(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7704030号
(P7704030)

(45)発行日　令和7年7月8日(2025.7.8)

(24)登録日　令和7年6月30日(2025.6.30)

(51)国際特許分類

		FI	
H01M	*50/451 (2021.01)*	H01M	50/451
H01M	*50/489 (2021.01)*	H01M	50/489
H01M	*50/423 (2021.01)*	H01M	50/423
H01M	*50/426 (2021.01)*	H01M	50/426
H01M	*50/42 (2021.01)*	H01M	50/42

請求項の数　6　（全18頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-500760(P2021-500760)
(86)(22)出願日　令和2年12月22日(2020.12.22)
(86)国際出願番号　PCT/JP2020/047877
(87)国際公開番号　WO2021/181815
(87)国際公開日　令和3年9月16日(2021.9.16)
審査請求日　令和5年11月27日(2023.11.27)
(31)優先権主張番号　特願2020-41549(P2020-41549)
(32)優先日　令和2年3月11日(2020.3.11)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　二宮 裕一
栃木県那須塩原市井口１１９０番１３
東レ株式会社那須工場内
(72)発明者　越前 絹似
栃木県那須塩原市井口１１９０番１３
東レ株式会社那須工場内
(72)発明者　古山 夏帆
栃木県那須塩原市井口１１９０番１３
東レ株式会社那須工場内
審査官　田代 吉成

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　電池用セパレータ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリオレフィン多孔質膜と、該ポリオレフィン多孔質膜の少なくとも片面に設けられた耐熱性多孔層とを有する電池用セパレータであって、前記耐熱性多孔層は、硫酸バリウム粒子と有機合成樹脂成分とを含み、前記硫酸バリウム粒子は、粒子径０．５μｍ以下の粒子が２０体積％以下、粒子径３．０μｍ以上の粒子が１０体積％以下であり、前記硫酸バリウム粒子は、硫酸バリウム粒子と有機合成樹脂成分の合計を１００体積％として７０体積％以上、９８体積％以下で耐熱性多孔層に含まれ、前記耐熱性多孔層の平均厚さは、２μｍ以上、１０μｍ以下であり、

セパレータの水分率が４００ｐｐｍ以下であり、

硫化水素の含有量が０．２×１０$^{-3}$ｍｇ／ｍ^{2}以下であることを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項２】

前記硫酸バリウム粒子が沈降性硫酸バリウムであることを特徴とす る請求項１に記載の電池用セパレータ。

【請求項３】

前記沈降性硫酸バリウムが塩化バリウムを原料として芒硝法により製造されていることを特徴とする請求項２に記載の電池用セパレータ。

【請求項４】

前記硫酸バリウム粒子のBET比表面積が、２．０ｍ^{2}/g以上、３．０ｍ^{2}/g未満である

ことを特徴とする請求項１から請求項３のいずれか に記載の電池用セパレータ。
【請求項５】
前記有機合成樹脂成分が、（メタ）アクリル酸共重合樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ（メタ）アラミド樹脂の群より選ばれる１つ以上を含有することを特徴とする請求項１から請求項４のいずれかに記載の電池用セパレータ。
【請求項６】
前記ポリオレフィン多孔質膜の透気抵抗が、３０秒／１００ｃｍ^{3}Ａｉｒ以上、２００秒／１００ｃｍ^{3}以下であることを特徴とする請求項１から請求項５のいずれかに記載の電池用セパレータ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリオレフィン多孔質膜と、該多孔質膜の少なくとも片面に耐熱性多孔層とを有する電池用セパレータに関する。本発明の実施形態に係る電池用セパレータはリチウムイオン二次電池用セパレータとして有用に用いることができる。
【背景技術】
【０００２】
熱可塑性樹脂多孔質膜は、物質の分離や選択透過及び隔離材等として広く用いられている。例えば、リチウムイオン二次電池、ニッケル－水素電池、ニッケル－カドミウム電池、及びポリマー電池等に用いる電池用セパレータや、電気二重層コンデンサ用セパレータ、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、及び精密濾過膜等の各種フィルター、透湿防水衣料、及び医療用材料等である。
【０００３】
特にリチウムイオン二次電池用セパレータとしては、電解液含浸によりイオン透過性を有し、電気絶縁性、耐電解液性及び耐酸化性に優れ、電池異常昇温時に１２０～１５０℃程度の温度において電流を遮断し、過度の昇温を抑制する孔閉塞効果をも備えているポリオレフィン多孔質膜が好適に使用されている。
【０００４】
しかしながら、何らかの原因で孔閉塞後も昇温が続く場合、ポリオレフィン多孔質膜は破膜を生じることがある。この現象はポリオレフィンを用いた場合に限定される現象ではなく、その多孔質膜を構成する樹脂の融点以上では避けることができない。
【０００５】
特にリチウムイオン二次電池用セパレータは、電池特性、電池生産性及び電池安全性に深く関わっており、優れた機械的特性、耐熱性、透過性、寸法安定性、孔閉塞特性（シャットダウン特性）、及び溶融破膜特性（メルトダウン特性）等が要求される。近年では特に車載用途のリチウムイオン電池に使用される場合、電池の充電時間の短縮や加速性の向上が必要であり、電池の要求特性として急速充電（大電流充電）や消費電力増加（大電流放電）が求められる。それに伴いセパレータへの要求事項として出力特性の改善も一層高いものとなってきている。そのために、これまでに多孔質膜にさまざまな改質多孔層を積層する検討がなされている。
【０００６】
改質多孔層としては、耐熱性及び電解液浸透性を併せ持つポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂及び/又は電極接着性に優れたフッ素系樹脂等が好適に用いられている。また、比較的簡易な水洗工程や乾燥工程を用いて改質多孔層が積層できる、水溶性又は水分散性バインダーも広く用いられている。なお、前記改質多孔層とは、耐熱性、電極材料との接着性、高イオン透過性及び高出力特性等の機能を少なくとも一つ以上付与又は向上させる樹脂を含む層をいう。
【０００７】
特許文献１の実施例１では、厚さ１２μｍのポリエチレンセパレータ上に、硫酸バリウ

ム粒子とポリ（メタ）アクリルアミドを配合したスラリーをグラビア塗布により塗工することで耐熱性と電池の安定性を向上させたセパレータが開示されている。

【０００８】

特許文献２では微多孔膜１００重量部あたり２～２０重量部の硫酸バリウムを含むことで、Ｘ線検査において、電極とセパレータの相対的な位置を検出できるセパレータが開示されている。

