

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6647973号
(P6647973)

(45) 発行日 令和2年2月14日(2020.2.14)

(24) 登録日 令和2年1月17日(2020.1.17)

(51) Int.Cl.

F 1

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

請求項の数 7 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2016-123052 (P2016-123052)

(22) 出願日

平成28年6月21日 (2016.6.21)

(65) 公開番号

特開2017-226118 (P2017-226118A)

(43) 公開日

平成29年12月28日 (2017.12.28)

審査請求日

平成31年3月19日 (2019.3.19)

(73) 特許権者 000002093

住友化学株式会社

東京都中央区新川二丁目27番1号

(74) 代理人 100127498

弁理士 長谷川 和哉

(74) 代理人 100146329

弁理士 鶴田 健太郎

(72) 発明者 緒方 俊彦

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9
8号 住友化学株式会社内

(72) 発明者 松尾 隆宏

愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学
株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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

上記多孔質基材は、エタノールを含浸した状態における、波長 590 nm の光に対する位相差が 80 nm 以下であり、かつ、空隙率が 30 ~ 60 % である、

上記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、型結晶と型結晶との含有量の合計を 100 モル%とした場合の、上記型結晶の含有量が、34 モル% 以上である、積層体。

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

【請求項 2】

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

【請求項 3】

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

【請求項 4】

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

【請求項 5】

上記フィラーの体積平均粒子径が、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項 4 に記載の積層体。

【請求項 6】

正極、請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の積層体、および負極がこの順で配置されてな
る、非水電解液二次電池用部材。

【請求項 7】

請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の積層体をセパレータとして含む、非水電解液二次電池。10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

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

【背景技術】**【0002】**

リチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池は、エネルギー密度が高いので、パー
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
、また最近では車載用の電池として開発が進められている。20

【0003】

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

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特許第 5355823 号（2013 年 11 月 27 日発行）

【特許文献 2】特開 2001-118558 号（2001 年 4 月 27 日公開）

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は、このような問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、セパレータの
カールの発生を十分抑制することにある。40

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明者らは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材と当該多孔質基材上に
積層されたポリフッ化ビニリデン系樹脂（以下、P V D F 系樹脂とも称する）を含有する
多孔質層とを含む積層体であって、上記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の結晶形が適度に制
御された積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして使用することによって、カール
の発生を十分抑制できるセパレータを製造できることを見出した。また、非水
電解液二次電池用セパレータとして使用され得る積層体に含まれる、光学部品ではない多
孔質基材において、波長 590 nm の光に対する位相差が小さいほど非水電解液二次電池
を組み立てた直後の電池の内部抵抗が低いことを見出した。50

【0007】

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

上記多孔質基材は、エタノールを含浸した状態における、波長 590 nm の光に対する位相差が 80 nm 以下であり、かつ、空隙率が $30\sim60\%$ であり、

上記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、型結晶と型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、上記型結晶の含有量が、34モル%以上である。

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

10

本発明の積層体において、

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

【0008】

本発明の積層体において、

上記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が、20万以上、300万以下であることが好ましい。

20

【0009】

本発明の積層体において、

上記多孔質層が、フィラーを含んでいることが好ましい。

【0010】

また、上記フィラーの体積平均粒子径が、 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0011】

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

【0012】

30

また、本発明の非水電解液二次電池は、上記積層体をセパレータとして含む。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、カールの発生を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】多孔質基材を構成する樹脂の分子鎖および細孔と位相差との関係を示す図である。

【図2】製造例および比較例における、位相差と 10 Hz 抵抗値との測定結果を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0015】

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。

【0016】

[1. 積層体]

50

本発明に係る積層体は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材と、上記多孔質基材の少なくとも一方の面に積層された、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層と、を含む積層体であって、上記多孔質基材は、エタノールを含浸した状態における、波長 590 nm の光に対する位相差が 80 nm 以下であり、かつ、空隙率が $30\sim60\%$ であり、かつ、上記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、型結晶と型結晶との含有量の合計を 100 モル\% とした場合の、上記型結晶の含有量が、 34 モル\% 以上である。

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

10

(1-1) 多孔質基材

本発明で用いられる多孔質基材は、本発明の積層体の基材であり、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る膜状の多孔質フィルムである。上記多孔質基材は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材であって、エタノールを含浸した状態における、波長 590 nm の光に対する位相差が 80 nm 以下であり、かつ、空隙率が $30\sim60\%$ である、多孔質基材である。

【0017】

多孔質基材は、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、またはポリオレフィン系樹脂微多孔膜とも称する）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および／または液体が透過可能であるフィルムである。

20

【0018】

多孔質基材は、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として使用され得る積層体を無孔化することにより、当該積層体にシャットダウン機能を付与するものである。多孔質基材は、1つの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。本明細書において、非水電解液二次電池用セパレータを単にセパレータと称する場合もある。

【0019】

多孔質基材の膜厚は、非水電解液二次電池を構成する非水電解液二次電池用部材の膜厚を考慮して適宜決定すればよく、 $4\sim40\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\sim30\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $6\sim15\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

30

【0020】

多孔質基材の体積基準の空隙率は、電解液の保持量を高めると共に、過大電流が流れる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、 $30\sim60\%$ であり、 $40\sim60\%$ であることが好ましい。また、多孔質基材が有する細孔の平均径（平均細孔径）は、当該多孔質基材を含む積層体をセパレータとして用いたときに、当該多孔質基材を含む積層体が、充分なイオン透過性を得ることができ、かつ、正極および負極への粒子の入り込みを防止することができるよう、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.14\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0021】

また、多孔質基材は、エタノールを含浸した状態における、波長 590 nm の光に対する位相差が 80 nm 以下である。好ましくは 5 nm 以上 80 nm 以下であり、より好ましくは 20 nm 以上 80 nm 以下である。なお、多孔質基材の複屈折率は、 0.004 以下であることが好ましく、 0.001 以上 0.004 以下であることがより好ましく、 0.002 以上 0.004 以下であることがさらに好ましい。

40

【0022】

多孔質基材面内の互いに直交するx軸方向とy軸方向とで光の屈折率が異なる（複屈折）と、多孔質基材面の法線方向から入射し、多孔質基材を透過した光は、当該複屈折により、x軸方向とy軸方向とで位相差が生じる。このような位相差は、多孔質基材を光学部品として用いる場合に着目される物性である。しかしながら、本発明者らは、光学部品で

50

はない多孔質基材において、位相差が小さいほど、当該多孔質基材を含む積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして備えた非水電解液二次電池を組み立てた直後の、電池の内部抵抗が低いことを見出した。

【0023】

すなわち、上記のように、電解液の保持量を高めるために、多孔質基材の体積基準の空隙率を30～60%としても、多孔質基材を含む積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして備えた非水電解液二次電池を組み立て、電解液を注液した際に、上記積層体からなるセパレータへの電解液の浸透速度によって電池の内部抵抗が異なることに本発明者らは着目した。そして、上記のように、多孔質基材における波長590nmの光に対する位相差を80nm以下とすることにより、当該多孔質基材を含む積層体を備えた非水電解液二次電池を組み立てた際に、上記積層体からなるセパレータへの電解液の浸透速度が速くなり、電池の内部抵抗を低くすることを見出した。
10

