

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年2月6日(06.02.2014)

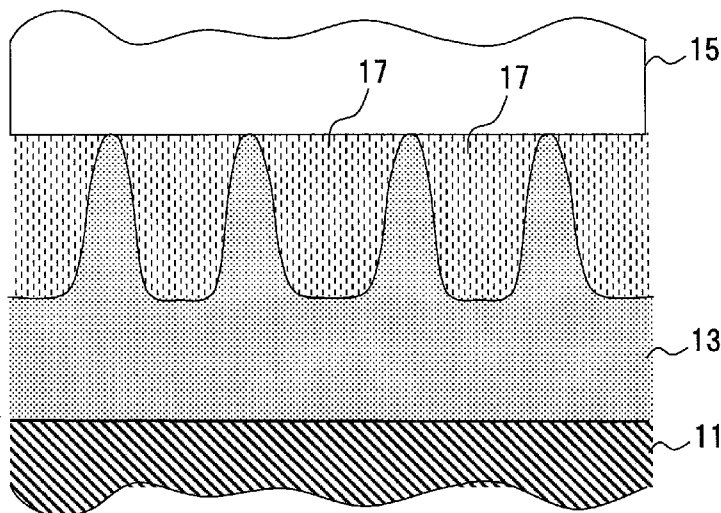


(10) 国際公開番号
WO 2014/021293 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070541
 - (22) 国際出願日: 2013年7月30日(30.07.2013)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2012-168979 2012年7月30日(30.07.2012) JP
 - (71) 出願人: 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP];
〒5410054 大阪府大阪府中央区南本町一丁目6番7号 Osaka (JP).
 - (72) 発明者: 吉富 孝 (YOSHITOMI, Takashi); 〒7400014 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP).
 - (74) 代理人: 為山 太郎 (TAMEYAMA, Taro); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質電池用セパレータ及び非水電解質電池



(57) Abstract: Provided is a separator for a non-aqueous electrolyte battery, the separator having a porous base material and an adhesive porous layer that is disposed on one surface or both surfaces of the porous base material and contains an adhesive resin. The surface of the porous base material that has the adhesive porous layer thereupon has a dynamic friction coefficient of 0.1-0.6 inclusive and a ten-point mean roughness (Rz) of 1.0-8.0µm inclusive.

(57) 要約: 多孔質基材と、前記多孔質基材の片面又は両面に設けられ、接着性樹脂を含む接着性多孔質層とを有し、多孔質基材の接着性多孔質層を有する側の表面における、動摩擦係数が0.1以上0.6以下であり、十点平均粗さ (Rz) が1.0 µm以上8.0 µm以下である、非水電解質電池用セパレータ。



WO 2014/021293 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解質電池用セパレータ及び非水電解質電池 技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質電池用セパレータ及び非水電解質電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水系二次電池は、ノートパソコン、携帯電話、デジタルカメラ、カムコーダなどの携帯用電子機器の電源として広く利用されている。さらに近年では、これら電池は、高エネルギー密度を有するという特徴から自動車などへの適用も検討されている。

[0003] 携帯用電子機器の小型化・軽量化に伴ない、非水系二次電池の外装の簡素化がなされてきている。当初は、外装としてステンレス製の電池缶が用いられていたが、その後アルミ缶製の外装が開発され、さらに現在では、アルミラミネートパック製のソフトパック外装が開発されている。

[0004] アルミラミネート製のソフトパック外装の場合、外装が柔らかいため、充放電に伴なって電極とセパレータとの間に隙間が形成される場合がある。これは、サイクル寿命を悪化させる一因であり、技術的課題となっている。この課題を解決する観点から、電極とセパレータとを接着する技術は重要であり、多くの技術的提案がなされている。

[0005] その1つの提案として、従来のセパレータであるポリオレフィン微多孔膜にポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質層（以下、「接着性多孔質層」ともいう。）を成形したセパレータを用いる技術が知られている（例えば、特許文献1参照）。接着性多孔質層は、電解液を含んだ状態で電極を重ねて熱プレスした際に、電極とセパレータとを良好に接合させることができ、接着剤として機能し得る。そのため、ソフトパック電池のサイクル寿命を改善することができる。

[0006] また、従来の金属缶外装を用いて電池を作製する場合、電極とセパレータを重ね合わせた状態で捲回して電池素子を作製し、この素子を電解液と共に

金属缶外装内に封入して電池を作製する。一方、上述した特許文献1のようなセパレータを用いてソフトパック電池を作製する場合は、上記の金属缶外装の電池と同様にして電池素子を作製し、これを電解液と共にソフトパック外装内に封入して、最後に熱プレス工程を加えて電池を作製する。よって、上記のような接着性多孔質層を有するセパレータを用いた場合、上記の金属缶外装の電池と同様にして電池素子を作製することができるため、従来の金属缶外装電池の製造工程に対し、大幅な変更を加える必要がないというメリットもある。

[0007] 上述のような背景から、ポリオレフィン微多孔膜に接着性多孔質層を積層したセパレータは、過去に様々な技術提案がなされてきた。例えば上記の特許文献1では、十分な接着性の確保とイオン透過性の両立という観点から、ポリフッ化ビニリデン系樹脂層の多孔構造と厚みとに着眼し、新たな技術提案がなされている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第4127989号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1に使用されているポリフッ化ビニリデン系の樹脂は、一般に滑り性に乏しい傾向があり、電池製造の搬送過程で所望とする滑り性を確保できず、歩留まりが低下する懸念がある。滑り性を確保する観点からは、表面を粗くすることが有効である。この場合、表面凹凸（すなわち凹凸の高低や広狭）が大きくなるため、電解液が入り込む凹部体積が増大するために、電解液の保持能が向上しやすくなる。電極とセパレータとの接着界面で電解液が良好に保持されていれば、両者間のイオン伝導が良好となり、電極活物質に対してイオンの配分が均一化され、サイクル特性が向上しやすくなる。一方で、電極面との接触面積が小さくなるため、電極との接着

性が低下してしまう問題がある。

[0010] したがって、電極との接着性を確保しながら、製造工程での歩留まり及び電極との接着界面での電解液の保持性のバランスを図ることが重要である。

[0011] 本発明は、上記に鑑みなされたものであり、電極に対する接着性に優れると共に、工程歩留まりが高くかつ電解液保持性に優れた非水電解質電池用セパレータ、及び工程歩留まりが高く、安定的なサイクル特性を発現する非水電解質電池を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

<1> 多孔質基材と、前記多孔質基材の片面又は両面に設けられ、接着性樹脂を含む接着性多孔質層とを有し、接着性多孔質層の表面における、動摩擦係数が0.1以上0.6以下であり、十点平均粗さ(Rz)が1.0 μ m以上8.0 μ m以下である、非水電解質電池用セパレータ。

<2> 前記接着性樹脂は、重量平均分子量が30万以上300万以下である<1>に記載の非水電解質電池用セパレータ。

<3> 前記接着性樹脂は、フッ化ビニリデンとヘキサフロロプロピレンとが少なくとも共重合された共重合体であって、モル基準で0.1%以上5%以下のヘキサフロロプロピレン由来の構造単位を含むポリフッ化ビニリデン系樹脂である<1>または<2>に記載の非水電解質電池用セパレータ。

