

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7042338号
(P7042338)

(45)発行日 令和4年3月25日(2022.3.25)

(24)登録日 令和4年3月16日(2022.3.16)

(51)Int.Cl.

F I

H O 1 M	50/489	(2021.01)	H O 1 M	50/489
H O 1 M	50/451	(2021.01)	H O 1 M	50/451
H O 1 M	50/457	(2021.01)	H O 1 M	50/457
H O 1 M	50/417	(2021.01)	H O 1 M	50/417
H O 1 M	50/434	(2021.01)	H O 1 M	50/434

請求項の数 22 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-523571(P2020-523571)
 (86)(22)出願日 平成31年4月26日(2019.4.26)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2019/018141
 (87)国際公開番号 W02019/235112
 (87)国際公開日 令和1年12月12日(2019.12.12)
 審査請求日 令和2年9月1日(2020.9.1)
 (31)優先権主張番号 特願2018-110467(P2018-110467)
 (32)優先日 平成30年6月8日(2018.6.8)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000000033
 旭化成株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
 (74)代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74)代理人 100123582
 弁理士 三橋 真二
 (74)代理人 100108903
 弁理士 中村 和広
 (74)代理人 100142387
 弁理士 齋藤 都子
 (74)代理人 100135895
 弁理士 三間 俊介

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層セパレータ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン樹脂を含む多孔層Aと無機粒子を含む多孔層Bを備える蓄電デバイス用多層セパレータであって、

前記蓄電デバイス用多層セパレータのフッ化物イオンの交換NMR測定において100msのミキシングタイムでの前記多孔層Aと前記多孔層Bの間のイオン透過率(%)をr(AB)とした場合、r(AB)が、以下の関係式：

$$r(AB) \geq 45$$

を満たす、蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項2】

前記r(AB)が、以下の関係式：

$$r(AB) > 50$$

を満たす、請求項1に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項3】

前記無機粒子の一次粒径が、50nm以上3μm以下である、請求項1又は2に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項4】

前記無機粒子の表面親水度が、0.30以上0.80以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項5】

10

20

前記多孔層Bが、前記無機粒子を70質量%以上100質量%以下で含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項6】

前記蓄電デバイス用多層セパレータが、以下の関係式：

多孔層Aの総厚 < 多孔層Bの総厚

を満たす、請求項1～5のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項7】

前記蓄電デバイス用多層セパレータのフッ化物イオンのパルス磁場勾配NMR測定において前記多孔層Bのイオン拡散係数をD(B)とした場合、D(B)が、以下の関係式：

$$D(B) > 1.0 \times 10^{-10}$$

10

を満たす、請求項1～6のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項8】

前記D(B)が、以下の関係式：

$$D(B) \leq 1.0 \times 10^{-9}$$

を満たす、請求項7に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項9】

前記蓄電デバイス用多層セパレータのフッ化物イオンのパルス磁場勾配NMR測定において前記多孔層Aのイオン拡散係数をD(A)とした場合、D(A)が、以下の関係式：

$$D(A) < 1.0 \times 10^{-10}$$

を満たす、請求項1～8のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

20

【請求項10】

前記D(A)が、以下の関係式：

$$D(A) \geq 1.0 \times 10^{-11}$$

を満たす、請求項9に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項11】

前記多孔層Aと前記多孔層Bの剥離強度が、20N/m以上1000N/m以下である、請求項1～10のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項12】

前記多孔層Aと前記多孔層Bが、共押し出しされた、請求項1～11のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

30

【請求項13】

前記蓄電デバイス用多層セパレータが、液体の存在下において前記多孔層Aと前記多孔層Bを無孔状態で積層し、その後多孔化することにより得られる、請求項12に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項14】

前記多孔層Bが、バインダ成分を含まない、請求項1～11のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項15】

前記無機粒子の表面が、ポリマー又は分散剤と結合している、請求項1～11のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

40

【請求項16】

前記r(AB)が、以下の関係式：

$$r(AB) \leq 100$$

を満たす、請求項1～15のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項17】

前記蓄電デバイス用多層セパレータのフッ化物イオンの交換NMR測定において、下記式：

$$S(\%/ms) = \{ (\text{ミキシングタイム} 100ms \text{でのイオン透過率} r(AB)) - (\text{ミキシングタイム} 20ms \text{でのイオン透過率} r(AB)) \} / (100 - 20)$$

により算出される値Sをイオン透過指数S(AB)とした場合、S(AB)が、以下の関

50

係式：

$$S(AB) > 0.25$$

を満たす、請求項 1 ～ 16 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項 18】

前記 S(AB) が、以下の関係式：

$$S(AB) > 0.35$$

を満たす、請求項 17 に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項 19】

前記 S(AB) が、以下の関係式：

$$S(AB) \leq 1.00$$

を満たす、請求項 17 又は 18 に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項 20】

ポリオレフィン樹脂を含む多孔層 A と無機粒子を含む多孔層 B を備える蓄電デバイス用多層セパレータであって、

前記蓄電デバイス用多層セパレータのフッ化物イオンの交換 NMR 測定において、下記式：

$$S(\%/ms) = \{ (\text{ミキシングタイム } 100ms \text{ でのイオン透過率 } r(AB)) - (\text{ミキシングタイム } 20ms \text{ でのイオン透過率 } r(AB)) \} / (100 - 20)$$

により算出される値 S をイオン透過指数 S(AB) とした場合、S(AB) が、以下の関係式：

$$S(AB) > 0.25$$

を満たす、蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項 21】

前記 S(AB) が、以下の関係式：

$$S(AB) > 0.35$$

を満たす、請求項 20 に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【請求項 22】

前記 S(AB) が、以下の関係式：

$$S(AB) \leq 1.00$$

を満たす、請求項 20 又は 21 に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイス（以下、単に「電池」ともいう。）の発電要素に用いる蓄電デバイス用多層セパレータに関し、さらには、これを用いた電池などに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、蓄電デバイスでは、正極板と負極板との間にセパレータを介在させた発電要素に、電解液を含浸させていた。一般に、セパレータには、イオン透過性と、シャットダウン機能などの安全性が求められるため、ポリオレフィン樹脂を含む多孔層を備えるセパレータが使用されている。さらに、熱暴走時の電気絶縁性、耐熱性、サイクル特性などの観点から、樹脂多孔層と、無機フィラー及びそのバインダを含む多孔層とが積層された多層セパレータも検討されている（特許文献 1 ～ 4）。

【0003】

特許文献 1 には、多層セパレータのうちの一層を構成するポリオレフィン樹脂多孔膜のリチウム (Li) イオン拡散係数が特定の範囲にあると、サイクル特性又はトリクル特性が良好であることが記述されている。特許文献 1 では、多層セパレータにおけるポリオレフィン樹脂多孔膜以外の層のイオン拡散係数又は多層セパレータの界面のイオン拡散性について言及されていない。

【0004】

10

20

30

40

50

特許文献2では、多層セパレータのうち耐熱性微粒子含有層の空孔率を55%以上に調整することによりデバイス出力特性の向上を試みているが、改善の余地があることに加え、空孔率の増加のために保存特性、リチウムデンドライト耐性等の信頼性に懸念がある。

【0005】

特許文献3では、耐熱性多孔質層のバインダ割合を7体積%以下に減らすことにより、出力特性の向上を試みているが、バインダ割合の下限値が不明瞭であることに加えて、結着性の低下による短絡又はサイクル特性の低下が懸念される。

【0006】

特許文献4には、ポリオレフィン多孔質フィルムの表面にバインダ樹脂及びフィラーを含む耐熱層が積層されたフィルムにおいて、バインダ樹脂がポリオレフィン多孔質フィルム内部に浸透する割合を制御することによりイオン透過性を制御することが記述されているが、フィルムと耐熱層の界面のイオン透過性が出力特性に具体的にどのように影響するのか不明瞭である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2016-76337号公報

【特許文献2】特開2011-100602号公報

【特許文献3】国際公開第2012/005152号

【特許文献4】特開2013-46998号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

近年、再生エネルギーの活用が着目されているため、多層セパレータを備える蓄電デバイスのハイレートサイクル特性が求められていた。ハイレートサイクル特性は、従来の出力特性よりも厳しい条件下で評価されるものである。従来の多層セパレータは、樹脂多孔層又は無機多孔層の構造制御、セパレータ全体の透気度制御などによりイオン透過性を調整するが、ハイレートサイクル特性については検討されていないか、又は改良の余地がある。

【0009】

30

したがって、本発明は、優れたハイレートサイクル特性を有する蓄電デバイス用多層セパレータ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】

【0010】

上記課題は、以下の技術的手段によりを解決されるものである。

[1]

ポリオレフィン樹脂を含む多孔層Aと無機粒子を含む多孔層Bを備える蓄電デバイス用多層セパレータであって、

前記蓄電デバイス用多層セパレータのフッ化物イオンの交換NMR測定において100msのミキシングタイムでの前記多孔層Aと前記多孔層Bの間のイオン透過率(%)を $r(AB)$ とした場合、 $r(AB)$ が、以下の関係式：

40

$r(AB) \geq 45$

を満たす、蓄電デバイス用多層セパレータ。

[2]

前記 $r(AB)$ が、以下の関係式：

$r(AB) > 50$

を満たす、項目1に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

[3]

前記無機粒子の一次粒径が、50nm以上3 μ m以下である、項目1又は2に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

50

[4]

前記無機粒子の表面親水度が、0.30以上0.80以下である、項目1～3のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

[5]

前記多孔層Bが、前記無機粒子を70質量%以上100質量%以下で含む、項目1～4のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

[6]

前記蓄電デバイス用多層セパレータが、以下の関係式：

多孔層Aの総厚 < 多孔層Bの総厚

を満たす、項目1～5のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

10

[7]

前記蓄電デバイス用多層セパレータのフッ化物イオンのパルス磁場勾配NMR測定において前記多孔層Bのイオン拡散係数をD(B)とした場合、D(B)が、以下の関係式：

$D(B) > 1.0 \times 10^{-10}$

を満たす、項目1～6のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

[8]

前記蓄電デバイス用多層セパレータのフッ化物イオンのパルス磁場勾配NMR測定において前記多孔層Aのイオン拡散係数をD(A)とした場合、D(A)が、以下の関係式：

$D(A) < 1.0 \times 10^{-10}$

を満たす、項目1～7のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

20

[9]

前記多孔層Aと前記多孔層Bの剥離強度が、20N/m以上1000N/m以下である、項目1～8のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

[10]

前記多孔層Aと前記多孔層Bが、共押し出しされた、項目1～9のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

[11]

前記蓄電デバイス用多層セパレータが、液体の存在下において前記多孔層Aと前記多孔層Bを無孔状態で積層し、その後多孔化することにより得られる、項目10に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

30

[12]

前記多孔層Bが、バインダ成分を含まない、項目1～9のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

[13]

前記無機粒子の表面が、ポリマー又は分散剤と結合している、項目1～9のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

[14]

前記r(AB)が、以下の関係式：

$r(AB) \leq 100$

を満たす、項目1～13のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

40

[15]

前記D(B)が、以下の関係式：

$D(B) \leq 1.0 \times 10^{-9}$

を満たす、項目1～14のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

[16]

前記D(A)が、以下の関係式：

$D(A) \geq 1.0 \times 10^{-11}$

を満たす、項目1～15のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

[17]

前記蓄電デバイス用多層セパレータのフッ化物イオンの交換NMR測定において、下記式

50

:

$S (\% / m s) = \{ (ミキシングタイム 100 m s \text{ でのイオン透過率 } r (A B)) - (ミキシングタイム 20 m s \text{ でのイオン透過率 } r (A B)) \} / (100 - 20)$

により算出される値 S をイオン透過指数 $S (A B)$ とした場合、 $S (A B)$ が、以下の関係式:

$$S (A B) > 0.25$$

を満たす、項目 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

[18]

前記 $S (A B)$ が、以下の関係式:

$$S (A B) > 0.35$$

を満たす、項目 17 に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

[19]

前記 $S (A B)$ が、以下の関係式:

$$S (A B) \leq 1.00$$

を満たす、項目 17 又は 18 に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

[20]

ポリオレフィン樹脂を含む多孔層 A と無機粒子を含む多孔層 B を備える蓄電デバイス用多層セパレータであって、

前記蓄電デバイス用多層セパレータのフッ化物イオンの交換 NMR 測定において、下記式:

$S (\% / m s) = \{ (ミキシングタイム 100 m s \text{ でのイオン透過率 } r (A B)) - (ミキシングタイム 20 m s \text{ でのイオン透過率 } r (A B)) \} / (100 - 20)$

により算出される値 S をイオン透過指数 $S (A B)$ とした場合、 $S (A B)$ が、以下の関係式:

$$S (A B) > 0.25$$

を満たす、蓄電デバイス用多層セパレータ。

[21]

前記 $S (A B)$ が、以下の関係式:

$$S (A B) > 0.35$$

を満たす、項目 20 に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

[22]

前記 $S (A B)$ が、以下の関係式:

$$S (A B) \leq 1.00$$

を満たす、項目 20 又は 21 に記載の蓄電デバイス用多層セパレータ。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、ハイレートサイクル特性に優れる蓄電デバイス用多層セパレータ及びそれを用いた蓄電デバイスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、ポリオレフィン樹脂を含む多孔層 A と無機粒子を含む多孔層 B を備える蓄電デバイス用多層セパレータにおけるイオン拡散挙動を説明するための模式図である。

【図2】図2は、図1に示される蓄電デバイス用多層セパレータにおけるフッ化物イオンの交換 NMR スペクトルの一例であり、図2 (a) は、ミキシングタイム (mixing time) が 100 m s の場合を表し、かつ図2 (b) は、mixing time が 20 m s の場合を表す。

【図3】図3は、図2 (a) に示される多孔層 A のピーク最大値でのスライスデータであり、対角ピークと交差ピークの面積の求め方を表す。

【発明を実施するための形態】

【0013】

10

20

30

40

50

以下、本発明の実施形態（以下、「本実施形態」という。）を詳細に説明するが、本発明は本実施形態に限定されるものではない。本明細書において、各数値範囲の上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

【0014】

<多層セパレータ>

本実施形態に係る多層セパレータは、ポリオレフィン樹脂を含む多孔層Aと無機粒子を含む多孔層Bとを含む。

【0015】

[多層間イオン透過率又は多層間イオン透過指数]

第一の実施形態に係る多層セパレータは、そのフッ化物イオンの交換NMR測定において、100msのミキシングタイムでの多孔層Aと多孔層Bの間のイオン透過率(%)をr(AB)とした場合、r(AB)が以下の関係式： 10

$$r(AB) \geq 45$$

を満たす。r(AB)が45以上であると、多孔層Aと多孔層Bの間でのイオン透過の閉塞が抑制されて、多層セパレータを備える蓄電デバイスのハイレートサイクル特性に優れる傾向にある。ハイレートサイクル特性の観点から、r(AB)は、好ましくは、50を超え、より好ましくは、60以上、70以上又は80以上である。r(AB)の上限値は、理論上、100(%)であることができ、例えば、99以下、98以下又は97以下であることができる。

なお、多層セパレータのフッ化物イオンの交換NMR測定については、実施例の項目において詳述する。 20

【0016】

第二の実施形態に係る多層セパレータは、そのフッ化物イオンの交換NMR測定において、下記式：

$$S(\%/ms) = \{ (\text{ミキシングタイム} 100ms \text{でのイオン透過率} r(AB)) - (\text{ミキシングタイム} 20ms \text{でのイオン透過率} r(AB)) \} / (100 - 20)$$

により算出される値Sをイオン透過指数S(AB)とした場合、S(AB)が、以下の関係式：

$$S(AB) > 0.25$$

を満たす。S(AB)が0.25を超えると、多孔層Aと多孔層Bの間でのイオン透過の閉塞が抑制されて、多層セパレータを備える蓄電デバイスのハイレートサイクル特性に優れる傾向にある。ハイレートサイクル特性の観点から、S(AB)は、好ましくは0.35を超え、より好ましくは0.40以上、さらに好ましくは0.46以上又は0.50以上、よりさらに好ましくは0.55以上、0.60以上又は0.64以上である。S(AB)の上限値は、ミキシングタイム100ms及び20msでのフッ化物イオンの交換NMR測定の感度又は検出限界などに応じて決めことができ、例えば、1.00以下、0.95以下、又は0.90以下であることができる。 30

【0017】

第三の実施形態に係る多層セパレータは、その交換¹⁹F-NMR測定において、r(AB)とS(AB)が以下の関係式： 40

$$r(AB) \geq 45$$

$$S(AB) > 0.25$$

を満たす。

第一、第二及び第三の実施形態に共通する多層セパレータの構成要素について以下に説明する。

【0018】

[各層のイオン拡散係数]

多層セパレータのフッ化物イオンのパルス磁場勾配NMR測定において、多孔層Aのイオン拡散係数をD(A)とし、かつ多孔層Bのイオン拡散係数をD(B)とした場合、好ましくは、D(A)が、以下の関係式： 50

$$D(A) < 1 \times 10^{-10}$$

を満たし、かつ／又はD(B)が、以下の関係式：

$$D(B) > 1 \times 10^{-10}$$

を満たす。

【0019】

D(A)及び／又はD(B)が上記関係式を満たすことは、ポリオレフィン樹脂を含む多孔層Aのイオン拡散を従来と同等以上の水準に保ちながら、無機粒子を含む多孔層Bにおいてイオンをより拡散させることができるので、さらにハイレートサイクル特性に優れる傾向にある。同様の観点から、D(A)は、 3.2×10^{-11} 以下又は 2.8×10^{-11} 以下であることがより好ましく、D(B)は、 1.2×10^{-10} 以上又は 1.8×10^{-10} 以上であることがより好ましい。

10

D(A)の下限值は、蓄電デバイス用セパレータの実施可能性又はイオン透過性の観点から、好ましくは 1.0×10^{-11} 以上又は 1.2×10^{-11} 以上である。

D(B)は、高いほど良いが、セパレータがハイレートサイクルに適応できる強度を有する構造となるために 1.0×10^{-9} 以下であることができる。

なお、多層セパレータのパルス磁場勾配NMR測定については、実施例の項目において詳述する。

【0020】

〔積層構造〕

r(AB)、S(AB)、D(A)及びD(B)を上記関係式で示される数値範囲内に制御し、ひいてはイオン透過性、イオン拡散性、ハイレートサイクル特性などを向上させるという観点から、多孔層Aと多孔層Bの間には、2次元又は3次元観察上の層間界面がないことが好ましい。本明細書では、「層間界面がない」ことは、ポリオレフィン樹脂と無機粒子の間において物質間界面があることを排除する意図ではない。例えば、多孔層Aの前駆体と多孔層Bの前駆体が共押し出しされ多層化した後、延伸及び／または抽出及び／または乾燥などにより多層多孔層を形成していると、多層セパレータに実質的な層間界面がなく、イオン拡散障壁が無くなるため好ましく、より好ましくは、共押し出し時に、多孔層A形成用ポリオレフィン樹脂を、多孔層Bを形成するための無機粒子含有組成物にも使用する。

20

【0021】

本実施形態では、多層セパレータは、以下のような積層構造：

多孔層A／多孔層B

多孔層B／多孔層A／多孔層B

多孔層A／多孔層B／多孔層A

のいずれかを有することができ、かつ／又はいずれかの積層構造の繰り返しを含んでよい。上記積層構造において記号「／」は、説明の便宜上使用されているが、必ずしも層間界面を意味しない。

30

【0022】

〔多孔層A〕

多孔層Aは、ポリオレフィン樹脂を含む層である。多孔層Aの50質量%以上100質量%以下をポリオレフィン樹脂が占めることが好ましい。多孔層Aにおけるポリオレフィン樹脂が占める割合は、より好ましくは60質量%以上100質量%以下、更に好ましくは70質量%以上100質量%以下である。

40

【0023】

樹脂に使用するポリオレフィンの粘度平均分子量としては、成形加工性の観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは2,000以上、さらに好ましくは5,000以上であり、上限として好ましくは12,000,000未満、好ましくは2,000,000未満、さらに好ましくは1,000,000未満である。

【0024】

ポリオレフィン樹脂としては、特に限定されず、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブ

50

テン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、及び1-オクテン等をモノマーとして用いて得られるホモ重合体、共重合体、又は多段重合体等が挙げられる。また、これらのポリオレフィン樹脂は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

中でも、蓄電デバイス用セパレータのシャットダウン特性の観点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びこれらの共重合体、並びにこれらの混合物が好ましい。

【0025】

ポリエチレンの具体例としては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等、

ポリプロピレンの具体例としては、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等、

共重合体の具体例としては、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレンプロピレンラバー等、が挙げられる。

【0026】

多孔層Aには任意の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、ポリオレフィン樹脂以外の重合体、例えば、含フッ素樹脂、含フッ素ゴム、その他のゴム類、ポリイミド及びその前駆体など；無機フィラー；酸化防止剤；金属石鹸類；紫外線吸収剤；光安定剤；帯電防止剤；防曇剤；着色顔料等が挙げられる。これらの添加剤の総添加量は、ポリオレフィン樹脂100質量部に対して、20質量部以下であることがシャットダウン性能等を向上させる観点から好ましく、より好ましくは10質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下である。

【0027】

〔多孔層B〕

多孔層Bは、無機粒子を含む層である。多孔層Bの50質量%以上100質量%以下を無機粒子が占めることが好ましい。多孔層Bにおける無機粒子が占める割合は、より好ましくは60質量%以上100質量%以下、更に好ましくは70質量%以上100質量%以下である。

【0028】

無機粒子の一次粒径は、好ましくは50nm以上3 μ m以下、より好ましくは90nm以上3 μ m以下、さらに好ましくは90nm以上2.4 μ m以下である。本明細書では、用語「一次粒径」は、測定対象が一次粒子の状態であるときに測定される粒径、又は一次粒子が集合した凝集状態の場合には、実施例の項目にて後述する方法にて測定した粒子径を意味する。一次粒子径が50nm以上または3 μ m以下であると、イオン透過率およびイオン透過指数が増加し易い傾向にあり、また多孔層Bのイオン拡散係数が増加し易い傾向にあるため好ましい。詳細な理由は不明であるが、多孔層Aと多孔層Bの界面において、多孔層Bに含まれる無機粒子の一次粒径が50nm以上であれば、多孔層Aの多孔部を閉塞する可能性が低く、多孔層Aの多孔部から容易に多孔層Bの多孔部へイオンが移動することができるためと考えている。また、好ましい理由としては、無機粒子の一次粒径が3 μ m以下であれば、多孔層Bの界面付近の多孔部を有効に活用出来るため、多孔層Aの多孔部から多孔層Bの多孔部へイオンが移動する際に障壁となり難いためと考えている。さらに、多孔層Bにおける無機粒子の含有量が70質量%以上であり、そして無機粒子の一次粒径が90nm以上3 μ mの場合には、粒子間の空隙が適度な孔径、気孔率、及び曲折率を有する構造となり、イオン透過率、イオン透過指数、及び多孔層Bのイオン拡散係数が増加し易くなる傾向にある。

