

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6725251号
(P6725251)

(45) 発行日 令和2年7月15日 (2020.7.15)

(24) 登録日 令和2年6月29日 (2020.6.29)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 2/16 P
	HO 1 M 2/16 M
	HO 1 M 10/0566

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2016-4391 (P2016-4391)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成28年1月13日 (2016.1.13)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2017-84754 (P2017-84754A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成29年5月18日 (2017.5.18)	(74) 代理人	100127498
審査請求日	平成30年9月13日 (2018.9.13)		弁理士 長谷川 和哉
(31) 優先権主張番号	特願2015-213355 (P2015-213355)	(74) 代理人	100146329
(32) 優先日	平成27年10月29日 (2015.10.29)		弁理士 鶴田 健太郎
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(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号 住友化学株式会社内
		(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9号 住友化学株式会社内
		審査官	小森 利永子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン系樹脂を含む多孔質フィルムと、多孔質層とからなる非水電解液二次電池用積層セパレータであって、

前記多孔質層は、前記非水電解液二次電池用積層セパレータの最外層であり、

前記多孔質層表面における60°の鏡面光沢度が3～26%であり、

前記多孔質層の体積目付が0.1～2.5cm³/m²であり、

前記多孔質層の平均膜厚が、前記多孔質フィルムの片面において0.5μm～10μmであり、

前記多孔質層は、フィラーおよび樹脂を含み、

前記フィラーおよび前記樹脂の総量に占める前記フィラーの割合が、5～99質量%であり、

前記フィラーが、アルミナ（酸化アルミニウム）、マイカ、およびフルオロアパタイトからなる群から選択される少なくとも1種のフィラーであり、

前記多孔質フィルムの体積基準の空隙率が0.2～0.8であり、

前記多孔質フィルムの平均孔径が0.01μm以上、0.14μm以下であり、

前記多孔質フィルムの透気度が、ガーレ値にて、30～500秒/100ccであ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2】

前記多孔質層は、空隙率が30%～60%である、請求項1に係る非水電解液二次電池

10

20

用積層セパレータ。

【請求項 3】

前記多孔質層が、前記多孔質フィルムの少なくとも一方の面に積層されている、請求項 1 または 2 に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ。

【請求項 4】

前記樹脂が、ポリオレフィン、含フッ素樹脂、含フッ素ゴム、芳香族ポリアミド、全芳香族ポリアミド、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、融点又はガラス転移温度が 180 以上の樹脂、及び、水溶性ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも一つである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ。

10

【請求項 5】

前記樹脂が、含フッ素樹脂、含フッ素ゴム、及び、水溶性ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも一つである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ。

【請求項 6】

前記多孔質フィルムの突き刺し強度が 2 N 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ。

【請求項 7】

正極、請求項 1 ~ 6 のいずれか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なる非水電解液二次電池用部材。

20

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の非水電解液二次電池用積層セパレータを含む非水電解液二次電池。

【請求項 9】

多孔質フィルムの表面上に多孔質層を形成する工程と、

前記多孔質層表面における 60 ° の鏡面光沢度を、前記多孔質層表面に、ケトン、アミド、環状カーボネート、鎖状カーボネートおよび環状エステルから選択される有機溶剤を用いて薬剤処理を施すことによって調整する工程と、を含み、

前記多孔質層は、60 ° の鏡面光沢度が 3 ~ 26 % であり、前記多孔質フィルムの片面において平均膜厚が 0.5 μm ~ 10 μm であり、かつ、体積目付が 0.1 ~ 2.5 cm³ / m² であり、

30

前記多孔質層は、フィラーおよび樹脂を含み、

前記フィラーおよび前記樹脂の総量に占める前記フィラーの割合が、5 ~ 99 質量% であり、

前記多孔質フィルムの体積基準の空隙率が 0.2 ~ 0.8 であり、

前記多孔質フィルムの平均孔径が 0.01 μm 以上、0.14 μm 以下であり、

前記多孔質フィルムの透気度が、ガーレ値にて、30 ~ 500 秒 / 100 cc である、
非水電解液二次電池用積層セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、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に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池等の非水電解液二次電池は、現在、パーソナルコンピュータ、携帯電話、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】

リチウム二次電池に代表されるこれら非水電解液二次電池は、エネルギー密度が高く、

50

それ故に、電池の破損或いは電池を用いている機器の破損によって内部短絡又は外部短絡が生じた場合には、大電流が流れて発熱することがある。そのため、非水電解液二次電池には、一定量以上の発熱を防止することによって、高い安全性を確保することが求められている。

【0004】

非水電解液二次電池の安全性を確保する手段としては、異常な発熱が生じたときに、セパレータによって正極および負極間のイオンの通過を遮断して、更なる発熱を防止するシャットダウン機能を付与する方法が一般的である。つまり、非水電解液二次電池においては、正極と負極との間に配置されるセパレータに、例えば正極および負極間の内部短絡等が原因となって当該電池内に異常な電流が流れたときに、その電流を遮断して過大電流が流れることを阻止（シャットダウン）して更なる発熱を抑制する機能を付与する方法が一般的である。前記セパレータとしては、異常な発熱が生じたときに例えば約80～180

