多孔質層を備えていてもよい。本明細書において、非水電解液二次電池用セパレータと、多孔質層とを備えるセパレータのことを非水電解液二次電池用積層セパレータ（以下、積層セパレータということがある）という。多孔質膜上に上記多孔質層を形成する、すなわち非水電解液二次電池用積層セパレータを作製する場合には、上記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。多孔質膜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膜を親水化することができる上に、親水化が多孔質膜の表面近傍のみに限られ、多孔質膜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。

【0042】

[多孔質膜の製造方法]

多孔質膜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孔形成剤を加えてフィルム（膜状）に成形した後、孔形成剤を適当な溶媒で除去する方法が挙げられる。

【0043】

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膜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膜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、孔形成剤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圧延することにより、圧延シートを成形する工程、
次いで、

(3) 工程(2)で得られた圧延シートから孔形成剤を除去する工程、

(4) 工程(3)で孔形成剤を除去したシートを延伸する工程、

(5) 工程(4)にて延伸されたシートに対して、100℃以上、150℃以下の熱固定温度にて熱固定を行い、多孔質膜を得る工程。

或いは、

(3') 工程(2)で得られた圧延シートを延伸する工程、

(4') 工程(3')にて延伸されたシートから孔形成剤を除去する工程、

(5') 工程(4')にて得られたシートに対して、100℃以上、150℃以下の熱固定温度にて熱固定を行い、多孔質膜を得る工程。

【0044】

上記孔形成剤としては、無機充填剤および可塑剤などが挙げられる。

【0045】

上記無機充填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、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

10

20

30

40

50

が挙げられる。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。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ので珪酸が好ましい。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。

【0046】

上記可塑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。

【0047】

多孔質膜の製造に使用する樹脂を構成するポリマー全体の重量平均分子量は、工程（1）で得られる樹脂組成物にて100万以下であることが好ましく、80万以下であることがより好ましい。上記重量平均分子量が、100万以下であることが、多孔質膜において、ポリマー同士の絡み合いが少なくなることから、多孔質膜が伸び易く（クリープし易く）なるために好ましい。また、多孔質膜を構成する樹脂ポリマーは、直鎖型または枝分れ型であり得るが、ポリマー同士の絡み合いを少なくするという面においては、直鎖型であることが好ましい。

【0048】

また、工程（1）で得られる樹脂組成物のメルトフローレート（MFR）は、好ましくは20g/10分以上であり、より好ましくは30g/10分以上であり、さらに好ましくは32g/10分以上である。また、メルトフローレートは、好ましくは50g/10分以下である。

【0049】

上記メルトフローレートは、以下の方法によって測定される。

測定規格：JIS K 7120-1

測定条件：

- ・オリフィス：直径3mm×長さ10mm
- ・測定温度：240℃
- ・荷重：21.6kg。

【0050】

さらに、得られる多孔質膜の空隙率を調整する方法としては、孔形成剤の使用量を調整する方法などが挙げられる。孔形成剤の使用量は、多孔質膜に含まれる樹脂100重量部に対して、100～300重量部であることが好ましく、100～200重量部であることがより好ましい。

【0051】

さらに加えて、工程（5）における熱固定温度は、好ましくは100℃以上、140℃以下であり、より好ましくは105℃以上、120℃以上である。熱固定温度が140℃を超えると多孔質膜が有する細孔が潰れて閉塞するおそれがある。

【0052】

[多孔質層]

本発明に係る多孔質層は、微粒子を含んでもよく、通常、樹脂を含んでなる樹脂層である。本発明に係る多孔質層は、好ましくは、多孔質膜の片面または両面に積層される耐熱層または接着層である。多孔質層を構成する樹脂は、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。多孔質膜の片面に多孔質層が積層される場合には、当該多孔質層は、好ましくは、非水電解液二次電池としたときの、多孔質膜における正極と対向する面に積層され、より好ましくは、正極と接する面に積層される。

【0053】

当該樹脂としては、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（P V D F）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、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の水溶性ポリマー等が挙げられる。

10

【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'-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

