

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-92882

(P2010-92882A)

(43) 公開日 平成22年4月22日(2010.4.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L	5 H O 2 1
	HO 1 M 2/16 P	
	HO 1 M 2/16 M	

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願2009-289114 (P2009-289114)	(71) 出願人	000003001
(22) 出願日	平成21年12月21日 (2009.12.21)		帝人株式会社
(62) 分割の表示	特願2009-550119 (P2009-550119)		大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号
	の分割	(74) 代理人	100099678
原出願日	平成21年8月6日 (2009.8.6)		弁理士 三原 秀子
(31) 優先権主張番号	特願2008-210751 (P2008-210751)	(72) 発明者	西川 聡
(32) 優先日	平成20年8月19日 (2008.8.19)		山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		会社岩国研究センター内
(31) 優先権主張番号	特願2008-219717 (P2008-219717)	F ターム (参考)	5H021 BB12 CC03 CC04 CC08 EE04
(32) 優先日	平成20年8月28日 (2008.8.28)		EE07 EE21 EE22 HH01 HH02
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		HH03
(31) 優先権主張番号	特願2008-233324 (P2008-233324)		
(32) 優先日	平成20年9月11日 (2008.9.11)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】本発明は、シャットダウン特性に加えて、優れた耐熱性およびイオン透過性を兼備した非水系二次電池用セパレータを提供することを目的とする。

【解決手段】ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の面に、耐熱性樹脂フィブリルから構成される耐熱性多孔質層が積層されかつ一体化された非水系二次電池用セパレータであって、該耐熱性樹脂フィブリルの平均フィブリル径が10～80nmであり、該耐熱性多孔質層中の細孔の平均孔径が50～250nmであることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の面に、耐熱性樹脂フィブリルから構成される耐熱性多孔質層が積層されかつ一体化された非水系二次電池用セパレータであって、
該耐熱性樹脂フィブリルの平均フィブリル径が 10 ~ 80 nm であり、
該耐熱性多孔質層中の細孔の平均孔径が 50 ~ 250 nm であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 2】

前記ポリオレフィン微多孔膜中のポリオレフィンフィブリルの平均フィブリル径が 10 ~ 300 nm であり、前記ポリオレフィン微多孔膜中の細孔の平均孔径が 10 ~ 100 nm であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水系二次電池用セパレータ。 10

【請求項 3】

前記ポリオレフィンフィブリルの平均フィブリル径が 10 ~ 100 nm であり、前記ポリオレフィン微多孔膜中の細孔の平均孔径が 10 ~ 50 nm であることを特徴とする請求項 2 に記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 4】

前記耐熱性多孔質層が無機フィラーを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 5】

前記無機フィラーが金属水酸化物からなることを特徴とする請求項 4 に記載の非水系二次電池用セパレータ。 20

【請求項 6】

前記無機フィラーが多孔質フィラーからなることを特徴とする請求項 4 に記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 7】

前記耐熱性多孔質層中において、前記無機フィラーが前記耐熱性樹脂の体積に対し 0.4 ~ 4 倍含有されていることを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 8】

前記無機フィラーの平均粒子径が 0.1 ~ 1 μ m であることを特徴とする請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。 30

【請求項 9】

前記耐熱性多孔質層の空孔率が 20 ~ 80 % であることを特徴とする請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 10】

前記耐熱性樹脂が全芳香族ポリアミドであることを特徴とする請求項 4 ~ 9 のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 11】

前記全芳香族ポリアミドがメタ型全芳香族ポリアミドであることを特徴とする請求項 10 に記載の非水系二次電池用セパレータ。 40

【請求項 12】

前記耐熱性多孔質層が前記ポリオレフィン微多孔膜の両面に形成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非水系二次電池用セパレータに関するものであり、特に非水系二次電池の安全性を向上させる技術に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池に代表される非水系二次電池は、高エネルギー密度であり、携帯電話やノートパソコンといった携帯用電子機器の主電源として広範に普及している。このリチウムイオン二次電池はさらなる高エネルギー密度化が求められているが、安全性の確保が技術的な課題となっている。

【 0 0 0 3 】

リチウムイオン二次電池の安全性確保においてセパレータの役割は重要であり、高強度かつシャットダウン機能を有するという観点から、現状ではポリエチレン微多孔膜が用いられている。ここで、シャットダウン機能とは、電池の温度が上昇したときに微多孔膜の孔が閉塞して電流を遮断する機能を言う。この機能により電池の発熱が抑制され、電池の熱暴走が防止される。

10

【 0 0 0 4 】

しかしながら、シャットダウン機能が発現されて電流が遮断された後、さらに温度が上昇して微多孔膜を構成するポリエチレンの融点を超えた場合、微多孔膜自体が溶融変形して電流遮断機能が失われる。その結果、電池の熱暴走がおこり、電池自体の破壊のみならず、電池を組み込んだ装置の破壊や、発火による事故などを招く。このように、リチウムイオン二次電池用セパレータに対しては、さらなる安全性確保のために、シャットダウン機能に加えて微多孔膜の耐熱性も要求されている。

【 0 0 0 5 】

ここで、シャットダウン機能はポリエチレンの溶融による孔の閉塞をその作動原理としているので耐熱性と相反するものである。従って、ポリエチレンの分子量、結晶構造等で耐熱性を改善する技術では、十分な耐熱性を得ることができない。

20

【 0 0 0 6 】

一方、従来、セパレータの耐熱性を改良した技術として、ポリオレフィン微多孔膜に耐熱性高分子の多孔膜を積層させたセパレータが提案されている（例えば特許文献 1 ～ 4 参照）。

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 は、ポリオレフィン微多孔膜に不織布を積層した例である。しかし、不織布のような繊維から形成された成形体は、繊維径を十分に細くすることができないため、薄くすることが困難であり、薄くしようとする繊維間の空隙が粗大なものになってしまう。そのため、高温に曝されると繊維間の空隙でポリオレフィン微多孔膜が破膜することがあり、耐熱性が十分とは言えない。

30

【 0 0 0 8 】

特許文献 2 は、ポリオレフィン微多孔膜の内部に短繊維を複合させた例である。しかし、これも短繊維を用いているので、上記の特許文献 1 の場合と同様の問題がある。

【 0 0 0 9 】

特許文献 3 は、相分離法でポリオレフィン微多孔膜上に耐熱性樹脂からなる多孔質層を形成した例である。この方法によれば耐熱性樹脂からなる多孔質層を十分に薄膜化することが可能である。そして、条件を選べば、この多孔質層を均一なスポンジ状の構造とすることができるので、上記のような耐熱性についての課題は回避できると考えられる。しかし、ここで開示されているものは多孔構造が適切なものではなく、イオン透過性も極めて低くなっている。

40

【 0 0 1 0 】

特許文献 4 は、耐熱性多孔質層中にセラミック粉末を混合させることで、イオン透過性を改善した例である。しかし、耐熱性多孔質層の多孔構造については詳細に開示されておらず、イオン透過性も十分ではない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 0 - 1 0 8 2 4 9 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 6 - 0 5 4 1 2 7 号公報

50

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 3 5 5 9 3 8 号公報

【特許文献 4】特許第 3 1 7 5 7 3 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 2】

以上のように、耐熱性とシャットダウン特性の両立を目的として耐熱性多孔質層を加えた構成の従来の非水系二次電池用セパレータにおいては、耐熱性やイオン透過性が不十分であり、その改良が望まれている。

そこで本発明は、シャットダウン特性に加えて、優れた耐熱性およびイオン透過性を兼備した非水系二次電池用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】

【0 0 1 3】

本発明者は、上記課題を解決するために、ポリオレフィン微多孔膜に耐熱性多孔質層を被覆したセパレータについて詳細に検討したところ、耐熱性多孔質層の多孔構造が特定の条件を満たす場合、あるいは、ポリオレフィン微多孔膜と耐熱性多孔質層の多孔構造の関係が特定の条件を満たす場合に、上記課題を解決できることを見出し、さらには優れた電池特性が得られることを見出したものである。すなわち、本発明は以下の構成を採用するものである。

【0 0 1 4】

1. ポリオレフィン微多孔膜からなる基材の少なくとも一方の面に、耐熱性樹脂を含む耐熱性多孔質層が形成された多孔複合膜からなる非水系二次電池用セパレータであって、該基材の膜抵抗 (A)、該基材のガーレ値 (B)、該多孔複合膜の膜抵抗 (C) 及び該多孔複合膜のガーレ値 (D) が、下記式 (1) ~ (3) を満足することを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。

$$0.005 \leq A/B \leq 0.020 \quad [ohm \cdot cm^2 / (sec / 100cc)] \dots (1)$$

$$0.010 \leq C/D \leq 0.025 \quad [ohm \cdot cm^2 / (sec / 100cc)] \dots (2)$$

$$A/B < C/D \dots (3)$$

(式 (1) ~ (3) 中、A は基材の膜抵抗 $[ohm \cdot cm^2]$ 、B は基材のガーレ値 $[sec / 100cc]$ 、C は多孔複合膜の膜抵抗 $[ohm \cdot cm^2]$ 、D は多孔複合膜のガーレ値 $[sec / 100cc]$ をそれぞれ表わす。また、膜抵抗 $[ohm \cdot cm^2]$ は電解液にプロピレンカーボネート (PC) とエチレンカーボネート (EC) が重量比で 1 : 1 に混合された溶媒に $LiBF_4$ を $1mol/L$ 溶解したものをを用い、20 で測定した場合の値とする。)

2. ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の面に、耐熱性樹脂を含む耐熱性多孔質層が被覆された非水系二次電池用セパレータにおいて、水銀圧入法により求めた該耐熱性多孔質層の平均孔径が $0.1 \sim 0.2 \mu m$ であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。

3. 水銀圧入法により求めた前記ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径が $0.05 \sim 0.5 \mu m$ であることを特徴とする上記 2 に記載の非水系二次電池用セパレータ。

4. ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の面に、耐熱性樹脂フィブリルから構成される耐熱性多孔質層が積層されかつ一体化された非水系二次電池用セパレータであって、該耐熱性樹脂フィブリルの平均フィブリル径が $10 \sim 80 nm$ であり、該耐熱性多孔質層中の細孔の平均孔径が $50 \sim 250 nm$ であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。

5. 前記ポリオレフィン微多孔膜中のポリオレフィンフィブリルの平均フィブリル径が $10 \sim 300 nm$ であり、前記ポリオレフィン微多孔膜中の細孔の平均孔径が $10 \sim 100 nm$ であることを特徴とする上記 4 に記載の非水系二次電池用セパレータ。

6. 前記ポリオレフィンフィブリルの平均フィブリル径が $10 \sim 100 nm$ であり、前

10

20

30

40

50

記ポリオレフィン微多孔膜中の細孔の平均孔径が10～50nmであることを特徴とする上記5に記載の非水系二次電池用セパレータ。

7. 前記耐熱性多孔質層が無機フィラーを含むことを特徴とする上記1～6のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

8. 前記無機フィラーが金属水酸化物からなることを特徴とする上記7に記載の非水系二次電池用セパレータ。

9. 前記無機フィラーが多孔質フィラーからなることを特徴とする上記7に記載の非水系二次電池用セパレータ。

10. 前記耐熱性多孔質層中において、前記無機フィラーが前記耐熱性樹脂の体積に対し0.4～4倍含有されていることを特徴とする上記7～9のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

11. 前記無機フィラーの平均粒子径が0.1～1μmであることを特徴とする上記7～10のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

12. 前記耐熱性多孔質層の空孔率が20～80%であることを特徴とする上記1～11のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

13. 前記耐熱性樹脂が全芳香族ポリアミドであることを特徴とする上記1～12のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

14. 前記全芳香族ポリアミドがメタ型全芳香族ポリアミドであることを特徴とする上記13に記載の非水系二次電池用セパレータ。

15. 前記耐熱性多孔質層が前記ポリオレフィン微多孔膜の両面に形成されていることを特徴とする上記1～14のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、シャットダウン特性に加えて、優れた耐熱性およびイオン透過性を兼備した非水系二次電池用セパレータが得られる。かかるセパレータは、非水系二次電池の安全性および電池特性を向上させるのに非常に有効である。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】基材と塗工膜のそれぞれについての、水銀圧入法で得られた細孔直径(μm)に対する単位重量当たりの積算細孔容積(ml/g)の測定結果の一例を示す図である。

【図2】基材と塗工膜のそれぞれについての、水銀圧入法で得られた細孔直径(μm)に対する単位面積当たりの積算細孔容積(ml/m²)の換算結果の一例を示す図である。

【図3】基材と塗工膜の単位面積当たりの積算細孔容積(ml/m²)の差分と、細孔直径(μm)との相関関係の一例を示す図である。

【図4】本発明のセパレータについてのDSC分析結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明は、上記課題を解決するために様々な観点から多面的に発明を捉えたものであり、下記(I)～(III)の3つのタイプに大きく分けられる。

【0018】

(I) ポリオレフィン微多孔膜からなる基材の少なくとも一方の面に、耐熱性樹脂を含む耐熱性多孔質層が形成された多孔複合膜からなる非水系二次電池用セパレータであって、該基材の膜抵抗(A)、該基材のガーレ値(B)、該多孔複合膜の膜抵抗(C)及び該多孔複合膜のガーレ値(D)が、下記式(1)～(3)を満足することを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。

0.005 A/B 0.020 [ohm・cm²/(sec/100cc)] ... (1)

0.010 C/D 0.025 [ohm・cm²/(sec/100cc)] ... (2)

A/B < C/D ... (3)

(式(1)~(3)中、Aは基材の膜抵抗 $[\text{ohm} \cdot \text{cm}^2]$ 、Bは基材のガーレ値 $[\text{sec} / 100 \text{cc}]$ 、Cは多孔複合膜の膜抵抗 $[\text{ohm} \cdot \text{cm}^2]$ 、Dは多孔複合膜のガーレ値 $[\text{sec} / 100 \text{cc}]$ をそれぞれ表わす。また、膜抵抗 $[\text{ohm} \cdot \text{cm}^2]$ は電解液にプロピレンカーボネート(PC)とエチレンカーボネート(EC)が重量比で1:1に混合された溶媒に LiBF_4 を $1 \text{mol} / \text{L}$ 溶解したものをを用い、20で測定した場合の値とする。)

【0019】

(II) ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の面に、耐熱性樹脂を含む耐熱性多孔質層が被覆された非水系二次電池用セパレータにおいて、水銀圧入法により求めた該耐熱性多孔質層の平均孔径が $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。

10

【0020】

(III) ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の面に、耐熱性樹脂フィブリルから構成される耐熱性多孔質層が積層されかつ一体化された非水系二次電池用セパレータであって、該耐熱性樹脂フィブリルの平均フィブリル径が $10 \sim 80 \text{nm}$ であり、該耐熱性多孔質層中の細孔の平均孔径が $50 \sim 250 \text{nm}$ であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。

【0021】

以下、各発明について詳述する。

[第一の本発明]

20

第一の本発明に係る非水系二次電池用セパレータは、ポリオレフィン微多孔膜からなる基材の少なくとも一方の面に、耐熱性樹脂を含む耐熱性多孔質層が形成された多孔複合膜からなる非水系二次電池用セパレータであって、該基材の膜抵抗(A)、該基材のガーレ値(B)、該多孔複合膜の膜抵抗(C)及び該多孔複合膜のガーレ値(D)が、下記式(1)~(3)を満足することを特徴とする。

$$0.005 \leq A/B \leq 0.020 [\text{ohm} \cdot \text{cm}^2 / (\text{sec} / 100 \text{cc})] \dots (1)$$

$$0.010 \leq C/D \leq 0.025 [\text{ohm} \cdot \text{cm}^2 / (\text{sec} / 100 \text{cc})] \dots (2)$$

$$A/B < C/D \dots (3)$$

30

ここで、式(1)~(3)中、Aは基材の膜抵抗 $[\text{ohm} \cdot \text{cm}^2]$ 、Bは基材のガーレ値 $[\text{sec} / 100 \text{cc}]$ 、Cは多孔複合膜の膜抵抗 $[\text{ohm} \cdot \text{cm}^2]$ 、Dは多孔複合膜のガーレ値 $[\text{sec} / 100 \text{cc}]$ をそれぞれ表わす。また、膜抵抗 $[\text{ohm} \cdot \text{cm}^2]$ は、電解液にプロピレンカーボネート(PC)とエチレンカーボネート(EC)が重量比で1:1に混合された溶媒に LiBF_4 を $1 \text{mol} / \text{L}$ 溶解したものをを用い、20で測定した場合の値とする。