【０００９】

特許文献３の実施例１ではポリフッ化ビニリデン系樹脂（ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体、ＶＤＦ：ＨＦＰ（モル比）＝９７．６：２．４、重量平均分子量１１３万）を、樹脂濃度が４質量％となるように、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）とトリプロピレングリコール（ＴＰＧ）の混合溶媒（ＤＭＡｃ：ＴＰＧ＝８０：２０［質量比］）に溶解し、さらに硫酸バリウム粒子（平均一次粒径０．１０μｍ）を撹拌混合し、得られた塗工液をポリエチレン微多孔膜に塗布したセパレータが開示されている。

【００１０】

特許文献４では微多孔膜の表面に開口する細孔の平均細孔径よりも無機粒子の平均粒径Ｄ２０を大きくすることにより、微多孔膜表面の細孔に無機粒子が入り込まないことで細孔をつぶれにくくし、高いイオン透過性と耐圧性とを両立するセパレータが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１１】

【文献】特許第６３３７５１２号公報

【文献】特許第５８９８４０５号公報

【文献】特許第６５２６３５９号公報

【文献】特許第６１１５６０２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

電池用セパレータは、リチウム二次電池の異常昇温時に電子の流れを絶縁するための部材であり、電池の安全性向上のため、耐熱性多孔層にはより高い耐熱性が求められる。耐熱性を向上させるため耐熱性樹脂以外にも無機粒子を配合することがあり、さらに熱によるセパレータの収縮を抑制することができる。しかしながら、耐熱性多孔層中の無機粒子の割合が増加することで、粒子の隙間が狭くなり、透気抵抗度及び電気抵抗度が大きくなることから出力特性が悪化するという問題がある。

【００１３】

また、リチウムイオン二次電池には電池反応に重要な電解質が含まれており、水に対して非常に敏感に反応し、フッ化水素等のガス発生や、電解質の消費による電池性能の低下を引き起こす可能性がある。一般的な電池用セパレータの改質多孔層に、無機粒子として含まれるベーマイトを例に挙げると、ベーマイトは構造中に水分子を含む、また、粒子表面に水酸基を多数有しており、空気中の水分と水素結合を形成することで水分を多く吸着する性質がある。改質多孔質層中でも同様に水分を含み、電池の中で電解液に触れることで電解質と反応し、フッ酸等のガス発生や、電池性能の低下を引き起こす。特許文献１では特定の硫酸バリウムと特定の合成樹脂の混合物を用いることが提案されているが、ガス発生する場合があり、十分ではなかった。

【００１４】

本発明の課題は、透気抵抗度および電気抵抗度が小さく高出力特性に優れ、含有水分率が小さくかつガス発生を抑制した電池用セパレータを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１５】

本発明者らは、鋭意検討し、

ポリオレフィン多孔質膜と、該多孔質膜の少なくとも片面に設けられた耐熱性多孔層とを有する電池用セパレータであって、
前記耐熱性多孔層は、硫酸バリウム粒子と有機合成樹脂成分とを含み、
前記硫酸バリウム粒子は、
粒子径０．５μｍ以下の粒子が２０体積％以下、粒子径３．０μｍ以上の粒子が１０体積％以下であり、
前記硫酸バリウム粒子は、硫酸バリウム粒子と有機合成樹脂成分の合計を１００体積％として７０体積％以上、９８体積％以下で含み、
前記耐熱性多孔層の平均厚さは、２μｍ以上、１０μｍ以下であり、
セパレータの水分率が４００ｐｐｍ以下であり、
硫化水素の含有量が０．２×１０$^{-3}$ｍｇ／ｍ^{2}以下であることを特徴とする電池用セパレータであることにより、本課題を解決することを見出した。

【００１６】

更に好ましい様態は、
（１）前記硫酸バリウム粒子が沈降性硫酸バリウムであること、
（２）前記沈降性硫酸バリウムが塩化バリウムを原料として芒硝法により製造されていること、
（３）前記硫酸バリウム粒子のＢＥＴ比表面積が、２．０ｍ^{2}／ｇ以上、３．０ｍ^{2}／ｇ未満であること、
（４）前記有機合成成分が、
（メタ）アクリル酸共重合樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ（メタ）アラミド樹脂の群より選ばれる１つ以上を含有すること、
（５）前記ポリオレフィン多孔質膜の透気抵抗が、３０秒／１００ｃｍ^{3}Ａｉｒ以上、２００秒／１００ｃｍ^{3}以下であること、
である。

【発明の効果】

【００１７】

本発明の実施形態によって、透気抵抗度および電気抵抗度が小さく高出力特性の良い、含有水分率が小さくかつ硫化水素発生を抑制した電池用セパレータを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】本願発明の実施例および比較例で使用した粒子Ａ，Ｂ，Ｃ，Ｄの体積基準積算分率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

【００２０】

本発明の実施形態に係る電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質膜と、該多孔質膜の少なくとも片面に設けられた耐熱性多孔層とを有する。

【００２１】

[ポリオレフィン多孔質膜]

本発明の実施形態におけるポリオレフィン多孔質膜の厚さは、電池用セパレータの機能を有する限りにおいて特に制限されるものではないが、２５μｍ以下が好ましい。より好ましくは７μｍ以上、２０μｍ以下であり、さらに好ましくは９μｍ以上、１６μｍ以下である。ポリオレフィン多孔質膜の厚さが２５μｍ以下であると、実用的な膜強度と孔閉塞機能を両立させることが出来、電池ケースの単位容積当たりの面積が制約されず、電池の高容量化に適する。