<4> 前記接着性多孔質層は、フィラーを含み、前記動摩擦係数が0.1以上0.4以下であり、十点平均粗さRzが1.5 μ m以上8.0 μ m以下である<1>~<3>のいずれか1項に記載の非水電解質電池用セパレータ。

<5> 前記接着性多孔質層は、フィラーの含有量が前記接着性樹脂に対して1質量%未満であり、前記動摩擦係数が0.2以上0.6以下であり、十点平均粗さRzが1.0 μ m以上6.0 μ m以下である<1>~<3>

のいずれか1項に記載の非水電解質電池用セパレータ。

<6> 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された<1>~<5>のいずれか1項に記載の非水電解質電池用セパレータとを備え、リチウムのドーピング・脱ドーピングにより起電力を得る非水電解質電池。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、電極に対する接着性に優れると共に、工程歩留まりが高くかつ電解液保持性に優れた非水電解質電池用セパレータが提供される。また、

本発明によれば、工程歩留まりが高く、安定的なサイクル特性を発現する非水電解質電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]セパレータの接着性多孔質層の表面が電極面に接着されている状態を示す概略断面図である。

符号の説明

[0015] 1 1 . . . 多孔質基材
1 3 . . . 接着性多孔質層
1 5 . . . 電極
1 7 . . . 電解液

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の非水電解質電池用セパレータ及びこれを用いた非水電解質電池について詳細に説明する。なお、本明細書において「~」を用いて示された数値範囲は、「~」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

[0017] <非水電解質電池用セパレータ>

本発明の非水電解質電池用セパレータは、多孔質基材と、前記多孔質基材の片面又は両面に設けられ、接着性樹脂を含む接着性多孔質層とを有し、接着性多孔質層の表面における、動摩擦係数が0.1以上0.6以下であり、

十点平均粗さ（ R_z ）が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $8.0\mu\text{m}$ 以下である。

[0018] 従来、ポリフッ化ビニリデン系樹脂等を接着性樹脂としてセパレータに用いる例は知られている。このような樹脂を例えばセパレータの電極と接着する最外層に用いた場合、電池製造の搬送過程で所望の滑り性を確保できず、歩留まりの低下を招きやすい。そのため、滑り性を確保する観点からは、搬送面の表面状態を粗くすること、つまり動摩擦係数を小さくすることが有効である。搬送面となるセパレータ最外層の表面粗さを大きくすることは、表面に存在する凹凸形状が大きく電解液を保持し易くなるが、電極と接着させたときの接着面積は減るため、電極との接着性は低下する。つまり、製造歩留まりの向上及び電解液の保持性向上と、電極との接着性向上との間には、互いに相反する関係がある。

このような状況に照らし、本発明においては、多孔質基材からみて最外の層をなす接着性多孔質層の表面の動摩擦係数を所定の範囲とし、工程歩留まりを高く保つための滑り性を確保しながら、該層の表面粗さ（ R_z ）が所定の範囲を満足することで、工程歩留まり、電極との接着性、及び電解液保持性のバランスが図られる。このように互いに相反する特性をバランス良く両立させた点に本発明の技術的価値がある。

具体的に図1を参照して説明する。図1に示すように、多孔質基材11上の接着性多孔質層13に電極15が当接され、接着性多孔質層13の凹凸形状の凸部先端が電極面と接着して固定化される。

ここで、 R_z が小さ過ぎる場合、接着性多孔質層の凸部の数が多く、接着面の面積が増すため、電極との接着性は向上する。一方、接着面の面積比が高いために、動摩擦係数は大きくなり過ぎ、製造工程の歩留まりが悪化してしまう。また、図1の電解液17が入り込む領域が小さくなるので、電解液の保持性も悪化してしまう。

逆に、 R_z が大き過ぎる場合、接着性多孔質層の凸部の数が少なく、接着面の面積が減る。そのため、接着面の面積比が低いために、動摩擦係数は小さくなって、製造工程の歩留まりは良好になる。また、図1の電解液17が

入り込む領域も大きくなって電解液の保持性も良好になる。しかし、電極との接着性は低下してしまう。

上記のように、本発明においては、電極と接着する接着性多孔質層の表面における動摩擦係数と R_z とを所定の範囲にバランスよく調節することで、工程歩留まり、接着性、及び電解液保持性のバランスをとることが可能になる。これにより、電池を作製したときに安定的なサイクル特性が得られる。

[0019] 本発明の非水電解質電池用セパレータにおいては、多孔質基材の一方の面及び／又は他方の面に設けられた接着性多孔質層の表面の動摩擦係数を0.1以上0.6以下の範囲とする。

本発明においては、多孔質基材の片側にのみ接着性多孔質層を有する態様では、多孔質基材の接着性多孔質層を有する側の表面の動摩擦係数及び R_z が上記の範囲を満たせばよい。また、多孔質基材の両側に接着性多孔質層を有する態様では、多孔質基材上の一方の接着性多孔質層の表面の動摩擦係数及び R_z が上記の範囲を満たしていればよいが、両方の接着性多孔質層が上記の範囲を満たしていることが好ましい。

[0020] 前記動摩擦係数が0.1未満である場合、接着性多孔質層の表面が粗くなるため、電解液の保持および工程歩留りの点では有利であるが、接着面となる面積が少なくなり過ぎて接着性が悪化する。このような観点では、動摩擦係数としては、0.15以上がより好ましく、0.2以上が更に好ましい。また、前記動摩擦係数が0.6を超える場合には、逆に接着性多孔質層の表面が平滑になるため、接着性の点では有利であるが、表面凹凸が小さくなり過ぎて電解液の保持性および工程歩留りが著しく低下する。このような観点では動摩擦係数としては、0.55以下がより好ましく、0.5以下が更に好ましい。

[0021] 動摩擦係数は、JIS K 7125に準じた方法により測定される値である。具体的には、本発明における動摩擦係数は、ヘイドン社製のサーフェイスプロパティテスターを用いて測定される値である。

[0022] また、本発明において、多孔質基材の一方の面及び／又は他方の面に設け

られた接着性多孔質層の十点平均粗さ R_z を $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $8.0 \mu\text{m}$ 以下の範囲とする。前記 R_z が $1.0 \mu\text{m}$ 未満である場合、接着面となる面積が大きくなるため、接着性の点では有利であるが、製造工程の歩留まりが悪化し、電解液の保持性も悪化する。このような観点では R_z としては、 $1.5 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $2.0 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。また、前記 R_z が $8.0 \mu\text{m}$ を超える場合には、逆に、工程歩留まりが良好になり、電解液の保持性も良好になるが、接着性が著しく悪化する。このような観点では R_z としては、 $7.5 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $7.0 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0023] 十点平均粗さ (R_z) は、JIS B 0601-1994 (又は JIS B 0601-2001 の $R_{z(jis)}$) に準じた方法により測定される値である。具体的には、本発明における R_z は、小坂研究所社製の ET4000 を用いて測定される値である。なお、測定は、測定長： 1.25mm 、測定速度： 0.1mm/秒 、温湿度： 25°C 、 $50\% \text{RH}$ の条件にて行なわれる。

[0024] なお、接着性多孔質層表面の動摩擦係数および R_z の制御方法としては特に限定されるものではないが、例えば接着性多孔質層へのフィラーの添加及びその添加量、添加するフィラーのサイズ (径など)、接着性樹脂の分子量、並びに接着性多孔質層の形成時における凝固温度、相分離剤の濃度などにより制御することができる。

