

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】令和1年5月9日(2019.5.9)

【公開番号】特開2017-226119(P2017-226119A)

【公開日】平成29年12月28日(2017.12.28)

【年通号数】公開・登録公報2017-050

【出願番号】特願2016-123053(P2016-123053)

【国際特許分類】

B 3 2 B	27/32	(2006.01)
B 3 2 B	5/18	(2006.01)
B 3 2 B	27/30	(2006.01)
H 01 M	2/16	(2006.01)
H 01 M	10/0566	(2010.01)

【F I】

B 3 2 B	27/32	C
B 3 2 B	5/18	
B 3 2 B	27/30	D
H 01 M	2/16	L
H 01 M	2/16	P
H 01 M	2/16	M
H 01 M	10/0566	

【手続補正書】

【提出日】平成31年3月19日(2019.3.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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、前記多孔質基材の少なくとも一方の面上に積層された、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、

前記多孔質基材は、下記式(1)

$W_I = W_{I_1} - W_{I_0} \dots \dots \text{式(1)}$

(ここで、 W_I は、American Standards Test Methods の E 313 に規定されているホワイトインデックスであり、 W_{I_0} は、上記多孔質基材に 255 W/m^2 の紫外線を照射する前に分光測色計で測定した、上記多孔質基材の表面の W_I であり、 W_{I_1} は、上記多孔質基材に 255 W/m^2 の紫外線を 75 時間照射した後に分光測色計で測定した、上記多孔質基材の表面の W_I である。)

で定義される W_I の値が 2.5 以下であり、かつ

前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、前記型結晶の含有量が、36 モル %以上である積層体。

(ここで、型結晶の含有量は、前記多孔質層の 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、型結晶の含有量は、前記多孔質層の 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】

前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】

前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】

前記多孔質層が、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】

前記フィラーの体積平均粒子径が、0.01μm以上、10μm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。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

上記の課題を解決するために、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、前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、前記多孔質基材は、下記式(1)

$$W_I = W_{I_1} - W_{I_0} \quad \dots \text{式(1)}$$

(ここで、 W_I は、American Standards Test Methods のE313に規定されているホワイトインデックスであり、 W_{I_0} は、上記多孔質基材に255W/m²の紫外線を照射する前に分光測色計で測定した、上記多孔質基材の表面の W_I であり、 W_{I_1} は、上記多孔質基材に255W/m²の紫外線を75時間照射した後に分光測色計で測定した、上記多孔質基材の表面の W_I である。)

で定義される W_I の値が2.5以下であり、かつ前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質量%とした場合の、前記 α 型結晶の含有量が、36モル%以上である。

(ここで、 α 型結晶の含有量は、前記多孔質層の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、前記多孔質層の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。)

本発明に係る積層体において、前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。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

また、本発明に係る非水電解液二次電池用部材は、正極、上記積層体、および負極がこ

の順で配置されてなる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

また、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。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

<積層体>

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、前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、(a)前記多孔質基材は、下記式(1)

$$W_I = W_{I_1} - W_{I_0} \quad \cdots \text{式(1)}$$

(ここで、 W_I は、American Standards Test Methods の E 313 に規定されているホワイトインデックスであり、 W_{I_0} は、上記多孔質基材に 255 W/m^2 の紫外線を照射する前に分光測色計で測定した、上記多孔質基材の表面の W_I であり、 W_{I_1} は、上記多孔質基材に 255 W/m^2 の紫外線を 75 時間照射した後に分光測色計で測定した、上記多孔質基材の表面の W_I である。)

で定義される W_I の値が 2.5 以下であり、かつ (b) 前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 質量%とした場合の、前記 α 型結晶の含有量が、36 モル%以上である。

(ここで、 α 型結晶の含有量は、前記多孔質層の 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、 β 型結晶の含有量は、前記多孔質層の 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。)

(1) 多孔質基材

本発明における多孔質基材は、本発明の積層体の基材であり、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする。また、本発明における多孔質基材は、微多孔膜であることが好ましい。即ち、多孔質基材は、その内部に連結した細孔を有する構造を有し、一方の面から他方の面に気体や液体が透過可能であるポリオレフィン系樹脂を主成分とすることが好ましい。多孔質基材は、1つの層から形成されるものであってもよいし、複数の層から形成されるものであってもよい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

