

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6755726号
(P6755726)

(45) 発行日 令和2年9月16日(2020.9.16)

(24) 登録日 令和2年8月28日(2020.8.28)

(51) Int.Cl.

F 1

B 32 B	5/32	(2006.01)	B 32 B	5/32
B 32 B	27/30	(2006.01)	B 32 B	27/30
B 32 B	27/32	(2006.01)	B 32 B	27/32
H 01 M	2/16	(2006.01)	H 01 M	2/16
			H 01 M	2/16

D

C

P

L

請求項の数 7 (全 28 頁)

(21) 出願番号

特願2016-123054 (P2016-123054)

(22) 出願日

平成28年6月21日 (2016.6.21)

(65) 公開番号

特開2017-226120 (P2017-226120A)

(43) 公開日

平成29年12月28日 (2017.12.28)

審査請求日

平成31年3月19日 (2019.3.19)

(73) 特許権者 000002093

住友化学株式会社

東京都中央区新川二丁目27番1号

(74) 代理人 100127498

弁理士 長谷川 和哉

(74) 代理人 100146329

弁理士 鶴田 健太郎

(72) 発明者 緒方 俊彦

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9
8号 住友化学株式会社内

(72) 発明者 橋脇 弘樹

愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学
株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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

前記多孔質基材は、周波数 10 Hz、温度 90 での粘弾性測定で得られる MD の tan である MD tan および TD の tan である TD tan から以下の式で算出されるパラメータ X が 20 以下であり、かつ

$$X = 100 \times |MD \tan - TD \tan| \div \{ (MD \tan + TD \tan) \div 2 \}$$

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、 α 型結晶と β 型結晶との含有量の合計を 100 モル%とした場合の、前記 α 型結晶の含有量が、36 モル%以上である、積層体。

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

【請求項 2】

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

【請求項 3】

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

【請求項4】

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

【請求項5】

前記フィラーの体積平均粒子径が、0.01μm以上、10μm以下である、請求項4に記載の積層体。

【請求項6】

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

10

【請求項7】

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

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池は、エネルギー密度が高いので、パソコン用コンピュータ、携帯電話、携帯情報端末等の機器に用いる電池として広く使用され、また最近では車載用の電池として開発が進められている。

20

【0003】

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

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第5355823号（2013年11月27日発行）

【特許文献2】特開2001-118558号（2001年4月27日公開）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

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

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材と当該多孔質基材上に積層されたポリフッ化ビニリデン系樹脂（以下、PVD F系樹脂とも称する）を含有する多孔質層とを含む積層体であって、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の結晶形が適度に制御された積層体によって、カールの発生を十分抑制できるセパレータを製造することができるを見出した。また、多孔質基材の粘弾性測定で得られたtan の異方性が小さいほど、非水電解液二次電池における充放電サイクル試験前後の内部抵抗の増加率を抑制でき

50

ることを見出した。

【0007】

本発明の積層体は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材と、前記多孔質基材の少なくとも一方の面に積層された、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層と、を含む積層体であって、前記多孔質基材は、周波数10Hz、温度90°での粘弾性測定で得られるMDのtanであるMDtanおよびTDのtanであるTDtanから以下の式で算出されるパラメータXが20以下であり、かつ

$$X = 100 \times |MDtan - TDtan| \div \{ (MDtan + TDtan) \div 2 \}$$

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、 α 型結晶と β 型結晶との含有量の合計を100モル%とした場合の、前記 α 型結晶の含有量が、36モル%以上である；

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

【0008】

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

【0009】

本発明の積層体では、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量が、20万以上、300万以下であることが好ましい。

【0010】

本発明の積層体では、前記多孔質層が、フィラーを含んでいることが好ましい。

【0011】

本発明の積層体では、前記フィラーの体積平均粒子径が、0.01μm以上、10μm以下であることが好ましい。

【0012】

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

【0013】

本発明の非水電解液二次電池は、本発明の積層体をセパレータとして含む。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、セパレータのカールの発生を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】製造例および比較例における、パラメータXと内部抵抗の増加率との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上B以下」を意味する。

【0017】

〔1. 積層体〕

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

10

20

30

40

50

と、を含む積層体であって、前記多孔質基材は、周波数 10 Hz、温度 90 での粘弾性測定で得られる MD の \tan である MD \tan および TD の \tan である TD \tan から以下の式で算出されるパラメータ X が 20 以下であり、かつ

$$X = 100 \times |MD \tan - TD \tan| \div \{ (MD \tan + TD \tan) \div 2 \}$$

前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂における、 α 型結晶と β 型結晶との含有量の合計を 100 モル%とした場合の、前記 α 型結晶の含有量が、36 モル%以上である；

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

【0018】

以下では、各構成について説明する。

【0019】

[1-1. 多孔質基材]

本発明の一実施形態に係る多孔質基材は、非水電解液二次電池において正極と負極との間に配置される膜状の多孔質フィルムである。

【0020】

多孔質基材は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質かつ膜状の基材（ポリオレフィン系多孔質基材）であればよく、その内部に連結した細孔を有す構造を有し、一方の面から他方の面に気体や液体が透過可能であるフィルムである。

【0021】

なお、「主成分」とは、「多孔質基材全体の 50 体積%以上」を意図する。

【0022】

多孔質基材は、電池が発熱したときに溶融して、非水電解液二次電池用セパレータとして機能する積層体を無孔化することにより、該非水電解液二次電池用セパレータとして機能する積層体にシャットダウン機能を付与するものである。多孔質基材は、1 つの層からなるものであってもよいし、複数の層から形成されるものであってもよい。

【0023】

本発明者らは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材について、周波数 10 Hz、温度 90 での動的粘弾性測定により得られた \tan の異方性が、充放電を繰り返したときの内部抵抗の増加と関係していることを見出した。

【0024】

動的粘弾性測定により得られる \tan は、貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' から、

$$\tan = E'' / E'$$

の式で示される。損失弾性率は応力下における不可逆変形性を示しており、貯蔵弾性率は応力下における可逆変形性を示している。そのため、 \tan は、外部応力の変化に対する多孔質基材の変形の追随性を示している。そして、多孔質基材の面内方向における \tan の異方性が小さいほど、外部応力の変化に対する多孔質基材の変形追随性が等方的となり、面方向に均質に変形することができる。

【0025】

非水電解液二次電池では、充放電時に電極が膨張や収縮するため、非水電解液二次電池用セパレータとして機能する積層体に応力が加わる。このとき、非水電解液二次電池用セパレータとして機能する積層体を構成する多孔質基材の変形追随性が等方的であれば、均質に変形する。そのため、充放電サイクルでの電極の周期的な変形に伴って多孔質基材に発生する応力の異方性も小さくなる。これにより、電極活物質の脱落などが起きにくくなり、非水電解液二次電池の内部抵抗の増加を抑制でき、サイクル特性が向上するものと考えられる。

【0026】

また、高分子の応力緩和過程に関する時間 温度換算則から予想されるように、周波数 10 Hz、温度 90 での動的粘弾性測定を、非水電解液二次電池が作動する温度である 20 ~ 60 程度の温度域内のある温度を基準温度としたときに対応させた時の周波数は

10

20

30

40

50

、10 Hzよりもはるかに低周波数であり、非水電解液二次電池の充放電サイクルに伴う電極の膨張収縮運動の時間スケールに近いものとなる。ゆえに、10 Hz、90における動的粘弾性の測定によって、電池の使用温度域における充放電サイクル程度の時間スケールに対応したレオロジー評価を行うことができる。

