

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7265084号  
(P7265084)

(45)発行日 令和5年4月25日(2023.4.25)

(24)登録日 令和5年4月17日(2023.4.17)

(51)Int.Cl.

F I

H 01 M	10/058	(2010.01)	H 01 M	10/058
H 01 M	10/052	(2010.01)	H 01 M	10/052
H 01 M	50/417	(2021.01)	H 01 M	50/417
H 01 M	50/42	(2021.01)	H 01 M	50/42
H 01 M	50/426	(2021.01)	H 01 M	50/426

請求項の数 14 (全 142 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-196333(P2022-196333)
(22)出願日	令和4年12月8日(2022.12.8)
(62)分割の表示	特願2022-15899(P2022-15899)の 分割
原出願日	令和3年3月12日(2021.3.12)
(65)公開番号	特開2023-22303(P2023-22303A)
(43)公開日	令和5年2月14日(2023.2.14)
審査請求日	令和5年2月10日(2023.2.10)
(31)優先権主張番号	特願2020-71830(P2020-71830)
(32)優先日	令和2年4月13日(2020.4.13)
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願2020-71768(P2020-71768)
(32)優先日	令和2年4月13日(2020.4.13)
(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 斎藤 都子
(74)代理人	100135895 弁理士 三間 俊介
(74)代理人	100191444 弁理士 明石 尚久

最終頁に続く

(54)【発明の名称】蓄電デバイスの製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

蓄電デバイスの製造方法であって、前記方法は、  
蓄電デバイス用セパレータを用意する工程であって、

前記蓄電デバイス用セパレータは、ポリオレフィンを含むA層と、無機粒子を含むB層と、熱可塑性ポリマーを含むC層とをそれぞれ少なくとも1層ずつ備える蓄電デバイス用セパレータであり、前記A層に含まれるポリオレフィンが、1種又は2種以上の官能基を有する、工程と；

正極と、負極と、前記蓄電デバイス用セパレータと、非水電解液とを外装体に収納する工程と；

前記収納後に、蓄電デバイス内で前記官能基同士が縮合反応してシロキサン結合による架橋構造を形成する反応工程と

を含む、蓄電デバイスの製造方法。

## 【請求項2】

前記A層に対し100μm四方面積のTOF-SIMS測定を行ったとき、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む島構造が1つ以上検出され、かつ前記島構造の大きさが9μm<sup>2</sup>以上245μm<sup>2</sup>以下である領域を備える、請求項1に記載の蓄電デバイスの製造方法。

## 【請求項3】

前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む島構造が前記セパレータに2つ以上

存在し、それぞれの前記島構造の重み付き重心位置間距離の最小値及び最大値のいずれもが、 $6 \mu\text{m}$ 以上 $135 \mu\text{m}$ 以下である、請求項2に記載の蓄電デバイスの製造方法。

**【請求項4】**

前記島構造はアルカリ土類金属を含み、前記アルカリ土類金属がカルシウムである、請求項2又は3に記載の蓄電デバイスの製造方法。

**【請求項5】**

前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、及びストロンチウムからなる群から選択される少なくとも一つである、請求項2又は3に記載の蓄電デバイスの製造方法。

**【請求項6】**

前記B層が無機粒子および樹脂バインダを含む無機多孔質層である、請求項1～4のいずれか一項に記載の蓄電デバイスの製造方法。

**【請求項7】**

前記樹脂バインダのガラス転移温度( $T_g$ )が $-50^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ である、請求項6に記載の蓄電デバイスの製造方法。

**【請求項8】**

前記B層に含まれる無機粒子の含有量が、前記B層の全質量を基準として、5質量%～99質量%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の製造方法。

**【請求項9】**

前記無機粒子が、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、酸化鉄、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素、シリコンカーバイド、水酸化酸化アルミニウム、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、ケイ藻土、ケイ砂、およびガラス纖維からなる群から選択される少なくとも一つである、請求項1～8のいずれか一項に記載の蓄電デバイスの製造方法。

**【請求項10】**

前記C層に含まれる前記熱可塑性ポリマーが、(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリル酸を重合単位として含む、請求項1～9のいずれか一項に記載の蓄電デバイスの製造方法。

**【請求項11】**

前記C層が前記B層を被覆する面積の割合が5%～98%である、請求項1～10のいずれか一項に記載の蓄電デバイスの製造方法。

**【請求項12】**

前記C層に含まれる前記熱可塑性ポリマーが、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン(PVDF-HFP)、及びポリフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン(PVDF-CTFE)から成る群から選択される少なくとも一つのフッ素原子含有ビニル化合物を含む、請求項1～11のいずれか一項に記載の蓄電デバイスの製造方法。

**【請求項13】**

電解液浸漬後の前記蓄電デバイス用セパレータを $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $150^{\circ}\text{C}$ まで加熱した時の熱応答指数を、最小二乗近似法を用いて式(1)にフィッティングしたとき、rateの範囲が $3.5 \leq \text{rate} \leq 150$ である、請求項1～12のいずれか一項に記載の蓄電デバイスの製造方法。

**【数1】**

$$\text{式 (1)} \quad (\text{熱応答指数}) = \frac{\max}{1 + \exp \frac{T_0 - T}{\text{rate}}}$$

10

20

30

40

50

## 【請求項 14】

電解液浸漬後の前記蓄電デバイス用セパレータを  $2^{\circ}\text{C}/\text{m in}$  で  $150^{\circ}\text{C}$  まで加熱した時の熱応答指数を、最小二乗近似法を用いて式(1)にフィッティングしたとき、 $T_0$ の範囲が  $110 \leq T_0 \leq 150$ 、 $\max$  の範囲が  $0.1 \leq \max \leq 3.0$  である、請求項1～13のいずれか一項に記載の蓄電デバイスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、ポリオレフィン微多孔膜、並びにこれを用いた蓄電デバイス用セパレータ及び蓄電デバイスなどに関する。 10

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリオレフィン微多孔膜は、優れた電気絶縁性及びイオン透過性を示すことから、蓄電デバイス用セパレータ、例えば、電池用セパレータ、及びコンデンサー用セパレータ等として使用されている。特に、ポリオレフィン微多孔膜は、リチウムイオン二次電池のセパレータとして使用されており、リチウムイオン二次電池は、例えば、携帯電話、ノート型パソコン等の小型電子機器だけでなく、電気自動車、電動バイク等の電動車両など様々な製品に搭載されている。

## 【0003】

近年、小型電子機器や電気自動車を中心として、蓄電デバイスの更なる高出力化、高エネルギー密度化、及びサイクル特性の向上等が求められている。それに伴い、蓄電デバイスの安全性の水準も厳格になってきており、例えば局所短絡が発生したとしても熱暴走に至らない、より安全性の高い蓄電デバイスが求められている。 20

## 【0004】

特許文献1は、セパレータと電極との分離を抑制し、かつ、セパレータの耐熱性を向上することを目的として、多孔質膜と、多孔質膜の少なくとも一方の表面に形成され、無機粒子が層全体の80体積%以上を占める無機粒子層と、無機粒子層の表面に形成され、無機粒子層と一体化された多孔質の樹脂層と、を備えるリチウムイオン二次電池用セパレータを記載している。

## 【0005】

特許文献2は、シャットダウン特性とメルトダウン特性の向上等を目的として、多孔質の架橋ポリオレフィン基材と、その表面の一部または全部に積層された無機多孔質層とを備えるセパレータを記載している。 30

## 【0006】

特許文献3は、機械的及び熱的安定性を維持しつつ、厚さ、重み、体積を減らすこと等を目的として、シロキサン架橋結合を有する多孔質ポリオレフィン基材と、その少なくとも一面上に位置する高分子バインダ層を含む、架橋ポリオレフィンセパレータを記載している。

## 【0007】

特許文献4は、シャットダウン機能と高温耐破性を両立させ、蓄電デバイスの安全性、出力及び/又はサイクル安定性を確保することを目的として、シラン変性ポリオレフィンを含む蓄電デバイス用セパレータであって、電解液と接触するとシラン変性ポリオレフィンのシラン架橋反応が開始されることを特徴とする、蓄電デバイス用セパレータを記載している。 40

## 【0008】

特許文献5及び6は、電極接着性、耐熱性、機械的物性、電池の高出力化、及び高寿命化の特性を兼ね備えたセパレータを提供することを目的として、架橋されたシラン変性ポリオレフィンを含む多孔質基材と、上記基材上に位置する無機コーティング層を含むセパレータを記載している。

## 【0009】

10

20

30

40

50

他方、電池安全性を確保するために、セパレータ内に架橋構造を形成することによって、シャットダウン機能の発動と破膜温度の向上の両立を図ることが提案されている（特許文献7～14）。例えば、特許文献7～12には、シラン変性ポリオレフィン含有セパレータと水との接触などにより形成されるシラン架橋構造が記述されている。特許文献13には、紫外線、電子線などの照射によるノルボルネンの開環から形成される架橋構造が記述されている。特許文献14には、セパレータの絶縁層が、架橋構造を有する（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンーブタジエンゴムバインダなどを有することが記述されている。

