

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008 年 4 月 17 日 (17.04.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/044761 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/069925

(22) 国際出願日: 2007 年 10 月 12 日 (12.10.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2006-280212
2006 年 10 月 13 日 (13.10.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東
洋炭素株式会社 (TOYO TANSO CO., LTD.) [JP/JP];
〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島 5 丁目 7 番

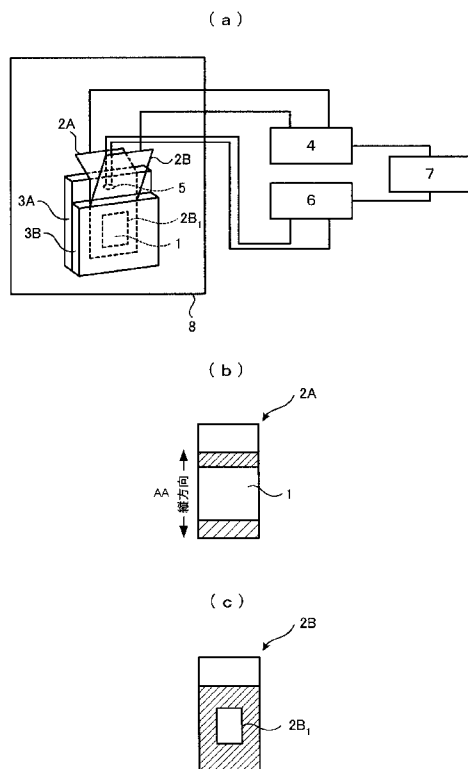
1 2 号 Osaka (JP). エス・イー・アイ株式会社 (SEI
CORPORATION) [JP/JP]; 〒5141118 三重県津市久
居新町 8 6 2-2 Mie (JP). 旭化成ケミカルズ株
会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番
2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 東城 哲朗 (TOJO,
Tetsuro) [JP/JP]; 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹
島 5 丁目 7 番 1 2 号 東洋炭素株式会社内 Osaka (JP).
竹林 仁 (TAKEBAYASHI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒5550011
大阪府大阪市西淀川区竹島 5 丁目 7 番 1 2 号 東洋炭
素株式会社内 Osaka (JP). 本宮 誠 (HONGU, Makoto)
[JP/JP]; 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島 5 丁目
7 番 1 2 号 東洋炭素株式会社内 Osaka (JP). 齊藤 慎治
(SAITO, Shinji) [JP/JP]; 〒5141118 三重県津市久居新
町 8 6 2-2 エス・イー・アイ株式会社内 Mie (JP).

[続葉有]

(54) Title: SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND MULTILAYER SEPARATOR
FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用セパレータ、及び、非水電解質二次電池用複数層セパレータ



(57) Abstract: Disclosed is a separator for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which is characterized by being obtained by processing a polyolefin rein with fluorine and having a contact angle with a nonaqueous electrolyte solution of not more than 40° and a shutdown temperature of not more than 170°C. Also disclosed is a multilayer separator for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which is composed of a plurality of layers and at least one of the layers is composed of the above-described separator for nonaqueous electrolyte secondary batteries. These separators for nonaqueous electrolyte secondary batteries have both good electrolyte solution-holding property and appropriate shutdown property.

(57) 要約: 本発明の非水電解質二次電池用セパレータは、ポリオレフィン系樹脂をフッ素処理して得たものであり、非水溶媒電解液との接触角が40°以下であるとともに、シャットダウン温度が170°C以下であることを特徴とする。また、本発明の非水電解質二次電池用複数層セパレータは、複数層からなるものであり、前記複数層のうち少なくとも1層が前述の非水電解質二次電池用セパレータからなる。これらは、良好な電解液保持性と適度なシャットダウン性を兼備した非水電解質二次電池用セパレータである。

AA LONGITUDINAL DIRECTION

WO 2008/044761 A1



畑山 博司 (HATAYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5240002
滋賀県守山市小島町 5 1 5 番地 旭化成ケミカルズ
株式会社内 Shiga (JP).

MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(74) 代理人: 梶 良之 , 外 (KAJI, Yoshiyuki et al.); 〒
5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 4 番
2 2 号 リクルート新大阪ビル 梶・須原特許事務所
Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

非水電解質二次電池用セパレータ、及び、非水電解質二次電池用複数層セパレータ

技術分野

[0001] 本発明は、フッ素ガスによって処理(フッ素処理)された非水電解質二次電池用セパレータ、及び、これを用いた非水電解質二次電池用セパレータに関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池用セパレータには、正極と負極を分離するための電気絶縁性、非水系電解液に対する化学的、電気化学的安定性が必要である。この様なセパレータには、一般には、ポリオレフィン等の樹脂からなる微多孔膜、不織布等が利用されている。ここ数年来、薄膜化による電池の高容量化や、内部短絡防止の為に機械的強度が要求されている。また安全性を確保する目的で、電池が過充電や誤使用等により異常高温になった場合、セパレータの細孔を塞ぎ、イオンの移動を遮断することでそれ以上の温度上昇を抑制させる電流遮断特性(シャットダウン特性)も不可欠である。このような要求特性に対応するため、セパレータの原料としてはポリエチレンやポリプロピレン等の低融点のポリオレフィン系樹脂が多く用いられ、かつ樹脂の分子量や多孔度、細孔分布により絶縁性と機械的強度を保持してきた。

[0003] しかしながらポリオレフィン系材料は一般には疎水性であり、電解液の保持性が十分でない。電解液の保持性が不十分であると、充放電時の負極の収縮、膨張の効果等により、電解液が押出され、電解液が枯れた状態が発生し、容量低下や、電池劣化に繋がる場合があった。このためポリオレフィン系材料を親水化处理し電解液との親和性を改善する手段としてスルホン化处理、コロナ放電法、プラズマ放電法、紫外線照射法などが提案されてきたが、材料強度の低下や処理コスト及び効果の持続性などの問題があり、いずれの手段も十分な解決法には至っていない。

[0004] その他の親水化处理手段として、フッ素ガスを含有するガスをポリオレフィン系材料と接触させる方法(例えば下記特許文献1、2)によって作製されるセパレータが提案

されており、この方法では簡便で材料強度の低下もないセパレータを提供できる。

[0005] 特許文献1:特開平6-116436号公報

特許文献2:特許第3521523号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1、2に開示されているセパレータでは、電池が高温になった場合、ポリオレフィン系材料のシャットダウン特性が失われてしまうという問題があった。その主因として、処理反応時に高分子鎖が互いに架橋反応を生じるため、ポリオレフィン系材料の熔融時の流動性が低減されることが挙げられる。

[0007] 本発明はセパレータの電解液親和性を向上させることで電解液の保持性を向上し、且つシャットダウン特性が維持されたリチウムイオン二次電池等に用いられる非水電解質二次電池用セパレータ及び非水電解質二次電池用複数層セパレータを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の非水電解質二次電池用セパレータは、ポリオレフィン系樹脂をフッ素処理して得たものであり、非水溶媒電解液との接触角が 40° 以下であるとともに、シャットダウン温度が 170°C 以下である。また、本発明の非水電解質二次電池用複数層セパレータは、複数層からなるものであり、前記複数層のうち少なくとも1層が前述の非水電解質二次電池用セパレータからなる。さらに、本発明は、ポリオレフィン系樹脂の表面の少なくとも一部分に電解液親和性のある官能基が導入されており、非水溶媒電解液との接触角が 40° 以下であるとともに、シャットダウン温度が 170°C 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用セパレータを要旨とする。