【0027】

$\tan \delta$ の異方性は、以下の式1より表されるパラメータ X によって評価する。

$$X = 100 \times |MD \tan \delta - TD \tan \delta| \div \{ (MD \tan \delta + TD \tan \delta) \div 2 \} \quad (式1)$$

ここで、MDtan δ は、多孔質基材の MD (Machine Direction) (機械方向、流れ方向) の $\tan \delta$ であり、TDtan δ は、TD (Transverse Direction) (幅方向、横方向) の $\tan \delta$ である。本発明では、パラメータ X を 20 以下とする。これにより、後述する実施例で示されるように、充放電サイクルにおける非水電解液二次電池の内部抵抗の増加を抑制することができる。

【0028】

多孔質基材の突刺強度は 3 N 以上が好ましい。突刺強度が小さすぎると、電池組立プロセスの正負極とセパレータ (換言すれば、積層体) との積層捲回操作や、捲回群の圧縮操作、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、正負極活性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。また、多孔質基材の突刺強度は、10 N 以下が好ましく、8 N 以下がより好ましい。

【0029】

多孔質基材の膜厚は、非水電解液二次電池を構成する非水電解液二次電池用部材の膜厚を考慮して適宜決定すればよく、4 ~ 40 μm であることが好ましく、5 ~ 30 μm であることがより好ましく、6 ~ 15 μm であることがさらに好ましい。

【0030】

多孔質基材の体積基準の空隙率は、電解液の保持量を高めると共に、過大電流が流れるることをより低温で確実に阻止 (シャットダウン) する機能を得ることができるように、20 ~ 80 % であることが好ましく、30 ~ 75 % であることがより好ましい。また、多孔質基材が有する細孔の平均径 (平均細孔径) は、本積層体をセパレータとして用いたときに、充分なイオン透過性を得ることができ、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 μm 以下であることが好ましく、0.14 μm 以下であることがより好ましい。

【0031】

多孔質基材におけるポリオレフィン成分の割合は、多孔質基材全体の 50 体積 % 以上であることを必須とし、90 体積 % 以上であることが好ましく、95 体積 % 以上であることがより好ましい。多孔質基材のポリオレフィン成分には、重量平均分子量が 5×10^5 ~ 15×10^6 の高分子量成分が含まれていることが好ましい。特に多孔質基材のポリオレフィン成分として重量平均分子量 100 万以上のポリオレフィン成分が含まれることにより、多孔質基材の強度が高くなるため好ましい。

【0032】

多孔質基材に含まれるポリオレフィン系樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘキセンなどを重合した高分子量の単独重合体又は共重合体を挙げることができる。多孔質基材は、これらのポリオレフィン系樹脂を単独にて含む層、及び / 又は、これらのポリオレフィン系樹脂の 2 種以上を含む層、であり得る。特に、エチレンを主体とする高分子量のポリエチレンが好ましい。なお、多孔質基材は、当該層の機能を損なわない範囲で、ポリオレフィン以外の成分を含むことを妨げない。

【0033】

多孔質基材の透気度は、通常、ガーレ値で 30 ~ 500 秒 / 100 cc の範囲であり、好ましくは、50 ~ 300 秒 / 100 cc の範囲である。多孔質基材が、前記範囲の透気度を有すると、本積層体をセパレータとして用いた際に、十分なイオン透過性を得ることができる。

10

20

30

40

50

【0034】

多孔質基材の目付は、強度、膜厚、ハンドリング性及び重量、さらには、本積層体を非水電解液二次電池のセパレータとして用いた場合の当該電池の重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を高くできる点で、通常、4～20 g / m²であり、4～12 g / m²が好ましく、5～10 g / m²がより好ましい。

【0035】

多孔質基材と多孔質層とを含む積層体における、上記の多孔質基材の物性値は、当該積層体から、当該多孔質層を取り除いて測定すればよい。積層体から多孔質層を取り除く方法としては、N-メチルピロリドンまたはアセトン等の溶剤によって多孔質層を構成する樹脂を溶解除去する方法などが挙げられる。

10

【0036】

次に、多孔質基材の製造方法について説明する。ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質基材の製法は、例えば、多孔質基材が超高分子量ポリオレフィンおよび重量平均分子量1万以下の低分子量炭化水素を含む場合には、以下に示すような方法により製造することが好ましい。

【0037】

すなわち、(1) 超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量1万以下の低分子量炭化水素と、孔形成剤とを混練してポリオレフィン樹脂組成物を得る工程、(2) 前記ポリオレフィン樹脂組成物を圧延ロールにて圧延してシートを成形する工程(圧延工程)、(3) 工程(2)で得られたシート中から孔形成剤を除去する工程、(4) 工程(3)で得られたシートを延伸して多孔質基材を得る工程、を含む方法により得ることができる。なお、上記工程(3)におけるシート中から孔形成剤を除去する操作の前に、上記工程(4)におけるシートを延伸する操作を行なってもよい。

20

【0038】

ただし、上記のtan の異方性を示すパラメータXが20以下となるように多孔質基材を製造しなければならない。tan を支配する因子として、高分子の結晶構造が挙げられ、ポリオレフィン、特にポリエチレンに関してはtan と結晶構造の関係について詳細な研究がなされている(「Takayanagi M., J. of Macromol. Sci.-Phys., 3, 407-431 (1967)」または「高分子学会編「高分子科学の基礎」第2版、東京化学同人(1994)」参照)。これらによると、ポリエチレンの0～130で観測されるtan のピークは、結晶緩和(_c緩和)に帰属され、結晶格子振動の非調和性に関与した粘弾性結晶緩和である。結晶緩和温度域では、結晶が粘弾性になっており、ラメラ晶から分子鎖が引き出される時の内部摩擦が粘性(損失弾性)の起源となっている。つまりtan の異方性は、単に結晶の異方性ではなく、ラメラ晶から分子鎖が引き出されるときの内部摩擦の異方性を反映していると考察される。そのため、結晶-非晶の分布をより均一に制御することで、tan の異方性を小さくし、パラメータXが20以下となる多孔質基材を製造することができる。

30

【0039】

具体的には、上記の工程(1)において、あらかじめ超高分子量ポリオレフィン、及び、低分子量炭化水素などの原料を、ヘンシェルミキサーなどを用いて混合(一段目混合)してから、そこへ孔形成剤を添加して再度混合(二段目混合)を行う、二段階仕込み(二段混合)を行うことが好ましい。これにより、超高分子量ポリオレフィンの周囲に均一に孔形成剤や低分子量炭化水素が配位するゲレーションと呼ばれる現象が起き得る。ゲレーションが起こった樹脂組成物では、その後の工程で超高分子量ポリオレフィンが均一に混練されるようになり、均一な結晶化が進む。この結果として、結晶-非晶の分布がより均一となり、Tan の異方性を小さくすることができる。なお、多孔質基材が酸化防止剤を含む場合には、当該酸化防止剤は上記一段目混合において混合されるのが好ましい。

40

【0040】

一段目混合では、超高分子量ポリオレフィンと、低分子量炭化水素とが均一に混合されていることが好ましい。均一に混合されていることは、混合物の嵩密度が増大すること等

50

から確認することができる。また、一段目混合の後、孔形成剤が添加されるまでの間には1分間以上の間隔があることが好ましい。

【0041】

また、混合した際にゲレーションが起こっていることは、混合物の嵩密度が増大することから確認できる。

【0042】

上記の工程(4)において、延伸後の多孔質基材をアニール(熱固定)処理することが好ましい。延伸後の多孔質基材には、延伸による配向結晶化が生じた領域と、それ以外のポリオレフィン分子が絡み合っている非晶領域が混在している。アニール処理することで非晶部分の再構築(クラスター化)が起こり、ミクロな領域での力学的な不均一性が解消される。

