

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7176249号  
(P7176249)

(45)発行日 令和4年11月22日(2022.11.22)

(24)登録日 令和4年11月14日(2022.11.14)

(51)国際特許分類 F I  
 B 3 2 B 5/32 (2006.01) B 3 2 B 5/32  
 H 0 1 M 50/409 (2021.01) H 0 1 M 50/409

請求項の数 9 (全17頁)

(21)出願番号	特願2018-121991(P2018-121991)	(73)特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22)出願日	平成30年6月27日(2018.6.27)	(72)発明者	甲斐 信康 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(65)公開番号	特開2020-1249(P2020-1249A)	(72)発明者	加門 慶一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(43)公開日	令和2年1月9日(2020.1.9)	(72)発明者	佃 明光 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
審査請求日	令和3年6月7日(2021.6.7)	審査官	青木 太一
前置審査			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔性フィルム、二次電池用セパレータおよび二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔質基材の少なくとも片面に、多孔質層Aが積層された多孔性フィルムであって、前記多孔質層Aは有機樹脂を主成分とし、前記有機樹脂がメタクリル酸・アクリル酸エステルであって、前記有機樹脂の最低造膜温度が40以上100以下、かつガラス転移温度が50以上85以下であって、下記(1)~(3)を満たす多孔性フィルム。

(1)多孔性フィルムの透気度が50sec/100cm<sup>3</sup>以上、1000sec/100cm<sup>3</sup>以下、

(2)多孔性フィルムの6030分での熱処理後の透気度が熱処理前の透気度の1.05倍以上、

(3)前記(2)の熱処理を施した多孔性フィルムを、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも1種から構成された溶媒に2524時間浸漬した後の透気度が浸漬前の0.95倍以下。

【請求項2】

前記有機樹脂が粒子形状をしており、その平均粒径が0.01μm以上5μm以下である請求項1に記載の多孔性フィルム。

【請求項3】

前記(3)の溶媒への浸漬後の多孔性フィルムの透気度が1000sec/100cm<sup>3</sup>

以下である、請求項 1 または 2 に記載の多孔性フィルム。

【請求項 4】

前記多孔質層 A の膜厚が  $0.05 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の多孔性フィルム。

【請求項 5】

前記多孔質層 A が無機粒子を含む、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の多孔性フィルム。

【請求項 6】

前記多孔質基材と前記多孔質層 A の間に、無機粒子を含む多孔質層 B が積層された、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の多孔性フィルム。

【請求項 7】

前記多孔質層 A が前記多孔質基材の両面に積層されている請求項 1 から 6 のいずれかに記載の多孔性フィルム。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の多孔性フィルムを用いてなる二次電池用セパレータ。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の二次電池用セパレータを用いてなる二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔性フィルム、二次電池用セパレータおよび二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池のような二次電池は、スマートフォン、タブレット、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、携帯ゲーム機などのポータブルデジタル機器、電動工具、電動バイク、電動アシスト補助自転車などのポータブル機器、および電気自動車、ハイブリッド車、プラグインハイブリッド車などの自動車用途など、幅広く使用されている。

【0003】

リチウムイオン電池は、一般的に、正極活物質を正極集電体に積層した正極と、負極活物質を負極集電体に積層した負極との間に、二次電池用セパレータと電解質が介在した構成を有している。

【0004】

二次電池用セパレータとしては、ポリオレフィン系多孔質基材が用いられている。二次電池用セパレータに求められる特性としては、多孔構造中に電解液を含み、イオン移動を可能にする特性と、リチウムイオン電池が異常発熱した場合に、熱で熔融することで多孔構造が閉鎖され、イオン移動を停止させることで、発電を停止させるシャットダウン特性が挙げられる。

【0005】

さらに、二次電池の製造工程において、正極、セパレータ、負極を積層した積層体を運搬する際に、積層体を維持するため、または、捲回した正極、セパレータ、負極の積層体を円筒型、角型などの缶に挿入する場合、積層体を熱プレスしてから挿入するが、その際に形が崩れないようにするため、もしくは、積層体を熱プレスすることで、より多くの積層体を缶の中に入れ、エネルギー密度を上げるため、さらにはラミネート型において、外装材に挿入した後に形状が変形しないようにするために、電解液を含浸する前のセパレータと電極との接着性が求められている。

【0006】

また一方では、リチウムイオン電池には、高出力化、長寿命化といった優れた電池特性も求められており、電池特性を低下させることなく、良好な電池特性を発現することが求められている。

【0007】

10

20

30

40

50

これらの要求に対して、特許文献1では、粒子状の有機バインダーおよび無機フィラーを含む耐熱性多孔質層を積層することで、イオン透過性と電極との接着性の両立を図っている。特許文献2では、耐熱層上に形成された接着層を積層することで電極との接着性と耐ブロッキング性との両立を図っている。また、特許文献3では、原子間力顕微鏡(AFM)を用い、押し付け力に基づくフォースカーブを作成したときに、前記フォースカーブから算出されたカンチレバーのたわみ量を規定した熱可塑性層を積層することで、電極との接着性、高温保存特性が向上するとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特許第564378号公報

特許第6191597号公報

特開2017-147050号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

前述のとおり、二次電池の製造工程における熱プレス工程によって電極とセパレータの接着性が求められる。また優れた電池特性も求められており、接着性と電池特性の両立が必要である。

【0010】

本発明の目的は、上記問題に鑑み、電極との接着性を有し、かつ優れた電池特性を有する多孔性フィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

そこで、本発明者らは、電極との接着性を有し、かつ優れた電池特性を有する多孔性フィルムを提供するために、鋭意検討を重ねた。その結果、特許文献1～3のような従来技術では、接着層を設けることで、電極活物質との接着性は有しているが、熱プレスを行うことで接着層が膨潤し、電極活物質やセパレータの空隙を埋めることで空隙率が低下し、イオン輸送率が下がるために電池特性も低下してしまうことを見出し、本発明に想到した。

