

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6667038号
(P6667038)

(45) 発行日 令和2年3月18日 (2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年2月26日 (2020.2.26)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 2/16 (2006.01)

H O 1 M 2/16 M

H O 1 G 11/52 (2013.01)

H O 1 M 2/16 P

H O 1 G 11/52

請求項の数 12 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2019-154085 (P2019-154085)	(73) 特許権者	000000033
(22) 出願日	令和1年8月26日 (2019.8.26)		旭化成株式会社
(62) 分割の表示	特願2019-531356 (P2019-531356) の分割		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
原出願日	平成30年11月9日 (2018.11.9)	(74) 代理人	100099759
(65) 公開番号	特開2020-4729 (P2020-4729A)		弁理士 青木 篤
(43) 公開日	令和2年1月9日 (2020.1.9)	(74) 代理人	100123582
審査請求日	令和1年8月26日 (2019.8.26)		弁理士 三橋 真二
(31) 優先権主張番号	特願2017-217832 (P2017-217832)	(74) 代理人	100108903
(32) 優先日	平成29年11月10日 (2017.11.10)		弁理士 中村 和広
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100142387
早期審査対象出願			弁理士 齋藤 都子
		(74) 代理人	100135895
			弁理士 三間 俊介
		(74) 代理人	100190137
			弁理士 大谷 仁郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス用セパレータ、及び蓄電デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン樹脂とイオン性化合物とを含有する多孔質層を有する蓄電デバイス用セパレータであって、前記イオン性化合物は、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン及びハロゲン化物イオンから成る群から選ばれる1種以上のアニオンと、アルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンから成る群から選ばれる1種以上のカチオンとを有し、前記多孔質層中の前記イオン性化合物の含有量が86質量%以上99質量%以下であり、かつ前記セパレータの白色度が98.0を超える、蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 2】

前記セパレータの白色度が98.5以上105以下である、請求項1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 3】

前記ポリオレフィン樹脂が、粘度平均分子量600,000以上5,000,000以下のポリエチレンを含有する、請求項1又は2に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 4】

前記蓄電デバイス用セパレータにおける金属酸化物の含有量が10質量%以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 5】

前記イオン性化合物は硫酸バリウムである、請求項1～4のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 6】

前記イオン性化合物の平均粒径が、5 nm以上600 nm以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 7】

前記蓄電デバイス用セパレータの平均孔径が、10 nm以上100 nm以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 8】

前記蓄電デバイス用セパレータの透気度が、10秒/100 ml以上500秒/100 ml以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 9】

前記蓄電デバイス用セパレータの突刺強度が、100 gf以上600 gf以下である、請求項1～8のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 10】

前記蓄電デバイス用セパレータに含有されるポリオレフィン樹脂の粘度平均分子量が、300,000以上5,000,000以下である、請求項1～9のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 11】

前記セパレータの白色度は、前記セパレータの厚みが20 μm以下の場合には前記セパレータを折り重ねて、総厚みを20 μm以上にして測定される、請求項1～10のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 12】

正極と、負極と、請求項1～11のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータとを備える、蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイス用セパレータ、及び当該セパレータを用いる蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

蓄電デバイスは、民生機器用電源、車載用電源、定置用電源などの幅広い用途において利用されている。これらの蓄電デバイスの中でも、リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度、高耐久性といった優れた特徴を持つことから、近年では電気自動車用の電源として急速に利用が拡大している。

【0003】

リチウムイオン二次電池には、一般的にポリオレフィン微多孔膜がセパレータとして使用されている。セパレータは、正極及び負極の間に配置され、正負極の直接接触又は短絡による電子伝導を防ぐ一方で、その微多孔膜中に保持した電解液を介してイオン伝導を可能にしている。

【0004】

電気自動車用の蓄電デバイスは、急速充電、回生ブレーキなどのように、短時間に大電流の充放電が行われる頻度が高いために、高度な入出力特性を備えている必要がある。さらに、車内の限られたスペースに対して、蓄電デバイスを高密度で設置することが多いため、電池の温度が上昇し易く、安全性確保の観点からセパレータの耐熱性には高い水準が求められる。

【0005】

近年、セパレータの耐熱性を向上するために、様々な試みが検討されている。最も汎用的に用いられている方法は、ポリオレフィン微多孔膜を基材として用いて、基材上に無機フィラー及び/又は耐熱性有機樹脂を主体として含む耐熱層を形成する方法である。例えば、特許文献1では、ポリエチレン微多孔膜上に、シリカを主体として含む耐熱層を形成

10

20

30

40

50

し、セパレータの耐熱性を向上させている。

【0006】

他方、ポリオレフィン微多孔膜自体の耐熱性を高める方法も提案されている。例えば、特許文献2では、ポリエチレン樹脂とアルミナを併用して、アルミナ含有ポリエチレン微多孔膜を作製することを開示している。特許文献2には、具体的には、高密度ポリエチレンとアルミナ粒子（平均粒径2 nm）から成る微多孔膜は、高温でもアルミナ粒子によって絶縁性を維持できることが記載されている。

【0007】

また、特許文献3及び4には、ポリエチレン樹脂とシリカを併用して、シリカ含有ポリエチレン微多孔膜を作製する方法も提案されている。特許文献3及び4には、具体的には、ポリエチレン樹脂にシリカを高濃度で充填することによって、ポリエチレンの融点を超える高温においても、微多孔膜の収縮が抑制できることが記載されている。

10

【0008】

さらに、特許文献5には、ポリオレフィン樹脂と硫酸バリウムを混合して、硫酸バリウム含有ポリオレフィン微多孔膜を作製する方法が開示されている。具体的には、高密度ポリエチレン、軟質ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂類と、フィラーとしての硫酸バリウム（平均粒径660 nm）とを混合し、得られた混合物を延伸することによって、樹脂とフィラーの界面を剥離して多孔質膜を形成する。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0009】

【特許文献1】国際公開第2012/005139号

【特許文献2】特開平10-50287号公報

【特許文献3】国際公開第2010/108148号

【特許文献4】特開2010-262785号公報

【特許文献5】特開2005-71979号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、特許文献1に記載の技術は、耐熱層の基材としてポリエチレン微多孔膜を用いているため、高温でポリエチレンが溶融・流動して、セパレータの絶縁性が維持されない恐れがある。また、この技術は、基材の製造工程と耐熱層の形成工程を必要とするため、工程数が多く、生産性が低いという課題もある。

30

【0011】

また、特許文献2～4に記載の技術は、ポリオレフィン微多孔膜に金属酸化物フィラーを含有させるため、ポリオレフィンと金属酸化物を高温で混練する必要がある。高温でポリオレフィンと金属酸化物を接触させると、金属酸化物によってポリオレフィンの劣化が引き起こされて、セパレータが黄変する場合がある。劣化したポリオレフィンは耐電圧性及び耐酸化性に懸念があるため、蓄電デバイスの信頼性及び安全性を高める観点からは好ましくない。また、高温の蓄電デバイス中においては、金属酸化物と電解液が反応する恐れがあり、サイクル特性などの電池特性を損なうか、又はガス発生による電池の膨れによって安全性を損なうという観点からも好ましくない。

40

【0012】

特許文献5に記載の技術は、ポリオレフィン樹脂とフィラーの界面剥離によって膜を多孔質化している。フィラーの粒径が大きいと、偶発的に大孔径なボイドを生じ易く、膜を蓄電デバイスのセパレータとして使用した際に、微短絡又は自己放電が発生する恐れがある。また、粒径が大きいフィラーは、自然採石した鉱物を粉碎して製造されることが多く、金属酸化物、ハロゲン元素などの不純物が含まれるため、ポリオレフィンの劣化が促進されて、セパレータが黄変する場合がある。

【0013】

50

本発明は、上記事情を鑑みて、優れた耐熱性及びイオン透過性を有しながら、蓄電デバイスの耐久性を損なわず、ポリオレフィンの劣化が少ないことを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ、及び当該セパレータを備える蓄電デバイスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリオレフィン樹脂とイオン性化合物とを含有する多孔質層を有し、特定の白色度を有する蓄電デバイス用セパレータが上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 5 】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

10

[1]

ポリオレフィン樹脂とイオン性化合物とを含有する多孔質層を有する蓄電デバイス用セパレータであって、前記多孔質層中の前記イオン性化合物の含有量が5質量%以上99質量%以下であって、かつ前記セパレータの白色度が98.0を超える、蓄電デバイス用セパレータ。

[2]

前記セパレータの白色度が98.5以上105以下である、[1]に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[3]

前記多孔質層中の前記イオン性化合物の含有量が5質量%以上50質量%未満である、[1]又は[2]に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

20

[4]

前記多孔質層中の前記イオン性化合物の含有量が86質量%以上99質量%以下である、[1]又は[2]に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[5]

前記ポリオレフィン樹脂が、粘度平均分子量600,000以上5,000,000以下のポリエチレンを含有する、[1]～[4]のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[6]

前記蓄電デバイス用セパレータにおける金属酸化物の含有量が10質量%以下である、[1]～[5]のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

30

[7]

前記イオン性化合物は、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン及びハロゲン化物イオンから成る群から選ばれる1種以上のアニオンを有する、[1]～[6]のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[8]

前記イオン性化合物は、アルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンから成る群から選ばれる1種以上のカチオンを有する、[1]～[7]のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[9]

前記イオン性化合物は硫酸バリウムである[1]～[8]のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

40

[1 0]

前記イオン性化合物の平均粒径が、5nm以上600nm以下である、[1]～[9]のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[1 1]