10

【0043】

アニール温度は、使用するポリオレフィンの分子の運動性を考慮し、延伸後の多孔質基材に含まれるポリオレフィン(超高分子量ポリオレフィン)の融点をT_mとしたとき、好ましくは(T_m-30)以上、より好ましくは(T_m-20)以上、さらに好ましくは(T_m-10)以上である。アニール温度が低ければ非晶領域の再構築が十分に進行しないため、力学的な不均一性が解消されない可能性がある。一方でT_mを超える温度では溶融し、孔を閉塞するため、アニールを行うことができない。すなわち、好ましくはT_m未満である。上記ポリオレフィンの融点T_mは、多孔質基材を示差走査熱量測定(DSC)によって測定することで得られる。

20

【0044】

上記超高分子量ポリオレフィンは好ましくは粉体である。

【0045】

上記低分子量炭化水素としては、ポリオレフィンワックス等の低分子量ポリオレフィン、及び、フィッシャートロブシュワックス等の低分子量ポリメチレンが挙げられる。上記低分子量ポリオレフィン及び低分子量ポリメチレンの重量平均分子量は、好ましくは200以上、3000以下である。重量平均分子量が200以上であると多孔質基材の製造時に蒸散する虞がなく、また、重量平均分子量が3000以下であると超高分子量ポリオレフィンとの混合がより均一に成されるため好ましい。

【0046】

30

上記孔形成剤としては、無機フィラー、及び可塑剤などが挙げられる。無機フィラーとしては、酸を含有する水系溶剤、アルカリを含有する水系溶剤、または、主に水からなる水系溶剤、に溶解し得る無機フィラーが挙げられる。

【0047】

酸を含有する水系溶剤に溶解しうる無機フィラーとしては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、及び硫酸カルシウム等が挙げられ、安価で微細な粉末が得やすい点から炭酸カルシウムが好ましい。アルカリを含有する水系溶剤に溶解しうる無機フィラーとしては、珪酸、及び酸化亜鉛等が挙げられ、安価で微細な粉末が得やすいため、珪酸が好ましい。主に水からなる水系溶剤に溶解しうる無機フィラーとしては、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、及び硫酸マグネシウム等が挙げられる。

40

【0048】

上記可塑剤としては、流動パラフィン、及びミネラルオイル等の低分子量の不揮発性炭化水素化合物が挙げられる。

【0049】

〔1-2. 多孔質層〕

多孔質層は、必要に応じて、多孔質フィルムである多孔質基材の片面または両面に積層される。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。多孔質基材の片面に多孔質層が積層される場合には、当該多孔質層は、好ましくは、非水電解液二次電池としたときの、多

50

孔質基材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。

【0050】

本発明における多孔質層は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含有する多孔質層であって、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂中の、 γ 型結晶と α 型結晶の含有量の合計を100モル%とした場合の、前記 γ 型結晶の含有量が、36モル%以上である。

【0051】

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

10

【0052】

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

【0053】

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

20

【0054】

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

【0055】

30

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

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

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

【0056】

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

40

【0057】

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

50

に好ましくは50万～150万の範囲である。

【0058】

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

【0059】

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

【0060】

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

【0061】

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

【0062】

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

【0063】

また、有機フィラーとしては、具体的に、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；等からなるフィラーも挙げられる。

【0064】

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

【0065】

また、無機フィラーとしては、具体的に、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

10

20

30

40

50

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、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も挙げられる。

【0066】

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

【0067】

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

【0068】

前記フィラーの形状は、任意であり、特に限定されない。前記フィラーの形状は、粒子状であり得、例えば、球形状、楕円形状、板状、棒状、不定形状の何れでもよい。電池の短絡防止の観点から、前記フィラーは、板状の粒子や、凝集していない一次粒子であることが好ましい。

【0069】

フィラーは、多孔質層の表面に微細な凹凸を形成することで滑り性を向上させ得るものであるが、フィラーが板状の粒子や凝集していない一次粒子である場合には、フィラーによって多孔質層の表面に形成される凹凸がより微細になり、多孔質層と電極との接着性がより良好となる。

【0070】

本発明における多孔質層における平均膜厚は、電極との接着性および高エネルギー密度を確保する観点から、多孔質基材の片面において0.5 μm ~ 10 μmの範囲であることが好ましく、1 μm ~ 5 μmの範囲であることがより好ましい。

【0071】

< PVDF 系樹脂の結晶形 >

本発明における多孔質層に含まれる PVDF 系樹脂において、 α 型結晶および γ 型結晶の含有量の合計を 100 モル%とした場合の α 型結晶の含有量は、36 モル%以上であり、好ましくは 39 モル%以上であり、より好ましくは 40 モル%以上であり、より好ましくは 50 モル%以上であり、より好ましくは 60 モル%以上であり、さらに好ましくは 70 モル%以上である。また、好ましくは 95 モル%以下である。前記 α 型結晶の含有量が 36 モル%以上であることによって、前記多孔質層を含む積層体が、カールの発生が抑制された非水電解液二次電池用のセパレータ等の非水電解液二次電池を構成する部材として利用され得る。

【0072】

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

【0073】

型結晶の PVDF 系樹脂は、PVDF 系樹脂を構成する重合体に含まれる PVDF 骨格において、前記骨格中の分子鎖にある 1 つの主鎖炭素原子に結合するフッ素原子（または水素原子）に対し、一方の隣接する炭素原子に結合した水素原子（またはフッ素原子）がトランスの位置に存在し、かつ、もう一方（逆側）に隣接する炭素原子に結合する水素原子（またはフッ素原子）がゴーシュの位置（60° の位置）に存在し、その立体構造の連鎖が 2 つ以上連続する

【0074】

10

20

30

40

50

【数1】

(TGTG型構造)

【0075】

であることを特徴とするものであって、分子鎖が、

【0076】

【数2】

TGTG

10

【0077】

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

【0078】

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

【0079】

20

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

【0080】

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

30

【0081】

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

【0082】

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

40

【0083】

< PVDF系樹脂における 型結晶、型結晶の含有率の算出方法 >

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

【0084】

(i) 計算式

Beerの法則：A = bC … (1)

(式中、Aは吸光度、bはモル吸光定数、bは光路長、Cは濃度を表す)

50

前記式(1)において、 α 型結晶の特性吸収の吸光度を A_{α} 、 β 型結晶の特性吸収の吸光度を A_{β} 、 α 型結晶のPVDF系樹脂のモル吸光定数を E_{α} 、 β 型結晶のPVDF系樹脂のモル吸光定数を E_{β} 、 α 型結晶のPVDF系樹脂の濃度を C_{α} 、 β 型結晶のPVDF系樹脂の濃度を C_{β} とすると、 α 型結晶と β 型結晶のそれぞれの吸光度の割合は、

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

となる。

【0085】

ここで、モル吸光定数の補正係数 (E_{α} / E_{β}) を E' とすると、 α 型結晶および β 型結晶の合計に対する α 型結晶のPVDF系樹脂の含有率 $F(\alpha) = (C_{\alpha} / (C_{\alpha} + C_{\beta}))$ は、以下の式(2a)で表される。

10

【0086】

$$F(\alpha) = \{ (1 / E') \times (A_{\alpha} / A_{\beta}) \} / \{ 1 + (1 / E') \times (A_{\alpha} / A_{\beta}) \}$$