10

で溶融するポリオレフィン系樹脂を主成分とする膜状の多孔質フィルムが一般的に用いられている。

【0005】

また、多孔質フィルムから構成されたセパレータの機能向上のために、多孔質フィルムの少なくとも一方の面に多孔質膜を積層する技術が知られている。例えば、特許文献1には、電池の内部短絡の防止のために、ポリオレフィン系樹脂からなる微多孔性シートであるセパレータと、無機フィラーと膜結着剤とを含む多孔膜とを積層することが記載されている。そして、当該多孔膜の85°の鏡面光沢度が規定することで、薄く均一で、柔軟性に優れた多孔膜を実現している。

20

【0006】

さらに、特許文献2には、ポリエチレン製の微多孔フィルムに、絶縁性微粒子および有機バインダーを含む組成物を塗布したセパレータにおいて、60°の鏡面光沢度を規定することで、短絡防止および信頼性の向上を図っている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2005-294216号公報（2005年10月20日公開）

【特許文献2】特開2014-17264号公報（2014年1月30日公開）

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記の特許文献1、2は、柔軟性の向上や、短絡防止、信頼性の向上を目的としており、サイクル特性については考慮されていない。

【0009】

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、サイクル特性の低下を抑制する非水電解液二次電池用積層セパレータを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

40

本発明者は、多孔質フィルムと多孔質層とを含む非水電解液二次電池用積層セパレータにおいて、多孔質層表面における60°の鏡面光沢度および多孔質層の体積目付が非水電解液二次電池のサイクル特性と関係することに初めて着目し、当該鏡面光沢度および体積目付を所定範囲内にすることにより、非水電解液二次電池のサイクル特性の低下を抑制できることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0011】

本発明に係る非水電解液二次電池用積層セパレータは、前記の問題を解決するためのものであり、ポリオレフィン系樹脂を含む多孔質フィルムと、多孔質層と、を含む非水電解液二次電池用積層セパレータであって、前記多孔質層表面における60°の鏡面光沢度が3～26%であり、前記多孔質層の体積目付が0.1～2.5cm³/m²であることを

50

特徴とする。

【0012】

さらに、本発明に係る非水電解液二次電池用積層セパレータにおいて、前記多孔質層が、フィラーを含むことが好ましい。

【0013】

さらに、本発明に係る非水電解液二次電池用積層セパレータにおいて、前記多孔質層が、フィラーおよび樹脂を含んでおり、前記フィラーおよび樹脂の総量に占める前記フィラーの割合が、50～99質量%であることが好ましい。

【0014】

さらに、本発明に係る非水電解液二次電池用積層セパレータにおいて、前記多孔質フィルム

10

の突き刺し強度が2N以上であることが好ましい。

【0015】

さらに、本発明に係る非水電解液二次電池用積層セパレータにおいて、前記多孔質フィルムの平均孔径は0.14μm以下であることが好ましい。

【0016】

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。

【0017】

また、本発明に係る非水電解液二次電池は、上記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。

20

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、非水電解液二次電池のサイクル特性の低下を抑制する効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0019】

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、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上B以下」を意味する。

30

【0020】

〔1. 非水電解液二次電池用積層セパレータ〕

本発明に係る非水電解液二次電池用積層セパレータは、非水電解液二次電池において正極と負極との間に配置され、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする膜状の多孔質フィルムと、多孔質フィルムの少なくとも一方の面に積層された多孔質層とを含む。

【0021】

〔1-1. 多孔質フィルム〕

多孔質フィルムは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質かつ膜状の基材（ポリオレフィン系多孔質基材）であればよく、その内部に連結した細孔を有す構造を有し、一方の面から他方の面に気体や液体が透過可能であるフィルムである。すなわち、本発明における多孔質フィルムは、孔を有するフィルムであって、繊維が折り重なった不織布とは異なるものである。

40

【0022】

多孔質フィルムは、電池が発熱したときに溶融して、非水電解液二次電池用セパレータを無孔化することにより、該非水電解液二次電池用セパレータにシャットダウン機能を付与するものであり得る。多孔質フィルムは、1つ層からな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。

【0023】

多孔質フィルムの体積基準の空隙率は、電解液の保持量を高めると共に、過大電流が流

50

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、 $0.2 \sim 0.8$ （ $20 \sim 80$ 体積％）であることが好ましく、 $0.3 \sim 0.75$ （ $30 \sim 75$ 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平均径（平均細孔径）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、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、 $0.14 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、また、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0024】

上記多孔質フィルムの平均細孔径を制御する方法としては、例えば、孔径を小さくする場合、多孔質フィルムの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、ポリオレフィン系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。

【0025】

多孔質フィルムの平均細孔径が減少すると、基材内部の細孔へ上記電解液を導入する駆動力になると推定される毛細管力が増大すると考えられる。また、平均細孔径が小さいことで、リチウム金属によるデンドライト（樹枝状晶）の生成を抑制することができる。

【0026】

また、多孔質フィルムの空隙率が増大すると、上記ポリオレフィン基材における上記電解液が浸透できないポリオレフィンが存在する箇所の体積が減少すると考えられる。

【0027】

多孔質フィルムの突き刺し強度は、 2 N 以上が好ましく、 3 N 以上がより好ましい。突き刺し強度が小さすぎると、電池組立プロセスの正負極とセパレータとの積層捲回操作や、捲回群の圧縮操作、または電池に外部から圧力がかけられた場合等において、正負極活物質粒子によってセパレータが突き破られ、正負極が短絡するおそれがある。また、多孔質フィルムの突き刺し強度は、 10 N 以下が好ましく、 8 N 以下がより好ましい。