【0012】

上記課題を解決するため本発明の多孔性フィルムは次の構成を有する。

【0013】

[1] 多孔質基材の少なくとも片面に、多孔質層Aが積層された多孔性フィルムであって、下記(1)～(3)を満たす多孔性フィルム。

(1) 多孔性フィルムの透気度が $50 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$ 以上 $1000 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$ 以下、

(2) 多孔性フィルムの60～30分での熱処理後の透気度が熱処理前の透気度の1.05倍以上、

(3) 前記(2)の熱処理を施した多孔性フィルムを、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートの少なくとも1種から構成された溶媒に25～24時間浸漬した後の透気度が浸漬前の0.95倍以下。

【0014】

[2] 前記(3)の溶媒への浸漬後の多孔性フィルムの透気度が $1000 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$ 以下である、[1]に記載の多孔性フィルム。

【0015】

[3] 前記多孔質層Aがアクリル樹脂、スチレン樹脂、フッ素樹脂、およびオレフィン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含有する、[1]または[2]に記載の多孔性フィルム。

【0016】

10

20

30

40

50

[ 4 ] 前記多孔質層 A の膜厚が  $0.05 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下である、[ 1 ] から [ 3 ] のいずれかに記載の多孔性フィルム。

【 0 0 1 7 】

[ 5 ] 前記多孔質層 A が無機粒子を含む、[ 1 ] から [ 4 ] のいずれかに記載の多孔性フィルム。

【 0 0 1 8 】

[ 6 ] 前記多孔質基材と前記多孔質層 A の間に、無機粒子を含む多孔質層 B が積層された、[ 1 ] から [ 5 ] のいずれかに記載の多孔性フィルム。

【 0 0 1 9 】

[ 7 ] 前記多孔質層 A が前記多孔質基材の両面に積層されている [ 1 ] から [ 6 ] のいずれかに記載の多孔性フィルム。

10

【 0 0 2 0 】

[ 8 ] [ 1 ] から [ 7 ] のいずれかに記載の多孔性フィルムを用いてなる二次電池用セパレータ。

【 0 0 2 1 】

[ 9 ] [ 8 ] に記載の二次電池用セパレータを用いてなる二次電池。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、多孔質基材の少なくとも片面に、多孔質層 A が積層された多孔性フィルムであって、下記 ( 1 ) ~ ( 3 ) を満たす多孔性フィルムにすることで、電極との接着性を有し、かつ優れた電池特性を有する多孔性フィルムにすることで、電極との接着性を有し、かつ優れた電池特性を有する多孔性フィルムを提供することができる。本発明の多孔性フィルムを用いることで、高生産性、高容量、高出力、長寿命の二次電池を提供することが可能となる。

20

( 1 ) 多孔性フィルムの透気度が  $50 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$  以上  $1000 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$  以下、

( 2 ) 多孔性フィルムの 60 ~ 30 分での熱処理後の透気度が熱処理前の透気度の 1.05 倍以上、

( 3 ) 前記 ( 2 ) の熱処理を施した多孔性フィルムを、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも 1 種から構成された溶媒に 25 ~ 24 時間浸漬した後の透気度が浸漬前の 0.95 倍以下。

30

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 3 】

多孔質基材の少なくとも片面に、多孔質層 A が積層された多孔性フィルムであって、下記 ( 1 ) ~ ( 3 ) を満たす多孔性フィルムにすることで、電極との接着性を有し、かつ優れた電池特性を有する多孔性フィルムにすることで、電極との接着性を有し、かつ優れた電池特性を有する多孔性フィルムである。

( 1 ) . 多孔性フィルムの透気度が  $50 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$  以上、 $1000 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$  以下、

( 2 ) . 多孔性フィルムの 60 ~ 30 分での熱処理後の透気度が熱処理前の透気度の 1.05 倍以上、

40

( 3 ) . ( 2 ) の熱処理を施した多孔性フィルムを、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、の少なくとも 1 種から構成された溶媒に 25 ~ 24 時間浸漬した後の透気度が浸漬前の 0.95 倍以下。

【 0 0 2 4 】

以下、本発明について詳細に説明する。

【 0 0 2 5 】

[ 多孔性フィルム ]

( 透気度 )

本発明の多孔性フィルムは、透気度が  $50 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$  以上  $1000 \text{ sec} /$

50

100 cm<sup>3</sup>以下である。好ましくは80 sec / 100 cm<sup>3</sup>以上800 sec / 100 cm<sup>3</sup>以下、より好ましくは100 sec / 100 cm<sup>3</sup>以上500 sec / 100 cm<sup>3</sup>以下、さらに好ましくは100 sec / 100 cm<sup>3</sup>以上300 sec / 100 cm<sup>3</sup>以下である。透気度が50 sec / 100 cm<sup>3</sup>以上であると、十分な力学特性を得ることができる。また、1000 sec / 100 cm<sup>3</sup>以下であると、電解液の含浸性を低下させないようにすることができる。透気度が50 sec / 100 cm<sup>3</sup>より小さい場合、十分な力学特性が得られない場合がある。また、1000 sec / 100 cm<sup>3</sup>より大きい場合、電解液の含浸性が低下する場合がある。

#### 【0026】

上記多孔性フィルムを60～30分で熱処理した後の透気度が熱処理前の透気度の1.05倍以上である。好ましくは1.1倍以上、より好ましくは1.2倍以上、さらに好ましくは1.5倍以上、最も好ましくは2.0倍以上である。熱処理により透気度が上昇することは、多孔質層Aに含有される樹脂が加熱により軟化し、造膜が促進されていることを示し、多孔性フィルムを60～30分で熱処理した後の透気度が熱処理前の透気度の1.05倍以上であると、電極との接着性が十分となる。1.05倍未満の場合、電極との接着性が十分ではない場合がある。