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

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

【0087】

20

(ii) 補正係数 E' の決定方法

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

【0088】

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

【0089】

30

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

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

【0090】

(iii) 試料中の α 型結晶、 β 型結晶の含有率の算出

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

【0091】

具体的には、後述する作製方法にて前記多孔質層を含む積層体を作製し、当該積層体を切り出して測定用の試料を作製した後、室温(約25℃)下、FT-IRスペクトロメーター(ブルカー・オプティクス株式会社製；ALPHA Platinum-ATRモデル)を用いて、前記試料に関して、分解能 4 cm^{-1} 、スキャン回数512回で、測定領域である波数 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収スペクトルを測定する。ここで、切り出される測定用試料は、好ましくは $80\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ 角の正方形である。しかしながら、上記赤外線吸収スペクトルを測定することができる大きさであれば足りるので、測定用試料の大きさ、形はこれに限定されない。そして、得られたスペクトルから、 α 型結晶の特性吸収である 765 cm^{-1} の吸収強度(A_{α})と β 型結晶の特性吸収である 840 cm^{-1} の吸収強度(A_{β})とを求める。前記波数に対応する各ピークを形成する開始の点と終了の点とを直線で結び、その直線とピーク波数との長さを吸収強度とする

40

開始の点と終了の点とを直線で結び、その直線とピーク波数との長さを吸収強度とする

50

。 型結晶は、波数 $775 \text{ cm}^{-1} \sim 745 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を 765 cm^{-1} の吸収強度 (A₁) とし、型結晶は、波数 $850 \text{ cm}^{-1} \sim 815 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を 840 cm^{-1} の吸収強度 (A₂) とする。なお、本明細書においては、前記補正係数 E' の平均値は、1.681 (特開 2005-200623 号公報の記載を参考) として、前記 型結晶の含有率 F (%) (%) を算出している。その算出式は、以下の式 (4a) である。

【0092】

$F(%) = [1 - \{840 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度 (A₁) / (765 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度 (A₁)} \times \text{補正係数 (E')} (1.681) + 840 \text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度 (A₂)}\} \}] \times 100 \dots (4a)$ 10

【0093】

<多孔質層の製造方法>

本発明における多孔質層は、例えば、本発明における積層体、多孔質基材の製造方法と同様の方法にて製造され得る。

【0094】

<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、特に限定されず、種々の方法が挙げられる。

【0095】

例えば、多孔質基材となるポリオレフィン系樹脂微多孔膜の表面上に、以下に示す工程 (1) ~ (3) の何れかの 1 つの工程を用いて、P V D F 系樹脂および任意でフィラーを含む多孔質層を形成する。工程 (2) および (3) の場合においては、多孔質層を析出させた後にさらに乾燥させ、溶媒を除去することによって、製造され得る。なお、工程 (1) ~ (3) における塗工液は、フィラーを含む多孔質層の製造に使用する場合には、フィラーが分散しており、かつ、P V D F 系樹脂が溶解している状態であることが好ましい。 20

【0096】

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。

【0097】

(1) 前記多孔質層を形成する P V D F 系樹脂の微粒子および任意でフィラーの微粒子を含む塗工液を、多孔質基材上に塗工し、前記塗工液中の溶媒 (分散媒) を乾燥除去することによって多孔質層を形成させる工程。 30

【0098】

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

【0099】

(3) 前記多孔質層を形成する P V D F 系樹脂の微粒子および任意でフィラーの微粒子を含む塗工液を、前記多孔質基材の表面に塗工した後、低沸点有機酸を用いて、前記塗工液の液性を酸性にすることによって、前記 P V D F 系樹脂および任意で前記フィラーを含む多孔質層を析出させる工程。 40

【0100】

前記塗工液における溶媒 (分散媒) は、多孔質基材に悪影響を及ぼさず、P V D F 系樹脂を均一かつ安定に溶解または分散し、前記フィラーを均一かつ安定に分散させることができればよく、特に限定されるものではない。前記溶媒 (分散媒) としては、例えば、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトン、および水が挙げられる。

【0101】

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

【0102】

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

10

【0103】

塗工液は、所望の多孔質層を得るために必要な樹脂固形分（樹脂濃度）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に湿式粉碎時に、湿式粉碎装置内に供給し、微粒子の湿式粉碎と同時に塗工液を調製することもできる。つまり、微粒子の湿式粉碎と塗工液の調製とを一つの工程で同時にやってよい。また、上記塗工液は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記樹脂および微粒子以外の成分として、分散剤や可塑剤、界面活性剤、pH調整剤等の添加剤を含んでいてよい。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。

20

【0104】

塗工液の多孔質基材への塗布方法、つまり、必要に応じて親水化処理が施された多孔質基材の表面への多孔質層の形成方法は、特に制限されるものではない。多孔質基材の両面に多孔質層を積層する場合においては、多孔質基材の一方の面に多孔質層を形成した後、他方の面に多孔質層を形成する逐次積層方法や、多孔質基材の両面に多孔質層を同時に形成する同時積層方法を行うことができる。多孔質層の形成方法、すなわち積層体の製造方法としては、例えば、塗工液を多孔質基材の表面に直接塗布した後、溶媒（分散媒）を除去する方法；塗工液を適当な支持体に塗布し、溶媒（分散媒）を除去して多孔質層を形成した後、この多孔質層と多孔質基材とを圧着させ、次いで支持体を剥がす方法；塗工液を適当な支持体に塗布した後、塗布面に多孔質基材を圧着させ、次いで支持体を剥がした後に溶媒（分散媒）を除去する方法；塗工液中に多孔質基材を浸漬し、ディップコーティングを行った後に溶媒（分散媒）を除去する方法；等が挙げられる。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。

30

【0105】

上記塗工液を多孔質基材または支持体に塗布する方法は、必要な目付や塗工面積を実現し得る方法であればよく、特に制限されるものではない。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、グラビアコーティング法、小径グラビアコーティング法、リバースロールコーティング法、トランスクロールコーティング法、キスコーティング法、ディップコーティング法、ナイフコーティング法、エアドクターブレードコーティング法、ブレードコーティング法、ロッドコーティング法、スクイズコーティング法、キャストコーティング法、バーコーティング法、ダイコーティング法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法等が挙げられる。

40

【0106】

溶媒（分散媒）の除去方法は、乾燥による方法が一般的である。乾燥方法としては、自然乾燥、送風乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥等が挙げられるが、溶媒（分散媒）を充分に除去

50

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基材または支持体を上記溶媒Xに浸漬し、多孔質基材上または支持体上の塗膜中の溶媒（分散媒）を溶媒Xで置換した後に、溶媒Xを蒸発させる方法が挙げられる。この方法は、塗工液から溶媒（分散媒）を効率よく除去することができる。尚、多孔質基材または支持体に形成された塗工液の塗膜から溶媒（分散媒）或いは溶媒Xを除去するときに加熱を行う場合には、多孔質基材の細孔が収縮して透気度が低下することを回避するために、多孔質基材の透気度が低下しない温度、具体的には、10～120、より好ましくは20～80で行うことが望ましい。

【0107】

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。

【0108】

上記乾燥には、通常の乾燥装置を用いることができる。

【0109】

多孔質層の塗工量（目付）は、電極との接着性およびイオン透過性の観点から、多孔質基材の片面において、通常、固形分で0.5～20g/m²であることが好ましく、0.5～10g/m²であることがより好ましく、0.5g/m²～1.5g/m²の範囲であることが好ましい。すなわち、得られる積層体および多孔質基材における多孔質層の塗工量（目付）が上述の範囲となるように、前記多孔質基材上に塗布する前記塗工液の量を調節することが好ましい。