【0029】

無機粒子の表面親水度は、ハイレートサイクル特性の向上という観点から、好ましくは0.30以上0.80以下、より好ましくは0.40以上0.78以下、さらに好ましくは0.52以上0.74以下である。表面親水性度が0.30以上である場合、イオン透過率およびイオン透過指数が増加し易い傾向にあり好ましい。その理由は、理論に拘束されるものではないが、表面親水度が0.30以上では、電解液に対する親和性が高まり、多孔層Aと多孔層Bの界面のイオン伝導性が向上するためと考えている。また、表面親水性

10

20

30

40

50

度が0.80以下であると、電解液との副反応が低減されサイクル又は保存特性に優れる傾向がある。無機粒子の表面親水度は、例えば、下記式：

表面親水度＝水蒸気吸着により決定される表面積／窒素吸着により決定される表面積により算出されることができる。なお、表面親水度の測定については、実施例の項目において詳述する。

【0030】

無機粒子としては、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、及び酸化鉄などの酸化物系セラミックス；窒化ケイ素、窒化チタン、及び窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス；シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリナイト、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、及びケイ砂等のセラミックス；並びにガラス繊維などが挙げられる。無機粒子は、単独で用いてもよく、複数を併用してもよい。

10

【0031】

多孔層Bは無機粒子同士を結着させるバインダ樹脂を含まないか、又は無機粒子の表面がポリマー若しくは分散剤で被覆されているか、又は無機粒子の表面がポリマー若しくは分散剤と結合していることが好ましい。多孔層Bに由来するバインダ樹脂が多孔層Aを閉塞させないようにするという観点から、多孔層B中で無機粒子との結合又は相互作用なしで存在するバインダ成分の量をできる限り低くすることが好ましい。

20

【0032】

例えば、無機粒子をポリマー又は分散剤でコーティングしたり、無機粒子とポリマー又は分散剤の共存した状態でリビングラジカル重合などのグラフト反応を行ったりすることによって、コーティング又は改質された表面を有する無機粒子を形成することができる。

【0033】

また、無機粒子含有スラリーに対して、添加する濃度における分散剤の曇点が40℃以上である分散剤を添加しておく、スラリー塗工膜の乾燥時に分散剤同士の融着が起きて、無機粒子の表面に分散剤の結合した多孔層Bを形成することができる。

【0034】

ここでいうバインダ樹脂又はポリマーとしては、1) 共役ジエン系重合体、2) アクリル系重合体、3) ポリビニルアルコール系樹脂及び4) 含フッ素樹脂が挙げられる。

30

【0035】

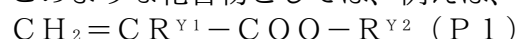
1) 共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物を単量体単位として含む重合体である。共役ジエン化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン、スチレン-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換及び側鎖共役ヘキサジエン類等が挙げられ、これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。中でも、1, 3-ブタジエンが好ましい。

【0036】

2) アクリル系重合体は、(メタ)アクリル系化合物を単量体単位として含む重合体である。上記(メタ)アクリル系化合物とは、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルから成る群から選ばれる少なくとも一つを示す。

40

このような化合物としては、例えば、下記式(P1)で表される化合物が挙げられる。



{式中、 R^{Y1} は、水素原子又はメチル基を示し、かつ R^{Y2} は、水素原子又は1価の炭化水素基を示す。}

R^{Y2} が1価の炭化水素基の場合は、置換基を有してよく、かつ／又は鎖内にヘテロ原子を有してよい。1価の炭化水素基としては、例えば、直鎖又は分岐の鎖状アルキル基、シクロアルキル基、及びアリール基が挙げられる。

50

R^{Y2} の1種である鎖状アルキル基として、より具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、及びイソプロピル基である炭素原子数が1～3の鎖状アルキル基； n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、及びラウリル基等の、炭素原子数が4以上の鎖状アルキル基が挙げられる。また、 R^{Y2} の1種であるアリール基としては、例えばフェニル基が挙げられる。

また、1価の炭化水素基の置換基としては、例えばヒドロキシル基及びフェニル基が挙げられ、鎖内のヘテロ原子としては、例えばハロゲン原子、酸素原子等が挙げられる。

このような(メタ)アクリル系化合物としては、(メタ)アクリル酸、鎖状アルキル(メタ)アクリレート、シクロアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート、フェニル基含有(メタ)アクリレート等を挙げることができる。(メタ)アクリル系化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

10

【0037】

3) ポリビニルアルコール系樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等が挙げられる。

【0038】

4) 含フッ素樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等が挙げられる。

【0039】

20

ここでいう分散剤は、スラリー中で無機粒子表面に吸着し、静電反発などにより無機粒子を安定化させるものであり、例えば、ポリカルボン酸塩、スルホン酸塩、ポリオキシエーテル、界面活性剤などである。

【0040】

多孔層Bは、樹脂からなる多孔膜中に無機粒子が高分散した構造でもよい。例えば、無機粒子と熱可塑性樹脂を加熱混合し、シート状に押出すことで多孔層Bを製造できる。必要に応じ、加熱混合の際に可塑剤を併用してもよい。また、無機粒子と樹脂をシート状に押出した後、必要に応じ、延伸、溶剤洗浄、可塑剤抽出などの工程を組み合わせることが出来る。無機粒子は、樹脂中への分散又は高充填のために、適宜、表面処理されることが出来る。

30

【0041】

<多層セパレータの製造方法及び物性>

本実施形態に係る多層セパレータは、例えば、下記I又はIIの方法により製造されることができる。

【0042】

[方法I]

方法Iは、以下の工程：

(I a) ポリオレフィン樹脂及び可塑剤を含む組成物Aと、樹脂、可塑剤及び無機粒子を含む組成物Bとを共押し出しにより多層化する工程；

(I b) 得られた多層化物を延伸してフィブリル化する工程；並びに

40

(I c) 得られたフィブリル化物から可塑剤を抽出して多孔化する工程；を含む。

【0043】

方法Iによれば、工程I c前に、共押し出しによって組成物A由来の層と組成物B由来の層が融着し、その後のフィブリル化によって3次元網目構造が形成される。したがって、工程I c中、可塑剤は両層を通過することができ、イオン拡散障壁としての層間界面が存在しない多層セパレータが得られる傾向にある。

【0044】

方法Iでは、組成物AとBにおいて共通するポリオレフィン樹脂又は可塑剤を使用しても異なる樹脂又は可塑剤を使用してもよい。層間のイオン拡散障壁を低減する観点から、可

50

塑剤は、組成物Aに用いるポリオレフィン樹脂と組成物Bに用いる樹脂の両者に可塑化することが好ましく、組成物Bに用いる樹脂がポリオレフィン樹脂であることが好ましく、かつ／又は組成物AとBにおいて同一の可塑剤を用いることが好ましい。また、無機粒子は、予め表面処理されることができる。

【0045】

組成物AとBは、工程I a前に個別に溶融混練されていることができ、又は工程I a時に共に溶融混練されることができる。

【0046】

〔方法II〕

方法IIは、以下の工程：

(II a) ポリオレフィン樹脂及び可塑剤を含む組成物Aの溶融混練及び押し出し、その後の延伸及び可塑剤抽出によって、多孔層Aとしてのポリオレフィン樹脂膜を形成する工程；並びに

(II b) 多孔層A上に多孔層Bを形成する工程；を含む。

【0047】

方法IIは、多孔層Aを形成した後に、多孔層A上に多孔層Bを形成し、それにより、 $r(AB)$ が45以上であり、かつ／又は $S(AB)$ が0.25を超える多層セパレータを得ることができる。工程II bは、任意の方法で行われることができ、例えば、無機粒子を含む組成物Cを多孔層A上に適用して多孔層Bを形成したり、仮支持体上に予め作製しておいた多孔層Bを多孔層A上に転写したりすることができる。

さらに、多孔層Aと多孔層Bは、溶媒などを含むことにより気体が充填した空孔を有さない形態であることができ、それにより、多孔層Aと多孔層Bを無孔状態で積層して工程II bを行うことができる。本明細書では、多孔層の無孔状態とは、多孔層の孔が液体により充填された状態をいう。工程II b後、多層化物から溶媒を蒸発させることができる。

【0048】

$r(AB)$ が45以上であり、かつ／又は $S(AB)$ が0.25を超える多層セパレータを得るためには、工程II bで使用される無機粒子は、予め分散剤で表面コーティングされているか、又は分散剤と結合した表面を有することが好ましい。

【0049】

$r(AB)$ が45以上であり、かつ／又は $S(AB)$ が0.25を超える多層セパレータを得るためには、工程II bの組成物Cは、無機粒子に加えて分散剤及び溶媒を含むが、樹脂バインダを含まないことが好ましく、より好ましくは、組成物Cは分散剤を比較的高濃度で含み、さらに好ましくは添加する濃度における分散剤の曇点が40℃以上である分散剤を組成物Cに添加する。

【0050】

工程II bは、例えば、グラビアコーター法、小径グラビアコーター法、リバースロールコーター法、トランスファロールコーター法、キスコーター法、ディップコーター法、ナイフコーター法、エアドクタコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、スクイズコーター法、キャストコーター法、ダイコーター法、スクリーン印刷法、スプレー塗布法などにより行われることができる。組成物Cは、その用途に照らし、多孔層Aの片面又は両面に塗布されることができる。

【0051】

方法I又はIIに使用されるポリオレフィン樹脂、無機粒子、及び分散剤は、上記で説明されたとおりである。組成物Aに含有されることができる添加剤は、上記で説明されたとおりである。方法I又はIIに使用される可塑剤は、例えば、流動パラフィンなどである。方法I又はIIに使用されることができる溶媒は、均一かつ安定な溶解性又は分散性を組成物に付与することができ、例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、水、エタノール、トルエン、熱キシレン、ヘキサンなどである。

10

20

30

40

50

【0052】

組成物BとCのいずれも、所望により、上記で説明された成分以外の添加剤を含むことができる。添加剤は、例えば、増粘剤、湿潤剤、消泡剤、酸又はアルカリを含むpH調整剤等である。これらの添加剤は、溶媒除去又は可塑剤抽出の際に除去できるものが好ましいが、蓄電デバイスの使用時に電気化学的に安定であり、電池反応を阻害せず、かつ200℃程度まで安定ならば、蓄電デバイス内（又は蓄電デバイス内のセパレータ）に残存してもよい。より好ましくは、添加剤は、上記で説明された分散剤と同様に、無機粒子表面を覆うことができるか、又は無機粒子表面と結合できるものである。

【0053】

組成物Aの熔融混練方法としては、例えば、ポリオレフィン樹脂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し、樹脂成分を加熱溶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。この際、ポリオレフィン樹脂、その他の添加剤及び可塑剤を樹脂混練装置に投入する前に、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ことが好ましい。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。

組成物B又はCなどの無機粒子含有スラリーの調製方法としては、例えば、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、アトライター、ロールミル、高速インペラー分散、ディスパーザー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、超音波分散、攪拌羽根等による機械攪拌法などが挙げられる。