発明の効果

[0009] 本発明の非水電解質二次電池用セパレータ及び非水電解質二次電池用複数層セパレータは、シャットダウン性能を維持したまま著しく向上した電解液の保持性を有する。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 以下、本発明に係る実施形態の非水電解質二次電池用セパレータ(単にセパレータと表現することがある)について説明する。本実施形態では、電解液保持性の付与の為に、フッ素処理により処理前のセパレータ表面の少なくとも一部分にカルボニル基やカルボキシル基等の電解液親和性のある官能基を導入する。このとき、シャットダウン性も維持する為には、フッ素処理は、特定の条件で行う。なお、本発明におけるフッ素処理とは、フッ素ガス分圧はなるべく小さく、セパレータの表面の全体或いは一部分に対する軽微な処理をいうものとし、具体的には、 $-50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で、図示しないフッ素ガス発生装置で発生した分圧 $1\sim 100\text{Pa}$ のフッ素ガスと、酸素ガスとを混合し、その混合ガスに、セパレータの表面の全体或いは一部分を接触させるものである。
- [0011] フッ素ガス分圧が上記の範囲内であると、シャットダウン性と電解液の保持性が良好に保たれる。なお、フッ素ガス分圧が 1Pa よりも小さいと電解液親和性のある官能基が導入されず、フッ素ガス分圧が 100Pa よりも大きいと電解液親和性のある官能基は導入されるが、同時に高分子鎖の架橋反応が進行するため分子の流動性が悪くなり、その結果シャットダウン温度が上昇する。また処理時における反応熱も大きくなるのでセパレータ表面が一部溶融してセパレータ内の細孔を塞ぎ、シャットダウン性能を失わせる場合も生じる。さらに、好ましいフッ素分圧は $1\sim 50\text{Pa}$ の範囲内である。混合させる酸素ガスの分圧は特に限定されないが、 $1\text{kPa}\sim 300\text{kPa}$ の範囲が望ましく、 $50\text{kPa}\sim 200\text{kPa}$ の範囲であると更に好ましい。なお、混合させる酸素ガスを窒素ガスやヘリウムガスなどの不活性ガスで適宜希釈してもよい。
- [0012] 本発明におけるフッ素処理をポリオレフィン系樹脂からなるセパレータに施すことにより、表面の少なくとも一部分にカルボニル基やカルボキシル基等の電解液親和性のある官能基が導入される。電解液親和性のある官能基の導入は、X線光電子分光分析(XPS)や飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)等の既知の分析法で確認できる。
- [0013] 本実施形態のセパレータにおいては、非水溶媒電解液との接触角は 40° 以下であることが必要である。 40° を越えると電解液の保持性が悪く、十分な電池性能が得られない。好ましくは 30° 以下であり、より好ましくは 20° 以下である。また、シャット

ダウン温度は170℃以下であることが必要である。好ましくは160℃以下、さらに好ましくは155℃以下である。170℃を越えると、シャットダウンが遅れるため電池の短絡を十分に防止できない場合があるので好ましくない。

[0014] また、本実施形態のセパレータにおいては、フッ素処理を施した際に適度な架橋反応量となり良好なシャットダウン特性が得られやすい点から、比表面積測定装置を用いて窒素吸着法により測定した比表面積が、 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、フッ素処理を施した際にセパレータの空孔部の壁面へ均一に処理することが可能である点から比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。より好ましい比表面積は $10\text{m}^2/\text{g}\sim 80\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましい比表面積は $15\text{m}^2/\text{g}\sim 60\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0015] また、本実施形態のセパレータにおいては、セパレータが十分な絶縁性を備える点から膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、セパレータの占有体積が減るため、電池の高容量化の点において有利である点から $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $2\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、さらに $5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ である。

[0016] また、本実施形態のセパレータにおいては、透過性の点から気孔率が25%以上であることが好ましく、自己放電の可能性が少なく信頼性がある点から気孔率が90%以下であることが好ましい。より好ましい気孔率は30%～70%、さらに好ましい気孔率は35%～60%である。

[0017] また、本実施形態のセパレータにおいては、電池用セパレータとして使用した際に自己放電が少ない点から、JIS P-8117準拠のガーレー式透気度計にて測定した透気度が10秒以上であることが好ましく、良好な充放電特性が得られる点から1000秒以下であることが好ましい。より好ましい透気度は50秒～700秒、さらに好ましい透気度は80秒～500秒である。

[0018] また、本実施形態のセパレータにおいては、セパレータの空孔部の壁面へ均一にフッ素処理することが可能であり、イオン透過性に優れる点から、水銀ポロシメーターを用いて水銀圧入法により測定した孔径(ポロシモード径)が $0.05\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、自己放電の可能性が少なく信頼性がある点、良好なシャットダウン特性を得ることが可能である点から、孔径(ポロシモード径)が $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましい孔径は $0.07\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 、さらに好ましい孔径は $0.1\mu\text{m}\sim 0.7$