【0110】

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

【0111】

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

【0112】

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

【0113】

< PVDF系樹脂の結晶形の制御方法>

また、本発明における積層体は、上述の方法における乾燥条件（乾燥温度、乾燥時の風速および風向、など）および／または析出温度（PVDF系樹脂を含む多孔質層を析出溶媒または低沸点有機酸を用いて析出させる場合の析出温度）を調節することによって、得られる多孔質層に含まれるPVDF系樹脂の結晶形を制御して製造される。具体的には、前記PVDF系樹脂において、I型結晶とII型結晶の含有量の合計を100モル%とした場合の、I型結晶の含有量が36モル%以上（好ましくは39モル%以上であり、より好ましくは40モル%以上であり、より好ましくは50モル%以上であり、より好ましくは60モル%以上であり、さらに好ましくは70モル%以上である。また、好ましくは95モル%以下）となるように、前記乾燥条件および前記析出温度を調節して、本発明における積層体が製造され得る。

【0114】

前記PVDF系樹脂において、I型結晶とII型結晶の含有量の合計を100モル%とし

10

20

30

40

50

た場合の、型結晶の含有量を36モル%以上とするための前記乾燥条件および前記析出温度は、前記多孔質層の製造方法、使用する溶媒(分散媒)、析出溶媒および低沸点有機酸の種類等によって適宜変更され得る。

【0115】

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

【0116】

また、上述した工程(2)にて多孔質層を形成する場合は、析出温度は-25～60であることが好ましく、乾燥温度は20～100であることが好ましい。具体的には、PVDF系樹脂を溶解させる溶媒としてN-メチルピロリドンを使用し、析出溶媒としてイソプロピルアルコールを使用して、上述した工程(2)にて多孔質層を形成する場合は、析出温度は-10～40とし、乾燥温度は30～80とすることが好ましい。

【0117】

〔2. 非水電解液二次電池用部材、非水電解液二次電池〕

本発明に係る非水電解液二次電池用部材は、正極、積層体、および負極がこの順で配置されてなる非水電解液二次電池用部材である。また、本発明に係る非水電解液二次電池は、積層体を、セパレータとして備える。以下、非水電解液二次電池用部材として、リチウムイオン二次電池用部材を例に挙げ、非水電解液二次電池として、リチウムイオン二次電池を例に挙げて説明する。尚、上記積層体以外の非水電解液二次電池用部材、非水電解液二次電池の構成要素は、下記説明の構成要素に限定されるものではない。

【0118】

本発明に係る非水電解液二次電池においては、例えばリチウム塩を有機溶媒に溶解してなる非水電解液を用いることができる。リチウム塩としては、例えば、LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、Li₂B₁₀C₁₁、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、LiAlCl₄等が挙げられる。上記リチウム塩は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。上記リチウム塩のうち、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、およびLiC(CF₃SO₂)₃からなる群から選択される少なくとも1種のフッ素含有リチウム塩がより好ましい。

【0119】

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、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、-ブチロラクトン等のエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；3-メチル-2-オキサゾリド

10

20

30

40

50

ン等のカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトン等の含硫黄化合物；並びに、上記有機溶媒にフッ素基が導入されてなる含フッ素有機溶媒；等が挙げられる。上記有機溶媒は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。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。

【0120】

10

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。

【0121】

上記正極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な材料が挙げられる。当該材料としては、具体的には、例えば、V、Mn、Fe、Co、Ni等の遷移金属を少なくとも1種類含んでいるリチウム複合酸化物が挙げられる。上記リチウム複合酸化物のうち、平均放電電位が高いことから、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム等の $-NaFeO_2$ 型構造を有するリチウム複合酸化物、リチウムマンガンスピネル等のスピネル型構造を有するリチウム複合酸化物がより好ましい。当該リチウム複合酸化物は、種々の金属元素を含んでいてもよく、複合ニッケル酸リチウムがさらに好ましい。さらに、Ti、Zr、Ce、Y、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、InおよびSnからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素のモル数とニッケル酸リチウム中のNiのモル数との和に対して、上記少なくとも1種の金属元素の割合が0.1~20モル%となるように当該金属元素を含む複合ニッケル酸リチウムを用いると、高容量での使用におけるサイクル特性に優れるので特に好ましい。中でもAlまたはMnを含み、かつ、Ni比率が85%以上、さらに好ましくは90%以上である活物質が、当該活物質を含む正極を備える非水電解液二次電池の高容量での使用におけるサイクル特性に優れることから、特に好ましい。

20

【0122】

30

上記導電材としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、コーラス類、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て用いてもよい。

【0123】

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-パフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレンの共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレンの共重合体、熱可塑性ポリイミド、ポリエチレン、及びポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、アクリル樹脂、並びに、ステレンブタジエンゴムが挙げられる。尚、結着剤は、増粘剤としての機能も有している。

40

【0124】

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。

【0125】

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。

【0126】

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、

50

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；適當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。

【0127】

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、及び、上記結着剤が含まれる。

【0128】

上記負極活物質としては、例えば、リチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な材料、リチウム金属またはリチウム合金等が挙げられる。当該材料としては、具体的には、例えば、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プ・脱ドープを行う酸化物、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（A1）、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（Li₃-xM_xN（M：遷移金属））等を用いることができる。上記負極活物質のうち、電位平坦性が高く、また平均放電電位が低いために正極と組み合わせた場合に大きなエネルギー密度が得られることから、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を主成分とする炭素質材料がより好ましく、黒鉛とシリコンの混合物であって、そのCに対するSiの比率が5%以上のものがより好ましく、10%以上である負極活物質がさらに好ましい。

10

20

【0129】

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；適當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。

【0130】

上記負極集電体としては、例えば、Cu、Ni、ステンレス等が挙げられ、特にリチウムイオン二次電池においてはリチウムと合金を作り難く、かつ薄膜に加工し易いことから、Cuがより好ましい。

30

【0131】

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；適當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、及び、上記結着剤が含まれる。

【0132】

上記正極と、積層体と、負極とをこの順で配置して本発明に係る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の製造方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の製造方法を採用することができる。

40

【実施例】

【0133】

＜多孔質基材の各種物性の測定方法＞

以下の製造例および比較例に係る多孔質基材の各種物性を、以下の方法で測定した。

【0134】

50

(1)樹脂組成物の軽装かさ密度

J I S R 9 3 0 1 - 2 - 3 に準拠し、多孔質基材を製造する際に用いた樹脂組成物の軽装かさ密度を測定した。

【0135】

(2)動的粘弾性

アイテイーケー株式会社製動的粘弾性測定装置 itk DVA-225を使用し、測定周波数 1 0 H z、測定温度 9 0 の条件で、多孔質基材の動的粘弾性の測定を行った。

【0136】

具体的には、多孔質基材として用いられる多孔質フィルムから、M Dを長手方向とする 5 m m幅の短冊状に切出した試験片を、チャック間距離を 2 0 m m、3 0 c Nの張力を与えた状態で、M Dのtan を測定した。同様に、多孔質フィルムからT Dを長手方向とする 5 m m幅の短冊状に切出した試験片を、チャック間距離を 2 0 m m、3 0 c Nの張力を与えた状態で、T Dのtan を測定した。測定は室温から 2 0 / 分で昇温して行い、9 0 に到達した時のtan の値を用いてパラメータ Xを算出した。

【0137】

(3)突刺強度

多孔質基材を直径 1 2 m mのワッシャで固定し、ピンを 2 0 0 m m / m i nで突き刺したときの最大応力 (g f)を該多孔質基材の突刺強度とした。ピンは、ピン径 1 m m、先端 0 . 5 R のものを使用した。