【0054】

多層セパレータにおいて多孔層Aと多孔層Bの剥離強度が、層AとBの間のイオン透過性の観点から、好ましくは20N/m以上、より好ましくは50N/m以上、更に好ましくは100N/m以上である。多孔層Aと多孔層Bの剥離強度は、耐熱性、形態安定性などの観点から、高いほど良いが、生産性などに応じて、1000N/m以下又は800N/m以下であることができる。

【0055】

多層セパレータの突刺強度は、好ましくは100gf以上、より好ましくは150gf以上、更に好ましくは200gf以上であって、好ましくは600gf以下、より好ましくは550gf以下、更に好ましくは500gf以下である。突刺強度を100gf以上に調整することは、蓄電デバイスを作製する際に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600gf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。

【0056】

多層セパレータの最終的な膜厚（総厚）は、機械強度とハイレートのバランスを取るという観点から、2μm以上200μm以下であることが好ましく、より好ましくは5μm以上100μm以下、さらに好ましくは7μm以上30μm以下である。膜厚が2μm以上であると機械強度が十分となる傾向にあり、また、200μm以下であるとセパレータの占有体積が減るため、電池の高容量化の点において有利となる傾向にある。

【0057】

無機粒子を含む多孔層Bの最終的な厚さ（以下、多孔層Bの総厚といい、多孔層Bが複数の場合には、それらの厚みの合計値を表す。）は、耐熱性又は絶縁性の観点から、好ましくは1.0μm以上、より好ましくは1.2μm以上、さらに好ましくは1.5μm以上、1.8μm以上、又は2.0μm以上であり、イオン透過性及びハイレートサイクル特性を向上させる観点から、好ましくは50μm以下、より好ましくは20μm以下、さらに好ましくは10μm以下又は7μm以下である。

【0058】

多層セパレータの総厚において、多孔層Aの最終的な厚さ（以下、多孔層Aの総厚といい

10

20

30

40

50

、多孔層Aが複数の場合には、それらの厚みの合計値を表す。)と多孔層Bの総厚とは、以下の関係式：

多孔層Aの総厚 < 多孔層Bの総厚

を満たすことが好ましい。多孔層Aの総厚より多孔層Bの総厚が大きいと、多層セパレータの耐熱性又は絶縁性が向上する傾向にある。

【0059】

多層セパレータの透気度の下限としては、好ましくは10秒/100ml以上、より好ましくは20秒/100ml以上、更に好ましくは30秒/100ml以上、特に好ましくは50秒/100ml以上である。一方、透気度の上限としては、好ましくは650秒/100ml以下、より好ましくは500秒/100ml以下、更に好ましくは450秒/100ml以下、特に好ましくは400秒/100ml以下である。透気度を10秒/100ml以上に設定することは、セパレータを電池内で使用した際の自己放電を抑制する観点から好適である。一方、透気度を650秒/100ml以下に設定することは、良好な充放電特性を得る観点から好適である。

10

【0060】

<蓄電デバイス>

本発明の別の実施形態に係る蓄電デバイスは、正極と、上記で説明された多層セパレータと、負極と、所望により電解液とを備える。

蓄電デバイスとしては、具体的には、リチウム電池、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。これらの中でも、実用性の観点から、リチウム電池、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、リチウムイオン二次電池がより好ましい。

20

【0061】

蓄電デバイスは、例えば、正極と負極とを、本実施形態に係る多層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を形成した後、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外装体を封止して作製することができる。

30

【実施例】

【0062】

次に、実施例及び比較例を挙げて本実施形態をより具体的に説明するが、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、実施例中の物性又はセル特性は以下の方法により測定又は評価した。また、測定条件について特別に言及しない場合には、測定環境温度は23℃±2℃とする。

【0063】

[粘度平均分子量(M_v)]

ASTM-D4020に基づき、デカリン溶媒における135℃での極限粘度[η] (dl/g)を求める。ポリエチレンのM_vは次式により算出した。

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

ポリプロピレンについては、次式によりM_vを算出した。

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

【0064】

[一次粒径]

多層セパレータから測定対象を採取し、オスミウムコーター(メイワフォーシス製、Neo-c-STB)を用いて導電処理を行い、観察試料の作製を行った。試料片を走査型電子

40

50

顕微鏡（日立製、S4800）を用いて30000倍で観察し、縦 $3.0\mu\text{m}$ 、横 $3.0\mu\text{m}$ の視野像の中で無機粒子を観察した。無機粒子の一次粒径が約 $1\mu\text{m}$ 以上の場合は、10000倍で試料片を観察し、縦 $10\mu\text{m}$ 、横 $10\mu\text{m}$ の視野像の中で無機粒子を観察した。なお、「一次粒径」とは個々の粒子が単独でマトリックス中に分散している状態での最長粒子径、又は複数の粒子が凝集している場合は、その中で構成されている最小の粒子における最長粒子径を意味する。また、測定値は、10点の観察値の平均値とした。

【0065】

〔表面親水度〕

無機粒子の比表面積をガス吸着法にて測定する際に、吸着質として水蒸気を用いた場合の無機粒子の比表面積（ S_{Water} ）を、吸着質として窒素を用いた場合の無機粒子の比表面積（ S_{Nitrogen} ）で除して、表面親水性度（ $S_{\text{Water}}/S_{\text{Nitrogen}}$ ）を算出する。なお、比表面積の測定は、JIS Z 8830：2013に準じて行うものとする。測定は、micromeritics社製の3Flexで行なった。

10

【0066】

〔厚み（ μm ）〕

ダイヤルゲージ（尾崎製作所製PEACOCK No. 25（商標））で試料の膜厚を測定した。MD10mm×TD10mmのサンプルを多孔膜から切り出し、格子状に9箇所（3点×3点）の厚みを測定した。得られた測定値の平均値を膜厚（ μm ）又は層厚として算出した。

なお、本実施例及び比較例において得られる各単層の厚みとしては各製造工程で得られる単層の状態で測定した。積層状態の場合、前記測定した単層の値を差し引いて算出した。共押出により単層の状態が得られないものに関しては、断面SEMから各層の厚みを算出した。

20

【0067】

〔透気度（秒／100ml）〕

JIS P-8117準拠のガーレー式透気度計（東洋精機製G-B2（商標））を用いて測定した。

【0068】

〔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の試料ホルダーで微多孔膜を固定した。固定された微多孔膜の中央部に対して、針先端の曲率半径0.5mm、突刺速度2mm/秒の条件下で、25℃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。

30

【0069】

〔剥離強度（N/m）〕

剥離強度は、株式会社島津製作所社製の引張試験機（オートグラフ AG-IS）を用い、25℃の環境下において測定した。

セパレータを2.5cm×10cmの大きさに切り出し、基材面をガラスプレートに両面テープ（ニチバン株式会社製 ナイスタック NWBB-15）で固定し、表面層の片面のみが多孔層Bの場合は、無機粒子含有多孔層上に3M社製スコッチ（登録商標）メンディングテープMP-12を貼り付けた。貼り付けたテープの端の5mm程度を剥がし、テープ側を引張試験機の上側（引張側）に、基材側を引張試験機の下側（固定側）にそれぞれ装着し、多孔層の面に対して180°方向に100mm/minの速度で引っ張り、剥離テープの変位が10mmから40mm間の平均荷重を剥離強度とした。

40

【0070】

〔NMR〕

＜磁場勾配NMR法によるフッ化物イオンの拡散係数Dの測定＞

1. 試料調製

セパレータを直径4mmφにくり抜き、厚み方向に積層して5mmの高さになるようにNMR管へ導入した。NMR管としてはシゲミ製マイクロ試料管を用いた。NMR管に、電解

50

液として1 Mのリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (L i T F S I) のエチレンカーボネート (E C) とメチルエチルカーボネート (M E C) の混合物 (体積比 1 : 2) 溶液を加え、電解液にセパレータを一晩浸漬し、セパレータに含浸された電解液以外の余剰電解液を取り除き、得られた試料を測定に供した。

【0071】

2. 測定条件

装置：J N M - E C A 4 0 0 (日本電子 (株) 製)

観測核： ^{19}F

測定周波数：372.5 MHz

ロック溶媒：なし

測定温度：30℃

パルスシーケンス：b p p _ l e d _ d o s y _ p f g

Δ : 20 ms

δ : 0.3 ms ~ 0.6 ms

【0072】

磁場勾配NMR測定法では観測されるピーク高さをE、磁場勾配パルスを与えない場合のピーク高さをE₀、核磁気回転比を γ ($\text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)、磁場勾配強度をg ($\text{T} \cdot \text{m}^{-1}$)、磁場勾配パルス印加時間を δ (s)、拡散時間を Δ (s)、自己拡散係数をD ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) とした場合、下式が成り立つ。

$$\ln(E/E_0) = D \times \gamma^2 \times g^2 \times \delta^2 \times (\Delta - \delta/3)$$

Δ および δ を固定して g を 0 から $\ln(E/E_0) \leq -3$ となる範囲で10点以上変化させ、 $\ln(E/E_0)$ をY軸、 $\gamma^2 \times g^2 \times \delta^2 \times (\Delta - \delta/3)$ をX軸としてプロットした直線の傾きから拡散係数Dを算出した。

ポリオレフィン樹脂を含む多孔層Aと無機粒子を含む多孔層Bに含浸されたフッ化物イオンピークがNMRスペクトルの-90 ppm ~ -70 ppmに観測され、高磁場側に観測されるピークを多孔層A、低磁場側に観測されるピークを多孔層Bとした。この多孔層Aおよび多孔層Bのピーク高さから、多孔層Aと多孔層Bにそれぞれ含まれるフッ化物イオンの拡散係数Dを求めた。

【0073】

<交換NMR法によるフッ化物イオンの透過率rと透過指数Sの測定>

1. 試料調製

セパレータを直径4 mm ϕ にくり抜き、厚み方向に積層して5 mmの高さになるようにNMR管へ導入した。但し、無機粒子を含む多孔層Bは多孔層Aとは重ねず、必ず多孔層B同士が重なるように積層する。NMR管としてはシゲミ製マイクロ試料管を用いた。NMR管に、電解液として1 MのL i T F S IのE CとM E Cの混合物 (体積比1 : 2) 溶液を加え、電解液にセパレータを一晩浸漬し、セパレータに含浸された電解液以外の余剰電解液を取り除き、得られた試料を測定に供した。

【0074】

2. 測定条件

装置：J N M - E C S 4 0 0 (日本電子 (株) 製)

観測核： ^{19}F

測定周波数：376.2 MHz

ロック溶媒：なし

測定温度：30℃

パルスシーケンス：n o e s y _ p h a s e

直接観測軸ポイント数：1024

間接観測軸ポイント数：256

ミキシングタイム (m i x i n g t i m e) : 20 ms、100 ms

【0075】

交換NMR測定では、ポリオレフィン樹脂を含む多孔層Aと無機粒子を含む多孔層Bの層

10

20

30

40

50

間でのフッ化物イオンの透過率 r および透過指数 S を求めた。

【0076】

イオン透過率 r (AB) の測定

100msのmixing timeで交換NMR測定を行い、多孔層Aから多孔層Bに移動するフッ化物イオンの透過率 r (AB) を以下のように求めた。

図1は、ポリオレフィン樹脂を含む多孔層Aと無機粒子を含む多孔層Bを備える蓄電デバイス用多層セパレータにおけるイオン拡散挙動を説明するための模式図である。図1には、多孔層Aに含浸されたフッ化物イオンの拡散挙動1、多孔層Bに含浸されたフッ化物イオンの拡散挙動2、多孔層Aから多孔層Bに移動したフッ化物イオンの拡散挙動3、及び多孔層Bから多孔層Aに移動したフッ化物イオンの拡散挙動4が示される。