μm である。

- [0019] また、本実施形態のセパレータにおいては、電池捲回時における脱落した活物質等による破膜を抑制できるとともに、充放電に伴う電極の膨張収縮によって短絡する懸念を少なくできる点から、突刺強度が2N以上であることが好ましい。突刺強度の上限は特に制限されないが、加熱時の配向緩和による幅収縮を低減できる点から、20N以下が好ましい。より好ましい突刺強度は3N～10N、さらに好ましい突刺強度は4N～8Nである。ここで、突刺強度とは、カトーテック(株)製 KES-G5ハンディー圧縮試験器を用いて、針先端の曲率半径0.5mm、突き刺し速度2mm/secの条件で突き刺し試験を行って得られる最大突刺荷重(N)のことである。
- [0020] なお、本実施形態のセパレータにおいては、電極間の短絡抑制の観点から熱収縮率が30%以下であることが好ましく、より好ましくは20%以下、さらに10%以下である。
- [0021] 上述のようなセパレータとしては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂を原料とした、微多孔膜が用いられる。そのような微多孔膜の製法としては、特に問わないが、例えば、特開平9-220453号公報、特許第3258737号公報、特許第3235669号公報、特開平11-322989号公報に記載の製法が挙げられる。より具体的には、ポリオレフィン粉末を可塑剤と混合し、シート状に熔融押出した後、可塑剤を溶媒で抽出して微多孔化するいわゆる湿式法や、また、ポリオレフィンを可塑剤と混合せずに、Tダイ法やチューブラー方でフィルム状に熔融押出した後、ポリオレフィンの結晶化温度近辺の温度で熱処理した後、1軸または2軸に延伸し微多孔化するいわゆる乾式法が用いられる。また、無機粒子をポリオレフィンに混合し、Tダイ法やチューブラー方でフィルム状に熔融押出した後、そのまま1軸又は2軸に延伸し、ポリオレフィン樹脂と無機粒子の界面を剥離させ微多孔化させる方法等も用いられる。尚、押出の際に複数の押出機により共押出を行い多層化する方法や、任意の方法を用い、製膜された単層の微多孔膜を、複数枚重ね、それを加熱されたプレスロール間等で熱接着し多層化する方法等も取られる。
- [0022] ここで、用いられるポリエチレンは、高压法低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンの単段重合、多段重合品が好ましく用いられる。なお、

高密度ポリエチレンの密度は、高強度が得られやすく、フッ素処理による電解液親和性の向上が容易であることから、 $0.941\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.959\text{g}/\text{cm}^3$ とすることが好適である。線状低密度ポリエチレン及び高密度ポリエチレンの触媒は一般のチタン系、クロム系、メタロセン系等特に問わない。また、ポリプロピレンにおいても、アイソタクティック、シンジオタクティック、アタクティック等の構造を問わない。また、ランダム共重合体やブロック共重合体でも良い。もちろん、これらの樹脂は、本実施形態のセパレータの効果を損なわない範囲で、相互混合しても良いし、他の樹脂と混合しても良い。熱安定剤等、無機フィラー等を加えても良い。また、良好なシャットダウン特性と良好な電解液親和性が得られやすいことから、アルキル基の側鎖を有するポリオレフィン(例えば、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン1-ヘキセン、及び1-オクテン等のモノマーを含むポリエチレン共重合体、ポリプロピレン、クロム系触媒により得られたポリエチレンなど)を混合してもよい。

[0023] また、フッ素ガスに接触させる時の好ましい温度は $-50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲である。 -50°C 未満であると電解液親和性のある官能基の導入が不十分で電解液親和性の点から好ましくない。また 100°C を越えるとフッ素ガスとの過剰な反応熱によりセパレータが熱で変形したり燃焼したりするので好ましくない。より好ましくは 50°C 以下である。

[0024] また、該フッ素ガスと酸素ガスの体積比(フッ素ガス/酸素ガス)が0.01未満の条件であることが好ましく、より好ましくは、0.001未満である。該体積比が0.01未満であると、良好なシャットダウン性が確保でき、0.01以上であると高分子鎖の架橋反応が進行したり、過剰な反応熱の発生によりセパレータ内の細孔が閉塞するためシャットダウン性が損なわれたりすることがある。

[0025] 本実施形態の非水電解質二次電池用セパレータによれば、シャットダウン性能を維持したまま著しく向上した電解液の保持性を有する。本実施形態の非水電解質二次電池用セパレータを少なくとも1層有する非水電解質二次電池用複数層セパレータにおいても、同様の効果を奏する。