【００２２】
ポリオレフィン多孔質膜の透気抵抗度は３０ｓｅｃ/１００ｃｍ^{3}Ａｉｒ以上、２００ｓｅｃ/１００ｃｍ^{3}Ａｉｒ以下が好ましい。より好ましくは４０ｓｅｃ/１００ｃｍ^{3}Ａｉｒ以上、１５０ｓｅｃ/１００ｃｍ^{3}Ａｉｒ以下であり、さらに好ましくは５０ｓｅｃ/１００ｃｍ^{3}Ａｉｒ以上、１００ｓｅｃ/１００ｃｍ^{3}Ａｉｒ以下である。透気抵抗度が３０ｓｅｃ/１００ｃｍ^{3}Ａｉｒ以上であると、十分な機械的強度と絶縁性が得られることで電池の充放電時に短絡が起こる可能性が低くなる。２００ｓｅｃ/１００ｃｍ^{3}Ａｉｒ以下であると、十分な電池の充放電特性、特にイオン透過性（充放電作動電圧）及び電池の寿命（電解液の保持量と密接に関係する）において十分であり、電池としての機能を十分に発揮することができる。
【００２３】
ポリオレフィン多孔質膜の空孔率は２０％以上、７０％以下が好ましい。より好ましくは３０％以上、６０％以下であり、さらに好ましくは５５％以下である。空孔率が３０％以上、７０％以下であると、十分な電池の充放電特性、特にイオン透過性（充放電作動電圧）及び電池の寿命（電解液の保持量と密接に関係する）において十分であり、電池としての機能を十分に発揮することができ、十分な機械的強度と絶縁性が得られることで充放電時に短絡が起こる可能性が低くなる。
【００２４】
ポリオレフィン多孔質膜の平均孔径は、孔閉塞性能に大きく影響を与えるため、０．０１μｍ以上、１．０μｍ以下が好ましい。より好ましくは０．０２μｍ以上、０．５μｍ以下であり、さらに好ましくは０．０３μｍ以上、０．３μｍ以下である。ポリオレフィン多孔質膜の平均孔径が０．０１μｍ未満であると、耐熱性多孔層を堆積した際に有機合成成分による孔の目詰まりが発生し、透気抵抗度および電気抵抗度が悪化することがある。１μｍ以上であると、耐熱性多孔層組成物による孔の目詰まりが発生し、透気抵抗度および電気抵抗度が悪化したり、微短絡の発生のため電池の安全性が低下する場合がある。ポリオレフィン多孔質膜の平均孔径が０．０１μｍ以上、１．０μｍ以下であると、バインダーのアンカー効果により、ポリオレフィン多孔質膜に対する、十分な耐熱性多孔層の密着強度が得られ、耐熱性多孔層を積層した際に透気抵抗度及び電気抵抗度が大幅に悪化せず、かつ、孔閉塞現象の温度に対する応答が緩慢になることもなく、昇温速度の変化による孔閉塞温度がより高温側にシフトが現れることも少ない。本発明で言う平均孔径とはＪＩＳ　Ｋ　３８３２：１９９０で規定されるバブルポイント法にて得た測定値である。
【００２５】
ポリオレフィン多孔質膜を構成するポリオレフィン樹脂は特に制限されるものではないが、ポリエチレンやポリプロピレンが好ましい。また、単一物又は２種以上の異なるポリオレフィン樹脂の混合物、例えばポリエチレンとポリプロピレンとの混合物であってもよいし、異なるオレフィンの共重合体であってもよい。これは、電気絶縁性、及びイオン透過性等の基本特性に加え、電池異常昇温時において、電流を遮断し、過度の昇温を抑制する孔閉塞効果を具備することができるからである。
なかでもポリエチレンが優れた孔閉塞性能の観点から特に好ましい。以下、本発明で用いるポリオレフィン樹脂としてポリエチレンを例に詳述するが、本発明の実施形態はこれに限定されるものではない。
【００２６】
ポリエチレンとしては、例えば、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレン等が挙げられる。また重合触媒にも特に制限はなく、チーグラー・ナッタ系触媒やフィリップス系触媒やメタロセン系触媒等が挙げられる。これらのポリエチレンはエチレンの単独重合体のみならず、他のα－オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外のα－オレフィンとしてはプロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸のエステル、スチレン等が好適である。
【００２７】

ポリエチレンは単一物でもよいが、２種以上のポリエチレンからなる混合物であることが好ましい。ポリエチレン混合物としては重量平均分子量（Ｍｗ）の異なる２種類以上の超高分子量ポリエチレン同士の混合物、同様な高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンの混合物を用いてもよいし、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンからなる群から選ばれる２種以上ポリエチレンの混合物を用いてもよい。
ポリオレフィン多孔質膜は、充放電反応の異常時に孔が閉塞する機能を有する。従って、構成する樹脂の融点（軟化点）は７０℃以上、１５０℃以下が好ましい。より好ましくは８０℃以上、１４０℃以下、さらに好ましくは１００℃以上、１３０℃以下である。構成する樹脂の融点が７０℃以上、１５０℃以下であると、正常使用時に孔閉塞機能が発現してしまって電池が使用不可になることがなく、また、異常反応時に孔閉塞機能が発現することで安全性を確保できる。

【００２８】

［耐熱性多孔層］

本発明の実施形態に係る電池用セパレータは、上記ポリオレフィン多孔質膜の少なくとも片面に耐熱性多孔層が設けられており、硫酸バリウム粒子と有機合成樹脂成分とを含む。

【００２９】

前記耐熱性多孔層は、ポリオレフィン多孔質膜の片面のみに設けられていても、両面に設けられていてもよい。片面のみに設ける場合、耐熱性多孔層を形成する工程が少なくなり、より生産コストを抑えることができる、両面に設ける場合、ポリオレフィン多孔質膜の熱による収縮を、両面から抑制することで、より効果的に電池用セパレータの熱による収縮率を低減することができる。

【００３０】

[硫酸バリウム粒子]

硫酸バリウム粒子は、粒子径０．５μｍ以下の粒子が２０体積％以下、粒子径３．０μｍ以上の粒子が１０体積％以下である。好ましくは粒子径０．５μｍ以下の粒子が１５体積％以下、粒子径３．０μｍ以上の粒子が８体積％以下、更に好ましくは粒子径０．５μｍ以下の粒子が１０体積％以下、粒子径３．０μｍ以上の粒子が６体積％以下である。粒子径０．５μｍ以下の粒子が２０体積％より大きいと耐熱性多孔層の無機粒子同士の隙間が埋め尽くされ、電池内部のリチウムイオンの移動経路が狭くなったり長くなることによって膜抵抗が大きくなり、また、ポリオレフィン多孔質膜の孔中に粒子が目詰まりすることによって、電池の性能を著しく低下させる場合がある。
粒子径３．０μｍ以上の粒子が１０体積％を超えると、耐熱性多孔層中の個々の無機粒子同士の接点が少なくなることで、耐熱性多孔質層の構造がもろくなり、高温時にポリオレフィン多孔質膜の収縮を抑制することが困難となったり、粗大粒子が多くなり、耐熱性多孔層の表面形状にむらができ、後述する耐熱性多孔層の製造方法においてスジ等が発生する場合がある。粒子径０．５μｍ以下の粒子が２０体積％以下、粒子径３．０μｍ以上の粒子が１０体積％以下であると、耐熱性多孔層の無機粒子同士の隙間が埋め尽くされることなく、ポリオレフィン多孔質膜の孔中に粒子が目詰まりすることも少ないため、膜抵抗を小さくすることができる。