#### 【0010】

リチウムイオン電池用の部材については正極、負極材料、電解液及びセパレータが用いられている。これらの部材のうち、セパレータについては、その絶縁材料としての性格から電気化学反応又は周辺部材に対して不活性であることが求められてきた。一方で、リチウムイオン電池の負極材料は、その開発当初から初充電時の化学反応による固体電解質界面（SEI）形成によって負極表面の電解液の分解を抑制する技術が確立されている（非特許文献3）。またセパレータにポリオレフィン樹脂を用いたとしても、正極表面では高電圧下において酸化反応が誘起され、セパレータの黒色化、表面劣化などの事例も報告されている。

#### 【0011】

以上の思想のもとで、蓄電デバイス用セパレータの材料について、電気化学反応又はその他の化学反応に対して不活性な化学構造を採用するため、ポリオレフィン製微多孔膜の開発及び実用化が広く展開されている。

#### 【0012】

また、蓄電デバイス用セパレータの作製時に、単数の微多孔膜又は複数の微多孔膜の積層体を基材として用い、基材の面上に、熱可塑性樹脂層、耐熱性樹脂層、水溶性樹脂層などの機能層又は機能膜を形成することも提案されている（特許文献16～19）。

#### 【0013】

また、蓄電デバイス用セパレータの作製時に、単数の微多孔膜又は複数の微多孔膜の積層体を基材として用い、基材の面上に、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）系樹脂含有層、PVDF系樹脂及び無機フィラーを含有する層などの活性層を形成することも提案されている（特許文献18及び20）。

#### 【0014】

また、蓄電デバイス用セパレータの作製時に、単数の微多孔膜又は複数の微多孔膜の積層体を基材として用い、基材の面上に全芳香族ポリアミド（アラミドとも呼ばれる）等の耐熱性樹脂層を形成したり（特許文献16）、又は基材の両面に、アラミド等を含む多孔膜、及びセルロースエーテル等の水溶性樹脂を含む多孔膜をそれぞれ積層したりすることが提案されている（特許文献19）。

#### 【0015】

しかしながら、樹脂としてポリオレフィンを採用する限り、セパレータの機械的な微多孔構造を改良しても、性能向上に限界があった。例えば、ポリオレフィンの融点以上でのセパレータ耐熱安定性、又はオレフィンユニットが有する電気陰性度によって、電解液との親和性又は保液性が不十分であることによって、Liイオン又はその溶媒和したイオンクラスターのセパレータ内の透過性が満足できない。

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

##### 【0016】

【特許文献1】特開2020-64879号公報

【特許文献2】韓国登録特許第10-1943491号公報

【特許文献3】韓国公開特許第2019-0108438号公報

【特許文献4】国際公開第2020/075866号

【特許文献5】韓国公開特許第10-2018-0147041号公報

10

20

30

40

50

【特許文献6】韓国公開特許第10-2018-0147042号公報

【特許文献7】特開平9-216964号公報

【特許文献8】国際公開第97/44839号

【特許文献9】特開平11-144700号公報

【特許文献10】特開平11-172036号公報

【特許文献11】特開2001-176484号公報

【特許文献12】特開2000-319441号公報

【特許文献13】特開2011-071128号公報

【特許文献14】特開2014-056843号公報

【特許文献15】特開平10-261435号公報

10

【特許文献16】国際公開第2008/156033号

【特許文献17】特許第6580234号公報

【特許文献18】特許第6367453号公報

【特許文献19】国際公開第2012/018132号

【特許文献20】韓国特許公開第10-2020-0026172号公報

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】Pekka Pyykko及びMichiko Atsumi著、「Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1-118」、Chem. Eur. J., 2009, 15, 186-197

20

【非特許文献2】Robin Walsh著、「Bond dissociation energy values in silicon-containing compounds and some of their implications」、Acc. Chem. Res., 1981, 14, 246-252

【非特許文献3】リチウムイオン二次電池（第2版） 日刊工業新聞社 発行

【非特許文献4】基礎高分子化学 東京化学同人 発行

【非特許文献5】ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 22594-22601

【非特許文献6】Energy Storage Materials 2018, 10, 246-267

【非特許文献7】The Chemistry of Organic Silicon Compounds Vol.2, Wiley (1998), Chap. 4

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0018】

本開示は、より安全性の高い蓄電デバイス用セパレータ、及びこれを用いた蓄電デバイス等を提供することを目的とする。

【0019】

例えば、特許文献1～6に記載の蓄電デバイス用セパレータは、局所短絡発生時の安全性において更に改善の余地があった。したがって、第一の実施形態において、本開示は、局所短絡に伴い熱暴走に至る可能性が低減された、より安全性の高い蓄電デバイス用セパレータ、及び蓄電デバイスを提供することを目的とする。

【0020】

また、近年、モバイルデバイス搭載用途又は車載用リチウムイオン二次電池の高出力化と高エネルギー密度化が進んでいる一方、電池セルの小型化と長期使用時の安定なサイクル放充電性能が求められている。そのため、薄膜（例えば $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下）で高品位（例えば、物性均一性があり、かつ樹脂凝集物がない）なセパレータが必要とされている。さらには、電池安全性の水準についても、以前より厳格となっており、特許文献7, 8にも記載されるように、シャットダウン機能と高温破膜性を有するセパレータ、及びその安定な製造方法が期待されている。これに関連して、シャットダウン温度の水準として $150^{\circ}\text{C}$ よりも低いほど望ましく、また破膜温度の水準としては高温であるほど望ましい。

【0021】

しかしながら、特許文献7～14に記載される架橋方法は、いずれもセパレータ製膜のインプロセスで、又はセパレータ製膜直後のバッチで行われるものである。したがって、特

40

50

許文献7～14に記載される架橋構造の形成後には、セパレータの塗工加工及びスリットを行わなければならず、その後の電極との積層・捲回工程では内部応力が増加するため、作製された電池が変形することがある。例えば、加温により架橋構造を形成すると、その架橋構造を有するセパレータの内部応力が常温又は室温で増加することがある。さらに、紫外線、電子線などの光照射により架橋構造を形成すると、光の照射が不均一になり、架橋構造が不均質になることがある。これは、セパレータを構成する樹脂の結晶部周辺が電子線により架橋され易いためであると考えられる。

#### 【0022】

なお、特許文献15には、電解液にスクシンイミド類などを添加することによってリチウムイオン2次電池のサイクル特性を向上させる技術が記述されている。しかしながら、特許文献15に記載の技術は、セパレータの構造を特定することによってサイクル特性の向上を図るものではない。10

#### 【0023】

また、特許文献16～19に記載されるようなセパレータ基材上の樹脂機能層又は樹脂機能膜の形成には、セパレータを備える蓄電デバイスの釘刺試験における安全性について改良の余地がある。

#### 【0024】

また、非特許文献5に示されるように、近年、LIB電池高容量化の有力候補の一つとして、NMC型正極のハイニッケル化が注目されている。しかしながら、NMCの比率が従来の(1:1:1)から、(4:3:3)、(6:2:2)、(8:1:1)等のようになるにつれ正極結晶構造の耐熱性が低下し、熱分解とともにO<sub>2</sub>を放出し易くなり、連続的に、電池中の有機物の引火、又は爆発に至る。特に、NMC(622)、又はNMC(811)の正極は、従来のNMC(111)又はNMC(433)より顕著に低温領域から分解反応の開始が見られる。また、同様な傾向で、NMC以外にも、LAC型正極などの構成正極における結晶不安定性の問題(熱分解)がある。したがって、LIB電池高容量化には、熱分解又はO<sub>2</sub>放出を起こし易い正極という潜在的な課題がある。20

#### 【0025】

他方、非特許文献6より、電池釘刺試験の一連の過程で、釘貫通後に部分短絡による電池内部発熱の化学・物理変化の一連の時間的な変化が明らかにされている。特に、電池の発熱モードから、急激な暴走モードに切り替えるには、非特許文献5に記載の正極分解時のO<sub>2</sub>放出現象が強く関係する傾向がある。30

#### 【0026】

以上より、高電池容量、エネルギー密度が期待される高ニッケル含有NMC系正極で構成した電池は、従来のNMC系電池よりも釘刺試験において、短時間で急激な引火・爆発に至ることが問題であり、釘貫通時の周辺短絡を著しく抑制する必要がある。このような電池は、車載用途での事故又は災害時の破壊において、安全に取り扱うことが難しく、破壊モードを模擬した釘刺安全性の改善が大きな課題である。

#### 【0027】

また、特許文献18及び20に記載のようなセパレータ基材への従来のPVD系樹脂塗工には、熱収縮の抑制に課題があり、高温(例えは200°C以上)での熱収縮性とホットボックス試験性について改良の余地がある。40

#### 【0028】

さらに、非特許文献5に示されるように、近年、LIB電池高容量化の有力候補の一つとして、NMC型正極のハイニッケル化が注目されている。しかしながら、NMCの比率が従来の(1:1:1)から、(4:3:3)、(6:2:2)、(8:1:1)等のようになるにつれ正極結晶構造の耐熱性が低下し、熱分解とともにO<sub>2</sub>を放出し易くなり、連続的に、電池中の有機物の引火、又は爆発に至る。特に、高電池容量、及び高エネルギー密度が期待されるNMC(622)、又はNMC(811)正極は、150°C～160°C付近より分解開始が見られる。このような正極構成のLIBを、車載用途での事故又は火災時でさえも安全に取り扱うためには、150°Cにおける耐熱安定性の向上が課題である50