実施例

[0026] 次に、本発明に係る非水電解質二次電池用セパレータ及び非水電解質二次電池

用複数層セパレータについて、実施例を用いて説明する。まず、各実施例や各比較例について説明し、その後、測定方法や評価方法と、測定及び評価結果について説明する。

[0027] (実施例1～7及び比較例1～5の試料の作製)

[実施例1～7]

ステンレス製反応容器に厚さ20 μ mのポリエチレン製微多孔膜(旭化成ケミカルズ(株)製 商品名「ハイポア」)を入れ真空排気した後、下記表1に示す条件でフッ素処理を行って、本発明に係る実施例1～7の試料を得た。

[0028] [比較例1～5]

比較例1としてフッ素処理を施していないポリエチレン製多孔膜、また比較例2～5においては下記表1に示す条件にてフッ素処理を行って、比較例1～5の試料を得た。

[0029] (接触角の測定方法)

温度20℃の雰囲気下、エルマ社製接触角計(型式:G-1)を用い、試料表面に非水溶媒電解液としてプロピレンカーボネート(PC)を滴下して表面とのなす角を視野中にある分度器にて読み取ることにより測定した。

[0030] (シャットダウン温度評価試験)

図1(a)にシャットダウン温度評価試験装置の概略図を示す。1は微多孔膜(本発明の実施例に係る非水電解質二次電池用セパレータの試料若しくは比較例に係る試料)であり、2A及び2Bは厚さ10 μ mのニッケル箔、3A及び3Bは幅25mm、長さ76mm、厚み1.4mmのガラス板である。4は電気抵抗測定装置(安藤電気製LCRメーター「AG-4311」(登録商標))でありニッケル箔2A、2Bと接続されている。5は熱電対であり温度計6と接続されている。7はデーターコレクターであり、電気抵抗装置4及び温度計6と接続されている。8はオープンであり、微多孔膜を加熱する。

[0031] さらに詳細に説明すると、図1(b)に示すようにニッケル箔2A上に微多孔膜1を重ねて、縦方向に「テフロン(登録商標)」テープ(図の斜線部)でニッケル箔2Aに固定する。微多孔膜1には電解液として1mol/リットルのホウフッ化リチウム溶液(溶媒:プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ γ -ブチラクトン=1/1/2)が

含浸されている。ニッケル箔2B上には図1(c)に示すように「テフロン(登録商標)」テープ(図の斜線部)を貼り合わせ、箔2Bの中央部分2B₁に15mm×10mmの窓の部分を残してマスキングしてある。なお、試料のセットの仕方であるが、微多孔膜1をはさむような形でニッケル箔2Aとニッケル箔2Bとを重ね合わせ、さらにその両側からガラス板3A、3Bによって2枚のニッケル箔をはさみこむ。このとき、ニッケル箔2Bの窓の部分と、微多孔膜1が相対する位置に来るようになっている。2枚のガラス板は市販のダブルクリップ((株)ライオン事務器製 商品名「BINDER CLIPS No. 107N」)ではさむことにより固定する。熱電対5は「テフロン(登録商標)」テープでガラス板に固定する。このような装置で連続的に温度と電気抵抗を測定する。なお、温度は25℃から200℃まで2℃/minの速度にて昇温させ、電気抵抗値は1kHzの交流にて測定する。シャットダウン温度とは微多孔膜の電気抵抗値が $10^3 \Omega$ に達するときの温度と定義した。

[0032] (カルボキシル基の導入確認方法)

TOF-SIMS測定(装置名 TRIFT III、Physical Electronics社製)により、COOH(M/Z=45)の存在を確認した。測定条件は、一次イオンはGa⁺、加速電圧は15kV、電流は600pA、積算時間は3分、分析面積は200 μm × 200 μm で実施した。

[0033] (測定及び評価結果)

PC接触角が40° 以下、かつ、シャットダウン温度が170℃以下であるセパレータを合格として測定及び評価を行った。結果を各実施例などのフッ素処理条件などとともに下記表1に示す。

[0034] [表1]