【0024】

多孔質基材における位相差は、多孔質基材を構成している樹脂の分子鎖および細孔の構造に依存する。図1は、位相差と多孔質基材の構造との関係を示す模式図であり、(a)は位相差が相対的に小さい多孔質基材の構造を、(b)は位相差が相対的に大きい多孔質基材の構造を示している。図1の(a)に示されるように、位相差が小さい多孔質基材では、多孔質基材を構成する樹脂の分子鎖および細孔がランダムに配置されており、異方性がほとんどない。一方、図1の(b)に示されるように、位相差が大きい多孔質基材では、分子鎖が特定の方向に配向しており、細孔も同じ方向に伸びた形状を有している。
20

【0025】

非水電解液二次電池を組み立てる際、非水電解液二次電池用セパレータとして使用され得る積層体は、正極シートと負極シートとの間に挟まれた状態で電解液に浸漬される。そのため、多孔質基材を含む積層体からなる非水電解液二次電池用セパレータは、その端面から電解液を吸収することになる。このとき、積層体に含まれる多孔質基材が、図1の(b)に示される多孔質基材の場合、分子鎖の配向方向に沿って電解液が吸収されやすくなり、当該配向方向に垂直な方向には電解液が吸収されにくい。そのため、主に分子鎖の配向方向に垂直な端面から電解液が吸収され、吸収された電解液が配向方向に沿って浸透する。その結果、電解液が非水電解液二次電池用セパレータ全体に浸透するまで時間がかかる。
30

【0026】

一方、積層体に含まれる多孔質基材が、図1の(a)に示される多孔質基材の場合、細孔がランダムに配置されているため、いずれの端面からも電解液を吸収することができ、電解液が上記積層体からなる非水電解液二次電池用セパレータ全体に短時間で浸透することができる。

【0027】

これにより、位相差が小さい多孔質基材ほど、当該多孔質基材を含む積層体を、非水電解液二次電池用セパレータとして備える非水電解液二次電池を組み立てた直後の電池の内部抵抗を、低くすることができる。

【0028】

本発明で用いる多孔質基材は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする。すなわち、多孔質基材におけるポリオレフィン系樹脂の割合は、多孔質基材全体の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。多孔質基材のポリオレフィン系樹脂には、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ の高分子量成分が含まれていることが好ましい。特に多孔質基材のポリオレフィン系樹脂として重量平均分子量100万以上のポリオレフィン系樹脂が含まれることにより、多孔質基材および当該多孔質基材を含む積層体からなる非水電解液二次電池用セパレータ全体の強度が高くなるため好ましい。
40

【0029】

多孔質基材を構成する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
50

、1 - プテン、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または共重合体を挙げることができる。多孔質基材は、これらのポリオレフィン系樹脂を単独にて含む層、および / または、これらのポリオレフィン系樹脂の2種以上を含む層、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、多孔質基材は、当該層の機能を損なわない範囲で、ポリオレフィン以外の成分を含むことを妨げない。

【0030】

多孔質基材の透気度は、通常、ガーレ値で30～500秒 / 100cc の範囲であり、好ましくは、50～300秒 / 100cc の範囲である。多孔質基材が、上記範囲の透気度を有すると、当該多孔質基材を含む積層体を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。10

【0031】

多孔質基材の目付は、上記積層体の強度、膜厚、ハンドリング性および重量、さらには、上記積層体を、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および体積エネルギー密度を高くできる点で、通常、4～20g / m² があり、4～12g / m² が好ましい。

【0032】

(1 - 2) 多孔質基材の製造方法

次に、多孔質基材の製造方法について説明する。

まず、多孔質基材の原材料となる樹脂組成物を製造する。例えば、超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量1万以下の低分子量ポリエチレンと、炭酸カルシウムまたは可塑剤等の孔形成剤と、酸化防止剤とを混練してポリオレフィン樹脂組成物を得る。20

【0033】

続いて、樹脂組成物を一对の圧延ロールで圧延し、速度比を変えた巻き取りロールで引っ張りながら段階的に冷却し、シートを成形する。そして、成形されたシート中から孔形成剤を除去し、設定された延伸倍率になるように延伸する。

【0034】

ここで、巻き取りロールの速度と圧延ロールの速度との比である圧延ドロー比（巻き取りロール速度 / 圧延ロール速度）、および、上記の延伸倍率を適宜変更することで、多孔質基材の位相差を制御することができる。30

【0035】

(1 - 3) 多孔質基材の親水化処理

本発明に係る積層体は、多孔質基材上に後述するポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層が積層されたものであるが、それ以外の多孔質層として、接着層、耐熱層、および保護層等の公知の多孔質層をさらに備えていてもよい。

【0036】

本発明に係る上記積層体を作製する場合、すなわち上記多孔質基材上に上記多孔質層を積層させる場合には、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、上記多孔質基材に親水化処理を施しておくことがより好ましい。多孔質基材に親水化処理を施しておくことにより、塗工液の塗工性がより向上し、それゆえ、より均一な多孔質層を形成することができる。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。40

【0037】

上記親水化処理としては、具体的には、例えば、酸およびアルカリ等による薬剤処理、コロナ処理、プラズマ処理等の公知の処理が挙げられる。上記親水化処理のうち、比較的短時間で多孔質基材を親水化することができる上に、親水化が多孔質基材の表面近傍のみに限られ、多孔質基材の内部を変質させないことから、コロナ処理がより好ましい。

【0038】

(1 - 4) 多孔質層

本発明で用いられる多孔質層は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層であ50

つて、上記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、α型結晶とβ型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、上記α型結晶の含有量が、34モル%以上である。

【0039】

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

【0040】

本発明で用いられる多孔質層は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂(PVDF系樹脂)を含む。多孔質層は、内部に多数の細孔を有し、これら細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体或いは液体が通過可能となった層である。また、本発明で用いられる多孔質層が非水電解液二次電池用セパレータを構成する部材として使用される場合、上記多孔質層は、当該セパレータの最外層として、電極と接着し得る層となり得る。
10

【0041】

PVDF系樹脂としては、例えば、フッ化ビニリデンのホモポリマー(すなわちポリフッ化ビニリデン)；フッ化ビニリデンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体(ポリフッ化ビニリデン共重合体)；これらの混合物；が挙げられる。フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーとしては、例えば、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリクロロエチレン、フッ化ビニル等が挙げられ、1種類または2種類以上を用いることができる。PVDF系樹脂は、乳化重合または懸濁重合で合成し得る。
20

【0042】

PVDF系樹脂は、その構成単位の総量を100モル%とした場合に、構成単位としてフッ化ビニリデンが通常、85モル%以上、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、更に好ましくは98モル%以上含まれている。フッ化ビニリデンが85モル%以上含まれていると、電池製造時の加圧および加熱に耐え得る機械的強度と耐熱性とを確保し易い。