10

100msのmixing timeでの交換NMRスペクトルの一例である図2(a)を参照して、直接観測軸の $-90\text{ ppm} \sim -70\text{ ppm}$ に観測されるピークのうち、高磁場側を多孔層Aに含浸されたフッ化物イオンピーク、低磁場側を多孔層Bに含浸されたフッ化物イオンピークとし、この多孔層Aのピーク最大値でスライスデータ(図3)を取得した。

スライスデータ(図3)の多孔層Aのピーク位置は対角ピーク(多孔層Aに含浸されたフッ化物イオンを表し、図1の概略図に示されるイオン拡散挙動1と対応する)であり、多孔層Bのピーク位置は交差ピーク(多孔層Aから多孔層Bに移動したフッ化物イオンを表し、図1の概略図に示されるイオン拡散挙動3と対応する)である。

下記式：

20

交差ピーク面積 / (対角ピーク面積 + 交差ピーク面積) $\times 100$

から求めた値(%)をイオン透過率 r (AB) とした。

なお、ピークが近接している場合は、ピークとピークの間の極値から直接観測軸に引いた垂線(図3)により、対角ピークと交差ピークを分離してそれぞれの面積を求めた。

【0077】

イオン透過指数 S (AB) の測定

mixing timeについて20ms(例えば図2(b)の場合)と100ms(例えば図2(a)の場合)での交換NMR測定を行い、mixing timeが20msと100msのデータそれぞれについてイオン透過率 r (AB) を算出した。mixing timeが20msと100msにおけるイオン透過率 r (AB) の変化率 S (%/ms) を下記式：

30

$$S = (100\text{msでのイオン透過率 } r(\text{AB})) - (20\text{msでのイオン透過率 } r(\text{AB})) / (100 - 20)$$

により算出して、イオン透過指数 S (AB) とした。

【0078】

[ハイレートサイクル]

a. 正極の作製

正極活物質としてニッケル、マンガン、コバルト複合酸化物(NMC)(Ni:Mn:Co=1:1:1(元素比)、密度 4.70 g/cm^3 、容量密度 175 mAh/g)を90.4質量%、導電助材としてグラファイト粉末(KS6)(密度 2.26 g/cm^3 、数平均粒子径 $6.5\text{ }\mu\text{m}$)を1.6質量%及びアセチレンブラック粉末(AB)(密度 1.95 g/cm^3 、数平均粒子径 48 nm)を3.8質量%、並びにバインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)(密度 1.75 g/cm^3)を4.2質量%の比率で混合し、これらをN-メチルピロリドン(NMP)中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを、正極集電体となる厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面にダイコーターを用いて塗布し、 130°C において3分間乾燥する工程を行った後、ロールプレス機を用いて圧延した。この時の正極活物質塗布量は 109 g/m^2 であった。

40

【0079】

b. 負極の作製

負極活物質としてグラファイト粉末A(密度 2.23 g/cm^3 、数平均粒子径 12.7

50

μm)を87.6質量%及びグラファイト粉末B(密度 2.27 g/cm^3 、数平均粒子径 $6.5\mu\text{m}$)を9.7質量%、並びにバインダとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩1.4質量%(固形分換算)(固形分濃度1.83質量%水溶液)及びジェンゴム系ラテックス1.7質量%(固形分換算)(固形分濃度40質量%水溶液)を精製水中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを負極集電体となる厚み $12\mu\text{m}$ の銅箔の片面にダイコーターで塗布し、 120°C において3分間乾燥する工程を行った後、ロールプレス機を用いて圧延した。この時の負極活物質塗布量は 52 g/m^2 であった。

【0080】

c. 非水電解液の調製

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とを体積比1:2で混合した混合溶媒(キシダ化学(株)製Lithium Battery Grade)に、 LiPF_6 を 1 mol/L となるように溶解した。添加剤としてビニレンカーボネート(VC)を2wt%、プロパンスルトン(PS)を0.5wt%添加し、非水電解質電解液を得た。

【0081】

d. 電池組立

セパレータを直径24mmの円形に打抜き、項目a.で作製した正極を面積 2.00 cm^2 の円形に打ち抜き、項目b.で作製した負極を面積 2.05 cm^2 の円形に打ち抜いた。

正極と負極の活物質面が対向するように、鉛直方向の下から負極、セパレータ、正極の順に重ね、アルミ製の蓋付ステンレス金属製容器に収納する。容器と蓋とは絶縁されており、容器は負極の銅箔と、蓋は正極のアルミ箔と接している。この容器内に前記した非水電解液を注入して密閉して、容量3mAhの簡易電池を組み立てた。

【0082】

e. ハイレートサイクルの評価(5C/5C)

項目d.で得た非水電解質二次電池としての簡易電池を、 25°C の環境下、0.3Cの定電流で充電し、4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で充電して、0.3Cの定電流で3.0Vまで放電した。定電流での充電と定電圧での充電時間の合計を8時間とした。なお、1Cとは電池が1時間で放電される電流値である。

次に、電池を1Cの定電流で充電し、4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で充電して、1Cの定電流で3.0Vまで放電した。定電流での充電と定電圧での充電時間の合計を3時間とした。このサイクルを3回行った。続いて、1Cの定電流で充電し、4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で充電して、5Cの定電流で3.0Vまで放電した。5Cの定電流で放電した時の容量を1サイクル目の放電容量(mAh)とした。続いて、4.2Vまで5Cの定電流で充電、10分間休止、3.0Vまで5Cの定電流で放電、10分間休止、のサイクルを100回繰り返し、100サイクル目の5C放電容量を測定した。

下記式によりサイクル維持率を算出した。

サイクル維持率 = $100 \text{ サイクル目の } 5\text{C放電容量} / 1 \text{ サイクル目の } 5\text{C放電容量} \times 100$

得られたサイクル維持率を下記基準で評価した。

A: 保存特性が、80%超

B: 保存特性が、70%超80%以下

C: 保存特性が、60%超70%以下

D: 保存特性が、60%以下

【0083】

<微多孔膜(A)の製造>

製造例A-1

粘度平均分子量(Mv)が70万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを47.5質量部と、Mvが30万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを47.5質量部と、M

10

20

30

40

50

vが40万であるホモポリマーのポリプロピレン5質量部と、をタンブラーブレンダーでドライブレンドした。得られたポリオレフィン混合物99質量部に酸化防止剤としてテトラキスー[メチレンー(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを1質量部添加し、再度タンブラーブレンダーでドライブレンドすることにより、混合物を得た。

【0084】

得られた混合物をフィーダーにより二軸同方向スクリー式押出機フィード口へ供給した。また溶融混練し、押し出される全混合物(100質量部)中に占める流動パラフィン量比が67質量部となるように、流動パラフィン「スモイル P-350P」((株)松村石油研究所製)を二軸押出機シリンダーヘサイドフィードした。設定温度は、混練部は160℃、Tダイは180℃とした。続いて、溶融混練物をTダイよりシート状に押し出し、表面温度70℃に制御された冷却ロールで冷却し、厚み1260μmのシート状のポリオレフィン樹脂組成物を得た。次に連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に7倍、横方向に6.4倍に同時二軸延伸を行った。この時の延伸設定温度は120℃であった。次に塩化メチレン槽に導き、十分に塩化メチレンに浸漬して流動パラフィンを抽出除去した。その後塩化メチレンの乾燥を行った後、更に横テンターに導き横方向に1.75倍延伸したのち最終出口は1.50倍となるように14.3%の緩和率とし(緩和率=(1.75-1.5)/1.75×100=14.3%)、ポリオレフィン微多孔膜の巻取りを行った。横延伸部の設定温度は125℃、緩和部の設定温度は130℃であった。

【0085】

製造例A-3

粘度平均分子量(Mv)が70万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを47.5質量部と、Mvが30万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを47.5質量部と、Mvが40万であるホモポリマーのポリプロピレン5質量部と、をタンブラーブレンダーでドライブレンドした。得られたポリオレフィン混合物99質量部に酸化防止剤としてテトラキスー[メチレンー(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを1質量部添加し、再度タンブラーブレンダーでドライブレンドすることにより、混合物Aを得た。

平均一次粒径が40nmであるベーマイト「CATAPAL」(サゾール製)を47質量部、流動パラフィン「スモイル P-350P」((株)松村石油研究所製)を47質量部添加したものをスーパーミキサーで混合した。攪拌しながらステアリン酸を6質量部滴加し、スーパーミキサーを120℃まで加熱した。120℃到達後、30分間攪拌しベーマイトの表面処理を行った。得られた表面処理ベーマイト90質量部に対して、粘度平均分子量(Mv)200万、融点134℃の超高分子量ポリエチレンを10質量部、酸化防止剤としてテトラキスー[メチレンー(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを0.1質量部添加したものをスーパーミキサーにて予備混合し混合物Bを得た。

【0086】

続いて共押出法によって積層シートを形成した。混合物A、Bをそれぞれフィーダーにより2台の二軸同方向スクリー式押出機フィード口へ供給した。混合物Aは、押し出される全混合物(100質量部)中に占める流動パラフィン量比が65質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーヘサイドフィードした。混合物Bは、押し出される全混合物(100質量部)中に占める流動パラフィン量比が50質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーヘサイドフィードした。続いて、それぞれの押出機により溶融混練された組成物を2種3層の共押出が可能なTダイよりシート状に押し出し、表面温度70℃に制御された冷却ロールで冷却し、厚み1260μmのシート状のポリオレフィン樹脂組成物を得た。混合物Aの混練温度は160℃、押出量は8kg/hrで、200℃に温度設定されたTダイの外層(表面層)より押し出した。混合物Bの混練温度は160℃、押出量は14kg/hrで、200℃に温度設定されたTダイの内層(中間層)より押し出した。

【0087】

次に、シート状のポリオレフィン樹脂組成物を、連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に7倍、横方向に6.4倍に同時二軸延伸を行った。この時の延伸設定温度は122℃であった。次に、延伸されたシートを、塩化メチレン槽に導き、十分に塩化メチレンに浸漬して流動パラフィン抽出除去した。その後塩化メチレンの乾燥を行った。更に横テンターに導き、横方向に1.8倍延伸したのち最終出口は1.5倍となるように16.7%の緩和率とし（緩和率＝ $(1.8 - 1.5) / 1.8 \times 100 = 16.7\%$ ）、ポリオレフィン多孔層と無機粒子含有ポリオレフィン多孔層が積層された多層膜の巻取りを行った。横延伸部の設定温度は127℃、緩和部の設定温度は133℃であった。

【0088】

製造例A-4

攪拌槽に200Lの水を注ぎ、そこに50kgの硫酸バリウム（一次粒径90nm）を投入し、攪拌しながら70℃に温度調整した。硫酸バリウムの8質量%に相当するステアリン酸を含有する2-イソプロパノール溶液を攪拌槽に少しずつ添加して、70℃で30分間攪拌した。次いで、ステアリン酸の1/2の物質質量に相当する水酸化バリウムを含有する水溶液を少しずつ滴下して、30分間攪拌した。その後、固体を濾別して乾燥した後に、解砕して微粉化することで、表面処理された硫酸バリウム粉末を得た。得られた硫酸バリウムの表面親水度は0.68であった。