前記蓄電デバイス用セパレータの平均孔径が、10nm以上100nm以下である、[1]～[1 0]のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[1 2]

前記蓄電デバイス用セパレータの透気度が、10秒/100ml以上500秒/100

50

m l 以下である、[1] ~ [1 1] のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
[1 3]

前記蓄電デバイス用セパレータの突刺強度が、1 0 0 g f 以上 6 0 0 g f 以下である、
[1] ~ [1 2] のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[1 4]

前記蓄電デバイス用セパレータに含有されるポリオレフィン樹脂の粘度平均分子量が、
3 0 0 , 0 0 0 以上 5 , 0 0 0 , 0 0 0 以下である、[1] ~ [1 3] のいずれか一項に
記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[1 5]

正極と、負極と、[1] ~ [1 4] のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ
とを備える、蓄電デバイス。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、優れた耐熱性及びイオン透過性を有し、蓄電デバイスの耐久性を損な
わず、ポリオレフィンの劣化が少ない蓄電デバイス用セパレータ、及び当該セパレータを
備える蓄電デバイスを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と略記する。）について詳
細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の
範囲内で種々変形して実施することができる。

20

【 0 0 1 8 】

《多孔質層》

本実施形態に係る蓄電デバイス用セパレータは、ポリオレフィン樹脂とイオン性化合物
とを含有する多孔質層を有する。多孔質層は、ポリオレフィン樹脂とイオン性化合物を併
用することで、蓄電デバイスを劣化させることなく、セパレータの耐熱性及びイオン透過
性を高め、ひいては蓄電デバイスの安全性及び入出力特性の向上に資する。

【 0 0 1 9 】

多孔質層の厚みは、好ましくは1 μ m 以上であり、より好ましくは2 μ m 以上であって
、更に好ましくは3 μ m 以上である。多孔質層の厚みが1 μ m 以上であることで、セパレ
ータの耐熱性が向上する。また、多孔質層の厚みは、好ましくは2 0 μ m 以下であり、よ
り好ましくは1 8 μ m 以下であって、更に好ましくは1 6 μ m 以下である。多孔層の厚み
が2 0 μ m 以下であることで、蓄電デバイスのエネルギー密度を高めることができる。

30

【 0 0 2 0 】

多孔質層の空孔率は、セパレータのイオン透過性を高める観点からは3 0 % 以上が好ま
しく、3 5 % 以上がより好ましく、4 0 % 以上が更に好ましい。一方で、セパレータの構
造安定性を維持する観点からは7 0 % 以下が好ましく、6 5 % 以下がより好ましく、6 0
% 以下が更に好ましい。

【 0 0 2 1 】

蓄電セパレータ全体に占める多孔質層の厚み割合は、セパレータの耐熱性、イオン透過
性、及び物理的強度を勘案すると、好ましくは0 % を超えて1 0 0 % 以下であり、より好
ましくは1 0 % 以上1 0 0 % 以下であり、更に好ましくは2 0 % 以上1 0 0 % 以下である
。多孔質層の厚み割合が1 0 0 % であると、製造が容易になるため好ましい。一方で、多
孔質層の厚み割合が1 0 0 % 未満であっても、多孔質層の有する高い耐熱性をセパレータ
全体に付与することが可能であるため、1 0 0 % 未満であっても良い。

40

【 0 0 2 2 】

多孔質層の作製方法は、特に限定されず、様々な方法を用いることができるが、具体的
には、一軸延伸、二軸延伸などの延伸工程；抽出、揮発、分解などの方法によるポリオレ
フィン樹脂及びイオン性化合物以外の第三成分の除去工程などを使用することができる。
第三成分としては、流動パラフィン、フタル酸ジオクチルなどの可塑剤；アセトン、水な

50

どの溶媒；炭酸カルシウム、シリカなどの無機物を単独で、又は複数を組み合わせて用いることができる。多孔質層の作製方法としては、セパレータの製造コストを低減し、膜厚の均一性などの品質を向上させる観点から、少なくとも延伸工程を有することが好ましく、延伸工程及び第三成分の除去工程を有することがより好ましく、延伸工程及び第三成分の抽出工程を有することが更に好ましく、二軸延伸工程及び可塑剤の抽出工程を有することが特に好ましい。これらの方法によって多孔質層を作製すると、多孔質層を均一に形成できるのみならず、蓄電デバイス用セパレータ全体の厚み、空孔率などの物性調整が容易になる。

【0023】

《ポリオレフィン樹脂》

本実施形態に係る蓄電デバイス用セパレータは、ポリオレフィン樹脂を含有する多孔質層を有する。本実施形態において用いられるポリオレフィン樹脂とは、通常の押出、射出、インフレーション、及びブロー成形などに使用されるポリオレフィン樹脂であって、オレフィン炭化水素をモノマー成分として含むポリマーであり、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンなどのホモ重合体、共重合体、及び多段重合体である。また、これらのホモ重合体、共重合体、及び多段重合体から成る群から選ばれたポリオレフィンを単独で、又は混合して使用することもできる。

【0024】

ポリオレフィン樹脂として、具体的には、低密度ポリエチレン（密度 0.910 g/cm^3 以上 0.930 g/cm^3 未満）、線状低密度ポリエチレン（密度 0.910 g/cm^3 以上 0.940 g/cm^3 以下）、中密度ポリエチレン（密度 0.930 g/cm^3 以上 0.942 g/cm^3 未満）、高密度ポリエチレン（密度 0.942 g/cm^3 以上）、超高分子量ポリエチレン（密度 0.910 g/cm^3 以上 0.970 g/cm^3 以下）、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、アタクティックポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン、エチレンプロピレンラバーが挙げられる。

【0025】

ポリオレフィン樹脂の多孔質層中に占める割合は、好ましくは0質量%を超えて、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上である。ポリオレフィン樹脂の割合が0質量%を超える場合、多孔質層の形成が容易になる上に、多孔質層に物理的強度を付与することができる。また、この割合は、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは85質量%以下である。ポリオレフィン樹脂の割合が95質量%以下である場合、多孔質層の耐熱性が高くなる傾向がある。

【0026】

ポリオレフィン樹脂の蓄電デバイス用セパレータ全体に占める割合は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。ポリオレフィン樹脂の割合が5質量%以上である場合、セパレータに十分な物理的強度を付与できる。また、この割合は、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは85質量%以下である。ポリオレフィン樹脂の割合が95質量%以下である場合、セパレータの耐熱性が高くなる傾向にある。

【0027】

ポリオレフィン樹脂は、高密度ポリエチレンを含有することが好ましい。高密度ポリエチレンのポリオレフィン樹脂中に占める割合は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、100質量%であってもよい。高密度ポリエチレンのポリオレフィン樹脂に占める割合が10質量%以上である場合、高密度ポリエチレン分子鎖の絡み合いによってセパレータの強度が高まる。

【0028】

また、ポリオレフィン樹脂は、高分子量ポリエチレンを含有することが好ましい。高分子量ポリエチレンのポリオレフィン樹脂中に占める割合は、好ましくは30質量%以上、

10

20

30

40

50

より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは65質量%以上であり、100質量%であってもよい。高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量(M_v)は、好ましくは600,000以上5,000,000以下、より好ましくは650,000以上4,000,000以下、更に好ましくは700,000以上3,000,000以下である。粘度平均分子量は、ASTM-D4020に基づき、デカリン溶媒の135での極限粘度を測定し、ポリオレフィン樹脂に応じた計算式から算出することで、求めることができる。

ポリエチレンについては、次式によりM_vを算出できる。

$$[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M_v^{0.67}$$

ポリプロピレンについては、次式によりM_vを算出できる。

$$[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} M_v^{0.80}$$

10

【0029】

粘度平均分子量600,000以上のポリオレフィン樹脂を用いることで、ポリオレフィン樹脂組成物を熔融混練する際に、メルトテンションを高く維持して良好な成形性を確保する観点、並びに、ポリオレフィン樹脂の分子に対して十分な絡み合いを付与し、セパレータの強度を高める観点から好ましい。一方、粘度平均分子量を5,000,000以下に調整することは、ポリオレフィン樹脂の押出成形の安定性を向上させる観点から好ましい。

【0030】

ポリオレフィン樹脂は、セパレータの耐熱性を向上させる観点から、ポリプロピレンを含むことが好ましい。ポリプロピレンのポリオレフィン樹脂中に占める割合は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。また、ポリプロピレンのポリオレフィン樹脂中に占める割合は、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。ポリプロピレンの割合を1質量%以上に調整することは、セパレータの耐熱性を向上させる観点から好ましい。一方で、セパレータの均一性を高める観点から、ポリプロピレンの割合は30質量%以下であることが好ましい。

20

【0031】

本実施形態で使用されるポリオレフィン樹脂には、本発明の利点を損なわない範囲で必要に応じて、フェノール系、リン系、硫黄系などの酸化防止剤；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸リチウムなどの金属石鹸類；紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、着色顔料などの添加剤を混合して使用できる。

30

【0032】

《イオン性化合物》

本実施形態に係る蓄電デバイス用セパレータは、イオン性化合物を含有する多孔質層を有する。本実施形態において用いられるイオン性化合物とは、一つ以上のカチオン及び一つ以上のアニオンの組み合わせからなり、イオン結合性の高い化学結合に基づき、電氣的に中性である化合物を指す。