【0022】

このような第一の本発明によれば、優れた耐熱性、イオン透過性、充放電特性、サイクル特性、および、シャットダウン特性(SD特性)を兼ね備えた非水系二次電池用セパレータが得られる。かかるセパレータは、非水系二次電池の安全性および耐久性を向上させるのに非常に有効である。

40

【0023】

(膜抵抗をガーレ値で割った値)

本発明では、基材の膜抵抗(A)を基材のガーレ値(B)で割った値(A/B)が $0.005 \sim 0.020 \text{ohm} \cdot \text{cm}^2 / (\text{sec} / 100 \text{cc})$ であることが必要である。A/Bが 0.005 未満であると、セパレータ中への電解液の含浸が困難であり、イオン透過性を阻害してしまう場合がある。そして、この場合、電池の充放電特性やサイクル特性に悪影響を及ぼしてしまうおそれがある。また、A/Bが 0.020 を超えると、基材と塗工層の界面において目詰まりが起こりやすくなり、目詰まり由来の不具合が頻繁に発生するので好ましくない。目詰まり由来の不具合を具体的に述べると、シャットダウン特

50

性やイオン透過性の低下が起こることがあり、それに伴って電池の安全性を確保することが困難となったり、充放電特性やサイクル特性が不十分となったりすることがある。

【0024】

また、多孔複合膜の膜抵抗 (C) を多孔複合膜のガーレ値 (D) で割った値 (C/D) は $0.010 \sim 0.025 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2 / (\text{sec} / 100 \text{ cc})$ であることを必要とする。C/D が 0.010 未満であると、電解液がセパレータ中に含浸し難くなり、イオン透過性も低下してしまうため、電池の充放電特性やサイクル特性に悪影響を及ぼしてしまうので好ましくない。また、C/D が 0.025 を超えると、熱収縮率が高くなり、耐熱性が不十分となるので好ましくない。

【0025】

さらに、第一の本発明においては、 $A/B < C/D$ であることが必要である。A/B、C/D であると、イオン透過性が著しく阻害され、さらにSD特性が低下することもあるため好ましくない。これは基材と耐熱性多孔質層との界面において目詰まりが生じるためであり、このような場合は一様にイオン透過性が著しく阻害される。また、目詰まりの程度によってはSD特性も低下することがある。

【0026】

以下に、膜抵抗をガーレ値で割った値の物理的概念について説明する。

本発明におけるガーレ値とは、膜の通気性に関する指標であって、JIS P 8117 の規格に準じて定められる。一般に、このガーレ値が小さいほど通気性が良好であると言える。ガーレ値は下記式 (4) により与えられる。

$$tG = K \cdot (\tau^2 \cdot L) / (\varepsilon \cdot d) \quad \dots (4)$$

ここで、式 (4) 中、tG はガーレ値 ($\text{sec} / 100 \text{ cc}$)、K は比例定数 ($0.0778 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$)、 τ は曲路率 (単位は無次元で、任意の曲路に対して曲路長を膜厚で割った値を平均したもの)、L は膜厚 (cm)、 ε は空孔率 (無次元)、d は平均孔径 (cm) をそれぞれ表わす。

【0027】

また、膜抵抗は下記式 (5) により与えられる。

$$Rm = (\rho \cdot \tau^2 \cdot L) / \varepsilon \quad \dots (5)$$

ここで、式 (5) 中、Rm は膜抵抗 ($\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$)、 ρ は電解液の比抵抗 ($\text{ohm} \cdot \text{cm}$)、L は膜厚 (cm)、 ε は空孔率 (単位は無次元) をそれぞれ表わす。なお、電解液の比抵抗 ρ は、電解液が $1 \text{ mol} / \text{L}$ LiBF₄ PC/EC (1/1 重量比) であって温度が 20°C の場合は、 $2.66 \times 10^2 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ となる。

【0028】

上記式 (4) と上記式 (5) から、平均孔径 (d) は下記式 (6) より求めることができる。

$$d = (K / \rho) \cdot (Rm / tG) \quad \dots (6)$$

式 (6) から分かるように、膜抵抗をガーレ値で割った値 (Rm/tG) は、平均孔径に比例する値であり、測定条件によって決定される K / ρ を入れて計算することで平均孔径が算出される。ここで、この平均孔径 d は平均された半径を与える。第一の本発明の場合、 $K / \rho = 2.92 \times 10^{-4} \text{ sec} / 100 \text{ cc} / (\text{ohm} \cdot \text{cm})$ である。よって、上記の式 (1) 及び (2) をその具体的数値であらわすと、以下の式 (1-A) 及び式 (2-A) となる。

$$15 (\text{nm}) \leq d \leq 58 (\text{nm}) \quad \dots (1-A)$$

$$29 (\text{nm}) \leq d \leq 73 (\text{nm}) \quad \dots (2-A)$$

【0029】

(耐熱性多孔質層)

本発明において、耐熱性多孔質層は、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片面に積層された耐熱性樹脂を含む多孔質被覆層である。また、この耐熱性多孔質層は、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が互いに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ている。

10

20

30

40

50

【0030】

本発明における耐熱性樹脂には、融点が200以上の樹脂以外にも、実質的に融点が存在せずに熱分解温度が200以上の樹脂をも含むものである。このような耐熱性樹脂としては、全芳香族ポリアミドやポリアミドイミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、セルロース等を挙げることができる。これらのうち全芳香族ポリアミドが、二次電池の耐久性が優れたものになるため好ましい。

【0031】

上記の全芳香族ポリアミドにはメタ型とパラ型があるが、メタ型の方がより二次電池の耐久性に優れるという観点から好ましく、多孔構造を形成しやすいという観点からも好適である。

10

【0032】

本発明において、耐熱性多孔質層の空孔率は20～80%の範囲が好適であり、さらに40～70%の範囲が好適であり、特に50～70%の範囲が好ましい。これにより、電池の充放電の際に電極が膨張収縮しても、セパレータがこの変形に追従しやすいという効果が生じ、結果として良好なサイクル特性を得ることができる。耐熱性多孔質層の厚みは、耐熱性の観点から、2μm以上であることが好ましい。耐熱性多孔質層の目付けは、使用材料により異なるものであるため一概には言えないが、概ね2～10g/m²であることが好適である。

【0033】

(無機フィラー)

20

本発明において、耐熱性多孔質層は無機フィラーを含むことが好ましい。耐熱性多孔質層に無機フィラーが含まれると、セパレータが高温度になった際の熱収縮が抑制され、更にセパレータの圧縮強度が強固になる。その結果、二次電池用セパレータの耐熱性を向上させる効果が生じる。また、無機フィラー自体の特有の機能(例えば耐熱性や熱伝導性、難燃性、ガス吸収性等)をセパレータの機能に付加できる点でも好ましい。

【0034】

耐熱性多孔質層中における無機フィラーの含有量は、耐熱性樹脂の体積に対し0.4～4倍であることが好ましい。無機フィラーの含有量が耐熱性樹脂の体積に対し0.4倍未満であると、無機フィラーの耐熱性向上の効果が十分に得られないことがある。また、無機フィラーの含有量が耐熱性樹脂の体積に対し4倍を超えると、耐熱性多孔質層が緻密化されすぎ、イオン透過性が低下する場合がある。また、この場合、耐熱性多孔質層が脆くなり、ハンドリング性が著しく低下することもある。

30

【0035】

無機フィラーの平均粒子径は、0.1μm以上1μm以下の範囲が好適である。平均粒子径が1μmを超えた場合、セパレータが高温度下に曝された際に短絡発生を十分に防止できなくなる場合があり、また、耐熱性多孔質層を適切な厚みで成形することが困難となる可能性もある。平均粒子径が0.1μmより小さい場合、無機フィラーがセパレータから粉落ちし易くなり、ハンドリング性が低下するため好ましくない。また、このように小さなフィラーを用いることは、コスト上の観点からも実質的に困難である。

【0036】

40

無機フィラーの種類としては、特に限定されるものではないが、例えば金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属炭酸塩、金属水酸化物などが挙げられる。中でもアルミナやジルコニア、シリカ、マグネシア、チタニアといった金属酸化物、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムといった金属水酸化物が好適であり、特に分散性の観点からアルミナまたは水酸化アルミニウムが好適である。なお、水酸化アルミニウムとしては、ギブサイト組成、パイライト組成、ペーサイト組成およびこれらの混合組成を有したものが好適であるが、中でもギブサイト組成を有したものが好ましい。

【0037】

ところで、無機フィラーとして、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の金属水酸化物を適用した場合には、次のような利点がある。すなわち、金属水酸化物は、加熱す

50

ることにより脱水反応が起こり、金属酸化物が生成すると共に水が放出される。この脱水反応は大きな吸熱を伴う反応である。このため、金属水酸化物を含んだセパレータを電池に組み込んだ場合、電池温度が上昇した際に脱水反応が生じ、セパレータを難燃化させることができる。また、放出された水により可燃性の電解液が希釈されるため、セパレータだけでなく電解液の難燃化にも効果があり、電池全体を難燃化する上でも有効である。さらに、金属水酸化物はアルミナ等のような金属酸化物と比較して軟らかいため、セパレータに含まれる無機フィラーによって、製造装置のシート搬送部分等が磨耗してしまうといったハンドリング性の問題も発生しない。また、耐熱性多孔質層で被覆したセパレータは、一般的に耐熱性多孔質層が静電気を帯びやすいためハンドリング性が低下してしまう傾向にある。しかし、耐熱性多孔質層に金属水酸化物が含まれている場合は、帯電した電荷の減衰が速くなるため、帯電を低いレベルに保つことが可能となり、ハンドリング性が改善される。

10

20

30

40

50

【0038】

金属水酸化物としては、特に200 以上600 以下の温度で脱水反応が生じるものであることが好ましく、250 ~ 400 の範囲であればより好ましい。非水系二次電池では正極の分解反応に伴う発熱が最も危険と考えられており、この分解反応は300 近傍で起こる。このため、金属水酸化物の脱水反応の発生温度が200 以上600 以下の範囲内であれば、電池の発熱を有効に防ぐことができる。なお、電池が200 以上のときは負極はほぼ活性を失っているので、生成した水と反応し発熱反応を引き起こすことはなく安全である。また、金属水酸化物の脱水反応温度が200 以上であれば、ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン温度よりも低い温度で脱水反応が生じてしまうことはないため、シャットダウン特性に影響を及ぼすこともない。金属水酸化物の脱水反応温度が600 を超える場合、非水系二次電池の発熱を好適に防止できないおそれがあるため好ましくない。この観点において、水酸化アルミニウムは概ね250 ~ 300 の温度範囲で脱水反応が起こり、水酸化マグネシウムは概ね350 ~ 400 の温度範囲で脱水反応が起こるため好ましい。また、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムは、非水系二次電池内に存在するフッ化水素から正極を保護し、電池の耐久性を改善する効果があるという観点からも好ましい。

【0039】

なお、上記の金属水酸化物からなる無機フィラーに加えて、ハンドリング性等に悪影響を与えない範囲で、アルミナ等の金属酸化物やその他の無機フィラーを混合して用いることも可能である。

【0040】

一方、本発明における無機フィラーとしては、多孔質フィラーを用いることも、以下の観点から好ましい。すなわち、無機フィラーを適用した系では、電池内に微量に存在する水分やフッ化水素が無機フィラーの表面部分と反応することで、電解液や電極表面に形成されているSEI (Solid Electrolyte Interface) 皮膜の分解が促進してしまい、その結果、電池内でガスが発生して電池の耐久性を低下させてしまう場合がある。特に、耐熱性多孔質層を構成する耐熱性樹脂は一般的に水分を吸着しやすい物質であるため、耐熱性多孔質層には水分が比較的多く含まれやすく、上記の耐久性低下の問題は生じ易い。ところが、無機フィラーとして多孔質フィラーを用いれば、発生したガスを多孔質フィラーによってトラップさせることができる。このため、電池の耐久性を大幅に改善することが可能となる。また、多孔質フィラーは一般的に α -アルミナ等の緻密な金属酸化物フィラー等と比べて柔らかいので、多孔質フィラーによって製造装置のシート搬送部等が磨耗してしまうといったハンドリング性の問題も発生しない。

【0041】

多孔質フィラーとしては、比表面積が $40 \sim 3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるものが好ましく、 $40 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ であればより好ましく、 $40 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ であればさらに好ましい。このような多孔質フィラーを用いれば、電池内に微量に存在する水分やフッ化水素の活性を著しく低下させ、電解質の分解等によるガス発生を抑制することができる。よ

って、電池の耐久性をさらに改善することが可能となる。なお、比表面積が $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であると、水分やフッ化水素の活性を十分に低下させることができないので好ましくない。また、 $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きくなると、多孔質層の成形が困難となり、多孔質層の強度が著しく低下してしまうことがあるため好ましくない。ここで、比表面積は、窒素ガス吸着法で測定された吸着等温線を BET 式 (Brunauer、Emmett および Teller により導かれた式) で解析することにより求めたものである。

【0042】

また、多孔質フィラーは 50 nm 以下のメソ孔または 2 nm 以下のミクロ孔で構成されることが好ましく、特に 2 nm 以下のミクロ孔が発達した構造となっていることが好ましい。この場合、上述した水分やフッ化水素の活性低下効果が発現しやすくなるためである。

10

【0043】

多孔質フィラーとしては、例えばゼオライト、活性炭、活性アルミナ、多孔質シリカ、水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム等の金属水酸化物を熱処理して得られる多孔質フィラーなどが好適に使用できる。中でも活性アルミナが好適である。ここで、活性アルミナとは、示性式が $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x は 0 以上 3 以下の値を取り得る) で表される多孔質フィラーを言う。活性アルミナの表面は、アモルファス状の Al_2O_3 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、ギブサイト状の $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、ペーマイト状の $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの構造となっていることが好ましく、これにより水分やフッ化水素の活性低下効果がより良好に得られるようになる。なお、無機フィラーとしては、多孔質フィラーと非多孔質フィラーを混合して用いてもよい。

20

【0044】

(ポリオレフィン微多孔膜)

本発明におけるポリオレフィン微多孔膜は、ポリオレフィンからなり、内部に多数の微細孔を有し、これら微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膜である。ポリオレフィンとしては、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリメチルペンテン、これらの組合せ等が挙げられる。特に好ましいのはポリエチレンであるが、このポリエチレンとしては高密度ポリエチレンや、高密度ポリエチレンと超高分子量ポリエチレンの混合物等が好適である。

30

【0045】

本発明において、ポリオレフィン微多孔膜の膜厚は、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲が好適である。膜厚が $5 \mu\text{m}$ より小さいと強度が低下し好ましくない。また $20 \mu\text{m}$ を超えると電池の出力特性を低下させたり、エネルギー密度が低下したりするため好ましくない。空孔率は $20 \sim 80\%$ の範囲が好適で、さらに $30 \sim 60\%$ の範囲が好適である。空孔率が 20% より低いと十分なイオン透過性が得られず電池の出力特性が低下する。また、空孔率が 80% より高くなると電池セパレータとしての十分な強度を確保することが困難となり、また良好なシャットダウン機能を発現させることが困難となる。

【0046】

ポリオレフィン微多孔膜のガーレ値は $50 \sim 500 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ のものが好適であり、さらに $100 \sim 300 \text{ 秒} / 100 \text{ cc}$ のものが好ましい。また、強度の指標である突刺強度は 200 g 以上が好ましく、さらに 300 g 以上が好ましい。

40

【0047】

(非水系二次電池用セパレータ)

本発明の非水系二次電池用セパレータの特徴は、前述のように耐熱性多孔質層と基材の孔径を特定することにあり、このような構成とすることで耐熱性と良好なイオン透過性、シャットダウン特性を両立することができる。

【0048】

本発明において、セパレータの膜厚は $5 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。セパレータの膜厚が $5 \mu\text{m}$ より薄くなると、セパレータをハンドリング可能な十分な強度を得ることが困難となる。また、 $25 \mu\text{m}$ より厚くなると、イオン透過性が不十分となって電池の放電性