10

#### 【0027】

熱処理を施した上記多孔性フィルムを、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも1種から構成された溶媒に25～24時間浸漬した後の透気度が浸漬前の0.95倍以下である。好ましくは0.9倍以下、より好ましくは0.7倍以下、さらに好ましくは0.5倍以下である。0.95倍以下であるとジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも1種から構成された溶媒の浸漬による多孔化がし易くなり、十分なイオン移動性を得ることができる。0.95倍より大きいと、溶媒の浸漬による多孔化が不十分であり、十分なイオン移動性が得られず、電池特性が低下してしまう場合がある。また、上記溶媒に浸漬後の多孔性フィルムの透気度は1000 sec / 100 cm<sup>3</sup>以下が好ましい。より好ましくは500 sec / 100 cm<sup>3</sup>以下、さらに好ましくは300 sec / 100 cm<sup>3</sup>以下である。1000 sec / 100 cm<sup>3</sup>以下であると、十分なイオン移動性が得られるとともに、電池特性を向上させることができる。1000 sec / 100 cm<sup>3</sup>よりも大きい場合、十分なイオン移動性が得られず、電池特性が低下してしまう場合がある。

20

30

#### 【0028】

[多孔質層A]

(有機樹脂)

本発明における多孔質層Aは有機樹脂を主成分とする。本発明における有機樹脂とは、熱処理によって有機樹脂自体を造膜させる造膜樹脂であることが好ましい。ここでいう造膜樹脂とは、最低造膜温度が20℃以上100℃以下、かつガラス転移温度が15℃以上100℃以下である樹脂をいう。ここで最低造膜温度とは、例えば「JIS K 6828-2 白化温度及び最低造膜温度の求め方」の規定に準じ、樹脂エマルジョンを乾燥させたとき、き裂のない均一皮膜が形成される最低温度とする。

40

#### 【0029】

最低造膜温度が15℃以上100℃以下、かつガラス転移温度が15℃以上100℃以下である樹脂であることで、電極との高い接着性が得られるため好ましい。電極と多孔性フィルムとを接着させる工程は熱プレス工程が用いられることが多いが、その際、最低造膜温度が15℃以上100℃以下、かつガラス転移温度が15℃以上100℃以下である樹脂、熱またはプレスにより多孔質層の一部が電極の活物質間の隙間に入り込み、アンカー効果を発現することで電極との接着が可能となるため好ましい。100℃より高い温度に最低造膜温度を有する樹脂の場合、十分な電極との接着性が得られない場合がある。

#### 【0030】

本発明の多孔質層を構成する有機樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリブ

50

ロピレンなどのオレフィン樹脂、スチレン樹脂、架橋ポリスチレン、メチルメタクリレート-スチレン共重合体、ポリイミド、フッ素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、ポリカーボネート、カルボキシメチルセルロース樹脂などが挙げられ、これらのうち1種類だけを用いてもよく、複数組み合わせ用いてもよい。これらのうち、電極との接着性の点から、例えば、アクリル樹脂、オレフィン樹脂、スチレン樹脂、フッ素樹脂、およびウレタン樹脂、ポリアクリロニトリルを用いることが好ましく、アクリル樹脂、スチレン樹脂、フッ素樹脂がさらに好ましい。これらの有機樹脂Aは、1種または必要に応じ2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0031】

本発明の多孔質層を構成する有機樹脂の形状は特に制限されるものではないが、多孔化による電池性能向上の観点より粒子形状であると好ましい。その粒子の形状は、特に制限されず、球状、多角形状、扁平状、繊維状等のいずれであっても良いが、本発明では表面修飾性、分散性、塗工性の観点より、球状が好ましく、特に真球に近いほど好ましい。粒子形状である場合、粒子の平均粒径は0.01 μm以上5 μm以下が好ましく、より好ましくは0.05 μm以上3 μm以下、さらに好ましくは0.1 μm以上1 μm以下である。平均粒径が0.01 μm以上であると、多孔質構造が緻密な構造になることを防ぎ、電池特性を向上させることができる。また、5 μm以下であると、多孔性フィルム全体の膜厚が厚くなるのを防ぎ、電池特性を向上させることができる。平均粒径が0.01 μmより小さい場合、多孔質構造が緻密な構造になり電池特性が低下する場合がある。また、5 μmより大きい場合、多孔性フィルム全体の膜厚が厚くなり、電池特性が低下する場合がある。

10

20

#### 【0032】

なお、粒子の平均粒径は、多孔質層表面の顕微鏡観察により観察された粒子を完全に囲む面積が最も小さい正方形または長方形を描き、すなわち、正方形または長方形の4辺に粒子の端部が接している正方形または長方形を描き、正方形の場合は1辺の長さ、長方形の場合は長辺の長さ(長軸径)として、無作為に抽出した100個の粒子についてそれぞれの粒径を測定し、その平均値を平均粒径とした。

#### 【0033】

(無機粒子)

本発明の多孔質層Aは無機粒子を含有してもよい。多孔質層が無機粒子を含むことで熱寸法安定性および異物による短絡の抑制を付与することができる。

30

#### 【0034】

具体的に無機粒子としては、酸化アルミニウム、ベーマイト、シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化マグネシウムなどの無機酸化物粒子、窒化アルミニウム、窒化硅素などの無機窒化物粒子、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶粒子などが挙げられる。これらの粒子を1種類で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

#### 【0035】

用いる無機粒子の平均粒径は、0.05 μm以上5.0 μm以下であることが好ましい。より好ましくは、0.10 μm以上3.0 μm以下、さらに好ましくは0.20 μm以上1.0 μm以下である。0.05 μm以上であると、多孔質層が緻密になることを防ぎ、透気度を低くすることができる。また、空孔径が大きくなることから電解液の含浸性の低下を防ぎ、生産性を向上させることができる。5.0 μm以下であると、十分な寸法安定性が得られ、また多孔質層の膜厚を薄くでき、電池特性を向上させることができる。0.05 μmより小さいと、多孔質層が緻密になることで透気度が高くなる場合がある。また、空孔径が小さくなることから電解液の含浸性が低下し生産性に影響を与える場合がある。5.0 μmより大きくなると、十分な寸法安定性が得られない場合があり、また多孔質層の膜厚が増大し、電池特性の低下をもたらす場合がある。

40

#### 【0036】

なお、粒子の平均粒径は、多孔質層表面の顕微鏡観察により観察された粒子を完全に囲

50

む面積が最も小さい正方形または長方形を描き、すなわち、正方形または長方形の4辺に粒子の端部が接している正方形または長方形を描き、正方形の場合は1辺の長さ、長方形の場合は長辺の長さ(長軸径)として、無作為に抽出した100個の粒子についてそれぞれの粒径を測定し、その平均値を平均粒径とした。