【0043】

また、多孔質層は、例えば、ヘキサフルオロプロピレンの含有量が互いに異なる2種類のPVDF系樹脂(下記第一の樹脂と第二の樹脂)を含有する態様も好ましい。
30

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

- ・第二の樹脂：ヘキサフルオロプロピレンの含有量が1.5モル%を超えるフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体。

【0044】

上記2種類のPVDF系樹脂を含有する多孔質層は、何れか一方を含有しない多孔質層に比べて、電極との接着性が向上する。また、上記2種類のPVDF系樹脂を含有する多孔質層は、何れか一方を含有しない多孔質層に比べて、非水電解液二次電池用セパレータを構成する他の層(例えば、多孔質基材層)との接着性が向上し、これら層間の剥離力が向上する。第一の樹脂と第二の樹脂との混合比(質量比、第一の樹脂：第二の樹脂)は、15:85~85:15の範囲が好ましい。
40

【0045】

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

【0046】

10

20

30

40

50

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

【0047】

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

【0048】

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

【0049】

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

【0050】

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

【0051】

無機フィラーとしては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化クロム、水酸化ジルコニア、水酸化ニッケル、水酸化ホウ素等の金属水酸化物；アルミナ、ジルコニア等の金属酸化物、およびその水和物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；ケイ酸カルシウム、タルク等の粘土鉱物；等が挙げられる。難燃性付与等の電池安全性向上の観点から、金属水酸化物、金属酸化物の水和物、および炭酸塩が好ましく、絶縁性ならびに耐酸化性の観点から金属酸化物が好ましい。金属酸化物であるアルミナには、 γ -アルミナ、 α -アルミナ、 θ -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、 γ -アルミナが最も好ましい。

【0052】

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

【0053】

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

【0054】

上記フィラーの形状は、任意であり、特に限定されない。上記フィラーの形状は、粒子

10

20

30

40

50

状であり得、例えば、球形状、橢円形状、板状、棒状、不定形状の何れでもよい。電池の短絡防止の観点から、上記フィラーは、板状の粒子、または凝集していない一次粒子であることが好ましい。

【0055】

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、または凝集していない一次粒子である場合には、フィラーによって多孔質層の表面に形成される凹凸がより微細になり、多孔質層と電極との接着性がより良好となる。

【0056】

上記多孔質層の膜厚は、上記多孔質基材を基材として用い、当該多孔質基材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、電極との接着性および高エネルギー密度を確保する観点から、多孔質基材の片面において $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましく、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $2 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であることが特に好ましい。10

【0057】

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

【0058】

一方、多孔質層の膜厚が多孔質基材の片面において $10 \mu\text{m}$ を超えると、当該多孔質層を含む積層体を非水電解液二次電池セパレータとして用いた場合に、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、充放電のサイクルを繰り返すと非水電解液二次電池の正極が劣化し、放電レート特性および充放電のサイクル特性（以下、単にサイクル特性と称する場合もある）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当該非水電解液二次電池が大型化する。20

【0059】

多孔質層の物性に関する下記説明においては、多孔質基材の両面に多孔質層が積層される場合には、物性とは、当該多孔質基材および多孔質層を含む積層体を、非水電解液二次電池用セパレータとして備える非水電解液二次電池を製造したときの、当該積層体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。30

【0060】

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。当該多孔質層を含む積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして用いた場合に、多孔質層の単位面積当たりの目付は、通常、 $0.5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。

【0061】

多孔質層の単位面積当たりの目付をこれらの数値範囲とすることにより、当該多孔質層を含む積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして備えた非水電解液二次電池の重量エネルギー密度および体積エネルギー密度を高くすることができる。多孔質層の目付が上記範囲を超える場合には、上記非水電解液二次電池が重くなる。40

【0062】

また、多孔質層の 1 平方メートル当たり に含まれる多孔質層構成成分の体積（片面当たり）は、 $0.5 \sim 20 \text{ cm}^3$ であることが好ましく、 $1 \sim 10 \text{ cm}^3$ であることがより好ましく、 $2 \sim 7 \text{ cm}^3$ であることがさらに好ましい。つまり、多孔質層の成分体積目付（片面当たり）は、 $0.5 \sim 20 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ であることが好ましく、 $1 \sim 10 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ であることがより好ましく、 $2 \sim 7 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ であることがさらに好ましい。多孔質層の成分体積目付が $0.5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ を下回る場合には、当該多孔質層を含む積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして用いたときに、電池の破損等による内部短絡を充50

分に防止することができない。また、多孔質層の成分体積目付が $20\text{ cm}^3/\text{m}^2$ を上回る場合には、当該多孔質層を含む積層体を非水電解液二次電池用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、放電レート特性およびサイクル特性が低下する。

【0063】

上記多孔質層の成分体積目付は、以下の方法を用いて算出する。

(1) 多孔質層の目付に、当該多孔質層を構成する各成分の重量濃度(多孔質層中の重量濃度)を乗じて、各成分の目付を算出する。

(2) (1)にて得られた各成分の目付を、各々、各成分の真比重で除し、得られた数値の総和を、多孔質層の成分体積目付とする。 10

【0064】

多孔質層の空隙率は、充分なイオン透過性を得ることができるように、20~90体積%であることが好ましく、30~80体積%であることがより好ましい。また、多孔質層が有する細孔の孔径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。細孔の孔径をこれらのサイズとすることにより、当該多孔質層を含む積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして備える非水電解液二次電池は、充分なイオン透過性を得ることができる。

【0065】

本発明で用いられる多孔質層における表面粗さは、十点平均粗さ(R_z)で、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ ~ $8.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.9\text{ }\mu\text{m}$ ~ $6.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ ~ $3.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。十点平均粗さ(R_z)は、JIS B 0601-1994(またはJIS B 0601-2001の $R_{zj}jis$)に準じた方法により測定される値である。具体的には、 R_z は、小坂研究所社製のET4000を用いて、測定長さ 1.25 mm 、測定速度 0.1 mm/s 、温湿度 $25/50\%$ RHの条件にて測定される値である。 20

【0066】

本発明で用いられる多孔質層における動摩擦係数は、 0.1 ~ 0.6 が好ましく、 0.1 ~ 0.4 がより好ましく、 0.1 ~ 0.3 がさらに好ましい。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、本発明で用いられる動摩擦係数は、ヘイドン社製のサーフェイスプロバティスターを用いて測定される値である。 30

【0067】

(1-5) PVDF系樹脂の結晶形

本発明で用いられる多孔質層に含まれるPVDF系樹脂において、 α 型結晶および γ 型結晶の含有量の合計を100モル%とした場合の α 型結晶の含有量は、34モル%以上であり、好ましくは39モル%以上であり、より好ましくは60モル%以上であり、さらに好ましくは70モル%以上である。また、好ましくは95モル%以下である。上記 α 型結晶の含有量が34モル%以上であることによって、上記多孔質層を含む積層体が、サイクル特性に優れ、カールの発生が抑制された非水電解液二次電池用セパレータ等の非水電解液二次電池を構成する部材として利用され得る。 40