上記で表面処理を施した硫酸バリウムを95質量部に対して、粘度平均分子量（ M_v ）70万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを5質量部、酸化防止剤としてテトラキスー[メチレンー（3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]メタンを0.05質量部添加したものをスーパーミキサーにて予備混合し、混合物Bを得た。

粘度平均分子量（ M_v ）が70万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを47.5質量部と、 M_v が30万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを47.5質量部と、 M_v が40万であるホモポリマーのポリプロピレン5質量部と、をタンブラーブレンダーでドライブレンドした。得られたポリオレフィン混合物99質量部に酸化防止剤としてテトラキスー[メチレンー（3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]メタンを1質量部添加し、再度タンブラーブレンダーでドライブレンドすることにより、混合物Aを得た。

【0089】

続いて共押出法によって積層シートを形成した。混合物A、Bをそれぞれフィーダーにより2台の二軸同方向スクリー式押出機フィード口へ供給した。混合物Aは、押し出される全混合物（100質量部）中に占める流動パラフィン量比が65質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーヘサイドフィードした。混合物Bは、押し出される全混合物（100質量部）中に占める流動パラフィン量比が27質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーヘサイドフィードした。続いて、それぞれの押出機により溶融混練された組成物を2種3層の共押出が可能なTダイよりシート状に押し出し、表面温度70℃に制御された冷却ロールで冷却し、厚み1260 μ mのシート状のポリオレフィン樹脂組成物を得た。混合物Aの混練温度は160℃、押出量は8kg/hで、200℃に温度設定されたTダイの外層（表面層）より押し出した。混合物Bの混練温度は160℃、押出量は14kg/hで、200℃に温度設定されたTダイの内層（中間層）より押し出した。

【0090】

次に、シート状のポリオレフィン樹脂組成物を、連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に7倍、横方向に6.4倍に同時二軸延伸を行った。この時の延伸設定温度は122℃であった。次に、延伸されたシートを、塩化メチレン槽に導き、十分に塩化メチレンに浸漬して流動パラフィン抽出除去した。その後、塩化メチレンの乾燥を行った。更にシートを横テンターに導き、横方向に1.8倍延伸した後、最終出口では1.5倍となるように16.7%の緩和率とし（緩和率＝ $(1.8 - 1.5) / 1.8 \times 100 = 16.7\%$ ）

10

20

30

40

50

）、ポリオレフィン多孔層と無機粒子含有ポリオレフィン多孔層が積層された多層膜の巻取りを行った。横延伸部の設定温度は127℃、緩和部の設定温度は133℃であった。

【0091】

製造例A-5

一次粒径が90nmである硫酸バリウムを、一次粒径が200nmである硫酸バリウムに変更し、表面親水度が表2に記載の通りになるようにステアリン酸の添加量を変更したこと以外は製造例A-4と同様にして硫酸バリウムの表面処理を実施した。さらに混合物Bの組成比率を、硫酸バリウム97質量部、高密度ポリエチレンを3質量部、酸化防止剤0.03質量部に変更した以外は製造例A-4と同様に製造した。

【0092】

製造例A-6

混合物Bの組成比率を硫酸バリウム70質量部、高密度ポリエチレンを30質量部、酸化防止剤0.3質量部に変更した以外は製造例A-5と同様に製造した。

【0093】

製造例A-7

一次粒径が90nmである硫酸バリウムを、一次粒径が200nmである硫酸バリウムに変更し、表面親水度が表2に記載の通りになるようにステアリン酸の添加量を変更したこと以外は製造例A-4と同様にして硫酸バリウムの表面処理を実施した。さらに混合物Bの組成比率を、硫酸バリウム97質量部、高密度ポリエチレンを3質量部、酸化防止剤0.03質量部に変更した以外は製造例A-4と同様に製造した。

【0094】

製造例A-8

粘度平均分子量(M_v)が70万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを47.5質量部と、M_vが30万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを47.5質量部と、M_vが40万であるホモポリマーのポリプロピレン5質量部と、をタンブラーブレンダーでドライブレンドした。得られたポリオレフィン混合物99質量部に酸化防止剤としてテトラキス-[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]メタンを1質量部添加し、再度タンブラーブレンダーでドライブレンドすることにより、混合物Aを得た。

平均一次粒径が700nmであるベーマイトを100質量部スーパーミキサーに投入した。攪拌しながらステアリン酸を0.7質量部滴加し、スーパーミキサーを120℃まで加熱した。120℃到達後、30分間攪拌しベーマイトの表面処理を行った。得られた表面処理ベーマイト95質量部に対して、粘度平均分子量(M_v)が70万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを5質量部、酸化防止剤としてテトラキス-[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]メタンを0.1質量部添加したものをスーパーミキサーにて予備混合し混合物Bを得た。

【0095】

続いて共押出法によって積層シートを形成した。混合物A、Bをそれぞれフィーダーにより2台の二軸同方向スクリー式押出機フィード口へ供給した。混合物Aは、押し出される全混合物(100質量部)中に占める流動パラフィン量比が65質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーヘサイドフィードした。混合物Bは、押し出される全混合物(100質量部)中に占める流動パラフィン量比が36質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーヘサイドフィードした。続いて、それぞれの押出機により溶融混練された組成物を2種3層の共押出が可能なTダイよりシート状に押し出し、表面温度70℃に制御された冷却ロールで冷却し、厚み1260μmのシート状のポリオレフィン樹脂組成物を得た。混合物Aの混練温度は160℃、押出量は8kg/hrで、200℃に温度設定されたTダイの外層(表面層)より押し出した。混合物Bの混練温度は160℃、押出量は14kg/hrで、200℃に温度設定されたTダイの内層(中間層)より押し出した。

【0096】

10

20

30

40

50

次に、シート状のポリオレフィン樹脂組成物を、連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に7倍、横方向に6.4倍に同時二軸延伸を行った。この時の延伸設定温度は122℃であった。次に、延伸されたシートを、塩化メチレン槽に導き、十分に塩化メチレンに浸漬して流動パラフィンを抽出除去した。その後、塩化メチレンの乾燥を行った。更にシートを横テンターに導き、横方向に1.8倍延伸した後、最終出口では1.5倍となるように16.7%の緩和率とし（緩和率＝ $(1.8 - 1.5) / 1.8 \times 100 = 16.7\%$ ）、ポリオレフィン多孔層と無機粒子含有ポリオレフィン多孔層が積層された多層膜の巻取りを行った。横延伸部の設定温度は127℃、緩和部の設定温度は133℃であった。

【0097】

製造例A-9

表面親水度が表2に記載の通りになるようにステアリン酸の添加量を変更したこと以外は製造例A-8と同様にしてベーマイトの表面処理を実施した。さらに、混合物Bの組成比率を、ベーマイトを70質量部、高密度ポリエチレンを30質量部、酸化防止剤0.3質量部に変更した以外は製造例A-8と同様に製造した。

【0098】

製造例A-10

一次粒径が700nmであるベーマイトを、一次粒径が2.4μmであるベーマイトに変更し、表面親水度が表2に記載の通りになるようにステアリン酸の添加量を変更したこと以外は製造例A-8と同様に製造した。

【0099】

製造例A-11

一次粒径が700nmであるベーマイトを、一次粒径が1.4μmであるベーマイトに変更し、表面親水度が表2に記載の通りになるようにステアリン酸の添加量を変更したこと以外は製造例A-8と同様にしてベーマイトの表面処理を実施した。さらに、混合物AをTダイの内層（中間層）に、混合物BをTダイの外層（表面層）に変更して押出した以外は製造例A-8と同様に製造した。

【0100】

製造例A-12

粘度平均分子量（M_v）が70万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを50質量部と、M_vが27万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを50質量部とをタンブラーブレンダーでドライブレンドした。得られたポリオレフィン混合物99.7質量部に酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキスー〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕を0.3質量部添加し、再度タンブラーブレンダーでドライブレンドすることにより、混合物Aを得た。

平均一次粒径が15nmであるシリカ（「DM10C」、トクヤマ社製、ジメチルジクロロシラン処理）60質量部と、粘度平均分子量（M_v）が200万である超高分子量ポリエチレンを16質量部、M_vが40万であるホモプロピレンを24質量部と、可塑剤として流動パラフィン「スモイル P-350P」（松村石油研究所社製）を72質量部、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキスー〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕を0.3質量部添加したものをスーパーミキサーにて予備混合し混合物Bを得た。

【0101】

続いて共押出法によって積層シートを形成した。混合物A、Bをそれぞれフィーダーにより2台の二軸同方向スクリー式押出機フィード口へ供給した。混合物Aは、押し出される全混合物（100質量部）中に占める流動パラフィン量比が60質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。混合物Bは、押し出される全混合物（100質量部）中に占める流動パラフィン量比が60質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。続いて、それぞれの押出機により溶融混練された組成物を2種3層の共押出が可能なTダイよりシート状に押し出し、表面温度30℃に制御された冷却ロールで冷却し、厚み1200μmのシート状のポリ

10

20

30

40

50

オレフィン樹脂組成物を得た。混合物Aの混練温度は200℃、押出量は16kg/hで、220℃に温度設定されたTダイの内層（中間層）より押出した。混合物Bの混練温度は200℃、押出量は5kg/hで、220℃に温度設定されたTダイの外層（表面層）より押出した。

【0102】

次に、シート状のポリオレフィン樹脂組成物を、連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に7倍、横方向に7倍に同時二軸延伸を行った。この時の延伸設定温度は123℃であった。次に、延伸されたシートを、塩化メチレン槽に導き、十分に塩化メチレンに浸漬して流動パラフィン抽出除去した。その後、塩化メチレンの乾燥を行った。更にシートを横テンターに導き、横方向に1.4倍延伸した後、最終出口では1.2倍となるように14.3%の緩和率とし（緩和率＝ $(1.4 - 1.2) / 1.4 \times 100 = 14.3\%$ ）、ポリオレフィン多孔層と無機粒子含有ポリオレフィン多孔層が積層された多層膜の巻取りを行った。横延伸部の設定温度は120℃、緩和部の設定温度は125℃であった。

10

【0103】

製造例A-13

粘度平均分子量(Mv)が25万であるホモポリマーの高密度ポリエチレンを95質量部と、Mvが40万であるホモプロピレンを5質量部とをタンブラーブレンダーでドライブレンドした。更に酸化防止剤としてテトラキス-[メチレン-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを0.1質量部添加し、再度タンブラーブレンダーでドライブレンドすることにより、混合物Aを得た。

20

平均一次粒径が16nmであるシリカ（「AEROSIL130」、日本アエロジル社製）98質量部と、粘度平均分子量(Mv)が70万である高密度ポリエチレンを2質量部と、可塑剤として流動パラフィン「スモイル P-350P」（松村石油研究所社製）を98質量部、酸化防止剤としてテトラキス-[メチレン-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを0.1質量部添加したものをスーパーミキサーにて予備混合し混合物Bを得た。