[0025] 接着性多孔質層が接着性樹脂と共にフィラーを含有している場合、電極との接着性、工程歩留まり、及び電解液の保持性のバランスをより適切なものとする観点から、前記動摩擦係数は、好ましくは 0.1 以上 0.4 以下の範囲であり、前記十点平均粗さ R_z は、好ましくは $1.5 \mu\text{m}$ 以上 $8.0 \mu\text{m}$ 以下である。この場合、動摩擦係数の下限値としては 0.12 以上がより好ましく、 0.15 以上がさらに好ましい。動摩擦係数の上限値としては 0.35 以下がより好ましい。十点平均粗さ R_z の下限値としては、 $2.0 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $2.5 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。十点平均粗さ R_z の上限値としては、 $7.5 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $7.0 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。このとき、フィラーの接着性多孔質層中におけるフィラーの好ましい含

有比率は、全固形分に対して1質量%以上90質量%以下である。ただし、用いるフィラーの平均粒子径に応じて、フィラーの好ましい含有比率も変わり得る。

[0026] フィラーを含有する場合、接着性樹脂（特にポリフッ化ビニリデン系樹脂）の重量平均分子量、凝固液に浸漬して固化するときの凝固温度、凝固液への浸漬時に相分離を誘発させる相分離剤の濃度、あるいはフィラーの平均粒子径、含有量などを調整することにより、動摩擦係数及びR_zの値を上記範囲に調整することができる。

[0027] 一方、接着性多孔質層がフィラーを積極的に含有していない場合は、電極との接着性、工程歩留まり、及び電解液の保持性のバランスをより適切なものとする観点から、前記動摩擦係数は、好ましくは0.2以上0.6以下の範囲であり、前記十点平均粗さR_zは、好ましくは1.0μm以上6.0μm以下である。この場合、動摩擦係数の下限値としては、0.22以上がより好ましい。動摩擦係数の上限値としては0.55以下がより好ましく、0.50以下がさらに好ましい。十点平均粗さR_zの下限値としては、1.1μm以上がより好ましく、1.2μm以上がさらに好ましい。十点平均粗さR_zの上限値としては、4.0μm以下がより好ましい。このとき、フィラーの接着性多孔質層中におけるフィラーの好ましい含有比率は、全固形分に対して1質量%未満であり、更に好ましくはフィラーを含有しない（ゼロ質量%）場合である。

[0028] 接着性多孔質層がフィラーを積極的に含有していない場合は、接着性樹脂（特にポリフッ化ビニリデン系樹脂）の重量平均分子量、凝固液に浸漬して固化するときの凝固温度、凝固液への浸漬時に相分離を誘発させる相分離剤の濃度などを調整することにより、動摩擦係数及びR_zの値を上記範囲に調整することができる。

[0029] [多孔質基材]

本発明における多孔質基材は、内部に空孔ないし空隙を有する基材を意味する。このような基材としては、微多孔膜や、不織布、紙状シート等の繊維

状物からなる多孔性シート、あるいは、これら微多孔膜や多孔性シートに他の多孔性層を1層以上積層した複合多孔質シート等が挙げられる。なお、微多孔膜とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となった膜を意味する。

[0030] 多孔質基材を構成する材料は、電気絶縁性を有する材料であれば、有機材料及び無機材料のいずれでもよい。多孔質基材を構成する材料は、多孔質基材にシャットダウン機能を付与する観点からは、熱可塑性樹脂が好ましい。

[0031] ここで、シャットダウン機能とは、電池温度が高まった場合に、構成材料が溶解して多孔質基材の孔を閉塞することによりイオンの移動を遮断し、電池の熱暴走を防止する機能をいう。

前記熱可塑性樹脂としては、融点200℃未満の熱可塑性樹脂が適当であり、特にポリオレフィンが好ましい。

[0032] ポリオレフィンを用いた多孔質基材としては、ポリオレフィン微多孔膜が好適である。

ポリオレフィン微多孔膜としては、従来の非水電解質電池用セパレータに適用されているポリオレフィン微多孔膜の中から、十分な力学物性とイオン透過性を有するものを好適に用いることができる。

ポリオレフィン微多孔膜は、シャットダウン機能を発現する観点から、ポリエチレンを含むことが好ましく、ポリエチレンの含有量としては95質量%以上が好ましい。

[0033] 上記のほか、高温に曝されたときに容易に破膜しない程度の耐熱性を付与する観点では、ポリエチレンとポリプロピレンとを含むポリオレフィン微多孔膜が好適である。このようなポリオレフィン微多孔膜としては、ポリエチレンとポリプロピレンが1つの層において混在している微多孔膜が挙げられる。このような微多孔膜においては、シャットダウン機能と耐熱性の両立という観点から、95質量%以上のポリエチレンと5質量%以下のポリプロピレンとを含むことが好ましい。また、シャットダウン機能と耐熱性の両立とい

う観点では、ポリオレフィン微多孔膜が2層以上の積層構造を備え、少なくとも1層はポリエチレンを含み、少なくとも1層はポリプロピレンを含む構造のポリオレフィン微多孔膜も好ましい。

[0034] ポリオレフィン微多孔膜に含まれるポリオレフィンは、重量平均分子量が10万～500万のものが好適である。重量平均分子量が10万以上であると、十分な力学物性を確保できる。一方、重量平均分子量が500万以下であると、シャットダウン特性が良好であるし、膜の成形がしやすい。

[0035] ポリオレフィン微多孔膜は、例えば以下の方法で製造可能である。すなわち、(i) 溶融したポリオレフィン樹脂をT-ダイから押し出し、シート化し、(ii) このシートに結晶化処理を施した後、(iii) 延伸し、さらに(iv) 延伸後のシートを熱処理することで、微多孔膜を形成する方法が挙げられる。また別の方法として、(i) 流動パラフィンなどの可塑剤と一緒にポリオレフィン樹脂を溶融し、これをT-ダイから押し出し、冷却してシート化した後、(ii) このシートを延伸し、(iii) 延伸後のシートから可塑剤を抽出し、さらに(iv) 熱処理することで、微多孔膜を形成する方法等も挙げられる。

[0036] 繊維状物からなる多孔性シートとしては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド等の耐熱性高分子；等の繊維状物からなる多孔性シート、又は前記繊維状物の混合物からなる多孔性シートが挙げられる。

[0037] 複合多孔質シートとしては、微多孔膜や繊維状物からなる多孔性シートに、機能層を積層した構成を採用できる。このような複合多孔質シートは、機能層によってさらなる機能付加が可能となる点で好ましい。機能層としては、例えば耐熱性を付与するという観点では、耐熱性樹脂からなる多孔質層や、耐熱性樹脂および無機フィラーからなる多孔質層を採用できる。耐熱性樹脂としては、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリ

スルホン、ポリエーテルケトン及びポリエーテルイミドから選ばれる1種又は2種以上の耐熱性高分子が挙げられる。無機フィラーとしては、アルミナ等の金属酸化物や、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物等を好適に使用できる。

なお、複合化の手法としては、微多孔膜や多孔性シートに機能層を塗工する方法、微多孔膜や多孔性シートと機能層とを接着剤で接合する方法、微多孔膜や多孔性シートと機能層とを熱圧着する方法等が挙げられる。