【0068】

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

【0069】

型結晶のPVDF系樹脂は、PVDF系樹脂を構成する重合体に含まれるPVDF骨格において、上記骨格中の分子鎖にある1つの主鎖炭素原子に結合するフッ素原子(または水素原子)に対し、一方の隣接する炭素原子に結合した水素原子(またはフッ素原子) 50

がトランスの位置に存在し、かつ、もう一方（逆側）に隣接する炭素原子に結合する水素原子（またはフッ素原子）がゴーシュの位置（60°の位置）に存在し、その立体構造の連鎖が2つ以上連続する

【0070】

【数1】

(T G T \overline{G} 型構造)

【0071】

であり、分子鎖が、

【0072】

【数2】



【0073】

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

【0074】

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

【0075】

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

【0076】

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

【0077】

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

【0078】

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

【0079】

(1-6) PVDF系樹脂における 型結晶、型結晶の含有率の算出方法

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

【0080】

(i) 計算式

10

20

30

40

50

B e e r の法則 : $A = b C \dots (1)$

(式中、Aは吸光度、bはモル吸光定数、Cは濃度を表す)

上記式(1)において、 α 型結晶の特性吸収の吸光度をA _{α} 、 β 型結晶の特性吸収の吸光度をA _{β} 、 α 型結晶のP V D F系樹脂のモル吸光定数をE _{α} 、 β 型結晶のP V D F系樹脂のモル吸光定数をE _{β} 、 α 型結晶のP V D F系樹脂の濃度をC _{α} 、 β 型結晶のP V D F系樹脂の濃度をC _{β} とすると、 α 型結晶と β 型結晶とのそれぞれの吸光度の割合は、

$$\frac{A_{\alpha}}{A_{\beta}} = \left(\frac{E_{\alpha}}{E_{\beta}} \right) \times \left(\frac{C_{\alpha}}{C_{\beta}} \right) \dots (1a)$$

となる。

【0081】

ここで、モル吸光定数の補正係数(E' / E)をE'とするとき、 α 型結晶および β 型結晶の合計に対する α 型結晶のP V D F系樹脂の含有率F(%) = (C _{α} / (C _{α} + C _{β}))は、以下の式(2a)で表される。10

【0082】

$$F(\%) = \left\{ \left(\frac{1}{E'} \times \frac{A_{\alpha}}{A} \right) \right\} / \left\{ 1 + \left(\frac{1}{E'} \times \frac{A_{\beta}}{A} \right) \right\}$$

$$= A_{\alpha} / \{ (E' \times A_{\alpha}) + A_{\beta} \} \dots (2a)$$

従って、補正係数E'を決定すれば、実測した α 型結晶の特性吸収の吸光度A _{α} 、 β 型結晶の特性吸収の吸光度A _{β} の値から、 α 型結晶および β 型結晶の合計に対する α 型結晶のP V D F系樹脂の含有率F(%)を算出することができる。また、算出したF(%)から α 型結晶および β 型結晶の合計に対する α 型結晶のP V D F系樹脂の含有率F(%)を算出することができる。20

【0083】

(ii) 補正係数E'の決定方法

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

【0084】

続いて、式(2a)をE'に関して解いた、以下の式(3a)に代入して補正係数E'を求める。30

【0085】

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

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

【0086】

(iii) 試料中の α 型結晶、 β 型結晶の含有率の算出

上記(iii)にて算出した補正係数E'の平均値と、試料のI Rスペクトルの測定結果とに基づいて、各試料における α 型結晶および β 型結晶の合計に対する α 型結晶のP V D F系樹脂の含有率F(%)を算出する。40

【0087】

具体的には、後述する作製方法にて上記多孔質層を含む積層体を作製し、当該積層体を切り出して測定用の試料を作製した後、室温(約25℃)下、FT-I Rスペクトロメーター(ブルカー・オプティクス株式会社製; ALPHAPlatinum-ATRモデル)を用いて、上記試料について、分解能4 cm⁻¹、スキャン回数512回で、測定領域である波数4000 cm⁻¹ ~ 400 cm⁻¹の赤外線吸収スペクトルを測定する。ここで、切り出される測定用試料は、好ましくは80 mm × 80 mm角の正方形である。しかしながら、上記赤外線吸収スペクトルを測定することができる大きさであれば足りるので、測定用試料の大きさ、形はこれに限定されない。そして、得られたスペクトルから、 α 型結晶の特性吸収である765 cm⁻¹の吸収強度(A₇₆₅)と α 型結晶の特性吸収であ

る 840 cm^{-1} の吸収強度 (A₁)とを求める。上記波数に対応する各ピークを形成する開始の点と終了の点とを直線で結び、その直線とピーク波数との長さを吸収強度とする。I型結晶は、波数 775 cm^{-1} ~ 745 cm^{-1} の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を 765 cm^{-1} の吸収強度 (A₂)とし、II型結晶は、波数 850 cm^{-1} ~ 815 cm^{-1} の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を 840 cm^{-1} の吸収強度 (A₃)とする。なお、本明細書においては、上記補正係数 E' の平均値は、1.681(特開2005-200623号公報の記載を参考)として、上記 I型結晶の含有率 F(%) (%)を算出している。その算出式は、以下の式(4a)である。

【0088】

$F(%) = [1 - \{840\text{ cm}^{-1}$ の吸収強度 (A₁) / (765 cm^{-1} の吸収強度 (A₂) × 補正係数 (E') (1.681) + 840 cm^{-1} の吸収強度 (A₃)}] \times 100 \dots (4a)

【0089】

(1-7) 多孔質層の製造方法

本発明で用いられる多孔質層は、例えば、後述する本発明に係る積層体、および当該積層体からなる非水電解液二次電池用セパレータの製造方法と同様の方法にて製造され得る。

【0090】

(1-8) 積層体

本発明に係る積層体は、上述の多孔質基材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。

【0091】

セパレータ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、セパレータを非水電解液二次電池の部材として用いた場合のセパレータの面のうち、当該非水電解液二次電池の正極と対向する面に積層され、より好ましくは、上記正極と接する面に積層される。

【0092】

本発明に係る積層体の膜厚は、 $5.5\text{ }\mu\text{m}$ ~ $45\text{ }\mu\text{m}$ があることが好ましく、 $6\text{ }\mu\text{m}$ ~ $25\text{ }\mu\text{m}$ があることがより好ましい。

【0093】

上記積層体の透気度は、ガーレ値で $30 \sim 1000\text{ 秒} / 100\text{ cc}$ があることが好ましく、 $50 \sim 800\text{ 秒} / 100\text{ cc}$ があることがより好ましい。積層体が上記透気度を有することにより、上記積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして使用した場合に、充分なイオン透過性を得ることができる。透気度が上記範囲を超える場合には、積層体の空隙率が高いために積層体の積層構造が粗になっていることを意味し、結果として積層体の強度が低下して、特に高温での形状安定性が不充分になるおそれがある。一方、透気度が上記範囲未満の場合には、上記積層体を非水電解液二次電池用セパレータとして用いたときに、充分なイオン透過性を得ることができず、当該積層体からなる非水電解液二次電池用セパレータを備える非水電解液二次電池の電池特性を低下させことがある。