【0037】

用いる粒子の形状としては、球状、板状、針状、棒状、楕円状などが挙げられ、いずれの形状であってもよい。その中でも、表面修飾性、分散性、塗工性の観点から球状であることが好ましい。

【0038】

無機粒子を含有する場合、多孔質層A全体に対する含有量が50質量%以上が好ましく、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上である。無機粒子の孔質層A全体に対する含有量が50質量%以上であると、熱寸法安定性および異物による短絡の抑制が十分となる。

10

【0039】

(バインダー)

本発明の多孔質層Aは多孔質層Aを構成する有機樹脂および無機粒子を結着させるために、バインダー樹脂を含有してもよい。バインダー樹脂としては、電池の電解液に不溶であり、またその電池の使用範囲で電気化学的に安定である樹脂が好ましい。

【0040】

例えば、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリアセタール、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、アクリル酸、アクリルアミド、メタクリル酸などの樹脂が挙げられる。これらのバインダー樹脂は、1種または必要に応じ2種以上を混合して用いてもよい。

20

【0041】

(多孔質層Aの形成)

本発明の多孔性フィルムは、多孔質基材の少なくとも片面に、多孔質層Aが積層された多孔性フィルムであって、下記(1)~(3)を満たす多孔性フィルムにすることで、電極との接着性を有し、かつ優れた電池特性を有する多孔性フィルムにすることで、電極との接着性を有し、かつ優れた電池特性を有する多孔性フィルムの製造方法で得られるが、その方法について以下に説明する。

30

(1)多孔性フィルムの透気度が $50 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$ 以上 $1000 \text{ sec} / 100 \text{ cm}^3$ 以下、

(2)多孔性フィルムの60~30分での熱処理後の透気度が熱処理前の透気度の1.05倍以上、

(3)前記(2)の熱処理を施した多孔性フィルムを、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも1種から構成された溶媒に25~24時間浸漬した後の透気度が浸漬前の0.95倍以下。

40

【0042】

多孔質層Aを構成する有機樹脂は、所定の濃度に分散させることで水系分散塗工液を調整する。水系分散塗工液は、有機樹脂を、溶媒に分散、懸濁、又は乳化することで調製される。水系分散塗工液の溶媒としては、少なくとも水が用いられ、さらに、水以外の溶媒を加えてもよい。水以外の溶媒としては、有機樹脂を溶解せず、固体状態で、分散、懸濁又は乳化し得る溶媒であれば特に限定されるものではない。例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、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、ジメチルホルムアミド等の有機溶剤が挙げられる。環境への負荷の低さ、安全性及び経済的な観点からは、水、又は、水とアルコールとの混合液に、有機樹脂を乳化した水系エマルジョン

50

が好ましい。

【0043】

また、塗工液には、必要に応じて、バインダー、造膜助剤、分散剤、増粘剤、安定化剤、消泡剤、レベリング剤等を添加してもよい。造膜助剤は、有機樹脂の造膜性を調整し、多孔質基材との密着性を向上させるために添加され、具体的には、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコール、ブチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、テキサノールなどが挙げられる。これらの造膜助剤は、1種または必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。造膜助剤の添加量は、塗工液全量に対して0.1質量%以上10質量%以下が好ましく、より好ましくは1質量%以上8質量%以下、さらに好ましくは2質量%以上6質量%以下である。0.1質量%以上とすることで、十分な造膜性を得ることができ、10質量%以下とすることで、塗工液を多孔質基材に塗工する際に、塗工液が多孔質基材へ含浸されることを防ぎ、生産性を向上させることができる。0.1質量%未満の場合、十分な造膜性が得られない場合があり、10質量%より多い場合、塗工液を多孔質基材に塗工する際に、塗工液が多孔質基材へ含浸され、生産性が低下する場合がある。

10

【0044】

塗工液の分散方法としては、公知の手法を用いればよい。ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、超音波装置、ペイントシェーカーなどが挙げられる。これら複数の混合分散機を組み合わせることで段階的に分散を行ってもよい。

20

【0045】

次に、得られた塗工液を多孔質基材上に塗工し、乾燥を行い、多孔質層を積層する。塗工方法としては、公知の方法で塗工すればよい。例えば、ディップコーティング、グラビアコーティング、スリットダイコーティング、ナイフコーティング、コンマコーティング、キスクーティング、ロールコーティング、バーコーティング、吹き付け塗装、浸漬コーティング、スピンコーティング、スクリーン印刷、インクジェット印刷、パット印刷、他の種類の印刷などが利用できる。これらに限定されることはなく、用いる有機樹脂、バインダー、分散剤、レベリング剤、使用する溶媒、基材などの好ましい条件に合わせて塗工方法を選択すればよい。また、塗工性を向上させるために、例えば、多孔質基材にコロナ処理、プラズマ処理などの塗工面の表面処理を行ってもよい。

30

【0046】

多孔質層Aにおける有機樹脂Aの含有量は、多孔質層全体100質量%中、1質量%以上100質量%以下であることが好ましく、より好ましくは5質量%以上100質量%以下である。さらに好ましくは、10質量%以上100質量%以下である。多孔質層Aにおける有機樹脂Aの含有量が1質量%以上であると、十分な電極との接着性が得られる。多孔質層Aにおける有機樹脂Aの含有量が1質量%未満の場合、十分な電極との接着性が得られない場合がある。