【0028】

多孔質フィルムにおけるポリオレフィン系樹脂成分の割合は、多孔質フィルム全体の 50 体積％以上であることを必須とし、 90 体積％以上であることが好ましく、 95 体積％以上であることがより好ましい。多孔質フィルムのポリオレフィン系樹脂成分には、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ の高分子量成分が含まれていることが好ましい。特に多孔質フィルムのポリオレフィン成分として重量平均分子量 100 万以上のポリオレフィン成分が含まれることにより、多孔質フィルム（つまり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好ましい。

【0029】

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 -ヘキセンなどを重合した高分子量の単独重合体又は共重合体を挙げることができる。多孔質フィルムは、これらのポリオレフィンを単独にて含む層、及び／又は、これらのポリオレフィンの 2 種以上を含む層、であり得る。特に、エチレンを主体とする高分子量のポリエチレンが好ましい。なお、多孔質フィルムは、当該層の機能を損なわない範囲で、ポリオレフィン以外の成分を含むことを妨げない。

【0030】

多孔質フィルムの透気度は、通常、ガーレ値で $30 \sim 500$ 秒/ 100 cc の範囲であり、好ましくは、 $50 \sim 300$ 秒/ 100 cc の範囲である。多孔質フィルムが、前記範囲の透気度を有すると、セパレータとして用いた際に、十分なイオン透過性を得ることができる。

【0031】

多孔質フィルムの膜厚は、非水電解液二次電池用積層セパレータの積層数を勘案して適宜決定される。特に多孔質フィルムの片面（又は両面）に多孔質層が形成されるため、 $4 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましく、 $7 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましい。また、多孔質フィルムの目付は、強度、膜厚、ハンドリング性及び重量、さらには、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できる点で、通常、 $4 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であり、 $5 \sim 12 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0032】

このような多孔質フィルムの製造方法は、公知の手法を用いることができ、特に限定されない。例えば、特開平7-29563号公報に記載されたように、熱可塑性樹脂に孔形成剤を加えてフィルム成形した後、該孔形成剤を適当な溶媒で除去する方法が挙げられる。

10

【0033】

具体的には、例えば、多孔質フィルムが、超高分子量ポリエチレン及び重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン樹脂から形成されてなる場合には、製造コストの観点から、以下に示すような方法により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) 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

(3) 工程(2)で得られたシート中から無機充填剤を除去する工程

20

(4) 工程(3)で得られたシートを延伸して多孔質フィルムを得る工程。

【0034】

〔1-2. 多孔質層〕

本発明に係る多孔質層は、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あるいは液体が通過可能となった層であり得る。また、本実施形態において、多孔質層は、多孔質フィルムの片面または両面にセパレータの最外層として設けられ、電極と接着し得る層となる。

【0035】

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、多孔質層表面における 60° の鏡面光沢度を $3 \sim 26\%$ とすることにより、当該多孔質層を含む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のサイクル特性の低下を抑制できることを見出した。ここで、 60° の鏡面光沢度は、入射角および受光角が 60° である場合の光沢度を示しており、JIS Z 8741に規定される測定方法により測定される。多孔質層の鏡面光沢度は、多孔質層の緻密性や均一性などに関係するパラメータである。

30

【0036】

鏡面光沢度が 3% 未満である場合、多孔質層の均一性が低く、イオン透過性にムラが生じる。その結果、充放電を繰り返すことによる劣化の進行度が速く、サイクル特性が低下する。そのため、鏡面光沢度を 3% 以上とすることにより、多孔質層の不均一性に起因したサイクル特性の低下を抑制することができる。

【0037】

40

一方、鏡面光沢度が 26% を超える場合、多孔質層の緻密性が高くなりすぎ、充放電によって発生する不溶副生成物や気泡による細孔の目詰まりによって、電池内部抵抗を増加させる。また、多孔質層と電極との界面において、電解液が保持される場所が少なく、充放電を繰り返すことにより電解液が部分的に枯渇しやすくなる。その結果、イオン透過性が低下することでサイクル特性が低下する。そのため、鏡面光沢度を 26% 以下とすることにより、不溶副生成物による細孔の目詰まりや多孔質層と電極との界面における電解液の枯渇に起因したサイクル特性の低下を抑制することができる。

【0038】

多孔質層表面の 60° の鏡面光沢度の下限值は、好ましくは 4% 以上であり、より好ましくは 5% 以上である。つまり、鏡面光沢度は、好ましくは 4% 以上 26% 以下であり、

50

より好ましくは5%以上26%以下である。また、鏡面光沢度の上限值は、好ましくは22%以下であり、より好ましくは18%以下である。

【0039】

また、多孔質層の体積目付は、 $0.1 \sim 2.5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ である。当該範囲の体積目付を有する多孔質層において、60°の鏡面光沢度を3~26%とすることにより、サイクル特性の低下を抑制する作用を実現させることができる。多孔質層の体積目付が $0.1 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ 未満の場合、不溶副生成物による細孔の目詰まりや多孔質層と電極との界面における電解液の保持機能が十分ではなく、サイクル特性の低下がみられる。また、多孔質層の体積目付が $2.5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ を超える場合、多孔質層におけるイオン透過性が低下し、初期から電池特性が低くなる。