。

## 【0029】

また、特許文献16及び19に記載のようなセパレータ基材への従来の耐熱性樹脂及び／又は水溶性樹脂の塗工には、セパレータを備える蓄電デバイスの高温（例えば150°C以上）でのバーインパクト破壊試験について改善の余地がある。

## 【0030】

さらに、非特許文献5に示されるように、近年、LIB電池高容量化の有力候補の一つとして、NMC型正極のハイニッケル化が注目されている。しかしながら、NMCの比率が従来の（1：1：1）から、（4：3：3）、（6：2：2）、（8：1：1）等のようになるにつれ正極結晶構造の耐熱性が低下し（例えば、約250°Cでの結晶分解・O<sub>2</sub>放出）、熱分解とともにO<sub>2</sub>を放出し易くなり、連続的に、電池中の有機物の引火、又は爆発に至る。特に、NMC（622）、又はNMC（811）正極のような高ニッケル含有の場合には、150°C～160°C付近より分解開始が見られる。現在、各国の研究機関又は企業により高ニッケル含有NMCの結晶構造安定化の研究が進められており、NMCの表面処理又は微量不純物の含有調整などで改善が見られるものの、150°C～160°Cで結晶分解・O<sub>2</sub>放出を根本的に解決できていない。また、同様な傾向で、NMC以外にも、LAC正極などの構成正極における結晶不安定性の問題（熱分解）がある。このような正極材料を用いた高エネルギー密度LIBを車載用途へ展開した際に、万が一の場合の車両衝突事故での安全性の確保が課題である。すなわち、外力による電池構造破壊時に、火災などの高温状態でも、電池が爆発しないことが求められている。したがって、NMC正極などの最も厳しい条件下で、150°Cからの結晶分解を想定した電池安全性を改善する研究が求められる。10 20

## 【0031】

したがって、第二の実施形態において、本開示は、蓄電デバイスの安全性、例えば、釘刺試験における安全性、熱収縮性とホットボックス試験性、及び高温バーインパクト破壊試験性の少なくとも一つを向上させることができる蓄電デバイス用セパレータ、並びにそれを用いる蓄電デバイス組み立てキット、蓄電デバイス及び蓄電デバイスの製造方法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】

## 【0032】

本開示の実施形態の例を以下の項目に列記する。30

## [1]

ポリオレフィンを含むA層と、無機粒子を含むB層と、熱可塑性ポリマーを含むC層とをそれぞれ少なくとも1層ずつ備える蓄電デバイス用セパレータであって、上記A層に含まれるポリオレフィンが、1種又は2種以上の官能基を有し、上記官能基は、蓄電デバイス内で上記官能基同士が縮合反応してシロキサン結合による架橋構造を形成する官能基を含む、蓄電デバイス用セパレータ。

## [2]

上記A層に対し100μm四方面積のTOF-SIMS測定を行ったとき、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む島構造が1つ以上検出され、かつ上記島構造の大きさが9μm<sup>2</sup>以上245μm<sup>2</sup>以下である領域を備える、項目1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。40

## [3]

上記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む島構造が上記セパレータに2つ以上存在し、それぞれの上記島構造の重み付き重心位置間距離の最小値及び最大値のいずれもが、6μm以上135μm以下である、項目2に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

## [4]

上記島構造はアルカリ土類金属を含み、上記アルカリ土類金属がカルシウムである、項目2又は3に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

## [5]

50

上記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、及びストロンチウムからなる群から選択される少なくとも一つである、項目2又は3に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[6]

上記B層が無機粒子および樹脂バインダを含む無機多孔質層である、項目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。

[7]

上記樹脂バインダのガラス転移温度( $T_g$ )が−50°C～90°Cである、項目6に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[8]

上記B層に含まれる無機粒子の含有量が、上記B層の全質量を基準として、5質量%～99質量%である、項目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。

10

[9]

上記無機粒子が、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、酸化鉄、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素、シリコンカーバイド、水酸化酸化アルミニウム、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、パイロフライライト、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、アスペスト、ゼオライト、ケイ藻土、ケイ砂、およびガラス纖維からなる群から選択される少なくとも一つである、項目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。

20

[10]

上記C層に含まれる上記熱可塑性ポリマーが、(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリル酸を重合単位として含む、項目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。

[11]

上記C層が上記B層を被覆する面積の割合が5%～98%である、項目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。

[12]

上記C層に含まれる上記熱可塑性ポリマーが、ポリフッ化ビニリデンーエキサフルオロプロピレン(PVDF-HFP)、及びポリフッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン(PVDF-CTFE)から成る群から選択される少なくとも一つのフッ素原子含有ビニル化合物を含む、項目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。

30

[13]

電解液浸漬後の上記蓄電デバイス用セパレータを2°C/minで150°Cまで加熱した時の熱応答指数を、最小二乗近似法を用いて式(1)にフィッティングしたとき、rateの範囲が3.5 ≤ rate ≤ 150である、項目1～12のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【数1】

$$\text{式 (1)} \quad (\text{熱応答指数}) = \frac{\max}{1 + \exp \frac{T_0 - T}{\text{rate}}}$$

40

[14]

電解液浸漬後の上記蓄電デバイス用セパレータを2°C/minで150°Cまで加熱した時の熱応答指数を、最小二乗近似法を用いて式(1)にフィッティングしたとき、 $T_0$ の範囲が110 ≤  $T_0$  ≤ 150、maxの範囲が0.1 ≤ max ≤ 3.0である、項目1～13のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[15]

50

基材としてのポリオレフィン製微多孔膜と、上記ポリオレフィン製微多孔膜の少なくとも片面に形成された表面層とを備える蓄電デバイス用セパレータであって、  
上記ポリオレフィン製微多孔膜に含まれるポリオレフィンが、1種又は2種以上の官能基を有し、かつ

蓄電デバイスへの収納後に、(1)上記官能基同士が縮合反応するか、(2)上記官能基が上記蓄電デバイス内部の化学物質と反応するか、又は(3)上記官能基が他の種類の官能基と反応して、架橋構造が形成されることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。

[16]

基材としてのポリオレフィン製微多孔膜と、上記ポリオレフィン製微多孔膜の少なくとも片面に形成された熱可塑性ポリマー含有層とを備える蓄電デバイス用セパレータであって  
、  
10

上記ポリオレフィン製微多孔膜に含まれるポリオレフィンが、1種又は2種以上の官能基を有し、かつ

蓄電デバイスへの収納後に、(1)上記官能基同士が縮合反応するか、(2)上記官能基が上記蓄電デバイス内部の化学物質と反応するか、又は(3)上記官能基が他の種類の官能基と反応して、架橋構造が形成されることを特徴とする、項目15に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[17]

上記熱可塑性ポリマー含有層の上記基材に対する被覆面積割合が、5%～90%である、  
項目16に記載の蓄電デバイス用セパレータ。  
20

[18]

上記熱可塑性ポリマー含有層に含まれる熱可塑性ポリマーが、(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリル酸の重合単位を含む、項目16又は15に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[19]

上記熱可塑性ポリマー含有層に含まれる熱可塑性ポリマーのガラス転移温度が、-40°C～105°Cである、項目16～18のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[20]

基材としてのポリオレフィン製微多孔膜と、上記ポリオレフィン製微多孔膜の少なくとも片面に配置された活性層とを備える蓄電デバイス用セパレータであって、  
30

上記ポリオレフィン製微多孔膜に含まれるポリオレフィンが、1種又は2種以上の官能基を有し、かつ

蓄電デバイスへの収納後に、(1)上記官能基同士が縮合反応するか、(2)上記官能基が上記蓄電デバイス内部の化学物質と反応するか、又は(3)上記官能基が他の種類の官能基と反応して、架橋構造が形成されることを特徴とする、項目15に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[21]

上記活性層が、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン(PVDF-HFP)  
、及びポリフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン(PVDF-CTFE)から成る群から選択される少なくとも一つのフッ素原子含有ビニル化合物と、無機粒子とを含有する、項目20に記載の蓄電デバイス用セパレータ。  
40

[22]

上記活性層における上記フッ素原子含有ビニル化合物と上記無機粒子との質量比(フッ素原子含有ビニル化合物/無機粒子)が、5/95～80/20である、項目20又は21に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[23]

上記フッ素原子含有ビニル化合物の重量平均分子量が、 $0.6 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^6$   
である、項目20～22のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[24]

基材としてのポリオレフィン製微多孔膜と、  
50

上記ポリオレフィン製微多孔膜の少なくとも片面に積層された、耐熱性樹脂を含有する耐熱性多孔質層と

を備える蓄電デバイス用セパレータであって、

上記ポリオレフィン製微多孔膜に含まれるポリオレフィンが、1種又は2種以上の官能基を有し、かつ

蓄電デバイスへの収納後に、(1)上記官能基同士が縮合反応するか、(2)上記官能基が上記蓄電デバイス内部の化学物質と反応するか、又は(3)上記官能基が他の種類の官能基と反応して、架橋構造が形成されることを特徴とする、項目15に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[25]

10

上記耐熱性多孔質層は、平均粒子径が0.2μm～0.9μmの無機フィラーを30質量%～90質量%含有する、項目24に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[26]

上記耐熱性樹脂が、全芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリケトン、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド及びセルロースから成る群から選択される少なくとも1種を含む、項目24又は25に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[27]