【0047】

多孔質層Aの膜厚は、0.05 $\mu\text{m}$ 以上5 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、0.10 $\mu\text{m}$ 以上3 $\mu\text{m}$ 以下である。さらに好ましくは0.2 $\mu\text{m}$ 以上1 $\mu\text{m}$ 以下である。ここでいう多孔質層Aの膜厚とは、多孔質基材の片面に多孔質層Aを有する多孔性フィルムの場合、当該多孔質層Aの膜厚をいい、多孔質基材の両面に多孔質層Aを有する多孔性フィルムの場合、当該両方の多孔質層Aの膜厚の合計をいう。多孔質層Aの膜厚が0.05 $\mu\text{m}$ 以上であることにより、十分な電極との接着性が得られる。また、5 $\mu\text{m}$ 以下であることにより、十分な多孔質構造が得られるとともに、電池特性を向上させることができる。また、コスト面でも有利となる。多孔質層Aの膜厚が0.05 $\mu\text{m}$ よりも薄い場合、十分な電極との接着性が得られない場合がある。また、5 $\mu\text{m}$ より厚い場合、十分な多孔質構造が得られず、電池特性が低下する場合がある。また、コスト面でも不利となる場合がある。

40

【0048】

50



[ 多孔質層 B ]

本発明の多孔性フィルムは、多孔質基材と多孔質層 A の間に、無機粒子を含む多孔質層 B が積層されていてもよい。多孔質層 B には、多孔質層 A と同様の無機粒子、バインダーおよびその他の添加剤を用いればよい。また、多孔質層 B は片面でもよく両面でもよい。

【 0 0 4 9 】

多孔質層 B に含まれる無機粒子は 5 0 質量%以上、好ましくは 6 0 質量%以上、より好ましくは 7 0 質量%以上である。多孔質層 B に含まれる無機粒子が 5 0 質量%以上であると、十分な熱寸法安定性が得られるとともに、異物による短絡の抑制が可能となる。多孔質層 B に含まれる無機粒子が 5 0 質量%未満の場合、十分な熱寸法安定性および異物による短絡の抑制ができない場合がある。

10

【 0 0 5 0 】

上記多孔質層 B の積層方法は、特に限定されず、無機粒子、バインダー樹脂、その他添加剤および溶媒を含む塗工液を多孔質基材の上に直接塗工し溶媒を除去する方法；塗工液中に多孔質基材を浸漬し、ディップコーディングを行った後に溶媒を除去する方法；等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

多孔質基材と多孔質層 A の間に多孔質層 B を積層する場合、多孔質基材の上に多孔質層 B を積層した後に多孔質層 A を積層してもよく、また、多孔質層 B の塗工液を塗工した後に、さらに多孔質層 A の塗工液を塗工して乾燥することで積層してもよく、また、多層ダイコートなどで多孔質基材の上に多孔質層 B と多孔質層 A を同時に塗工して、積層してもよい。

20

【 0 0 5 2 】

多孔質層 B の膜厚は 0 . 5  $\mu\text{m}$ 以上、好ましくは 1  $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは 2  $\mu\text{m}$ 以上である。多孔質層 B の膜厚が 0 . 5  $\mu\text{m}$ 以上であると、十分な熱寸法安定性が得られるとともに、異物による短絡の抑制が可能となる。多孔質層 B の膜厚が 0 . 5  $\mu\text{m}$ 未満の場合、十分な熱寸法安定性および異物による短絡の抑制ができない場合がある。

【 0 0 5 3 】

なお、多孔質層 B の膜厚は、断面を顕微鏡観察し、その観察領域内において多孔質基材と多孔質層 B との界面から多孔質層 A と多孔質層 B との界面までの垂直距離として測定し、無作為に抽出した 5 ヶ所についてそれぞれ観察、測定し、その平均値を多孔質層 B の膜厚とした。

30

【 0 0 5 4 】

[ 多孔質基材 ]

本発明において多孔質基材とは、内部に空孔を有する基材をいう。また、本発明において、多孔質基材としては、例えば内部に空孔を有する多孔膜、不織布、または繊維状物からなる多孔膜シートなどが挙げられる。多孔質基材を構成する材料としては、電気絶縁性であり、電氣的に安定で、電解液にも安定である樹脂から構成されていることが好ましい。また、シャットダウン機能を付与する観点から用いる樹脂は融点が 2 0 0 以下の熱可塑性樹脂が好ましい。ここでのシャットダウン機能とは、リチウムイオン電池が異常発熱した場合に、熱で溶融することで多孔構造を閉鎖し、イオン移動を停止させて、発電を停止させる機能のことである。

40

【 0 0 5 5 】

熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂が挙げられ、前記多孔質基材はポリオレフィン系多孔質基材であることが好ましい。また、前記ポリオレフィン系多孔質基材は融点が 2 0 0 以下であるポリオレフィン系多孔質基材であることがより好ましい。ポリオレフィン系樹脂としては、具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、その共重合体、およびこれらを組み合わせた混合物などが挙げられ、例えばポリエチレンを 9 0 質量%以上含有する単層の多孔質基材、ポリエチレンとポリプロピレンからなる多層の多孔質基材などが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

50

多孔質基材の製造方法としては、ポリオレフィン系樹脂をシートにした後に延伸することで多孔質化する方法やポリオレフィン系樹脂を流動パラフィンなどの溶剤に溶解させてシートにした後に溶剤を抽出することで多孔質化する方法が挙げられる。

【0057】

多孔質基材の厚みは、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上、また $30\ \mu\text{m}$ 以下である。多孔質基材の厚みが $50\ \mu\text{m}$ 以上であると、多孔質基材の内部抵抗を低くすることができる。また、多孔質基材の厚みが $3\ \mu\text{m}$ 以上であると、製造が容易になり、また十分な力学特性を得ることができる。多孔質基材の厚みが $50\ \mu\text{m}$ より厚くなると多孔質基材の内部抵抗が高くなる場合がある。また、多孔質基材の厚みが $3\ \mu\text{m}$ より薄くなると製造が困難になり、また十分な力学特性が得られない場合がある。

10

【0058】

なお、多孔質基材の厚みは、断面を顕微鏡観察し、測定することができる。多孔質層が積層されている場合は、多孔質基材と多孔質層との界面間の垂直距離を多孔質基材の厚みとして測定する。無作為に抽出した5ヶ所についてそれぞれ観察、測定し、その平均値を多孔質基材の厚みとした。