試料	フッ素処理条件			PC 接触角 °	シャットダウン温度 (°C)	合否
	フッ素ガス分圧 (Pa)	酸素ガス分圧 (kPa)	処理温度 (°C)			
実施例1	1	120	20	40	148	合格
実施例2	20	120	20	26	155	合格
実施例3	60	120	20	14	162	合格
実施例4	100	120	20	10	165	合格
実施例5	20	120	-50	32	150	合格
実施例6	20	120	100	6	170	合格
実施例7	20	100	20	22	142	合格
比較例1	—	—	—	71	140	不合格
比較例2	0.5	120	20	41	147	不合格
比較例3	200	120	20	8	171	不合格
比較例4	20	120	-70	71	148	不合格
比較例5	20	120	135	6	195	不合格

[0035] 表1より、各実施例のポリエチレン製微多孔膜は、フッ素処理を施していない比較例1に比べて接触角は低下し、すなわち電解液との親和性が向上することが分かる。またシャットダウン性も良好であることが分かる。比較例2および比較例4はフッ素処理が不十分で接触角は低下せず、また比較例3および比較例5はフッ素処理が過剰で接触角は低下するものの、シャットダウン温度が著しく上昇してしまうことが分かった。また実施例1～7では、COOH基の導入が確認された。比較例1では、COOH基の存在を確認できなかった。

[0036] 次に、実施例7の非水電解質二次電池用セパレータについて、比表面積、気孔率、透気度、孔径、突刺強度、及び熱収縮率を測定した。なお、実施例7の非水電解質二次電池用セパレータに用いたポリエチレン製多孔膜は、密度が $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ のものである。

[0037] (比表面積測定)

比表面積測定装置(ASAP2400、(株)島津製作所製)を用い窒素吸着法により測定した。試料は短冊状に裁断し、約 0.2g をセルに入るよう折り、セルに採取して装置の試料前処理部で、室温で約15時間脱ガス処理をした後に測定した。比表面積はBET法により求め、 $36\text{m}^2/\text{g}$ という測定結果が得られた。

[0038] (気孔率測定)

10cm角のサンプルを微多孔膜から切り取り、その体積と重量を求め、得られた結果から次式を用いて計算した。気孔率(%) = {(体積(cm³) - 重量(g) / 密度(g/cm³)) / 体積(cm³)} × 100

上記計算により、気孔率は41%と算出された。

[0039] (透気度測定)

JIS P-8117準拠のガーレー式透気度計にて測定した。透気度は250秒であった。

[0040] (孔径測定)

水銀ポロシメーター((株)島津製作所製 オートポア9520)を用い、水銀圧入法により測定した。モード径を孔径とした。孔径は、0.08 μmであった。

[0041] (突刺強度測定)

カトーテック(株)製 KES-G5ハンディー圧縮試験器を用いて、針先端の曲率半径0.5mm、突き刺し速度2mm/secの条件で突き刺し試験を行い、最大突刺荷重(N)を突刺強度として測定した。突刺強度は、4.5Nであった。

[0042] (熱収縮率測定)

MD120mm×TD120mm角の試料サンプルを微多孔膜から切り出し、TD100mm間隔で3箇所、油性ペンで印をつけた。A4サイズ、目付け64g/m²、紙厚0.092mmのコピー用紙(コクヨS&T(株)製)で微多孔膜を挟み、コピー用紙の側辺をホッチキスで綴じた。100℃下のオーブン中に水平に置き1時間放置した。その後、空冷し、上述した印間のTD長さ(mm)を測定した。3箇所の平均値及び下記式より収縮率を算出した。結果は、1%以下であった。

$$\text{収縮率}(\%) = (1 - \text{TD長さ}(\text{mm}) / 100) \times 100$$

[0043] [実施例8]

次に、本発明に係る非水電解質二次電池用複数層セパレータを用いて作製したリチウムイオン二次電池について過充電試験を行った実施例について説明する。特に、本発明に係る非水電解質二次電池用複数層セパレータが、シャットダウン特性と電解液の濡れ性や液保持性を向上させたセパレータとして、シャットダウンを生じさせる層と液保持を発現させる層とを一層のセパレータで成すのではなく、複数層で両立さ

せることができるかどうかについて検証した。

[0044] まず、本実施例に係る非水電解質二次電池用複数層セパレータを以下のようにして作製した。フッ素処理を施した厚さ $10\mu\text{m}$ の2枚のポリエチレン製多孔質膜の間に、厚さ $5\mu\text{m}$ の1層のポリエチレン製多孔質膜を挟み、 120°C に加熱した熱ピンチロールの間を通過させて、これらを熱接着し、3層構造のセパレータを得た。ここで、このセパレータを上記の実施例1～6の場合と同様に測定し、評価を行った。なお、その結果は上記表1に合わせて示している。