[0038] 多孔質基材の膜厚としては、良好な力学物性と内部抵抗を得る観点から、 $5\mu\text{m}$ ～ $25\mu\text{m}$ の範囲が好適である。

多孔質基材のガーレ値（JIS P 8117）としては、電池の短絡防止や十分なイオン透過性を得る観点から、 $50\text{秒}/100\text{cc}$ 以上 $800\text{秒}/100\text{cc}$ 以下の範囲が好適である。

多孔質基材の突刺強度は、製造歩留まりを向上させる観点から、 300g 以上が好適である。

[0039] [接着性多孔質層]

本発明における接着性多孔質層は、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が互いに連結された多孔構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となった層である。

[0040] 接着性多孔質層は、多孔質基材の片面又は両面にセパレータの最外層として設けられ、この接着性多孔質層によって電極と接着させることができる。すなわち、接着性多孔質層は、セパレータと電極とを重ねた状態で熱プレスしたときにセパレータを電極に接着させ得る層である。本発明の非水電解質電池用セパレータが前記多孔質基材の片側のみに接着性多孔質層を有する場合、接着性多孔質層は正極又は負極のいずれかに接着される。また、本発明の非水電解質電池用セパレータが前記多孔質基材の両側に接着性多孔質層を有する場合、接着性多孔質層は正極及び負極の双方に接着される。接着性多孔質層は、多孔質基材の片面のみに設けるのみならず両面に設けることで、電池のサイクル特性に優れる点で好ましい。接着性多孔質層が多孔質基材の

両面にあることで、セパレータの両面が接着性多孔質層を介して両電極とよく接着するためである。

- [0041] 本発明においては、接着性多孔質層が多孔質基材の両面に塗布形成されている場合、接着性多孔質層の塗工量は、多孔質基材の両面の合計量として、 $1.0 \text{ g/m}^2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。ここで、接着性多孔質層の塗工量について「多孔質基材の両面の合計」とは、接着性多孔質層が多孔質基材の片面に設けられている場合は、片面の塗工量であり、接着性多孔質層が多孔質基材の両面に設けられている場合は、両面の塗工量の合計である。

前記塗工量が 1.0 g/m^2 以上であると、電極との接着性が良好で、電池のサイクル特性がよい。一方、前記塗工量が 3.0 g/m^2 以下であると、イオン透過性が良好で、電池の負荷特性がよい。

- [0042] 接着性多孔質層が多孔質基材の両面に設けられている場合、一方の面の塗工量と他方の面の塗工量との差は、両面合計の塗工量に対して20%以下であることが好ましい。20%以下であると、セパレータがカールしにくいので、その結果、ハンドリング性がよく、またサイクル特性が低下する問題が起きにくい。

- [0043] 接着性多孔質層の厚さは、多孔質基材の片面において、 $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。厚さが $0.5 \mu\text{m}$ 以上であると、電極との接着性が良好になり、電池のサイクル特性が良好である。厚さが $5 \mu\text{m}$ 以下であると、イオン透過性が良好であり、電池の負荷特性に優れている。接着性多孔質層の厚さは、多孔質基材の片面において、 $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $2 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

- [0044] 本発明において接着性多孔質層は、イオン透過性の観点から十分に多孔化された構造であることが好ましい。具体的には、空孔率が30%~60%であることが好ましい。空孔率が30%以上であると、イオン透過性が良好であり、電池特性により優れる。また、空孔率が60%以下であると、熱プレスにより電極と接着させる際に、多孔質構造が潰れない程度の十分な力学物性が得られる。また、空孔率が60%以下であると、表面開孔率が低くなり

、接着性樹脂（好ましくはポリフッ化ビニリデン系樹脂）が占める面積が増えるため、より良好な接着力を確保することができる。なお、接着性多孔質層の空孔率は、30～50%の範囲がより好ましい。

[0045] 接着性多孔質層は、平均孔径が1 nm～100 nmであることが好ましい。接着性多孔質層の平均孔径が100 nm以下であると、均一な空孔が均一に分散した多孔質構造が得られ易く、電極との接着点が均一に散在させることができるため、良好な接着性が得られる。その場合、イオンの移動も均一となり、より良好なサイクル特性が得られ、さらに良好な負荷特性が得られる。一方、平均孔径は、均一性という観点からはできるだけ小さいことが望ましいが、1 nmより小さい多孔構造を形成することは現実的には難しい。また、接着性多孔質層に電解液を含浸させた場合、樹脂（例えばポリフッ化ビニリデン系樹脂）が膨潤する場合があります、平均孔径が小さ過ぎると、膨潤により孔が閉塞しイオン透過性が損なわれる。このような観点からも、平均孔径は1 nm以上であることが好ましい。

接着性多孔質層の平均孔径としては、20 nm～100 nmがより好ましい。

[0046] 接着性多孔質層におけるポリフッ化ビニリデン系樹脂のフィブリル径は、サイクル特性の観点から、10 nm～1000 nmの範囲であることが好ましい。

[0047] 本発明における接着性多孔質層は、少なくとも接着性樹脂を含有し、好ましくはフィラーを含有する。また、接着性多孔質層は、必要に応じて、更なる他の成分を用いて構成することができる。

[0048] （接着性樹脂）

接着性多孔質層に含まれる接着性樹脂は、電極と接着し得るものであれば特に制限されない。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル、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又は共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル類、ポリビニルアル

コール等が好適である。

接着性多孔質層は、接着性樹脂を1種のみ含んでもよく、2種以上を含んでもよい。

[0049] 接着性多孔質層に含まれる接着性樹脂としては、電極との接着性の観点から、ポリフッ化ビニリデン系樹脂であることが好ましい。

ポリフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデンの単独重合体（即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、テトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン（HF P）、トリフロロエチレン、トリクロロエチレン、フッ化ビニル等が挙げられ、1種類又は2種類以上を用いることができる。

ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、乳化重合または懸濁重合により得られる。

[0050] ポリフッ化ビニリデン系樹脂の中では、電極との接着性の観点から、フッ化ビニリデンとヘキサフロロプロピレンとが少なくとも共重合された共重合体であって、モル基準で0.1モル%以上5モル%以下（好ましくは0.5モル%以上2モル%以下）のヘキサフロロプロピレン由来の構造単位を含む共重合体であることがより好ましい。

[0051] 接着性樹脂（特にポリフッ化ビニリデン系樹脂）は、重量平均分子量（Mw）が30万～300万の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が30万以上であると、接着性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でき、十分な接着性が得られる。このような観点では接着性樹脂の重量平均分子量は、50万以上が好ましく、60万以上がさらに好ましい。一方、重量平均分子量が300万以下であると、成形時の粘度が高くなり過ぎず成形性及び結晶形成がよく、多孔化が良好である。このような観点では接着性樹脂の重量平均分子量は、200万以下が好ましく、150万以下がさ

らに好ましい。

[0052] なお、接着性樹脂の重量平均分子量（ダルトン）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下、GPCともいう。）により下記の条件で測定し、ポリスチレン換算して表した分子量である。

<条件>

- ・GPC：Alliance GPC 2000型〔Waters社製〕
- ・カラム：TSK gel GMH₆-HT×2 + TSK gel GMH₆-HTL×2〔東ソー（株）製〕
- ・移動相溶媒：*o*-ジクロロベンゼン
- ・標準試料：単分散ポリスチレン〔東ソー（株）製〕
- ・カラム温度：140℃