【0055】

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。中でも、多孔質層が正極に対向して配置される場合には、電池作動時の酸性劣化による、非水電解液二次電池のレート特性や抵抗特性（液抵抗）等の各種性能を維持し易いため、含フッ素樹脂または含フッ素ゴムがさらに好ましく、ポリフッ化ビニリデン系樹脂（フッ化ビニリデンの単独重合体（すなわちポリフッ化ビニリデン）、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等との共重合体）が特に好ましい。水溶性ポリマーは、多孔質層を形成するときの溶媒として水を用いることができるため、プロセスや環境負荷の面からより好ましく、セルロースエーテル、アルギン酸ナトリウムがさらに好ましく、セルロースエーテルが特に好ましい。

30

【0056】

セルロースエーテルとしては、具体的には、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、シアンエチルセルロース、オキシエチルセルロース等が挙げられ、長時間にわたる使用における劣化が少なく、化学的な安定性に優れているCMCおよびHECがより好ましく、CMCが特に好ましい。

40

【0057】

本明細書における微粒子とは、一般にフィラーと称される有機微粒子または無機微粒子のことである。従って、上記樹脂は、微粒子同士、並びに微粒子と多孔質膜とを結着させるバインダー樹脂としての機能を有することとなる。また、上記微粒子は、絶縁性微粒子が好ましい。

【0058】

本発明において多孔質層に含まれる有機微粒子としては、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

50

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フッ化エチレンー6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレンーエチレン共重合体、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；等が挙げられる。これらの有機微粒子は、絶縁性微粒子である。

【0059】

本発明において多孔質層に含まれる無機微粒子としては、具体的には、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、シリカ、ハイドロタルサイト、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、ベーマイト、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、窒化チタン、アルミナ（酸化アルミニウム）、窒化アルミニウム、マイカ、ゼオライト、ガラス等の無機物からなるフィラーが挙げられる。これらの無機微粒子は、絶縁性微粒子である。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

10

【0060】

上記フィラーのうち、無機物からなるフィラーが好適であり、シリカ、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、マイカ、ゼオライト、水酸化アルミニウム、ベーマ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、水酸化アルミニウム、ベーマイトおよびアルミナからなる群から選択される少なくとも1種の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、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ等の多くの結晶形が存在するが、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、 α -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、何れの形状であってもよい。

【0062】

多孔質層がフィラーを含んでいる場合において、フィラーの含有量は、多孔質層の1～99体積%であることが好ましく、5～95体積%であることがより好ましい。フィラーの含有量を上記範囲とすることにより、フィラー同士の接触によって形成される空隙が、樹脂等によって閉塞されることが少なくなり、十分なイオン透過性を得ることができると共に、単位面積当たりの目付を適切な値にすることができる。

30

【0063】

微粒子は、粒子径や比表面積が互いに異なる2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0064】

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

40

【0065】

本発明に係る多孔質層の膜厚は、非水電解液二次電池用積層セパレータである積層体の膜厚を考慮して適宜決定すればよいものの、多孔質膜を基材として用い、多孔質膜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、0.5～15 μm （片面当たり）であることが好ましく、2～10 μm （片面当たり）であることがより好ましい。

【0066】

多孔質層の膜厚が1 μm 未満であると、積層体を非水電解液二次電池用積層セパレータ

50

として用いたときに、電池の破損等による内部短絡を十分に防止することができない。また、多孔質層における電解液の保持量が低下する。一方、多孔質層の膜厚が両面の合計で $30\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、積層体を非水電解液二次電池用積層セパレータとして用いたときに、当該セパレータ全域におけるリチウムイオンの透過抵抗が増加するので、サイクルを繰り返すと正極が劣化し、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。

【0067】

多孔質層の物性に関する下記説明においては、多孔質膜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、多孔質膜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。

10

【0068】

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ものの、積層体を非水電解液二次電池用積層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、 $1\sim 20\text{ g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、 $2\sim 10\text{ g}/\text{m}^2$ 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、積層体を非水電解液二次電池用積層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。

【0069】

多孔質層の空隙率は、十分なイオン透過性を得ることができるように、 $20\sim 90$ 体積%であることが好ましく、 $30\sim 80$ 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、上記多孔質層および上記多孔質層を含む非水電解液二次電池用積層セパレータが、十分なイオン透過性を得ることができるように、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