10

【0040】

多孔質層を構成する樹脂としては、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、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。

20

【0041】

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。

30

【0042】

上記樹脂のうち、含フッ素樹脂、および芳香族ポリアミドがより好ましく、含フッ素樹脂の中でも、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン(VDF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体等のポリフッ化ビニリデン系樹脂がより好ましく、PVDFがさらに好ましい。

40

【0043】

上記多孔質層は、フィラーを含んでもよい。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

50

、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。

【００４４】

上記フィラーのうち、一般に、充填材と称される、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、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 δ -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。

10

【００４５】

各種のフィラーは、１種単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせ使用してよい。

【００４６】

フィラーの体積平均粒子径は、良好な接着性とすべり性の確保及びセパレータの成形性の観点から、 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。その下限値としては $0.1\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、上限値としては $5\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

20

【００４７】

フィラーの粒子形状は任意であり、球形、楕円形、板状、棒状、不定形のいずれでもよい。電池の短絡防止の観点からは、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。

【００４８】

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が、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、電極との接着性がより良好である。

30

【００４９】

多孔質層においては、樹脂及びフィラーの総量に占めるフィラーの割合が５質量％～９９質量％であり、より好ましくは１０質量％～９９質量％、更に好ましくは２５質量％～９９質量％、特に好ましいフィラーの割合は５０質量％～９９質量％である。フィラーの割合が５質量％未満の場合、多孔質層中に占めるフィラーの割合が低く、塗工時などにフィラーが偏在し、結果として多孔質層の均一性が低下することがある、また耐熱性等のフィラーによる付与機能の発現が困難となる。一方、フィラーの割合が９９質量％を超える場合、多孔質層中に占める樹脂の割合が下がるため、フィラー間の結着性が低下し、ハンドリング時のフィラーの脱落等の問題が発生する。

40

【００５０】

多孔質層の平均膜厚は、電極との接着性と高エネルギー密度を確保する観点から、多孔質フィルムの片面において $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【００５１】

多孔質層は、イオン透過性の観点から十分に多孔化された構造であることが好ましい。具体的には、空孔率が３０％～６０％であることが好ましい。多孔質層は、平均孔径が $20\text{nm} \sim 100\text{nm}$ であることが好ましい。

【００５２】

多孔質層の動摩擦係数は、 $0.1 \sim 0.6$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.4$ がより好ましく

50

、0.1～0.3が更に好ましい。動摩擦係数は、JIS K 7125に準じた方法により測定される値である。具体的には、本発明における動摩擦係数は、ヘイドン社製のサーフェイスプロパティテスターを用いて測定される値である。

【0053】

〔2. 非水電解液二次電池用積層セパレータの製造方法〕

本発明に係る非水電解液二次電池用積層セパレータは、上述の非水電解液二次電池用積層セパレータ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。例えば、以下に示す方法(1)～(3)の何れかの1つの方法を用いて、樹脂を含む多孔質層を形成することによって、製造される。

【0054】

(1) 上記多孔質層を形成する樹脂を溶解させた塗工液を、上記多孔質フィルムの表面に塗工した後、そのフィルムを前記樹脂に対して貧溶媒である、析出溶媒に浸漬することによって、前記樹脂から構成された多孔質層を析出させる方法。

【0055】

(2) 上記多孔質層を形成する樹脂を溶解させた塗工液を、上記多孔質フィルムの表面に塗工した後、低沸点プロトン酸を用いて、前記塗工液の液性を酸性とすることによって、前記樹脂から構成された多孔質層を析出させる方法。

【0056】

(3) 上記多孔質層を形成する樹脂を溶解させた塗工液を、上記多孔質フィルムの表面に塗工した後、前記塗工液中の溶媒を蒸発させて、前記樹脂から構成された多孔質層を析出させる方法。

【0057】

さらに、上記方法(1)および(2)の場合は、上記多孔質層が析出した後に、得られた積層体をさらに乾燥させる工程が含まれ得る。

【0058】

樹脂を溶解させる溶媒(分散媒)は、多孔質フィルムに悪影響を及ぼさず、上記樹脂を均一かつ安定に溶解し、上記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。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る用いてもよい。上記方法において、例えば、上記多孔質層を構成する樹脂がポリフッ化ビニリデン(PVDF)系樹脂である場合には、PVDF系樹脂を溶解させる溶媒としては、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒を用いることが好ましく、N-メチルピロリドンがより好ましい。

【0059】

上記析出溶媒には、例えば、塗工液に含まれる溶媒(分散媒)に溶解し、かつ、塗工液に含まれる樹脂を溶解しない他の溶媒(以下、溶媒X)が使用できる。塗工液が塗布されて塗膜が形成された多孔質フィルムを上記溶媒Xに浸漬し、多孔質フィルム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；アセトン等が挙げられる。上記析出溶媒は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせる用いてもよい。上記方法(1)において、例えば、上記多孔質層を構成する樹脂がPVDF系樹脂である場合には、上記多孔質層を析出させるための溶媒としては、イソプロピルアルコールまたはt-ブチルアルコールが好ましい。

