

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6657055号
(P6657055)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020. 3. 4)

(24) 登録日 令和2年2月7日(2020. 2. 7)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 2/16 (2006. 01)

HO 1 M 10/0566 (2010. 01)

HO 1 M 2/16 P

HO 1 M 2/16 L

HO 1 M 10/0566

請求項の数 8 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2016-224481 (P2016-224481)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成28年11月17日 (2016. 11. 17)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2017-107848 (P2017-107848A)		東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
(43) 公開日	平成29年6月15日 (2017. 6. 15)	(74) 代理人	100127498
審査請求日	令和1年7月9日 (2019. 7. 9)		弁理士 長谷川 和哉
(31) 優先権主張番号	特願2015-233941 (P2015-233941)	(74) 代理人	100146329
(32) 優先日	平成27年11月30日 (2015. 11. 30)		弁理士 鶴田 健太郎
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	倉金 孝輔
			大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1 番 9 号 住友化学株式会社内
早期審査対象出願		審査官	鈴木 雅雄
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用セパレータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン系樹脂を 5 0 体積 % 以上含む多孔質膜からなる非水電解液二次電池用セパレータであって、

多孔質膜の単位面積当たりの目付に対する突き刺し強度が、 $26.0\text{ g f / g / m}^2$ 以上であり、かつ、

下記式 (1) で表される値が、 0.00 以上、 0.54 以下の範囲にあり、

前記多孔質膜の細孔の孔径が、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、非水電解液二次電池用セパレータ。

$|1 - T / M| \dots (1)$

(式 (1) 中、T は、TD における 0.1 N の一定荷重下でのスクラッチ試験における、臨界荷重までの距離を表し、M は、MD における 0.1 N の一定荷重下でのスクラッチ試験における、臨界荷重までの距離を表す。)

【請求項 2】

下記式 (2) で表される値が、 0.00 以上、 0.54 以下の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用セパレータ。

$1 - T / M \dots (2)$

(式 (2) 中、T は、TD における 0.1 N の一定荷重下でのスクラッチ試験における、臨界荷重までの距離を表し、M は、MD における 0.1 N の一定荷重下でのスクラッチ試験における、臨界荷重までの距離を表す。)

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の非水電解液二次電池用セパレータの少なくとも一方の面に、多孔質層が積層している非水電解液二次電池用積層セパレータ。

【請求項 4】

前記多孔質層が、耐熱性樹脂を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ。

【請求項 5】

前記多孔質層が、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含むことを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ。

【請求項 6】

前記多孔質層が、絶縁性微粒子を含むことを特徴とする請求項 3 ～ 5 の何れか 1 項に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ。

【請求項 7】

正極、請求項 1 または 2 に記載の非水電解液二次電池用セパレータ、または、請求項 3 ～ 6 の何れか 1 項に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータ、および負極がこの順で配置されている非水電解液二次電池用部材。

【請求項 8】

請求項 1 または 2 に記載の非水電解液二次電池用セパレータ、または、請求項 3 ～ 6 の何れか 1 項に記載の非水電解液二次電池用積層セパレータを含む非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、多孔質膜からなる非水電解液二次電池用セパレータ、および、多孔質膜の上に多孔質層が積層してなる非水電解液二次電池用積層セパレータに関する。

【背景技術】**【0002】**

非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池は、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、携帯情報端末など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。

【0003】

リチウムイオン二次電池などの非水電解液二次電池におけるセパレータとして、ポリオレフィンを主成分とする微多孔フィルムが用いられている。

【0004】

非水電解液二次電池では、充放電に伴って電極が膨張および収縮を繰り返すために、電極とセパレータ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る。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の密着性を高める手法が提案されている（特許文献 1、2）。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

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

【特許文献 2】特開 2001 - 118558 号公報（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】****【0006】**

非水電解液二次電池においては、充放電時に電極の膨張および収縮が起こり、それに起因して、セパレータの電極に対する対向面表層の厚み方向の変形や、セパレータ電極界面に水平方向の力が生じることによって、上述の従来のセパレータを組み込んだ非水電解液二次電池においては、上記の厚み方向の変形および水平方向の力により、電極間距離の面

10

20

30

40

50

方向の均一性が低下し、結果として、当該非水電解液二次電池の充放電サイクル後におけるレート特性が低下することがあった。

【課題を解決するための手段】

【0007】

発明者らは、スクラッチ試験により測定された、TDにおける臨界荷重までの距離(T)と、MDにおける臨界荷重までの距離(M)との割合が一定の範囲である多孔質膜を使用した非水電解液二次電池用セパレータが、充放電サイクル後のレート特性維持率に優れていることを見出し、本発明に想到した。

【0008】

本発明は、以下に示す非水電解液二次電池用セパレータ、非水電解液二次電池用積層セパレータ、非水電解液二次電池用部材および非水電解液二次電池を含み得る。

10

【0009】

本発明の非水電解液二次電池用セパレータは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質膜からなる非水電解液二次電池用セパレータであって、

多孔質膜の単位面積当たりの目付に対する突き刺し強度が、 26.0 gf/g/m^2 以上であり、かつ、

下記式(1)で表される値が、0.00以上、0.54以下の範囲にあることを特徴とする。

$|1 - T/M| \dots (1)$

(式(1)中、Tは、TDにおける0.1Nの一定荷重下でのスクラッチ試験における、臨界荷重までの距離を表し、Mは、MDにおける0.1Nの一定荷重下でのスクラッチ試験における、臨界荷重までの距離を表す。)

20

本発明の非水電解液二次電池用セパレータにおいて、下記式(2)で表される値が、0.00以上、0.54以下の範囲にあることが好ましい。

$1 - T/M \dots (2)$

(式(2)中、Tは、TDにおける0.1Nの一定荷重下でのスクラッチ試験における、臨界荷重までの距離を表し、Mは、MDにおける0.1Nの一定荷重下でのスクラッチ試験における、臨界荷重までの距離を表す。)

本発明の非水電解液二次電池用積層セパレータは、本発明の非水電解液二次電池用セパレータの少なくとも一方の面に、多孔質層が積層していることを特徴とする。

30

【0010】

本発明の非水電解液二次電池用積層セパレータにおいて、前記多孔質層が、耐熱性樹脂を含むことが好ましく、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含むことがより好ましい。また、前記多孔質層が、絶縁性微粒子を含むことが好ましい。

【0011】

本発明の非水電解液二次電池用部材は、正極、本発明の非水電解液二次電池用セパレータ、または本発明の非水電解液二次電池用積層セパレータ、および負極がこの順で配置されていることを特徴とする。

【0012】

本発明の非水電解液二次電池は、本発明の非水電解液二次電池用セパレータ、または本発明の非水電解液二次電池用積層セパレータを含むことを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明の非水電解液二次電池用セパレータ、または非水電解液二次電池用積層セパレータは、当該セパレータを組み込んだ非水電解液二次電池の充放電サイクル後におけるレート特性維持率を向上させることができ、当該非水電解液二次電池は、放電出力特性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明におけるスクラッチ試験における、装置およびその操作を示す図である。

50

【図2】本発明におけるスクラッチ試験の結果から作成したグラフにおける、臨界荷重および臨界荷重までの距離を示した図である。

【図3】実施例3～5において、熱固定後の延伸フィルムを冷却後、当該延伸フィルムの追加延伸を行う方法を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の一実施の形態について、詳細に説明する。尚、本出願において、「A～B」とは、「A以上、B以下」であることを示す。

【0016】

[実施形態1：非水電解液二次電池用セパレータ、実施形態2：非水電解液二次電池用積層セパレータ]