本発明における多孔質層は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層であって、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂中の、 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、前記 α 型結晶の含有量が、36 モル%以上であることを特徴とする。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

ここで、一型結晶の含有量は、前記多孔質層の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、二型結晶の含有量は、前記多孔質層の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。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0068】

有機フィラーを構成する樹脂（高分子）は、前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。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

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。それゆえ、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、多孔質層と電極との接着性がより良好となる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0076】

一方、多孔質層の膜厚が多孔質基材の片面において10 μm を超えると、積層体を非水電解液二次電池に用いた場合に、当該積層体全域におけるリチウムイオンの透過抵抗が増加する。このため、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、レート特性やサイクル特性が低下する。また、正極および負極間の距離が増加するので非水電解液二次電池が大型化する。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0086】

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、次の（a）、（b）等が考えられる。（a）多孔質基材との密着性が強い一型結晶の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。（b）剛性のある二型結晶のPVDF系樹脂の含有量が多くなることにより、変形に対する耐性が向上する。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0116

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0116】

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）や微粒子量等の条件を満足することができれば、どのような方法で形成されてもよい。具体的な塗工液の形成方法としては、例えば、機械攪拌法、超音波分散法、高圧分散法、メディア分散法等が挙げられる。また、例えば、スリーワンモーター、ホモジナイザー、メディア型分散機、圧力式分散機等の従来公知の分散機を使用して微粒子を溶媒（分散媒）に分散させてもよい。さらに、樹脂を溶解若しくは膨潤させた液、或いは樹脂の乳化液を、所望の平均粒子径を有する微粒子を得るための湿式粉碎時に、湿式粉碎装置内に供給し、微粒子の湿式粉碎と同時に塗工液を調製することもできる。つまり、微粒子の湿式粉碎と塗工液の調製とを一つの工程で同時にやってよい。また、上記塗工液は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記樹脂および微粒子以外の成分として、分散剤や可塑剤、界面活性剤、pH調整剤等の添加剤を含んでいてもよい。尚、添加剤の添加量は、本発明の目的を損なわない範囲であればよい。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0118】

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。具体的な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、例えば、グラビアコーティング法、小径グラビアコーティング法、リバースロールコーティング法、トランスファロールコーティング法、キスコーティング法、ディップコーティング法、ナイフコーティング法、エアドクターブレードコーティング法、ブレードコーティング法、ロッドコーティング法、スクイズコーティング法、キャストコーティング法、バーコーティング法、ダイコーティング法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法等が挙げられる。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0126】

< 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、前記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36モル%以上（好ましくは63モル%以上、より好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上。また好ましくは95モル%以下）となるように、前記乾燥条件および前記析出温度を調節して、本発明における積層体が製造され得る。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0127

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0127】

前記 P V D F 系樹脂において、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、型結晶の含有量を 36 モル% 以上とするための前記乾燥条件および前記析出温度は、前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。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0154

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0154】

<多孔質基材の各種物性等測定方法>にて後述する式(3)によって算出した放電容量維持率が 70.0% 以上である場合、電池を長寿命化するという観点から十分なサイクル特性を有する電池であると言える。そして、本発明の非水電解液二次電池用部材および本発明の非水電解液二次電池は、上に示した「P V D F 系樹脂を含有し、前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、前記型結晶の含有量が、36 モル% 以上である」多孔質層を含む。そのため、本発明の非水電解液二次電池用部材および本発明の非水電解液二次電池において、カールの発生が抑制される。

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0204

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0204】

上述の事項から、前記 比が 36% 以上である実施例 1 ~ 7 の積層体において、カールの発生が抑制されることが示された。

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0205

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0205】

なお、積層体を備える非水電解液二次電池のサイクル特性は積層体の W I に依存する。そして当該積層体における W I は、多孔質基材の W I に主に依存する。ここで、実施例 1 ~ 7 にて製造された積層体は、製造例 1、2 のいずれかで製造された多孔質基材を用いて製造されている。表 1 に示される通り、製造例 1、2 のいずれかで製造された多孔質基材を備える非水電解液二次電池は高いサイクル特性を示している。このため、実施例 1 ~ 7 にて製造された積層体を備える非水電解液二次電池もまた同様に、優れたサイクル特性を示すことが理解される。

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0206

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0206】

それゆえに、上述の製造例、実施例、比較例の結果から、実施例 1 ~ 7 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サイクル特性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。