上記耐熱性樹脂が、パラ型芳香族ポリアミド、及び／又はメタ型芳香族ポリアミドを含む、項目24～26のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

20

[28]

上記化学物質が、上記ポリオレフィン製微多孔膜に含まれる電解質、電解液、電極活物質、添加剤又はそれらの分解物のいずれかである、項目16～27のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[29]

上記架橋構造が、上記ポリオレフィンの非晶部が架橋された非晶部架橋構造である、項目16～28のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[30]

上記非晶部が、選択的に架橋された、項目28に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[31]

30

上記ポリオレフィンが、官能基変性ポリオレフィン、又は官能基を有する单量体を共重合されたポリオレフィンである、項目16～30のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[32]

上記架橋構造が、共有結合、水素結合又は配位結合のいずれかを介した反応により形成される、項目16～31のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[33]

上記共有結合を介した反応が、下記反応(I)～(IV)：

(I) 複数の同一官能基の縮合反応；

(II) 複数の異種官能基間の反応；

(III) 官能基と電解液の連鎖縮合反応；及び

(IV) 官能基と添加剤の反応；

40

から成る群から選択される少なくとも1つである、項目32に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[34]

上記配位結合を介した反応が、下記反応(V)：

(V) 複数の同一官能基が、金属イオンとの配位結合を介して架橋する反応；  
である、項目33に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[35]

上記反応(I)及び／又は(II)が、蓄電デバイス内部の化学物質により触媒的に促進

50

される、項目33に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[36]

上記反応(I)が、複数のシラノール基の縮合反応である、項目33に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[37]

上記反応(IV)が、上記蓄電デバイス用セパレータを構成する化合物R<sub>x</sub>と上記添加剤を構成する化合物R<sub>y</sub>との求核置換反応、求核付加反応又は開環反応であり、上記化合物R<sub>x</sub>は、官能基xを有し、かつ上記化合物R<sub>y</sub>は、連結反応ユニットy<sub>1</sub>を有する、項目33に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[38]

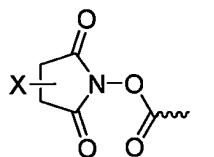
10

上記反応(IV)が求核置換反応であり、

上記化合物R<sub>x</sub>の官能基xが、-OH、-NH<sub>2</sub>、-NH-、-COOH及び-SHから成る群から選択される少なくとも1つであり、かつ

上記化合物R<sub>y</sub>の連結反応ユニットy<sub>1</sub>が、CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-、ArSO<sub>2</sub>-、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-、ArSO<sub>3</sub>-、及び下記式(y<sub>1</sub>-1)～(y<sub>1</sub>-6)：

【化1】



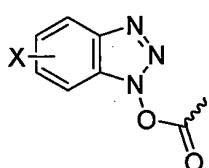
(y<sub>1</sub>-1)

20

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

【化2】

30

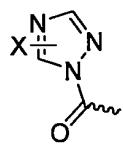


(y<sub>1</sub>-2)

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

【化3】

40

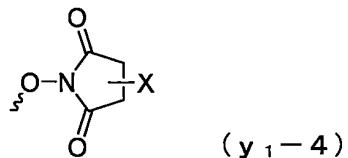


(y<sub>1</sub>-3)

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

50

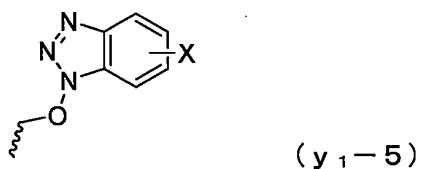
【化4】



10

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

【化5】



20

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

【化6】



30

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

で表される1価の基から成る群から選択される少なくとも2つである、項目37に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

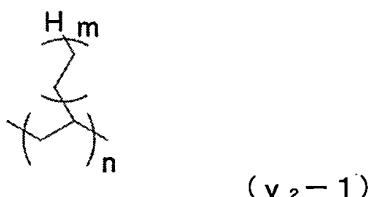
[39]

上記反応(IV)が求核置換反応であり、

上記化合物Ryが、上記連結反応ユニットy<sub>1</sub>に加えて鎖状ユニットy<sub>2</sub>を有し、かつ上記鎖状ユニットy<sub>2</sub>が、下記式(y<sub>2</sub>-1)～(y<sub>2</sub>-6)：

【化7】

40



{式中、mは、0～20の整数であり、かつnは、1～20の整数である。}

50

【化8】



{式中、nは、1～20の整数である。}

【化9】

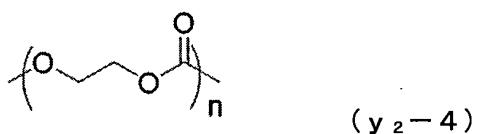
10



{式中、nは、1～20の整数である。}

【化10】

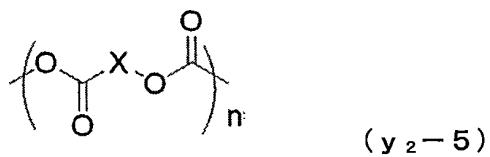
20



{式中、nは、1～20の整数である。}

【化11】

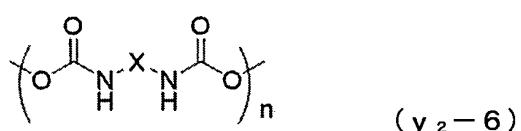
30



{式中、Xは、炭素数1～20のアルキレン基、又はアリーレン基であり、かつnは、1～20の整数である。}

【化12】

40



{式中、Xは、炭素数1～20のアルキレン基、又はアリーレン基であり、かつnは、1～20の整数である。}

で表される2価の基から成る群から選択される少なくとも1つである、項目37又は38

50

に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

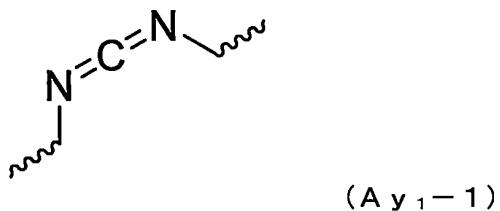
【化10】

上記反応（IV）が求核付加反応であり、

上記化合物 Rx の官能基 x が、-OH、-NH<sub>2</sub>、-NH-、-COOH 及び-SH から成る群から選択される少なくとも 1 つであり、かつ

上記化合物 Ry の連結反応ユニット y<sub>1</sub> が、下記式 (Ay<sub>1</sub>-1) ~ (Ay<sub>1</sub>-6) :

【化13】



10

【化14】



20

【化15】



30

【化16】

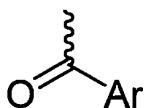


40

{式中、Rは、水素原子又は1価の有機基である。}

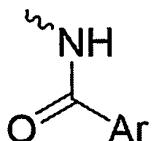
50

【化17】

(A y<sub>1</sub>-5)

【化18】

10

(A y<sub>1</sub>-6)

で表される基から成る群から選択される少なくとも1つである、項目37に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

20

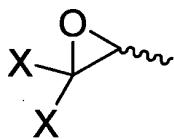
[41]

上記反応（IV）が開環反応であり、

上記化合物R<sub>x</sub>の官能基Xが、-OH、-NH<sub>2</sub>、-NH-、-COOH及び-SHから成る群から選択される少なくとも1つであり、かつ

上記化合物R<sub>y</sub>の連結反応ユニットy<sub>1</sub>が、下記式（RO<sub>y</sub><sub>1</sub>-1）：

【化19】

(RO<sub>y</sub><sub>1</sub>-1)

30

{式中、複数のXは、それぞれ独立に、水素原子又は1価の置換基である。}

で表される少なくとも2つの基である、項目37に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[42]

上記反応（V）において、上記金属イオンが、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>及びLi<sup>+</sup>から成る群から選択される少なくとも1つである、項目34に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

40

[43]

上記官能基を有するポリオレフィンが、上記官能基の架橋構造を形成する脱水縮合触媒を含有するマスター・バッチ樹脂ではない、項目1～42のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[44]

(A) 電極と、項目1～43のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータとの積層体又は捲回体を収納している、外装体；及び

(B) 非水電解液を収納している容器；  
を備える、蓄電デバイス組み立てキット。

[45]

50

正極と、負極と、項目 1～4 3 のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータと、非水電解液とを含む、蓄電デバイス。

【4 6】

正極、負極、項目 1～4 3 のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ、及び非水電解液を含む蓄電デバイスであって、上記正極は、ニッケルーマンガンーコバルト (NMC) 系リチウム含有正極、オリビン型リン酸鉄リチウム (LFP) 系正極、コバルト酸リチウム (LCO) 系正極、ニッケルーコバルトーアルミ (NCA) 系リチウム含有正極、及びマンガン酸リチウム (LMO) 系正極からなる群から選択される少なくとも一つである、蓄電デバイス。

【発明の効果】

10

【0 0 3 3】

本開示によれば、より安全性の高い蓄電デバイス用セパレータ、及びこれを用いた蓄電デバイス等を提供することができる。

【0 0 3 4】

第一の実施形態において、本開示によれば、局所短絡に伴い熱暴走に至る可能性が低減された、より安全性の高い蓄電デバイス用セパレータ、及びこれを用いた蓄電デバイス等を提供することができる。