本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質膜からなる非水電解液二次電池用セパレータであって、多孔質膜の単位面積当たりの目付に対する突き刺し強度が、 $26.0 \text{ g f / g / m}^2$ 以上であり、かつ、下記式(1)で表される値が、0.00以上、0.54以下の範囲にあることを特徴とする。

$|1 - T / M| \dots (1)$

(式(1)中、Tは、TD (Transverse Direction) における0.1 Nの一定荷重下でのスクラッチ試験における、臨界荷重までの距離を表し、Mは、MD (Machine Direction) における0.1 Nの一定荷重下でのスクラッチ試験における、臨界荷重までの距離を表す。)

本発明の実施形態2に係る非水電解液二次電池用積層セパレータは、本発明の実施形態1に係る非水電解液二次電池用セパレータ(多孔質膜)の少なくとも一方の面に、多孔質膜が積層していることを特徴とする。

【0017】

<多孔質膜>

本発明における多孔質膜は、非水電解液二次電池用セパレータ、または後述する非水電解液二次電池用積層セパレータの基材となり得、ポリオレフィンを主成分とし、その内部に連結した細孔を多数有しており、一方の面から他方の面に気体や液体を通過させることが可能となっている。

【0018】

「ポリオレフィン系樹脂を主成分とする」とは、多孔質膜に占めるポリオレフィン系樹脂の割合が、多孔質膜全体の50体積%以上、好ましくは90体積%以上であり、より好ましくは95体積%以上であることを意味する。また、上記ポリオレフィン系樹脂には、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ の高分子量成分が含まれていることがより好ましい。特に、ポリオレフィンに重量平均分子量が100万以上の高分子量成分が含まれていると、当該多孔質膜である非水電解液二次電池用セパレータ、および当該多孔質膜を含む積層体である非水電解液二次電池用積層セパレータの強度が向上するのでより好ましい。

【0019】

多孔質膜の主成分であるポリオレフィン系樹脂は、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂である、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単量体を(共)重合してなる単独重合体(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン)または共重合体(例えば、エチレン-プロピレン共重合体)が挙げられる。このうち、過大電流が流れることをより低温で阻止(シャットダウン)することができるため、ポリエチレンがより好ましい。当該ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン(エチレン-ポリオレフィン共重合体)、重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレン等が挙げられ、このうち、重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンがさらに好ましい。

【0020】

多孔質膜の膜厚は、前記多孔質膜が単独で非水電解液二次電池用セパレータとなる場合、 $4\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $6 \sim 15\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。また、多孔質膜を非水電解液二次電池用積層セパレータの基材として用い、多孔質膜の片面または両面に多孔質層を積層して非水電解液二次電池用積層セパレータ（積層体）を形成する場合においては、多孔質膜の膜厚は、当該積層体の膜厚を考慮して適宜決定すればよいものの、 $4 \sim 40\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 30\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0021】

多孔質膜の膜厚が上述の範囲よりも小さい場合、当該多孔質膜を用いた、非水電解液二次電池セパレータおよび非水電解液二次電池用積層セパレータを備える非水電解液二次電池において、電池の破損等による内部短絡を十分に防止することができない。また、多孔質膜における電解液の保持量が低下する。一方、多孔質膜の膜厚が上述の範囲よりも大きい場合には、当該多孔質膜を用いた、非水電解液二次電池セパレータおよび非水電解液二次電池用積層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。従って、当該セパレータを備える非水電解液二次電池において、充放電サイクルを繰り返すと正極が劣化し、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用が大型化する。

【0022】

多孔質膜の単位面積当たりの目付は、当該多孔質膜を備える、非水電解液二次電池セパレータまたは非水電解液二次電池用積層セパレータの強度、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。具体的には、上記非水電解液二次電池用セパレータまたは上記非水電解液二次電池用積層セパレータを備える当該電池の重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を高くすることができるよう、通常、 $4 \sim 20\ \text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、 $4 \sim 12\ \text{g}/\text{m}^2$ であることがより好ましく、 $5 \sim 10\ \text{g}/\text{m}^2$ であることがさらに好ましい。

【0023】

多孔質膜の単位面積当たりの目付に対する突き刺し強度は、 $26.0\ \text{gf}/\text{g}/\text{m}^2$ 以上が好ましく、 $30.0\ \text{gf}/\text{g}/\text{m}^2$ 以上がより好ましい。突き刺し強度が小さすぎる場合、すなわち $26.0\ \text{gf}/\text{g}/\text{m}^2$ 未満である場合には、電池組立プロセスの正負極とセパレータとの積層捲回操作や、捲回群の圧締操作、または電池に外部から圧力がかけられた場合等において、正負極活物質粒子によってセパレータが突き破られ、正負極が短絡するおそれがある。

【0024】

多孔質膜の透気度は、ガーレ値で $30 \sim 500\ \text{sec}/100\ \text{mL}$ であることが好ましく、 $50 \sim 300\ \text{sec}/100\ \text{mL}$ であることがより好ましい。多孔質膜が上記透気度を有することにより、当該多孔質膜を備える、非水電解液二次電池セパレータまたは非水電解液二次電池用積層セパレータが、十分なイオン透過性を得ることができる。

【0025】

多孔質膜の空隙率は、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、 $20 \sim 80$ 体積％であることが好ましく、 $30 \sim 75$ 体積％であることがより好ましい。

【0026】

多孔質膜の空隙率が 20 体積％を下回ると、当該多孔質膜の抵抗が増加する。また、多孔質膜の空隙率が 80 体積％を上回ると、当該多孔質膜の機械的強度が低下する。

【0027】

また、多孔質膜が有する細孔の孔径は、当該多孔質膜を備える、非水電解液二次電池セパレータまたは非水電解液二次電池用積層セパレータが、十分なイオン透過性を得ることができ、かつ、正極や負極への粒子の入り込みを防止することができるよう、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.14\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0028】

10

20

30

40

50

本発明の多孔質膜は、以下の式(1)で表される値が、0.00以上、0.54以下の範囲にあり、0.00以上、0.50以下であることが好ましく、0.00以上、0.45以下であることがより好ましい。

$$|1 - T/M| \dots (1)$$

(式(1)中、Tは、TD方向における0.1Nの一定荷重下でのスクラッチ試験における、臨界荷重までの距離を表し、Mは、MD方向における0.1Nの一定荷重下でのスクラッチ試験における、臨界荷重までの距離を表す。)

また、本発明の多孔質膜は、以下の式(2)で表される値が、0.00以上、0.54以下の範囲にあることが好ましく、0.00以上、0.50以下であることがより好ましく、0.00以上、0.45以下であることがさらに好ましい。

$$1 - T/M \dots (2)$$

(式(2)中、Tは、TDにおける0.1Nの一定荷重下でのスクラッチ試験における、臨界荷重までの距離を表し、Mは、MDにおける0.1Nの一定荷重下でのスクラッチ試験における、臨界荷重までの距離を表す。)

上記式(1)、式(2)にて表される値は、スクラッチ試験における臨界荷重までの距離の異方性を示す値であり、その値がゼロに近いほど、上記臨界荷重までの距離が等方性であることを示す。

【0029】

本発明における「スクラッチ試験」とは、図1に示すように、圧子に一定の荷重をかけ、測定対象の多孔質膜の表層を厚み方向に圧縮変形(=圧子を押し込んだ状態)させた状態で水平方向に多孔質膜を移動させたときの、ある圧子移動距離における発生応力を測定する試験であり、具体的には、以下に示す方法にて実施される：