【0138】

(4)多孔質基材の融点測定

多孔質基材を約 5 0 m gをアルミニウム製パンに詰め、セイコーインスツルメンツ製示差走査熱量計 E X S T A R 6 0 0 0を用いて、昇温速度 2 0 / 分で D S C サーモグラムを測定した。1 4 0 周辺の融解ピークの頂点を T mとした。

【0139】

(5)充放電サイクル前後の内部抵抗の増加率

後述のようにして組み立てた非水電解液二次電池を、2 5 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。

【0140】

次に、初期充放電を行った非水電解液二次電池を L C R メーター (日置電気製、ケミカルインピーダンスマーター : 形式 3 5 3 2 - 8 0) によって、室温 2 5 において、電圧振幅 1 0 m V印加し、交流インピーダンスを測定した。

【0141】

測定結果から、周波数 1 0 H zの直列等価抵抗値 (R s 1 :)と、リアクタンスが 0 のときの直列等価抵抗値 (R s 2 :)を読み取り、その差分である抵抗値 (R 1 :)を下式に従い算出した。

$$R 1 () = R s 1 - R s 2$$

ここで、R s 1 は、主に、多孔質基材を L i + イオンが透過する際の抵抗 (液抵抗)と、正極内の導電抵抗と、正極と電解液との界面を移動するイオン抵抗との合計抵抗を示している。また、R s 2 は、主に上記の液抵抗を示している。そのため、R 1 は、正極内の導電抵抗と、正極と電解液との界面を移動するイオン抵抗との合計を示すことになる。

【0142】

上記 R 1 の測定後の非水電解液二次電池を、5 5 で電圧範囲；4 . 2 ~ 2 . 7 V、充電電流値；1 C、放電電流値；1 0 Cの定電流を 1 サイクルとして、1 0 0 サイクルの充放電サイクル試験を行った。

【0143】

そして、充放電サイクル試験終了後の非水電解液二次電池を L C R メーター (日置電気製、ケミカルインピーダンスマーター : 形式 3 5 3 2 - 8 0) を用い、室温 2 5 において、電圧振幅 1 0 m V印加し、当該電池の交流インピーダンスを測定した。

10

20

30

40

50

【0144】

そして、上記 R 1 と同様に、測定結果から、周波数 1 0 H z の直列等価抵抗値 (R s 3 :) と、リアクタンスが 0 のときの直列等価抵抗 (R s 4 :) を読み取り、当該非水電解液二次電池の 1 0 0 サイクル後の正極内の導電抵抗と、正極と電解液との界面を移動するイオン抵抗との合計を示す抵抗値 (R 2 :) を下式に従い算出した。

$$R 2 () = R s 3 - R s 4$$

続いて、次式

$$\text{充放電サイクル前後の内部抵抗の増加率 (\%)} = R 2 / R 1 \times 1 0 0$$

に従い、充放電サイクル前後の内部抵抗の増加率を算出した。

【0145】

10

<多孔質基材の作製>

以下のようにして、多孔質基材として用いられる、製造例 1 ~ 3 および比較例 1 , 2 に係る多孔質基材を作製した。

【0146】

[製造例 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、重量平均分子量 4 9 7 万) 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 、日本精鑄社製) 3 2 重量 % 、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの合計を 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 % 、 (P 1 6 8 、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0 . 1 重量 % 、ステアリン酸ナトリウム 1 . 3 重量 % を加え、これらを粉末のままヘンシェルミキサーを用いて、回転数 4 4 0 r p m で 7 0 秒混合した。次いで全体積に対して 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、さらにヘンシェルミキサーを用いて、回転数 4 4 0 r p m で 8 0 秒混合した。このとき、粉体の軽装かさ密度は約 5 0 0 g / L であった。こうして得られた混合物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とした。該ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が 1 5 0 一対のロールにて圧延し、シートを作製した。このシートを塩酸水溶液 (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 で 6 . 2 倍に T D に延伸したのち、 1 2 6 (シートに含まれるポリオレフィン樹脂の融点 1 3 4 - 8) でアニールすることで製造例 1 の多孔質基材を得た。

20

【0147】

30

[製造例 2]

超高分子量ポリエチレン粉末 (G U R 4 0 3 2 、ティコナ社製、重量平均分子量 4 9 7 万) を 6 8 . 5 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 、日本精鑄社製) 3 1 . 5 重量 % 、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの合計を 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 % 、 (P 1 6 8 、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0 . 1 重量 % 、ステアリン酸ナトリウム 1 . 3 重量 % を加え、これらを粉末のままヘンシェルミキサーを用いて、回転数 4 4 0 r p m で 7 0 秒混合した。次いで全体積に対して 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、さらにヘンシェルミキサーを用いて、回転数 4 4 0 r p m で 8 0 秒混合した。このとき、粉体の軽装かさ密度は約 5 0 0 g / L であった。こうして得られた混合物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とした。該ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が 1 5 0 一対のロールにて圧延し、シートを作製した。このシートを塩酸水溶液 (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 で 7 . 0 倍に T D に延伸したのち、 1 2 3 (シートに含まれるポリオレフィン樹脂の融点 1 3 3 - 1 0) でアニールすることで製造例 2 の多孔質基材を得た。

40

【0148】

50

[製造例 3]

超高分子量ポリエチレン粉末 (G U R 4 0 3 2 、ティコナ社製、重量平均分子量 4 9 7 万) を 7 0 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 、日本精鑑社製) 3 0 重量 % 、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの合計を 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 % 、 (P 1 6 8 、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0 . 1 重量 % 、ステアリン酸ナトリウム 1 . 3 重量 % を加え、これらを粉末のままヘンシェルミキサーを用いて、回転数 4 4 0 r p m で 7 0 秒混合した。次いで全体積に対して 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、さらにヘンシェルミキサーを用いて、回転数 4 4 0 r p m で 8 0 秒混合した。このとき、粉体の軽装かさ密度は約 5 0 0 g / L であった。こうして得られた混合物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とした。該ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が 1 5 0 一対のロールにて圧延し、シートを作成した。このシートを塩酸水溶液 (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 で 6 . 2 倍に T D に延伸したのち、 1 2 0 (シートに含まれるポリオレフィン樹脂の融点 1 3 3 - 1 3) でアニールすることで製造例 3 の多孔質基材を得た。 10

【 0 1 4 9 】

[比較例 1]

超高分子量ポリエチレン粉末 (G U R 4 0 3 2 、ティコナ社製、重量平均分子量 4 9 7 万) を 7 0 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 、日本精鑑社製) 3 0 重量 % 、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの合計を 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 % 、 (P 1 6 8 、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0 . 1 重量 % 、ステアリン酸ナトリウム 1 . 3 重量 % を加え、さらに全体積に対して 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) を同時に加え、ヘンシェルミキサーを用いて、回転数 4 4 0 r p m で 1 5 0 秒混合した。このとき、粉体の軽装かさ密度は約 3 5 0 g / L であった。こうして得られた混合物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とした。該ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が 1 5 0 一対のロールにて圧延し、シートを作成した。このシートを塩酸水溶液 (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 で 6 . 2 倍に T D に延伸したのち、 1 1 5 (シートに含まれるポリオレフィン樹脂の融点 1 3 3 - 1 8) でアニールすることで比較例 1 の多孔質基材を得た。 30

【 0 1 5 0 】

[比較例 2]