【0033】

イオン性化合物としては、カチオンとアニオンの組み合わせから成るものであれば特に限定されないが、例えば、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩；硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸カリウム等の硝酸塩；リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸マグネシウム、リン酸カリウム等のリン酸塩；フッ化リチウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム等のハロゲン化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩；ヘキサフルオロリン酸リチウム等のヘキサフルオロリン酸塩；テトラフルオロホウ酸リチウム等のテトラフルオロホウ酸塩；過塩素酸リチウム等の過塩素酸塩が挙げられる。

40

【0034】

イオン性化合物のアニオンは、蓄電デバイス内部での安定性及びコストの両面を考慮すると、好ましくは硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、及びハロゲン化物イオンから

50

成る群から選ばれる少なくとも1つであり、より好ましくは硫酸イオン、リン酸イオン、及びハロゲン化物イオンから成る群から選ばれる少なくとも1つであり、更に好ましくは硫酸イオン及び/又はリン酸イオンであり、特に硫酸イオンが好ましい。

また、イオン性化合物のカチオンは、蓄電デバイス内部での安定性及びコストの両面を考慮すると、好ましくはアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンから成る群から選ばれる少なくとも1つであり、より好ましくはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、又はバリウムイオンであり、更に好ましくは、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、又はバリウムイオンであり、特にバリウムイオンが好ましい。すなわち、イオン性化合物としては、蓄電デバイス内部での安定性の面から、硫酸バリウムが最も好ましい。

10

また、イオン性化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0035】

イオン性化合物の形状としては、板状、鱗片状、針状、柱状、球状、多面体状、塊状等が挙げられ、上記形状を有するイオン性化合物を複数種組み合わせ用いてよい。イオン性化合物の形状は特に限定されないが、耐熱性向上の観点からは柱状、球状、又は多面体のものが好ましく、球状のものがより好ましい。

【0036】

炭酸カルシウムなどの炭酸塩は、各種ポリマーの充填剤として古くから汎用されており、充填剤としての性能は様々な用途で実証されている。しかしながら、蓄電デバイスの内部という特殊な環境においては、炭酸塩が分解して二酸化炭素を発生させる恐れがあるため、好ましくない。硫酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物などの炭酸塩を除くイオン性化合物は、蓄電デバイス内部での安定性が高いため、好ましい。

20

【0037】

アルミナ等の金属酸化物は、その化学結合の性質としては、イオン結合性よりも共有結合性が高いことが知られている。したがって、本発明では、アルミナ、ペーナイト、シリカ、チタニア、イットリア、ジルコニア、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化亜鉛、及び酸化セリウムは、金属酸化物に分類し、イオン性化合物には含めない。また、チタン酸カリウム($K_2O \cdot 8TiO_2$)など、複数の金属酸化物からなる化合物も金属酸化物に分類するものとする。

30

【0038】

蓄電デバイス用セパレータにおける金属酸化物の含有量は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは6質量%以下、特に好ましくは4質量%以下である。これにより、ポリオレフィンの劣化の促進を抑制できる傾向がある。

【0039】

イオン性化合物の多孔質層中に占める割合(すなわち、多孔質層中のイオン性化合物の含有量)は、5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。イオン性化合物の割合が5質量%以上である場合、多孔質層の耐熱性が向上する傾向にあるが、実用上十分な耐熱性を確保する観点から、86質量%以上が望ましく、90質量%以上がより望ましく、95質量%以上が更に望ましい。一方で、物理的強度を維持しながら、多孔質層のイオン透過性を高める観点からは、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上が更に好ましい。

40

また、この割合は、99質量%以下、より好ましくは98.5質量%以下、更に好ましくは98質量%以下である。イオン性化合物の割合が99質量%以下である場合、多孔質層の形成が容易になる上に、多孔質層に物理的な強度を付与することができる。一方で、多孔質層の物理的強度を更に高める観点からは、50質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましい。

【0040】

イオン性化合物の蓄電デバイス用セパレータ全体に占める割合は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。イオン性

50

化合物の上記全体に占める割合が5質量%以上である場合、セパレータの耐熱性が向上する傾向にある。また、この割合は、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは85質量%以下である。イオン性化合物の上記全体に占める割合が95質量%以下である場合、セパレータからのイオン性化合物の脱落を防止できる傾向にある。

【0041】

イオン性化合物の比重は、一般的にポリオレフィン樹脂の比重よりも高いため、イオン性化合物のセパレータ中に占める割合を質量%よりも体積%で記載する方が適切になる場合もある。上記割合は、好ましくは2体積%以上90体積%以下、より好ましくは5体積%以上80体積%以下、更に好ましくは8体積%以上70体積%以下である。イオン性化合物の割合が2体積%以上である場合、セパレータの耐熱性が向上する傾向にある。また、イオン性化合物の割合が90体積%以下である場合、セパレータからのイオン性化合物の脱落を防止できる傾向にある。

10

【0042】

イオン性化合物は、その平均粒径が5nm以上600nm以下であると好ましく、10nm以上500nm以下であるとより好ましく、20nm以上400nm以下であると更に好ましい。平均粒径とは、走査型電子顕微鏡で多孔質層を3万倍で観察した際に、視野像の中に確認できる10点のイオン性化合物の粒子径の平均値を指す。平均粒径を算出する際には、個々の粒子が単独で存在している状態での粒子径を用いるのであって、粒子が凝集している場合は、凝集物を構成する一次粒子の粒子径を用いるものとする。

20

【0043】

イオン性化合物の平均粒径が5nm以上であると、セパレータの膜厚及び空孔分布が均一化されて、蓄電デバイスの入出力特性が向上する。また、平均粒径が600nm以下であると、セパレータの孔径が均一化されて、局所的な大孔径部分が生じ難くなり、蓄電デバイスの安全性が向上する。

【0044】

《蓄電デバイス用セパレータ》

蓄電デバイス用セパレータは、非常に小さな孔が多数集まって緻密な連通孔を形成した多孔構造を有しているため、電解液が含浸されることで高いイオン伝導性を発現し、耐電圧特性も良好であって、物理的強度も高い。蓄電デバイス用セパレータは、単層膜であってもよく、積層膜であってもよい。

30

【0045】

蓄電デバイス用セパレータの膜厚は、0.1μm以上100μm以下が好ましく、より好ましくは1μm以上50μm以下、さらに好ましくは3μm以上25μm以下である。機械的強度の観点から0.1μm以上の膜厚が好ましく、電池の高容量化の観点から100μm以下の膜厚が好ましい。セパレータの膜厚は、ダイリップ間隔、延伸工程の延伸倍率等を制御することによって調整することができる。

【0046】

蓄電デバイス用セパレータの平均孔径は、イオン伝導性と耐電圧性の観点から、10nm以上100nm以下が好ましく、より好ましくは20nm以上90nm以下、さらに好ましくは30nm以上80nm以下、特に好ましくは40nm以上70nm以下である。平均孔径は、組成比、押出シートの冷却速度、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、熱固定時の緩和率を制御すること、又はこれらを組み合わせることにより調整することができる。

40

【0047】

平均孔径は、気液法によって測定することができる。具体的には、キャピラリー内部の流体は、流体の平均自由工程がキャピラリーの孔径より大きいときはクヌーセンの流れに、小さい時はポアズイユの流れに従うことが知られている。そこで、セパレータの透気度測定において空気の流れがクヌーセンの流れに、透水度測定において水の流れがポアズイユの流れに従うと仮定する。

50

この場合、多孔膜の平均孔径 d (μm) と曲路率 τ_a (無次元) は、空気の透過速度定数 R_{gas} ($\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa})$)、水の透過速度定数 R_{liq} ($\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa})$)、空気の分子速度 \bar{c} ($\text{m} / \text{秒}$)、水の粘度 η ($\text{Pa} \cdot \text{秒}$)、標準圧力 P_s ($= 101325 \text{ Pa}$)、気孔率 ϵ ($\%$)、膜厚 L (μm) から、次式を用いて求めた。

$$d = 2 \sqrt{\tau_a \times (R_{\text{liq}} / R_{\text{gas}}) \times (16 \eta / 3 P_s) \times 10^6}$$

$$\tau_a = (d \times (\bar{c} / 100) \times \eta / (3 L \times P_s \times R_{\text{gas}}))^{1/2}$$

ここで、 R_{gas} は透気度 (秒) から次式を用いて求めた。

$$R_{\text{gas}} = 0.0001 / (\text{透気度} \times (6.424 \times 10^{-4}) \times (0.01276 \times 101325))$$

また、 R_{liq} は透水度 ($\text{cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa})$) から次式を用いて求めた。

$$R_{\text{liq}} = \text{透水度} / 100$$

なお、透水度は次のように求めた。直径 41 mm のステンレス製の透液セルに、あらかじめエタノールに浸しておいたセパレータをセットし、該セパレータのエタノールを水で洗浄した後、約 5000 Pa の差圧で水を透過させ、120 秒間の透水量 (cm^3) より、単位時間・単位圧力・単位面積当たりの透水量を計算し、これを透水度とした。

また、 R は気体定数 ($= 8.314 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{mol})$)、絶対温度 T (K)、円周率 π 、空気の平均分子量 M ($= 2.896 \times 10^{-2} \text{ kg} / \text{mol}$) から次式を用いて求めた。

$$\tau_a = ((8 R \times T) / (\pi \times M))^{1/2}$$

【0048】

蓄電デバイス用セパレータの気孔率は、好ましくは 25% 以上 95% 以下、より好ましくは 30% 以上 85% 以下、更に好ましくは 35% 以上 75% 以下、特に好ましくは 40% 以上 65% 以下である。イオン伝導性向上の観点から 25% 以上の気孔率が好ましく、耐電圧性の観点から 95% 以下の気孔率が好ましい。セパレータの気孔率は、ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤の混合比率、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、熱固定時の緩和率を制御すること、又はこれらを組み合わせることによって調整することができる。