50

や低温特性が不十分となることがあったり、電池のエネルギー密度が低下することがあったりという不具合が生じることがある。

【0049】

セパレータの空孔率は20～80%の範囲が好適であり、さらに40～70%の範囲が好適である。空孔率が20%より低いとイオン透過性が低下し放電性が著しく低下するので好ましくない。また、80%より高いと耐熱性が低下したり、強度が不十分であったりという課題が生じる。セパレータの空孔率をこのような範囲とするためには、上述したように耐熱性多孔質層の空孔率は20～80%の範囲が好適である。

【0050】

セパレータのガーレ値は400秒/100cc以下が好適であり、300秒/100cc以下がさらに好ましい。ガーレ値が400秒/100ccより高くなるとイオン透過性が十分でなく、電池の放電特性、低温特性上好ましくない。

【0051】

セパレータは、175におけるMD方向およびTD方向の熱収縮率がともに20%以下となることが好ましく、さらに15%以下となることが好ましい。このような熱収縮率の範囲であれば、電池が高温に曝された場合や内部短絡などの異常が発生した場合において、安全性を十分に確保することが可能となる。

【0052】

本発明において、耐熱性多孔質層はポリオレフィン微多孔膜の少なくとも表裏一方の面に成形すればよいが、さらに好ましくはポリオレフィン微多孔膜の表裏両面に成形することが好ましい。両面に成形することによって、より高い耐熱性を付与することができ、カールによるハンドリング上の不具合を生じなくなる。また、本発明の耐熱性多孔質層は充放電の過程で電極表面に生じる皮膜を良好な形態にする効果がある。このため、正極表面および負極表面の双方に耐熱性多孔質層が接触していることが、電池のサイクル特性や、保存特性といった耐久性を向上させる点において好ましい。よって、ポリオレフィン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層を成形した形態の方が好適である。

【0053】

(ポリオレフィン微多孔膜の製造方法)

本発明において、基材となるポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、本発明におけるポリオレフィン微多孔膜の物性を満足するものを製造できれば特に限定されないが、例えば

下記(i)～(vi)の工程を含む方法を採用できる。

(i)ポリオレフィン組成物を溶剤に溶解させた溶液を調整する工程。

(ii)前記溶液をポリオレフィン組成物の融点以上かつ融点+60以下の温度でダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成する工程。

(iii)前記ゲル状組成物を延伸する工程。

(iv)延伸されたゲル状組成物を熱固定する工程。

(v)前記溶剤を除去する工程。

(vi)アニールする工程。

【0054】

ここで、上記工程(i)における溶剤としては、パラフィン、流動パラフィン、パラフィン油、鉱油、ひまし油、テトラリン、エチレングリコール、グリセリン、デカリン、トルエン、キシレン、ジエチルトリアミン、エチレンジアミン、ジメチルスルホキシド、ヘキサン等が挙げられる。また、上記工程(iii)における延伸方法としては二軸延伸が好ましく、縦延伸と横延伸を別々に実施する逐次二軸延伸、縦延伸と横延伸を同時に実施する同時二軸延伸のいずれの方法も好適に用いることが可能である。

【0055】

(非水系二次電池用セパレータの製造方法)

本発明において、非水系二次電池用セパレータの製造方法は、本発明のセパレータの物性を満足するものを製造できれば特に限定されないが、例えば下記(i)～(v)の工程を経て製造することが可能である。

- (i) 耐熱性樹脂を溶剤に溶かして、塗工用スラリーを作製する工程。
- (ii) 前記スラリーをポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の表面に塗工する工程。
- (iii) 前記スラリーが塗工されたポリオレフィン微多孔膜を、前記耐熱性樹脂を凝固させることが可能な凝固液で処理する工程。
- (iv) 前記凝固液を水洗することによって除去する工程。
- (v) 水を乾燥する工程。

【 0 0 5 6 】

上記工程(i)において、溶剤は耐熱性樹脂を溶解するものであればよく、特に限定されない。具体的には極性溶剤が好ましく、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。また、当該溶剤はこれらの極性溶剤に加えて耐熱性樹脂に対して貧溶剤となる溶剤も加えることができる。このような貧溶剤を適用することでミクロ相分離構造が誘発され、耐熱性多孔質層を形成する上で多孔化が容易となる。貧溶剤としては、アルコールの類が好適であり、特にグリコールのような多価アルコールが好適である。塗工用スラリー中の耐熱性樹脂の濃度は4～9重量%が好ましい。

10

【 0 0 5 7 】

なお、耐熱性多孔質層中に無機フィラーを含ませる構成の場合は、この工程(i)において塗工用スラリー中に無機フィラーを分散させればよい。この場合、無機フィラーの分散性が好ましくないときは、無機フィラーをシランカップリング剤などで表面処理し、分散性を改善する手法も適用可能である。

20

【 0 0 5 8 】

上記工程(ii)では、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の表面に当該スラリーを塗工するが、ポリオレフィン微多孔膜の両面に耐熱性多孔質層を形成する場合は、ポリオレフィン微多孔膜の両面に同時に塗工することが、工程の短縮という観点で好ましい。当該スラリーを塗工する方法としては、ナイフコーター法、グラビアコーター法、スクリーン印刷法、マイヤーバー法、ダイコーター法、リバースロールコーター法、インクジェット法、スプレー法、ロールコーター法などが挙げられる。この中でも、塗膜を均一に形成するという観点において、リバースロールコーター法が好適である。ポリオレフィン微多孔膜の両面に同時に塗工する場合は、例えば、ポリオレフィン微多孔膜を一对のマイヤーバーの間に通すことで当該膜の両面に過剰なスラリーを塗布し、これを一对のリバースロールコーターの間に通して過剰なスラリーを掻き落すことで精密計量するという方法が挙げられる。

30

【 0 0 5 9 】

上記工程(iii)では、スラリーを塗工したポリオレフィン微多孔膜を、当該耐熱性樹脂を凝固させることが可能な凝固液で処理することにより、耐熱性樹脂を凝固させて耐熱性多孔質層を形成し、無機フィラーを含む構成の場合は無機フィラーが結着された多孔質層を形成する。凝固液で処理する方法としては、スラリーを塗工したポリオレフィン微多孔膜に対して凝固液をスプレーで吹き付ける方法や、当該微多孔膜を凝固液の入った浴(凝固浴)中に浸漬する方法などが挙げられる。ここで、凝固浴を設置する場合は、塗工装置の下方に設置することが好ましい。凝固液としては、当該耐熱性樹脂を凝固できるものであれば特に限定されないが、水、または、スラリーに用いた溶剤に水を適量混合させたものが好ましい。ここで、水の混合量は凝固液に対して40～80重量%が好適である。水の量が40重量%より少ないと、耐熱性樹脂を凝固するのに必要な時間が長くなったり、凝固が不十分になったりという問題が生じる。また、水の量が80重量%より多いと、溶剤回収においてコスト高となったり、凝固液と接触する表面の凝固が速くなりすぎて表面が十分に多孔化されなかったりという問題が生じる。

40

【 0 0 6 0 】

上記工程(iv)は、上記工程(iii)の後のシートから凝固液を除去する工程であり、水洗する方法が好ましい。

上記工程(v)は、上記工程(iv)の後のシートから水を乾燥して除去する工程であり、乾

50

燥方法は特に限定されない。乾燥温度は50～80 が好適であり、高い乾燥温度を適用する場合は熱収縮による寸法変化が起こらないようにするためにロールに接触させるような方法を適用することが好ましい。

【0061】

(非水系二次電池)

本発明の非水系二次電池用セパレータは、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る形態の非水系二次電池であれば、いかなる形態の非水系二次電池においても適用可能である。一般的な非水系二次電池は、負極と正極がセパレータを介して対向している電池要素に電解液が含浸され、これが外装に封入された構造となっている。

【0062】

負極は、負極活物質、導電助剤およびバインダーからなる負極合剤が、集電体上に成形された構造となっている。負極活物質としては、リチウムを電気化学的にドーブすることが可能な材料が挙げられ、例えば炭素材料、シリコン、アルミニウム、スズ、ウッド合金などが挙げられる。導電助剤は、アセチレンブラック、ケッチェンブラックといった炭素材料が挙げられる。バインダーは有機高分子からなり、例えばポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。集電体には銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔などを用いることが可能である。

【0063】

正極は、正極活物質、導電助剤およびバインダーからなる正極合剤が、集電体上に成形された構造となっている。正極活物質としては、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 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等が挙げられる。導電助剤はアセチレンブラック、ケッチェンブラックといった炭素材料が挙げられる。バインダーは有機高分子からなり、例えばポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。集電体にはアルミ箔、ステンレス箔、チタン箔などを用いることが可能である。

【0064】

電解液は、リチウム塩を非水系溶媒に溶解した構成である。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などが挙げられる。非水系溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、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、 γ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネートなどが挙げられ、これらは単独で用いても混合して用いてもよい。

【0065】

外装材は、金属缶またはアルミラミネートパック等が挙げられる。電池の形状は角型、円筒型、コイン型などがあるが、本発明のセパレータはいずれの形状においても好適に適用することが可能である。

【0066】

[第二の本発明]

第二の本発明に係る非水系二次電池用セパレータは、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の面に、耐熱性樹脂を含む耐熱性多孔質層が被覆された非水系二次電池用セパレータにおいて、水銀圧入法により求めた該耐熱性多孔質層の平均孔径が0.1～0.2 μm であることを特徴とする。

【0067】

このような第二の本発明によれば、シャットダウン機能に加えて、優れた耐熱性及び充放電特性を兼ね備えた非水系二次電池用セパレータが得られる。かかるセパレータは非水系二次電池の安全性および耐久性を向上させるのに非常に有効である。

なお、以下において、第二の本発明の構成のうち、上述した第一の本発明と共通する部分については、説明を省略する。

【0068】

(耐熱性多孔質層)

第二の本発明において、耐熱性多孔質層の平均孔径は、0.1～0.2 μm の範囲であ

10

20

30

40

50

ることを必要とする。この平均孔径が $0.2 \mu\text{m}$ を超えると、セパレータの熱収縮率が高くなり、極端な場合にはセパレータが変形して電流遮断機能が失われる等の耐熱性不良が生じる。また、平均孔径が $0.1 \mu\text{m}$ より小さくなると、セパレータのイオン透過性が低下し、非水系二次電池の充放電特性が不良となる。

【0069】

ここで、第二の本発明における耐熱性多孔質層の平均孔径 (μm) は、次のようにして求める。まず、ポリオレフィン微多孔膜 (基材)、およびこの基材に耐熱性多孔質層を被覆した塗工膜 (セパレータ全体) のそれぞれについて、水銀圧入法を測定原理としたポロシメータにより、細孔直径に対する単位重量当たりの積算細孔容積 (ml/g) を測定する。この測定結果の一例を図1に示す。なお、図1中、破線は基材の測定データを示し、
10 実線は塗工膜の測定データを示す。

【0070】

次いで、図1に示した測定結果における基材および塗工膜のそれぞれの積算細孔容積 (ml/g) に対してそれぞれの目付 (g/m^2) を乗じることにより、基材および塗工膜のそれぞれについて、細孔直径に対する単位面積当たりの積算細孔容積 (ml/m^2) を算出する。この算出結果の一例を図2に示す。なお、図2中、破線は基材の算出データを
20 示し、実線は塗工膜の算出データを示す。

【0071】

更に、図2に示した算出結果から、基材および塗工膜のそれぞれの積算細孔容積 (ml/m^2) の差分を求める。この基材と塗工膜の単位面積当たりの積算細孔容積 (ml/m^2) の差分と、細孔直径 (μm) との相関関係の一例を図3に示す。この図3は、言い換
20 えれば、耐熱性多孔質層の細孔直径 (μm) に対する単位面積当たりの積算細孔容積 (ml/m^2) を示している。そして、この耐熱性多孔質層の全細孔容積の $1/2$ の細孔容積に対応する細孔径を算出し (図3中の一点鎖線に相当)、これを耐熱性多孔質層の平均孔径 (μm) とする。

【0072】

上記ポロシメータには、水銀圧入法を測定原理とする測定器を用いる。水銀圧入法を測定原理とするポロシメータとしては、例えば、市販のユアサアイオニクス (株) 製オート
30 スキャン-60ポロシメーターや、American Instrument Company製の60,000psiポロシメータを挙げることができる。

【0073】

なお、第二の本発明において、平均孔径は、耐熱性多孔質層をポリオレフィン微多孔膜に積層する際の成形条件によって調整することが可能である。例えば、耐熱性多孔質層を相分離法で成形する場合においては、耐熱性樹脂の濃度や、溶剤中に入れる相分離剤の添加量によって調整することができる。また、塗工液に無機フィラーを含有させることによ
ても調整可能である。概ね相分離剤や無機フィラーの添加量を多くするほど、孔径は小さくなる傾向となる。また、耐熱性樹脂の濃度は低いほど、孔径が大きくなる傾向となる。
。

【0074】

(ポリオレフィン微多孔膜)

第二の本発明において、水銀圧入法により求めたポリオレフィン微多孔膜の平均孔径は $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲が好適である。平均孔径が $0.05 \mu\text{m}$ より小さいと電解液の含浸性が低下し好ましくない。また $0.5 \mu\text{m}$ より大きくなると良好なシャットダウン特性を得ることが困難となる。また、必ずしも基材のポリオレフィン微多孔膜の平均孔径は耐熱性多孔質層の平均孔径より小さい必要はない。ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径を上記の範囲に調整し、耐熱性多孔質層の平均孔径を前述のように調整すれば、良好なイ
オン透過性と耐熱性、シャットダウン特性を得ることができる。

【0075】

[第三の本発明]

第三の本発明に係る非水系二次電池用セパレータは、ポリオレフィン微多孔膜の少なく
50

とも一方の面に、耐熱性樹脂フィブリルから構成される耐熱性多孔質層が積層されかつ一体化された非水系二次電池用セパレータであって、該耐熱性樹脂フィブリルの平均フィブリル径が10～80nmであり、該耐熱性多孔質層中の細孔の平均孔径が50～250nmであることを特徴とする。

【0076】

このような第三の本発明によれば、優れた耐熱性、イオン透過性を兼ね備えた非水系二次電池用セパレータが得られる。かかるセパレータは非水系二次電池の安全性および電池特性を向上させるのに非常に有効である。また、この構成の耐熱性多孔質層は適度に柔軟であるため、電極表面に形成されるSEI皮膜を安定化する効果があり、かつ、耐酸化還元性に優れることから電池の耐久性を向上させる効果も有する。この効果については、特に耐熱性多孔質層をポリオレフィン微多孔膜の表裏両面に成形した場合により顕著に得られ、この場合、耐熱性もさらに向上する。

なお、以下において、第三の本発明の構成のうち、上述した第一の本発明と共通する部分については、説明を省略する。

【0077】

(耐熱性多孔質層)

第三の本発明では、耐熱性樹脂層における耐熱性樹脂フィブリルの平均フィブリル径が10～80nmであることを必要とする。この平均フィブリル径が10nmより小さいと、基材であるポリオレフィン微多孔膜の熱収縮を十分に抑制するだけの力学物性を得ることが困難となる。また、80nmより大きいと、イオン透過性を阻害し好ましくない。

【0078】

また、第三の本発明では、耐熱性樹脂層中の細孔の平均孔径が50～250nmであることを必要とする。この耐熱性多孔質層中の細孔の平均孔径が50nmより小さいと、電解液の含浸性を低下させ十分なイオン透過性を得ることが困難となる。また250nmより大きくなると、十分な耐熱性を得るのが困難となる。

なお、第三の本発明においては、耐熱性多孔質層の空孔率は50～80%が好ましく、50～70%がさらに好ましい。耐熱性多孔質層の空孔率が50%より小さいとイオン透過性が低くなり好ましくない。また80%より大きくなると耐熱性、力学物性が低下し好ましくない。

【0079】

(耐熱性多孔質層における平均フィブリル径と平均孔径)

本発明において、耐熱性樹脂フィブリルの平均フィブリル径は、耐熱性樹脂フィブリルの全構成が円柱状のフィブリルであると仮定し、耐熱性樹脂の体積と表面積の測定結果から算出する。また、耐熱性多孔質層中の細孔の平均孔径は、当該細孔の構造が全て円柱状であると仮定し、細孔容積と表面積の測定結果から算出する。以下、これらの算出法について詳述する。