【００３１】

ここでいう粒子径とは、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定した際、全体積を１００％として累積カーブを求めたときの粒子径を指す。また、平均粒子径は、硫酸バリウム粒子の粒子径は、ＪＩＳＺ８８２５（２０１３）に従いレーザー回折式粒度分布測定装置（(株)堀場製作所製、ＬＡ－９６０Ｖ２）を用いて測定し、体積平均粒子径（μｍ）＝体積基準積算率が５０％のときの粒子径とした。
本発明の硫酸バリウム粒子は、合成法により作製されたものである。具体的には、炭酸バリウム、又は硫化バリウムに硫酸を加えることによって硫酸バリウムを得る方法（硫酸法）、塩化バリウムに硫酸ナトリウムを加えることによって硫酸バリウムを得る方法（芒硝法）で得られる硫酸バリウム粒子である。

【００３２】
本発明で用いる硫酸バリウム粒子は、コストが高くなるが、合成法で得られる沈降性硫酸バリウム粒子、中でも塩化バリウムを出発物質とし、硫酸ナトリウム（芒硝）と反応させる芒硝法により合成される硫酸バリウム粒子を用いることが好ましい。この理由は硫酸バリウム粒子の検討過程で芒硝法により合成される硫酸バリウム粒子は硫化水素の発生が極めて少なく、腐食性ガスの発生を抑制できるためである。
【００３３】
本発明の実施形態における硫酸バリウム粒子の形状は、特に規定するものではなく、種々の形状の硫酸バリウム粒子を用いることができる。具体的には、真球形状、略球形状、板状、針状、及び多面体形状等が挙げられ、いずれでも構わない。
【００３４】
[有機合成樹脂成分]
本発明の実施形態における有機合成樹脂成分は耐熱性多孔層を構成する硫酸バリウム粒子同士が結着する効果、及び耐熱性多孔層をポリオレフィン多孔質膜と密着させる効果を兼ね備えている。
具体的には、（メタ）アクリル酸共重合樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ（メタ）アラミド樹脂の群より選ばれる１つ以上を使用することができ、市販されている水溶液又は水分散体を使用することができる。アクリル系樹脂としては、具体的には、昭和電工（株）製“ポリゾール”シリーズ、日本ゼオン(株)製“ＢＭ”シリーズ、東亜合成（株）製“ジュリマー”（登録商標）ＡＴ－２１０、ＥＴ－４１０、“アロン”（登録商標）Ａ－１０４、ＡＳ－２０００、ＮＷ－７０６０、トーヨーケム（株）製“ＬＩＯＡＣＣＵＭ”（登録商標）シリーズ、ＪＳＲ（株）製　ＴＲＤ２０２Ａ、ＴＲＤ１０２Ａ、荒川化学（株）製“ポリストロン”（登録商標）１１７、７０５、１２８０、昭和電工（株）製“コーガム”（登録商標）シリーズ、大成ファインケミカル（株）製　ＷＥＭ－２００Ｕ、及びＷＥＭ－３０００等が挙げられる。ポリビニルアルコールとしては、具体的には、クラレ（株）製“クラレポバール”（登録商標）３－９８、３－８８、三菱ケミカル（株）製“ゴーセノール”（登録商標）Ｎ－３００、ＧＨ－２０等が挙げられる。中でも汎用性が高く、硫酸バリウム粒子同士の結着がしやすいアクリル系樹脂が好ましい。
【００３５】
前記耐熱性多孔層には塗工性を向上させる目的で増粘剤及び濡れ剤等、耐熱性を向上させる目的で熱硬化性樹脂及び架橋剤等を適宜含んでもよい。
【００３６】
[耐熱性多孔層の体積組成比]
本発明の実施形態における耐熱性多孔層中に含まれる硫酸バリウム粒子の含有量は、硫酸バリウム粒子と有機合成樹脂成分の合計を１００体積％として７０体積％以上、９８体積％以下である。より好ましくは７７体積％以上、９３体積％以下であり、さらに好ましくは８５体積％以上、９０体積％以下である。
【００３７】
硫酸バリウム粒子の含有量が７０体積％より小さいと、耐熱性多孔層中の個々の硫酸バリウム粒子の隙間が有機合成樹脂成分で目詰まりしてしまうため、イオンの移動経路が狭くなったり長くなることで電気抵抗度や透気抵抗度が大きくなる。
【００３８】
硫酸バリウム粒子の含有量が９８体積％より大きいと、個々の硫酸バリウム粒子同士をつなぎ留めている有機合成樹脂成分が不足し、耐熱性多孔層としての構造が保てない。
【００３９】
硫酸バリウム粒子の含有量が７０体積％以上、９８体積％以下であると、耐熱性多孔層中の個々の硫酸バリウム粒子の隙間が有機合成樹脂成分で目詰まりすることが少なくなり、良好な電気抵抗度や透気抵抗度を得ることができ、且つ、硫酸バリウム粒子同士をつなぎ留めているバインダーが不足することがなくなるため、熱によるポリオレフィン多孔質

膜の収縮を抑制することができる。

【００４０】

［耐熱性多孔層の平均厚さ］

本発明の実施形態における耐熱性多孔層の平均厚さは、２．０μｍ以上、１０μｍ以下であることが好ましい。より好ましくは２．５μｍ以上、６μｍ以下であり、さらに好ましくは３．０μｍ以上、４．０μｍ以下である。耐熱性多孔層の厚さが２．０μｍより小さいと、熱によるポリオレフィン多孔質膜の収縮を抑制することができなくなる場合がある。耐熱性多孔層の平均厚さが１０μｍより大きいと、イオンの移動経路が長くなるため、透気抵抗度が大きくなったり、電池セルの正極と負極の極間距離が大きくなることで電池セル容量に占める電池用セパレータの割合が多くなり、電気抵抗度が大きくなる場合がある。耐熱性多孔質層の平均厚さが２．０μｍ以上、１０μｍ以下であると、透気抵抗度が大きくなったり、電気抵抗度が大きくなることがほとんどない。

【００４１】

［硫酸バリウムの水分率］

硫酸バリウム粒子は粒子表面に水酸基を有しないため、表面に吸着する水分子の影響が少なく、水と電解液との反応により発生するフッ酸等のガス発生や、電解液の消費による電池特性の低下を抑制することができる。硫酸バリウム粒子の比表面積は１．０m^2／ｇ以上、１８．０m^2／ｇ以下が好ましい。より好ましくは２．０m^2／ｇ以上、１２．０m^2／ｇ以下、さらに好ましくは２．０m^2／ｇ以上、３．０m^2／ｇ以下である。