【0049】

蓄電デバイス用セパレータの透気度は、好ましくは 10 秒 / 100 ml 以上 500 秒 / 100 ml 以下、より好ましくは 20 秒 / 100 ml 以上 400 秒 / 100 ml 以下、更に好ましくは 30 秒 / 100 ml 以上 300 秒 / 100 ml 以下であり、特に好ましくは 40 秒 / 100 ml 以上 200 秒 / 100 ml 以下である。透気度が 10 秒 / 100 ml 以上であると、蓄電デバイスセパレータとして使用した際に自己放電が少なくなる傾向にあり、500 秒 / 100 ml 以下であると、良好な充放電特性が得られる傾向にあるため好ましい。

【0050】

蓄電デバイス用セパレータの突刺強度は、好ましくは 100 gf 以上、より好ましくは 200 gf 以上、更に好ましくは 300 gf 以上であって、好ましくは 600 gf 以下、より好ましくは 500 gf 以下、更に好ましくは 400 gf 以下である。突刺強度を 100 gf 以上に調整することは、電池捲回時において脱落した活物質等による破膜を抑制する観点から好ましく、また、充放電に伴う電極の膨張収縮によって短絡する懸念を低減する観点からも好ましい。一方、突刺強度を 600 gf 以下に調整することは、加熱時の配向緩和による収縮を低減できる観点から好ましい。

【0051】

蓄電デバイス用セパレータに含有されるポリオレフィン樹脂の粘度平均分子量は、200,000 以上 5,000,000 以下であることが好ましく、より好ましくは 300,000 以上 3,000,000 以下、さらに好ましくは 400,000 以上 1,000,000 以下である。粘度平均分子量が 200,000 以上であると、溶融成形の際のメルトテンションが大きくなり、成形性が良好になると共に、ポリオレフィン樹脂同士の絡み合いにより高強度となる傾向にある。粘度平均分子量が 5,000,000 以下であると

10

20

30

40

50

、均一に溶融混練をすることが容易となり、シートの成形性、特に厚み安定性に優れる傾向にある。さらに、セパレータを蓄電デバイスセパレータとして使用した時に、セパレータの粘度平均分子量が1,000,000未満であると、温度上昇時に孔を閉塞し易く、良好なフューズ機能が得られる傾向にあるため好ましい。

【0052】

蓄電デバイス用セパレータの白色度は、98.0を超えて105以下であり、98.5以上104以下であることが好ましく、99以上103以下であることがより好ましい。セパレータの白色度が98.0超であると、ポリオレフィンの劣化が少ないため、蓄電デバイスの信頼性・安全性を向上させることができる。セパレータの白色度が105以下であると、ポリオレフィンの劣化が少ないセパレータを効率的に製造できるため、実用上の観点から好ましい。

10

白色度は、測色計「SC-T」（スガ試験機社製）を用いて、2°視野で正反射光を含まない条件で測定するものとする。セパレータの厚みが20μm以下の場合、測定対象とするセパレータの背面の色が検出されてしまい、セパレータの白色度が正しく測定されない可能性があるため、本発明の白色度は、セパレータの厚みが20μm以下の場合はセパレータを折り重ねて、総厚みを20μm以上にして測定するものと定義する。

【0053】

蓄電デバイス用セパレータの耐電圧は、耐電圧/絶縁抵抗試験器（TOS9201，菊水電子工業製）を用いて測定することができる。具体的には、例えば、セパレータを平滑な金属板で挟みこみ、1kV/秒の速度で印加電圧を上げていき、短絡が検出される電圧値を測定する（交流60Hz）。厚みが異なるセパレータの耐電圧値を比較する場合、厚みを規格化すると、本質的な耐電圧値の比較が可能になるため、後述の実施例では、20μm換算の耐電圧値を算出してセパレータの比較を行っている。20μm当たりの耐電圧（kV/20μm）は、捲回体作製時において脱落した活物質等による破膜を抑制する観点から、好ましくは1.3kV/20μm以上、より好ましくは1.4kV/20μm以上、更に好ましくは1.5kV/20μm以上である。

20

【0054】

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータに含有されるポリオレフィンの劣化が抑制される理由は必ずしも明らかでなく、本段落で説明する作用又は原理によるものに限定されないが、本実施形態のセパレータは、ポリオレフィンの劣化を誘発しない充填剤を用いるためと考えられる。シリカなどの金属酸化物は、微粒子を作製する方法の一つとして、SiCl₄を高温で加水分解する方法（燃焼法）が知られている。この場合、副生する塩化水素を完全に除去することが困難であるため、残存した酸性成分によってポリオレフィンの劣化が促進されていると考えられる。他方、イオン性化合物は、微粒子を作製する方法として共沈法のような化学合成法が用いられることが多い。化学合成法は、天然鉱石を粉砕する方法と比較して不純物量を低減し易く、不純物によるポリオレフィンの劣化が起き難いと考えられる。不純物の少ないイオン性化合物を用いることで、得られるセパレータの白色度を98.0超に高めることが可能になると推測される。

30

【0055】

さらに、本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、白色度を高める観点からは、粘度平均分子量が600,000以上のポリエチレンを含有することが好ましい。上記ポリエチレンを用いた際に白色度が向上する理由は必ずしも明らかではなく、本段落で説明する作用又は原理によるものに限定されないが、粘度平均分子量が600,000以上のポリエチレンを含有すると、イオン性化合物にポリエチレンが高度に絡み合う結果として、多孔質層を構成するフィブリル部が緻密化して、反射光が均一化し、結果としてセパレータの白色度が高まる傾向にあると考えられる。すなわち、本実施形態のセパレータは、同一層中に、ポリオレフィン樹脂と、イオン性化合物とを含有し、特に粘度平均分子量が600,000以上のポリエチレンを含有すると、白色度が98.0超のセパレータが得られる傾向があるため好ましい。

40

【0056】

50

《蓄電デバイス用セパレータの製造方法》

本発明の蓄電デバイス用セパレータを得るための製造方法に関して一例を記述するが、必ずしも本例に限定される訳ではない。セパレータの製造方法は、例えば、以下の工程：

(1) ポリオレフィン樹脂、イオン性化合物、及び可塑剤を熔融混練して熔融物を得る工程、

(2) 熔融物を移送し、シート状に成形した後、冷却固化する工程、

(3) シート状成形体を面倍率 2 0 倍以上 2 0 0 倍未満で、少なくとも一軸方向に延伸する工程、

(4) 延伸工程の後に、シート状成形体から可塑剤を抽出する工程を含んでいてもよい。

10

【 0 0 5 7 】

(1) の工程では、ポリオレフィン樹脂、イオン性化合物、及び可塑剤を熔融混練する。熔融混練方法としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、イオン性化合物、及び必要によりその他の添加剤を押出機、ニーダー、ラボプラストミル、混練ロール、バンバリーミキサー等の樹脂混練装置に投入することで、樹脂成分を加熱熔融させながら任意の比率で可塑剤を導入して混練する方法が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

可塑剤としては、特に限定されないが、ポリオレフィン樹脂の融点以上において均一溶液を形成し得る不揮発性溶媒を用いることが好ましい。このような不揮発性溶媒の具体例としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス等の炭化水素類；フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル等のエステル類；オレイルアルコール、ステアシルアルコール等の高級アルコール等が挙げられる。なお、これらの可塑剤は、抽出後、蒸留等の操作により回収して再利用してよい。さらに、好ましくは、樹脂混練装置に投入する前に、ポリオレフィン樹脂、イオン性化合物、その他の添加剤、及び可塑剤を、予めヘンシェルミキサー等を用いて所定の割合で事前混練しておく。より好ましくは、事前混練においては、可塑剤はその一部のみを投入し、残りの可塑剤は、樹脂混練装置に適宜加温しサイドフィードしながら混練する。このような混練方法を用いることにより、可塑剤の分散性が高まり、後の工程で樹脂組成物と可塑剤の熔融混練物のシート状成形体を延伸する際に、破膜することなく高倍率で延伸することができる傾向にある。

20

【 0 0 5 9 】

可塑剤の中でも、流動パラフィン、ポリオレフィン樹脂がポリエチレン又はポリプロピレンの場合には、これらとの相溶性が高く、熔融混練物を延伸しても樹脂と可塑剤の界面剥離が起こり難く、均一な延伸が実施し易くなる傾向にあるため好ましい。

30

【 0 0 6 0 】

ポリオレフィン樹脂、イオン性化合物、及び可塑剤の比率は、これらを均一に熔融混練して、シート状に成形できる範囲であれば特に限定はない。例えば、ポリオレフィン樹脂、イオン性化合物、及び可塑剤から成る組成物中に占める可塑剤の質量分率は、好ましくは 1 0 ~ 9 0 質量%、より好ましくは 2 0 ~ 8 0 質量%である。可塑剤の質量分率が 9 0 質量%以下であると、熔融成形時のメルトテンションが成形性向上のために十分なものとなる傾向にある。一方、可塑剤の質量分率が 1 0 質量%以上であると、ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤との混合物を高倍率で延伸した場合でもポリオレフィン分子鎖の切断が起こらず、均一かつ微細な孔構造を形成し易く、強度も増加し易い。