【0080】

(1) 耐熱性樹脂の表面積

まず、以下のガス吸着法による比表面積の測定法(JIS Z 8830に準じた方法、いわゆるBET法)により、非水系二次電池用セパレータの比表面積 S_t と、基材であるポリオレフィン微多孔膜の比表面積 S_s と、無機フィラーの比表面積 S_f を求める。

比表面積 S は、吸着質に N_2 を用いて各サンプルの N_2 吸着量を求め、得られた N_2 吸着量から下記式(7)で示されるBET式を用いて求める。

$$1/[W \cdot \{(P_0/P) - 1\}] = \{(C - 1)/(W_m \cdot C)\} (P/P_0) (1/(W_m \cdot C)) \dots (7)$$

ここで、式(7)中、 P は吸着平衡における吸着質の気体の圧力、 P_0 は吸着平衡における吸着質の飽和蒸気圧、 W は吸着平衡圧 P における吸着量、 W_m は単分子吸着量、 C はBET定数を表す。 x 軸を相対圧力 P_0/P とし、 y 軸を $1/[W \cdot \{(P_0/P) - 1\}]$ とすると、線形のプロット(いわゆるBETプロット)が得られる。このプロットにおける傾きを A 、切片を B とすると、単分子吸着量 W_m は下記式(8)のようになる。

$$W_m = 1 / (A + B) \dots (8)$$

【0081】

次いで、比表面積 S は下記式 (9) により求まる。

$$S = (W_m \cdot N \cdot A_{cs} \cdot M) / w \dots (9)$$

ここで、 N はアボガドロ数、 M は分子量、 A_{cs} は吸着断面積、 w はサンプル重量である。なお、 N_2 の場合、吸着断面積 A_{cs} は 0.16 nm^2 である。

そして、得られた比表面積 S に、サンプルを構成する重量 W を積算することで、サンプル中のそれぞれの構成材料の表面積を求めることができる。すなわち、耐熱性樹脂の重量を W_a 、無機フィラーの重量を W_f 、基材のポリオレフィン微多孔膜の重量を W_s とすると、耐熱性樹脂の表面積は $S_t \cdot (W_a + W_f + W_s) - (S_s \cdot W_s + S_f \cdot W_f)$ で得られる。なお、基材のポリオレフィン微多孔膜の表面積は $S_s \cdot W_s$ で得られる。

10

【0082】

(2) 耐熱性樹脂フィブリルの平均フィブリル径

塗工層の耐熱性樹脂がフィブリル状繊維質から構成されると仮定する。フィブリル繊維質の全容積を V_{t1} とし、フィブリルの直径を R_{t1} とし、フィブリル全長を L_{t1} とすると、以下の (10) ~ (12) の式が成立する。

$$S_t \cdot (W_a + W_f + W_s) - (S_s \cdot W_s + S_f \cdot W_f) = \pi \cdot R_{t1} \cdot L_{t1} \dots$$

(10)

$$V_{t1} = \pi \cdot (R_{t1} / 2)^2 \cdot L_{t1} \dots (11)$$

$$V_{t1} = W_a / d_a \dots (12)$$

20

ここで、 d_a は耐熱性樹脂の比重である。上記 (10) ~ (12) の式から、耐熱性樹脂フィブリルの平均フィブリル径 R_{t1} を求めることができる。

【0083】

(3) 耐熱性多孔質層中の細孔の平均孔径

耐熱性樹脂層中の細孔の平均孔径は、該耐熱性多孔質層の細孔容積と表面積から、細孔が円柱状であると仮定して下記方法で算出する。

全細孔容積を V_{t2} 、円柱状細孔の直径を R_{t2} 、円柱状細孔の全長を L_{t2} とすると、以下の (13) ~ (15) の式が成立する。

$$S_t \cdot (W_a + W_f + W_s) - S_s \cdot W_s = \pi \cdot R_{t2} \cdot L_{t2} \dots (13)$$

$$V_{t2} = \pi (R_{t2} / 2)^2 \cdot L_{t2} \dots (14)$$

30

$$V_{t2} = \varepsilon \cdot (W_a / d_a + W_f / d_f + V_{t2}) \dots (15)$$

ここで、 W_f は無機フィラーの重量、 d_f は無機フィラーの密度である。上記 (13) ~ (15) の式から、耐熱性多孔質層中の細孔の平均孔径 R_{t2} を求めることができる。

【0084】

(ポリオレフィン微多孔膜)

第三の本発明においては、ポリオレフィン微多孔膜中のポリオレフィンフィブリルの平均フィブリル径は $10 \sim 300 \text{ nm}$ であることが好ましく、イオン透過性の観点からは更に $10 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましい。ポリオレフィンフィブリルの平均フィブリル径が 10 nm より小さいと、熱収縮率が高くなり好ましくない。一方、ポリオレフィンフィブリルの平均フィブリル径が 300 nm より大きくなると、イオン透過性を阻害するので好ましくない。

40

【0085】

また、ポリオレフィン微多孔膜中の細孔の平均孔径は、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ が好適であり、イオン透過性およびシャットダウン特性の観点からは更に $10 \sim 50 \text{ nm}$ であることが好ましい。この平均孔径が 10 nm より小さくなると、電解液の含浸性が低下することで、イオン透過性が阻害され、電池の充放電特性に悪影響を及ぼす場合がある。また、この平均孔径が 100 nm より大きいと、基材と耐熱性多孔質層との界面において目詰まりが生じやすくなることで、イオン透過性が低下したり、シャットダウン特性も悪化する場合がある。

【0086】

50

第三の本発明においては、ポリオレフィン微多孔膜の空孔率は20～60%の範囲が好適であり、さらに30～60%の範囲が好適である。また、ポリオレフィン微多孔膜の曲路率は1.2～2.5が好適であり、1.2～1.8がさらに好ましい。ここで曲路率とは、任意の孔に着目したときに孔の長さを膜厚で割った値として定義される。

【0087】

(ポリオレフィン微多孔膜における平均フィブリル径と平均孔径)

ポリエチレン微多孔膜がフィブリル状繊維質から構成され、細孔が円柱状の孔であると仮定する。フィブリル繊維質の全体積を V_{s1} 、全細孔体積を V_{s2} とする。フィブリルの直径を R_{s1} とし、円柱状孔の直径を R_{s2} とし、フィブリル全長を L_{s1} とし、円柱状孔全長を L_{s2} とすると、以下の(16)～(20)の式が成立する。

$$S_s \cdot W_s = \pi \cdot R_{s1} \cdot L_{s1} = \pi \cdot R_{s2} \cdot L_{s2} \quad \dots (16)$$

$$V_{s1} = \pi \cdot (R_{s1} / 2)^2 \cdot L_{s1} \quad \dots (17)$$

$$V_{s2} = \pi \cdot (R_{s2} / 2)^2 \cdot L_{s2} \quad \dots (18)$$

$$V_{s2} = \varepsilon \cdot (V_{s1} + V_{s2}) \quad \dots (19)$$

$$V_{s1} = W_s / d_s \quad \dots (20)$$

ここで、 ε は空孔率、 d_s はポリオレフィンの比重である。上記(16)～(20)の式から R_{s1} と R_{s2} を求めることができる。

【0088】

(ポリオレフィン微多孔膜の製造方法)

第三の本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜は、上述した第一の本発明と同様の工程を経て製造することが可能である。特に第三の本発明の場合は、例えば、溶剤に流動パラフィンとデカリンからなる混合溶剤を用い、ポリオレフィン組成物の濃度を15～35重量%とし、延伸倍率を50～100倍(縦延伸倍率×横延伸倍率)とし、熱固定温度を110～140とし、アニール温度を熱固定温度以下の温度とすることで得ることができるが、これに限定されるものではない。

【0089】

なお、ポリオレフィン組成物の濃度を低くしたり、延伸倍率を大きくすると、平均フィブリル径が小さくなったり、平均孔径が大きくなる傾向がある。また、ポリオレフィン組成物の濃度を高くしたり、延伸倍率を低くしたりすると平均フィブリル径が大きくなったり、平均孔径が小さくなったりする傾向がある。また、熱固定温度を高くすると、平均孔径が大きくなったり、平均フィブリル径が大きくなることがあり、逆に熱固定温度を低くすると平均孔径が小さくなったり、平均フィブリル径が細くなったりすることがある。アニール温度を熱固定温度より高くしたり、アニール時に大きく変形させるようなことがあると平均フィブリル径は大きくなったり、平均孔径が大きくなったりすることがある。ポリオレフィン組成物の濃度を35重量%以上としたり、熱固定温度を140より高くしたり、アニールを熱固定温度より高い温度で実施したりすると空孔率は30%より低くなることもある。また、アニール時に大きな変形を伴うことがあると空孔率が30%より低くなることもある。ポリオレフィン組成物の濃度を15重量%より低くすると空孔率が60%より高くなることもある。

【0090】

(非水系二次電池用セパレータの製造方法)

第三の本発明に係る非水系二次電池用セパレータは、上述した第一の本発明と同様の工程を経て製造することが可能である。特に、第三の本発明のように平均フィブリル径10～80nm、平均孔径50～250nmの耐熱性多孔質層を得るためには、例えば下記に示す条件を採用することができる。

【0091】

すなわち、耐熱性樹脂が4.0～8.0重量%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)が重量比50:50～80:20の混合溶媒に耐熱性樹脂を溶解し塗工液を作製する。この塗工液をポリエチレン微多孔膜の表裏両面に適量塗工する。これを重量比で水:塗工液溶剤(DMAcとTPGの混合溶剤)＝

10

20

30

40

50

80 : 20 ~ 30 : 70 の凝固液中に浸漬し、0 ~ 60 で凝固させ、次いで水洗・乾燥を行い、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に耐熱性多孔質層を形成する。この時の混合溶剤の組成、耐熱性樹脂の濃度、凝固液の組成、温度を種々変えることで、平均フィブリル径 10 ~ 80 nm、平均孔径 50 ~ 250 nm の耐熱性多孔質層を作製することが可能である。また、無機フィラーを塗工液に添加することでも、当該平均フィブリル径および孔径の制御が可能である。

【実施例】

【0092】

< 第一の本発明に係る実施例 >

以下、本発明の実施例における各種測定法について説明する。

10

【0093】

[目付]

サンプルを 10 cm × 10 cm の大きさに切り出し、重量を測定した。この重量を面積で割ることで、1 m² 当たりの重量である目付を求めた。

【0094】

[耐熱性多孔質層の塗工量]

耐熱性多孔質層とポリオレフィン微多孔膜が複合化したセパレータの目付から、ポリオレフィン微多孔膜の目付を引くことで、耐熱性多孔質層の塗工量を求めた。

【0095】

[膜厚]

サンプルの膜厚は、接触式の膜厚計（ミットヨ社製）にて 20 点測定し、これを平均することで求めた。ここで接触端子は底面が直径 0.5 cm の円柱状のものをを用いた。

20

【0096】

[空孔率]

構成材料が a、b、c ...、n からなり、構成材料の重量が W_a、W_b、W_c ...、W_n (g / cm²) であり、それぞれの真密度が x_a、x_b、x_c ...、x_n (g / cm³) で、着目する層の膜厚を t (cm) としたとき、空孔率 ε (%) は以下の式 (21) より求めた。

$$\varepsilon = \{ 1 - (W_a / x_a + W_b / x_b + W_c / x_c + \dots + W_n / x_n) / t \} \times 100 \dots (21)$$

30

【0097】

[膜抵抗]

1) ポリオレフィン微多孔膜の膜抵抗

サンプルとなるポリオレフィン微多孔膜を、2.6 cm × 2.0 cm のサイズに切り出した。非イオン性界面活性剤（花王社製；エマルゲン 210P）を 3 重量 % 溶解したメタノール溶液に、切り出したサンプルを浸漬し、風乾した。厚さ 20 μm のアルミ箔を 2.0 cm × 1.4 cm に切り出し、これにリードタブを付けた。このアルミ箔を 2 枚用意して、アルミ箔が短絡しないように、サンプルをアルミ箔間に挟み込んだ。サンプルに電解液（プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートが 1 対 1 の重量比で混合した溶媒に 1 mol / L の LiBF₄ を溶解させた液体）を含浸させる。これをアルミラミネートパック中に、タブがアルミパックの外に出るようにして、減圧封入した。このようなセルを、アルミ箔中におけるサンプルの枚数が 1 枚、2 枚、3 枚となるようにそれぞれ作製した。該セルを 20 の恒温槽中に入れ、交流インピーダンス法で振幅 10 mV、周波数 100 kHz にて該セルの抵抗を測定した。測定されたセルの抵抗値を、サンプル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。この傾きに電極面積である 2.0 cm × 1.4 cm を乗じて、サンプル 1 枚当たりの膜抵抗 (ohm · cm²) を求めた。

40

【0098】

2) セパレータの膜抵抗

サンプルとして複合化セパレータを用いた点以外は、上記の場合と同様にして、セパレ

50

ータ1枚当たりの膜抵抗 ($\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$) を求めた。

【0099】

[ガーレ値]

1) ポリオレフィン微多孔膜のガーレ値

ポリオレフィン微多孔膜のガーレ値 ($\text{sec} / 100 \text{cc}$) は、JIS P8117の規格に準じて測定した。

【0100】

2) セパレータのガーレ値

サンプルとして複合化セパレータを用いた点以外は、上記の場合と同様にして、セパレータのガーレ値 ($\text{sec} / 100 \text{cc}$) を求めた。

10

【0101】

[熱収縮率]

サンプルとなるセパレータを 18cm (MD方向) $\times 6 \text{cm}$ (TD方向) に切り出した。TD方向を2等分する線上に、上部から 2cm 、 17cm の箇所 (点A、点B) に印を付けた。また、MD方向を2等分する線上に、左から 1cm 、 5cm の箇所 (点C、点D) に印をつけた。これにクリップをつけて (クリップをつける場所はMD方向の上部 2cm 以内の箇所)、 175° に調整したオーブンの中につるし、無張力下で30分間熱処理を行った。2点AB間、CD間の長さを熱処理の前後で測定し、以下の式 (22) (23) から熱収縮率を求め、これを耐熱性の指標とした。

MD方向熱収縮率 = { (熱処理前のABの長さ - 熱処理後のABの長さ) / 熱処理前のABの長さ} $\times 100 \dots (22)$

20

TD方向熱収縮率 = { (熱処理前のCDの長さ - 熱処理後のCDの長さ) / 熱処理前のCDの長さ} $\times 100 \dots (23)$

【0102】

[突刺強度]

カトーテック社製 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 、突刺速度 $2 \text{mm} / \text{sec}$ の条件で突刺試験を行い、最大突刺荷重を突刺強度とした。ここでサンプルは直径 11.3mm の穴があいた金枠 (試料ホルダー) にシリコンゴム製のパッキンも一緒に挟み固定した。

【0103】

30

[シャットダウン (SD) 特性評価]

まず、セパレータを直径 19mm に打ち抜き、非イオン性界面活性剤 (花王社製; エマルゲン210P) の3重量%メタノール溶液中に浸漬して風乾した。そしてセパレータに電解液を含浸させSUS板 (直径 15.5mm) に挟んだ。電解液には、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートが1対1の重量比で混合した溶媒に、 $1 \text{mol} / \text{L}$ の LiBF_4 を溶解させた液体を用いた。これを2032型コインセルに封入した。コインセルからリード線を取り、熱電対を付けてオーブンの中に入れた。昇温速度 $1.6^\circ \text{C} / \text{分}$ で昇温させ、同時に振幅 10mV 、 1kHz の周波数の交流を印加することでセルの抵抗を測定した。

上記測定で $135 \sim 150^\circ \text{C}$ の範囲で抵抗値が $10^3 \text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ 以上となった場合はSD特性を良好 (○) と判断し、そうでなかった場合はSD特性を不良 (×) と判断した。

40

【0104】

[滑り性]

東洋精機社製のカード摩擦試験機を用いて評価した。具体的に、サンプルとなるセパレータを 1kg の重り (76mm 角) に貼り付け、セパレータ側を下向きにし、これをSUS製ステージの上に置いた。そして、重りを速度 $90 \text{cm} / \text{分}$ で 10cm 滑らせた。SUS製ステージと接触していた側のサンプル表面を観察し、黒くなっているか否かを確認した。黒くなっている場合はステージ材料のSUSが研磨されていると判断し×と判定した。また、黒くなっていない場合はSUSが研磨されていないと判断し○と判定した。