【００４２】

硫酸バリウム粒子の比表面積が１．０m^2／ｇより小さいと、耐熱性多孔層中の個々の硫酸バリウム粒子の粒径が、耐熱性多孔層の厚さより大きくなる場合があるため、電池用セパレータからの硫酸バリウム粒子の脱落が起こったり、電池セルの正極と負極の極間距離が大きくなることで電池セル容量に占めるセパレータの割合が多くなり、電池の容量密度が低下する場合がある。硫酸バリウム粒子の比表面積が１８．０m^2／ｇより大きいと、硫酸バリウム粒子表面に吸着する水分量が多くなり、電池用セパレータの水分率が高くなる場合がある。硫酸バリウム粒子の比表面積が１．０m^2／ｇ以上、１８．０m^2／ｇ以下であると、硫酸バリウム粒子の脱落や、電池の容量密度の低下、及び電池用セパレータの水分率が高くならないため好ましい。ここでいう水分率とは、カールフィッシャー水分率計（京都電子工業（株）ＭＫＣ－６１０）と、露点－６０℃雰囲気下のドライボックスに置いた水分気化装置（京都電子工業（株）製ＡＤＰ－６１１）をガス導出管で接続し、電池用セパレータ１ｇを露点－６０℃雰囲気下に２４時間静置後、前記水分気化装置にて、窒素雰囲気下、温度１５０℃条件下で１０分間加熱してガス導出管から前記カールフィッシャー水分計に流出した気体中に含まれる水分を測定した値である。

【００４３】

［硫化水素の含有量］

本発明の実施形態に係る電池用セパレータに含有する硫化水素は、０．２×10^{-3}ｍｇ／m^2以下である。好ましくは、０．１５×10^{-3}ｍｇ/m^2以下であり、より好ましくは、０．１×10^{-3}ｍｇ/m^2以下である。０．２×10^{-3}ｍｇ/m^2より大きいと、電池セル内部でガスが発生したり、電極の集電体と硫化水素が酸化反応することにより集電体が劣化し、電池の寿命が低下する場合がある。０．２×10^{-3}ｍｇ/m^2以下であると、電池セル内部でのガスの発生を抑制することができ、電極の集電体の劣化を抑制することができる。ここでいう硫化水素の含有量は、電池用セパレータ５m^2を容量１Ｌの密閉容器に封入し、６０℃雰囲気下で２４時間放置した後、容器内のガスをＪＩＳ　Ｋ　０８０４：２０１４で規定されるガス検知管法にて得た測定値をＸ［体積ｐｐｍ］とし、以下の計算によりセパレータの単位面積あたりに含有する硫化水素量［ｍｇ/m^2］を算出した。

【００４４】

【数１】

$$\text{硫化水素含有量[mg／m}^2\text{]} = \frac{\text{密閉容器の容量[L]} \times (\text{ガス検知管による測定値[体積ppm]}) \times (\text{硫化水素の気体密度[g/L]})}{\text{密閉容器に封入したセパレータの面積[m}^2\text{]}} \times 10^{-3}$$

【００４５】
ここで硫化水素の気体密度は、１．５３９２［ｇ／Ｌ］（１ａｔｏｍ、０℃；「改訂七版化学工学便覧（丸善出版）」）を使用した。
【００４６】
電池用セパレータ１ｍ^{2}あたりから発生する電池用セパレータに含有する硫化水素を、０．２×１０$^{-3}$ｍｇ／ｍ^{2}以下とする方法は、特に限定されないが、例えば、沈降性硫酸バリウムの中でも硫酸法で製造された硫酸バリウムを加熱処理する方法、又は十分な水で洗った後、水分を乾燥させる方法でもよい。また、本発明の実施形態に係る電池用セパレータは、電池用セパレータに含有する硫化水素を、０．２×１０$^{-3}$ｍｇ／ｍ^{2}より大きい

場合であっても、電池用セパレータに適宜、加熱処理を施すことで得ることができる。
【００４７】
次いで、本発明の実施形態におけるセパレータの製造方法について具体的に説明する。
【００４８】
[耐熱性多孔層の形成方法]
本発明を得るための耐熱性多孔層は以下の工程で得ることができる。
（ａ）耐熱性多孔層用塗工分散液の作製。
（ｂ）ポリオレフィン多孔質膜の少なくとも片面、又は両面に前記スラリーをコーティングする工程。
（ｃ）前記コーティング後、溶媒をドライヤーで乾燥させ、耐熱性多孔層を形成する工程。
【００４９】
前記工程（ｂ）において、ポリオレフィン多孔質膜の少なくとも片面又は両面に耐熱性多孔層用塗工分散液をコーティングする方法は公知の方法を用いることができる。例えば、リバースロール・コート法、グラビア・コート法、小径グラビアコーター法、キス・コート法、ロールブラッシュ法、エアナイフコート法、マイヤーバーコート法、パイプドクター法、ブレードコート法及びダイコート法等が挙げられ、これらの方法は単独又は組み合わせて行うことができる。
【００５０】
本発明の実施形態に係る電池用セパレータは、ニッケル－水素電池、ニッケル－カドミウム電池、ニッケル－亜鉛電池、銀－亜鉛電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、及びリチウム－硫黄電池等の二次電池等の電池用セパレータとして用いることができる。特に、リチウムイオン二次電池のセパレータとして用いるのが好ましい。
【実施例】
【００５１】
以下、実施例を示して具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例よって何ら制限されるものではない。なお、実施例中の測定値は以下の方法で得た値である。
【００５２】
１．透気抵抗度（ｓｅｃ／１００ｃｍ^{3}Ａｉｒ）
王研式透気抵抗度計（旭精工（株）製、ＥＧＯ-１Ｔ）を使用してポリオレフィン多孔質膜と電池用セパレータそれぞれの試料についてシワが入らないように固定し、ＪＩＳ　Ｐ８１１７に従って測定した。試料は１００mm角とし、測定点は試料の中央部と４隅の計５点として、その平均値を透気抵抗度（ｓｅｃ／１００ｃｍ^{3}Ａｉｒ）として用いた。なお、試料の１辺の長さが１００mmに満たない場合は５０mm間隔で５点測定した値を用いてもよい。
【００５３】
２．厚さ（μｍ）
ポリオレフィン多孔質膜及び電池用セパレータを接触式膜厚計（(株)ミツトヨ製“ライトマチック”（登録商標）ｓｅｒｉｅｓ３１８）を使用して５点の測定値を平均することによって厚さを求めた。超硬球面測定子φ９．５mmを用い、加重０．０１Ｎの条件で測定した。さらに、耐熱性多孔層の厚さ（μｍ）は、電池用セパレータを前記スラリーに含まれる溶媒と同じ液で洗浄し、耐熱性多孔層を除去したポリオレフィン多孔質膜を前記接触式膜厚計にて測定し、下記計算式にて得た。
【００５４】
耐熱性多孔層の厚さ（μｍ）＝電池用セパレータの厚さ（μｍ）－ポリオレフィン多孔質膜の厚さ（μｍ）
３．粒子径（μｍ）
硫酸バリウム粒子の粒子径は、ＪＩＳＺ８８２５（２０１３）に従いレーザー回折式粒度分布測定装置（(株)堀場製作所製、ＬＡ－９６０Ｖ２）を用いて以下の物性値を測定した。
１）体積平均粒子径（μｍ）＝体積基準積算率が５０％のときの粒子径
２）０．５μm以下粒子の含有量（％）＝（０．５μm以下の体積基準積算率）×１００