【0094】

(1-9) 多孔質層の製造方法

本発明で用いられる多孔質層および本発明に係る積層体の製造方法としては、特に限定されず、種々の方法が挙げられる。

【0095】

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

10

20

30

40

50

【0096】

本発明で用いられる多孔質層の製造方法に使用される塗工液は、通常、本発明で用いられる多孔質層に含まれる樹脂を溶媒に溶解させると共に、本発明で用いられ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。

【0097】

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

【0098】

(2) 上記多孔質層を形成する P V D F 系樹脂の微粒子および任意でフィラーの微粒子を含む塗工液を、上記多孔質基材の表面に塗工した後、その多孔質基材を上記 P V D F 系樹脂に対して貯溶媒である、析出溶媒に浸漬することによって、上記 P V D F 系樹脂および任意で上記フィラーを含む多孔質層を析出させる工程。 10

【0099】

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

【0100】

上記塗工液における溶媒(分散媒)は、多孔質基材に悪影響を及ぼさず、 P V D F 系樹脂を均一かつ安定に溶解または分散し、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、例えば、 N - メチルピロリドン、 N , N - ジメチルアセトアミド、 N , N - ジメチルホルムアミド、アセトン、および水が挙げられる。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て用いてもよい。 20

【0101】

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 P V D F 系樹脂を溶解しない他の溶媒(以下、溶媒 X とも称する)を使用することができる。塗工液が塗布されて塗膜が形成された多孔質基材を上記溶媒 X に浸漬し、多孔質基材上または支持体上の塗膜中の溶媒(分散媒)を溶媒 X で置換した後に、溶媒 X を蒸発させることにより、塗工液から溶媒(分散媒)を効率よく除去することができる。析出溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコールまたは t - ブチルアルコールを用いることが好ましい。 30

【0102】

上記工程(3)において、低沸点有機酸としては、例えば、パラトルエンスルホン酸、酢酸等を使用することができる。

【0103】

塗工液は、所望の多孔質層を得るために必要な樹脂固形分(樹脂濃度)およびフィラー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フィラーを溶媒(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に湿式粉碎時に、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。 40

【0104】

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、分散剤および可塑剤、界面活性剤、p H 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。 50

【0105】

塗工液の多孔質基材への塗布方法、つまり、必要に応じて親水化処理が施された多孔質基材の表面への多孔質層の形成方法は、特に制限されるものではない。多孔質基材の両面に多孔質層を積層する場合においては、多孔質基材の一方の面に多孔質層を形成した後、他方の面に多孔質層を形成する逐次積層方法、または多孔質基材の両面に多孔質層を同時に形成する同時積層方法を行うことができる。

【0106】

多孔質層の形成方法、すなわち積層体の製造方法としては、例えば、塗工液を多孔質基材の表面に直接塗布した後、溶媒（分散媒）を除去する方法；塗工液を適当な支持体に塗布し、溶媒（分散媒）を除去して多孔質層を形成した後、この多孔質層と多孔質基材とを圧着させ、次いで支持体を剥がす方法；塗工液を適当な支持体に塗布した後、塗布面に多孔質基材を圧着させ、次いで支持体を剥がした後に溶媒（分散媒）を除去する方法；塗工液中に多孔質基材を浸漬し、ディップコーティングを行った後に溶媒（分散媒）を除去する方法；等が挙げられる。

10

【0107】

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。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。

【0108】

20

上記塗工液を多孔質基材または支持体に塗布する方法は、必要な目付および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、トランスクロールコーター法、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。

【0109】

30

溶媒（分散媒）の除去方法は、乾燥による方法が一般的である。乾燥方法としては、自然乾燥、送風乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥等が挙げられるが、溶媒（分散媒）を充分に除去することができるのであれば如何なる方法でもよい。

【0110】

また、塗工液に含まれる溶媒（分散媒）を他の溶媒に置換してから乾燥を行ってもよい。溶媒（分散媒）を他の溶媒に置換してから除去する方法としては、例えば、塗工液に含まれる溶媒（分散媒）に溶解し、かつ、塗工液に含まれる樹脂を溶解しない他の溶媒（以下、溶媒X）を使用し、塗工液が塗布されて塗膜が形成された多孔質基材または支持体を上記溶媒Xに浸漬し、多孔質基材上または支持体上の塗膜中の溶媒（分散媒）を溶媒Xで置換した後に、溶媒Xを蒸発させる方法が挙げられる。この方法は、塗工液から溶媒（分散媒）を効率よく除去することができる。

40

【0111】

尚、多孔質基材または支持体に形成された塗工液の塗膜から溶媒（分散媒）或いは溶媒Xを除去するときに加熱を行う場合には、多孔質基材の細孔が収縮して透気度が低下することを回避するために、多孔質基材の透気度が低下しない温度、具体的には、10～120、より好ましくは20～80で行うことが望ましい。

【0112】

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

【0113】

50

上記乾燥には、通常の乾燥装置を用いることができる。

【0114】

多孔質層の塗工量（目付）は、電極との接着性およびイオン透過性の観点から、多孔質基材の片面において、通常、固形分で $0.5 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、 $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがさらに好ましい。すなわち、得られる積層体および非水電解液二次電池用セパレータにおける多孔質層の塗工量（目付）が上述の範囲となるように、上記多孔質基材上に塗布する上記塗工液の量を調節することが好ましい。

【0115】

また、上記積層体に、さらに耐熱層などの他の層を積層する場合には、多孔質層を構成する樹脂の代わりに上記耐熱層を構成する樹脂を用いること以外は、上述した方法と同様の方法を行うことにより、耐熱層を積層させることができる。10

【0116】

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

【0117】

また、多孔質層を形成する樹脂を溶解または分散させる溶媒量を変化させることにより、電解液に浸漬した後の多孔質層の空隙率、平均細孔径を調整することができる。20

【0118】

(1-10) PVDF系樹脂の結晶形の制御方法

また、本発明に係る積層体は、上述の方法における乾燥条件（乾燥温度、乾燥時の風速および風向、など）および／または析出温度（PVDF系樹脂を含む多孔質層を析出溶媒または低沸点有機酸を用いて析出させる場合の析出温度）を調節することによって、得られる多孔質層に含まれるPVDF系樹脂の結晶形を制御して製造される。具体的には、上記PVDF系樹脂において、α型結晶とβ型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、α型結晶の含有量が34モル%以上（好ましくは39モル%以上、より好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上。また好ましくは95モル%以下）となるように、上記乾燥条件および上記析出温度を調節して、本発明に係る積層体が製造され得る。30

【0119】

上記PVDF系樹脂において、α型結晶とβ型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、α型結晶の含有量を34モル%以上とするための上記乾燥条件および上記析出温度は、上記多孔質層の製造方法、使用する溶媒（分散媒）、析出溶媒および低沸点有機酸の種類等によって適宜変更され得る。