50

【 0 1 0 5 】

〔 耐電圧半減期 〕

オネストメーター（シシド静電気社製：H O 1 1 0 型）を用い測定した。測定環境は温度 2 0 、湿度 5 0 % とした。サンプルとなるセパレータをサンプルホルダーに固定し、電圧印加装置とサンプルとの間の距離を 2 0 mm とし、印加電圧 5 k V の条件で電圧を印加した。帯電が飽和したのち 3 分間の電圧減衰挙動を確認し、この減衰曲線から半減期を算出した。なお、この耐電圧半減期が短いほど、帯電を低いレベルに保つことができ、ハンドリング性が良好なセパレータであると言える。

【 0 1 0 6 】

〔 吸熱反応の有無 〕

吸熱反応の有無は、D S C（示差走査熱量測定）により分析した。D S C 測定装置には T A インスツルメントジャパン株式会社製の D S C 2 9 2 0 を用いた。測定サンプルは、以下の実施例および比較例で作製したセパレータを 5 . 5 m g 秤量し、これをアルミパンに入れてかきめることにより作製した。測定は、窒素ガス雰囲気下で、昇温速度 5 / m i n、温度範囲 3 0 ~ 5 0 0 で行った。2 0 0 以上において有意なピークが観察された場合は○、観察されなかった場合は×と評価した。

【 0 1 0 7 】

〔 電池特性の評価 〕

1) 非水系二次電池の試作

コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ；日本化学工業社製）粉末 8 9 . 5 重量部、アセチレンブラック（電気化学工業社製；商品名デンカブラック）4 . 5 重量部、ポリフッ化ビニリデン（クレハ化学社製）6 重量部となるように N - メチル - 2 ピロリドン溶媒を用いてこれらを混練し、スラリーを作製した。得られたスラリーを厚さが 2 0 μm のアルミ箔上に塗布乾燥後プレスし、1 0 0 μm の正極を得た。

メソフェーズカーボンマイクロビーズ（M C M B；大阪瓦斯化学社製）粉末 8 7 重量部、アセチレンブラック（電気化学工業社製；商品名デンカブラック）3 重量部、ポリフッ化ビニリデン（クレハ化学社製）1 0 重量部となるように N - メチル - 2 ピロリドン溶媒を用いてこれらを混練し、スラリーを作製した。得られたスラリーを厚さが 1 8 μm の銅箔上に塗布乾燥後プレスし、9 0 μm の負極を得た。

上記正極及び負極を、セパレータを介して対向させた。これに電解液を含浸させアルミラミネートフィルムからなる外装に封入して非水系二次電池を作製した。ここで、電解液には 1 m o l / L LiPF_6 エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート（3 / 7 重量比）（キシダ化学社製）を用いた。

この試作電池は、正極面積が $2 \times 1 . 4 \text{ cm}^2$ であり、負極面積が $2 . 2 \times 1 . 6 \text{ cm}^2$ であり、設定容量が 8 m A h（4 . 2 V - 2 . 7 5 V の範囲）である。

【 0 1 0 8 】

2) 充放電特性

上記のような方法で作製した電池を用いて、次のようにして充放電特性を評価した。まず、一定の電流（1 . 6 m A）および一定の電圧（4 . 2 V）で 8 時間充電し、一定の電流（1 . 6 m A）および一定の電圧（2 . 7 5 V）で放電するという充放電サイクルを、1 0 サイクル実施した。1 0 サイクル目に得られた放電容量を、この電池の放電容量とした。次に、一定の電流（1 . 6 m A）および一定の電圧（4 . 2 V）で 8 時間充電し、一定の電流（1 6 m A）および一定の電圧（2 . 7 5 V）で放電した。このとき得られた容量を上記の 1 0 サイクル目の電池の放電容量で割り、負荷特性値（%）を得た。この負荷特性値を充放電特性の指標とした。この数値が 8 5 % 以上の場合は○、7 0 ~ 8 5 % の場合は、7 0 % 以下の場合は×と評価した。

【 0 1 0 9 】

3) サイクル特性

上記のような方法で作製した電池を用いてサイクル特性を評価した。まず、一定の電流（1 . 6 m A）および一定の電圧（4 . 2 V）で 8 時間充電し、一定の電流（1 . 6 m A

10

20

30

40

50

）および一定の電圧（2.75V）で放電するという充放電サイクルを、10サイクル実施した。10サイクル目に得られた放電容量を、この電池の放電容量とした。続いて、同様の充放電サイクルを100サイクル繰り返し、このときの放電容量の低下が10%以下のものを○、10～20%のものを△、20%以上のものを×と評価した。

【0110】

[実施例1-1]

ポリエチレンパウダーとしてTicona社製のGUR2126（重量平均分子量415万、融点141℃）とGURX143（重量平均分子量56万、融点135℃）を用いた。GUR2126とGURX143を1：9（重量比）となるようにして、ポリエチレン濃度が30重量%となるように流動パラフィン（松村石油研究所社製；スモイルP-350P；沸点480℃）とデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン：流動パラフィン：デカリン＝30：45：25（重量比）である。このポリエチレン溶液を148℃でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ（ベーステープ）を作製した。該ベーステープを60℃で8分、95℃で15分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う2軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は5.5倍、延伸温度は90℃、横延伸は延伸倍率11.0倍、延伸温度は105℃とした。横延伸の後に125℃で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、50℃で乾燥し、120℃でアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。該ポリエチレン微多孔膜の膜厚は13μm、目付は6.44g/m²、空孔率は48%、突刺強度は379gであった。

10

20

【0111】

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比60：40となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径0.8μmの水酸化アルミニウム（昭和電工社製；H-43M）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は5.0重量%となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が15：85（体積比24：76）となるように調整した。そして、マイヤーバーを2本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。上述のようにして作製したポリエチレン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは30μmに設定し、マイヤーバーの番手は2本とも#6を用いた。これを重量比で水：DMAc：TPG＝40：36：24で30℃となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で5.63g/m²であり、耐熱性多孔質層の空孔率は63%であった。当該セパレータ全体の膜厚は20μm、空孔率は53%、突刺強度は346gであった。

30

【0112】

表1に、ポリエチレン微多孔膜の膜抵抗（A）、ガーレ値（B）および膜抵抗（A）/ガーレ値（B）の値と、当該セパレータ全体の膜抵抗（C）、ガーレ値（D）および膜抵抗（C）/ガーレ値（D）の値をそれぞれ示す。また、表2に175℃における熱収縮率、充放電特性、サイクル特性、SD特性、滑り性、耐電圧半減期およびDSC分析の評価結果（200℃以上での吸熱反応の有無）を示す。なお、以下の実施例および比較例における測定結果についても同様に、表1、2にまとめて示す。

40

【0113】

[実施例1-2]

ポリエチレンパウダーとしてTicona社製のGUR2126（重量平均分子量415万、融点141℃）とGURX143（重量平均分子量56万、融点135℃）を用いた。GUR2126とGURX143を2：8（重量比）となるようにして、ポリエチレ

50

ン濃度が30重量%となるように流動パラフィン（松村石油研究所社製；スモイルP-350P；沸点480）とデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン：流動パラフィン：デカリン＝30：68：2（重量比）である。このポリエチレン溶液を148でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ（ベーステープ）を作製した。該ベーステープを60で8分、95で15分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う2軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は5.8倍、延伸温度は90、横延伸は延伸倍率13.0倍、延伸温度は105とした。横延伸の後に132で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、50で乾燥し、120でアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。該ポリエチレン微多孔膜の膜厚は12 μm 、目付は7.05 g/m^2 、空孔率は38%、突刺強度は335 g であった。

10

【0114】

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比70：30となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に平均粒子径0.8 μm の水酸化アルミニウム（昭和電工社製；H-43M）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は5.0重量%となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が20：80（体積比31：69）となるように調整した。そして、マイヤーバーを2本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。上述のようにして作製したポリエチレン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは30 μm に設定し、マイヤーバーの番手は2本とも#6を用いた。これを重量比で水：DMAc：TPG＝30：49：21で30となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で5.21 g/m^2 であり、耐熱性多孔質層の空孔率は64%であった。当該セパレータ全体の膜厚は19 μm 、空孔率は48%、突刺強度は346 g であった。

20

【0115】

[実施例1-3]

無機フィラーとして、平均粒子径0.8 μm の水酸化マグネシウム（協和化学工業社製；キスマ5P）を用いた点以外は、実施例1-1と同様にして、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で5.05 g/m^2 であり、耐熱性多孔質層の空孔率は66%であった。当該セパレータ全体の膜厚は20 μm 、空孔率は54%、突刺強度は351 g であった。

30

【0116】

[実施例1-4]

水酸化アルミニウム（昭和電工製；H-43M）を280で熱処理し、平均粒子径0.8 μm 、比表面積400 m^2/g の多孔質構造を有した活性アルミナを得た。この活性アルミナについてXRD解析を行ったところ、主にアモルファス状のバルク構造であって、極僅かにベーマイト相が混在していることが分かった。

40

そして、無機フィラーとして、上記の活性アルミナを用いた点以外は、実施例1-1と同様にして、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で4.77 g/m^2 であり、耐熱性多孔質層の空孔率は69%であった。当該セパレータ全体の膜厚は19 μm 、空孔率は55%、突刺強度は349 g であった。

【0117】

[実施例1-5]

無機フィラーとして、平均粒子径0.6 μm の α -アルミナ（昭和電工社製；AL160SG-3）を用いた点以外は、実施例1-1と同様にして、本発明の非水系二次電池用

50

セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で 6.65 g/m^2 であり、耐熱性多孔質層の空孔率は 64% であった。当該セパレータ全体の膜厚は $19 \mu\text{m}$ 、空孔率は 53% 、突刺強度は 355 g であった。

【0118】

[比較例 1 - 1]

ポリエチレンパウダーとして T i c o n a 社製の G U R 2 1 2 6 (重量平均分子量 41 万、融点 141°C) と G U R X 1 4 3 (重量平均分子量 56 万、融点 135°C) を用いた。G U R 2 1 2 6 と G U R X 1 4 3 を $7:3$ (重量比) となるようにして、ポリエチレン濃度が 17 重量% となるように流動パラフィン (松村石油研究所社製; スモイル P - 350 P; 沸点 480°C) とデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン:流動パラフィン:デカリン = $17:51:32$ (重量比) である。このポリエチレン溶液にポリエチレンの重量に対し 0.2 倍のシリカ粉末 (トクヤマ製: トクシール) を添加し分散させて、スラリーを調整した。このポリエチレン溶液を 148°C でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ (ベーステープ) を作製した。該ベーステープを 60°C で 8 分、 95°C で 15 分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う 2 軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は 5.5 倍、延伸温度は 90°C 、横延伸は延伸倍率 13.0 倍、延伸温度は 105°C とした。横延伸の後に 138°C で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、 50°C で乾燥し、 120°C でアニール処理し、さらに酸性水溶液中でシリカを除去することでポリエチレン微多孔膜を得た。該ポリエチレン微多孔膜の膜厚は $13 \mu\text{m}$ 、目付は 4.45 g/m^2 、空孔率は 64% 、突刺強度は 234 g であった。

【0119】

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス (登録商標; 帝人テクノプロダクツ社製) を、ジメチルアセトアミド (D M A c) とトリプロピレングリコール (T P G) が重量比 $60:40$ となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に平均粒子径 $0.8 \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム (昭和電工社製; H - 43 M) を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は 5.0 重量% となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が $20:80$ (体積比 $31:69$) となるように調整した。そして、マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。上述のようにして作製したポリエチレン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは $30 \mu\text{m}$ に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも # 6 を用いた。これを重量比で水: D M A c : T P G = $30:42:28$ で 30°C となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で 5.85 g/m^2 であり、耐熱性多孔質層の空孔率は 65% であった。当該セパレータ全体の膜厚は $21 \mu\text{m}$ 、空孔率は 64% 、突刺強度は 255 g であった。

【0120】

[比較例 1 - 2]

ポリエチレンパウダーとして T i c o n a 社製の G U R 2 1 2 6 (重量平均分子量 41 万、融点 141°C) と G U R X 1 4 3 (重量平均分子量 56 万、融点 135°C) を用いた。G U R 2 1 2 6 と G U R X 1 4 3 を $1:9$ (重量比) となるようにして、ポリエチレン濃度が 30 重量% となるように流動パラフィン (松村石油研究所社製; スモイル P - 350 P; 沸点 480°C) とデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン:流動パラフィン:デカリン = $30:45:25$ (重量比) である。このポリエチレン溶液を 148°C でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ (ベーステープ) を作製した。該ベーステープを 60°C で 8 分、 95°C で 15 分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う 2 軸延伸にて延伸し

た。ここで、縦延伸は 5.5 倍、延伸温度は 90、横延伸は延伸倍率 13.0 倍、延伸温度は 105 とした。横延伸の後に 138 で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、50 で乾燥し、120 でアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。該ポリエチレン微多孔膜の膜厚は 12 μm 、目付は 7.87 g/m^2 、空孔率は 31%、突刺強度は 359 g であった。

【0121】

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比 50：50 となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に平均粒子径 0.8 μm の水酸化アルミニウム（昭和電気社製；H-43M）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は 4.0 重量%となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が 50：50（体積比 64：36）となるように調整した。そして、マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。上述のようにして作製したポリエチレン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは 30 μm に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも #6 を用いた。これを重量比で水：DMAc：TPG = 60：20：20 で 60 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で 3.25 g/m^2 であり、耐熱性多孔質層の空孔率は 83% であった。当該セパレータ全体の膜厚は 23 μm 、空孔率は 56%、突刺強度は 361 g であった。

【0122】

[比較例 1 - 3]

ポリエチレンパウダーとして Ticona 社製の GUR 2126（重量平均分子量 41 5 万、融点 141）と GUR X 143（重量平均分子量 56 万、融点 135）を用いた。GUR 2126 と GUR X 143 を 1：9（重量比）となるようにして、ポリエチレン濃度が 30 重量%となるように流動パラフィン（松村石油研究所社製；スモイル P-350P；沸点 480）とデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン：流動パラフィン：デカリン = 30：45：25（重量比）である。このポリエチレン溶液を 148 でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ（ベーステープ）を作製した。該ベーステープを 60 で 8 分、95 で 15 分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う 2 軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は 5.5 倍、延伸温度は 90、横延伸は延伸倍率 11.0 倍、延伸温度は 105 とした。横延伸の後に 125 で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、50 で乾燥し、120 でアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。該ポリエチレン微多孔膜の膜厚は 13 μm 、目付は 6.44 g/m^2 、空孔率は 48%、突刺強度は 379 g であった。

【0123】

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比 60：40 となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に平均粒子径 0.8 μm の水酸化アルミニウム（昭和電気社製；H-43M）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は 5.0 重量%となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が 20：80（体積比 31：69）となるように調整した。そして、マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。上述のようにして作製したポリエチレン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間の

クリアランスは $30\text{ }\mu\text{m}$ に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも # 6 を用いた。これを重量比で水 : DMAc : TPG = 30 : 42 : 28 で $30\text{ }\mu\text{m}$ となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で 6.46 g/m^2 であり、耐熱性多孔質層の空孔率は 66 % であった。当該セパレータ全体の膜厚は $22\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率は 55 %、突刺強度は 331 g であった。

【 0 1 2 4 】

【表 1】

	ポリエチレン微多孔膜			セパレータ全体		
	ガーレ値 B (sec/100cc)	膜抵抗 A ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	A/B ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2/(\text{sec}/100\text{cc})$)	ガーレ値 D (sec/100cc)	膜抵抗 C ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	C/D ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2/(\text{sec}/100\text{cc})$)
実施例 1-1	188	2.256	0.012	275	3.85	0.014
実施例 1-2	162	3.257	0.02	178	4.061	0.023
実施例 1-3	188	2.256	0.012	289	4.335	0.015
実施例 1-4	188	2.256	0.012	295	5.605	0.019
実施例 1-5	188	2.256	0.012	265	4.505	0.017
比較例 1-1	54	2.97	0.055	288	10.944	0.038
比較例 1-2	148	3.404	0.023	215	5.805	0.027
比較例 1-3	188	2.256	0.012	408	4.262	0.01