超高分子量ポリエチレン粉末 (G U R 4 0 3 2 、ティコナ社製、重量平均分子量 4 9 7 万) を 8 0 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 、日本精鑑社製) 2 0 重量 % 、この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスの合計を 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 % 、 (P 1 6 8 、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 0 . 1 重量 % 、ステアリン酸ナトリウム 1 . 3 重量 % を加え、さらに全体積に対して 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) を同時に加え、ヘンシェルミキサーを用いて、回転数 4 4 0 r p m で 1 5 0 秒混合した。このとき、粉体の軽装かさ密度は約 3 5 0 g / L であった。こうして得られた混合物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とした。該ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が 1 5 0 一対のロールにて圧延し、シートを作成した。このシートを塩酸水溶液 (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 5 で 4 . 0 倍に T D に延伸したのち、 1 2 0 (シートに含まれるポリオレフィン樹脂の融点 1 3 2 - 1 2) でアニールすることで比較例 2 の多孔質基材を得た。 40 50

材を得た。

【0151】

[比較例3]

市販品のポリオレフィンセパレータ(多孔質フィルム)を比較例3の多孔質基材として用いた。

【0152】

<非水電解液二次電池の作製>

次に、上記のようにして作製した製造例1～3および比較例1～3の多孔質基材の各々を用いて非水電解液二次電池を以下に従って作製した。

【0153】

10

(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45mm×30mmであり、かつその外周に幅13mmで正極活物質層が形成されていない部分が残るように、アルミニウム箔を切り取って正極とした。正極活物質層の厚さは58μm、密度は2.50g/cm³、正極容量は174mAh/gであった。

【0154】

20

(負極)

黒鉛/スチレン-1,3-ブタジエン共重合体/カルボキシメチルセルロースナトリウム(重量比98/1/1)を銅箔に塗布することにより製造された市販の負極を用いた。上記負極を、負極活物質層が形成された部分の大きさが50mm×35mmであり、かつその外周に幅13mmで負極活物質層が形成されていない部分が残るように、銅箔を切り取って負極とした。負極活物質層の厚さは49μm、密度は1.40g/cm³、負極容量は372mAh/gであった。

【0155】

30

(組み立て)

ラミネートパウチ内で、上記正極、多孔質基材、および負極をこの順で積層(配置)することにより、非水電解液二次電池用部材を得た。このとき、正極の正極活物質層における正面の全部が、負極の負極活物質層における正面の範囲に含まれる(正面に重なる)ように、正極および負極を配置した。

【0156】

続いて、上記非水電解液二次電池用部材を、アルミニウム層とヒートシール層とが積層されてなる袋に入れ、さらにこの袋に非水電解液を0.25mL入れた。上記非水電解液は、濃度1.0モル/リットルのLiPF₆をエチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチレンカーボネートの体積比が50:20:30の混合溶媒に溶解させた25の電解液を用いた。そして、袋内を減圧しつつ、当該袋をヒートシールすることにより、非水電解液二次電池を作製した。非水電解液二次電池の設計容量は20.5mAhとした。

【0157】

40

<各種物性の測定結果>

製造例1～3および比較例1～3の多孔質基材についての、各種物性の測定結果を表1に示す。

【0158】

【表1】

	樹脂組成物の 軽装かさ密度 (g/L)	延伸倍率	アニール温度 (°C)	パラメータ X	内部抵抗の増 加率 (%)	突刺強度 (N)
製造例1	500	6.2	126	6.9	233	4.18
製造例2	500	7.0	123	2.3	233	3.40
製造例3	500	6.2	120	15.8	257	3.55
比較例1	350	6.2	115	21.9	300	2.56
比較例2	350	4.0	120	25.9	308	3.07
比較例3	市販品のため不明			72.1	416	3.40

【0159】

表1に示されるように、製造例1～3の多孔質基材の原料となるポリオレフィン樹脂組成物の軽装かさ密度は500g/Lと大きくなっている。これは、先に超高分子量ポリエチレン粉末、ポリエチレンワックスおよび酸化防止剤を均一に混合した後に、炭酸カルシウムを添加して再度混合を行ったために、超高分子量ポリエチレン粉末の周囲に均一に炭酸カルシウムや低分子量ポリオレフィン、酸化防止剤が配位するゲレーションが起きたためであると考えられる。これに対し、比較例1,2では、炭酸カルシウムを含むすべての原料粉末を同時に混合しているため、ゲレーションが起きておらず、樹脂組成物の軽装かさ密度が350g/Lと小さくなっている。

【0160】

そして、ゲレーションにより均一に分散されている樹脂組成物を用いて成形されたシートを延伸した後、アニールすることで、均一に分散されたポリエチレンの結晶がミクロなレベルで等方に発達し、より均一化される。そのため、製造例1～3の多孔質基材では、 $\tan \delta$ の異方性を示すパラメータXの値が20以下と小さくなっていることがわかる。

【0161】

一方、ゲレーションが起きていない比較例1,2では、アニールしたとしても、ポリエチレンの結晶の均一化がミクロなレベルでは不十分であり、 $\tan \delta$ の異方性を示すパラメータXの値が20を超えている。また、市販品である比較例3の多孔質基材についても、パラメータXの値が20を大きく超えている。

【0162】

図1は、製造例1～3および比較例1～3のパラメータXと内部抵抗の増加率とをプロットしたグラフである。図1に示されるように、パラメータXが20を境に内部抵抗は大きく変化しており、パラメータXが20以下である製造例1～3では、充放電サイクル試験前後の内部抵抗の増加率が300%未満に抑えられ、比較例1～3に比べて優れた結果を示すことがわかった。 $\tan \delta$ の異方性が小さい場合、充放電サイクル試験における電極の膨張収縮に応じて多孔質基材が均質に変形し、多孔質基材に生じる応力の異方性も小さくなる。そのため、電極活物質などの脱落が起きにくくなるため、内部抵抗の増加率が抑制されるものと考えられる。

【0163】

また、突刺強度についても、製造例1～3では3N以上を示し、市販品の比較例3と同等またはそれ以上であることがわかった。

【0164】

[積層体物性各種測定方法]

以下の各実施例および比較例において、比算出法、カール特性等の物性は、以下の方法で測定した。

【0165】

(1) 比算出法

以下の実施例および比較例において得られた積層体における多孔質層に含まれるPVD

10

20

30

40

50

F系樹脂の 型結晶と 型結晶との合計の含有量に対する、 型結晶のモル比(%)を、 比(%)とし、 以下に示す方法にてその 比を測定した。

【0166】

積層体を $80\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ 角の正方形に切り出し、 室温(約25)下、 FT-IRスペクトロメーター(ブルカー・オプティクス株式会社製; ALPHA Platinum - ATRモデル)を用いて、 分解能 4 cm^{-1} 、 スキャン回数512回で、 測定領域である波数 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収スペクトルを得た。得られたスペクトルから、 型結晶の特性吸収である 765 cm^{-1} の吸収強度と 型結晶の特性吸収である 840 cm^{-1} の吸収強度とを求める。前記波数に対応する各ピークを形成する開始の点と終了の点とを直線で結び、 その直線とピーク波数との長さを吸収強度とし、 型結晶は、 波数 $775\text{ cm}^{-1} \sim 745\text{ cm}^{-1}$ の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を 765 cm^{-1} の吸収強度とし、 型結晶は、 波数 $850\text{ cm}^{-1} \sim 815\text{ cm}^{-1}$ の範囲内で取り得る吸収強度の最大値を 840 cm^{-1} の吸収強度とした。 10

【0167】

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

【0168】

比(%) = $\{1 - \{840\text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度} / (765\text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度} \times \text{補正係数}(1.681) + 840\text{ cm}^{-1} \text{ の吸収強度})\}\} \times 100 \dots (4a)$ 20

(2) カール測定

積層体を $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ 角の正方形に切り出し、 室温(約25)下、 露点-30で一日保持した後、 外観を以下の基準で判断した。なお、 Cは完全にカールした状態を示し、 AおよびBの状態が好ましく、 Aが最も好ましい状態とする。