【0120】

上記工程（1）のような析出溶媒を使用せず、単に塗工液を乾燥させる場合には、上記乾燥条件は、塗工液における、溶媒、PVDF系樹脂の濃度、および、フィラーが含まれる場合には、含まれるフィラーの量、並びに、塗工液の塗工量などによって適宜変更され得る。上述した工程（1）にて多孔質層を形成する場合は、乾燥温度は $30 \sim 100$ であることが好ましく、乾燥時における熱風の風向は塗工液を塗工した多孔質基材または電極シートに対して垂直方向であることが好ましく、風速は $0.1 \text{ m/s} \sim 4.0 \text{ m/s}$ であることが好ましい。具体的には、PVDF系樹脂を溶解させる溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン、PVDF系樹脂を1.0質量%、無機フィラーとしてアルミナを9.0質量%含む塗工液を塗布する場合には、上記乾燥条件を、乾燥温度： $40 \sim 100$ とし、乾燥時における熱風の風向：塗工液を塗工した多孔質基材または電極シートに対して垂直方向とし、風速： $0.4 \text{ m/s} \sim 4.0 \text{ m/s}$ とすることが好ましい。40

【0121】

また、上述した工程（2）にて多孔質層を形成する場合は、析出温度は $-25 \sim 60$ 50

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

【0122】

(2. 非水電解液二次電池用部材および非水電解液二次電池)

本発明に係る非水電解液二次電池は、上記積層体をセパレータとして含む。より具体的には、本発明に係る非水電解液二次電池は、正極、上記積層体、および負極がこの順で配置されてなる非水電解液二次電池用部材を含んでいる。即ち、当該非水電解液二次電池用部材も本発明の範囲に含まれる。以下、非水電解液二次電池として、リチウムイオン二次電池を例に挙げて説明する。尚、セパレータ以外の非水電解液二次電池の構成要素は、下記説明の構成要素に限定されるものではない。10

【0123】

(2-1) 非水電解液

本発明に係る非水電解液二次電池においては、例えばリチウム塩を有機溶媒に溶解してなる非水電解液を用いることができる。リチウム塩としては、例えば、LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、Li₂B₁₀C₁₁O、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、LiAlCl₄等が挙げられる。上記リチウム塩は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてよい。20

【0124】

上記リチウム塩のうち、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、およびLiC(CF₃SO₂)₃からなる群から選択される少なくとも1種のフッ素含有リチウム塩がより好ましい。

【0125】

非水電解液を構成する有機溶媒としては、具体的には、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタン等のカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、-ブチロラクトン等のエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドン等のカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトン等の含硫黄化合物；並びに、上記有機溶媒にフッ素基が導入されてなる含フッ素有機溶媒；等が挙げられる。上記有機溶媒は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてよい。30

【0126】

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。

【0127】

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、負極活性物質として天然黒鉛および/または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。

【0128】

(2-2) 正極

10

20

30

40

50

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。

【0129】

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

【0130】

上記リチウム複合酸化物のうち、平均放電電位が高いことから、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム等の $-NaFeO_2$ 型構造を有するリチウム複合酸化物、リチウムマンガンスピネル等のスピネル型構造を有するリチウム複合酸化物がより好ましい。当該リチウム複合酸化物は、種々の金属元素を含んでいてもよく、複合ニッケル酸リチウムがさらに好ましい。10

【0131】

さらに、Ti、Zr、Ce、Y、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素のモル数と、ニッケル酸リチウム中のNiのモル数との和に対して、上記少なくとも1種の金属元素の割合が0.1~20モル%となるように、当該金属元素を含む複合ニッケル酸リチウムを用いると、高容量での使用におけるサイクル特性に優れるので特に好ましい。中でもAlまたはMnを含み、かつ、Ni比率が85%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。20

【0132】

上記導電材としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、コードス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素纖維、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。

【0133】

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-パーコ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、ステレンブタジエンゴムが挙げられる。尚、結着剤は、増粘剤としての機能も有している。30

【0134】

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。

【0135】

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。40

【0136】

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。

【0137】

(2-3) 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50

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。

【0138】

上記負極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な材料、リチウム金属またはリチウム合金等が挙げられる。当該材料としては、具体的には、例えば、(1)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；(2)正極よりも低い電位でリチウムイオンのドープ・脱ドープを行う酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物；(3)アルカリ金属と合金化するアルミニウム(A1)、鉛(Pb)、錫(Sn)、ビスマス(Bi)、シリコン(Si)などの金属；(4)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 、 $NiSi_2$)；(5)リチウム窒素化合物($Li_{3-x}M_xN$ (M:遷移金属))等を用いることができる。上記負極活物質のうち、電位平坦性が高く、また平均放電電位が低いために正極と組み合わせた場合に大きなエネルギー密度が得られることから、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を主成分とする炭素質材料がより好ましく、黒鉛とシリコンの混合物であって、そのCに対するSiの比率が5%以上のものがより好ましく、10%以上である負極活物質がさらに好ましい。10

【0139】

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。20

【0140】

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。

【0141】

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。30

【0142】

(2-4) 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

本発明に係る非水電解液二次電池用部材の製造方法としては、例えば、上記正極と、上記積層体と、上記負極とをこの順で配置する方法が挙げられる。また、本発明に係る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。40

【0143】

本発明に係る非水電解液二次電池用部材および本発明に係る非水電解液二次電池は、上に示した「PVDF系樹脂を含有し、上記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、型結晶と型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、上記型結晶の含有量が、34モル%以上である」多孔質層を含む。そのため、本発明に係る非水電解液二次電池用部材および本発明に係る非水電解液二次電池において、カールの発生が抑制される。

【0144】

50

また、本発明に係る非水電解液二次電池用部材および非水電解液二次電池は、エタノールを含浸した状態における、波長 590 nm の光に対する位相差が 80 nm 以下であり、かつ、空隙率が 30 ~ 60 % である多孔質基材を含む積層体を備える。そのため、非水電解液二次電池を組み立てた直後の電池の内部抵抗に優れる。

【実施例】

【0145】

<各種物性の測定方法>

以下の製造例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 3 に係る非水電解液二次電池用セパレータの各種物性を、以下の方法で測定した。

【0146】

(1) 空隙率

非水電解液二次電池用セパレータとして用いられる多孔質基材を一辺の長さ 8 cm の正方形に切り取り、その切り取った小片の重量 : W (g) および厚さ : E (cm) を測定する。測定された重量 (W) および厚さ (E) 、並びに、多孔質基材の真比重 (g / cm³) に基づき、

$$\text{空隙率} = (1 - \{ (W / \rho) \} / (8 \times 8 \times E)) \times 100$$

の式に従って多孔質基材の空隙率を算出した。

【0147】

(2) 位相差および複屈折率

非水電解液二次電池用セパレータとして用いられる多孔質基材を 4 cm × 4 cm に切り取り、エタノール 0.5 mL を垂らし、エタノールに含浸させることで半透明状基材を得た。この際、吸収しきれなかった余分なエタノールは拭き取って除去した。そして、王子計測機器製位相差測定装置 (K O B R A - W P R) を用いて、得られた半透明状基材の、25 における波長 590 nm の光に対する複屈折率を測定し、位相差を算出した。