【0 0 3 5】

第二の実施形態において、本開示は、蓄電デバイスの安全性、例えば、釘刺試験における安全性、熱収縮性とホットボックス試験性、及び高温バーインパクト破壊試験性の少なくとも一つ向上させることができる蓄電デバイス用セパレータ、及びこれを用いた蓄電デバイス等を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0 0 3 6】

【図1】図1 (A) は、非架橋ポリオレフィン基材層と無機粒子層とを有する蓄電デバイス用セパレータの両端を開放した状態で熱収縮させたときの挙動を示す模式図である。図1 (B) は、非架橋ポリオレフィン基材層と無機粒子層とを有する蓄電デバイス用セパレータの両端を固定した状態で熱収縮させたときの挙動を示す模式図である。

【図2】図2は、非架橋ポリオレフィン基材層と無機粒子層とを有する蓄電デバイス用セパレータの両端を開放した状態で熱収縮させたときの挙動を示す模式図である。

30

【図3】図3 (A) は、架橋ポリオレフィン基材層と無機粒子層とを有する蓄電デバイス用セパレータの両端を開放した状態で熱収縮させたときの挙動を示す模式図である。図3 (B) は、架橋ポリオレフィン基材層と無機粒子層とを有する蓄電デバイス用セパレータの両端を固定した状態で熱収縮させたときの挙動を示す模式図である。

【図4】図4は、架橋ポリオレフィン基材層と、無機粒子層と、熱可塑性ポリマー層とを有する蓄電デバイス用セパレータを備える蓄電デバイスにおいて、局所短絡が生じた際の挙動を示す模式図である。

【図5】図5は、非架橋ポリオレフィン基材層と、無機粒子層と、熱可塑性ポリマー層とを有する蓄電デバイス用セパレータを備える蓄電デバイスにおいて、局所短絡が生じた際の挙動を示す模式図である。

40

【図6】図6は、非架橋ポリオレフィン基材層と、熱可塑性ポリマー層とを有する蓄電デバイス用セパレータを備える蓄電デバイスにおいて、局所短絡が生じた際の挙動を示す模式図である。

【図7】図7は、架橋ポリオレフィン基材層と、無機粒子層とを有する蓄電デバイス用セパレータを備える蓄電デバイスにおいて、局所短絡が生じた際の挙動を示す模式図である。

【図8】図8は、非架橋ポリオレフィン基材層と、無機粒子層とを有する蓄電デバイス用セパレータを備える蓄電デバイスにおいて、局所短絡が生じた際の挙動を示す模式図である。

【図9】図9は、TOF-SIMS測定における、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類

50

金属を含む島構造の模式図である。

【図10】図10は、結晶構造のラメラ（結晶部）、非晶部およびそれらの間の中間層部に分かれた高次構造を有する結晶性高分子を説明するための模式図である。

【図11】図11は、ポリオレフィン分子の結晶成長を説明するための模式図である。

【図12】図12は、高温バーインパクト破壊試験（衝撃試験）の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0037】

《蓄電デバイス用セパレータ》

蓄電デバイス用セパレータ（以下、単に「セパレータ」ともいう。）は、絶縁性とリチウムイオン透過性が必要なため、一般的には、多孔質体構造を有する絶縁材料である紙、ポリオレフィン製不織布又は樹脂製微多孔膜などから形成される。特に、リチウムイオン電池においては、セパレータの耐酸化還元劣化及び緻密で均一な多孔質構造を構築できるポリオレフィン製微多孔膜がセパレータ基材として優れている。

10

【0038】

第一の実施形態において、蓄電デバイス用セパレータは、ポリオレフィンを含むA層と、無機粒子を含むB層と、熱可塑性ポリマーを含むC層とをそれぞれ少なくとも1層ずつ備える。A層に含まれるポリオレフィンは、1種又は2種以上の官能基を有する。官能基は、蓄電デバイス内で官能基同士が縮合反応してシロキサン結合による架橋構造を形成する官能基を含む。

20

【0039】

第二の実施形態において、蓄電デバイス用セパレータは、基材としてのポリオレフィン製微多孔膜と、その少なくとも片面に形成された表面層とを備え、ポリオレフィン製微多孔膜に含まれるポリオレフィンが、1種又は2種以上の官能基を有し、かつセパレータの蓄電デバイスへの収納後に、（1）上記官能基同士が縮合反応するか、（2）上記官能基が蓄電デバイス内部の化学物質と反応するか、又は（3）上記官能基が他の種類の官能基と反応して、架橋構造が形成される。

30

【0040】

第二の実施形態において、蓄電デバイス用セパレータは、基材としてのポリオレフィン製微多孔膜と、その少なくとも片面に形成された熱可塑性ポリマー含有層とを備えることが好ましい。ポリオレフィン製微多孔膜に含まれるポリオレフィンが、1種又は2種以上の官能基を有し、かつセパレータの蓄電デバイスへの収納後に、（1）上記官能基同士が縮合反応するか、（2）上記官能基が蓄電デバイス内部の化学物質と反応するか、又は（3）上記官能基が他の種類の官能基と反応して、架橋構造が形成される。

30

【0041】

第二の実施形態において、蓄電デバイス用セパレータは、基材としてのポリオレフィン製微多孔膜と、その少なくとも片面に配置された活性層とを備えることが好ましい。ポリオレフィン製微多孔膜に含まれるポリオレフィンが、1種又は2種以上の官能基を有し、かつセパレータの蓄電デバイスへの収納後に、（1）上記官能基同士が縮合反応するか、（2）上記官能基が蓄電デバイス内部の化学物質と反応するか、又は（3）上記官能基が他の種類の官能基と反応して、架橋構造が形成される。蓄電デバイスへの収納後に上記反応（1）～（3）のいずれかにより架橋構造を形成することができる化学架橋性セパレータ基材と、PVDF系樹脂含有層、PVDF系樹脂及び無機粒子を含有する層などの活性層とを組み合わせ、基材の架橋ゲル化に加えて、蓄電デバイス中の電極材と活性層の接着によって、高温（例えば200°C以上）での熱収縮性とホットボックス試験性を相乗的に向上させることができる。

40

【0042】

第二の実施形態において、蓄電デバイス用セパレータは、基材としてのポリオレフィン製微多孔膜と、その少なくとも片面に積層された、耐熱性樹脂を含有する耐熱性多孔質層とを備えることが好ましい。ポリオレフィン製微多孔膜に含まれるポリオレフィンが、種又は2種以上の官能基を有し、かつセパレータの蓄電デバイスへの収納後に、（1）上記官

50

能基同士が縮合反応するか、(2)上記官能基が蓄電デバイス内部の化学物質と反応するか、又は(3)上記官能基が他の種類の官能基と反応して、架橋構造が形成される。これまでに、外力による電池構造破壊を模擬した衝撃試験：バーインパクト試験にはセパレータフィルムの機械的な強度に着目した研究が多く、高い引張強度を有するセパレータは外力を受けても、破れずに短絡を抑制できることが分かってきた。しかしながら、150°Cのような高温状態では、ポリエチレン(P.E.)製微多孔膜は融解しており、短絡を抑制できない。他方、アラミド樹脂のような耐熱性樹脂を微多孔膜と複合化しても、アラミド樹脂のみが薄膜状に残されるため、電池内部で電極分解又は他の化学反応によるガス発生によりアラミド樹脂の薄膜状構造が破壊されて、電極間の短絡に至ることがある。蓄電デバイスへの収納後に上記反応(1)～(3)のいずれかにより架橋構造を形成することができる化学架橋性セパレータ基材と、耐熱性樹脂を含有する耐熱性多孔質層とを組み合わせ、基材の架橋ゲル化に加えて、基材に積層された多孔質層の耐熱性によって、高温(例えば150°C以上)でのバーインパクト破壊試験性を相乗的に改善することができる。結晶融解したP.E.微多孔膜中に架橋化構造を設けることにより流動性が低く、基材は、アラミド樹脂の融解又は軟化した状態と相溶又は混合することができないので、電極同士の接触を抑制できる。このような、高温での低流動性樹脂層は、万が一の場合に、正極からの分解O<sub>2</sub>発生が伴う状態でも短絡・引火・爆発を抑制することができる。また、アラミド樹脂等の耐熱性樹脂は、極性官能基が多く含まれており、電解液と高い親和性を示す。蓄電デバイス内架橋構造を有する基材に耐熱性樹脂を塗布することで、蓄電デバイスへの組み込み・注液後に、耐熱性樹脂層から基材へ電解液を均一に供給でき、基材が均一な架橋構造を構築できることが実験的に明らかになった。

## 【0043】

蓄電デバイス用セパレータの全体の厚み(総厚)は、絶縁性を確保する観点から、好ましくは2μm以上、より好ましくは4μm以上である。蓄電デバイス用セパレータの総厚は、イオン透過性、及び蓄電デバイスのエネルギー密度を高める観点等から、好ましくは40μm以下、より好ましくは20μm以下である。

## 【0044】

I. 第一の実施形態における蓄電デバイス用セパレータ

## 【0045】

## 〈ポリオレフィン基材層〉

本願明細書において、ポリオレフィンを含むA層を、単に「ポリオレフィン基材層」ともいう。ポリオレフィン基材層は、単層構造であることが好ましい。単一構造とは、単一材料で構成される層であり、単一材料で構成されれば、孔径の大きな粗大構造層と孔径の小さな緻密構造層を含んでもよい。