40

【 0 0 6 1 】

(2) の工程では、熔融混練物をシート状に成形する。シート状成形体を製造する方法としては、例えば、熔融混練物を、Tダイ等を介してシート状に押出し、熱伝導体に接触させて樹脂成分の結晶化温度より十分に低い温度まで冷却して固化する方法が挙げられる。冷却固化に用いられる熱伝導体としては、金属、水、空気、又は可塑剤等が挙げられる。これらの中でも、熱伝導の効率が高いために、金属製のロールを用いることが好ましい。また、押出した混練物を金属製のロールに接触させる際に、ロール間で挟み込むことは、熱伝導の効率がさらに高まると共に、シートが配向して膜強度が増し、シートの表面平滑

50

性も向上する傾向にあるためより好ましい。溶融混練物をＴダイからシート状に押出す際のダイリップ間隔は $200\mu\text{m}$ 以上 $3,000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以上 $2,500\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。ダイリップ間隔が $200\mu\text{m}$ 以上であると、メヤ二等が低減され、スジ、欠点などのような膜品位への影響が少なく、その後の延伸工程において膜破断などのリスクを低減することができる。一方で、ダイリップ間隔が $3,000\mu\text{m}$ 以下であると、冷却速度が速く冷却ムラを防げると共に、シートの厚み安定性を維持できる。

【 0 0 6 2 】

また、シート状成形体を圧延してもよい。圧延は、例えば、ダブルベルトプレス機等を使用したプレス法にて実施することができる。圧延を施すことにより、特に表層部分の配向を増すことができる。圧延面倍率は１倍を超えて３倍以下であることが好ましく、１倍を超えて２倍以下であることがより好ましい。圧延倍率が１倍を超えると、面配向が増加し、最終的に得られるセパレータの膜強度が増加する傾向にある。一方、圧延倍率が３倍以下であると、表層部分と中心内部の配向差が小さく、膜の厚さ方向に均一な多孔構造を形成することができる傾向にある。

【 0 0 6 3 】

(3) の工程では、上記シート状成形体を延伸する。延伸は上記シート状成形体から可塑剤を抽出した後に行ってもよい。さらに、上記シート状成形体から可塑剤を抽出する前と後に行ってもよい。

【 0 0 6 4 】

延伸処理としては、一軸延伸又は二軸延伸のいずれも好適に用いることができるが、得られるセパレータの強度を向上させる観点から二軸延伸が好ましい。シート状成形体を二軸方向に高倍率延伸すると、分子が面方向に配向し、最終的に得られるセパレータが裂け難くなり、高い突刺強度を有するものとなる。延伸方法としては、例えば、同時二軸延伸、逐次二軸延伸、多段延伸、多数回延伸等の方法を挙げることができる。突刺強度の向上、延伸の均一性、フューズ特性の観点からは同時二軸延伸が好ましい。また面配向の制御容易性の観点からは逐次二軸延伸が好ましい。

【 0 0 6 5 】

同時二軸延伸とは、ＭＤ（セパレータ連続成形の機械方向）の延伸とＴＤ（セパレータのＭＤを 90° の角度で横切る方向）の延伸が同時に施される延伸方法をいい、各方向の延伸倍率は異なってもよい。逐次二軸延伸とは、ＭＤ及びＴＤの延伸が独立して施される延伸方法をいい、ＭＤ又はＴＤに延伸がなされているときは、他方向は非拘束状態又は定長に固定されている状態とする。

【 0 0 6 6 】

延伸倍率は、面倍率で２０倍以上２００倍以下の範囲であることが好ましく、２５倍以上１５０倍以下の範囲であることがより好ましい。各軸方向の延伸倍率は、ＭＤに４倍以上１５倍以下、ＴＤに４倍以上１５倍以下の範囲であることが好ましく、ＭＤに５倍以上１２倍以下、ＴＤに５倍以上１２倍以下の範囲であることがより好ましい。総面積倍率が２５倍以上であると、得られるセパレータに十分な強度を付与できる傾向にあり、一方、総面積倍率が２００倍以下であると、延伸工程でのセパレータの破断を防ぎ、高い生産性が得られる傾向にある。

【 0 0 6 7 】

(4) の工程では、シート状成形体から可塑剤を除去してセパレータを形成する。可塑剤を除去する方法としては、例えば、抽出溶剤にシート状成形体を浸漬して可塑剤を抽出し、十分に乾燥させる方法が挙げられる。可塑剤を抽出する方法は、バッチ式と連続式のいずれであってもよい。セパレータの収縮を抑えるために、浸漬及び乾燥の一連の工程中にシート状成形体の端部を拘束することが好ましい。また、セパレータ中の可塑剤残存量は、セパレータ全体の質量に対して１質量％未満に調整することが好ましい。

【 0 0 6 8 】

可塑剤を抽出する際に用いられる抽出溶剤としては、ポリオレフィン樹脂に対して貧溶

10

20

30

40

50

媒であり、且つ可塑剤に対して良溶媒であり、沸点がポリオレフィン樹脂の融点より低いものを用いることが好ましい。このような抽出溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；塩化メチレン、1, 1, 1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ハイドロフルオロエーテル、ハイドロフルオロカーボン等の非塩素系ハロゲン化溶剤；エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類が挙げられる。なお、これらの抽出溶剤は、蒸留等の操作により回収して再利用してよい。

【0069】

セパレータの収縮を抑制するために、延伸工程後、又は、セパレータ形成後に熱固定を目的として熱処理を行うこともできる。また、セパレータに、界面活性剤等による親水化処理、電離性放射線等による架橋処理等の後処理を行ってもよい。

10

【0070】

セパレータには、収縮を抑制する観点から熱固定を目的として熱処理を施すことが好ましい。熱処理の方法としては、物性の調整を目的として、所定の温度雰囲気及び所定の延伸率で行う延伸操作、及び／又は、延伸応力低減を目的として、所定の温度雰囲気及び所定の緩和率で行う緩和操作が挙げられる。延伸操作を行った後に緩和操作を行ってもよい。これらの熱処理は、テンター又はロール延伸機を用いて行うことができる。

【0071】

延伸操作は、膜のMD及び／又はTDに好ましくは1.1倍以上、より好ましくは1.2倍以上の延伸を施すことが、さらなる高強度かつ高気孔率なセパレータが得られる観点から好ましい。緩和操作は、膜のMD及び／又はTDへの縮小操作のことである。緩和率とは、緩和操作後の膜の寸法を緩和操作前の膜の寸法で除した値のことである。なお、MDとTDの双方を緩和した場合は、緩和率はMDの緩和率とTDの緩和率を乗じた値のことである。緩和率は、1.0以下であることが好ましく、0.97以下であることがより好ましく、0.95以下であることがさらに好ましい。緩和率は膜品位の観点から0.5以上であることが好ましい。緩和操作は、MDとTDの両方向で行ってもよいが、MDとTDの片方だけ行ってもよい。

20

【0072】

この可塑剤抽出後の延伸及び緩和操作は、好ましくはTDに行う。延伸及び緩和操作の温度は、ポリオレフィン樹脂の融点（以下、「 T_m 」ともいう。）と比較して、好ましくは $T_m - 20$ 以上 $T_m + 20$ 以下、より好ましくは $T_m - 10$ 以上 $T_m + 10$ 以下である。延伸及び緩和操作の温度が上記範囲であると、熱収縮率低減と気孔率とのバランスの観点から好ましい。

30

【0073】

可塑剤抽出によって多孔質化する「湿式法」によってセパレータを作製すると、空孔の大きさ、形状、位置の分布が均等化し易く、結果としてセパレータの反射光が均一化し、セパレータの白色度が高くなる傾向にある。したがって、セパレータの白色度を98.0超に高める観点からは、多孔質化は可塑剤抽出で行うことが好ましい。

【0074】

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、単独でも蓄電デバイスのセパレータとして十分に機能するが、必要に応じて、無機材料及び／又は有機材料を塗布して積層膜としてもよい。本実施形態の蓄電デバイス用セパレータは、耐熱性が高く、ポリオレフィンの劣化が少ないため、蓄電デバイスの信頼性・安全性を向上することができる。

40

【0075】

《蓄電デバイス》

本実施形態の蓄電デバイスは、正極と、負極と、本実施形態に係る蓄電デバイス用セパレータとを備える。蓄電デバイスとしては、具体的には、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、ナトリウム二次電池、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウム二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カルシウム二次電池、カルシウムイオン二次電池、アルミニウム二次電池、アルミニウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウ

50

ム電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、レドックスフロー電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、亜鉛空気電池などが挙げられる。上記の中でも、実用性の観点から、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、又はリチウムイオンキャパシタが好ましく、より好ましくはリチウムイオン二次電池である。

【0076】

本実施形態の蓄電デバイスは、例えば、上述の正極と負極とを、セパレータを介して重ね合わせて、必要に応じて捲回して、積層電極体又は捲回電極体とした後、これを外装体に装填し、正負極と外装体の正負極端子とをリード体などを介して接続し、さらに、鎖状又は環状カーボネート等の非水溶媒とリチウム塩等の電解質を含む非水電解液を外装体内に注入した後に外装体を封止して作製することができる。

10

蓄電デバイスの外装体としては、特に限定されないが、金属製の缶容器、金属箔ラミネートフィルムから成るラミネート容器などを好適に用いることができる。なお、蓄電デバイスの形状としては、特に限定されず、一例を挙げると、円筒形、角型、コイン型、扁平形、シート状などの形状が採用される。

【0077】

《正極》

正極は、正極活物質に、アセチレンブラックなどの導電助剤、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を適量加えて、正極合剤を調製し、これをアルミニウム箔などの集電材料に塗布乾燥後に加圧することで、集電材料上に正極合剤層を固着させて作製される。ただし、正極の作製方法は、上記例示の方法に限定されない。