- ・ A：端部の持ち上がりなし。
- ・ B：端部の持ち上がりはあるが、 端部以外の大部分は持ち上がりがなく、 平坦な状態。
- ・ C：両端部が近づき、 筒状に巻き込んだ状態。

【0169】

[実施例1]

PVDF系樹脂(ポリフッ化ビニリデン ヘキサフルオロプロピレンコポリマー)のN-メチル-2-ピロリドン(以下「NMP」と称する場合もある)溶液(株式会社クレハ製; 商品名「L#9305」、 重量平均分子量; 1000000)を塗工液とし、 製造例1で作製した多孔質基材上に、 ドクターブレード法により、 塗工液中のPVDF系樹脂が1平方メートル当たり6.0gとなるように塗布した。得られた塗布物を、 塗膜が溶媒湿潤状態のままで2-プロパノール中に浸漬し、 25で5分間静置させ、 積層多孔質フィルム(1-i)を得た。得られた積層多孔質フィルム(1-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、 さらに別の2-プロパノール中に浸漬し、 25で5分間静置させ、 積層多孔質フィルム(1-ii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(1-ii)を65で5分間乾燥させて、 積層体(1)を得た。得られた積層体(1)の評価結果を表2に示す。 40

【0170】

[実施例2]

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

【0171】

[実施例3]

多孔質基材に製造例3で作製した多孔質基材を用いた以外は、 実施例1と同様の方法を用いることで、 積層体(3)を作製した。得られた積層体(3)の評価結果を表2に示す。

【0172】

[実施例4]

実施例1と同様の方法で得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで2-プロパノール中に浸漬し、0で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(4-i)を得た。得られた積層多孔質フィルム(4-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(4-ii)を得た。得られた積層多孔質フィルム(4-ii)を30で5分間乾燥させて、積層体(4)を得た。得られた積層体(4)の評価結果を表2に示す。

【0173】

[実施例5]

10

実施例2と同様の方法で得られた塗布物を、実施例4と同様の方法で処理することによって積層体(5)を作製した。得られた積層体(5)の評価結果を表2に示す。

【0174】

[実施例6]

実施例3と同様の方法で得られた塗布物を、実施例4と同様の方法で処理することによって積層体(6)を作製した。得られた積層体(6)の評価結果を表2に示す。

【0175】

[実施例7]

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

20

【0176】

[実施例8]

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

【0177】

[実施例9]

30

実施例3と同様の方法で得られた塗布物を、実施例7と同様の方法で処理することによって積層体(9)を作製した。得られた積層体(9)の評価結果を表2に示す。

【0178】

[実施例10]

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

40

【0179】

[実施例11]

実施例3と同様の方法で得られた塗布物を、実施例10と同様の方法で処理することによって積層体(11)を作製した。得られた積層体(11)の評価結果を表2に示す。

【0180】

[比較例4]

実施例1と同様の方法で得られた塗布物を、塗膜が溶媒湿潤状態のままで2-プロパノール中に浸漬し、-78で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(13-i)を得た。得られた積層多孔質フィルム(13-i)を浸漬溶媒湿潤状態で、さらに別の2-プロパノール中に浸漬し、25で5分間静置させ、積層多孔質フィルム(13-ii)を得た

50

。得られた積層多孔質フィルム(13-iii)を30で5分間乾燥させて、積層体(13)を得た。得られた積層体(12)の評価結果を表2に示す。

【0181】

【比較例5】

実施例2と同様の方法で得られた塗布物を、比較例4と同様の方法で処理することによって積層体(13)を作製した。得られた積層体(13)の評価結果を表2に示す。

【0182】

【比較例6】

実施例3と同様の方法で得られた塗布物を、比較例4と同様の方法で処理することによって積層体(14)を作製した。得られた積層体(14)の評価結果を表2に示す。

【0183】

【表2】

	α 比(%)	カール測定
実施例1	100	A
実施例2	100	A
実施例3	100	A
実施例4	84	A
実施例5	92	A
実施例6	87	A
実施例7	63	A
実施例8	78	A
実施例9	74	A
実施例10	45	A
実施例11	36	B
比較例4	21	C
比較例5	29	C
比較例6	27	C

【0184】

【結果】

積層体における多孔質層に含まれる、 α 型結晶および β 型結晶からなるPVDF系樹脂のうち、 α 型結晶の含有率(比)が36%以上である、実施例1～11にて製造された積層体(1)～(11)においては、測定結果からカールの発生が抑制されていることが観測された。一方、前記比が36%未満である、比較例4～6にて製造された積層体(12)～(14)においては、強いカールが発生していることが観測された。

【0185】

上述の事項から、前記比が36%以上である本発明における積層体において、カールの発生が抑制されることが示された。

【0186】

なお、非水電解液二次電池では、充放電時に電極が膨張や収縮するため、非水電解液二次電池用セパレータとして機能する積層体に応力が加わる。このとき、非水電解液二次電池用セパレータとして機能する積層体を構成する多孔質基材の変形追随性が等方的であれば、均質に変形する。そのため、充放電サイクルでの電極の周期的な変形に伴って多孔質基材に発生する応力の異方性も小さくなる。これにより、電極活物質の脱落などが起きにくくなり、非水電解液二次電池の内部抵抗の増加を抑制でき、サイクル特性が向上するものと考えられる。つまり、積層体を構成する多孔質基材によって充放電サイクル後の内部抵抗の増加を抑制できるものである。実施例1～8にて製造された積層体は、製造例1で製造された多孔質基材を用いて製造されている。表1に示される通り、製造例1～3で製

10

20

30

40

50

造された多孔質基材は優れたサイクル特性を示している。このため、実施例 1 ~ 11 にて製造された積層体もまた同様に、優れたサイクル特性を示すことが理解される。

【0187】

それゆえに、上述の製造例、実施例、比較例の結果から、本発明に係る積層体である、実施例 1 ~ 11 にて製造された積層体は、当該積層体をセパレータとして備える非水電解液二次電池に優れたサイクル特性を付与することができ、かつ、カールの発生を抑制することができることが理解できる。

【産業上の利用可能性】

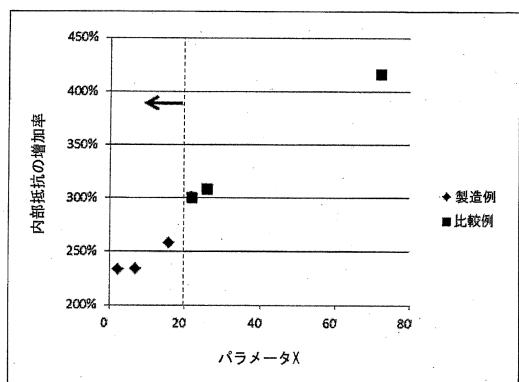
【0188】

本発明の積層体は、カールの発生を抑制できることから、非水電解液二次電池の製造に好適に利用することができる。

10

【図 1】

図 1



フロントページの続き

(72)発明者 村上 力

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内

審査官 松岡 美和

(56)参考文献 特開2016-051696 (JP, A)

特開平10-298325 (JP, A)

特開昭57-203520 (JP, A)

特開2009-026733 (JP, A)

特開2010-195899 (JP, A)

米国特許出願公開第2011/0212358 (US, A1)

韓国登録特許第10-1430975 (KR, B1)

特許第6025957 (JP, B2)

国際公開第2014/021290 (WO, A1)

米国特許出願公開第2014/0272505 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

H01M 2/16

H01M 10/0566