【0148】

(3) 電気抵抗

後述のようにして組み立てた非水電解液二次電池を日置電機製 LCR メーター (製品名 : ケミカルインピーダンスマーター (形式 3532 - 80)) によって、室温 25 において、電圧振幅 10 mV 印加し、交流インピーダンスを測定した。そして、測定周波数 10 Hz の実数部の抵抗値 R を、電池組み立て直後の抵抗値 (電池の内部抵抗値) とした。

【0149】

<非水電解液二次電池用セパレータの作製>

以下のようにして、非水電解液二次電池用セパレータとして用いられる、製造例 1 ~ 4 に係る多孔質基材を作製した。

【0150】

[製造例 1]

超高分子量ポリエチレン粉末 (GUR 2024 、ティコナ社製) を 68 重量 % 、および重量平均分子量 1000 のポリエチレンワックス (FNP - 0115 、日本精鐵社製) を 32 重量 % 、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスとの合計を 100 重量部として、酸化防止剤 (Irg 1010 、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 % 、および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た後、二軸混練機で溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物とした。そして、当該ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が 150 である一対の圧延ロールにて圧延し、速度比を変えた巻取りロールで引張りながら段階的に冷却した。ここでは、圧延ドロー比 (巷取りロール速度 / 圧延ロール速度) 1.4 倍として、膜厚約 62 μm のシートを作製した。このシートを塩酸水溶液 (塩酸 4 mol / L 、非イオン系界面活性剤 0.5 重量 %) に浸漬することで炭酸カルシウムを除去し、続けて 105 で 6.2 倍に延伸して製造例 1 の多孔質基材を作製した。

10

20

30

40

50

【0151】

[製造例 2]

超高分子量ポリエチレン粉末 (GUR 4032、ティコナ社製) を 68.5 重量%、および重量平均分子量 1000 のポリエチレンワックス (FNP-0115、分岐度 1/1 000C、日本精鑑社製) を 31.5 重量%、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスとの合計を 100 重量部として、酸化防止剤 (Irg 1010、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%、および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 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た後、二軸混練機で溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物とした。そして、当該ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が 150 である一対の圧延ロールにて圧延し、速度比を変えた巻取りロールで引張りながら段階的に冷却した。ここでは、圧延ドロー比 (巻取りロール速度 / 圧延ロール速度) 1.4 倍として、膜厚約 62 μm のシートを作製した。このシートを塩酸水溶液 (塩酸 4 mol/L、非イオン系界面活性剤 0.5 重量%) に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、続いて 105 で 7 倍に延伸して製造例 2 の多孔質基材を作製した。
10

【0152】

[製造例 3]

超高分子量ポリエチレン粉末 (GUR 4012、ティコナ社製) を 80 重量%、および重量平均分子量 1000 のポリエチレンワックス (FNP-0115、分岐度 1/100 0C、日本精鑑社製) を 20 重量%、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスとの合計を 100 重量部として、酸化防止剤 (Irg 1010、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%、および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 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た後、二軸混練機で溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物とした。そして、当該ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が 150 である一対の圧延ロールにて圧延し、速度比を変えた巻取りロールで引張りながら段階的に冷却した。ここでは、圧延ドロー比 (巻取りロール速度 / 圧延ロール速度) 1.4 倍として、膜厚約 62 μm のシートを作製した。このシートを塩酸水溶液 (塩酸 4 mol/L、非イオン系界面活性剤 0.5 重量%) に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、続いて 105 で 4 倍に延伸して製造例 3 の多孔質基材を作製した。
20
30

【0153】

[製造例 4]

超高分子量ポリエチレン粉末 (GUR 4012、ティコナ社製) を 80 重量%、および重量平均分子量 1000 のポリエチレンワックス (FNP-0115、分岐度 1/100 0C、日本精鑑社製) を 20 重量%、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスとの合計を 100 重量部として、酸化防止剤 (Irg 1010、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%、および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 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た後、二軸混練機で溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物とした。そして、当該ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が 150 である一対の圧延ロールにて圧延し、速度比を変えた巻取りロールで引張りながら段階的に冷却した。ここでは、圧延ドロー比 (巻取りロール速度 / 圧延ロール速度) 1.4 倍として、膜厚約 62 μm のシートを作製した。このシートを塩酸水溶液 (塩酸 4 mol/L、非イオン系界面活性剤 0.5 重量%) に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、続いて 105 で 5.8 倍に延伸して製造例 4 の多孔質基材を作製した。
40
50

【0154】

[比較例1]

市販品のポリオレフィン多孔質基材（ポリオレフィンセパレータ）を比較例1として用いた。

【0155】

[比較例2]

比較例1とは別の市販品のポリオレフィン多孔質基材（ポリオレフィンセパレータ）を比較例2として用いた。

【0156】

[比較例3]

比較例1および2とは別の市販品のポリオレフィン多孔質基材（ポリオレフィンセパレータ）を比較例3として用いた。

【0157】

<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製造例1～4および比較例1～3の多孔質基材からなる非水電解液二次電池用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。

【0158】

(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40mm × 35mmであり、かつその外周に幅13mm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58μm、密度は2.50g/cm³であった。

【0159】

(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50mm × 40mmであり、かつその外周に幅13mm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49μm、密度は1.40g/cm³であった。

【0160】

(組み立て)

ラミネートパウチ内で、上記正極、製造例1～4および比較例1～3の多孔質基材からなる非水電解液二次電池用セパレータ、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作製した。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。

【0161】

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0.25mL入れた。上記非水電解液は、濃度1.0モル/リットルのLiPF₆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。

【0162】

製造例1～4および比較例1～3の多孔質基材についての、空隙率、複屈折率、および位相差の測定結果を表1に示す。また、これら多孔質基材を非水電解液二次電池用セパレータとして用いた非水電解液二次電池における、組み立て後の抵抗値の測定結果も表1に

10

20

30

40

50

合わせて示す。

【0163】

【表1】

	空隙率 [%]	複屈折率	位相差値 [nm]	10Hz抵抗 [Ω]
製造例1	37	0.0019	19	0.91
製造例2	50	0.0028	34	0.79
製造例3	58	0.0039	78	0.82
製造例4	47	0.0012	14	0.87
比較例1	53	0.0053	133	0.99
比較例2	42	0.0060	149	1.03
比較例3	42	0.0058	146	1.15

【0164】

図2は、表1に示される位相差を横軸とし、10Hz抵抗を縦軸とし、各製造例および比較例の測定結果をプロットしたグラフである。表1および図2に示されるように、空隙率が30～60%であり、位相差が80nm以下の製造例1～4の多孔質基材を非水電解液二次電池用セパレータとして用いた非水電解液二次電池では、組み立て後の抵抗値が0.91以下と低い値を示すことがわかる。一方、比較例1～3は、空隙率が30～60%であるが、位相差が100nm以上と大きく、非水電解液二次電池の組み立て後の抵抗値が0.99以上と高い値を示すことがわかる。このように、位相差と非水電解液二次電池の組み立て後の電池の内部抵抗とが相関していることが確認され、空隙率30～60%、および位相差80nm以下の多孔質基材を非水電解液二次電池用セパレータとして用いることで、非水電解液二次電池の組み立て後の電池の内部抵抗が優れることがわかった。