【0060】

上記方法(2)において、上記低沸点プロトン酸としては、例えば、塩酸、酢酸等が挙

10

20

30

40

50

げられる。

【0061】

上記方法(3)において、溶媒を蒸発させる方法には、従来公知の乾燥方法が採用される。その中でも、遠赤外線加熱または凍結乾燥は、他の乾燥方法(風乾等)と比較して、上記多孔質層の空孔の形状が析出時に崩れ難いという利点を有する。

【0062】

加えて、本発明における非水電解液二次電池用積層セパレータは、基材となる多孔質フィルムの表面上に以下(4)に示す方法で樹脂を含む多孔質層を形成することによって、製造されても良い。

【0063】

(4)上記多孔質層を形成する樹脂微粒子の水等分散媒に分散させた塗工液を、基材に塗工し、分散媒を乾燥除去することで多孔質層を形成させる方法。

【0064】

上記方法(4)においては、分散媒は水であることが好ましく、また乾燥前の積層膜を低級アルコール類へ浸漬することで、水等の分散媒を希釈、置換しても良く、この場合の低級アルコール類としては、イソプロピルアルコールまたはt-ブチルアルコールが好ましい。

【0065】

さらに、上記多孔質層にフィラーが含まれる場合には、上記多孔質層を形成する樹脂を溶解させた塗工液に、さらにフィラーを分散させたものを用いることによって、フィラーが含まれる多孔質層を形成することができる。

【0066】

塗工液の多孔質フィルムへの塗布方法、つまり、必要に応じて親水化処理が施された多孔質フィルムの表面への多孔質層の形成方法は、特に制限されるものではない。多孔質フィルムの両面に多孔質層を積層する場合においては、多孔質フィルムの一方向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、多孔質フィルム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。

【0067】

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、樹脂とフィラーとの重量比、塗工液の固形分濃度(樹脂濃度とフィラー濃度との和)等を調節することによって制御することができる。

【0068】

上記塗工液を多孔質フィルムに塗布する方法は、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、バーコーター法、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。

【0069】

上記乾燥には、通常の乾燥装置を用いることができる。乾燥温度は、多孔質フィルム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、多孔質フィルム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。

【0070】

多孔質層表面における60°の鏡面光沢度は、紙やすり等による表面処理、酸処理、アルカリ処理、有機溶剤等による薬剤処理、コロナ処理、及び、プラズマ処理等の公知の処理を多孔質表面に施すことによって調整することができる。当該処置を適宜採用することで、60°の鏡面光沢度が3~26%である多孔質層を製造することができる。中でも、有機溶剤等による薬剤処理が好ましい。該有機溶剤としては、アセトン等のケトン；N-

10

20

30

40

50

メチル - 2 - ピロリドン (N M P)、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アミド；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フロロエチレンカーボネート、ジフロロエチレンカーボネート等の環状カーボネート；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、及びそのフッ素置換体等の鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル等が挙げられ、好ましくはジエチルカーボネートである。ジエチルカーボネート等の有機溶剤によって薬剤処理することで、多孔質層表面における 60° の鏡面光沢度は上昇する傾向がある。

【 0 0 7 1 】

〔 2 . 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、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池であって、正極シートと、既述した非水電解液二次電池用積層セパレータと、負極シートとが積層された積層体（非水電解液二次電池用部材）を備えるものであればよく、その他の構成は特に限定されない。非水電解液二次電池は、負極シートと正極シートとが上述した非水電解液二次電池用積層セパレータを介して対向した構造体に電解液が含浸された電池要素が、外装材内に封入された構造を有する。非水電解液二次電池は、特にはリチウムイオン二次電池に好適である。なお、ドーブとは、吸蔵、担持、吸着、又は挿入を意味し、正極等の電極の活物質にリチウムイオンが入る現象を意味する。

【 0 0 7 2 】

正極シートは、正極活物質及びバインダー樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造としてよい。活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。

【 0 0 7 3 】

正極活物質としては、例えばリチウム含有遷移金属酸化物等が挙げられ、具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

バインダー樹脂としては、例えばポリフッ化ビニリデン系樹脂などが挙げられる。導電助剤としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛粉末といった炭素材料が挙げられる。

【 0 0 7 5 】

集電体としては、例えば厚さ $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ の、アルミ箔、チタン箔、ステンレス箔等が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

負極シートは、負極活物質及びバインダー樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造としてよい。活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。負極活物質としては、リチウムを電気化学的に吸蔵し得る材料が挙げられ、具体的には、例えば、炭素材料；ケイ素、スズ、アルミニウム等とリチウムとの合金；などが挙げられる。

【 0 0 7 7 】

バインダー樹脂としては、例えばポリフッ化ビニリデン系樹脂、スチレン - ブタジエンゴムなどが挙げられる。本発明のセパレータは、負極バインダーとしてスチレン - ブタジエンゴムを用いた場合でも、負極に対し十分な接着性を確保できる。導電助剤としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛粉末といった炭素材料が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

集電体としては、例えば厚さ $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ の、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔等が挙げられる。また、前記の負極に代えて、金属リチウム箔を負極として用いてもよい。

【 0 0 7 9 】

電解液は、リチウム塩を非水系溶媒に溶解した溶液である。リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0080】

非水系溶媒としては、非水電解液二次電池において一般に用いられる溶媒がすべて含まれる。例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フロロエチレンカーボネート、ジフロロエチレンカーボネート等の環状カーボネート；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、及びそのフッ素置換体等の鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル；などが挙げられ、これらは単独で用いても混合して用いてもよい。