20

【0078】

正極活物質としては、特に限定されないが、正極活物質の構造安定性の観点から、好ましくは、一般式 $LiNi_xCo_yMa_{1-x-y}O_2$ {式中、Maは、Mn及びAlから成る群より選ばれる一種以上を表し、 $0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 1$ であり、かつ $x + y < 1$ である。} で示される層状酸化物正極活物質；一般式 $LiMn_{2-x}Mb_xO_4$ {式中、Mbは遷移金属から成る群より選ばれる一種以上を表し、かつ $0.2 < x < 0.7$ である。} で示されるスピネル型酸化物正極活物質； Li_2MCO_3 と $LiMDO_2$ {式中、Mc及びMdは、別個独立に遷移金属から成る群より選ばれる一種以上を表す。} の複合酸化物であって、一般式 $zLi_2MCO_3 - (1 - z)LiMDO_2$ {式中、Mc及びMdは、別個独立に遷移金属から成る群より選ばれる一種以上を表し、かつ $0.05 < z < 0.95$ である。} で示されるLi過剰層状酸化物正極活物質； $LiMe_{1-x}Fe_xPO_4$ {式中、Meは、Mn及びCoから成る群より選ばれる一種以上を表し、かつ $0 < x < 1$ である。} で示されるオリビン型正極活物質；及び Li_2MfPO_4F {式中、Mfは、遷移金属から成る群より選ばれる一種以上を示す。} から成る群より選ばれる一種以上の正極活物質などが挙げられる。

30

【0079】

一般式 $LiNi_xCo_yMa_{1-x-y}O_2$ {式中、Maは、Mn及びAlから成る群より選ばれる一種以上を表し、 $0 < x < 1$ であって、 $0 < y < 1$ であり、かつ $x + y < 1$ である。} で示される層状酸化物正極活物質は、構造安定性の観点から、 $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ {式中、 $0 < x < 1$ であり、 $0 < y < 1$ であり、かつ $x + y < 1$ である。} 又は $LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O_2$ {式中、 $0.7 < x < 1$ であり、 $0 < y < 0.3$ であり、かつ $x + y < 1$ である。} で示される組成を有することが好ましい。より好ましい組成としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ {式中、 $0.3 < x < 1$ であり、 $0 < y < 0.4$ であり、かつ $x + y < 1$ である。}、及び $LiNi_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}O_2$ を挙げることができる。

40

【0080】

《負極》

負極は、負極活物質に、カルボキシメチルセルロースなどの増粘剤、スチレンブタジエンゴムなどの結着剤を適量加えて、負極合剤を調製し、これを銅箔などの集電材料に塗布乾燥後に加圧することで、集電材料上に負極合剤層を固着させて作製することができる。

50

ただし、負極の作製方法は、上記例示の方法に限定されない。

【0081】

本実施形態において、負極に用いることができる負極活物質としては、特に限定されないが、例えば、Al、Si、Snなどの合金化合物；CuO、CoOなどの金属酸化物；チタン酸リチウムなどのリチウム含有化合物；及び炭素材料などを用いることができる。蓄電デバイスのエネルギー密度向上の観点から、比較的低い電位でのリチウムイオンの吸蔵・放出が可能である炭素材料が好ましい。このような炭素材料としては、特に限定されないが、例えば、ハードカーボン、ソフトカーボン、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素、コークス、ガラス状炭素、有機高分子化合物の焼成体、有機天然物の焼成体、炭素繊維、メソカーボンマイクロビーズ、カーボンブラックなどが挙げられる。

10

【0082】

負極活物質に炭素材料を用いる場合、その炭素材料の(002)面の層間距離 d_{002} は、好ましくは0.37nm以下であり、より好ましくは0.35nm以下であり、さらに好ましくは0.34nm以下である。 d_{002} の下限値は、特に限定されないが、理論的には約0.335nmである。また、炭素材料のc軸方向の結晶子の大きさは、好ましくは3nm以上であり、より好ましくは8nm以上であり、さらに好ましくは25nm以上である。結晶子の大きさの上限は、特に限定されないが、通例200nm程度である。そして、炭素材料の平均粒径は、好ましくは3 μ m以上15 μ m以下であり、より好ましくは5 μ m以上13 μ m以下である。また、炭素材料の純度は、99.9%以上であることが好ましい。

20

【0083】

本実施形態に係る蓄電デバイスは、安全性が高く、生産性にも優れることから、車載用電池としてのみならず、スマートフォンなどの民生機器用電池を含む様々な機器の電源として幅広く利用することができる。

【実施例】

【0084】

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において使用された分析方法及び評価方法は、以下のとおりである。

【0085】

30

(1) 膜厚(μ m)

微小測厚器(東洋精機社製、タイプKBM)を用いて、試料の膜厚を室温23℃で測定した。

【0086】

(2) 気孔率(%)

10cm \times 10cm角の試料をセパレータから切り取り、その体積(cm^3)と質量(g)を求め、それらと膜密度(g/cm^3)より、次式を用いて気孔率を計算した。

$$\text{気孔率}(\%) = (\text{体積} - \text{質量} / \text{膜密度}) / \text{体積} \times 100$$

なお、膜密度としては、用いたポリオレフィン樹脂とイオン性化合物の各々の密度と混合比より計算で求められる値を用いた。

40

【0087】

(3) 透気度(秒/100ml)

JIS P-8117準拠のガーレー式透気度計(東洋精機社製)にて試料の透気度を測定した。

【0088】

(4) 突刺強度(gf)

ハンディー圧縮試験器「KES-G5」(カトーテック社製)を用いて、開口部の直径11.3mmの試料ホルダーでセパレータを固定した。固定されたセパレータの中央部に対して、針先端の曲率半径0.5mm、突刺速度2mm/秒の条件下で、25 \pm 5%雰囲気下にて突刺試験を行うことにより、最大突刺荷重として突刺強度(gf)を測定した。

50

【0089】

(5) 白色度

測色計「SC-T」(スガ試験機社製)を用いて、セパレータの白色度を測定した。セパレータの厚みが $20\mu\text{m}$ を下回る場合、セパレータを折り重ねて、総厚みが $20\mu\text{m}$ 以上になるように調整して、 2° 視野で正反射光を含まない条件下で白色度を測定した。

【0090】

(6) 耐電圧($\text{kV}/20\mu\text{m}$)

耐電圧/絶縁抵抗試験器「TOS9201」(菊水電子工業製)を用いて、セパレータを平滑な金属板で挟みこみ、 $1\text{kV}/\text{秒}$ の速度で印加する電圧を上げていき、短絡が検出される電圧値を測定した(交流 60Hz)。得られた電圧値を用いて、次式によって $20\mu\text{m}$ 当たりの耐電圧値($\text{kV}/20\mu\text{m}$)に変換した。

$$\text{耐電圧}(\text{kV}/20\mu\text{m}) = \text{電圧測定値}(\text{kV}) \times 20 \div \text{膜厚}(\mu\text{m})$$

【0091】

(7) ハンダ試験(mm^2)

先端の直径が 1mm のハンダコテを、枠固定したセパレータに垂直になるように設置した。ハンダコテの温度を 400 に昇温し、温度が安定してから、ハンダコテを $10\text{mm}/\text{秒}$ の速度で下降させて、セパレータに3秒間突き刺した後、上昇させた。セパレータの穴の面積を光学顕微鏡で観察し、画像処理によって面積を求めた。

【0092】

(8) リチウムイオン二次電池を用いた試験

《正極シートの作製》

正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (日本化学工業社製)と、導電助剤としてアセチレンブラック粉末(電気化学工業社製)と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン溶液(クレハ社製)とを、 $90:6:4$ の固形分質量比で混合し、分散溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン(固形分 40% 質量%)となるように添加し、更に混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を、厚さ $20\mu\text{m}$ の集電材料としてのアルミニウム箔の両面に塗布し、溶剤を乾燥除去し、その後、塗布されたアルミニウム箔をロールプレスで圧延して、正極シートを得た。

【0093】

《負極シートの作製》

負極活物質としてグラファイト粉末(大阪ガスケミカル社製)、結着剤としてスチレンブタジエンゴム及びカルボキシメチルセルロース水溶液とを、 $100:1.5:1.8$ の固形分質量比で混合し、分散溶媒として水を固形分 45% 質量%)となるように添加し、更に混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を、厚さ $18\mu\text{m}$ の集電材料としての銅箔の両面に塗布し、溶剤を乾燥除去し、その後、塗布された銅箔をロールプレスで圧延して、負極シートを得た。

【0094】

《非水電解液の調製》

非水溶媒としてのエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比 $1:2$ で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を 1mol/L 含有させた溶液を調製した。

【0095】

《リチウムイオン二次電池の作製》

上述のようにして作製した正極シートと負極シートとを、後述の実施例及び比較例で得られたセパレータの両側に重ね合わせて積層体を得た。得られた積層体を、アルミニウム箔(厚さ $40\mu\text{m}$)の両面を樹脂層で被覆したアルミラミネートフィルムから成る袋(外装体)内に正負極の端子を突設させながら挿入した。その後、上述のようにして作製した非水電解液を袋内に注入し、袋に真空封止を行うことによって、パウチ型リチウムイオン二次電池を作製した。