[0045] 次に、上述のようにして作製した非水電解質二次電池用複数層セパレータを正極と負極の間に配し、リチウムイオン二次電池を作製した。正極には LiCoO_2 95wt%にアセチレンブラック2wt%、PVDF3wt%を十分混合し、 $40\text{mm}\times 40\text{mm}$ に成形したものを用いた。また負極にはリチウム金属を用い、電解液には六フッ化リン酸リチウム 1mol/l を含むエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(3:7)を用いた。これらの工程を経て、実施例に係るリチウムイオン二次電池を作製した。

[0046] (リチウムイオン二次電池過充電試験)

上記のようにして作製されたリチウムイオン二次電池を4.2V(0.2CA制限電流)の定電圧充電にて満充電にした後、0.2CAの定電流にて2.7Vの電圧まで放電を行った。つぎに、出力電圧が10V以上の安定化電源に接続して2CA電流にて1.25時間の充電を行った。この際、電池内の安全装置が作動した場合はその時点で終了した。試験環境温度は $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ とし、合格基準は電池が破裂、発火のないこととした。また合格であっても電池の最大温度まで測定した。下記表2に、この過充電試験の結果を示す。

[0047] [表2]

	セパレータ		過充電試験結果	
	構造	厚み (μm)	電池最大温度 ($^{\circ}\text{C}$)	判定
実施例 8	1層目	10	80	合格
	2層目	5		
	3層目	10		

[0048] これにより、実施例8では液濡れ性を保持して、かつ過充電時の電池温度が最高80 $^{\circ}\text{C}$ 程度となった。そして実施例8は、比較的低い温度で過充電電流の抑制が発現し、電池温度の上昇が抑制された。これは正極および負極に接する3層両外側の10 μm セパレータにて液を保持しているために反応面積が増大し、保持できないセパレータの電池に比べて反応に寄与する見掛けの過充電電流が低くなり、金属リチウムの析出やデンドライトの成長による発熱反応が抑制される。また、過充電時に正極上で電解液が分解して酸素ガスを発生し、負極表面の固相と電解液相と空間気相との三層界面で、 LiC_6 や金属リチウムとの発熱反応は、液相が多い分だけ抑制されることになる。結果として、電池の発熱が抑制され、安全性の高いセパレータを提供できることがわかった。

[0049] なお、本発明は、特許請求の範囲を逸脱しない範囲で設計変更できるものであり、上記実施形態や実施例に限定されるものではない。例えば、実施例8のセパレータにおいては、複数層から成る多孔質膜の例を提示したが、この実施例に限定されることなく、不織布、織布または多孔質膜形態から成る複数層構成の一体化または重ね合わせのセパレータにおいても同様の効果が得られる。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明を用いると、良好な電解液保持性と適度なシャットダウン性を兼備したセパレータが得られ、非水電解質二次電池用セパレータとして好適である。

図面の簡単な説明

[0051] [図1](a)が本発明におけるシャットダウン特性の測定装置を示す概略図、(b)が(a)