３）３．０μｍ以上粒子の含有量（％）＝｛１－（３．０μｍ以下の体積基準積算率）｝×１００。

【００５５】

４　硫化水素の含有量

前記硫化水素の含有量の測定方法に従い、北川式検知器（光明理化学工業（株）製　ＡＰ－２０）、硫化水素検知管（光明理化学工業（株）製　１２０Ｕ）を用いて３回測定を行い、その平均値を電池用セパレータ１ｍ^{2}当たりの硫化水素含有量を算出した。ここでガス検知管を用いた測定値が、検出下限以下を示した場合、検出下限値を用いて平均値および硫化水素含有量を算出した。

【００５６】

５．水分率（重量ｐｐｍ）

水分率は、カールフィッシャー水分率計（京都電子工業（株）ＭＫＣ－６１０）と、露点－６０℃雰囲気下のドライボックスに置いた水分気化装置（京都電子工業（株）製ＡＤＰ－６１１）をガス導出管で接続し、電池用セパレータ１ｇを露点－６０℃雰囲気下に２４時間静置後、前記水分気化装置にて窒素雰囲気下、温度１５０℃条件下で１０分間加熱してガス導出管から前記カールフィッシャー水分計に流出した気体中に含まれる水分を測定した。

【００５７】

６．電気抵抗度

電池用セパレータの電気抵抗度は、下記の方法にて測定した。ＣＲ２０３２型コインセルを電池用セパレータの枚数が３枚、４枚、５枚となるようにそれぞれ作製した。具体的には、切り出した電池用セパレータに電解液（１Ｍ－ＬｉＰＦ６　／　ＥＣ：ＥＭＣ　（４：６　ｖｏｌ％））を含侵させる。これをコイン状のケースの中に減圧封入しセルを作製した。前記セルを２５℃の恒温槽中に入れ、交流インピーダンス法で振幅２０ｍＶ、周波数２００ｋＨｚにて前記セルの抵抗を測定した。測定されたセルの抵抗値を、電池用セパレータの枚数に対してプロットし、このプロットを線形近似し傾きを求めた。この傾きに測定面積で乗じて、電池用セパレータ１枚当たりの電気抵抗度（ｏｈｍ・ｃｍ^2）を求めた。

【００５８】

７．熱収縮率（％）

電池用セパレータの耐熱性は下記の方法にて、電池用セパレータのＭＤ方向（長手方向）とＴＤ方向（横手方向）について測定した。詳細な手順を下記に説明する。

【００５９】

１）電池用セパレータ１００ｍｍ×１００ｍｍの大きさで３枚切り出し、透明なガラススケール（測定精度０．１ｍｍ）を乗せ、電池用セパレータの対面する２辺の中点同士の距離を、それぞれＭＤ方向の長さ、ＴＤ方向の長さとして計測し、初期寸法（ｍｍ）とする。

【００６０】

２）電池用セパレータをＡ３サイズの紙２枚で挟み、温度１３０℃にしたオーブンに入れ１時間放置した。その後、電池用セパレータを取り出し３０分放冷した。

【００６１】

３）電池用セパレータの対面する２辺の中点同士の距離を再度、前記ガラススケールにて測定し、収縮後の寸法（ｍｍ）とした。この時の測定位置は初期寸法を測定した位置と同じ位置であり、電池用セパレータの端部がカールしていた場合は、広げて測定を実施した。得られた初期寸法と、収縮後の寸法を用い、下記計算式にてＭＤ方向の長さ、及びＴＤ方向の長さ、それぞれの熱収縮率（％）を得た。