## 【0046】

ポリオレフィン基材層は、典型的にはポリオレフィンを主成分として含む微多孔膜であり、好ましくはポリオレフィン微多孔膜である。「主成分として含む」とは、合計質量を基準として、対象の成分を50質量%以上含有することをいう。ポリオレフィン基材層に含まれるポリオレフィンは、微多孔膜を構成する樹脂成分の合計質量を基準として、例えば50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、99質量%以上、又は100質量%であってよい。

## 【0047】

ポリオレフィンとしては、特に限定されないが、好ましくは炭素原子数3～10個のオレフィンをモノマー単位として含むポリオレフィンであってよい。そのようなポリオレフィンとしては、例えば、エチレン又はプロピレンの単独重合体、並びにエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、及びノルボルネンから成る群より選ばれる少なくとも2つのオレフィンモノマーから形成される共重合体などが挙げられ、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、及びこれらの組み合わせである。

## 【0048】

10

20

30

40

50

ポリエチレンの中でも、低密度ポリエチレン（LDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、及び超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）が挙げられ、微多孔が閉塞せずに、より高温で熱固定（「HS」と略記することがある。）が行えるという観点から、高密度ポリエチレン（HDPE）、及び超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）が好ましい。一般に、低密度ポリエチレン（LDPE）とは、密度0.925 g/cm<sup>3</sup>未満、中密度ポリエチレン（MDPE）とは、密度0.925 g/cm<sup>3</sup>以上0.942 g/cm<sup>3</sup>未満、高密度ポリエチレン（HDPE）とは、密度0.942 g/cm<sup>3</sup>以上0.970 g/cm<sup>3</sup>未満、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）とは、密度0.970 g/cm<sup>3</sup>以上、重量平均分子量（Mw）が1,000,000以上のポリエチレンを指す。ポリエチレンの密度は、JIS K7112（1999）<sup>10</sup>に記載の「D）密度勾配管法」に従って測定することができる。

#### 【0049】

ポリプロピレンとしては、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、及びアタクティックポリプロピレン等が挙げられる。エチレンとプロピレンとの共重合体としては、エチレン-プロピレンランダム共重合体、及びエチレン-プロピレンラバー等が挙げられる。

#### 【0050】

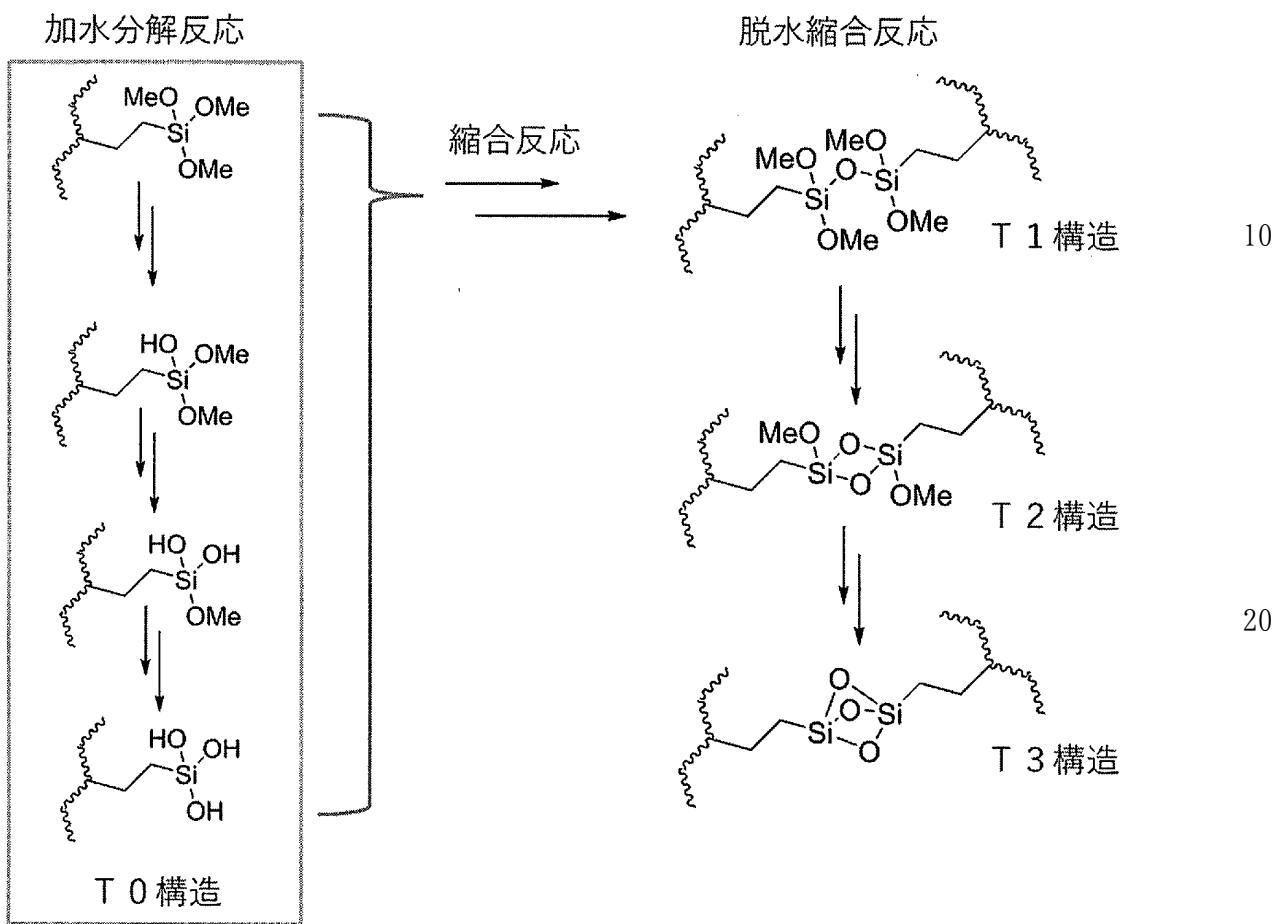
ポリオレフィン基材層に含まれるポリオレフィンは、1種又は2種以上の官能基であって、蓄電デバイス内で官能基同士が縮合反応してシロキサン結合による架橋構造を形成する官能基（以下、本願明細書において「架橋性官能基」ともいう。）を有するポリオレフィンを含む。<sup>20</sup>

#### 【0051】

架橋性官能基は、ポリオレフィンの主鎖にグラフトされていることが好ましい。架橋性官能基としては、架橋性シラン基、例えばトリアルコキシシリル基（-Si(OR)<sub>3</sub>）及び/又はジアルコキシシリル基（-Si(OR)<sub>2</sub>）であり、式中、Rは、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、又はこれらの組み合わせであり、好ましくはメチル、エチル、n-プロピル又はこれらの組み合わせである。架橋性シラン基としては、より好ましくは、メトキシシリル基、及びエトキシシリル基であり、より好ましくはトリメトキシシリル基（-Si(OMe)<sub>3</sub>）である。アルコキシシリル基は、水による加水分解反応を経てシラノール基へ変換され、縮合反応を起こし、電池内でシロキサン結合を形成することができる。下式に、Rがメチルである場合の架橋反応の例を示す。T0構造から、T1構造、T2構造又はT3構造に変化する割合は任意である。<sup>30</sup>

#### 【0052】

## 【化20】



30

## 【0053】

シラン変性ポリオレフィン（以下、「樹脂a」ともいう。）において、主鎖とグラフト間は共有結合で繋がれている。共有結合を形成する構造としては、特に制限されないが、例えば、アルキル、エーテル、グリコール、エステル等が挙げられる。

## 【0054】

均一なSi含有分子構造の配置、またLiイオン配位中間体の平衡状態の寿命の観点から、樹脂aの架橋反応を行う前の段階では、樹脂aには、シラノールユニットが0.03～1.0モル%含まれる、すなわちシラノールユニット変性率が0.03～1.0モル%であることが好ましい。シラノールユニット変性率は、より好ましくは0.05～0.35モル%、さらに好ましくは0.07～0.32モル%、特に好ましくは0.08～0.30モル%、最も好ましくは0.12～0.28モル%である。本願発明者らは、シラン変性ユニットが主にセパレータの非結晶部に、より好ましくは非結晶部のみに存在すること、シラン変性ユニット同士の距離、及び-10°C～80°Cでの熱振動運動等に着目して、上記シラノールユニット変性量であると、樹脂aが架橋反応を構築しやすい分子構造を有する傾向にあることを見いだした。上記T0、T1、T2及びT3構造は、いずれもLiイオンとの配位中間体を構築することが可能だが、Liイオンが非結晶部でSi原子間に配位し、配位脱離及び再配位がランダムに進行すると考えられるため、樹脂aのシラノールユニット変性量を上記範囲に調整することで、より顕著な効果が得られる。

## 【0055】

40

50

均一な S i 含有分子構造の配置、また L i イオン配位中間体の平衡状態の寿命の観点から、樹脂 a は、プロピレン (C<sub>3</sub>) ユニット 0. 01 ~ 2. 0 モル%により、ブテン (C<sub>4</sub>) ユニット 0. 01 ~ 2. 0 モル%により、又は C<sub>3</sub> ユニットと C<sub>4</sub> ユニットの合計 0. 01 ~ 2. 0 モル%により変性されることが好ましい。この場合の炭素数は、上記式中の R 基と連結基の両方を考慮するものとする。