20

【0070】**[積層体]**

本発明の非水電解液二次電池用積層セパレータである積層体は、上述の多孔質膜の片面または両面に上述の多孔質層が積層している構成を備える。

【0071】

本発明における積層体の膜厚は、 $5.5\text{ }\mu\text{m}\sim 45\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $6\text{ }\mu\text{m}\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

30

【0072】

本発明における積層体の透気度は、ガーレ値で $30\sim 1000\text{ sec}/100\text{ mL}$ であることが好ましく、 $50\sim 800\text{ sec}/100\text{ mL}$ 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、積層体を非水電解液二次電池用積層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、非水電解液二次電池用積層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。

40

【0073】

尚、本発明における積層体は、上記多孔質膜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。

【0074】

本発明における積層体は、引張クリープコンプライアンスが特定の範囲である多孔質膜を基材として含む。よって、当該積層体を非水電解液二次電池用積層セパレータとして含む非水電解液二次電池の充放電時の電極の体積変化に、当該積層体が適度に追従すること

50

ができ、結果として、当該非水電解液二次電池は、優れたレート特性を有する。

【0075】

[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、例えば、後述する塗工液を上記多孔質膜の表面に塗布し、乾燥させることによって多孔質層を析出させる方法が挙げられる。

【0076】

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。

【0077】

上記溶媒（分散媒）は、多孔質膜に悪影響を及ぼさず、上記樹脂を均一かつ安定に溶解し、上記微粒子を均一かつ安定に分散させることができればよく、特に限定されるものではない。上記溶媒（分散媒）としては、具体的には、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール；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。上記溶媒（分散媒）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。

【0078】

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。塗工液の形成方法としては、具体的には、例えば、機械攪拌法、超音波分散法、高圧分散法、メディア分散法等が挙げられる。また、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。

【0079】

塗工液の多孔質膜への塗布方法、つまり、必要に応じて親水化処理が施された多孔質膜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。多孔質膜の両面に多孔質層を積層する場合においては、多孔質膜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、多孔質膜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、塗工液を多孔質膜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膜とを圧着させ、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、塗布面に多孔質膜を圧着させ、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；塗工液中に多孔質膜を浸漬し、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。

【0080】

上記塗工液を多孔質膜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。塗工液の塗布方法としては、従来

10

20

30

40

50

公知の方法を採用することができ、具体的には、例えば、グラビアコーター法、小径グラビアコーター法、リバースロールコーター法、トランスファロールコーター法、キスコーター法、ディップコーター法、ナイフコーター法、エアドクターブレードコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、スクイズコーター法、キャストコーター法、パーコーター法、ダイコーター法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法等が挙げられる。

【0081】

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）を十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膜または支持体を上記溶媒Xに浸漬し、多孔質膜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、多孔質膜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、多孔質膜の細孔が収縮して透気度が低下することを回避するために、多孔質膜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。

【0082】

上記乾燥には、通常の乾燥装置を用いることができる。

【0083】

[実施形態3：非水電解液二次電池用部材、実施形態4：非水電解液二次電池]

本発明の実施形態3に係る非水電解液二次電池用部材は、正極、本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータ、または本発明の実施形態2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータ、および負極がこの順で配置されていることを特徴とする。また、本発明の実施形態4に係る非水電解液二次電池は、本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータ、または本発明の実施形態2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを含むことを特徴とし、本発明の実施形態3に係る非水電解液二次電池用部材を含むことが好ましい。尚、本発明の実施形態4に係る非水電解液二次電池は、他に非水電解液を含む。

【0084】

[非水電解液]

本発明における非水電解液は、一般に非水電解液二次電池に使用される非水電解液であり、特に限定されないが、例えば、リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる非水電解液を用いることができる。リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 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、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_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。

【0085】

本発明における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、 γ -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-メチルー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。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。

10

【0086】

〔正極〕

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。

【0087】

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、コバルト酸リチウム等の α -NaFeO₂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。