【００６２】

熱収縮率（％）　＝　｛初期寸法（ｍｍ）－　収縮後の寸法（ｍｍ）｝／初期寸法（ｍｍ）×１００。

【００６３】

８．電池セルの物性
[正極の作製]
バインダーとしてＰＶＤＦを１．２質量部含むＮＭＰ溶液を、活物質としてのコバルト酸リチウム９７質量部、カーボンブラック１．８質量部に加えて混合し、正極合剤含有スラリーとした。この正極合剤含有スラリーを、厚みが２０μｍのアルミ箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥して正極層を形成し、その後、ロールプレス機により圧縮成型して集電体を除いた正極層の密度を３．６ｇ／ｃｍ^{3}にして正極を作製した。
【００６４】
[負極の作製]
カルボキシメチルセルロースナトリウムを１．０質量部含む水溶液を、活物質としての人造黒鉛９８質量部に加えて混合し、さらにバインダーとして固形分として１．０質量部含むスチレンブタジエンラテックスを加えて混合して負極合剤含有スラリーとした。この負極合剤含有スラリーを、厚みが１０μｍの銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗付して乾燥して負極層を形成し、その後、ロールプレス機により圧縮成形して集電体を除いた負極層の密度を１．４５ｇ／ｃｍ^{3}にして、負極を作製した。
【００６５】
[試験用電池の作製]
上記正極、負極にタブ付けされたものと各微多孔膜を使用して巻回体を作製した。次いで、アルミラミネート袋内に巻回体を設置し、電解液（１．１ｍｏｌ／Ｌ，ＬｉＰＦ６，エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート／ジエチレンカーボネート＝３／５／２（体積比）に０．５重量％ビニレンカーボネート、２重量％フルオロエチレンカーボネートを添加したもの）を滴下し真空ラミネータにて封止した。次いで０．２Ｃ（Ｃは電池が１時間で満充電できる電流値をあらわし、本電池の場合３００ｍＡとしている）にて全容量の１０％を充電後、ガス抜きの為にラミネートの１辺を開けすぐに再度真空シーラーで封止した。次いで０．１Ｃ、４．３５Ｖ、カットオフ電流０．０５Ｃの定電流定電圧充電し、さらに０．１Ｃで３Ｖまで定電流放電した。その後、０．２Ｃ、４．３５Ｖ、カットオフ電流０．０５Ｃの定電流定電圧充電しその後０．２Ｃ、３Ｖ定電流放電した。この０．２Ｃの充放電を３回繰り返した。これを３００ｍＡｈ級の試験用電池とした。
【００６６】
[高負荷試験]
上記試験用電池を用いて出力特性試験を実施した。０．２Ｃ、４．３５Ｖ、カットオフ電流０．０５Ｃの定電流定電圧充電したのち、０．２Ｃで３Ｖまで定電流放電しこの容量を０．２Ｃ放電容量として記録した。次いで０．２Ｃ、４．３５Ｖ、カットオフ電流０．０５Ｃの定電流定電圧充電し、その後５Ｃで３Ｖまで定電流放電しこの容量を５Ｃ放電容量として記録した。
【００６７】
５Ｃ放電容量維持率を以下の式にて算出した。
【００６８】
５Ｃ放電容量維持率＝［５Ｃ放電容量］／［０．２Ｃ放電容量］
これを計３個の試験用電池で同様の処理をし、５Ｃ放電容量維持率の平均値を出力特性とした。
【００６９】
[サイクル特性試験]
出力特性試験を終えた試験用電池を０．５Ｃ、４．３５Ｖ、カットオフ電流０．０５Ｃの定電流定電圧充電したのち、０．２Ｃで３Ｖまで定電流放電しこの容量を１回目の放電容量として記録した。この状態の電池を以下条件で充放電を実施した。
【００７０】
充電：１Ｃ、４．３５Ｖ定電流定電圧充電、カットオフ電流０．０５Ｃ　放電：１Ｃ、３Ｖ定電流放電　測定温度：２５℃　計３個の試験用電池にて実施し、１回目の放電容量を基にした２０００回目の放電容量の割合すなわち容量維持率の平均値を算出し、これをサ

イクル特性の指標とした。

【００７１】

（実施例１）

[電池用セパレータの作製]

表１に示す粒子A（硫酸バリウム（芒硝法）、Ｄ５０＝１．２μｍ）を１００重量部、ポリアクリル酸系分散剤（東亜合成（株）製“アロン”（登録商標）Ａ－６１１４）０．５重量部（有効成分）、および水を加え、ビーズミル分散し、有効成分率が６０重量%である分散液を得た。

【００７２】

得られた分散液に増粘剤として、中和度が５０%のポリアクリル酸のナトリウム部分中和物（昭和電工（株）製、ビスコメートＮＰ－７００）１．５重量部、バインダーとして、アクリルエマルジョン(昭和電工(株)製、ポリゾールＡＰ－４７３５)５．０重量部（有効成分）、濡れ剤（サンノプコ社製、商品名「ＳＮウェット３６６」）０．５重量部（有効成分）、及び水を加え攪拌し、固形分率が５０重量%の塗工液を作製した。

【００７３】

得られた塗工液を、表２に示すポリエチレン多孔質膜a（厚さ１０μｍ、東レ（株）製“ＳＥＴＥＬＡ“（登録商標））の片面（１面）に、マイクログラビア法に塗布、乾燥し、厚さ４μｍの耐熱性多孔層を有する電池用セパレータを作製した。

作製した電池用セパレータについて、耐熱性多孔層厚み、硫化水素の含有量、水分率、電池の高負荷試験およびサイクル試験、熱収縮率の評価を実施し、結果を表３に示した。

【００７４】

（実施例２、比較例１～５）

実施例１の粒子Ａを表１に示す粒子Ｂ～Ｇに変えた以外は、実施例１と同様に電池用セパレータを作製し、評価を実施し、結果を表３に示した。

【００７５】

（実施例３～５、比較例６～７）

実施例１の耐熱性多孔質層の片面コート、膜厚さ４μｍを表３記載の塗布面および膜厚さ変えた以外は、実施例１と同様に電池用セパレータを作製し、評価を実施し、結果を表３に示した。

【００７６】

（実施例６～７、比較例８～９）

実施例１の塗工液の有効成分重量比を表３に記載のとおり変えた以外は、実施例１と同様に電池用セパレータを作製し、評価を実施し、結果を表３に示した。

実施例１のポリオレフィン多孔質膜ａを表２記載のポリオレフィン多孔質膜に変えた以外は、実施例１と同様に電池用セパレータを作製し、評価を実施し、表３に示した。

（実施例８～１０）

実施例１のポリエチレン微多硬膜を表２に示すポリエチレン多孔質膜ｂ（厚さ１５．８μｍ、東レ（株）製“ＳＥＴＥＬＡ”（登録商標））、ポリエチレン微多硬膜ｃ（厚さ５．２μｍ、東レ(株)製”ＳＥＴＥＬＡ”（登録商標））、ポリエチレン多孔質膜ｄ（厚さ１４．５μｍ、東レ(株)製“ＳＥＴＥＬＡ”（登録商標））のそれぞれの片面（１面）に、マイクログラビア法に塗布、乾燥し、厚さ４μｍの耐熱性多孔層を有する電池用セパレータを作製した。

表３から明らかなとおり、実施例１から実施例１０の電池用セパレータは、高負荷試験で６５%以上と良好な放電特性を示し、１３０℃熱収縮率が５%以下と良好な耐熱性を示し、且つ、２０００サイクル後の電池容量維持率が７０%以上と良好であった。

【００７７】

【表１】

【表1】

		平均粒子径Ｄ５０	粒子のBET比表面	粒子径の割合[%]	
		[μm]	[m^2/g]	0.5μm以下	3.0μm以上
粒子A	硫酸バリウム（芒硝法）	1.2	2.1	3.5	5.1
粒子B	硫酸バリウム（芒硝法）	1.0	2.4	11	0.7
粒子C	硫酸バリウム（芒硝法）	0.7	2.9	31	0.1
粒子D	硫酸バリウム（芒硝法）	1.5	1.6	1.5	12
粒子E	硫酸バリウム（鹸性）	1.0	3.0	18	9.0
粒子F	α―アルミナ	1.2	4.6	4.0	3.2
粒子G	シリカ	1.1	3.1	5.0	5.3