(1)測定対象の多孔質膜を20mm×60mmに裁断した後、当該裁断した多孔質膜と、30mm×70mmのガラス製プレパレートとを、当該プレパレート上の全面に目付1.5g/m²程度に少量で薄く塗布した、水で5倍希釈したアラビックヤマト水性液状糊(ヤマト株式会社製)を用いて貼合し、25℃の温度下にて一昼夜乾燥させることにより、試験用サンプルを作製する。なお、上記貼合のときは、多孔質膜とガラス製プレパレートとの間に気泡が入らない様に注意する。

(2)工程(1)にて作製された試験用サンプルを、マイクロスクラッチ試験装置(CSEM Instruments社製)に設置する。当該試験装置におけるダイヤモンド圧子(頂角120°、先端半径0.2mmの円錐状)を、当該試験用サンプル上に、0.1Nの大きさの垂直荷重をかけたままの状態にて、当該試験装置におけるテーブルを、多孔質膜のTDに向けて、5mm/minの速さにて、10mmの距離を移動させ、その間の、上記ダイヤモンド圧子と当該試験用サンプルとの間に発生する応力(摩擦力)を測定する。

(3)工程(2)にて測定された応力の変位と、上記テーブルの移動距離との関係を示す曲線グラフを作成し、当該曲線グラフから、図2に示すように、TDにおける、臨界荷重値および、臨界荷重に至るまでの距離を算出する。

(4)上記テーブルの移動方向をMDに変更して、上述の工程(1)～(3)を繰り返して行い、MDにおける、臨界荷重値および、臨界荷重に至るまでの距離を算出する。

【0030】

なお、上記スクラッチ試験における、上述した条件以外の測定条件等に関しては、JIS R 3255に記載の方法と同様の条件にて実施される。

【0031】

上記スクラッチ試験は、測定対象の多孔質膜をセパレータまたはセパレータの部材として組み込んだ非水電解液二次電池において、電池充放電時の電極合材層が膨張(充電時：負極が膨張、放電時：正極が膨張)することによる、セパレータ(多孔質膜)の膨張する電極に対向する面側の表層およびその反対側のセパレータ(多孔質膜)の表層と、上記表層に対向する電極との界面密着性への影響機構を、モデル化して測定・算出する試験である。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

ここで、充放電時の電極合材層の膨張および収縮に起因して、セパレータ（多孔質膜）の膨張する電極に対向する面側の表層は、接触する膨張した活物質粒子により厚み方向に変形（圧縮変形）すると共に、当該合材層の水平方向への膨張により、セパレータ（多孔質膜）を厚み方向に変形させた粒子を介したせん断応力（セパレータ電極界面に水平方向の力）が生じ、さらに、このせん断応力が、セパ内部の樹脂を介して、膨張した電極と反対の面のセパレータ／電極界面に伝達される。

【 0 0 3 3 】

従って、上記スクラッチ試験にて算出される臨界荷重値までの距離は、（ a ）多孔質膜（セパレータ）表層の塑性変形容易性の指標、（ b ）測定面と反対の面へのせん断応力の伝達性の指標となる。上記臨界荷重値までの距離が長いことは、測定対象の多孔質膜において、（ a ' ）表層部が塑性変形し難く、（ b ' ）測定面と反対の面へのせん断応力の伝達性が低い（応力が伝わり難い）ことを示す。

【 0 0 3 4 】

以上のことから、多孔質膜における式（ 1 ）の値が、 0 . 5 4 を超えることは、上記臨界荷重値までの距離において、 T D と M D との間に大きな異方性が存在することを示す。これら大きな異方性を有する多孔質膜を、セパレータまたはセパレータの部材として含む非水電解液二次電池においては、充放電に伴うセパレータ（多孔質膜）表層の塑性変形、並びに、膨張した電極との対向面と反対側の面への表面応力の伝達性の、 T D と M D との大きさの差に起因したセパレータと電極間界面におけるシワおよび隙間が、特定の方向に優先的に発生し、結果として電極間距離の面方向の均一性が低下することにより、当該非水電解液二次電池の放電サイクル後におけるレート特性維持率が低下する。

【 0 0 3 5 】

続いて、多孔質膜をセパレータまたはセパレータの部材として用いる、電極とセパレータとからなる積層体の一態様である、積層体が捲回した態様の非水電解液二次電池を考える。当該捲回した態様の非水電解液二次電池内においては、セパレータに対して、 M D 方向に張力がかかった状態にて、上記積層体が捲回しているため、多孔質膜の M D の平滑性が向上する一方で、 T D に対しては内向きに内部応力が発生している。従って、積層体が捲回した態様の非水電解液二次電池においては、実際の作動時の M D の臨界荷重までの距離は、上記スクラッチ試験にて算出した M D の臨界荷重までの距離よりも大きくなっており、 T D 方向の臨界荷重までの距離は、上記スクラッチ試験にて算出した T D の臨界荷重までの距離よりも小さくなっている。従って、 T D と M D の臨界荷重までの距離が近い、すなわち等方性の高い場合も、具体的には式（ 2 ）の値が - 0 . 5 4 以上、 0 . 0 0 未満の多孔質膜を、積層体が捲回した態様の非水電解液二次電池の、セパレータまたはセパレータの部材として用いる場合、 M D 方向の臨界荷重までの距離が増加し、 T D 方向の臨界荷重までの距離が低下するため、実際には、 T D へのセパレータ（多孔質膜）表層の塑性変形、並びに、 M D への膨張した電極との対向面と反対側の面への表面応力の伝達性の差に起因したセパレータと電極間界面におけるシワおよび隙間が、 T D に優先的に発生し、電極間距離の面方向の均一性が低下する。一方、積層体が捲回した態様の非水電解液二次電池においても、異方性が大きい、具体的には、式（ 1 ）の値が 0 . 5 4 を超える場合には、上述の理由と同様の理由から、臨界荷重までの距離が大きな方向への、セパレータ（多孔質膜）表層の塑性変形、並びに、膨張した電極との対向面と反対側の面への表面応力の伝達性の、 T D と M D との差に起因したセパレータと電極間界面におけるシワおよび隙間の発生が、臨界荷重までの距離が大きな方向に増加する。その結果、当該非水電解液二次電池の放電サイクル後におけるレート特性維持率が低下する。それゆえに、積層体が捲回した態様の非水電解液二次電池といった形態の非水電解液二次電池にも好適に使用できるという観点において、式（ 2 ）の値は、 0 . 0 0 以上、 0 . 5 4 以下であることが好ましい。

【 0 0 3 6 】

なお、 T D 方向、 M D 方向における臨界荷重までの距離は、以下に示す多孔質膜の構造

因子に強く影響を受けると考えられる。

(i) 多孔質膜における M D への樹脂の配向状態

(i i) 多孔質膜における T D への樹脂の配向状態

(i i i) 多孔質膜の厚み方向における M D 方向、T D 方向に配向した樹脂の接触状態

従って、式 (1) および式 (2) の値を制御する方法としては、後述する多孔質膜の製造方法における、以下の製造条件を調節することにより、上記 (i) ~ (i i i) の構造因子を制御する方法が挙げられる。

(1) 圧延ロールの周速 [m / m i n]

(2) 延伸温度 / 延伸倍率の比 [/ 倍]

具体的には、圧延ロールの周速、延伸の延伸温度、ならびに延伸倍率が、多孔質膜の製造上支障のない範囲において、以下の式 (3) の関係を満たすように、圧延ロールの周速と延伸の延伸温度 / 延伸倍率の比とを調節することで、結果として、式 (1) および式 (2) の値を 0 . 0 0 以上、0 . 5 4 以下の範囲に制御することができる。