【0104】

続いて共押出法によって積層シートを形成した。混合物A、Bをそれぞれフィーダーにより2台の二軸同方向スクリー式押出機フィード口へ供給した。混合物Aは、押し出される全混合物（100質量部）中に占める流動パラフィン量比が65質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。混合物Bは、押し出される全混合物（100質量部）中に占める流動パラフィン量比が60質量部となるように、流動パラフィンを二軸押出機シリンダーへサイドフィードした。続いて、それぞれの押出機により溶融混練された組成物を2種3層の共押出が可能なTダイよりシート状に押し出し、表面温度30℃に制御された冷却ロールで冷却し、厚み1200μmのシート状のポリオレフィン樹脂組成物を得た。混合物Aの混練温度は200℃、押出量は8kg/hで、200℃に温度設定されたTダイの外層（表面層）より押出した。混合物Bの混練温度は200℃、押出量は14kg/hで、200℃に温度設定されたTダイの内層（中間層）より押出した。

30

【0105】

次に、シート状のポリオレフィン樹脂組成物を、連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に7倍、横方向に6倍に同時二軸延伸を行った。この時の延伸設定温度は123℃であった。次に、延伸されたシートを、塩化メチレン槽に導き、十分に塩化メチレンに浸漬して流動パラフィンを抽出除去した。その後、塩化メチレンの乾燥を行った。更にシートを横テンターに導き、横方向に1.4倍延伸した後、最終出口では1.2倍となるように14.3%の緩和率とし（緩和率＝ $(1.4 - 1.2) / 1.4 \times 100 = 14.3\%$ ）、ポリオレフィン多孔層と無機粒子含有ポリオレフィン多孔層が積層された多層膜の巻取りを行った。横延伸部の設定温度は130℃、緩和部の設定温度は130℃であった。

40

【0106】

製造例A-14

50

一次粒径が700 nmであるベーマイトを、一次粒径が1.4 μ mであるベーマイトに変更し、表面親水度が表3に記載の通りになるようにステアリン酸の添加量を変更したこと以外は製造例A-8と同様に製造した。

【0107】

製造例A-15

一次粒径が700 nmであるベーマイトを、一次粒径が3.5 μ mであるベーマイトに変更し、表面処理を行わずに使用して、製造例A-8と同様に製造した。

共押出法によって積層シートを形成し、次に、シート状のポリオレフィン樹脂組成物を、連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に7倍、横方向に6.4倍に同時二軸延伸を行った。しかしながら、延伸途中で破断を繰り返し、延伸が不可能であった。

10

【0108】

<無機粒子含有塗料の製造>

塗料A

無機粒子として95.0質量部の水酸化酸化アルミニウム（平均粒径1.4 μ m）と、イオン性分散剤として0.4質量部（固形分換算）のポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ社製 SNディスパーサント468、固形分濃度40%）とを、100質量部の水に均一に分散させて分散液を調整した。得られた分散液を、ビーズミル（セル容積200 cc、ジルコニア製ビーズ径0.1 mm、充填量80%）にて解砕処理し、無機粒子の粒度分布を、D50=1.0 μ mに調整した。粒度分布を調整した分散液に、非溶解イオン性バインダとして4.6質量部（固形分換算）のアクリルラテックス（固形分濃度40%、平均粒径145 nm、最低成膜温度0℃以下、構成モノマー：ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メタクリル酸）を添加することによって塗料Aを作製した。

20

【0109】

塗料D

無機粒子として97.0質量部の水酸化酸化アルミニウム（平均粒径1.4 μ m）と、イオン性分散剤として3.0質量部（固形分換算）のポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ社製 SNディスパーサント5468、固形分濃度40%）とを、100質量部の水に均一に分散させて分散液を調整した。得られた分散液を、ビーズミル（セル容積200 cc、ジルコニア製ビーズ径0.1 mm、充填量80%）にて解砕処理し、無機粒子の粒度分布を、D50=1.0 μ mに調整することによって塗料Dを作製した。

30

【0110】

塗料E

無機粒子として91.0質量部の水酸化酸化アルミニウム（平均粒径1.4 μ m）と、非イオン性分散剤として1.0質量部（固形分換算）の脂肪族ポリエーテル水溶液（サンノブコ社製 E-D057、固形分濃度40%）とを、100質量部の水に均一に分散させて分散液を調整した。得られた分散液を、ビーズミル（セル容積200 cc、ジルコニア製ビーズ径0.1 mm、充填量80%）にて解砕処理し、無機粒子の粒度分布を、D50=1.0 μ mに調整した。粒度分布を調整した分散液に、非溶解イオン性バインダとして5.0質量部（固形分換算）のアクリルラテックス（固形分濃度40%、平均粒径145 nm、最低成膜温度0℃以下、構成モノマー：ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メタクリル酸）と、非イオン性流動調整剤として3.0%重量部のヒドロキシエチルセルロース（ダイセル製SP-200）を添加することによって塗料Eを作製した。

40

【0111】

塗料F

無機粒子として78.0質量部の水酸化酸化アルミニウム（平均粒径1.4 μ m）と、イオン性分散剤として0.4質量部（固形分換算）のポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノブコ社製 SNディスパーサント5468、固形分濃度40%）と、表面張力調整剤として0.6質量部（固形分換算）の脂肪族ポリエーテル水溶液（サンノブコ社製 E

50

—D 0 5 7、固形分濃度 4 0 %、静的表面張力 3 5 mN/m (0. 1 質量%水溶液、2 5 °C)) とを、1 0 0 質量部の水に均一に分散させて分散液を調整した。得られた分散液を、ビーズミル (セル容積 2 0 0 c c、ジルコニア製ビーズ径 0. 1 mm、充填量 8 0 %) にて解砕処理し、無機粒子の粒度分布を、D 5 0 = 1. 0 μm に調整した。粒度分布を調整した分散液に、非溶解イオン性バインダとして 4. 0 質量部 (固形分換算) のアクリルラテックス (固形分濃度 4 0 %、平均粒径 1 4 5 nm、最低成膜温度 0 °C 以下、構成モノマー: ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メタクリル酸) と、有機粒子として 1 7. 0 質量部 (固形分換算) のアクリルラテックス (固形分濃度 2 3 %、平均粒径 4 5 0 nm、ガラス転移温度 5 5 °C、構成モノマー: シクロヘキシルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート) を添加することによって塗料 F を作製した。

10

【0 1 1 2】

塗料 G

無機粒子として 9 2. 0 質量部の硫酸バリウム (平均粒径 2 μm、一次粒径 1. 0 μm、表面親水度 0. 8 4) と、イオン性分散剤として 0. 4 質量部 (固形分換算) のポリカルボン酸アンモニウム水溶液 (サンノプロ社製 SN ディスパーサント 4 6 8、固形分濃度 4 0 %) とを、1 0 0 質量部の水に均一に分散させて分散液を調整した。得られた分散液を、ビーズミル (セル容積 2 0 0 c c、ジルコニア製ビーズ径 0. 1 mm、充填量 8 0 %) にて解砕処理し、無機粒子の粒度分布を、D 5 0 = 1. 0 μm に調整した。粒度分布を調整した分散液に、非溶解イオン性バインダとして 7. 6 質量部 (固形分換算) のアクリルラテックス (固形分濃度 4 0 %、平均粒径 1 4 5 nm、最低成膜温度 0 °C 以下、構成モノマー: ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メタクリル酸) を添加することによって塗料 G を作製した。

20

【0 1 1 3】

塗料 H

使用した硫酸バリウムを、平均粒径 5 0 0 nm、一次粒径 3 0 0 nm、表面親水度 0. 8 4 である硫酸バリウムに変更し、解砕後の粒度分布を D 5 0 = 3 0 0 nm に変更したこと以外は塗料 G と同様に製造した。

【0 1 1 4】

[実施例 1-11, 比較例 1-8, 破膜例]

表 1 ~ 3 に示される基材、塗料、塗工方法、層構成、セパレータ製法などに従って、セパレータを作製し、上記物性又はセル特性の測定又は評価を行った。測定・評価結果も表 1 ~ 3 に示す。

30

【0 1 1 5】

[多孔層基材への塗料の塗工]

多孔層基材を繰出機より繰り出し、連続的に表面をコロナ放電処理を施し、塗料を、グラビアリバースコーターを用いて塗工し、続いて 6 0 °C の乾燥機で乾燥させて水を除去し、巻き取った。両面塗工の場合は、多孔層基材の裏面も同様に塗工し、多層セパレータを作製した。

【0 1 1 6】

40

[実施例 3 の転写]

表面処理された PET フィルム (東洋紡エステル E 5 1 0 0、東洋紡社製) に上記塗料 F を、グラビアリバースコーターを用いて塗工した。続いて、塗工層を 6 0 °C の乾燥機で乾燥させて水を除去し巻き取った。次に上記塗工層と多孔膜 A-1 を繰り出し、塗工層と多孔膜 A-1 を 4 0 °C の加熱ロールを用いて積層した後、PET フィルムを剥離することで塗工層を多孔膜 A-1 の表面上に転写し、多層セパレータを得た。

【0 1 1 7】

50

【表1】

		比較例1	実施例3	比較例3	比較例2	実施例1	実施例2
基材	共通様式	A-1	A-1	A-1	A-1	A-3	A-1
塗工	共通様式	E	F	F	A	—	D
	層構成	B/A/B	A/B	A/B	B/A/B	A/B/A	B/A/B
	製法	塗工	転写(親水)	塗工	塗工	共押出積層	塗工
無機粒子	一次粒径	1.0 μ m	1.0 μ m	1.0 μ m	1.0 μ m	40nm	1.0 μ m
無機粒子	表面親水度, —	0.98	0.98	0.98	0.98	0.62	0.98
無機粒子	含有割合, 質量%	92	79	79	95	90	100
NMR	r (AB)	40.2	48.9	26	44.2	52	62
	(%)@100ms						
	s (AB)	0.19	0.30	0.07	0.24	0.33	0.46
	(%/ms) 100ms~20ms						
	D (A)	2.8E-11	2.8E-11	2.8E-11	2.8E-11	3.2E-11	2.8E-11
	D (B)	4.0E-11	3.2E-11	4.0E-11	9.8E-11	1.8E-10	1.2E-10
	r (AB)/D (B)	1.0E+12	1.5E+12	6.5E+11	4.5E+11	2.9E+11	5.2E+11
	s (AB)/D (B)	4.8E+09	9.4E+09	1.7E+09	2.4E+09	1.8E+09	3.9E+09
厚み	多孔層A, μ m	9	9	9	9	3+3	9
	多孔層B, μ m	3+3	5	5	3+3	8	3
透気度	sec./100ml	302	172	177	182	98	156
突刺強度	gf	320	320	320	320	300	320
剥離強度	N/m	240	160	200	38	120	14
電池評価	ハイレートサイクル	C (63%)	C (70%)	D (44%)	C (68%)	B (72%)	B (78%)