【0081】

電解液としては、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを質量比（環状カーボネート／鎖状カーボネート）20／80～40／60（より好ましくは30／70）で混合した溶媒に、リチウム塩を0.5M～1.5M溶解したものが好適である。

10

【0082】

外装材としては、金属缶やアルミラミネートフィルム製パック等が挙げられる。電池の形状は角型、円筒型、コイン型等がある。

【0083】

非水電解液二次電池は、例えば、正極シートと負極シートとの間に上述した非水電解液二次電池用積層セパレータを配置した積層体に、電解液を含浸させて外装材（例えばアルミラミネートフィルム製パック）に収容し、前記外装材の上から前記積層体をプレスすることで製造し得る。このとき、電極と非水電解液二次電池用積層セパレータとの接着性を高めるために、プレスは加熱しながらのプレス（熱プレス）とすることが好ましい。

20

【0084】

正極シートと負極シートとの間にセパレータを配置する方式は、正極シート、セパレータ、負極シートこの順に少なくとも1層ずつ積層する方式（いわゆるスタック方式）でもよく、正極シート、セパレータ、負極シート、セパレータをこの順に重ね、長さ方向に捲き回す方式でもよい。

【実施例】

【0085】

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0086】

<鏡面光沢度の測定>

30

鏡面光沢度は、光沢計（日本電色工業株式会社製PG-11M型）を用いて、KB用紙（コクヨ株式会社製、品番；KB-39N）を5枚重ね、その最上に測定する非水電解液二次電池用積層セパレータを載せ、非水電解液二次電池用積層セパレータの入射角および受光角を60°として測定した。

【0087】

なお、非水電解液二次電池用積層セパレータ表面に樹脂粉や無機物等の付着物が存在する場合など、必要に応じ鏡面光沢度測定前にセパレータをジエチルカーボネート（DEC）等の有機溶剤および／または水に浸漬し前記付着物等を洗浄除去した後、溶剤や水を乾燥する等の前処理を行ってもよい。

【0088】

40

<突き刺し強度の測定>

ハンディー圧縮試験機（カトーテック株式会社製、型番；KES-G5）を用いて、多孔質フィルムを12mmのワッシャで固定し、ピンを200mm/minで突き刺したときの最大応力（N）を該フィルムの突き刺し強度とした。ピンは、ピン径1mm、先端0.5Rのものを使用した。

【0089】

<多孔質層の体積目付の測定>

乾燥状態での多孔質層の目付（1平方メートル当たりの重量）を測定し、当該目付を、25での多孔質層の比重で除算することにより、乾燥状態での多孔質層の体積目付（1平方メートル当たりの樹脂体積）を算出した。

50

【0090】

<セパレータの作製>

以下のように、実施例1～4および比較例1～4に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを作製した。

【0091】

(実施例1)

バインダー樹脂として、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)(株式会社ダイセル製; CMC1110)を用いた。フィラーとして、フルオロアパタイト(和光純薬工業株式会社製; アパタイトFAP、六方晶)を用いた。上記フルオロアパタイト、CMC、および溶媒(水およびイソプロピルアルコールの混合溶媒)を、下記割合となるように混合した。即ち、上記フルオロアパタイト100重量部に対してCMCを3重量部混合すると共に、得られる混合液における固形分濃度(フルオロアパタイト+CMC)が27.7重量%とし、かつ、溶媒組成が水95重量%およびイソプロピルアルコール5重量%となるように溶媒を混合した。これにより分散液を得た。そして、得られた分散液を、高圧分散装置(株式会社スギノマシン製; スターバースト)を用いて高圧分散(高圧分散条件; 100MPa×3パス)することにより、塗工液を得た。得られた塗工液を、ポリエチレンの多孔膜(厚さ16.5μm、空隙率51%、平均孔径0.096μm)上に、グラビア法により塗布し、乾燥して積層多孔質フィルム(1-i)を得た。得られた積層多孔質フィルム(1-i)をジエチルカーボネート中に、70℃で5分間静置浸漬した。当該フィルムをジエチルカーボネート中から取り出し、室温で乾燥させて実施例1の非水電解液二次電池用積層セパレータを得た。実施例1の非水電解液二次電池用積層セパレータの100サイクル後の電池特性維持率を表1に示す。

【0092】

(実施例2)

フィラーとして、フッ素含有マイカ(和光純薬工業株式会社製; 合成雲母、非膨潤性)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、実施例2の非水電解液二次電池用積層セパレータを得た。実施例2の非水電解液二次電池用積層セパレータの100サイクル後の電池特性維持率を表1に示す。

【0093】

(実施例3)