$Y = 2 . 3 \times X + 2 2 . 2 \dots (3)$

(式 (3) 中、X は、圧延ロールの周速を表し、Y は、T D の延伸の延伸温度 / 延伸倍率の比を表す。)

一方、上述の式 (3) の関係から逸脱する範囲に設定した場合、前記多孔質膜の M D もしくは T D どちらか一方への樹脂の配向、および / または、M D もしくは T D の、どちらか一方へ配向した樹脂の、多孔質膜の厚み方向における連結性が促進され、式 (1) で表される多孔質膜の異方性が大きくなり、式 (1) の値を 0 . 0 0 以上、0 . 5 4 以下の範囲に制御することができない。例えば、圧延ロールの周速を 2 . 5 m / m i n、延伸温度 / 延伸倍率の比を 1 6 . 5 / 倍未満に調節した場合、多孔質膜の T D への樹脂配向および、その厚み方向の連結性が増加することで、T D における臨界荷重までの距離が小さくなり、結果として式 (1) で表される異方性が 0 . 5 4 以上となる。

【 0 0 3 7 】

加えて、延伸温度が、9 0 以上、1 2 0 以下であることが好ましく、1 0 0 以上、1 1 0 以下であることがより好ましい。さらに加えて、延伸倍率が、6 0 0 % 以上、8 0 0 % 以下であることが好ましく、6 2 0 % 以上、7 0 0 % 以下であることがより好ましい。

【 0 0 3 8 】

また、多孔質膜上に多孔質層を形成し、非水電解液二次電池用積層セパレータを作製する場合には、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、親水化処理を施しておくことがより好ましい。多孔質膜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。上記親水化処理としては、具体的には、例えば、酸や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膜を親水化することができる上に、親水化が多孔質膜の表面近傍のみに限られ、多孔質膜の内部を変質しないことから、コロナ処理がより好ましい。

【 0 0 3 9 】

< 多孔質膜の製造方法 >

多孔質膜の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、ポリオレフィン等の樹脂に可塑剤を加えてフィルム (膜状) に成形した後、可塑剤を適当な溶媒で除去する方法が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

具体的には、例えば、超高分子量ポリエチレンと、重量平均分子量が 1 万以下の低分子量ポリオレフィンとを含むポリオレフィン樹脂を用いて多孔質膜を製造する場合には、製造コストの観点から、以下に示す方法によって当該多孔質膜を製造することが好ましい。

(1) 超高分子量ポリエチレン 1 0 0 重量部と、重量平均分子量が 1 万以下の低分子量ポリオレフィン 5 ~ 2 0 0 重量部と、炭酸カルシウムまたは可塑剤等の孔形成剤 1 0 0 ~ 4

10

20

30

40

50

00重量部とを混練してポリオレフィン樹脂組成物を得る工程、
 (2) 上記ポリオレフィン樹脂組成物を圧延することにより、圧延シートを成形する工程、
 次いで、

(3) 工程(2)で得られた圧延シートから孔形成剤を除去する工程、
 (4) 工程(3)で孔形成剤を除去したシートを延伸する工程、
 (5) 工程(4)にて延伸されたシートに対して、100 以上、150 以下の熱固定温度にて熱固定を行い、多孔質膜を得る工程。

或いは、

(3') 工程(2)で得られた圧延シートを延伸する工程、
 (4') 工程(3')にて延伸されたシートから孔形成剤を除去する工程、
 (5') 工程(4')にて得られたシートに対して、100 以上、150 以下の熱固定温度にて熱固定を行い、多孔質膜を得る工程。

10

【0041】

ここで、上記工程(2)における圧延処理に用いる圧延ロールの周速、および/または、上記工程(4)、工程(3')における延伸の延伸温度/延伸倍率の比を調節することにより、式(1)、式(2)を充足する多孔質膜を製造することができる。

【0042】

具体的には、以下の式(3)の関係を満たすように、圧延ロールの周速と延伸の延伸温度/延伸倍率の比とを調節することが好ましい。

20

$$Y - 2.3 \times X + 22.2 \dots (3)$$

(式(3)中、Xは、圧延ロールの周速を表し、Yは、TDの延伸の延伸温度/延伸倍率の比を表す。)

さらに、熱固定後の延伸フィルムを冷却後、再度、延伸・熱固定操作を繰り返し行うことによって、式(1)、式(2)を充足する多孔質膜を製造することができる。具体的には、MD方向、TD方向に、さらに追加延伸を行う方法が挙げられ、当該追加延伸の方向としてはMD方向が好ましい。

【0043】

加えて、必要に応じて、多孔質膜の組成、熱固定温度等の他の条件を適宜組み合わせることにより、式(1)、式(2)を充足する多孔質膜を製造することもできる。

30

【0044】

また、多孔質膜上に接着層や耐熱層、保護層等の公知の多孔質層を備えていてもよい。本明細書において、非水電解液二次電池用セパレータと、多孔質層とを備えるセパレータのことを非水電解液二次電池用積層セパレータ(以下、積層セパレータということがある)という。多孔質膜上に多孔質層を形成し、非水電解液二次電池用積層セパレータを作製する場合には、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、上記多孔質膜に対して親水化処理を施しておくことがより好ましい。多孔質膜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。上記親水化処理としては、具体的には、例えば、酸や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膜を親水化することができる上に、親水化が多孔質膜の表面近傍のみに限られ、多孔質膜の内部を変質しないことから、コロナ処理がより好ましい。

40

【0045】

<多孔質層>

本発明に係る多孔質層は、通常、樹脂を含んでなる樹脂層であり、微粒子を含んでいてもよい。本発明に係る多孔質層は、好ましくは、多孔質膜の片面または両面に積層される耐熱層または接着層である。多孔質層を構成する樹脂は、電池の電解液に不溶であり、また、その電池の使用範囲において電気化学的に安定であることが好ましい。多孔質膜の片

50

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、非水電解液二次電池としたときの、多孔質膜における正極と対向する面に積層され、より好ましくは、正極と接する面に積層される。

【0046】

当該樹脂としては、具体的には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン；フッ化ビニリデンの単独重合体（ポリフッ化ビニリデン）、フッ化ビニリデンの共重合体（例えば、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、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共重合体）、テトラフルオロエチレンの共重合体（例えば、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体）等の含フッ素樹脂；前記含フッ素樹脂の中でもガラス転移温度が23以下である含フッ素ゴム；芳香族ポリアミド；全芳香族ポリアミド（アラミド樹脂）；スチレン-ブタジエン共重合体およびその水素化物、メタクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリ酢酸ビニル等のゴム類；ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルアミド、ポリエステル等の融点やガラス転移温度が180以上の樹脂；ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、セルロースエーテル、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸等の水溶性ポリマー等が挙げられる。

10

【0047】

また、本発明に係る多孔質層に含まれる樹脂としては、非水溶性ポリマーをも好適に用いることができる。言い換えると、本発明に係る多孔質層を製造する際に、非水溶性ポリマー（例えば、アクリレート系樹脂）を水系溶媒に分散させたエマルジョンやディスパージョンを使用して、前記樹脂として前記非水溶性ポリマーを含む、本発明に係る多孔質層を製造することも好ましい。

20

【0048】

ここで、非水溶性ポリマーとは、水系溶媒には溶解せず、粒子となって水系溶媒に分散するポリマーである。非水溶性ポリマーの定義は明確ではないが、例えば、国際公開2013/031690号によれば、「ポリマーが非水溶性である」とは、25において、当該ポリマー0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が90重量%以上となることをいう、と定義されている。一方、「ポリマーが水溶性である」とは、25において、当該ポリマー0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が0.5重量%未満となることをいう旨が定義されている。前記非水溶性ポリマーの粒子の形状は特に限定されるものではないが、球状であることが望ましい。