【0059】

多孔質基材の透気度は、 $50\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以上 $1,000\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $50\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以上 $500\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以下である透気度が $1,000\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以下であると、十分なイオン移動性が得られるとともに、電池特性を向上させることができる。 $50\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ 以上であると、十分な力学特性を得ることができる。透気度が $1,000\ \text{秒}/100\ \text{cm}^3$ よりも大きいと、十分なイオン移動性が得られず、電池特性が低下してしまう場合がある。

20

【0060】

[二次電池]

本発明の多孔性フィルムは、リチウムイオン電池等の二次電池用セパレータに好適に用いることができる。リチウムイオン電池は、正極活物質を正極集電体に積層した正極と、負極活物質を負極集電体に積層した負極との間に、二次電池用セパレータと電解質が介在した構成となっている。

【0061】

正極は、活物質、バインダー樹脂、および導電助剤からなる正極材が集電体上に積層されたものであり、活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、などの層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのスピネル型マンガン酸化物、および $\text{LiFePO}_4$ などの鉄系化合物などが挙げられる。バインダー樹脂としては、耐酸化性が高い樹脂を使用すればよい。具体的にはフッ素樹脂、アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂などが挙げられる。導電助剤としては、カーボンブラック、黒鉛などの炭素材料が用いられている。集電体としては、金属箔が好適であり、特にアルミニウムが用いられることが多い。

30

【0062】

負極は、活物質およびバインダー樹脂からなる負極材が集電体上に積層されたものであり、活物質としては、人造黒鉛、天然黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボンなどの炭素材料、スズやシリコンなどのリチウム合金系材料、 $\text{Li}$ などの金属材料、およびチタン酸リチウム( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )などが挙げられる。バインダー樹脂としては、フッ素樹脂、アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂などが用いられる。集電体としては、金属箔が好適であり、特に銅箔が用いられることが多い。

40

【0063】

電解液は、二次電池の中で正極と負極との間でイオンを移動させる場となっており、電解質を有機溶媒にて溶解させた構成をしている。電解質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、および $\text{LiClO}_4$ などが挙げられるが、有機溶媒への溶解性、イオン電導度の観点から $\text{LiPF}_6$ が好適に用いられている。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチル

50

カーボネート、エチルメチルカーボネートなどが挙げられ、これらの有機溶媒を2種類以上混合して使用してもよい。

【0064】

二次電池の作製方法としては、まず活物質と導電助剤をバインダー溶液中に分散して電極用塗布液を調製し、この塗布液を集電体上に塗工して、溶媒を乾燥させることで正極、負極がそれぞれ得られる。乾燥後の塗工膜の膜厚は50 μm以上500 μm以下とすることが好ましい。得られた正極と負極の間に二次電池用セパレータを、それぞれの電極の活物質層と接するように配置し、アルミラミネートフィルム等の外装材に封入し、電解液を注入後、負極リードや安全弁を設置し、外装材を封止する。このようにして得られた二次電池は、電極との接着性が高く、かつ優れた電池特性を有し、また、低コストでの製造が可能となる。

10

【実施例】

【0065】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。本実施例で用いた測定法を以下に示す。

【0066】

[測定方法]

(1) 初期透気度

100 mm × 100 mmサイズの試料3枚からそれぞれ無作為に抽出した一箇所を選び、王研式透気度測定装置(旭精工(株)社製EG01-5-1MR)を用いて、JIS P 8117(2009)に準拠して測定し、その平均値を透気度(秒/100 cm<sup>3</sup>)とした。

20

【0067】

(2) 熱処理後の透気度変化率

100 mm × 100 mmサイズの試料3枚をそれぞれ60 で30分間、熱処理を実施し、各サンプルを無作為に抽出した一箇所を選び、王研式透気度測定装置(旭精工(株)社製EG01-5-1MR)を用いて、JIS P 8117(2009)に準拠して測定し、その平均値を透気度(秒/100 cm<sup>3</sup>)とした。得られた透気度と初期透気度を用いて、以下の式から熱処理後の透気度変化率を算出した。

熱処理後の透気度変化率 = 熱処理後の透気度 / 初期透気度

30

(3) 溶媒浸漬後の透気度変化率

前記(2)の熱処理後の試料を、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも1種から構成された溶媒に、試料が完全に浸漬した状態で25 24時間浸漬した。その後、試料を取り出し、乾燥させた後に、各サンプルを無作為に抽出した一箇所を選び、王研式透気度測定装置(旭精工(株)社製EG01-5-1MR)を用いて、JIS P 8117(2009)に準拠して測定し、その平均値を透気度(秒/100 cm<sup>3</sup>)とした。得られた透気度と熱処理後の透気度を用いて、以下の式から溶媒浸漬後の透気度変化率を算出した。

【0068】

溶媒浸漬後の透気度変化率 = 溶媒浸漬後の透気度 / 熱処理後の透気度

40

(4) 多孔質層Aの膜厚

マイクロームにてサンプル断面を切り出し、その断面を電解放射型走査電子顕微鏡((株)日立製作所製S-800、加速電圧26 kV)にて観察して、多孔質基材との界面から最も高いところを厚みとし、片面の場合は片面のみ、両面の場合は両面ともに計測し、その合計を多孔質層Aの膜厚とした。100 mm × 100 mmサイズのサンプルから無作為に抽出した5箇所についてそれぞれ計測し平均した。

【0069】

(5) 電極との接着性

活物質がLi(Ni<sub>5</sub>/10Mn<sub>2</sub>/10Co<sub>3</sub>/10)O<sub>2</sub>、バインダーがフッ化ビニリデン樹脂、導電助剤がアセチレンブラックとグラファイトの正極15 mm × 100 mmと

50

多孔性フィルムを、活物質と多孔質層が接触するように設置し、熱ロールプレス機にて  $0.5 \text{ MPa}$ 、 $80$ 、 $0.2 \text{ m/分}$  で熱プレスを行い、ピンセットを用いて手で剥離させ、接着強度を下記 4 段階にて評価を行った。同様に、活物質が黒鉛、バインダーがフッ化ビニリデン樹脂、導電助剤がカーボンブラックの負極と多孔性フィルムとの接着強度も測定し、正極および負極のそれぞれの評価を行い、接着強度とした。