20

【0088】

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さらに好ましい。中でもAlまたはMnを含み、かつ、Ni比率が85%以上、さらに好ましくは90%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。

30

【0089】

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。

【0090】

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、およ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、スチ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

【0091】

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。

50

【0092】

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。

【0093】

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。

【0094】

〔負極〕

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、および、上記結着剤が含まれる。

【0095】

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；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（AlSb、 Mg_2Si 、 $NiSi_2$ ）、リチウム窒素化合物（ $Li_{3-x}M_xN$ （M：遷移金属））等が挙げられる。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。また、黒鉛とシリコンの混合物であってもよく、その黒鉛を構成する炭素（C）に対するSiの比率が5%以上である負極活物質が好ましく、10%以上である負極活物質がより好ましい。

【0096】

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。

【0097】

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。

【0098】

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材、および、上記結着剤が含まれる。

【0099】

本発明の非水電解液二次電池用部材の製造方法としては、例えば、上記正極、上述の多孔質膜、または上述の積層体、および負極をこの順で配置する方法が挙げられる。また、本発明の非水電解液二次電池の製造方法としては、例えば、上記方法にて非水電解液二次電池用部材を形成した後、非水電解液二次電池の筐体となる容器に当該非水電解液二次電池用部材を入れ、次いで、当該容器内を非水電解液で満たした後、減圧しつつ密閉することにより、本発明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

10

20

30

40

50

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用部材および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。

【0100】

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、特定の時間における引張クリープコンプライアンスが特定の範囲である、多孔質膜をセパレータまたはセパレータ基材として含む。そのため、本発明の非水電解液二次電池用部材を備える非水電解液二次電池および本発明の非水電解液二次電池は、高速充放電を行った場合のレート特性の低下が抑制され、レート特性に優れる。

10

【0101】

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。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。

【実施例】

【0102】

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。

20

【0103】

[測定]

以下の実施例および比較例において、ポリオレフィン樹脂組成物のメルトフローレート（MFR）、並びに、非水電解液二次電池用セパレータにおける、厚さ、空隙率および引張クリープコンプライアンス（J（t））、並びに、非水電解液二次電池のレート特性（20℃/0.2℃）を測定した。

【0104】

（a）厚さ（単位：μm）

実施例および比較例にて製造した非水電解液二次電池用セパレータである多孔質膜の厚さを、JIS規格（K 7130-1992）に従い、株式会社ミットヨ製の高精度デジタル測長機を用いて測定した。

30

【0105】

（b）空隙率（単位：体積％）

実施例および比較例にて製造した非水電解液二次電池用セパレータである多孔質膜の空隙率を、以下に示す方法にて測定した。

（i）製造した多孔質膜を一辺の長さ10cmの正方形に切り取り、その切り取った小片の重量：W（g）を測定した。

（ii）（a）にて測定した多孔質膜の厚さを、その単位を「cm」に変更し、E（cm）とした。

（iii）（i）にて重量を測定した後の小片を粉碎し、微粉末とした。当該粉末を容器に充填し、圧縮した後、その体積：V（cm³）を測定した。以下の式（1）に従い、上記微粉末の体積：V（cm³）と、重量：W（g）とから、上記多孔質膜を構成する樹脂組成物の真密度：ρ（g/cm³）を算出した。

40

$$\text{真密度 } \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = W \text{ (g)} / V \text{ (cm}^3\text{)} \quad \cdots (1)$$

（iv）以下の式（2）に従い、（i）～（iii）にて測定・算出した、重量：W（g）、厚さ：E（cm）および真密度：ρ（g/cm³）から、空隙率（体積％）を算出した。

$$\text{空隙率 (体積\%)} = [1 - \{W / \rho\} / (10 \times 10 \times E)] \times 100 \quad \cdots (2)$$

（c）引張クリープコンプライアンス（J（t））（単位：GPa⁻¹）

温度23℃、湿度50％にて、多孔質膜に対してTD方向に30MPaの応力を加える

50

条件下にて、J I S K 7 1 1 5に基づき、特定の時間（ t ）における「引張クリープ弾性率」を測定し、その逆数を取ることによって、引張クリープコンプライアンス $J(t)$ を算出した。なお、時間 t に関して、1秒～3600秒の範囲にて、1秒毎に引張クリープコンプライアンスの値： J の測定を行った。