30

【0049】

非水溶性ポリマーは、例えば、後述する単量体を含む単量体組成物を水系溶媒中で重合し、重合物の粒子とすることにより製造される。

【0050】

前記非水溶性ポリマーの単量体としては、スチレン、ビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等が挙げられる。

40

【0051】

また、前記重合物には、単量体の単独重合体の他にも、2種類以上の単量体の共重合体も含まれ得る。前記重合物としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンの共重合体（例えば、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、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共重合体）、テトラフルオロエチレン共重合体（例えば、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体）の含フッ素樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸ブチル；などが挙げられる。

【0052】

50

水系溶媒は、水を主成分とし、前記非水溶性ポリマー粒子の分散が可能なものであれば格別限定されず、水と任意の割合で混合し得るメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、N-メチルピロリドンなどの有機溶媒を、任意の量、含んでも良く、また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩などの分散剤等を添加しても良い。前記溶媒や界面活性剤等の添加剤を用いる場合には、単独又は2種以上を混合して用いることができ、有機溶媒の水に対する重量比率は0.1～99重量%であり、好ましくは0.5～80重量%であり、さらに好ましくは1～50重量%である。

【0053】

なお、本発明に係る多孔質層に含まれる樹脂は、1種類でもよく、2種類以上の樹脂の混合物でもよい。

【0054】

また、上記芳香族ポリアミドとしては、具体的には、例えば、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)、ポリ(パラベンズアミド)、ポリ(メタベンズアミド)、ポリ(4,4'-ベンズアニリドテレフタルアミド)、ポリ(パラフェニレン-4,4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド)、ポリ(メタフェニレン-4,4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド)、ポリ(パラフェニレン-2,6-ナフタレンジカルボン酸アミド)、ポリ(メタフェニレン-2,6-ナフタレンジカルボン酸アミド)、ポリ(2-クロロパラフェニレンテレフタルアミド)、パラフェニレンテレフタルアミド/2,6-ジクロロパラフェニレンテレフタルアミド共重合体、メタフェニレンテレフタルアミド/2,6-ジクロロパラフェニレンテレフタルアミド共重合体等が挙げられる。このうち、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)がより好ましい。上記樹脂のうち、ポリオレフィン、含フッ素樹脂、芳香族ポリアミド、水溶性ポリマー、および、水系溶媒に分散された粒子状の非水溶性ポリマーがより好ましい。中でも、多孔質層が正極に対向して配置される場合には、電池作動時の酸性劣化による、非水電解液二次電池のレート特性や抵抗特性(液抵抗)等の各種性能を維持し易いため、含フッ素樹脂および含フッ素ゴムがさらに好ましく、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なる群から選ばれる少なくとも1つのモノマー等との共重合体(すなわちフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体など)、並びに、フッ化ビニリデンの単独重合体(すなわちポリフッ化ビニリデン)が特に好ましい。水溶性ポリマー、および、水系溶媒に分散された粒子状の非水溶性ポリマーは、多孔質層を形成するときの溶媒として水を用いることができるため、プロセスや環境負荷の面からより好ましい。前記水溶性ポリマーは、セルロースエーテル、アルギン酸ナトリウムがさらに好ましく、セルロースエーテルが特に好ましい。

【0055】

セルロースエーテルとしては、具体的には、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、シアンエチルセルロース、オキシエチルセルロース等が挙げられ、長時間にわたる使用における劣化が少なく、化学的な安定性に優れているCMCおよびHECがより好ましく、CMCが特に好ましい。

【0056】

また、前記水系溶媒に分散された粒子状の非水溶性ポリマーは、本発明の多孔質層に微粒子が含まれる場合の当該微粒子間(例えば、無機フィラー間)の接着性の観点から、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリレート系単量体の単独重合体もしくは、2種類以上の単量体の共重合体が好ましい。

【0057】

本明細書における微粒子とは、一般にフィラーと称される有機微粒子または無機微粒子

10

20

30

40

50

のことである。従って、上記樹脂は、微粒子同士、並びに微粒子と多孔質膜とを結着させるバインダー樹脂としての機能を有することとなる。また、上記微粒子は、絶縁性微粒子が好ましい。

【0058】

本発明において多孔質層に含まれる有機微粒子としては、具体的には、例えば、スチレン、ビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸メチル等の単量体の単独重合体或いは2種類以上の共重合体；ポリテトラフルオロエチレン、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸；等が挙げられる。これらの有機微粒子は、絶縁性微粒子である。

10

【0059】

本発明において多孔質層に含まれる無機微粒子としては、具体的には、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、シリカ、ハイドロタルサイト、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、ペーマイト、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、窒化チタン、アルミナ（酸化アルミニウム）、窒化アルミニウム、マイカ、ゼオライト、ガラス等の無機物からなるフィラーが挙げられる。これらの無機微粒子は、絶縁性微粒子である。上記微粒子は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせ

20

【0060】

上記微粒子のうち、無機物からなる微粒子が好適であり、シリカ、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、マイカ、ゼオライト、水酸化アルミニウム、ペーマイト等の無機酸化物からなる微粒子がより好ましく、シリカ、酸化マグネシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、ペーマイトおよびアルミナからなる群から選択される少なくとも1種の微粒子がさらに好ましく、アルミナが特に好ましい。アルミナには、
- アルミナ、
- アルミナ、
- アルミナ、
- 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、
- アルミナが最も好ましい。

30

【0061】

微粒子の形状は、原料である有機物または無機物の製造方法や、多孔質層を形成するための塗工液を作製するときの微粒子の分散条件等によって変化し、球形、長円形、矩形、瓢箪形等の形状、或いは特定の形状を有さない不定形等、何れの形状であってもよい。

【0062】

多孔質層が微粒子を含んでいる場合において、微粒子の含有量は、多孔質層の1~99体積%であることが好ましく、5~95体積%であることがより好ましい。微粒子の含有量を上記範囲とすることにより、微粒子同士の接触によって形成される空隙が、樹脂等によって閉塞されることが少なくなり、十分なイオン透過性を得ることができると共に、単位面積当たりの目付を適切な値にすることができる。

40

【0063】

微粒子は、粒子径や比表面積が互いに異なる2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0064】

多孔質層に含まれる微粒子の含有量は、多孔質層の1~99体積%であることが好ましく、5~95体積%であることがより好ましい。微粒子の含有量を上記範囲とすることにより、微粒子同士の接触によって形成される空隙が、樹脂等によって閉塞されることが少なくなり、十分なイオン透過性を得ることができると共に、単位面積当たりの目付を適切な値にすることができる。

【0065】

本発明に係る多孔質層の膜厚は、非水電解液二次電池用積層セパレータである積層体の

50

膜厚を考慮して適宜決定すればよいものの、多孔質膜を基材として用い、多孔質膜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、 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ (片面当たり)であることが好ましく、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ (片面当たり)であることがより好ましい。

【0066】

多孔質層の膜厚が $1 \mu\text{m}$ 未満であると、積層体を非水電解液二次電池用積層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十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。一方、多孔質層の膜厚が両面の合計で $30 \mu\text{m}$ を超えると、積層体を非水電解液二次電池用積層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、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。

10

【0067】

多孔質層の物性に関する下記説明においては、多孔質膜の両面に多孔質層が積層される場合には、非水電解液二次電池としたときの、多孔質膜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。

【0068】

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ものの、積層体を非水電解液二次電池用積層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や体積エネルギー密度を高くすることができるように、通常、 $1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $4 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。多孔質層の目付が上記範囲を超える場合には、積層体を非水電解液二次電池用積層セパレータとして用いたときに、非水電解液二次電池が重くなる。