- ・接着強度 : 強い力で電極と多孔性フィルム側が剥離した
- ・接着強度 : やや強い力で電極と多孔性フィルムが剥離した
- ・接着強度 : 弱い力で電極と多孔性フィルムが剥離した
- ・接着強度 x : 極弱い力で電極と多孔性フィルムが剥離した。

【0070】

(6) 電池作製

正極シートは、正極活物質として  $\text{Li}(\text{Ni}_{5/10}\text{Mn}_{2/10}\text{Co}_{3/10})\text{O}_2$  を 9 2 質量部、正極導電助剤としてアセチレンブラックとグラファイトを 2.5 質量部ずつ、正極結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3 質量部を、プラネタリーミキサーを用いて N-メチル-2-ピロリドン中に分散させた正極スラリーを、アルミ箔上に塗布、乾燥、圧延して作製した (塗布目付:  $9.5 \text{ mg/cm}^2$ )。

【0071】

この正極シートを  $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$  に切り出した。この時、活物質層の付いていない集電用のタブ接着部が、前記活物質面の外側に  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  の大きさになるように切り出した。幅  $5 \text{ mm}$ 、厚み  $0.1 \text{ mm}$  のアルミ製のタブをタブ接着部に超音波溶接した。

【0072】

負極シートは、負極活物質として天然黒鉛 9 8 質量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを 1 質量部、負極結着剤としてスチレン-ブタジエン共重合体 1 質量部を、プラネタリーミキサーを用いて水中に分散させた負極スラリーを、銅箔上に塗布、乾燥、圧延して作製した (塗布目付:  $5.5 \text{ mg/cm}^2$ )。

【0073】

この負極シートを  $45 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$  に切り出した。この時、活物質層の付いていない集電用のタブ接着部が、前記活物質面の外側に  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  の大きさになるように切り出した。正極タブと同サイズの銅製のタブをタブ接着部に超音波溶接した。

【0074】

次に、多孔性フィルムを  $55 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$  に切り出し、多孔性フィルムの両面上記正極と負極を活物質層が多孔性フィルムを隔てるように重ね、正極塗布部が全て負極塗布部と対向するように配置して電極群を得た。1 枚の  $90 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$  のアルミラミネートフィルムに上記正極・負極・多孔性フィルムを挟み込み、アルミラミネートフィルムの長辺を折り、アルミラミネートフィルムの長辺 2 辺を熱融着し、袋状とした。

【0075】

エチレンカーボネート: ジエチルカーボネート = 1:1 (体積比) の混合溶媒に、溶質として  $\text{LiPF}_6$  を濃度 1 モル/リットルとなるように溶解させ、作製した電解液を用いた。袋状にしたアルミラミネートフィルムに電解液  $1.5 \text{ g}$  を注入し、減圧含浸させながらアルミラミネートフィルムの短辺部を熱融着させてラミネート型電池とした。

【0076】

(7) 放電負荷特性

放電負荷特性を下記手順にて試験を行い、放電容量維持率にて評価した。

【0077】

上記ラミネート型電池を用いて、 $25$  下、 $0.5 \text{ C}$  で放電したときの放電容量と、 $10 \text{ C}$  で放電したときの放電容量とを測定し、 $(10 \text{ C での放電容量}) / (0.5 \text{ C での放電容量}) \times 100$  で放電容量維持率を算出した。ここで、充電条件は  $0.5 \text{ C}$ 、 $4.3 \text{ V}$  の定電流充電とし、放電条件は  $2.7 \text{ V}$  の定電流放電とした。上記ラミネート型電池を 5 個作製し、放電容量維持率が最大、最小となる結果を除去した 3 個の測定結果の平均を容量維持率とした。放電容量維持率が  $55\%$  未満を x、 $55\%$  以上  $65\%$  未満を、 $65\%$

10

20

30

40

50

以上の場合を とした。

【 0 0 7 8 】

( 8 ) 充放電サイクル特性

充放電サイクル特性を下記手順にて試験を行い、放電容量維持率にて評価した。

【 0 0 7 9 】

1 ~ 3 0 0 サイクル目

充電、放電を1サイクルとし、充電条件を2 C、4 . 3 Vの定電流充電、放電条件を2 C、2 . 7 Vの定電流放電とし、2 5 下で充放電を3 0 0回繰り返し行った。

【 0 0 8 0 】

放電容量維持率の算出

( 3 0 0 サイクル目の放電容量 ) / ( 1 サイクル目の放電容量 ) × 1 0 0 で放電容量維持率を算出した。上記ラミネート型電池を5個作製し、放電容量維持率が最大、最小となる結果を除去した3個の測定結果の平均を容量維持率とした。放電容量維持率が6 0 %未満を×、6 0 %以上7 0 %未満を、7 0 %以上の場合を とした。

10

【 0 0 8 1 】

( 実施例 1 )

乳化重合により、主成分がメタクリル酸・アクリル酸エステル、最低造膜温度が4 0、ガラス転移温度が5 0、平均粒径が0 . 1 5 μ mである造膜粒子が分散された水系エマルジョン塗工液を調整した。この塗工液を、ワイヤーバーを用いてポリエチレン多孔質基材(厚み7 μ m、透気度1 1 0 秒 / 1 0 0 c m<sup>3</sup>)上へ両面塗工し、熱風オープン(乾燥設定温度5 0)内で、含有される溶媒が揮発するまで乾燥し、多孔質層Aを形成し、本発明の多孔性フィルムを得た。得られた多孔性フィルムについて、初期透気度、熱処理後の透気度変化率、溶媒浸漬後の透気度変化率、多孔質層Aの膜厚、電極との接着性、放電負荷特性およびサイクル特性の測定結果を表1に示す。

20

【 0 0 8 2 】

( 実施例 2 )

最低造膜温度が4 5、ガラス転移温度が7 0である造膜粒子を用いた以外は、実施例1と同様にして、本発明の多孔性フィルムを得た。

【 0 0 8 3 】

( 実施例 3 )

最低造膜温度が6 0、ガラス転移温度が8 5である造膜粒子を用いた以外は、実施例1と同様にして、本発明の多孔性フィルムを得た。

30

【 0 0 8 4 】

( 実施例 4 )