【 0 1 2 5 】

【表 2】

	熱収縮率 MD/TD (%)	充放電 特性	サイクル 特性	SD特性	滑り性	耐電圧 半減期 (min)	吸熱反応 の有無
実施例 1-1	9/9	○	○	○	○	8	○
実施例 1-2	10/10	○	○	○	○	9	○
実施例 1-3	9/10	○	○	○	○	15	○
実施例 1-4	9/9	○	○	○	○	6	×
実施例 1-5	8/9	○	○	○	×	95	×
比較例 1-1	8/9	×	×	×	○	9	○
比較例 1-2	36/47	△	△	○	○	14	○
比較例 1-3	8/10	△	△	○	○	9	○

【 0 1 2 6 】

表 1 及び表 2 に示した結果より明らかなように、実施例 1 - 1 ~ 1 - 5 は、A / B および C / D が本発明の範囲内にあって、かつ、 $A / B < C / D$ であるため、耐熱性、放電特性、サイクル特性および SD 特性のいずれにも優れている。一方、比較例 1 - 1 は、A / B が 0.020 を大きく超えており、C / D が 0.025 を大きく超えており、さらに $A / B < C / D$ の条件も満たしていないため、SD 特性、放電特性およびサイクル特性が不良である。また、比較例 1 - 2 は、A / B が 0.020 を超えており、C / D が 0.025 を超えているため、耐熱性が不良であり、放電特性およびサイクル特性もやや不良である。また、比較例 1 - 3 は、 $A / B < C / D$ の条件を満たしていないため、放電特性およびサイクル特性がやや不良である。このことより、本発明の条件を満たせば、耐熱性、SD 特性、放電特性およびサイクル特性のいずれにも優れたセパレータが得られることが分かる。

【 0 1 2 7 】

次に、無機フィラーの種類について検討する。図 4 に実施例 1 - 1 についての DSC の分析結果を示す。図 4 では、 $110\sim 160$ においてポリエチレンの融解による吸熱ピークが観察され、さらに $250\sim 320$ において水酸化アルミニウムの脱水反応による大きな吸熱ピークが観察された。これより、実施例 1 - 1 では、ポリエチレン微多孔膜が溶融してシャットダウンが生じた後、さらに高温に曝されると水酸化アルミニウムが大きな吸熱反応を伴って脱水反応が生じることが分かる。同じく水酸化アルミニウムを無機フィラーとして使用した実施例 1 - 2 においても、同様の DSC 分析結果が得られている。また、水酸化マグネシウムを無機フィラーとして用いた実施例 1 - 3 については、図示し

10

20

30

40

50

ないが、ポリエチレンの融解による吸熱ピークに加えて、350～400において水酸化マグネシウムの脱水反応による大きな吸熱ピークが観察された。一方、活性アルミナを無機フィラーとして用いた実施例1-4、および、 α -アルミナを無機フィラーとして用いた実施例1-5については、200を超える温度領域において有意な吸熱ピークは観察されなかった。このことから、無機フィラーとして金属水酸化物を使用すると、優れた難燃効果が得られることが分かる。

【0128】

また、無機フィラーとして金属水酸化物あるいは活性アルミナを用いた実施例1-1～1-4は、いずれも滑り性が良好であり、ハンドリング性に優れていることが分かる。さらに、無機フィラーとして金属水酸化物を用いた実施例1-1～1-3は、いずれも除電

10

【0129】

<第二の本発明に係る実施例>

以下、第二の本発明の実施例における各種測定法について説明する。なお、第一の本発明の実施例における測定法と同様のものについては説明を省略する。

【0130】

[ポリオレフィン微多孔膜の平均孔径]

水銀圧入法による細孔径測定はマイクロメリティクス製 オートポアIV 9510型を用いた。ここで、測定細孔径範囲は10～0.003 μm とした。平均孔径は、測定範囲において得られた最大積算細孔容積の1/2の積算細孔容積を示す細孔径を、ポリオレ

20

【0131】

[耐熱性多孔質層の平均孔径]

水銀圧入法による細孔径測定はマイクロメリティクス製 オートポアIV 9510型を用いた。ここで、測定細孔径範囲は10～0.003 μm とした。まず、基材であるポリオレフィン微多孔膜（以下、基材）と耐熱性多孔質層が被覆されたポリオレフィン微多孔膜（以下、塗工膜）の細孔径分布を水銀圧入法により求める。ここで得られた細孔径分布曲線は、細孔径（ μm ）に対する試料1g当たりの積算細孔容積（水銀圧入量： ml/g ）である。次に試料1g当たりの積算細孔容積に試料の目付（ g/m^2 ）を乗じて試料1 m^2 当たりの積算細孔容積（ ml/m^2 ）に換算する。このようにして、基材及び塗工膜の細孔径（ μm ）に対する試料1 m^2 当たりの細孔容積（ ml/m^2 ）の細孔径分布曲線を得る。この細孔径分布曲線において、塗工膜と基材の差をとり、耐熱性多孔質層について細孔径（ μm ）に対する耐熱性多孔質層1 m^2 当たりの積算細孔容積（ ml/m^2 ）の細孔径分布曲線を得る。測定範囲において得られた最大積算細孔容積の1/2の積算細孔容積を示す細孔径を耐熱性多孔質層の平均孔径とした。

30

【0132】

[実施例2-1]

ポリエチレンパウダーとしてTicona社製のGUR2126（重量平均分子量415万、融点141）とGURX143（重量平均分子量56万、融点135）を用いた。GUR2126とGURX143を1：9（重量比）となるようにして、ポリエチレン濃度が30重量%となるように流動パラフィン（松村石油研究所社製；スモイルP-350P；沸点480）とデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン：流動パラフィン：デカリン＝30：45：25（重量比）である。このポリエチレン溶液を148でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ（ベーステープ）を作製した。該ベーステープを60で8分、95で15分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う2軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は5.5倍、延伸温度は90、横延伸は延伸倍率11.0倍、延伸温度は105とした。横延伸の後に125で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、50で乾燥し、120でアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。該ポリエチレン微多孔膜の膜

40

50

厚は $12\ \mu\text{m}$ 、目付は $5.82\ \text{g}/\text{m}^2$ 、空孔率は 53% 、平均孔径は $0.15\ \mu\text{m}$ 、突刺強度は $350\ \text{g}$ 、ガーレ値は $173\ \text{秒}/100\ \text{cc}$ 、膜抵抗は $1.901\ \text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ であった。

【0133】

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比 $50:50$ となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径 $0.8\ \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム（昭和電工社製；H-43M）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は $5.0\ \text{重量}\%$ となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が $20:80$ （体積比 $31:69$ ）となるように調整した。そして、マイヤーバーを2本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。上述のようにして作製したポリエチレン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは $30\ \mu\text{m}$ に設定し、マイヤーバーの番手は2本とも #6 を用いた。これを重量比で水：DMAc：TPG = $50:30:20$ で 40 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で $6.84\ \text{g}/\text{m}^2$ で、耐熱性多孔質層の空孔率は 59% であった。当該セパレータの膜厚は $20\ \mu\text{m}$ 、空孔率は 53% 、突刺強度は $331\ \text{g}$ であった。

表3に、耐熱性多孔質層の平均孔径、当該セパレータの熱収縮率、ガーレ値および膜抵抗を示した。なお、他の実施例および比較例についても同様に、表3にまとめて示した。

【0134】

[実施例2-2]

実施例2-1と同様のポリエチレン微多孔膜を基材として用いた。

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比 $60:40$ となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径 $0.8\ \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム（昭和電工社製；H-43M）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は $5.0\ \text{重量}\%$ となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が $20:80$ （体積比 $31:69$ ）となるように調整した。そして、マイヤーバーを2本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。ポリエチレン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは $30\ \mu\text{m}$ に設定し、マイヤーバーの番手は2本とも #6 を用いた。これを重量比で水：DMAc：TPG = $70:18:12$ で 30 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で $5.87\ \text{g}/\text{m}^2$ で、耐熱性多孔質層の空孔率は 59% であった。当該セパレータの膜厚は $19\ \mu\text{m}$ 、空孔率は 53% 、突刺強度は $349\ \text{g}$ であった。

【0135】

[実施例2-3]

実施例2-1と同様のポリエチレン微多孔膜を基材として用いた。

そして、ポリエチレン微多孔膜の片面に塗工した以外は実施例1と同様の方法で、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は $6.60\ \text{g}/\text{m}^2$ で、耐熱性多孔質層の空孔率は 60% であった。当該セパレータの膜厚は $20\ \mu\text{m}$ 、空孔率は 54% 、突刺強度は $342\ \text{g}$ であった。

【0136】

[実施例2-4]

10

20

30

40

50

実施例 2 - 1 と同様のポリエチレン微多孔膜を基材として用いた。

ポリマー濃度 20 % のポリイミド樹脂の N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 溶液 (リカコート ; 新日本理化株式会社製) に、平均粒子径 0 . 8 μ m の水酸化アルミニウム (昭和電工社製 ; H - 43M) を、ポリマー重量に対して 4 倍量 (体積比としては 2 . 2 倍) 入れて分散した。このスラリーを、NMP に対してポリマー濃度が 4 . 5 重量 % となるように、NMP で希釈することで塗工液を調整した。

マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。ポリエチレン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは 30 μ m に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも # 6 を用いた。これを重量比で水 : NMP = 50 : 50 で 50 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で 5 . 94 g / m² で、耐熱性多孔質層の空孔率は 59 % であった。当該セパレータの膜厚は 19 μ m、空孔率は 53 %、突刺強度は 388 g であった。

【 0137 】

[比較例 2 - 1]

実施例 2 - 1 と同様のポリエチレン微多孔膜を基材として用いた。

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス (登録商標 ; 帝人テクノプロダクツ社製) を、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) が重量比 80 : 20 となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径 0 . 8 μ m の水酸化アルミニウム (昭和電工社製 ; H - 43M) を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は 7 . 0 重量 % となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が 20 : 80 (体積比 31 : 69) となるように調整した。そして、マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。ポリエチレン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは 30 μ m に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも # 6 を用いた。これを重量比で水 : DMAc : TPG = 80 : 16 : 4 で 20 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で 6 . 94 g / m² で、耐熱性多孔質層の空孔率は 52 % であった。当該セパレータの膜厚は 19 μ m、空孔率は 50 %、突刺強度は 344 g であった。

【 0138 】

[比較例 2 - 2]

実施例 2 - 1 と同様のポリエチレン微多孔膜を基材として用いた。

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス (登録商標 ; 帝人テクノプロダクツ社製) を、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) が重量比 50 : 50 となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径 0 . 8 μ m の水酸化アルミニウム (昭和電工社製 ; H - 43M) を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は 4 . 0 重量 % となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が 80 : 20 (体積比 88 : 12) となるように調整した。そして、マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。ポリエチレン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは 30 μ m に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも # 6 を用いた。これを重量比で水 : DMAc : TPG = 40 : 30 : 30 で 50 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で 3 . 05 g / m² で、耐熱性多孔質層の空孔率は 73 % であ

た。当該セパレータの膜厚は $20\ \mu\text{m}$ 、空孔率は 59% 、突刺強度は $330\ \text{g}$ であった。

【0139】

【表3】

	平均孔径 (μm)	熱収縮率 (%)		膜抵抗 ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)	ガーレ値 (秒/100cc)
		MD	TD		
実施例2-1	0.16	14	12	2.586	229
実施例2-2	0.12	14	12	2.604	240
実施例2-3	0.17	17	16	2.568	228
実施例2-4	0.14	17	15	2.958	267
比較例2-1	0.06	13	11	8.054	464
比較例2-2	0.24	58	49	2.389	214

10

【0140】

表1に示した結果より明らかなように、平均孔径が本発明の範囲である実施例2-1～2-4のセパレータは、MD、TDの熱収縮率が低く、耐熱性に優れる。また、実施例2-1～2-4のセパレータは、カーレ値が低く、膜抵抗も低いので、イオン透過性に優れ、電池に適用した際に充放電特性に優れたものが得られる。一方、平均孔径が本発明の範囲よりも小さい比較例2-1のセパレータは、ガーレ値が高く、膜抵抗も大きいので、イオン透過性に劣り、電池に適用した際、十分な充放電特性が得られない。また、平均孔径が本発明の範囲よりも大きい比較例2-2のセパレータは、熱収縮率が大きく耐熱性に劣る。

【0141】

20

[ハンドリング性評価]

実施例2-1～2-3のセパレータを 150°C で30分熱処理した。熱処理後、カール発生の有無を確認し、カール度が 10° 以上となったものを「カール有」、 10° 以下のものを「カール無」と判定した。その結果、実施例2-1及び2-2のものはカール無であったのに対し、実施例2-3のものはカール有であった。これより、両面に耐熱性多孔質層を形成したものはハンドリング性に優れることが分かる。また、高温に曝されたときの信頼性も高いと言える。

【0142】

[耐久性評価]

コバルト酸リチウム (LiCoO_2 ; 日本化学工業社製) 粉末 89.5 重量部、アセチレンブラック (電気化学工業社製; 商品名デンカブラック) 4.5 重量部、ポリフッ化ビニリデン (クレハ化学社製) 6 重量部となるようにN-メチル-2ピロリドン溶媒を用いてこれらを混練し、スラリーを作製した。得られたスラリーを厚さが $20\ \mu\text{m}$ のアルミ箔上に塗布乾燥後プレスし、 $100\ \mu\text{m}$ の正極を得た。

30

メソフェーズカーボンマイクロビーズ (MCMB; 大阪瓦斯化学社製) 粉末 87 重量部、アセチレンブラック (電気化学工業社製; 商品名デンカブラック) 3 重量部、ポリフッ化ビニリデン (クレハ化学社製) 10 重量部となるようにN-メチル-2ピロリドン溶媒を用いてこれらを混練し、スラリーを作製した。得られたスラリーを厚さが $18\ \mu\text{m}$ の銅箔上に塗布乾燥後プレスし、 $90\ \mu\text{m}$ の負極を得た。

上記正極及び負極を、セパレータを介して対向させた。これに電解液を含浸させアルミラミネートフィルムからなる外装に封入して非水系二次電池を作製した。ここで、電解液には $1\ \text{mol/L}$ の LiPF_6 、エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート ($3/7$ 重量比) (キシダ化学社製) を用いた。

40

【0143】

この試作電池は正極面積が $2 \times 1.4\ \text{cm}^2$ 、負極面積は $2.2 \times 1.6\ \text{cm}^2$ で、設定容量は $8\ \text{mAh}$ ($4.2\ \text{V} - 2.75\ \text{V}$ の範囲) である。

セパレータとして、実施例2-1、2-3および2-4で作製した非水系二次電池用セパレータと、実施例1で作製したポリエチレン微多孔膜をそれぞれ用いて、上記のようにして非水系二次電池を作製した。なお、実施例2-3のセパレータを用いた場合は、耐熱性多孔質層が正極側に配置されたもの、負極側に配置されたものをそれぞれ作製した。こ

50

これらの電池を 4.2 V または 4.3 V に充電してから、60 で 4.2 V または 4.3 V、200 時間のトリクル充電試験を行った。このとき、電流のリークが起こり、1 mA 以上の電流が流れたものを耐久性不良として×、リーク電流が 1 mA 以下であるが 300 μ A 以上のものを、300 μ A 以下のものを○と評価した。結果を表 4 に示す。

【0144】

【表 4】

セパレータ		4.2V	4.3V
実施例2-1		○	○
実施例2-3	耐熱性多孔質層は正極側	○	△
	耐熱性多孔質層は負極側	○	△
実施例2-4		○	×
ポリエチレン微多孔膜		×	×

10

【0145】

表 4 より、耐熱性多孔質層を片面のみに成形するより両面に成形したものの方が耐久性に優れ、また芳香族ポリアミドは特に耐久性に優れることが分かる。

【0146】

< 第三の本発明に係る実施例 >

以下、第三の本発明の実施例における各種測定法について説明する。なお、第一の本発明の実施例における測定法と同様のものについては説明を省略する。

【0147】

[比表面積]

20

窒素ガス吸着法により BET 式から比表面積を求めた。測定は NOVA - 1200 (ユアサイオニクス社製) を用い、3 点法にて行った。

【0148】

[塗工厚]

セパレータの膜厚から基材の膜厚を引くことで塗工厚を求めた。

【0149】

[実施例 3 - 1]