20

【0069】

また、多孔質層の1平方メートルあ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、積層体を非水電解液二次電池用積層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十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、積層体を非水電解液二次電池用積層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、レート特性やサイクル特性が低下する。

30

【0070】

多孔質層の空隙率は、十分なイオン透過性を得ることができるように、 $20 \sim 90$ 体積%であることが好ましく、 $30 \sim 80$ 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、上記多孔質層および上記多孔質層を含む非水電解液二次電池用積層セパレータが、十分なイオン透過性を得ることができるように、 $3 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

40

【0071】

< 積層体 >

本発明の非水電解液二次電池用積層セパレータである積層体は、上述の多孔質膜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。

【0072】

本発明における積層体の膜厚は、 $5.5 \mu\text{m} \sim 45 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $6 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0073】

50

本発明における積層体の透気度は、ガーレ値で30～1000sec/100mLであることが好ましく、50～800sec/100mLで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、積層体を非水電解液二次電池用積層セパレータとして用いたときに、十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十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、非水電解液二次電池用積層セパレータとして用いたときに、十分なイオン透過性を得ることができず、非水電解液二次電池の電池特性を低下させることがある。

【0074】

10

尚、本発明における積層体は、上記多孔質膜および多孔質層の他に、必要に応じて、耐熱層や接着層、保護層等の公知の多孔質膜を、本発明の目的を損なわない範囲で含んでもよい。

<多孔質層、積層体の製造方法>

本発明における多孔質層および積層体の製造方法としては、例えば、後述する塗工液を上記多孔質膜の表面に塗布し、乾燥させることによって多孔質層を析出させる方法が挙げられる。

【0075】

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

20

【0076】

上記溶媒（分散媒）は、多孔質膜に悪影響を及ぼさず、上記樹脂を均一かつ安定に溶解し、上記微粒子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、具体的には、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール；アセトン、トルエン、キシレン、ヘキサン、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等が挙げられる。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用いてもよい。

30

【0077】

塗工液は、所望の多孔質層を得るの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。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行ってもよい。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。

40

【0078】

塗工液の多孔質膜への塗布方法、つまり、必要に応じて親水化処理が施された多孔質膜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。多孔質膜の両面に多孔質層を積層する場合においては、多孔質膜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や、多孔質膜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。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、塗工液を多孔質膜の表面に直接塗布した後、溶媒（分散媒）を除去する方法；

50

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膜とを圧着させ、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、塗布面に多孔質膜を圧着させ、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；塗工液中に多孔質膜を浸漬し、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。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、樹脂と微粒子との重量比、塗工液の固形分濃度（樹脂濃度と微粒子濃度との和）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。

【 0 0 7 9 】

上記塗工液を多孔質膜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。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、トランスファロールコーター法、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。

【 0 0 8 0 】

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）を十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。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膜または支持体を上記溶媒 X に浸漬し、多孔質膜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。尚、多孔質膜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、多孔質膜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、多孔質膜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。

【 0 0 8 1 】

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。

【 0 0 8 2 】

上記乾燥には、通常の乾燥装置を用いることができる。

【 0 0 8 3 】

[実施形態 3：非水電解液二次電池用部材、実施形態 4：非水電解液二次電池]

本発明の実施形態 3 に係る非水電解液二次電池用部材は、正極、本発明の実施形態 1 に係る非水電解液二次電池用セパレータ、または本発明の実施形態 2 に係る非水電解液二次電池用積層セパレータ、および負極がこの順で配置されていることを特徴とする。また、本発明の実施形態 4 に係る非水電解液二次電池は、本発明の実施形態 1 に係る非水電解液二次電池用セパレータ、または本発明の実施形態 2 に係る非水電解液二次電池用積層セパレータを含むことを特徴とし、本発明の実施形態 3 に係る非水電解液二次電池用部材を含むことが好ましい。尚、本発明の実施形態 4 に係る非水電解液二次電池は、他に非水電解液を含む。

【 0 0 8 4 】

[非水電解液]

本発明における非水電解液は、一般に非水電解液二次電池に使用される非水電解液であり、特に限定されないが、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

10

20

30

40

50

いることができる。リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 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用いてもよい。上記リチウム塩のうち、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 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。

【0085】

本発明における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、 γ -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用いてもよい。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。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、負極活物質として天然黒鉛や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。

【0086】

[正極]

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。

【0087】

上記正極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ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。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 $-\text{NaFeO}_2$ 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もよく、複合ニッケル酸リチウムがさらに好ましい。

【0088】

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さらに好ましい。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。

【0089】

上記導電材としては、例えば、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用いてもよい。

【 0 0 9 0 】

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、スチ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。

10

【 0 0 9 1 】

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。

【 0 0 9 2 】

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。

【 0 0 9 3 】

20

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。

【 0 0 9 4 】

〔 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。

30

【 0 0 9 5 】

上記負極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料、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、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；正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブ・脱ドーブを行う酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物；アルカリ金属と合金化するアルミニウム (Al)、鉛 (Pb)、錫 (Sn)、ビスマス (Bi)、シリコン (Si) などの金属、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、Mg₂Si、NiSi₂)、リチウム窒素化合物 (Li_{3-x}M_xN (M：遷移金属)) 等が挙げられる。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い。また、黒鉛とシリコンの混合物であってもよく、その黒鉛を構成する炭素 (C) に対する Si の比率が 5 % 以上である負極活物質が好ましく、10 % 以上である負極活物質がより好ましい。

40

【 0 0 9 6 】

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。

【 0 0 9 7 】

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

50

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。

【0098】

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。

【0099】

本発明の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、上述の多孔質膜、または上述の積層体、および負極をこの順で配置する方法が挙げられる。また、本発明の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。

【0100】

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、多孔質膜の単位面積当たりの目付に対する突き刺し強度が、 $26.0 \text{ g f / g / m}^2$ 以上であり、かつ、上記式（1）を充足する多孔質膜をセパレータまたはセパレータの部材として含む。従って、充放電時に電極合材が膨張した場合において、電極間距離の面方向の均一性が保たれる。それゆえに、本発明の非水電解液二次電池用部材を備える非水電解液二次電池および本発明の非水電解液二次電池は、優れた放電出力特性を備え、充放電サイクル後におけるレート特性維持率がより向上する。

【0101】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項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。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

【実施例】

【0102】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0103】

〔測定〕

以下の実施例および比較例において、非水電解液二次電池用セパレータにおける、臨界荷重値、および臨界荷重までの距離のTD/MD比（T/M）、並びに、非水電解液二次電池のサイクル特性を、以下の方法にて測定した。

【0104】

（スクラッチ試験）

臨界荷重値、および臨界荷重までの距離のTD/MD比（T/M）を以下に示すスクラッチ試験にて測定した。以下に記載する以外の測定条件等は、JIS R 3255と同様の条件等にして、測定を行った。また、測定装置は、マイクロスクラッチ試験装置（CSEM Instruments社製）を使用した。

（1）実施例、比較例にて製造された多孔質膜を20mm×60mmに裁断した後、当該

10

20

30

40

50

裁断した多孔質膜と、30 mm × 70 mmのガラス製プレパレートとを、当該プレパレート上の全面に目付1.5 g/m²程度に少量で薄く塗布した、水で5倍希釈したアラビックヤマト水性液状糊（ヤマト株式会社製）を用いて貼合し、25℃の温度下にて一昼夜乾燥させることにより、試験用サンプルを作製した。なお、上記貼合のときは、多孔質膜とガラス製プレパレートとの間に気泡が入らない様に注意した。