【００７８】

【表２】

【表2】

	セパレータの厚さ	透気抵抗 [sec/100cm^{3}Air]	空孔率[%]	熱収縮率[%]		引張強度[kgf/cm2]		破断伸度[%]	
				MD	TD	MD	TD	MD	TD
多孔質膜a	10.0	80	48.0	15.2	26.4	1158	1134	121	101
多孔質膜b	15.8	195	46.6	18.5	23.2	1629	2149	163	115
多孔質膜c	5.2	45	33.2	20.8	18.4	1963	2436	97	71
多孔質膜d	14.5	230	38.5	13.9	18.8	1350	1145	140	191

【００７９】

【表３】

【表３】

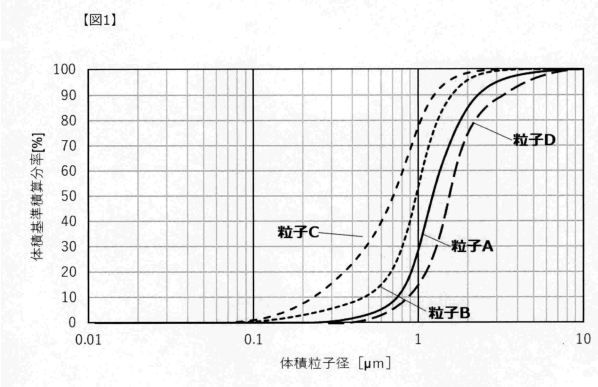
	粒子種類	有効成分重量比					粒子の体積分率(%)	ポリオレフィン多孔質膜	耐熱性多孔層塗布面 膜厚（μm）		セパレータの物性				試作電池セルの物性		
		粒子	分散剤	増粘剤	バインダー	濡れ剤			1面	2面	硫化水素含有量 [mg／m^2]	水分率 [ppm]	透気抵抗度 [sec/100cm^3 Air]	電気抵抗度 [ohm·cm^2]	130℃熱収縮率[%] MD	130℃熱収縮率[%] TD	高負荷試験 5C/0.2C	2000サイクル時の容量維持率
実施例１	A	100	0.5	1.5	4	0.5	79.7	a	4.0	0	<0.1×10^{-3}	220	105	1.20	2.8	2.0	71%	74%
実施例２	B	100	0.5	1.5	4	0.5	79.7	a	4.0	0	<0.1×10^{-3}	250	110	1.23	2.5	1.9	69%	73%
比較例１	C	100	0.5	1.5	4	0.5	79.7	a	4.0	0	<0.1×10^{-3}	430	119	1.12	2.1	1.5	61%	61%
比較例２	D	100	0.5	1.5	4	0.5	79.7	a	4.0	0	<0.1×10^{-3}	250	102	1.21	8.5	7.0	70%	69%
比較例３	E	100	0.5	1.5	4	0.5	79.7	a	4.0	0	0.31	250	170	1.35	3.0	2.8	70%	0%
比較例４	F	100	0.5	1.5	4	0.5	81.5	a	4.0	0	<0.1×10^{-3}	850	120	1.25	2.7	2.0	67%	55%
比較例５	G	100	0.5	1.5	4	0.5	88.9	a	4.0	0	<0.1×10^{-3}	1800	115	1.90	2.6	2.4	65%	0%
実施例３	A	100	0.5	1.5	4	0.5	79.7	a	2.2	0	<0.1×10^{-3}	118	97	0.98	4.5	4.0	73%	74%
実施例４	A	100	0.5	1.5	4	0.5	79.7	a	7.5	0	<0.1×10^{-3}	302	111	1.29	1.8	1.5	66%	71%
実施例５	A	100	0.5	1.5	4	0.5	79.7	a	3.1	3.1	<0.1×10^{-3}	233	109	1.28	0.5	0.5	68%	70%
比較例６	A	100	0.5	1.5	4	0.5	79.7	a	1.8	0	<0.1×10^{-3}	147	93	0.89	15.5	15.0	72%	74%
比較例７	A	100	0.5	1.5	4	0.5	79.7	a	5.5	5.5	<0.1×10^{-3}	488	260	2.50	0.4	0.4	62%	68%
実施例６	A	100	0.5	1.5	8	0.5	71.0	a	4.0	0	<0.1×10^{-3}	220	141	1.31	2.7	2.1	68%	70%
実施例７	A	100	0.1	0.1	0.5	0.1	97.0	a	4.0	0	<0.1×10^{-3}	220	103	1.09	1.2	1.1	74%	72%
比較例８	A	100	0.5	1.5	10	0.5	67.4	a	4.0	0	<0.1×10^{-3}	306	280	2.90	4.7	4.9	61%	59%
比較例９	A	100	0.1	0.1	0.1	0.1	98.5	a	4.0	0	（作製できなかった）		-	-	-	-	-	-
実施例８	A	100	0.5	1.5	4	0.5	79.7	b	4.0	0	<0.1×10^{-3}	215	212	1.23	3.0	2.5	69%	71%
実施例９	A	100	0.5	1.5	4	0.5	79.7	c	4.0	0	<0.1×10^{-3}	275	70	0.83	1.0	0.9	73%	70%
実施例10	A	100	0.5	1.5	4	0.5	79.7	d	4.0	0	<0.1×10^{-3}	270	250	1.59	2.9	2.0	66%	71%

【産業上の利用可能性】

【００８０】

本発明のセパレータは、リチウムイオン電池などの非水電解質電池に好ましく用いられるバッテリー用セパレータとして好適に用いることができる。

【図面】
【図１】


【図1】
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
体積基準積算分率[%]
0.01
0.1
1
10
体積粒子径［μm］
粒子C
粒子D
粒子A
粒子B

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI		
H01M	***50/414 (2021.01)***	H01M	50/414	
H01M	***50/443 (2021.01)***	H01M	50/443	M
H01M	***50/417 (2021.01)***	H01M	50/417	
H01M	***50/434 (2021.01)***	H01M	50/434	

(56)参考文献 特開２０１５－１６２３１３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１４／００７３９０（WO，Ａ１）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｈ０１Ｍ ５０／４５１
Ｈ０１Ｍ ５０／４８９
Ｈ０１Ｍ ５０／４２３
Ｈ０１Ｍ ５０／４２６
Ｈ０１Ｍ ５０／４２
Ｈ０１Ｍ ５０／４１４
Ｈ０１Ｍ ５０／４４３
Ｈ０１Ｍ ５０／４１７
Ｈ０１Ｍ ５０／４３４