【0165】

[積層体物性各種測定方法]

以下の各実施例1～8ならびに比較例4および比較例5において、得られた多孔質層に含まれるPVDF系樹脂のα型結晶の含有量、並びに得られた積層体のカール特性を、以下の方法で測定した。

【0166】

(1) 比算出法

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

【0167】

積層体を80mm×80mm角の正方形に切り出し、室温(約25℃)下、FT-IRスペクトロメーター(ブルカー・オプティクス株式会社製; ALPHAPlatinum-M-ATRモデル)を用いて、分解能4cm⁻¹、スキャン回数512回で、測定領域である波数4000cm⁻¹～400cm⁻¹の赤外線吸収スペクトルを得た。得られたスペクトルから、α型結晶の特性吸収である765cm⁻¹の吸収強度とβ型結晶の特性吸収である840cm⁻¹の吸収強度とを求めた。上記波数に対応する各ピークを形成する開始の点と終了の点とを直線で結び、その直線とピーク波数との長さを吸収強度とし、α型結晶は、波数775cm⁻¹～745cm⁻¹の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を765cm⁻¹の吸収強度とし、β型結晶は、波数850cm⁻¹～815cm⁻¹の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を840cm⁻¹の吸収強度とした。

【0168】

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

10

20

30

40

50

【0169】

比(%) = [1 - { 840 cm^{-1} の吸収強度 / (765 cm^{-1} の吸収強度 × 補正係数(1.681) + 840 cm^{-1} の吸収強度)}] × 100 ... (4a)

(2) カール測定

積層体を $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ 角の正方形に切り出し、室温(約25)下、露点-30で一日保持した後、外観を以下の基準で判断した。

- ・A：端部の持ち上がりなし。
- ・B：両端部が近づき、筒状に巻き込んだ状態。

【0170】

[実施例1]

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

10

【0171】

[実施例2]

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

【0172】

[実施例3]

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

30

【0173】

[実施例4]

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

【0174】

[実施例5]

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

40

【0175】

[実施例6]

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

【0176】

50

[実施例 7]

実施例 1 と同様の方法で得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで 2 - プロパンノール中に浸漬し、-10 で 5 分間静置させ、積層多孔質フィルム (7-i) を作製した。得られた積層多孔質フィルム (7-i) を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の 2 - プロパンノール中に浸漬し、25 で 5 分間静置させ、積層多孔質フィルム (7-ii) を作製した。得られた積層多孔質フィルム (7-ii) を 30 で 5 分間乾燥させて、積層体 (7) を作製した。得られた積層体 (7) の評価結果を表 2 に示す。

【0177】

[実施例 8]

実施例 2 と同様の方法で得られた塗布物を、実施例 7 と同様の方法で処理することによ 10
って積層体 (8) を作製した。得られた積層体 (8) の評価結果を表 2 に示す。

【0178】

[比較例 4]

実施例 1 と同様の方法で得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで 2 - プロパンノール中に浸漬し、-78 で 5 分間静置させ、積層多孔質フィルム (9-i) を作製した。得られた積層多孔質フィルム (9-i) を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の 2 - プロパンノール中に浸漬し、25 で 5 分間静置させ、積層多孔質フィルム (9-ii) を作製した。得られた積層多孔質フィルム (9-ii) を 30 で 5 分間乾燥させて、積層体 (9) を作製した。得られた積層体 (9) の評価結果を表 2 に示す。

【0179】

[比較例 5]

実施例 2 と同様の方法で得られた塗布物を、比較例 4 と同様の方法で処理することによ 20
って積層体 (10) を作製した。得られた積層体 (10) の評価結果を表 2 に示す。

【0180】

【表 2】

	α 比 (%)	カール測定
実施例 1	100	A
実施例 2	100	A
実施例 3	84	A
実施例 4	92	A
実施例 5	63	A
実施例 6	78	A
実施例 7	34	A
実施例 8	45	A
比較例 4	21	B
比較例 5	29	B

【0181】

[結果]

積層体における多孔質層に含まれる、I 型結晶および II 型結晶からなる PVDF 系樹脂のうち、I 型結晶の含有率 (α 比) が 34 % 以上である、実施例 1 ~ 8 にて作製された積層体 (1) ~ (8) においては、測定結果からカールの発生が抑制されていることが観測された。一方、上記 α 比が 34 % 未満である、比較例 4、5 にて作製された積層体 (9)、(10) においては、強いカールが発生していることが観測された。

【0182】

上述の事項から、上記 α 比が 34 % 以上である本発明に係る積層体において、カールの発生が抑制されることが示された。

【0183】

なお、本発明に係る積層体を備える非水電解液二次電池を組み立てた直後の電池の内部抵抗は、上記積層体が備える多孔質基材の、エタノールを含浸した状態における、波長 590 nm の光に対する位相差と、空隙率とに依存する。ここで、実施例 1 ~ 8 にて作製さ 50

れた積層体は、製造例1～4のいずれかで作製された多孔質基材を用いて作製されている。表1に示される通り、製造例1～4のいずれかで作製された多孔質基材を用いた非水電解液二次電池は、組立後、低い内部抵抗率を示している。このため、実施例1～8にて製造された積層体を用いた非水電解液二次電池もまた同様に、優れた内部抵抗率を示すことが理解される。

【0184】

それゆえに、上述の製造例、実施例、比較例の結果から、本発明に係る積層体である、実施例1～8にて製造された積層体は、当該積層体をセパレータとして備える非水電解液二次電池に優れた内部抵抗率を付与することができ、かつ、カールの発生を抑制することができることが理解できる。

10

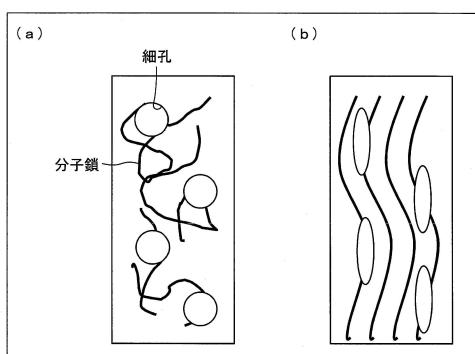
【産業上の利用可能性】

【0185】

本発明の積層体は、カールの発生を抑制できることから、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。

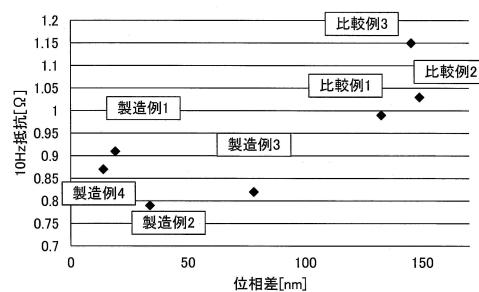
【図1】

図1



【図2】

図2



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

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

(72)発明者 村上 力

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内

審査官 松岡 美和

(56)参考文献 特許第5938512(JP, B1)

特開2016-051696(JP, A)

特開2009-026733(JP, A)

米国特許出願公開第2011/0212358(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 32B 1/00 - 43/00

H 01M 2/16

H 01M 10/0566