（2）工程（1）にて作製された試験用サンプルを、マイクロスクラッチ試験装置（C S E M I n s t r u m e n t s 社製）に設置した。当該試験装置におけるダイヤモンド圧子（頂角120°、先端半径0.2 mmの円錐状）を、当該試験用サンプル上に、0.1 Nの大きさの垂直荷重をかけたままの状態にて、当該試験装置におけるテーブルを、多孔質膜のTDに向けて、5 mm/minの速さにて、10 mmの距離を移動させ、その間の

10

、上記ダイヤモンド圧子と当該試験用サンプルとの間に発生する応力（摩擦力）を測定した。

（3）工程（2）にて測定された応力の変位と、上記テーブルの移動距離との関係を示す曲線グラフを作成し、当該曲線グラフから、TDにおける、臨界荷重値および、臨界荷重に至るまでの距離を算出した。

（4）上記テーブルの移動方向をMDに変更して、上述の工程（1）～（3）を繰り返して行い、MDにおける、臨界荷重値および、臨界荷重に至るまでの距離を算出した。

【0105】

（サイクル試験）

実施例、比較例にて製造された、充放電サイクルを経ていない新たな非水電解液二次電池に対して、25℃で電圧範囲；4.1～2.7 V、電流値；0.2 C（1時間率の放電容量による定格容量を1時間で放電する電流値を1 Cとする、以下も同様）を1サイクルとして、4サイクルの初期充放電を行った。

20

【0106】

続いて、55℃にて、以下の式（4）に従い、初期電池特性維持率を算出した。

初期電池特性維持率（％）＝（20 C放電容量 / 0.2 C放電容量）× 100 ...（4）

それに続いて、55℃にて、充電電流値；1 C、放電電流値；10 Cの定電流で充放電を行うことを1サイクルとして、100サイクルの充放電を行った。その後、以下の式（5）に従い、100サイクル後の電池特性維持率を算出した。

電池特性維持率（％）＝（100サイクル目の20 C放電容量 / 100サイクル目の0.2 C放電容量）× 100 ...（5）

30

（突き刺し強度の測定）

ハンディー圧縮試験機（カトーテック株式会社製、型番；KES-G5）を用いて、多孔質フィルムを12 mmのワッシャで固定し、ピンを200 mm/minで突き刺したときの最大応力（gf）を該フィルムの突き刺し強度とした。ピンは、ピン径1 mm、先端0.5 Rのものを使用した。

【0107】

〔実施例1〕

<非水電解液二次電池用セパレータの製造>

超高分子量ポリエチレン粉末（GUR4032、ティコナ社製）を72重量％、重量平均分子量1000のポリエチレンワックス（FNP-0115、日本精細社製）29重量％の割合となるように両者を混合した後、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの合計を100重量部として、酸化防止剤（Irg1010、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）0.4重量部、酸化防止剤（P168、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）0.1重量部、ステアリン酸ナトリウム1.3重量部を加え、更に全体積に占める割合が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、混合物1を得た。その後、混合物1を、二軸混練機で熔融混練してポリオレフィン樹脂組成物1を得た。ポリオレフィン樹脂組成物1を、周速4.0 m/minのロールにて圧延し、圧延シート1を作製した。続いて、圧延シート1を塩酸水溶液（塩酸4 mol/L、非イオン系界面

40

50

活性剤 0.5 重量%) に浸漬させることにより、圧延シート 1 から炭酸カルシウムを除去し、続いて 100 にて 7.0 倍に延伸し (延伸温度 / 倍率比 = 14.3)、さらに 123 で熱固定を行い、多孔質膜 1 を得た。得られた多孔質膜 1 の単位面積当たりの目付は 5.4 g/m^2 であった。多孔質膜 1 を非水電解液二次電池用セパレータ 1 とした。

【0108】

< 非水電解液二次電池の作製 >

(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 $40 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ であり、かつその外周に幅 13 mm 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 $58 \text{ }\mu\text{m}$ 、密度は 2.50 g/cm^3 であった。

10

【0109】

(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 $50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ であり、かつその外周に幅 13 mm 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 $49 \text{ }\mu\text{m}$ 、の密度は 1.40 g/cm^3 であった。

20

【0110】

(非水電解液二次電池の作製)

ラミネートパウチ内で、上記正極、多孔質膜 1 (電解液二次電池用セパレータ 1)、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 1 を得た。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。

【0111】

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 0.25 mL 入れた。上記非水電解液は、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートを 3 : 5 : 2 (体積比) で混合してなる混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/L となるように溶解して調製した。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 1 を作製した。

30

【0112】

[実施例 2]

超高分子量ポリエチレン粉末 (GUR4032、ティコナ社製) の使用量を 70 重量% とし、重量平均分子量 1000 のポリエチレンワックス (FNP-0115、日本精細社製) の使用量を 30 重量% とし、平均孔径 $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム (丸尾カルシウム社製) の使用量を、全体積に占める割合が 36 体積% となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、ポリオレフィン樹脂組成物 2 を調製した。続いて、ポリオレフィン樹脂組成物 2 を、周速 3.0 m/min のロールにて圧延し、圧延シート 2 を作製した。その後、延伸温度を 105 とし、延伸倍率を 6.2 倍とし (延伸温度 / 倍率比 = 16.9)、120 にて熱固定を行った以外は、実施例 1 と同様にして、圧延シート 2 に対して、炭酸カルシウムの除去、延伸および熱固定を行い、多孔質膜 2 を得た。得られた多孔質膜 2 の単位面積当たりの目付は 6.9 g/m^2 であった。多孔質膜 2 を非水電解液二次電池用セパレータ 2 とした。

40

【0113】

多孔質膜 1 の代わりに多孔質膜 2 を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、非水電解液二次電池 2 を作製した。

【0114】

50

[実施例 3]

実施例 1 で得た多孔質膜 1 を 5 c m × 5 c m に切り取った後、当該切りとった多孔質膜 1 を図 3 に示すように 1 5 c m × 1 5 c m 枠の S U S 製治具にテープ固定し、恒温槽を設置した島津株式会社製小型卓上試験機 (E Z - L) にて、8 5 °C で M D 方向の長さが 1 . 5 倍になるように追加延伸を行うことにより、多孔質膜 3 を得た。

【 0 1 1 5 】

多孔質膜 3 を非水電解液二次電池用セパレータ 3 とした。

【 0 1 1 6 】

多孔質膜 1 の代わりに多孔質膜 3 を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、非水電解液二次電池 3 を作製した。

【 0 1 1 7 】

[実施例 4]

実施例 1 で得た多孔質膜 1 を 5 c m × 5 c m に切り取った後、当該切りとった多孔質膜 1 を図 3 に示すように 1 5 c m × 1 5 c m 枠の S U S 製治具にテープ固定し、恒温槽を設置した島津株式会社製小型卓上試験機 (E Z - L) にて、8 5 °C で M D 方向の長さが 1 . 2 倍になるように追加延伸を行うことにより、多孔質膜 4 を得た。

【 0 1 1 8 】

多孔質膜 4 を非水電解液二次電池用セパレータ 4 とした。

【 0 1 1 9 】

多孔質膜 1 の代わりに多孔質膜 4 を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、非水電解液二次電池 4 を作製した。

【 0 1 2 0 】

[比較例 1]