【0106】

（d）メルトフローレート（MFR）（単位： $g/10$ 分）

以下の測定条件にて、J I S K 7 1 2 0-1に準拠して、実施例、比較例におけるポリオレフィン樹脂組成物のメルトフローレート（MFR）を測定した。

測定条件：

- ・オリフィス：直径3mm×長さ10mm
- ・測定温度：240℃
- ・荷重：21.6kg。

10

【0107】

（e）レート特性（%）

実施例、比較例にて製造された充放電サイクルを経ていない、新たな非水電解液二次電池に対して、25℃で電圧範囲；4.1～2.7V、電流値；0.2C（1時間率の放電容量による定格容量を1時間で放電する電流値を1Cとする、以下も同様）を1サイクルとして、4サイクルの初期充放電を行った。

【0108】

上記初期充放電後、当該非水電解液二次電池に対して、55℃、充電電流値；1C、放電電流値が0.2Cの定電流を用いて3サイクルの充放電を行い、さらに、20Cの定電流を用いて、3サイクルの充放電を行い、それぞれの場合の放電容量を測定した。

20

【0109】

放電電流値が0.2Cと20Cにおける、それぞれ3サイクル目の放電容量を放電容量の測定値とした。続いて、得られた0.2Cにおける放電容量と、20Cにおける放電容量の測定値を用いて、以下の式（3）に従い、レート特性を求めた。

レート特性（%）＝（20C放電容量／0.2C放電容量）×100 …（3）

[実施例1]

＜非水電解液二次電池用セパレータの製造＞

超高分子量ポリエチレン粉末（GUR4032、ティコナ社製）を70重量%、重量平均分子量1000のポリエチレンワックス（FNP-0115、日本精錬社製）30重量%の割合となるように両者を混合した後、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの合計を100重量部として、酸化防止剤（Irg1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）0.4重量%、酸化防止剤（P168、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）0.1重量%、ステアリン酸ナトリウム1.3重量%を加え、更に全体積に対して36体積%となるように平均孔径0.1 μ mの炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製）を加え、これらを粉末のままヘンシェルミキサーで混合し、混合物1を得た。その後、混合物1を、二軸混練機で熔融混練してポリオレフィン樹脂組成物1を得た。ポリオレフィン樹脂組成物1のメルトフローレート（MFR）は35g／10分であった。ポリオレフィン樹脂組成物1を表面温度が150℃の一對のロールにて圧延し、圧延シート1を作成した。さらにその後、圧延シート1を塩酸水溶液（塩酸4mol／L、非イオン系界面活性剤0.5重量%）に浸漬させることにより、圧延シート1から炭酸カルシウムを除去し、続いて105℃で6.2倍に延伸し、さらに120℃で熱固定を行い、多孔膜1を得た。多孔膜1を非水電解液二次電池用セパレータ1とした。

30

40

【0110】

＜非水電解液二次電池の作製＞

（正極の作製）

LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂／導電材／PVDF（重量比92／5／3）をアルミニウム箔に塗布することにより製造された市販の正極を用いた。上記正極を、正極活物質層が形成された部分の大きさが40mm×35mmであり、かつその外周に幅1

50

3 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 μm 、密度は2.50 g/cm^3 であった。

【0111】

(負極の作製)

黒鉛／スチレンー1，3-ブタジエン共重合体／カルボキシメチルセルロースナトリウム（重量比98／1／1）を銅箔に塗布することにより製造された市販の負極を用いた。上記負極を、負極活物質層が形成された部分の大きさが50 mm×40 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 μm 、密度は1.40 g/cm^3 であった。

10

【0112】

(非水電解液二次電池の製造)

ラミネートパウチ内で、上記正極、多孔膜1（電解液二次電池用セパレータ1）、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1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。

【0113】

続いて、非水電解液二次電池用部材1を、予め作製していた、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、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートを3：5：2（体積比）で混合してなる混合溶媒に、 LiPF_6 を1 mol/Lとなるように溶解して調製した。そして、袋内を減圧しつつ、当該袋をヒートシールすることにより、非水電解液二次電池1を作製した。