[0053] [フィラー]

接着性多孔質層は、無機物又は有機物からなるフィラーを含有していてもよい。

接着性多孔質層がフィラーを含有することで、セパレータ（特に電極と接する接着性多孔質層）の動摩擦係数及びR_zを、既述の範囲に調整するのに有効であり、セパレータの滑り性や耐熱性が向上する。

[0054] 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エステル、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリシリコーン（ポリメチルシルセスキオキサン等）、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などの各種架橋高分子微粒子；ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、アラミド、ポリアセタール、熱可塑性ポリイミドなどの耐熱性高分子微粒子などが例示できる。また、これらの有機微粒子を構成する有機樹脂（高分子）は、前記例示の材料の混合物、変性体、誘導體、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（前記の耐熱性高分子の場合）であっても

よい。

中でも、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エステル、架橋ポリメタクリル酸メチル、および架橋ポリシリコン(ポリメチルシルセスキオキサン等)からなる群より選ばれる1種以上の樹脂であることが好ましい。

[0055] 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、水酸化ジルコニウム、水酸化ニッケル、水酸化ホウ素などの金属水酸化物；アルミナや酸化マグネシウムやジルコニア等の金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；硫酸バリウムや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などが挙げられる。

中でも金属水酸化物および金属酸化物の少なくとも一方からなることが好ましい。特に、難燃性付与や除電効果の観点から金属水酸化物を用いることが好ましい。なお、上記の各種フィラーは、それぞれ単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよい。

以上の中でも水酸化マグネシウムが好ましい。また、シランカップリング剤等により表面修飾された無機フィラーも使用することができる。

[0056] フィラーは、製造時の滑り性を高めて歩留まりを高め、かつ電極との接着性及び電解液の保持性をも満たすような特性のバランスが図れる観点から、平均粒子径が0.1 μm 以上5.0 μm 以下であるものが好ましい。フィラーの平均粒子径は、0.5 μm 以上3.0 μm 以下の範囲がより好ましい。

なお、フィラーの平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定を行なった。無機微粒子の分散媒としては水を用い、分散剤として非イオン性界面活性剤「Triton X-100」を微量用いた。これより得られた体積粒度分布における中心粒子径(D50)を平均粒子径とした。

[0057] フィラーの接着性多孔質層中における含有量は、接着性樹脂に対して、1質量%以上90質量%以下であることが好ましい。フィラーの含有量が1質量%以上であると、動摩擦係数及びRzを既述の範囲に調整しやすく、滑り

性が付与されて工程歩留まりの改善に有利であり、電解液の保持にもより優れる。また、フィラーの含有比率が90質量%以下であると、電極との接着性と工程歩留まりと電解液の保持性とのバランスをとる上で好ましい。

フィラーの含有量は、動摩擦係数及びR_zを適切に制御し、電極との接着性と工程歩留まりと電解液の保持性とのバランスを図る観点で、20質量%以上80質量%以下がより好ましい。

[0058] [セパレータの諸特性]

本発明の非水電解質電池用セパレータは、機械強度と電池としたときのエネルギー密度の観点から、全体の膜厚が5 μm～35 μmであることが好ましい。

[0059] 本発明の非水電解質電池用セパレータの空孔率は、機械的強度、ハンドリング性、及びイオン透過性の観点から、30%～60%であることが好ましい。

[0060] 本発明の非水電解質電池用セパレータのガーレ値（JIS P8117）は、機械強度と膜抵抗のバランスがよい点で、50秒/100cc～800秒/100ccであることが好ましい。

本発明の非水電解質電池用セパレータは、イオン透過性の観点から、多孔質基材のガーレ値と、前記多孔質基材上に接着性多孔質層を設けたセパレータのガーレ値との差が、300秒/100cc以下であることが好ましく、150秒/100cc以下であることがより好ましく、100秒/100cc以下であることが更に好ましい。

[0061] 本発明の非水電解質電池用セパレータの膜抵抗は、電池の負荷特性の観点から、1 ohm・cm²～10 ohm・cm²であることが好ましい。ここで膜抵抗とは、セパレータに電解液を含浸させたときの抵抗値であり、交流法にて測定される。当然、電解液の種類、温度によって異なるが、上記の数値は電解液として1M LiBF₄-プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート（質量比1/1）を用い、20℃にて測定した数値である。

[0062] 本発明の非水電解質電池用セパレータの曲路率は、イオン透過性の観点か

ら、1.5～2.5であることが好ましい。

[0063] [セパレータの製造方法]

本発明の非水電解質電池用セパレータは、例えば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂等の樹脂を含む塗工液を多孔質基材上に塗工し塗工層を形成し、次いで塗工層の樹脂を固化させることで、接着性多孔質層を多孔質基材上に一体的に形成する方法で製造される。

以下、接着性多孔質層をポリフッ化ビニリデン系樹脂で形成する場合について説明する。

[0064] 接着性樹脂としてポリフッ化ビニリデン系樹脂を用いた接着性多孔質層は、例えば以下の湿式塗工法によって好適に形成することができる。

湿式塗工法は、(i)ポリフッ化ビニリデン系樹脂を適切な溶媒に溶解させて塗工液を調製する工程、(ii)この塗工液を多孔質基材に塗工する工程、(iii)当該多孔質基材を適切な凝固液に浸漬させることで、相分離を誘発しつつポリフッ化ビニリデン系樹脂を固化させる工程、(iv)水洗工程、および(v)乾燥工程を行って、多孔質基材上に多孔質層を形成する製膜法である。本発明に好適な湿式塗工法の詳細は、以下のとおりである。

[0065] 塗工液の調製に用いる、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を溶解する溶媒（以下、「良溶媒」とも称する。）としては、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極性アミド溶媒が好適に用いられる。

良好な多孔構造を形成する観点からは、良溶媒に加えて相分離を誘発させる相分離剤を混合させることが好ましい。相分離剤としては、水、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール等が挙げられる。相分離剤は、塗工に適切な粘度が確保できる範囲で添加することが好ましい。

溶媒としては、良好な多孔構造を形成する観点から、良溶媒を60～95質量%、相分離剤を5～40質量%含む混合溶媒が好ましい。

[0066] 塗工液は、良好な多孔構造を形成する観点から、ポリフッ化ビニリデン系樹脂が3質量%～10質量%の濃度で含まれていることが好ましい。

接着性多孔質層にフィラーやその他の成分を含有させる場合は、塗工液中に混合あるいは溶解させればよい。

[0067] 凝固液は、塗工液の調製に用いた良溶媒と相分離剤、及び水から構成されるのが一般的である。良溶媒と相分離剤の混合比はポリフッ化ビニリデン系樹脂の溶解に用いた混合溶媒の混合比に合わせるのが生産上好ましい。水の濃度は40質量%～90質量%であることが、多孔構造の形成および生産性の観点から適切である。凝固液の温度は0～43℃であることが好ましい。

[0068] 多孔質基材への塗工液の塗工は、マイヤーバー、ダイコーター、リバースロールコーター、グラビアコーターなど従来の塗工方式を適用してもよい。接着性多孔質層を多孔質基材の両面に形成する場合、塗工液を両面同時に基材へ塗工することが生産性の観点から好ましい。