超高分子量ポリエチレン粉末 (G U R 2 0 2 4 、ティコナ社製) を 6 8 重量 % 、重量平均分子量 1 0 0 0 のポリエチレンワックス (F N P - 0 1 1 5 、日本精細社製) を 3 2 重量 % の割合となるように両者を混合した後、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの合計を 1 0 0 重量部として、酸化防止剤 (I r g 1 0 1 0 、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0 . 4 重量部、酸化防止剤 (P 1 6 8 、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0 . 1 重量部、ステアリン酸ナトリウム 1 . 3 重量部を加え、さらに全体積に占める割合が 3 8 体積 % となるように平均孔径 0 . 1 μ m 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、混合物 5 を得た。その後、混合物 5 を、二軸混練機で溶融混練してポリオレフィン樹脂組成物 5 を得た。続いて、ポリオレフィン樹脂組成物 5 を、周速 2 . 5 m / m i n のロールにて圧延し、圧延シート 5 を作製した。その後、圧延シート 5 を塩酸水溶液 (塩酸 4 m o l / 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、1 0 0 °C にて 6 . 2 倍に延伸し (延伸温度 / 倍率比 = 1 6 . 1) 、さらに 1 2 6 °C にて熱固定を行い、多孔質膜 5 を得た。得られた多孔質膜 5 の単位面積当たりの目付は 6 . 4 g / m ² であった。多孔質膜 5 を非水電解液二次電池用セパレータ 5 とした。

【 0 1 2 1 】

多孔質膜 1 の代わりに多孔質膜 5 を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、非水電解液二次電池 5 を作製した。

【 0 1 2 2 】

[実施例 5]

比較例 1 で得た多孔質膜 5 を 5 c m × 5 c m に切り取った後、当該切りとった多孔質膜 5 を図 3 に示すように 1 5 c m × 1 5 c m 枠の S U S 製治具にテープ固定し、恒温槽を設置した島津株式会社製小型卓上試験機 (E Z - L) にて、8 5 °C で M D 方向の長さが 1 . 5 倍になるように追加延伸を行うことにより、多孔質膜 6 を得た。

【 0 1 2 3 】

多孔質膜 6 を非水電解液二次電池用セパレータ 6 とした。

【 0 1 2 4 】

多孔質膜 1 の代わりに多孔質膜 6 を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、非水電解液二次電池 6 を作製した。

【 0 1 2 5 】

[比較例 2]

市販のポリオレフィンセパレータ（単位面積当たりの目付：13.9 g / m²）を多孔質膜 7（非水電解液二次電池用セパレータ 7）とした。

【 0 1 2 6 】

多孔質膜 1 の代わりに多孔質膜 7 を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、非水電解液二次電池 7 を作製した。

【 0 1 2 7 】

実施例 1 ～ 2、および比較例 1 における圧延ロールの周速、延伸温度、延伸倍率、および延伸温度 / 延伸倍率の割合を以下の表 1 に示す。

【 0 1 2 8 】

【表 1】

	圧延ロールの周速 [m/min]	延伸温度 [°C]	延伸倍率 [%]	延伸温度/延伸倍率 [°C/倍]
実施例 1	4.0	100	700	14.3
実施例 2	3.0	105	620	16.9
比較例 1	2.5	100	620	16.1

【 0 1 2 9 】

[測定結果]

実施例 1 ～ 5 および比較例 1、2 にて得られた非水電解液二次電池用セパレータ 1 ～ 7 を用いて、上述のスクラッチ試験を行い、TD、MDにおける「臨界荷重」、「臨界荷重までの距離」を測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 0 】

また、実施例 1 ～ 5 および比較例 1、2 にて得られた非水電解液二次電池 1 ～ 7 のサイクル特性を上述の方法で測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 1 】

【表 2】

	単位体積当たりの目付に 対する突き刺し強度 [gf / (g / m ²)]	スクラッチ 方向	臨界荷重 [N]	臨界荷重（臨界点） までの移動距離 [mm]	1-T/M	100サイクル後 のレート特性 [%]
実施例 1	64.1	MD	0.23	3.82	0.37	55
		TD	0.19	2.42		
実施例 2	52.5	MD	0.18	4.84	0.42	52
		TD	0.21	2.83		
実施例 3	53.5	MD	0.21	2.60	0.23	63
		TD	0.19	2.00		
実施例 4	57.2	MD	0.22	3.54	0.46	45
		TD	0.21	1.92		
実施例 5	63.4	MD	0.22	2.59	0.31	58
		TD	0.20	1.78		
比較例 1	67.0	MD	0.20	4.53	0.55	37
		TD	0.19	2.06		
比較例 2	25.0	MD	0.24	4.18	0.57	18
		TD	0.19	1.80		

【 0 1 3 2 】

[結論]

表 2 に示されるように、「 $1 - T/M$ 」の値が 0.54 を超える、すなわち「 T/M 」の値が 0.46 未満であり、スクラッチ試験における臨界荷重までの距離の異方性が大きい、比較例 1、2 にて製造された非水二次電池用セパレータ 5、7 を含む非水電解液二次電池 5、7 は、 100 サイクル後のレート特性（電池特性維持率）が、 37% 、 18% と顕著に低いことが確認された。

【0133】

これに対し、「 $1 - T/M$ 」の値が $0.00 \sim 0.54$ 、すなわち「 T/M 」の値が $0.45 \sim 1.00$ であり、スクラッチ試験における臨界荷重までの距離の異方性が小さい、実施例 1～5 にて製造された非水電解液二次電池用セパレータ 1～4、6 を含む非水二次電池 1～4、6 は、 100 サイクル後のレート特性（電池特性維持率）が 45% 以上で

10

【産業上の利用可能性】

【0134】

本発明の非水電解液二次電池用セパレータ、非水電解液二次電池用積層セパレータは、放電出力特性、特にサイクル特性に優れた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。

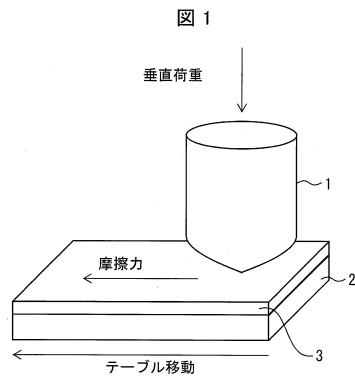
【符号の説明】

【0135】

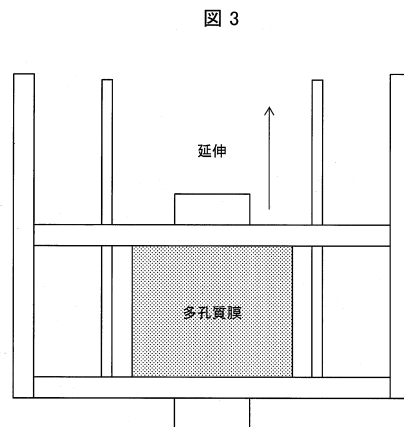
- 1 ダイヤモンド圧子
- 2 基板（ガラス製プレパレート）
- 3 ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質膜

20

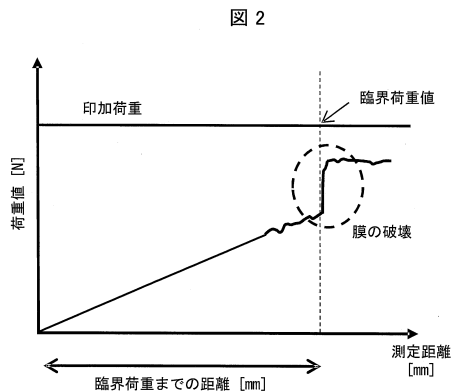
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2011-192447(JP,A)
特許第5355823(JP,B1)
特開2001-118558(JP,A)
特開2000-071338(JP,A)
特開2004-323820(JP,A)
特開2015-136809(JP,A)
特開2000-264988(JP,A)
特開2012-099370(JP,A)
特開2002-088189(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/16

H01M 10/0566