## 【0056】

同様の観点から、樹脂 a の C<sub>3</sub> ユニット変性率は、0. 01 ~ 1. 2 モル%であることがより好ましく、0. 01 ~ 0. 75 モル%であることがさらに好ましく、0. 02 ~ 0. 60 モル%であることが特に好ましく、0. 05 ~ 0. 30 モル%であることが最も好ましい。

10

## 【0057】

均一な S i 含有分子構造の配置、また L i イオン配位中間体の平衡状態の寿命の観点から、樹脂 a の架橋反応を行う前の段階では、樹脂 a の C<sub>4</sub> ユニット変性率としては、0. 01 ~ 1. 0 モル%がより好ましく、0. 30 ~ 0. 70 モル%がさらに好ましく、0. 48 ~ 0. 65 モル%が特に好ましい。他方、セパレータ製膜時の熱固定 (H S) 工程では、樹脂 a の C<sub>4</sub> ユニット変性率としては、0. 43 モル%以下が好ましく、0. 40 モル%以下がより好ましく、0. 1 モル%以下がさらに好ましい。

## 【0058】

均一な S i 含有分子構造の配置、また L i イオン配位中間体の平衡状態の寿命の観点から、樹脂 a の C<sub>3</sub> ユニットと C<sub>4</sub> ユニットの合計変性率としては、1. 5 モル%以下がより好ましく、1. 0 モル%以下がさらに好ましく、0. 6 モル%以下が特に好ましく、0. 3 モル%以下が最も好ましい。

20

## 【0059】

蓄電デバイスのサイクル特性と安全性の観点から、樹脂 a の数平均分子量 (M<sub>n</sub>) は、好みくは 10, 000 ~ 20, 000 であり、16, 000 以下であることがより好ましく、15, 000 以下であることがさらに好ましい。同様の観点から、樹脂 a の重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は、好みくは 45, 000 ~ 200, 000 であり、140, 000 以下であることがより好ましく、129, 000 以下であることがさらに好ましく、100, 000 以下であることが特に好ましく、72, 000 以下であることが最も好ましい。同様の観点から、樹脂 a の M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> は、好みくは 3. 0 ~ 1. 2 であり、4. 0 ~ 9. 0 であることがより好ましく、4. 1 ~ 8. 0 であることが更に好ましい。

30

## 【0060】

樹脂 a については、限定されるものではないが、その粘度平均分子量 (M<sub>v</sub>) は、例えば 20, 000 ~ 150, 000 でよく、その密度は、例えば 0. 90 ~ 0. 97 g / cm<sup>3</sup> でよく、その 190 °C でのメルトマスフローレート (MFR) は、例えば 0. 1 ~ 1. 5 g / min でよい。

## 【0061】

シラングラフト変性ポリエチレンを構成するポリエチレンとしては、1種単独のエチレンから構成されていてもよく、2種以上のエチレンから構成されていてもよい。異なるエチレンから構成された、2種以上のシラングラフト変性ポリエチレンが併用されてもよい。

40

## 【0062】

架橋反応は、蓄電デバイス内の環境で自発的に起こってもよく、又は外部刺激によって引き起こされてもよい。外部刺激としては、熱、及び光、例えば紫外線等が挙げられる。好みくは、架橋反応は、酸性条件、アルカリ性条件、また求核性能の低い塩基が存在する条件で、触媒反応として架橋反応が促進される。縮合により形成されたシロキサン結合は高い熱力学安定性を有する。C-C の結合エネルギーが 86 kJ/mol · mol<sup>-1</sup>、C-Si の結合エネルギーが 74 kJ/mol · mol<sup>-1</sup> であるのに対して、Si-O の結合エネルギーが 128 kJ/mol · mol<sup>-1</sup> であることから、シロキサン結合の熱力学的安定性が示唆される（非特許文献 1, 2）。そのため、例えば、反応系内に一定濃度のフッ化水素 (HF) や H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が存在することで、セパレータの高分子構造中のシラン変性ポ

50

リオレフィンのシロキサン結合への架橋反応を高収率で進行させ、セパレータに高耐熱性の構造を構築できる。

#### 【0063】

また、含Si化合物はFアニオンとの反応性が高いため、シロキサン結合でできた架橋点は高濃度のFアニオンによって分解される可能性がある。Si—Fの結合エネルギーは $160\text{ kJ/mol}$ と大変高く、Si—F結合は高い熱力学的安定性を有することから、平衡反応では系内の濃度が一定以下になるまでFアニオンが消費され続けると考えられる（非特許文献1, 2）。Fアニオンによる架橋点の分解反応は、シロキサン結合のC—Si結合またはSi—OSi結合の開裂反応であると推定される。化合物Me<sub>3</sub>Si—Xを用いてSi—Xの結合解離エネルギーを見積もる実験では、Si—Xの結合解離エネルギーDは、X=MeのときにD=394±8kJ/mol、X=OMeのときにD=513±11kJ/mol、X=FのときにD=638±5kJ/molとなることが過去に報告されている（非特許文献7）。また、酸性条件では、シロキサン結合のC—Si結合またはSi—OSi結合開裂後の生成物の安定性を考慮すると、Si—OSi結合が開裂し易く、Si—FおよびHO—Siとなることが推定される。そのため、反応系内のFアニオン濃度が一定以上になると、架橋点のシロキサン結合が分解され、セパレータの耐熱性が低下する可能性があると考えられる。  
10

#### 【0064】

本開示では、HFの濃度はPF<sub>6</sub>がヤンテラー効果により、PF<sub>5</sub>とHFが平衡に存在することを利用することで、シロキサン結合への架橋反応を促進させ、高い耐熱性を有するセパレータの電池内架橋反応の制御が可能になることを見出した。また、PF<sub>5</sub>とHFが平衡に存在することから、シロキサン結合の架橋反応を長期的かつ継続的に引き起こすことができ、架橋反応の確率を大幅に向上することができた。ポリエチレンの非結晶構造は高い絡み合い構造であり、一部の架橋構造が形成されただけでも、そのエントロピー弾性が顕著に増す。よって、非晶部の分子運動性が低下し、全てのシラノールユニットについてシロキサン結合を形成させることが難しい。本開示では、複数条件での添加を検討し、その課題を根本的に解決できた。  
20

#### 【0065】

後述する無機粒子を含むB層及び熱可塑性ポリマーを含むC層とともに、ポリオレフィン基材層が上記に説明したような架橋性官能基を有するポリオレフィンを含むことにより、後述局所短絡に伴い熱暴走に至る可能性が低減された、より安全性の高い蓄電デバイス用セパレータを提供することができる。その理由について、理論及び図面の態様に限定されないが、図面を参照しながら以下に説明する。  
30

#### 【0066】

図1(A)は、架橋されていないポリオレフィン基材層(1a)と無機粒子層(2)とを有する蓄電デバイス用セパレータ(10)の両端を開放した状態で熱収縮させたときの挙動を示す模式図である。両端を開放した状態では、熱収縮による応力(4)によって収縮した基材層が無機粒子層を持ち上げ、無機粒子層の座屈破壊(5)を生じ、また、突出した無機粒子層に引っ張られた基材層が引張破壊(6)を生じる。この挙動を段階的に説明したものが図2である。非架橋ポリオレフィン基材層(1a)と無機粒子層(2)とを有する蓄電デバイス用セパレータの両端を開放した状態で熱収縮させると、基材層に熱収縮による応力(4)のベクトルが集中する部分と疎になる部分とが生じ、これによって蓄電デバイス用セパレータが波形に変形する。このとき、波形になった無機粒子層の頂点で座屈破壊(亀裂)を生じ(5)、基材層が無機粒子層に引っ張られる(6)。更に変形が進むと、複数の亀裂が隆起し、基材層が引張破壊(6)されて空隙が生じる。再び図1に戻ると、図1(B)は、非架橋ポリオレフィン基材層(1a)と無機粒子層(2)とを有する蓄電デバイス用セパレータ(10)の両端を固定した状態で熱収縮させたときの挙動を示す模式図である。両端を固定した状態は、蓄電デバイス用セパレータが蓄電デバイス内に格納された状態を模している。両端を固定した状態では、熱収縮による応力(4)によって固定治具(20)の間でポリオレフィン基材層が破断し、熱収縮が進むにつれ隙間が  
40  
50

広がっていく。それに伴い、無機粒子層が、ポリオレフィン基材層の隙間に落ち込むよう変形する。

#### 【0067】

図3（A）は、架橋されたポリオレフィン基材層（1b）と無機粒子層（2）とを有する蓄電デバイス用セパレータ（10）の両端を開放した状態で熱収縮させたときの挙動を示す模式図である。架橋されたポリオレフィン基材層の場合も、両端を開放した状態では、図1（A）及び図2と同様に、熱収縮による応力（4）によって無機粒子層の座屈破壊（5）及び基材層の引張破壊（6）を生じる。しかしながら、図3（B）に示すように両端を固定した状態では、固定治具（20）の間で架橋ポリオレフィン基材層（1b）が破断することなく引き延ばされる傾向がある。蓄電デバイス用セパレータの高い安全性は、このような、非架橋ポリオレフィン基材層と架橋ポリオレフィン基材層の、両端を固定した状態での熱収縮における挙動の違いを前提に、後述する無機粒子層および熱可塑性ポリマー層との組み合わせにより実現される。  
10