20

【0114】

[実施例2]

熱固定温度を115℃とした以外は、実施例1と同様にして、多孔膜2を得た。多孔膜2を非水電解液二次電池用セパレータ2とした。

【0115】

多孔膜1の代わりに多孔膜2を使用した以外は、実施例1と同様の方法にて、非水電解液二次電池2を作製した。

30

【0116】

[比較例1]

超高分子量ポリエチレン粉末（GUR2024、ティコナ社製）を68重量%、重量平均分子量1000のポリエチレンワックス（FNPO115、日本精錬社製）32重量%の割合となるように両者を混合した後、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの合計を100重量部として、酸化防止剤（Irg1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）0.4重量%、酸化防止剤（P168、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）0.1重量%、ステアリン酸ナトリウム1.3重量%を加え、更に全体積に対して38体積%となるように平均孔径0.1 μm の炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製）を加え、これらを粉末のままヘンシェルミキサーで混合し、混合物3を得た。その後、混合物3を、二軸混練機で熔融混練してポリオレフィン樹脂組成物3を得た。ポリオレフィン樹脂組成物3のメルトフローレート（MFR）は15 g/10分であった。ポリオレフィン樹脂組成物3を表面温度が150℃の一對のロールにて圧延し、圧延シート3を作成した。さらにその後、圧延シート3を塩酸水溶液（塩酸4 mol/L、非イオン系界面活性剤0.5重量%）に浸漬させることにより、圧延シート1から炭酸カルシウムを除去し、続いて100℃で6.2倍に延伸し、さらに126℃で熱固定を行い、多孔膜3を得た。多孔膜3を非水電解液二次電池用セパレータ3とした。

40

【0117】

多孔膜1の代わりに多孔膜3を使用した以外は、実施例1と同様の方法にて、非水電解液二次電池3を作製した。

50

【0118】

[比較例2]

超高分子量ポリエチレン粉末（GUR4032、ティコナ社製）を71.5重量%、重量平均分子量1000のポリエチレンワックス（FNP-0115、日本精錬社製）28.5重量%の割合となるように両者を混合した後、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの合計を100重量部として、酸化防止剤（Irg1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）0.4重量%、酸化防止剤（P168、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）0.1重量%、ステアリン酸ナトリウム1.3重量%を加え、更に全体積に対して37体積%となるように平均孔径0.1 μ mの炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製）を加え、これらを粉末のままヘンシェルミキサーで混合し、混合物4を得た。その後、混合物4を、二軸混練機で溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物4を得た。ポリオレフィン樹脂組成物4のメルトフローレート（MFR）は30g/10分であった。ポリオレフィン樹脂組成物4を表面温度が150℃の一对のロールにて圧延し、圧延シート4を作成した。さらにその後、圧延シート4を塩酸水溶液（塩酸4mol/L、非イオン系界面活性剤0.5重量%）に浸漬させることにより、圧延シート4から炭酸カルシウムを除去し、続いて100℃で7.0倍に延伸し、さらに123℃で熱固定を行い、多孔膜4を得た。多孔膜4を非水電解液二次電池用セパレータ4とした。

10

【0119】

多孔膜1の代わりに多孔膜4を使用した以外は、実施例1と同様の方法にて、非水電解液二次電池4を作製した。

20

【0120】

[測定結果]

実施例1、2および比較例1、2にて得られた非水電解液二次電池用セパレータ1～4の「厚さ」、「空隙率」、および「引張クリープコンプライアンス」を上述の方法にて測定した。上記引張クリープコンプライアンスと時間（t）との関係を示すグラフを図1に記載した。また、t=300秒、1800秒、3600秒のときの引張クリープコンプライアンスの値を、表1に記載した。

【0121】

【表1】

	時間t（秒）における引張クリープコンプライアンス（GPa ⁻¹ ）		
	t=300秒	t=1800秒	t=3600秒
実施例1	5.4	10.6	14.5
実施例2	8.8	18.8	24.2
比較例1	3.6	6.6	8.5
比較例2	4.0	6.8	8.3