PVDF系樹脂(アルケマ社製; 商品名「KYNAR2801」)を、固形分が10質量%となるように、N-メチル-2-ピロリドンに、65℃、30分で攪拌し、溶解させた。得られた溶液をバインダー溶液として用いた。フィラーとして、アルミナ微粒子(住友化学社製; 商品名「AKP3000」)を用いた。上記アルミナ微粒子、バインダー溶液、および溶媒(N-メチル-2-ピロリドン)を、下記割合となるように混合した。即ち、上記アルミナ微粒子10重量部に対してPVDF系樹脂が90重量部となるように、バインダー溶液を混合すると共に、得られる混合液における固形分濃度(アルミナ微粒子+PVDF系樹脂)が7重量%となるように溶媒を混合することで分散液を得た。そして、得られた分散液を自転・公転ミキサー(株式会社シンキー製; 商品名「あわとり練太郎」)で室温下、2000rpm、30秒の条件で2回攪拌・混合した。得られた混合液を塗工液とし、ポリエチレンの多孔膜(厚さ12μm、空隙率44%、平均孔径0.035μm)上に、ドクターブレード法により塗布した。得られた塗布物である積層体(2-i)を、塗工膜がNMP湿润状態のままで2-プロパノール中に浸漬し、25℃で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(2-ii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(2-ii)を浸漬溶媒湿润状態で、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フィルム(2-iii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(2-iii)を65℃で5分間乾燥させて積層多孔質フィルム(2-iv)を得た。得られた積層多孔質フィルム(2-iv)をジエチルカーボネート中に、70℃で1分間静置浸漬した。当該フィルムをジエチルカーボネート中から取り出し、室温で乾燥させて実施例3の非水電解液二次電池用積層セパレータを得た。実施例3の非水電解液二次電池用積層セパ

レータの100サイクル後の電池特性維持率を表1に示す。

【0094】

(実施例4)

ジエチルカーボネート中に、70 で15分間静置浸漬した以外は、実施例3と同様の方法で、実施例4の非水電解液二次電池用積層セパレータを得た。実施例4の非水電解液二次電池用積層セパレータの100サイクル後の電池特性維持率を表1に示す。

【0095】

(比較例1)

PVDF系樹脂(アルケマ社製;商品名「KYNAR2801」)を、固形分が7質量%となるように、N-メチル-2-ピロリドンに、65、30分で攪拌し、溶解させた。得られた溶液を塗工液とし、ポリエチレンの多孔膜(厚さ12μm、空隙率44%、平均孔径0.035μm)上に、ドクターブレード法により塗布した。得られた塗布物である積層体(3-i)を、塗工膜がNMP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、積層多孔質フィルム(3-ii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(3-ii)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フィルム(3-iii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(3-iii)を65で5分間乾燥させて積層多孔質フィルム(3-iv)を得た。得られた積層多孔質フィルム(3-iv)に折り皺を入れて比較例1の非水電解液二次電池用積層セパレータを得た。比較例1の非水電解液二次電池用積層セパレータの100サイクル後の電池特性維持率を表1に示す。

【0096】

(比較例2)

PVDF系樹脂(アルケマ社製;商品名「KYNAR2801」)を、固形分が7質量%となるように、N-メチル-2-ピロリドンに、65、30分で攪拌し、溶解させた。得られた溶液を塗工液とし、ポリエチレンの多孔膜(厚さ12μm、空隙率44%、平均孔径0.035μm)上に、ドクターブレード法により塗布した。得られた塗布物である積層体(4-i)を、85で5分間乾燥させて比較例2の非水電解液二次電池用積層セパレータを得た。比較例2の非水電解液二次電池用積層セパレータの100サイクル後の電池特性維持率を表1に示す。

【0097】

(比較例3)

PVDF系樹脂(アルケマ社製;商品名「KYNAR2801」)を、固形分が0.3質量%となるように、N-メチル-2-ピロリドンに、65、30分で攪拌し、溶解させた。得られた溶液を塗工液とし、ポリエチレンの多孔膜(厚さ12μm、空隙率44%、平均孔径0.035μm)上に、ドクターブレード法により塗布した。得られた塗布物である積層体(5-i)を、塗膜がNMP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、積層多孔質フィルム(5-ii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(5-ii)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フィルム(5-iii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(5-iii)を65で5分間乾燥させて比較例3の非水電解液二次電池用積層セパレータを得た。比較例3の非水電解液二次電池用積層セパレータの100サイクル後の電池特性維持率を表1に示す。

【0098】

(比較例4)

バインダー樹脂として、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)(株式会社ダイセル製;CMC1110)を用いた。フィラーとして、ヒドロキシアパタイト(和光純薬工業株式会社製;アパタイトHAP、単斜晶)を用いた。上記ヒドロキシアパタイト、CMC、および溶媒(水およびイソプロピルアルコールの混合溶媒)を、下記割合となるように混合した。即ち、上記フルオロアパタイト100重量部に対してCMCを3重量部混合すると共に、得られる混合液における固形分濃度(ヒドロキシアパタイト+CMC

10

20

30

40

50

）が 27.7 重量%とし、かつ、溶媒組成が水 95 重量%およびイソプロピルアルコール 5 重量%となるように溶媒を混合した。これにより分散液を得た。そして、得られた分散液を、高圧分散装置（株式会社スギノマシン製；スターバースト）を用いて高圧分散（高圧分散条件；100 MPa × 3 パス）することにより、塗工液を得た。得られた塗工液を、得られる多孔質層の体積目付が $7.52 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ になるようにポリエチレンの多孔膜（厚さ $16.5 \mu\text{m}$ 、空隙率 51%、平均孔径 $0.096 \mu\text{m}$ ）上に、グラビア法により塗布し、乾燥して比較例 4 の非水電解液二次電池用積層セパレータを得た。比較例 4 の非水電解液二次電池用積層セパレータの 100 サイクル後の電池特性維持率を表 1 に示す。