【0096】

《リチウムイオン二次電池の初充放電》

10

20

30

40

50

パウチ型リチウムイオン二次電池を、25 に設定した恒温槽「PLM-73S」（二葉科学社製）に収容し、充放電装置「ACD-01」（アスカ電子社製）に接続した。次いで、その二次電池を、0.1Cの定電流で4.2Vの電圧に達するまで充電して、4.2Vの定電圧で1時間充電し、その後、0.1Cの定電流で3.0Vまで放電するという充放電サイクルを、3回繰り返した。その後、0.1Cの定電流で4.2Vの電圧に達するまで電池を充電して、リチウムイオン二次電池を満充電の状態とした。なお、1Cとは、電池の全容量を1時間で放電させる場合の電流値を表し、0.1Cとは、その1/10の電流値を表す。

【0097】

《リチウムイオン二次電池の20C放電試験》

10

初充放電後のパウチ型リチウムイオン二次電池を、25 に設定した恒温槽「PLM-73S」（二葉科学社製）に収容し、充放電装置「ACD-01」（アスカ電子社製）に接続した。次いで、その二次電池を、1/3Cの定電流で4.2Vの電圧に達するまで充電した後、4.2Vの定電圧で1時間充電し、1Cの定電流で3.0Vまで放電した。その後、1/3Cの定電流で4.2Vの電圧に達するまで電池を充電した後、4.2Vの定電圧で1時間充電し、20Cの定電流で3.0Vまで放電した。上記一連の充放電の結果から、20C容量維持率（%）を、以下の式によって算出した。

$$20C \text{ 容量維持率 } (\%) = 20C \text{ 放電容量} / 1C \text{ 放電容量} \times 100$$

【0098】

《リチウムイオン二次電池のサイクル試験》

20

20C放電試験後のパウチ型リチウムイオン二次電池を、50 に設定した恒温槽「PLM-73S」（二葉科学社製）に収容し、充放電装置「ACD-01」（アスカ電子社製）に接続した。次いで、その二次電池を、1Cの定電流で4.2Vの電圧に達するまで充電した後、4.2Vの定電圧で1時間充電し、1Cの定電流で3.0Vまで放電した。上記一連の充放電を1サイクルとして、これを100サイクルに亘って実施し、100サイクル後の容量維持率（%）を測定した。なお、100サイクル後容量維持率（%）は、以下の式で求めた。

$$100 \text{ サイクル後容量維持率 } (\%) = 100 \text{ サイクル目の放電容量} / 1 \text{ サイクル目の放電容量} \times 100$$

【0099】

30

実施例及び比較例において用いた材料は以下のとおりである。

(1) ポリオレフィン樹脂

粘度平均分子量70万、融点135 のポリエチレンA（UH650，旭化成社製）

粘度平均分子量26万、融点131 のポリエチレンB（7000FP，プライムポリマー社製）

粘度平均分子量200万、融点135 のポリエチレンC（UH850，旭化成社製）

(2) イオン性化合物及び金属酸化物

平均粒径10nmの硫酸バリウム（共沈法）

平均粒径50nmの硫酸バリウム（共沈法）

平均粒径660nmの硫酸バリウム（鉱石粉碎法）

40

平均粒径500nmのリン酸ナトリウム（共沈法）

平均粒径800nmの硫酸アルミニウム（共沈法）

平均粒径30nmのフッ化リチウム

平均粒径16nmのシリカ（燃焼法）

平均粒径10nmのアルミナ（燃焼法）

平均粒径800nmのベーマイト（水熱合成法）

平均粒径400nmのチタン酸カリウム

(3) 可塑剤

40 の動粘度が70.6cStである流動パラフィン

(4) 酸化防止剤

50

テトラキス - [メチレン - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル)
)プロピオネート]メタン

【0100】

[実施例1 (参考例である)]

ポリエチレンA (85質量部)、平均粒径50nmの硫酸バリウム (15質量部)、及び酸化防止剤 (0.85質量部)をヘンシェルミキサーでドライブレンドし、混合物原料を得た。

混合物原料を、窒素雰囲気下で二軸押出機ヘフィーダーにより供給した。また、流動パラフィンを押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。押し出される全混合物中の、流動パラフィンの割合が66質量部、並びにポリマー及びイオン性化合物の割合が34質量部となるように、フィーダー及びポンプの運転条件を調整した。次いで、それらを二軸押出機内で200に加熱しながら熔融混練し、得られた熔融混練物を、T-ダイを経て、表面温度90に制御された冷却ロール上に押し出し、その押出物を冷却ロールに接触させ、成形して冷却固化することにより、シート状成形物を得た。

このシート状成形物を同時二軸延伸機にて、温度122で倍率7×6.4倍に延伸して、延伸物を塩化メチレンに浸漬して、流動パラフィンの抽出除去後、乾燥させた。次いで、得られた延伸シートを一軸延伸機にて温度134で幅方向に1.8倍延伸した後に、この延伸シートを幅方向に約20%緩和して、セパレータを得た。得られたセパレータの評価結果を表1に示す。

【0101】

[実施例2 (参考例である)]

実施例1の混合物原料に代えて、ポリエチレンA (70質量部)、平均粒径50nmの硫酸バリウム (30質量部)、及び酸化防止剤 (0.7質量部)をヘンシェルミキサーでドライブレンドして得た混合物原料を用いたこと以外、実施例1と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表1に示す。

【0102】

[実施例3 (参考例である)]

実施例1の混合物原料に代えて、ポリエチレンA (40質量部)、平均粒径50nmの硫酸バリウム (60質量部)、及び酸化防止剤 (0.4質量部)をヘンシェルミキサーでドライブレンドして得た混合物原料を用いたこと以外、実施例1と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表1に示す。

【0103】

[実施例4 (参考例である)]

実施例1の混合物原料に代えて、ポリエチレンA (20質量部)、平均粒径50nmの硫酸バリウム (80質量部)、及び酸化防止剤 (0.2質量部)をヘンシェルミキサーでドライブレンドして得た混合物原料を用いたこと以外、実施例1と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表1に示す。

【0104】

[実施例5 (参考例である)]

実施例1の平均粒径50nmの硫酸バリウムに代えて、平均粒径10nmの硫酸バリウムを用いたこと以外、実施例1と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表1に示す。

【0105】

[実施例6 (参考例である)]

実施例2の平均粒径50nmの硫酸バリウムに代えて、平均粒径10nmの硫酸バリウムを用いたこと以外、実施例2と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表1に示す。

【0106】

[実施例7 (参考例である)]

実施例3の平均粒径50nmの硫酸バリウムに代えて、平均粒径10nmの硫酸バリウ

10

20

30

40

50

ムを用いたこと以外、実施例 3 と同様に、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 7 】

[実施例 8 (参考例である)]

実施例 4 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 1 0 n m の硫酸バリウムを用いたこと以外、実施例 4 と同様に、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 8 】

[実施例 9 (参考例である)]

実施例 4 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 6 6 0 n m の硫酸バリウムを用いたこと以外、実施例 4 と同様に、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 0 9 】

[実施例 1 0 (参考例である)]

実施例 1 のポリエチレン A に代えて、ポリエチレン B を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 0 】

[実施例 1 1 (参考例である)]

実施例 1 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 5 0 0 n m のリン酸ナトリウムを用いたこと以外、実施例 1 と同様に、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 1 1 】

[実施例 1 2 (参考例である)]

実施例 2 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 5 0 0 n m のリン酸ナトリウムを用いたこと以外、実施例 2 と同様に、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 2 】

[実施例 1 3 (参考例である)]

実施例 3 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 5 0 0 n m のリン酸ナトリウムを用いたこと以外、実施例 3 と同様に、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

30

【 0 1 1 3 】

[実施例 1 4 (参考例である)]

実施例 4 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 5 0 0 n m のリン酸ナトリウムを用いたこと以外、実施例 4 と同様に、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 4 】

[実施例 1 5]

実施例 1 の混合物原料に代えて、ポリエチレン C (5 質量部) 、平均粒径 5 0 0 n m のリン酸ナトリウム (9 5 質量部) 、及び酸化防止剤 (0 . 0 5 質量部) をヘンシェルミキサーでドライブレンドして得た混合物原料を用いたこと以外、実施例 1 と同様に、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

40

【 0 1 1 5 】

[実施例 1 6 (参考例である)]

実施例 1 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 8 0 0 n m の硫酸アルミニウムを用いたこと以外、実施例 1 と同様に、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 6 】

[実施例 1 7 (参考例である)]

実施例 2 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 8 0 0 n m の硫酸アル

50

ミニウムを用いたこと以外、実施例 2 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 7 】

[実施例 1 8 (参考例である)]

実施例 3 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 8 0 0 n m の硫酸アルミニウムを用いたこと以外、実施例 3 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 8 】

[実施例 1 9 (参考例である)]

実施例 4 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 8 0 0 n m の硫酸アルミニウムを用いたこと以外、実施例 4 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 9 】

[実施例 2 0 (参考例である)]

実施例 1 5 の平均粒径 5 0 0 n m のリン酸ナトリウムに代えて、平均粒径 8 0 0 n m の硫酸アルミニウムを用いたこと以外、実施例 1 5 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 0 】

[実施例 2 1 (参考例である)]

実施例 1 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 3 0 n m のフッ化リチウムを用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 1 】

[実施例 2 2 (参考例である)]

実施例 2 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 3 0 n m のフッ化リチウムを用いたこと以外、実施例 2 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 2 】

[実施例 2 3 (参考例である)]

実施例 3 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 3 0 n m のフッ化リチウムを用いたこと以外、実施例 3 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 3 】

[実施例 2 4 (参考例である)]

実施例 4 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 3 0 n m のフッ化リチウムを用いたこと以外、実施例 4 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 4 】

[実施例 2 5]

実施例 1 5 の平均粒径 5 0 0 n m のリン酸ナトリウムに代えて、平均粒径 3 0 n m のフッ化リチウムを用いたこと以外、実施例 1 5 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 5 】