30

【0122】

また、実施例1、2および比較例1、2にて得られた非水電解液二次電池1～4の「レート特性」を上述の方法で測定した。上記「厚さ」、「空隙率」、および上記「レート特性」の測定結果を表2に示す。また、上記「レート特性」と、「空隙率/厚さ」との関係を図1に示す。

40

【0123】

【表 2】

	非水電解液二次電池用セパレータの物性			レート特性 (%)
	厚さ (μm)	空隙率 (体積%)	空隙率/厚さ (体積%/ μm)	
実施例 1	15.4	53	3.4	77
実施例 2	15.0	65	4.3	84
比較例 1	10.4	37	3.6	60
比較例 2	10.1	50	5.0	78

10

【0124】

[結論]

表1の記載から、実施例1、2にて作製した非水電解液二次電池用セパレータは、比較例1、2にて作製した非水電解液二次電池用セパレータよりも、同じ時間 t における引張クリープコンプライアンス(J)が大きくなり、以下の(i)～(iii)に示す要件を1つ以上充足することが分かった。

(i) $t = 300$ 秒のとき、 J が、 $4.5 \sim 14.0 \text{ GPa}^{-1}$ 、

(ii) $t = 1800$ 秒のとき、 J が、 $9.0 \sim 25.0 \text{ GPa}^{-1}$ 、

(iii) $t = 3600$ 秒のとき、 J が、 $12.0 \sim 32.0 \text{ GPa}^{-1}$ 。

【0125】

20

また、非水電解液二次電池のレート特性は、セパレータの空隙率/厚さの値に依存することが、一般に知られている。表2および図1の記載から、セパレータの空隙率/厚さの値がほぼ同等である、実施例1と比較例1、および、実施例2と比較例2を比較すると、実施例1、2にて作製した非水電解液二次電池の方が、レート特性が高いことが分かった。

【0126】

上述の事項から、上記(i)～(iii)の要件を1つ以上充足する非水電解液二次電池用セパレータを使用した非水電解液二次電池は、レート特性に優れることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0127】

30

本発明の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積層セパレータは、レート特性に優れる非水電解液二次電池の製造に好適に利用することができる。

【要約】

【課題】レート特性に優れる非水電解液二次電池用のセパレータを提供する。

【解決手段】多孔質膜からなる非水電解液二次電池用セパレータは、 30 MPa の応力を t 秒間かけた場合の引張クリープコンプライアンスの値 J が、以下の3つの要件の何れか1つ以上を充足する：

(i) $t = 300$ 秒、 $J = 4.5 \sim 14.0 \text{ GPa}^{-1}$ 、

(ii) $t = 1800$ 秒、 $J = 9.0 \sim 25.0 \text{ GPa}^{-1}$ 、

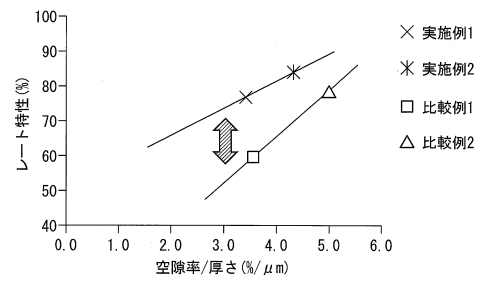
(iii) $t = 3600$ 秒、 $J = 12.0 \sim 32.0 \text{ GPa}^{-1}$ 。

40

【選択図】図1

【図 1】

図 1



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 3 2 B	5/32	(2006.01)	C 0 8 L	23/00	
B 3 2 B	27/32	(2006.01)	B 3 2 B	5/32	
			B 3 2 B	27/32	Z

(56)参考文献 特開2002-358944 (JP, A)
特開平10-334877 (JP, A)
特開平10-106530 (JP, A)
特開2015-24658 (JP, A)
特開2015-110744 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 2 / 1 6
B 3 2 B 5 / 3 2
B 3 2 B 2 7 / 3 2
C 0 8 J 9 / 2 6
C 0 8 L 2 3 / 0 0
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 6
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)