【0099】

10

< 非水電解液二次電池の作製 >

次に、上記のようにして作製した実施例 1～4 および比較例 1～4 の非水電解液二次電池用積層セパレータの各々を用いて非水電解液二次電池を以下に従って作製した。

【0100】

（正極）

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ / 導電材 / PVDF（重量比 92 / 5 / 3）をアルミニウム箔に塗布することにより製造された市販の正極を用いた。上記正極を、正極活物質層が形成された部分の大きさが $40 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ 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 $58 \mu\text{m}$ 、密度は $2.50 \text{ g} / \text{cm}^3$ であった。

20

【0101】

（負極）

黒鉛 / スチレン - 1,3 - ブタジエン共重合体 / カルボキシメチルセルロースナトリウム（重量比 98 / 1 / 1）を銅箔に塗布することにより製造された市販の負極を用いた。上記負極を、負極活物質層が形成された部分の大きさが $50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 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 $49 \mu\text{m}$ 、の密度は $1.40 \text{ g} / \text{cm}^3$ であった。

【0102】

（組み立て）

30

ラミネートパウチ内で、上記正極、非水電解液二次電池用積層セパレータ、および負極をこの順で積層（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。

【0103】

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、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート濃度 1.0 モル / リットルの LiPF_6 をエチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチレンカーボネートの体積比が 50 : 20 : 30 の混合溶媒に溶解させた 25 の電解液を用いた。そして、袋内を減圧しつつ、当該袋をヒートシールすることにより、非水電解液二次電池を作製した。

40

【0104】

< サイクル試験 >

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； $4.1 \sim 2.7 \text{ V}$ 、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、4 サイクルの初期充放電を行った。

【0105】

続いて、55 で次式

$$\text{初期電池特性維持率}(\%) = (20 \text{ C 放電容量} / 0.2 \text{ C 放電容量}) \times 100$$

50

に従い、初期電池特性維持率を算出した。

【 0 1 0 6 】

続いて、55 で、充電電流値；1 C、放電電流値；1 C の定電流で充放電を行うことを1 サイクルとして、100 サイクルの充放電を行った。そして、次式

$$\text{電池特性維持率}(\%) = (100 \text{ サイクル目の } 20 \text{ C 放電容量} / 100 \text{ サイクル目の } 0.2 \text{ C 放電容量}) \times 100$$

に従い、100 サイクル後の電池特性維持率を算出した。表1に結果を示す。

【 0 1 0 7 】

【表1】

	光沢度 [%]	体積目付 [cm ³ /m ²]	突き刺し強度 [N]	初期電池特性維持率	100 サイクル後の 電池特性維持率
実施例1	6.0	1.39	3.8	70%	52%
実施例2	6.0	2.24	3.8	76%	39%
実施例3	3.0	0.71	5.5	73%	60%
実施例4	20.0	0.87	5.2	76%	57%
比較例1	2.2	0.56	6.0	65%	32%
比較例2	30.4	0.56	6.5	43%	27%
比較例3	20.9	0.01	5.9	80%	35%
比較例4	2.6	7.52	3.8	63%	15%

10

20

【 0 1 0 8 】

表1に示されるように、鏡面光沢度が26%を超える比較例2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを用いた非水電解液二次電池では、初期電池特性維持率が43%であり、かつ100 サイクル後の電池特性維持率が27%と顕著に低いことが確認された。これは、鏡面光沢度が26%を超えると、多孔質層の緻密性が高くなりすぎ、充放電によって発生する不溶副生成物や気泡による細孔の目詰まりや、セパレータと電極との界面における電解液の保持機能の低下により、イオン透過性が低下したためである。

30

【 0 1 0 9 】

また、鏡面光沢度が3%未満である比較例1に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを用いた非水電解液二次電池でも、初期電池特性維持率が65%であり、かつ100 サイクル後の電池特性維持率が32%と低いことが確認された。これは、鏡面光沢度が3%未満であると、多孔質層の均一性が低く、イオン透過性にムラが生じたためである。

【 0 1 1 0 】

さらに、多孔質層の体積目付が0.1 cm³/m² 未満である比較例3に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを用いた非水電解液二次電池では、初期電池特性維持率は80%と高いものの、100 サイクル後の電池特性維持率が35%と低いことが確認された。これは、多孔質層の体積が小さすぎて、多孔質層によるサイクル特性の低下の抑制効果が小さいためである。

40

【 0 1 1 1 】

さらに、多孔質層の体積目付が2.5 cm³/m² を超える比較例4に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを用いた非水電解液二次電池では、初期電池特性維持率は63%と低く、かつ100 サイクル後の電池特性維持率が15%と著しく低いことが確認された。これは、多孔質層の体積が大きすぎて、多孔質層のイオン透過性が低下するためである。

【 0 1 1 2 】

これに対し、多孔質層表面の鏡面光沢度が3～26%であり、かつ多孔質層の体積目付が0.1～2.5 cm³/m² である実施例1～4に係る非水電解液二次電池用積層セパ

50

レータを用いた非水電解液二次電池では、初期電池特性維持率が70%以上、および100サイクル後の電池特性維持率が39%以上となり、サイクル特性の低下を抑制できることが確認された。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 0 1 7 2 6 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 1 3 3 0 7 4 (W O , A 1)
特開 2 0 1 4 - 0 7 7 1 2 7 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 9 4 2 1 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 2 / 1 4 - 2 / 1 8
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7