[実施例 2 6]

実施例 1 の混合物原料に代えて、ポリエチレン C (1 4 質量部) 、平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウム (8 6 質量部) 、及び酸化防止剤 (0 . 1 4 質量部) をヘンシェルミキサーでドライブレンドして得た混合物原料を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 6 】

[実施例 2 7]

10

20

30

40

50

実施例 1 の混合物原料に代えて、ポリエチレン C (1 0 質量部)、平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウム (9 0 質量部)、及び酸化防止剤 (0 . 1 質量部) をヘンシェルミキサーでドライブレンドして得た混合物原料を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 7 】

[実施例 2 8]

実施例 1 5 の平均粒径 5 0 0 n m のリン酸ナトリウムに代えて、平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムを用いたこと以外、実施例 1 5 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 8 】

10

[実施例 2 9]

実施例 1 の混合物原料に代えて、ポリエチレン C (1 質量部)、平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウム (9 9 質量部)、及び酸化防止剤 (0 . 0 1 質量部) をヘンシェルミキサーでドライブレンドして得た混合物原料を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 9 】

[比較例 1]

実施例 1 の混合物原料に代えて、ポリエチレン A (1 0 0 質量部)、及び酸化防止剤 (1 質量部) をヘンシェルミキサーでドライブレンドして得た混合物原料を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 1

20

【 0 1 3 0 】

[比較例 2]

ポリエチレン B (5 0 重量部)、平均粒径 6 6 0 n m の硫酸バリウム (5 0 重量部) 及び酸化防止剤 (0 . 5 質量部) をヘンシェルミキサーでドライブレンドし、混合物原料を得た。次に、混合物原料を二軸混練機へ投入して、1 8 0 に加熱しながら熔融混練し、得られた熔融混練物を 1 8 0 で熱プレスして、原反シートを得た。その後、原反シートを 1 3 5 で倍率 2 倍 × 2 倍の同時二軸延伸を行った。次いで 1 2 5 で倍率 3 倍 × 3 倍の同時二軸延伸を行った。得られたセパレータの評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 1 】

30

[比較例 3]

実施例 3 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 1 6 n m のシリカを用いたこと以外、実施例 3 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 2 】

[比較例 4]

実施例 3 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 1 0 n m のアルミナを用いたこと以外、実施例 3 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 3 】

40

[比較例 5]

実施例 3 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 8 0 0 n m のベーマイトを用いたこと以外、実施例 3 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 4 】

[比較例 6]

実施例 3 の平均粒径 5 0 n m の硫酸バリウムに代えて、平均粒径 4 0 0 n m のチタン酸カリウム ($K_2O \cdot 8 TiO_2$) を用いたこと以外、実施例 3 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE
セパレータの原料	種類 使用量 (質量%)	85	70	40	20	85	70	40	20	85	85	100	50	40	40
	Mv (万)	70	70	70	70	70	70	70	70	26	70	70	26	70	70
	種類 使用量 (質量%)	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	Na ₃ PO ₄	-	BaSO ₄	-	-
	平均粒径 (nm)	15	30	60	80	15	30	60	80	15	15	-	50	-	-
金属酸化物	種類 使用量 (質量%)	50	50	50	50	10	10	10	10	660	500	-	660	-	-
	平均粒径 (nm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	種類 使用量 (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	平均粒径 (nm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
セパレータの特性	膜厚 (μm)	12	15	18	20	11	14	17	19	24	12	12	26	17	17
	気孔率 (%)	56	60	64	67	53	62	66	70	80	55	48	47	65	65
	透気度 (秒/100cc)	50	65	80	90	45	60	70	80	70	50	130	160	65	65
	突刺強度 (gf)	330	400	340	280	320	390	330	280	230	240	330	340	320	320
リチウムイオン二次電池の試験	白色度	103.2	102.1	101.4	100.3	102.8	102.4	100.8	100.1	98.2	99.4	100.3	97.2	95.6	96.5
	耐電圧 (kV/20μm)	2.2	2.0	1.9	1.8	2.2	2.0	1.9	1.8	1.5	2.0	2.2	1.1	1.3	1.2
	ハンダ試験 (mm ²)	8.2	7.8	6.8	5.2	8.0	7.6	6.5	5.0	7.0	8.4	9.4	7.2	6.4	6.2
	20C容量 維持率 (%)	39	30	24	22	43	33	28	24	28	39	15	9	30	30
リチウムイオン二次電池の試験	100サイクル後容量 維持率 (%)	80	81	80	80	80	81	80	80	74	80	74	74	62	68

10

20

30

40

【表 2】

	種類 使用量 (質量%)	実施例12 PE	実施例13 PE	実施例14 PE	実施例15 PE	実施例16 PE	実施例17 PE	実施例18 PE	実施例19 PE	実施例20 PE	実施例21 PE	実施例22 PE	実施例23 PE	実施例24 PE	実施例25 PE	実施例26 PE	実施例27 PE	実施例28 PE	実施例29 PE	比較例5 PE	比較例6 PE
		70	40	20	5	85	70	40	20	5	14	10	5	1	40	40	70	70	70	70	70
セパレータの原料	種類 使用量 (質量%)	Na ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF
	平均粒径 (nm)	30	60	80	95	15	30	60	80	95	15	30	60	80	95	86	90	95	99	99	99
	平均粒径 (nm)	500	500	500	500	800	800	800	800	800	30	30	30	30	30	30	50	50	50	50	50
金属酸化物	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	使用量 (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	平均粒径 (nm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
セパレータの特性	膜厚(μm)	18	19	20	22	15	17	19	22	25	13	15	18	21	23	22	24	25	25	16	19
	気孔率(%)	59	64	68	72	58	61	65	70	74	55	59	64	66	71	69	70	72	75	59	56
	透気度 (秒/100cc)	70	85	80	100	65	75	95	105	100	55	65	80	95	100	95	100	110	110	70	85
	突起強度 (gf)	300	330	300	260	330	340	310	270	240	320	390	330	270	250	220	140	80	50	300	310
	白色度	101.0	101.9	99.5	99.9	100.7	99.6	98.6	98.1	98.7	102.0	101.4	99.5	99.6	99.8	100.3	100.2	99.4	99.2	99.0	96.8
リチウム二次電池の試験	耐電圧 (kV/20μm)	2.0	1.8	1.8	1.6	1.9	1.8	1.7	1.6	1.4	2.2	2.1	1.9	1.8	1.6	1.7	1.6	1.6	1.5	1.6	1.7
	ハンダ試験 (mm ²)	7.9	7.2	6.2	5.2	8.3	7.7	7.1	6.1	5.0	8.3	7.7	6.9	5.3	4.2	4.6	4.2	3.8	2.0	6.7	6.5
	20℃容量 維持率(%)	32	26	28	20	36	29	21	20	21	38	30	25	21	20	21	20	18	18	28	23
	100サイクル後 容量	81	80	79	79	80	81	79	78	79	80	80	79	81	80	80	79	80	81	66	59
	維持率(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0135】

表1及び表2より、実施例1～29は、イオン性化合物を含有しない比較例1と比較して、ハンダ試験の穴面積が小さく、耐熱性に優れている。さらに、比較例1と比較して、実施例1～29は、20℃放電容量が顕著に高く、100サイクル後容量維持率も同等又は高い。したがって、本実施形態のセパレータは、蓄電デバイスの安全性、出力特性、及び耐久性を向上させることが分かる。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 6 】

次に、実施例 1 ~ 2 9 は、可塑剤を用いない乾式多孔化法によってセパレータを作製した比較例 2 と比較して、20 C 放電容量が顕著に高く、100 サイクル後容量維持率も同等又は高い。さらに、比較例 2 と比較して、実施例 1 ~ 2 9 は、比較例 2 よりもセパレータの白色度が高く、耐電圧性に優れていることが分かる。したがって、本実施形態のセパレータは、蓄電デバイスの信頼性、出力特性、及び耐久性を向上させる点で優れていることが分かる。

【 0 1 3 7 】

また、実施例 1 ~ 2 9 は、イオン性化合物の代わりに金属酸化物を含有する比較例 3、4 及び 6 と比較して、セパレータの白色度が高く、良好な耐電圧性を示している。さらに、比較例 3、4、5 及び 6 と比較して、実施例 1 ~ 2 9 は、100 サイクル後容量維持率も非常に高い値を示している。したがって、本実施形態のセパレータは、蓄電デバイスの信頼性及び耐久性を向上する観点で優れていることが分かる。

10

【 0 1 3 8 】

以上のことから、ポリオレフィン樹脂とイオン性化合物を含有する多孔質層を有し、特定の白色度を有する蓄電デバイス用セパレータは、セパレータとして良好に機能するだけでなく、高温での蓄電デバイスの安全性の向上に寄与し、更には蓄電デバイスの出力特性及び耐久性の向上にも寄与し得ることが明確となった。

フロントページの続き

- (72)発明者 村上 将人
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
- (72)発明者 稲葉 真太郎
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
- (72)発明者 久光 伸弥
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
- (72)発明者 稲垣 大助
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
- (72)発明者 畑山 博司
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

審査官 小森 利永子

- (56)参考文献 特開2005-071978(JP, A)
国際公開第2006/025323(WO, A1)
特開2010-053245(JP, A)
特開2015-038012(JP, A)
特開2012-160279(JP, A)
特開2004-303473(JP, A)
特開2005-346987(JP, A)
特表2008-523211(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------|
| H01M | 2 / 16 |
| H01G | 11 / 52 |