におけるニッケル箔の一方を示す平面図、(c)が(a)におけるニッケル箔の他方を示す平面図である。

符号の説明

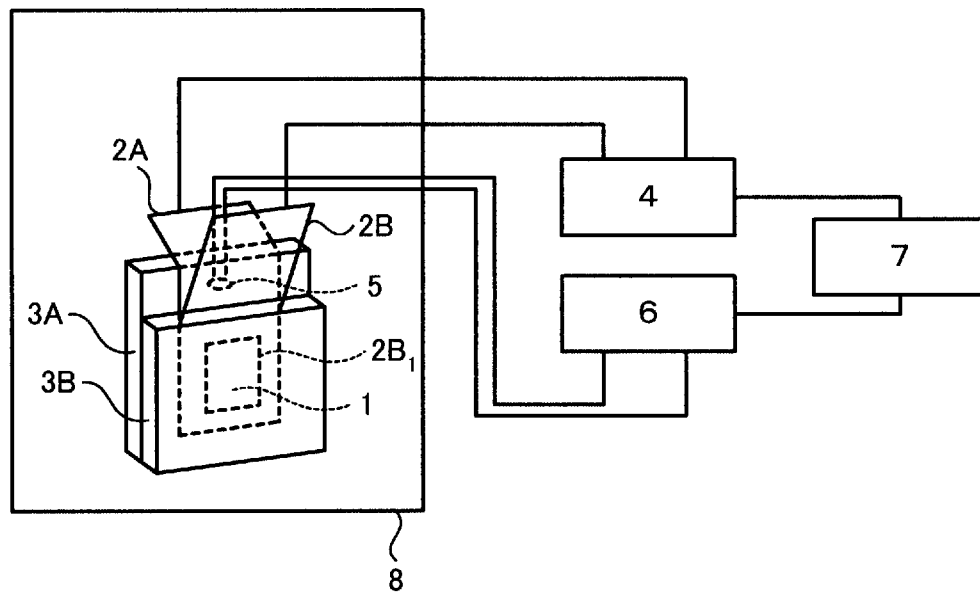
- [0052] 1 微多孔膜
2A、2B ニッケル箔
3A、3B ガラス板
4 電気抵抗装置
5 熱電対
6 温度計
7 データーコレクター

請求の範囲

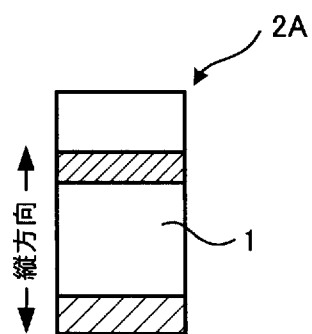
- [1] ポリオレフィン系樹脂をフッ素ガスによって処理して得たものであり、非水溶媒電解液との接触角が 40° 以下であるとともに、シャットダウン温度が 170°C 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用セパレータ。
- [2] 複数層からなる非水電解質二次電池用複数層セパレータであって、前記複数層のうち少なくとも1層が請求項1記載の非水電解質二次電池用セパレータからなることを特徴とする非水電解質二次電池用複数層セパレータ。
- [3] ポリオレフィン系樹脂の表面の少なくとも一部分に電解液親和性のある官能基が導入されており、非水溶媒電解液との接触角が 40° 以下であるとともに、シャットダウン温度が 170°C 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用セパレータ。

[図1]

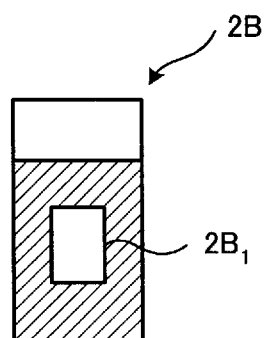
(a)



(b)



(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M2/16(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M2/16, H01M10/40		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-173665 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 June, 2000 (23.06.00), Claims 1 to 6; Par. No. [0008]; examples (Family: none)	1, 3
X	JP 2005-317217 A (Daiwabo Co., Ltd.), 10 November, 2005 (10.11.05), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0038], [0069], [0071]; examples (Family: none)	1, 2
X	JP 2002-343326 A (Asahi Kasei Corp.), 29 November, 2002 (29.11.02), Claims 1 to 4; Par. No. [0018]; examples (Family: none)	3
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 January, 2008 (04.01.08)		Date of mailing of the international search report 15 January, 2008 (15.01.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069925

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-226639 A (Asahi Kasei Corp.), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims 1 to 4; Par. No. [0009]; examples (Family: none)	3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M2/16, H01M10/40			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 8 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 8 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 8 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-173665 A（三菱化学株式会社）2000.06.23, 請求項 1-6, 段落 0008, 実施例など（ファミリーなし）		1, 3
X	JP 2005-317217 A（大和紡績株式会社）2005.11.10, 請求項 1-8, 段落 0038, 0069, 0071, 実施例など（ファミリーなし）		1, 2
X	JP 2002-343326 A（旭化成株式会社）2002.11.29, 請求項 1-4, 段落 0018, 実施例など（ファミリーなし）		3
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 0 4 . 0 1 . 2 0 0 8		国際調査報告の発送日 1 5 . 0 1 . 2 0 0 8	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 植前 充司 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 9 4 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-226639 A (旭化成株式会社) 2002.08.14, 請求項 1-4, 段落 0009, 実施例など (ファミリーなし)	3