[0069] 接着性多孔質層は、上述した湿式塗工法以外にも、乾式塗工法で製造し得る。ここで、乾式塗工法とは、例えばポリフッ化ビニリデン系樹脂と溶媒を含んだ塗工液を多孔質基材に塗工し、この塗工層を乾燥させて溶媒を揮発除去することにより、多孔層を得る方法である。ただし、乾式塗工法は湿式塗工法と比べて塗工層が緻密になり易いので、良好な多孔質構造を得られる点で湿式塗工法のほうが好ましい。

[0070] 本発明の非水電解質電池用セパレータは、接着性多孔質層を独立したシートとして作製し、この接着性多孔質層を多孔質基材に重ねて、熱圧着や接着剤によって複合化する方法によっても製造し得る。接着性多孔質層を独立したシートとして作製する方法としては、樹脂を含む塗工液を剥離シート上に塗工し、上述した湿式塗工法あるいは乾式塗工法を適用して接着性多孔質層を形成し、剥離シートから接着性多孔質層を剥離する方法が挙げられる。

[0071] <非水電解質電池>

本発明の非水電解質電池は、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水電解質電池であり、正極と、負極と、既述の本発明の非水電解質電

池用セパレータとを設けて構成されている。なお、ドープとは、吸蔵、担持、吸着、又は挿入を意味し、正極等の電極の活物質にリチウムイオンが入る現象を意味する。

[0072] 非水電解質電池は、負極と正極とがセパレータを介して対向した構造体に電解液が含浸された電池要素が、外装材内に封入された構造を有している。本発明の非水電解質電池は、非水電解質二次電池、特にはリチウムイオン二次電池に好適である。

[0073] 本発明の非水電解質電池は、セパレータとして、既述の本発明の非水電解質電池用セパレータを備えることにより、電極とセパレータ間の接着性に優れると共に、製造工程での歩留まりが高く、電解液の保持性にも優れている。したがって、本発明の非水電解質電池は、安定的なサイクル特性を発現するものである。

[0074] 正極は、正極活物質及びバインダー樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造とすることができる。活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。

正極活物質としては、例えばリチウム含有遷移金属酸化物等が挙げられ、具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

バインダー樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体などが挙げられる。

導電助剤としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛粉末といった炭素材料が挙げられる。

集電体としては、例えば厚さ $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の、アルミ箔、チタン箔、ステンレス箔等が挙げられる。

[0075] 本発明の非水電解質電池において、セパレータがポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む接着性多孔質層を備え、該接着性多孔質層を正極側に配置した場合、ポリフッ化ビニリデン系樹脂が耐酸化性に優れるため、 4.2V 以上の

高電圧で作動可能な $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 等の正極活物質を適用しやすく有利である。

[0076] 負極は、負極活物質及びバインダー樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造としてよい。活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。

負極活物質としては、例えばリチウムを電気化学的に吸蔵し得る材料が挙げられ、具体的には炭素材料、シリコン、スズ、アルミニウム、ウッド合金等が挙げられる。

バインダー樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体などが挙げられる。

導電助剤としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛粉末といった炭素材料が挙げられる。

集電体としては、例えば厚さ $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔等が挙げられる。

また、上記の負極に代えて、金属リチウム箔を負極として用いてもよい。

[0077] 電解液は、リチウム塩を非水系溶媒に溶解した溶液である。

リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等が挙げられる。

非水系溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フロロエチレンカーボネート、ジフロロエチレンカーボネート等の環状カーボネート；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、及びそのフッ素置換体等の鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル；が挙げられ、これらは単独で用いても混合して用いてもよい。

電解液としては、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを質量比（環状カーボネート／鎖状カーボネート） $20/80$ ～ $40/60$ で混合し、リチウム塩を 0.5M ～ 1.5M 溶解したものが好適である。

[0078] 外装材としては、金属缶やアルミラミネートフィルム製のパック等が挙げられる。

電池の形状は角型、円筒型、コイン型等があるが、本発明の非水電解質電池用セパレータはいずれの形状にも好適である。

実施例

[0079] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

[0080] [測定・評価]

以下に示す実施例及び比較例で作製したセパレータ及びリチウムイオン二次電池について、以下の測定、評価を行なった。測定及び評価の結果は、下記の表1にまとめて示す。

[0081] (膜厚)

膜厚 (μm) は、接触式の厚み計 (ミットヨ社製 L I T E M A T I C) にて20点測定し、これを算術平均することで求めた。測定端子は直径5mmの円柱状のものをを用い、測定中に7gの荷重が印加されるように調整した。

[0082] (フィラーの平均粒子径)

フィラーの平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定を行なった。無機微粒子の分散媒としては水を用い、分散剤として非イオン性界面活性剤「T r i t o n X - 1 0 0」を微量用いた。これより得られた体積粒度分布における中心粒子径 (D 5 0) を平均粒子径とした。

[0083] (接着性樹脂の重量平均分子量)

接着性樹脂の重量平均分子量は、下記の条件で測定し、ポリスチレン換算して得た。

<条件>

- ・ G P C : A l l i a n c e G P C 2 0 0 0 型 [W a t e r s 社製]
- ・ カラム : T S K g e l G M H ₆ - H T × 2 + T S K g e l G M H ₆ - H T L × 2 [東ソー (株) 製]
- ・ 移動相溶媒 : オージクロロベンゼン
- ・ 標準試料 : 単分散ポリスチレン [東ソー (株) 製]

・カラム温度：140℃

[0084] (動摩擦係数)

セパレータの接着性多孔質層の表面を、ヘイドン社製のサーフェイスプロパティテスターを用い測定した。

[0085] (十点平均粗さ (Rz))

セパレータの接着性多孔質層の表面を、小坂研究所社製のET4000を用い、JIS B 0601-1994に準じて測定した。測定は、測定長：1.25mm、測定速度：0.1mm/秒、温湿度：25℃、50%RHの条件にて行った。

[0086] (電極との接着性)

(1) 正極及び負極の作製

後述する「非水電解質電池の作製」と同様の方法で、正極及び負極を作製した。

(2) 接着性テストの方法

作製した正極と負極とをセパレータを介して接合させこれに電解液をしみ込ませ、電解液をしみ込ませた正極/セパレータ/負極接合体をアルミラミネートパックに真空シーラーを用いて封入し試験セルを作製した。ここで、電解液は1M LiPF₆。エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート(3/7質量比)を用いた。この試験セルを熱プレス機によりプレスした後にセルを解体し、剥離強度を測定することで、接着性を評価した。プレス条件は、印加荷重が電極1cm²当たり20kgの荷重がかかる条件で、温度は90℃、時間は2分とした。

剥離強度は、セパレータから負極と正極とをそれぞれ引張試験機(A&D社製、RTC-1225A)を用いて、20mm/minの速度でセパレータの面方向に対して90度の方向に引張って剥離する方法により行ない、測定した。接着性は、下記表1に比較例2の剥離力を100とした場合の相対値で示した。

[0087] (電解液の保持性)

100mm×50mmに切り出したセパレータの重量を W_0 とし、電解液1M LiPF₆。エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート（3／7質量比）に浸漬して30分後に取り出しセパレータ表面の電解液を拭き取った後に測定した重量を W_1 とし、電解液の保持量を $W_1 - W_0$ で表した。

評価は、実施例1の保持量（ $W_1 - W_0$ ）を100とした場合における相対値を求め、保持量の相対値が90以上の場合をAA、60以上90未満のものをA、60未満のものをBとして行なった。