ポリエチレンパウダーとして Ticona 社製の GUR 2126 (重量平均分子量 41 万、融点 141) と GUR X 143 (重量平均分子量 56 万、融点 135) を用いた。GUR 2126 と GUR X 143 を 2 : 8 (重量比) となるようにして、ポリエチレン濃度が 30 重量% となるように流動パラフィン (松村石油研究所社製; スモイル P - 350 P; 沸点 480) とデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン : 流動パラフィン : デカリン = 30 : 0 : 67.5 : 2.5 (重量比) である。このポリエチレン溶液を 148 でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ (ベーステープ) を作製した。該ベーステープを 60 で 8 分、95 で 15 分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う 2 軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は 5.8 倍、延伸温度は 90、横延伸は延伸倍率 13.5 倍、延伸温度は 105 とした。横延伸の後に 132 で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、50 で乾燥し、120 でアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜を基材 1 とする。基材 1 の構成及び物性を表 5 に示す。

30

40

【0150】

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス (登録商標; 帝人テクノプロダクツ社製) を、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) が重量比 60 : 40 となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径 0.8 μ m の水酸化アルミニウム (昭和電工社製; H - 43 M; 比表面積 9.4 m² / g) を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は 5.0 重量% となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が 20 : 80 (体積比 31 : 69) となるように調整した。そして、マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。基材 1 を塗工液がのっているマイヤーバー間を

50

通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは $30\text{ }\mu\text{m}$ に設定し、マイヤーバーの番手は2本とも#6を用いた。これを重量比で水：DMAc：TPG＝70：18：12で30 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。作製したセパレータの構成を表6、物性を表7に示す。

【0151】

[実施例3-2]

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比60：40となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム（昭和電気社製；H-43M：比表面積 $9.4\text{ m}^2/\text{g}$ ）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は5.5重量%となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が20：80（体積比31：69）となるように調整した。そして、マイヤーバーを2本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。基材1を塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは $30\text{ }\mu\text{m}$ に設定し、マイヤーバーの番手は2本とも#6を用いた。これを重量比で水：DMAc：TPG＝70：18：12で30 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。作製したセパレータの構成を表6、物性を表7に示す。

【0152】

[実施例3-3]

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比60：40となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム（昭和電気社製；H-43M：比表面積 $9.4\text{ m}^2/\text{g}$ ）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は5.0重量%となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が15：85（体積比24：76）となるように調整した。そして、マイヤーバーを2本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。基材1を塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは $30\text{ }\mu\text{m}$ に設定し、マイヤーバーの番手は2本とも#6を用いた。これを重量比で水：DMAc：TPG＝70：18：12で30 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。作製したセパレータの構成を表6、物性を表7に示す。

【0153】

[実施例3-4]

ポリエチレンパウダーとしてTicona社製のGUR2126（重量平均分子量415万、融点141 ）とGURX143（重量平均分子量56万、融点135 ）を用いた。GUR2126とGURX143を1：9（重量比）となるようにして、ポリエチレン濃度が30重量%となるように流動パラフィン（松村石油研究所社製；スモイルP-350P；沸点480 ）とデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン：流動パラフィン：デカリン＝30.0：45.0：25.0（重量比）である。このポリエチレン溶液を148 でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ（ベーステープ）を作製した。該ベーステープを60 で8分、95 で15分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う2軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は5.5倍、延伸温度は90 、横延伸は延伸倍率10

． 5 倍、延伸温度は 1 0 5 として。横延伸の後に 1 3 5 で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、5 0 で乾燥し、1 2 0 、MD 方向の弛緩率 1 0 % でアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜を基材 2 とする。基材 2 の構成及び物性を表 5 に示す。

【 0 1 5 4 】

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比 6 0 : 4 0 となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径 0 . 8 μm の水酸化アルミニウム（昭和電気社製；H - 4 3 M：比表面積 9 . 4 m^2 / g ）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は 5 . 3 重量%となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が 2 5 : 7 5（体積比 3 7 : 6 3）となるように調整した。そして、マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。基材 2 を塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは 3 0 μm に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも # 6 を用いた。これを重量比で水 : DMAc : TPG = 6 0 : 2 4 : 1 6 で 3 5 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。作製したセパレータの構成を表 6、物性を表 7 に示す。

10

20

【 0 1 5 5 】

[実施例 3 - 5]

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比 5 0 : 5 0 となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径 0 . 6 μm の α - アルミナ（昭和電気社製；AL 1 6 0 - SG 3：比表面積 8 . 4 m^2 / g ）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は 5 . 2 重量%となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が 1 2 : 8 8（体積比 2 9 : 7 1）となるように調整した。そして、マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。基材 1 を塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは 3 0 μm に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも # 6 を用いた。これを重量比で水 : DMAc : TPG = 4 0 : 3 0 : 3 0 で 3 0 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。作製したセパレータの構成を表 6、物性を表 7 に示す。

30

【 0 1 5 6 】

[比較例 3 - 1]

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比 5 0 : 5 0 となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径 0 . 8 μm の水酸化アルミニウム（昭和電気社製；H - 4 3 M：比表面積 9 . 4 m^2 / g ）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は 4 . 0 重量%となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が 2 5 : 7 5（体積比 3 8 : 6 2）となるように調整した。そして、マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。基材 1 を塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは 3 0 μm に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも # 6 を用いた。これを重量比で水 : DMAc : TPG = 4 0 : 3 0 : 3 0 で 6 0 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐

40

50

熱性多孔質層が形成された非水系二次電池用セパレータを得た。作製したセパレータの構成を表 6、物性を表 7 に示す。

【 0 1 5 7 】

[比較例 3 - 2]

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比 80：20 となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径 0.8 μm の水酸化アルミニウム（昭和電工社製；H-43M：比表面積 9.4 m^2/g ）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は 7.0 重量%となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が 55：45（体積比 38：62）となるように調整した。そして、マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。基材 1 を塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは 30 μm に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも # 6 を用いた。これを重量比で水：DMAc：TPG = 70：24：6 で 40 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された非水系二次電池用セパレータを得た。作製したセパレータの構成を表 6、物性を表 7 に示す。

【 0 1 5 8 】

[比較例 3 - 3]

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比 80：20 となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径 0.8 μm の水酸化アルミニウム（昭和電工社製；H-43M：比表面積 9.4 m^2/g ）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は 3.0 重量%となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が 10：90（体積比 17：83）となるように調整した。そして、マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。基材 1 を塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは 30 μm に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも # 6 を用いた。これを重量比で水：DMAc：TPG = 50：40：10 で 50 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された非水系二次電池用セパレータを得た。作製したセパレータの構成を表 6、物性を表 7 に示す。また、このセパレータは耐熱性多孔質層がもろく、水酸化アルミニウムの粉落ちが認められた。

【 0 1 5 9 】

【表 5】

	目付 (g/m^2)	膜厚 (μm)	空孔率 (%)	比表面積 (m^2/g)	平均フィブリル径 (nm)	平均孔径 (nm)	膜抵抗 ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)	ガーレ値 ($\text{sec}/100\text{cc}$)	突刺強度 (g)
基材1	4.95	10.0	48	73.4	57	26	1.754	126	313
基材2	7.74	12.0	32	32.4	130	31	3.658	240	302

【 0 1 6 0 】

10

20

30

40

【表 6】

	基材	セパレータ				耐熱性多孔質層				
		目付 (g/m^2)	膜厚 (μm)	空孔率 (%)	比表面積 (m^2/g)	塗工量 (g/m^2)	塗工厚 (μm)	空孔率 (%)	平均フィブリル径 (nm)	平均孔径 (nm)
実施例 3-1	基材1	11.35	18.5	56	42.9	6.40	8.5	64	51	175
実施例 3-2	基材1	10.48	18.4	57	49.7	5.53	8.4	68	29	146
実施例 3-3	基材1	10.69	15.6	50	43.7	5.74	5.6	53	45	114
実施例 3-4	基材2	13.03	19.8	46	27.9	5.29	7.8	64	50	163
実施例 3-5	基材1	13.04	17.8	56	38.7	8.09	7.8	67	36	117
比較例 3-1	基材1	10.03	18.1	57	43.5	5.08	8.1	69	103	307
比較例 3-2	基材1	10.66	15.3	44	59.5	5.71	5.3	36	29	32
比較例 3-3	基材1	9.89	20.1	63	60.4	4.94	10.1	78	8	135

【0161】

【表 7】

	熱収縮率 (%)		膜抵抗 ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)	ガーレ値 ($\text{sec}/100\text{cc}$)	突刺強度 (g)
	MD	TD			
実施例3-1	9.4	8.5	3.261	260	349
実施例3-2	6.4	5.4	3.045	210	355
実施例3-3	6.5	8.2	3.304	280	369
実施例3-4	8.9	8.4	5.045	376	331
実施例3-5	7.5	7.1	3.158	244	325
比較例3-1	25.6	34.7	3.041	208	335
比較例3-2	6.2	5.3	6.345	456	364
比較例3-3	18.3	25.3	3.121	211	321

【0162】

表 5 から表 7 に示した結果より明らかなように、耐熱性多孔質層の平均フィブリル径と平均孔径が本発明の範囲である実施例 3 - 1 ~ 3 - 5 のセパレータは熱収縮率が小さく、耐熱性に優れる。また、実施例 3 - 1 ~ 3 - 5 のセパレータは膜抵抗が低く、ガーレ値も小さいので、非水系二次電池用セパレータとして用いた際のイオン透過性も良好である。

一方、耐熱性多孔質層の平均フィブリル径と平均孔径がいずれも本発明の範囲を超える比較例 3 - 1 のセパレータは、熱収縮率が大きく耐熱性が劣る。

【0163】

また、耐熱性多孔質層の平均孔径が本発明の範囲よりも小さい比較例 3 - 2 のセパレータは、膜抵抗が大きく、ガーレ値も大きいので、非水系二次電池用セパレータとして用いた際にイオン透過性が不良である。

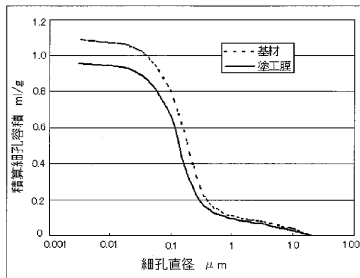
耐熱性多孔質層の均フィブリル径が本発明の範囲よりも小さい比較例 3 - 3 のセパレータは、熱収縮率が大きく耐熱性が劣る。

【産業上の利用可能性】

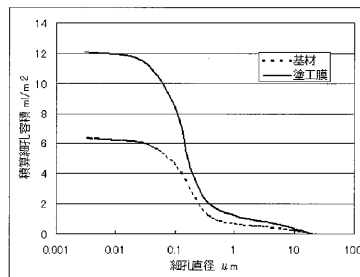
【0164】

本発明は非水系二次電池の特性向上の技術として有効に活用できる。

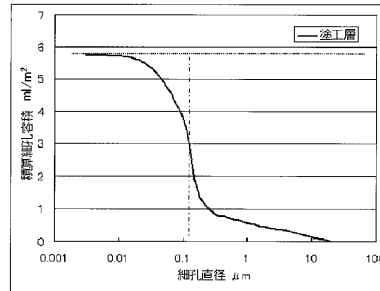
【図 1】



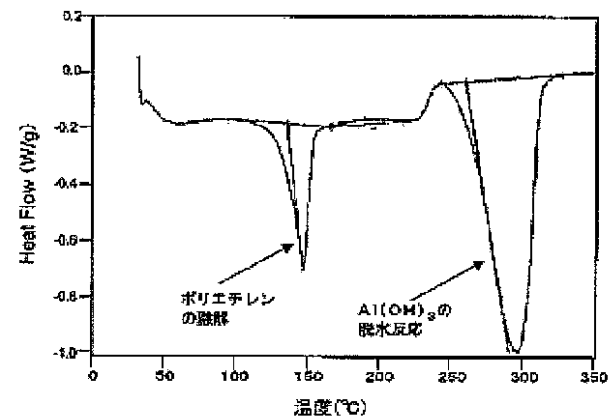
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【手続補正書】

【提出日】平成22年3月10日(2010.3.10)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 0】

[参考例 1 - 1]

ポリエチレンパウダーとしてTicona社製のGUR 2 1 2 6 (重量平均分子量415万、融点141)とGUR X 1 4 3 (重量平均分子量56万、融点135)を用いた。GUR 2 1 2 6とGUR X 1 4 3を1:9(重量比)となるようにして、ポリエチレン濃度が30重量%となるように流動パラフィン(松村石油研究所社製;スモイルP-350P;沸点480)とデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン:流動パラフィン:デカリン=30:45:25(重量比)である。このポリエチレン溶液を148でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ(ベーステープ)を作製した。該ベーステープを60で8分、95で15分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う2軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は5.5倍、延伸温度は90、横延伸は延伸倍率11.0倍、延伸温度は105とした。横延伸の後に125で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、50で乾燥し、120でアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。該ポリエチレン微多孔膜の膜厚は13 μm、目付は6.44 g/m²、空孔率は48%、突刺強度は379 gであった。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0113】

[参考例1-2]

ポリエチレンパウダーとしてTicona社製のGUR2126（重量平均分子量415万、融点141）とGURX143（重量平均分子量56万、融点135）を用いた。GUR2126とGURX143を2：8（重量比）となるようにして、ポリエチレン濃度が30重量%となるように流動パラフィン（松村石油研究所社製；スモイルP-350P；沸点480）とデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン：流動パラフィン：デカリン＝30：68：2（重量比）である。このポリエチレン溶液を148でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ（ベーステープ）を作製した。該ベーステープを60で8分、95で15分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う2軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は5.8倍、延伸温度は90、横延伸は延伸倍率13.0倍、延伸温度は105とした。横延伸の後に132で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、50で乾燥し、120でアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。該ポリエチレン微多孔膜の膜厚は12μm、目付は7.05g/m²、空孔率は38%、突刺強度は335gであった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0115

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0115】

[参考例1-3]

無機フィラーとして、平均粒子径0.8μmの水酸化マグネシウム（協和化学工業社製；キスマ5P）を用いた点以外は、参考例1-1と同様にして、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で5.05g/m²であり、耐熱性多孔質層の空孔率は66%であった。当該セパレータ全体の膜厚は20μm、空孔率は54%、突刺強度は351gであった。

【手続補正4】

【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】

[参考例1-4]

水酸化アルミニウム（昭和電工製；H-43M）を280で熱処理し、平均粒子径0.8μm、比表面積400m²/gの多孔質構造を有した活性アルミナを得た。この活性アルミナについてXRD解析を行ったところ、主にアモルファス状のバルク構造であって、極僅かにベーマイト相が混在していることが分かった。

そして、無機フィラーとして、上記の活性アルミナを用いた点以外は、参考例1-1と同様にして、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で4.77g/m²であり、耐熱性多孔質層の空孔率は69%であった。当該セパレータ全体の膜厚は19μm、空孔率は55%、突刺強度は349gであった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 1 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 1 7 】

[参考例 1 - 5]

無機フィラーとして、平均粒子径 $0.6 \mu\text{m}$ の α -アルミナ（昭和電工社製；AL160SG-3）を用いた点以外は、参考例 1 - 1 と同様にして、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で 6.65 g/m^2 であり、耐熱性多孔質層の空孔率は 64% であった。当該セパレータ全体の膜厚は $19 \mu\text{m}$ 、空孔率は 53% 、突刺強度は 355 g であった。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 1 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 1 8 】

[参考比較例 1 - 1]

ポリエチレンパウダーとして T i c o n a 社製の GUR2126（重量平均分子量 41 5 万、融点 141°C ）と GURX143（重量平均分子量 56 万、融点 135°C ）を用いた。GUR2126 と GURX143 を 7 : 3（重量比）となるようにして、ポリエチレン濃度が 17 重量%となるように流動パラフィン（松村石油研究所社製；スモイル P - 350P；沸点 480°C ）とデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン：流動パラフィン：デカリン = 17 : 51 : 32（重量比）である。このポリエチレン溶液にポリエチレンの重量に対し 0.2 倍のシリカ粉末（トクヤマ製：トクシル）を添加し分散させて、スラリーを調整した。このポリエチレン溶液を 148°C でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ（ベーステープ）を作製した。該ベーステープを 60°C で 8 分、 95°C で 15 分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う 2 軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は 5.5 倍、延伸温度は 90°C 、横延伸は延伸倍率 13.0 倍、延伸温度は 105°C とした。横延伸の後に 138°C で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、 50°C で乾燥し、 120°C でアニール処理し、さらに酸性水溶液中でシリカを除去することでポリエチレン微多孔膜を得た。該ポリエチレン微多孔膜の膜厚は $13 \mu\text{m}$ 、目付は 4.45 g/m^2 、空孔率は 64% 、突刺強度は 234 g であった。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 2 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 2 0 】