【0118】

10

20

30

40

50

【表 2】

	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
基材	共通様式	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
塗工	共通様式	—	—	—	—	—	—	—
層構成	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	B/A/B
製法	共押出積層	共押出積層	共押出積層	共押出積層	共押出積層	共押出積層	共押出積層	共押出積層
無機粒子	一次粒径	90nm	200nm	200nm	200nm	700nm	2.4μm	1.4μm
無機粒子	表面親水度, —	0.68	0.6	0.6	0.78	0.68	0.84	0.74
無機粒子	含有割合, 質量%	95	97	70	97	95	70	95
NMR	r (AB)	80	83	55	75	81	58	80
	s (AB)	0.68	0.71	0.40	0.55	0.70	0.43	0.70
	(%/ms) 100ms~20ms	7.0E-11	7.0E-11	7.0E-11	7.0E-11	7.0E-11	7.0E-11	7.0E-11
	D(A)	1.8E-10	2.0E-10	1.1E-10	2.2E-10	2.2E-10	1.4E-10	1.2E-10
	D(B)	4.4E+11	4.2E+11	5.0E+11	3.4E+11	3.7E+11	4.1E+11	6.7E+11
	r (AB)/D(B)	3.8E+09	3.6E+09	3.6E+09	2.5E+09	3.2E+09	3.1E+09	5.4E+09
厚み	多孔層A, μm	3+3	3+3	3+3	3+3	3+3	3+3	3+3
	多孔層B, μm	10	10	8	10	10	8	10
	sec./100ml	90	82	88	86	80	88	77
透気度	gf	300	300	320	300	300	320	260
突刺強度	N/m	120	120	150	110	120	160	100
剥離強度	サイクル	A(92%)	A(92%)	B(76%)	A(90%)	A(92%)	B(78%)	A(86%)
電池評価	サイクル	A(92%)	A(92%)	B(76%)	A(90%)	A(92%)	B(78%)	A(86%)

【表 3】

		比較例4	比較例5	比較例6	破膜例	比較例7	比較例8
基材	共通様式	A-12	A-13	A-14	A-15	A-1	A-1
塗工	共通様式	—	—	—	—	G	H
	層構成	B/A/B	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B	A/B
	製法	共押出積層	共押出積層	共押出積層	共押出積層	塗工	塗工
無機粒子	一次粒径	15nm	16nm	1.4μm	3.5μm	1.0μm	300nm
無機粒子	表面親水度, —	0.03	0.26	0.2	0.98	0.84	0.84
無機粒子	含有割合, 質量%	60	98	95	95	92	92
NMR	r (AB) (%)@100ms	35	40	38	延伸時に破膜		
	s (AB) (%/ms) 100ms~20ms	0.16	0.20	0.18			
	D (A)	4.0E-11	2.8E-11	7.0E-11			
	D (B)	7.7E-11	8.2E-11	4.0E-11			
	r (AB)/D (B)	4.5E+11	4.9E+11	9.5E+11			
	s (AB)/D (B)	2.1E+09	2.4E+09	4.5E+09			
	多孔層A, μm	14	2+2	3+3			
厚み	多孔層B, μm	2+2	10	7			
透気度	sec./100ml	170	176	180			
突刺強度	gf	400	278	320			
剥離強度	N/m	180	150	180			
電池評価	ハイレートサイクル	D (42%)	D (55%)	C (63%)			
					D (44%)	D (40%)	

【符号の説明】

【0 1 2 0】

- 1 多孔層Aに含浸されたフッ化物イオンの拡散挙動
- 2 多孔層Bに含浸されたフッ化物イオンの拡散挙動
- 3 多孔層Aから多孔層Bに移動したフッ化物イオンの拡散挙動
- 4 多孔層Bから多孔層Aに移動したフッ化物イオンの拡散挙動

10

20

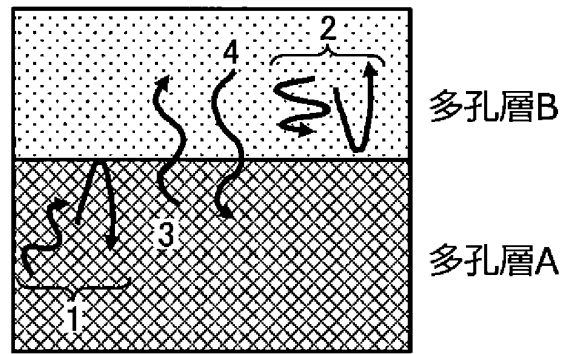
30

40

50

【図 1】

図1



10

20

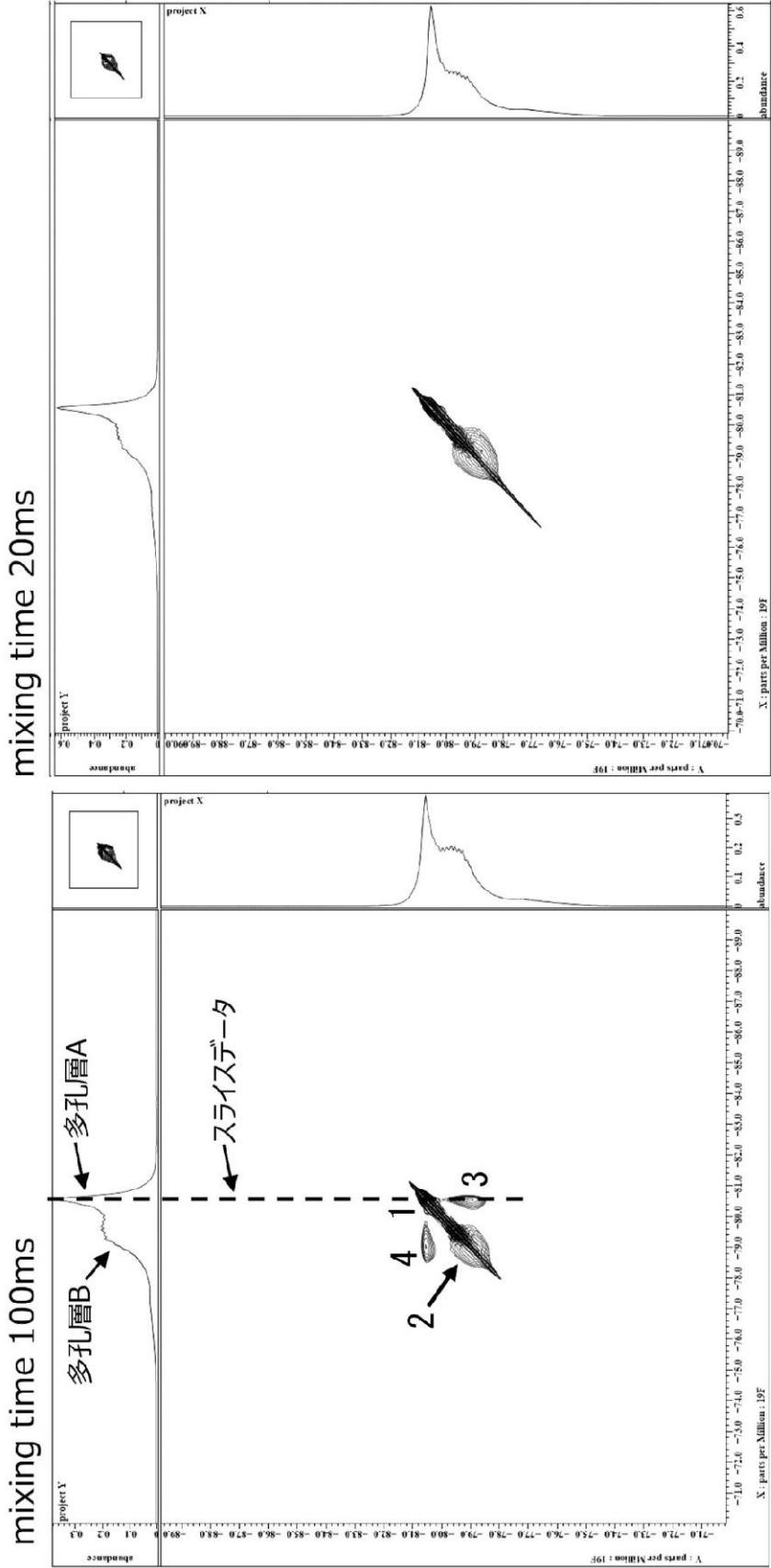
30

40

50

【図2】

図2



10

20

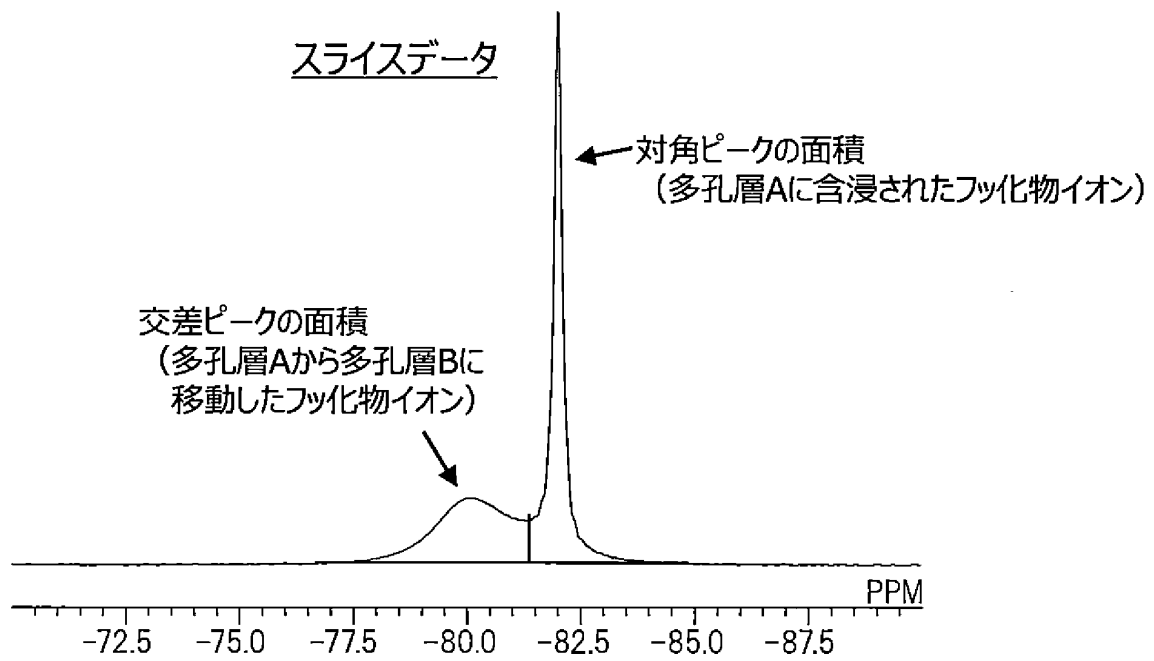
30

40

50

【図3】

図3



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 50/443 (2021.01) H 0 1 M 50/443 M
H 0 1 M 50/446 (2021.01) H 0 1 M 50/446
H 0 1 G 11/52 (2013.01) H 0 1 G 11/52

(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
(72)発明者 堀池 則子
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 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

審査官 宮田 透

(56)参考文献 特開2014-003025 (JP, A)
特開2009-185093 (JP, A)
特開2017-001402 (JP, A)
特開2017-080977 (JP, A)
特開2016-203621 (JP, A)
特開2015-141814 (JP, A)
米国特許出願公開第2016/0172645 (US, A1)
国際公開第2017/010480 (WO, A1)
国際公開第2017/073781 (WO, A1)
国際公開第2010/104077 (WO, A1)
国際公開第2013/073362 (WO, A1)
Yuria Saito, Wataru Morimura, Rika Kuratani, and Satoshi Nishikawa, Factors Controlling the Ionic Mobility of Lithium Electrolyte Solutions in Separator Membranes, The Journal of Physical Chemistry C, ACS Publications, 2016年, Volume 120, Issue 7, pp.3619-3624, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10538
江奈 武一郎, 蓄電材料の拡散性評価のためのパルス磁場勾配NMR, SCAS NEWS, 株式会社住化分析センター, 2015年, 2015-II, pp.7-10

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 50/40-50/497
H 0 1 G 11/52