[0088] （工程歩留まり）

ロール状に巻いたセパレータを送り出し、複数のロールを介して搬送し再び別のロールに巻き取るロールトゥロールプロセス（Roll-to-roll processing）を利用して、搬送の直進性や皺や折れを観察した。比較例1の巻き取りの状態を「A」、それよりも直進性に優れ皺や折れが少ない場合は「AA」、皺や折れが多くなると「B」、皺や折れが更に多くなると「C」とした。これらの搬送性が良いほど工程歩留りは良くなるため、搬送性を工程歩留りの指標とした。

[0089] [実施例1]

（セパレータの作製）

ポリフッ化ビニリデン系樹脂として、フッ化ビニリデン／ヘキサフロロプロピレン共重合体（=98.9／1.1 [モル比]、重量平均分子量：180万）のポリマーを用いた。また、無機フィラーとして、平均粒子径0.8μmの水酸化マグネシウムを用い、前記フィラーの質量比率を50%（=フィラー／（フィラー+ポリフッ化ビニリデン系樹脂））とした。

[0090] ポリフッ化ビニリデン系樹脂と上記の比率の水酸化マグネシウムとを、ジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールとの混合溶媒（=7／3 [質量比]）に5質量%の濃度となるように溶解し、塗工液を調製した。得られた塗工液を、ポリエチレン微多孔膜（厚さ：9μm、ガーレ値：160秒／100cc、空孔率：43%）の両面に等量塗工した。続いて、水とジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールとを混合した凝固液（=57

／30／13 [質量比]) を用意し、この凝固液 (40℃) に浸漬し、固化させた。

次に、水洗、乾燥させて、ポリオレフィン系微多孔膜の両面にポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる接着性多孔質層が形成されたセパレータを得た。

[0091] (非水電解質電池の作製)

(1) 負極の作製

負極活物質である人造黒鉛300g、バインダーであるスチレン-ブタジエン共重合体の変性体を40質量%含む水溶性分散液7.5g、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース3g、及び適量の水を双腕式混合機にて攪拌し、負極用スラリーを作製した。この負極用スラリーを負極集電体である厚さ10 μ mの銅箔に塗布し、乾燥後プレスして、負極活物質層を有する負極を得た。

[0092] (2) 正極の作製

正極活物質であるコバルト酸リチウム粉末89.5g、導電助剤であるアセチレンブラック4.5g、及びバインダーであるポリフッ化ビニリデン6gを、ポリフッ化ビニリデンの濃度が6質量%となるようにN-メチルピロリドン (NMP) に溶解し、双腕式混合機にて攪拌し、正極用スラリーを作製した。この正極用スラリーを正極集電体である厚さ20 μ mのアルミ箔に塗布し、乾燥後プレスして、正極活物質層を有する正極を得た。

[0093] (3) 電池の作製

前記の正極と負極にリードタブを溶接した後、正極、セパレータ、負極をこの順に重ねて接合し、電解液を染み込ませてアルミパック中に真空シーラーを用いて封入した。電解液には、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (DMC) とを3:7の質量比 (=EC:DMC) で混合した1M LiPF₆混合溶液を用いた。

電解液が封入されたアルミパックに対して、熱プレス機により電極1cm²当たり20kgの荷重をかけ、90℃、2分間の熱プレスを行なうことで、試験電池 (リチウムイオン二次電池) を作製した。

[0094] [実施例 2～3]

実施例 1 において、フィラー質量比を表 1 に示す値に変更することで動摩擦係数及び R_z を調節したこと以外は、実施例 1 と同様にして、セパレータを作製し、試験電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[実施例 4～7]

実施例 1 において、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量を表 1 に示す値に変更することで動摩擦係数及び R_z を調節したこと以外は、実施例 1 と同様にして、セパレータを作製し、試験電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[0095] [実施例 8～9]

実施例 1 において、フィラーを平均粒径 2 μm の架橋ポリメタクリル酸メチルに変え、フィラー質量比を表 1 に示す値に変更することで動摩擦係数及び R_z を調節したこと以外は、実施例 1 と同様にして、セパレータを作製し、試験電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[0096] [実施例 10]

実施例 3 において、フィラーを平均粒径 3 μm の架橋ポリメタクリル酸メチルに変更することで動摩擦係数及び R_z を調節したこと以外は、実施例 3 と同様にして、セパレータを作製し、試験電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[0097] [実施例 11]

実施例 1 において、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と水酸化マグネシウムからなるスラリーを片面に塗工すること以外は、実施例 1 と同様にして、セパレータを作製し、試験電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[0098] [実施例 12]

実施例 1 において、フィラーを使用せず、水とジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールとを混合した凝固液（水／ジメチルアセトアミド／トリプロピレングリコール＝57／31／12 [質量比]）を用いることで動摩擦係数及び R_z を調節したこと以外は、実施例 1 と同様にして、セパレ

ータを作製し、試験電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[0099] [実施例 1 3]

実施例 1 2 において、相分離剤であるトリプロピレングリコールの比率および凝固温度を表 1 の通り調整することで動摩擦係数及び R_z を調節したこと以外は、実施例 1 2 と同様にして、セパレータを作製し、試験電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[0100] [実施例 1 4]

実施例 1 において、フッ化ビニリデン樹脂をスチレン-ブタジエン共重合体の水系エマルジョンに変え、ポリマーと無機フィラーの合計重量における無機フィラーの含有量を 50 質量%に調整したスラリーを、前記ポリエチレン微多孔膜に塗布し、凝固液を用いずに乾燥させることで、セパレータを作製し、試験電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。得られたセパレータの厚みは $12 \mu\text{m}$ 、動摩擦係数は 0.40、 R_z は $4.0 \mu\text{m}$ であった。

[0101] [比較例 1]

実施例 1 において、フィラー質量比を 90%に変更することで動摩擦係数及び R_z を調節したこと以外は、実施例 1 と同様にして、セパレータを作製し、試験電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[0102] [比較例 2]

実施例 8 において、フィラー質量比を 50%に変更することで動摩擦係数及び R_z を調節したこと以外は、実施例 8 と同様にして、セパレータを作製し、試験電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[0103] [比較例 3~4]

実施例 1 2 において、相分離剤であるトリプロピレングリコールの比率および凝固温度を調整することで動摩擦係数及び R_z を調節したこと以外は、実施例 1 2 と同様にして、セパレータを作製し、試験電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[0104] [比較例 5]

実施例 1 0 において、フィラーの質量比を 30%に変更することで動摩擦

係数及びR_zを調節したこと以外は、実施例10と同様にして、セパレータを作製し、試験電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[0105] [比較例6]

ポリフッ化ビニリデン（Kynar 720）を、ジメチルアセトアミド（DMAc）とトリプロピレングリコール（TPG）との混合溶媒（DMAc：TPG=50：50 [質量比]）に溶解させ、塗工用スラリーを得た。なお、この塗工用スラリーは、ポリフッ化ビニリデンの濃度が5.5質量%である。

この塗工用スラリーを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてセパレータを作製し、試験電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。

[0106]

[表1]