[参考比較例 1 - 2]

ポリエチレンパウダーとして T i c o n a 社製の GUR2126（重量平均分子量 41 5 万、融点 141°C ）と GURX143（重量平均分子量 56 万、融点 135°C ）を用いた。GUR2126 と GURX143 を 1 : 9（重量比）となるようにして、ポリエチレン濃度が 30 重量%となるように流動パラフィン（松村石油研究所社製；スモイル P - 350P；沸点 480°C ）とデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン：流動パラフィン：デカリン = 30 : 45 : 25（重量比）である。このポリエチレン溶液を 148°C でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ（ベーステープ）を作製した。該ベーステープを 60°C で 8 分、 95°C で 15 分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う 2 軸延伸にて延伸し

た。ここで、縦延伸は 5.5 倍、延伸温度は 90、横延伸は延伸倍率 13.0 倍、延伸温度は 105 とした。横延伸の後に 138 で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、50 で乾燥し、120 でアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。該ポリエチレン微多孔膜の膜厚は 12 μm 、目付は 7.87 g / m²、空孔率は 31%、突刺強度は 359 g であった。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0122

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0122】

[参考比較例 1 - 3]

ポリエチレンパウダーとして T i c o n a 社製の G U R 2 1 2 6 (重量平均分子量 41 5 万、融点 141) と G U R X 1 4 3 (重量平均分子量 56 万、融点 135) を用いた。G U R 2 1 2 6 と G U R X 1 4 3 を 1 : 9 (重量比) とするようにして、ポリエチレン濃度が 30 重量 % となるように流動パラフィン (松村石油研究所社製 ; スモイル P - 350 P ; 沸点 480) とデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン : 流動パラフィン : デカリン = 30 : 45 : 25 (重量比) である。このポリエチレン溶液を 148 でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ (ベーステープ) を作製した。該ベーステープを 60 で 8 分、95 で 15 分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う 2 軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は 5.5 倍、延伸温度は 90、横延伸は延伸倍率 11.0 倍、延伸温度は 105 とした。横延伸の後に 125 で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、50 で乾燥し、120 でアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。該ポリエチレン微多孔膜の膜厚は 13 μm 、目付は 6.44 g / m²、空孔率は 48%、突刺強度は 379 g であった。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0124

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0124】

【表 1】

	ポリエチレン微多孔膜			セパレータ全体		
	ガーレ値 B (sec/100cc)	膜抵抗 A ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	A/B ($\Omega \cdot \text{cm}^2$ / (sec/100cc))	ガーレ値 D (sec/100cc)	膜抵抗 C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C/D ($\Omega \cdot \text{cm}^2$ / (sec/100cc))
参考例 1-1	188	2.256	0.012	275	3.85	0.014
参考例 1-2	162	3.257	0.02	178	4.061	0.023
参考例 1-3	188	2.256	0.012	289	4.335	0.015
参考例 1-4	188	2.256	0.012	295	5.605	0.019
参考例 1-5	188	2.256	0.012	265	4.505	0.017
参考比較例 1-1	54	2.97	0.055	288	10.944	0.038
参考比較例 1-2	148	3.404	0.023	215	5.805	0.027
参考比較例 1-3	188	2.256	0.012	408	4.262	0.01

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0125

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0125】

【表 2】

	熱収縮率 MD/TD (%)	充放電 特性	サイクル 特性	SD特性	滑り性	耐電圧 半減期 (min)	吸熱反応 の有無
参考例 1-1	9/9	○	○	○	○	8	○
参考例 1-2	10/10	○	○	○	○	9	○
参考例 1-3	9/10	○	○	○	○	15	○
参考例 1-4	9/9	○	○	○	○	6	×
参考例 1-5	8/9	○	○	○	×	95	×
参考比較例 1-1	8/9	×	×	×	○	9	○
参考比較例 1-2	36/47	△	△	○	○	14	○
参考比較例 1-3	8/10	△	△	○	○	9	○

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 6】

表 1 及び表 2 に示した結果より明らかなように、参考例 1 - 1 ~ 1 - 5 は、 A / B および C / D が本発明の範囲内にあって、かつ、 $A / B < C / D$ であるため、耐熱性、放電特性、サイクル特性および SD 特性のいずれにも優れている。一方、参考比較例 1 - 1 は、 A / B が 0 . 0 2 0 を大きく超えており、 C / D が 0 . 0 2 5 を大きく超えており、さらに $A / B < C / D$ の条件も満たしていないため、 SD 特性、放電特性およびサイクル特性が不良である。また、参考比較例 1 - 2 は、 A / B が 0 . 0 2 0 を超えており、 C / D が 0 . 0 2 5 を超えているため、耐熱性が不良であり、放電特性およびサイクル特性もやや不良である。また、参考比較例 1 - 3 は、 $A / B < C / D$ の条件を満たしていないため、放電特性およびサイクル特性がやや不良である。このことより、本発明の条件を満たせば、耐熱性、 SD 特性、放電特性およびサイクル特性のいずれにも優れたセパレータが得られることが分かる。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 7】

次に、無機フィラーの種類について検討する。図 4 に参考例 1 - 1 についての DSC の分析結果を示す。図 4 では、1 1 0 ~ 1 6 0 においてポリエチレンの融解による吸熱ピークが観察され、さらに 2 5 0 ~ 3 2 0 において水酸化アルミニウムの脱水反応による大きな吸熱ピークが観察された。これより、参考例 1 - 1 では、ポリエチレン微多孔膜が溶融してシャットダウンが生じた後、さらに高温に曝されると水酸化アルミニウムが大きな吸熱反応を伴って脱水反応が生じることが分かる。同じく水酸化アルミニウムを無機フィラーとして使用した参考例 1 - 2 においても、同様の DSC 分析結果が得られている。また、水酸化マグネシウムを無機フィラーとして用いた参考例 1 - 3 については、図示しないが、ポリエチレンの融解による吸熱ピークに加えて、3 5 0 ~ 4 0 0 において水酸化マグネシウムの脱水反応による大きな吸熱ピークが観察された。一方、活性アルミナを無機フィラーとして用いた参考例 1 - 4、および、 α -アルミナを無機フィラーとして用いた参考例 1 - 5 については、2 0 0 を超える温度領域において有意な吸熱ピークは観察されなかった。このことから、無機フィラーとして金属水酸化物を使用すると、優れた難燃効果が得られることが分かる。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 8】

また、無機フィラーとして金属水酸化物あるいは活性アルミナを用いた参考例 1 - 1 ~ 1 - 4 は、いずれも滑り性が良好であり、ハンドリング性に優れていることが分かる。さらに、無機フィラーとして金属水酸化物を用いた参考例 1 - 1 ~ 1 - 3 は、いずれも除電効果に優れていることが分かる。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0132】

[参考例2-1]

ポリエチレンパウダーとしてTicona社製のGUR2126（重量平均分子量415万、融点141℃）とGURX143（重量平均分子量56万、融点135℃）を用いた。GUR2126とGURX143を1：9（重量比）となるようにして、ポリエチレン濃度が30重量%となるように流動パラフィン（松村石油研究所社製；スモイルP-350P；沸点480℃）とデカリンの混合溶媒中に溶解させ、ポリエチレン溶液を作製した。該ポリエチレン溶液の組成はポリエチレン：流動パラフィン：デカリン＝30：45：25（重量比）である。このポリエチレン溶液を148℃でダイから押し出し、水浴中で冷却してゲル状テープ（ベーステープ）を作製した。該ベーステープを60℃で8分、95℃で15分乾燥し、該ベーステープを縦延伸、横延伸と逐次行う2軸延伸にて延伸した。ここで、縦延伸は5.5倍、延伸温度は90℃、横延伸は延伸倍率11.0倍、延伸温度は105℃とした。横延伸の後に125℃で熱固定を行った。次にこれを塩化メチレン浴に浸漬し、流動パラフィンとデカリンを抽出した。その後、50℃で乾燥し、120℃でアニール処理することでポリエチレン微多孔膜を得た。該ポリエチレン微多孔膜の膜厚は12μm、目付は5.82g/m²、空孔率は53%、平均孔径は0.15μm、突刺強度は350g、ガーレ値は173秒/100cc、膜抵抗は1.901ohm・cm²であった。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

[参考例2-2]

参考例2-1と同様のポリエチレン微多孔膜を基材として用いた。

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比60：40となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径0.8μmの水酸化アルミニウム（昭和電工社製；H-43M）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は5.0重量%となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が20：80（体積比31：69）となるように調整した。そして、マイヤーバーを2本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。ポリエチレン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは30μmに設定し、マイヤーバーの番手は2本とも#6を用いた。これを重量比で水：DMAc：TPG＝70：18：12で30℃となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で5.87g/m²で、耐熱性多孔質層の空孔率は59%であった。当該セパレータの膜厚は19μm、空孔率は53%、突刺強度は349gであった。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0135

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0135】

[参考例 2 - 3]

参考例 2 - 1 と同様のポリエチレン微多孔膜を基材として用いた。

そして、ポリエチレン微多孔膜の片面に塗工した以外は参考例 2 - 1 と同様の方法で、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は 6.60 g/m^2 で、耐熱性多孔質層の空孔率は 60 % であった。当該セパレータの膜厚は $20 \mu\text{m}$ 、空孔率は 54 %、突刺強度は 342 g であった。

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0136

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0136】

[参考例 2 - 4]

参考例 2 - 1 と同様のポリエチレン微多孔膜を基材として用いた。

ポリマー濃度 20 % のポリイミド樹脂の N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 溶液 (リカコート ; 新日本理化株式会社製) に、平均粒子径 $0.8 \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム (昭和電工社製 ; H - 43M) を、ポリマー重量に対して 4 倍量 (体積比としては 2.2 倍) 入れて分散した。このスラリーを、NMP に対してポリマー濃度が 4.5 重量 % となるように、NMP で希釈することで塗工液を調整した。

マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。ポリエチレン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは $30 \mu\text{m}$ に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも #6 を用いた。これを重量比で水 : NMP = 50 : 50 で 50 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された、本発明の非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で 5.94 g/m^2 で、耐熱性多孔質層の空孔率は 59 % であった。当該セパレータの膜厚は $19 \mu\text{m}$ 、空孔率は 53 %、突刺強度は 388 g であった。

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0137

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0137】

[参考比較例 2 - 1]

参考例 2 - 1 と同様のポリエチレン微多孔膜を基材として用いた。

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス (登録商標 ; 帝人テクノプロダクツ社製) を、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) が重量比 80 : 20 となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径 $0.8 \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム (昭和電工社製 ; H - 43M) を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は 7.0 重量 % となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が 20 : 80 (体積比 31 : 69) となるように調整した。そして、マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。ポリエチレン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは $30 \mu\text{m}$ に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも #6 を用いた。これを重量比で水 : DMAc : TPG = 80 : 16 : 4 で 20 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で 6.94 g/m^2 で、耐熱性多孔質層の空孔率は 52 % であった。

。当該セパレータの膜厚は $19\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率は 50% 、突刺強度は 344 g であった。

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0138

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0138】

[参考比較例 2 - 2]

参考例 2 - 1 と同様のポリエチレン微多孔膜を基材として用いた。

メタ型全芳香族ポリアミドであるコーネックス（登録商標；帝人テクノプロダクツ社製）を、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）が重量比 $50:50$ となっている混合溶媒に溶解させた。このポリマー溶液に、無機フィラーとして平均粒子径 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム（昭和電工社製；H-43M）を分散させて、塗工液を作製した。なお、塗工液におけるコーネックスの濃度は 4.0 重量%となるように、かつ、コーネックスと水酸化アルミニウムの重量比が $80:20$ （体積比 $88:12$ ）となるように調整した。そして、マイヤーバーを 2 本対峙させ、その間に塗工液を適量のせた。ポリエチレン微多孔膜を、塗工液がのっているマイヤーバー間を通過させて、ポリエチレン微多孔膜の表裏面に塗工液を塗工した。ここで、マイヤーバー間のクリアランスは $30\text{ }\mu\text{m}$ に設定し、マイヤーバーの番手は 2 本とも #6 を用いた。これを重量比で水：DMAc：TPG = $40:30:30$ で 50 となっている凝固液中に浸漬し、次いで水洗・乾燥を行った。これにより、ポリエチレン微多孔膜の表裏両面に耐熱性多孔質層が形成された非水系二次電池用セパレータを得た。当該セパレータにおいて、耐熱性多孔質層の塗工量は両面で 3.05 g/m^2 で、耐熱性多孔質層の空孔率は 73% であった。当該セパレータの膜厚は $20\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率は 59% 、突刺強度は 330 g であった。

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0139

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0139】

【表 3】

	平均孔径 (μm)	熱収縮率 (%)		膜抵抗 ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)	ガーレ値 (秒/100cc)
		MD	TD		
参考例 2-1	0.16	14	12	2.586	229
参考例 2-2	0.12	14	12	2.604	240
参考例 2-3	0.17	17	16	2.568	228
参考例 2-4	0.14	17	15	2.958	267
参考比較例 2-1	0.06	13	11	8.054	464
参考比較例 2-2	0.24	58	49	2.389	214

【手続補正 21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0140

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0140】

表3に示した結果より明らかなように、平均孔径が本発明の範囲である参考例2-1～2-4のセパレータは、MD、TDの熱収縮率が低く、耐熱性に優れる。また、参考例2-1～2-4のセパレータは、カーレ値が低く、膜抵抗も低いので、イオン透過性に優れ、電池に適用した際に充放電特性に優れたものが得られる。一方、平均孔径が本発明の範囲よりも小さい参考比較例2-1のセパレータは、カーレ値が高く、膜抵抗も大きいので、イオン透過性に劣り、電池に適用した際、十分な充放電特性が得られない。また、平均孔径が本発明の範囲よりも大きい参考比較例2-2のセパレータは、熱収縮率が大きく耐熱性に劣る。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0141

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0141】

[ハンドリング性評価]

参考例2-1～2-3のセパレータを150℃で30分熱処理した。熱処理後、カール発生の有無を確認し、カール度が10°以上となったものを「カール有」、10°以下のものを「カール無」と判定した。その結果、参考例2-1及び2-2のものはカール無であったのに対し、参考例2-3のものはカール有であった。これより、両面に耐熱性多孔質層を形成したものはハンドリング性に優れることが分かる。また、高温に曝されたときの信頼性も高いと言える。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0143

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0143】

この試作電池は正極面積が $2 \times 1.4 \text{ cm}^2$ 、負極面積は $2.2 \times 1.6 \text{ cm}^2$ で、設定容量は8 mAh (4.2 V - 2.75 Vの範囲)である。

セパレータとして、参考例2-1、2-3および2-4で作製した非水系二次電池用セパレータと、実施例1で作製したポリエチレン微多孔膜をそれぞれ用いて、上記のようにして非水系二次電池を作製した。なお、参考例2-3のセパレータを用いた場合は、耐熱性多孔質層が正極側に配置されたもの、負極側に配置されたものをそれぞれ作製した。これらの電池を4.2 Vまたは4.3 Vに充電してから、60℃で4.2 Vまたは4.3 V、200時間のトリクル充電試験を行った。このとき、電流のリークが起こり、1 mA以上の電流が流れたものを耐久性不良として×、リーク電流が1 mA以下であるが300 μ A以上のものを△、300 μ A以下のものを○と評価した。結果を表4に示す。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0144

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0144】

【表 4】

セパレータ		4. 2V	4. 3V
<u>参考例2-1</u>		○	○
<u>参考例2-3</u>	耐熱性多孔質層は正極側	○	△
	耐熱性多孔質層は負極側	○	△
<u>参考例2-4</u>		○	×
ポリエチレン微多孔膜		×	×

【手続補正 25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0163

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0163】

また、耐熱性多孔質層の平均孔径が本発明の範囲よりも小さい比較例3-2のセパレータは、膜抵抗が大きく、ガーレ値も大きいので、非水系二次電池用セパレータとして用いた際にイオン透過性が不良である。

耐熱性多孔質層の平均フィブリル径が本発明の範囲よりも小さい比較例3-3のセパレータは、熱収縮率が大きく耐熱性が劣る。