多孔質層Aの膜厚が5 . 0 μ mとなるように塗工した以外は、実施例1と同様にして、本発明の多孔性フィルムを得た。

【 0 0 8 5 】

( 実施例 5 )

多孔質層Aの膜厚が2 . 0 μ mとなるように塗工した以外は、実施例1と同様にして、本発明の多孔性フィルムを得た。

40

【 0 0 8 6 】

( 実施例 6 )

多孔質層Aの膜厚が0 . 0 5 μ mとなるように塗工した以外は、実施例1と同様にして、本発明の多孔性フィルムを得た。

【 0 0 8 7 】

( 実施例 7 )

無機粒子としてアルミナ粒子(平均粒径0 . 4 μ m)を9 5質量%、バインダーとしてアクリル樹脂を5質量%、水中に分散させて塗工液Bを調整した。この塗工液をワイヤーバーを用いてポリエチレン多孔質基材(厚み7 μ m、透気度1 1 0 秒 / 1 0 0 c m<sup>3</sup>)上へ塗工し、熱風オープン(乾燥設定温度5 0)内で、含有される溶媒が揮発するまで乾

50

燥し、多孔質層 B を形成した。その後、実施例 1 で調整した塗工液を多孔質層 B 上へ塗工し、熱風オープン（乾燥設定温度 50 ）内で、含有される溶媒が揮発するまで乾燥し、多孔質層 A を形成し、本発明の多孔性フィルムを得た。

【0088】

（比較例 1）

最低造膜温度が 35 、ガラス転移温度が 45 である、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも 1 種から構成された溶媒に対して膨潤性の高い造膜粒子を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、多孔性フィルムを得た。

【0089】

（比較例 2）

実施例 7 で用いた塗工液 B をワイヤーバーを用いてポリエチレン多孔質基材（厚み 7  $\mu$  m、透気度 110 秒 / 100  $\text{cm}^3$ ）上へ塗工し、熱風オープン（乾燥設定温度 50 ）内で、含有される溶媒が揮発するまで乾燥し、多孔質層 B を形成し、多孔性フィルムを得た。

【0090】

（比較例 3）

最低造膜温度が 5 、ガラス転移温度が 10 である造膜粒子を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、多孔性フィルムを得た。

【0091】

（比較例 4）

最低造膜温度が 80 、ガラス転移温度が 95 である造膜粒子を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、多孔性フィルムを得た。

【0092】

10

20

30

40

50

【表 1】

【表1】	多孔質層Aの主成分	最低造膜温度 (°C)	ガラス転移温度 (°C)	多孔質層Aの膜厚 (μm)	初期透気度 (sec/100cm <sup>3</sup> )	熱処理後の透気度変化率	溶媒浸漬後の透気度変化率	溶媒浸漬後の透気度 (sec/100cm <sup>3</sup> )	電極との接着性	放電負荷特性	サイクル特性
実施例1	メタクリル酸・アクリル酸エステル	40	50	1.0	130	4.2	0.3	164	◎	◎	◎
実施例2	メタクリル酸・アクリル酸エステル	45	70	1.0	130	1.2	0.8	125	○	◎	◎
実施例3	メタクリル酸・アクリル酸エステル	60	85	1.0	125	1.1	0.9	124	○	◎	◎
実施例4	メタクリル酸・アクリル酸エステル	40	50	5.0	350	6.4	0.2	448	◎	△	△
実施例5	メタクリル酸・アクリル酸エステル	40	50	2.0	150	5.1	0.2	153	◎	△	○
実施例6	メタクリル酸・アクリル酸エステル	40	50	0.05	125	2.5	0.25	78	△	◎	◎
実施例7	メタクリル酸・アクリル酸エステル	40	50	1.0	140	4.5	0.3	189	◎	◎	◎
比較例1	メタクリル酸・アクリル酸エステル	35	45	2.0	130	5.0	2.0	1300	○	x	x
比較例2	—	—	—	—	130	1	1	130	x	◎	◎
比較例3	メタクリル酸・アクリル酸エステル	5	10	1.0	1500	5.0	0.3	2250	◎	x	x
比較例4	メタクリル酸・アクリル酸エステル	80	95	1.0	140	1	0.9	126	x	◎	◎

10

20

30

40

【0093】

表1から、実施例1～7は、いずれも、多孔質基材の少なくとも片面に、多孔質層Aが積層された多孔性フィルムであって、下記(1)～(3)を満たす多孔性フィルムであるため、十分な電極接着性、および良好な電池特性が得られる。

(1) 多孔性フィルムの透気度が50sec/100cm<sup>3</sup>以上1000sec/100cm<sup>3</sup>以下、

(2) 多孔性フィルムの60～30分での熱処理後の透気度が熱処理前の透気度の1.05倍以上、

(3) 前記(2)の熱処理を施した多孔性フィルムを、ジメチルカーボネート、エチルメ

50

チルカーボネート、ジエチルカーボネートの少なくとも1種から構成された溶媒に25  
24時間浸漬した後の透気度が浸漬前の0.95倍以下。

【0094】

一方、比較例1は、溶媒浸漬後の透気度変化率が上昇しており、ジエチルカーボネートを多孔性フィルムが含んで膨潤したと想定される。そのため、多孔性フィルムの透過性が悪化し、良好な電池特性が得られない。比較例2は、電池特性は良好であるが、十分な電極との接着性が得られない。比較例3は、初期透気度が高いため、溶媒浸漬後の透気度が高くなってしまい、良好な電池特性が得られない。また、比較例4は、熱処理後の透気度変化率が低いため、十分な電極との接着性が得られない。

10

20

30

40

50



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2018 - 056142 (JP, A)  
国際公開第 2013 / 151144 (WO, A1)  
国際公開第 2013 / 146811 (WO, A1)  
特開 2016 - 072197 (JP, A)  
国際公開第 2013 / 133074 (WO, A1)  
国際公開第 2016 / 047165 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
B32B 1 / 00 - 43 / 00  
H01M 50 / 40 - 50 / 497