	接着性樹脂				接着性多孔質層				セパレータ				評価	
	種	Mw	種	平均 粒子径 [μm]	含有量 [質量%]	塗工	相分雜劑 濃度 [質量%]	凝固 温度 [$^{\circ}\text{C}$]	厚み [μm]	動摩擦 係数	Rz [μm]	電極との 接着性	電解液 保持量	歩留まり
実施例1	PVDF	180万	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.8	50	両面	30	40	12	0.30	4.0	200	AA	AA
実施例2	PVDF	180万	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.8	30	両面	30	40	12	0.32	2.6	200	AA	AA
実施例3	PVDF	180万	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.8	10	両面	30	40	12	0.35	1.5	200	AA	AA
実施例4	PVDF	30万	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.8	50	両面	30	40	12	0.24	4.3	150	AA	A
実施例5	PVDF	60万	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.8	50	両面	30	40	12	0.26	4.2	160	AA	A
実施例6	PVDF	100万	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.8	50	両面	30	40	12	0.28	4.1	180	AA	AA
実施例7	PVDF	300万	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.8	50	両面	30	40	12	0.18	7.1	180	A	A
実施例8	PVDF	180万	PMMA	2.0	35	両面	30	40	14	0.15	4.5	170	AA	AA
実施例9	PVDF	180万	PMMA	2.0	2	両面	30	40	13	0.20	1.0	160	AA	AA
実施例10	PVDF	180万	PMMA	3.0	10	両面	30	40	15	0.15	7.0	180	AA	AA
実施例11	PVDF	180万	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.8	50	片面	30	40	10.5	0.30	4.0	130	B	A
実施例12	PVDF	180万		なし		両面	28	40	12	0.50	1.2	200	A	A
実施例13	PVDF	180万		なし		両面	20	30	12	0.22	4.0	200	A	AA
比較例1	PVDF	180万	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.8	90	両面	30	40	12	0.15	8.50	90	B	A
比較例2	PVDF	180万	PMMA	2	50	両面	30	40	14	0.09	5.0	100	A	B
比較例3	PVDF	180万		なし		両面	30	45	12	0.70	1.1	200	B	C
比較例4	PVDF	180万		なし		両面	20	45	12	0.60	0.9	200	B	C
比較例5	PVDF	180万	PMMA	3	30	両面	30	40	15	0.10	9.0	110	A	B
比較例6	PVDF	30万		なし		両面	50	40	12	0.60	0.9	120	B	B

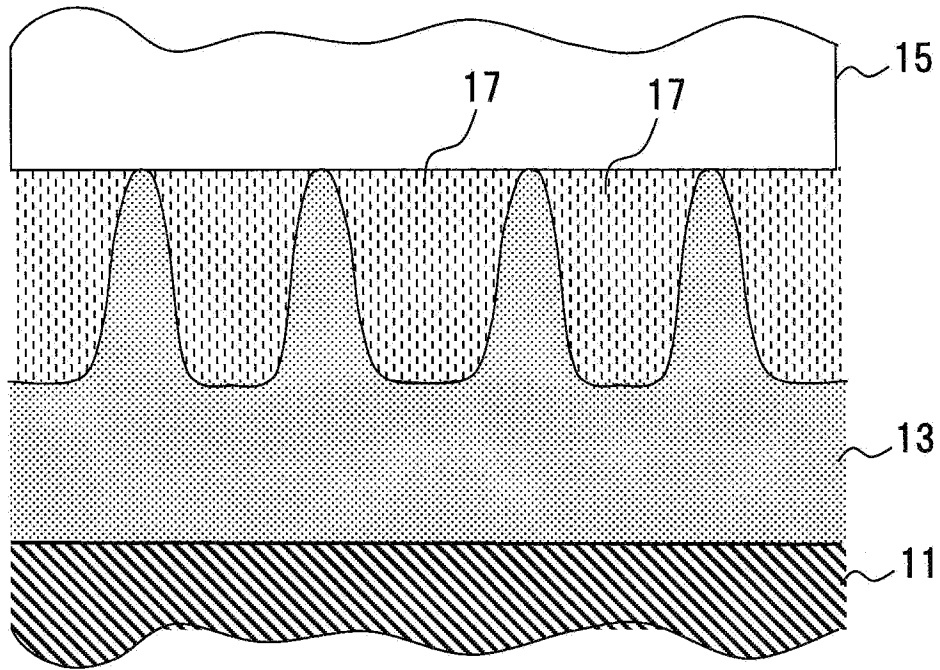
[0107] 前記表1に示すように、実施例では、比較例に比べ、セパレータの動摩擦

係数及び R_z を所定の範囲に調節することで、歩留まりが高く、電極との接着性及び電解液の保持性に優れていた。なお、実施例14についても、実施例1と同程度の評価結果が得られた。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質基材と、前記多孔質基材の片面又は両面に設けられ、接着性樹脂を含む接着性多孔質層とを有し、
- 接着性多孔質層の表面における、動摩擦係数が0.1以上0.6以下であり、十点平均粗さ(Rz)が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $8.0\mu\text{m}$ 以下である、非水電解質電池用セパレータ。
- [請求項2] 前記接着性樹脂は、重量平均分子量が30万以上300万以下である請求項1に記載の非水電解質電池用セパレータ。
- [請求項3] 前記接着性樹脂は、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとが少なくとも共重合された共重合体であって、モル基準で0.1%以上5%以下のヘキサフルオロプロピレン由来の構造単位を含むポリフッ化ビニリデン系樹脂である請求項1または請求項2に記載の非水電解質電池用セパレータ。
- [請求項4] 前記接着性多孔質層は、フィラーを含み、前記動摩擦係数が0.1以上0.4以下であり、十点平均粗さRzが $1.5\mu\text{m}$ 以上 $8.0\mu\text{m}$ 以下である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の非水電解質電池用セパレータ。
- [請求項5] 前記接着性多孔質層は、フィラーの含有量が前記接着性樹脂に対して1質量%未満であり、前記動摩擦係数が0.2以上0.6以下であり、十点平均粗さRzが $1.0\mu\text{m}$ 以上 $6.0\mu\text{m}$ 以下である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の非水電解質電池用セパレータ。
- [請求項6] 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の非水電解質電池用セパレータとを備え、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水電解質電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/070541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M2/16(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-119224 A (Teijin Ltd.), 21 June 2012 (21.06.2012), claim 1; paragraph [0041] (Family: none)	1-6
A	JP 2012-014914 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 19 January 2012 (19.01.2012), claim 1; paragraphs [0034], [0041] (Family: none)	1-6
A	JP 2009-227819 A (Toray Industries, Inc.), 08 October 2009 (08.10.2009), claim 1 (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 October, 2013 (17.10.13)	Date of mailing of the international search report 29 October, 2013 (29.10.13)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070541

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4127989 B2 (Teijin Ltd.), 30 July 2008 (30.07.2008), entire text (Family: none)	1-6
P,A	WO 2013/058371 A1 (Teijin Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M2/16		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-119224 A（帝人株式会社）2012.06.21, 請求項1、【0041】等（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2012-014914 A（旭化成イーマテリアルズ株式会社）2012.01.19, 請求項1、【0034】、【0041】等（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2009-227819 A（東レ株式会社）2009.10.08, 請求項1等（ファミリーなし）	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17.10.2013	国際調査報告の発送日 29.10.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 井上 能宏 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 3122

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 4127989 B2 (帝人株式会社) 2008.07.30, 全文 (ファミリーなし)	1-6
P, A	WO 2013/058371 A1 (帝人株式会社) 2013.04.25, 全文 (ファミリーなし)	1-6