#### 【0068】

より詳細に、図4は、架橋ポリオレフィン基材層（1b）と、無機粒子層（2）と、熱可塑性ポリマー層（3）とを有する蓄電デバイス用セパレータ（10）を備える蓄電デバイス（100）において、局所短絡（7）が生じた際の挙動を示す模式図である。局所短絡は、リチウムイオン二次電池の場合、低温で充放電サイクルを繰り返すことで負極活性物質層から成長するリチウムデンドライトによって引き起こされることがある。図4に示すように、蓄電デバイスに低温充放電サイクルを行った後、圧力（8）をかけると、局所短絡（7）が生じやすい。局所短絡が生じると、短絡部分が発熱し、周囲の架橋ポリオレフィン基材層が熱収縮しようとする。しかしながら、図3で説明したように、架橋ポリオレフィン基材層の破断が起こりにくく、また、無機粒子層が熱可塑性ポリマー層によって正極に固定されているため、無機粒子層の変形が起こりにくい。そのため、熱収縮による応力（4）がポリオレフィン基材層と無機粒子層との界面に集中し、局所短絡が切断されて、その結果、熱暴走が防止される。  
20

#### 【0069】

図5は、非架橋ポリオレフィン基材層（1a）を用いること以外は図4と同様にして、蓄電デバイス（100）に低温充放電サイクル及び圧力をかけて局所短絡（7）を生じた際の挙動を示す模式図である。ポリオレフィン基材層が非架橋であるため、図1及び2で説明したように、非架橋ポリオレフィン基材層が破断し、局所短絡の周囲に空隙が形成される。そのため、熱収縮による応力（4）がポリオレフィン基材層と無機粒子層との界面に集中せず、局所短絡が切断されにくい。  
30

#### 【0070】

図6は、無機粒子層を有しないこと以外は図5と同様にして、蓄電デバイス（100）に低温充放電サイクル及び圧力をかけて局所短絡（7）を生じた際の挙動を示す模式図である。図5と同様に、非架橋ポリオレフィン基材層が破断し、局所短絡の周囲に空隙が形成される。また、非架橋ポリオレフィン基材層の変形に伴い、熱可塑性ポリマー層（3）が周囲に引っ張られて、空隙がより大きくなる。そのため、熱収縮による応力（4）が集中せず、局所短絡が切断されにくい。  
40

#### 【0071】

図7は、熱可塑性ポリマー層を有しないこと以外は図4と同様にして、蓄電デバイス（100）に低温充放電サイクル及び圧力をかけて局所短絡（7）を生じた際の挙動を示す模式図である。熱可塑性ポリマー層を有しないため無機粒子層が変形しやすく、図4の場合と比べて熱収縮による応力の一部が無機粒子層の変形によって吸収される。そのため、熱収縮による応力がポリオレフィン基材層と無機粒子層との界面に集中しにくく、局所短絡が切断されにくい。

#### 【0072】

図8は、非架橋ポリオレフィン基材層（1a）を用いること以外は図7と同様にして、蓄電デバイス（100）に低温充放電サイクル及び圧力をかけて局所短絡（7）を生  
50

じた際の挙動を示す模式図である。熱可塑性ポリマー層を有しないため無機粒子層が変形しやすく熱収縮による応力(4)の一部が無機粒子層の変形によって吸収され、さらに、非架橋ポリオレフィン基材層が破断し、局所短絡の周囲に空隙が形成される。そのため、熱収縮による応力(4)がポリオレフィン基材層と無機粒子層との界面に集中せず、局所短絡が切断されにくい。

#### 【0073】

ポリオレフィン基材層は、耐酸化還元劣化及び緻密で均一な多孔質構造を得るため、シラン変性ポリオレフィン、及びシラン変性ポリオレフィン以外のポリオレフィン(以下、「シラン未変性ポリオレフィン」ともいう。)の両方を含むことが好ましい。シラン変性ポリオレフィン(以下、「樹脂a」と略記する。)と組み合わせるシラン未変性ポリオレフィンとしては、好ましくは、粘度平均分子量( $M_v$ )が2,000,000以上のポリオレフィン(以下、「樹脂b」と略記する。)、 $M_v$ が2,000,000未満のポリオレフィン(以下、「樹脂c」と略記する。)、又はこれらの組み合わせである。樹脂aに、特定の範囲の分子量を有する2種のシラン未変性ポリオレフィンを組み合わせることで、応力集中による局所短絡の切断を起こしやすく、より安全性に優れる蓄電デバイスを得ることができる。樹脂bとしては、より好ましくは、粘度平均分子量( $M_v$ )が2,000,000以上のポリエチレンであり、樹脂cとしては、より好ましくは、 $M_v$ が2,000,000未満のポリエチレンである。

#### 【0074】

蓄電デバイスのサイクル特性と安全性の観点から、樹脂bの数平均分子量( $M_n$ )は、好ましくは200,000~1,400,000、より好ましくは210,000~1,200,000、更に好ましくは250,000~1,000,000である。同様の観点から、樹脂bの重量平均分子量( $M_w$ )は、好ましくは1,760,000~8,800,000、より好ましくは1,900,000~7,100,000、更に好ましくは2,000,000~6,200,000である。同様の観点から、樹脂bの $M_w/M_n$ は、好ましくは3.0~12、より好ましくは4.0~9.0、更に好ましくは6.0~8.8である。同様の観点から、樹脂bの $M_v$ は、好ましくは2,000,000~10,000,000、より好ましくは2,100,000~8,500,000、更に好ましくは3,000,000~7,800,000、より更に好ましくは3,300,000~6,500,000である。

#### 【0075】

蓄電デバイスのサイクル特性と安全性の観点から、樹脂cの数平均分子量( $M_n$ )は、好ましくは20,000~250,000、より好ましくは30,000~200,000、更に好ましくは32,000~150,000、より更に好ましくは40,000~110,000である。同様の観点から、樹脂cの重量平均分子量( $M_w$ )は、好ましくは230,000~2,000,000、より好ましくは280,000~1,600,000、更に好ましくは320,000~1,200,000、より更に好ましくは400,000~1,000,000である。同様の観点から、樹脂cの $M_w/M_n$ は、好ましくは3.0~12、より好ましくは4.0~9.0、更に好ましくは6.0~8.8である。同様の観点から、樹脂cの $M_v$ は、好ましくは250,000~2,500,000、より好ましくは300,000~1,600,000、更に好ましくは320,000~1,100,000、より更に好ましくは450,000~800,000である。

#### 【0076】

ポリオレフィン基材層における樹脂aの含有量は、蓄電デバイスの安全性の観点から、ポリオレフィン原料の固形分の全質量を基準として、好ましくは3質量%~70質量%であり、より好ましくは5質量%~60質量%、さらに好ましくは10質量%~50質量%である。ポリオレフィン基材層におけるシラン未変性ポリオレフィンの合計含有量は、高いイオン透過性及び高い安全性の観点から、ポリオレフィン原料の固形分の全質量を基準として、好ましくは40質量%~95質量%、より好ましくは50質量%~90質量%、更に好ましくは60質量%~80質量%である。

10

20

30

40

50

## 【0077】

同様の観点から、ポリオレフィン原料中の樹脂bの含有量は、ポリオレフィン原料の固形分の全質量を基準として、好ましくは3質量%～70質量%であり、より好ましくは5質量%～60質量%、さらに好ましくは5質量%～40質量%である。

## 【0078】

同様の観点から、ポリオレフィン原料中の樹脂cの含有量は、ポリオレフィン原料の固形分の全質量を基準として、好ましくは1質量%～90質量%であり、より好ましくは5質量%～60質量%、さらに好ましくは5質量%～50質量%である。

## 【0079】

同様の観点から、ポリオレフィン原料中の樹脂bに対する樹脂aの質量比（樹脂aの質量／樹脂bの質量）は、好ましくは0.07～12.00であり、より好ましくは0.10～11.00であり、さらに好ましくは0.50～10.00である。 10

## 【0080】

同様の観点から、ポリオレフィン原料中の樹脂cに対する樹脂aの質量比（樹脂aの質量／樹脂cの質量）は、好ましくは0.07～12.00であり、より好ましくは0.10～11.00であり、さらに好ましくは0.20～10.00である。

## 【0081】

同様の観点から、ポリオレフィン原料中の樹脂cに対する樹脂bの質量比（樹脂bの質量／樹脂cの質量）は、好ましくは0.06～7.00であり、より好ましくは0.10～7.00であり、さらに好ましくは0.12～6.90である。 20

## 【0082】

ポリオレフィン基材層の膜厚は、好ましくは1.0μm以上であり、より好ましくは2.0μm以上であり、さらに好ましくは3.0μm以上である。ポリオレフィン基材層の膜厚が1.0μm以上であることにより、膜強度がより向上する傾向にある。ポリオレフィン基材層の膜厚は、好ましくは100μm以下であり、より好ましくは50μm以下であり、さらに好ましくは30μm以下である。ポリオレフィン基材層の膜厚が100μm以下であることにより、イオン透過性がより向上する傾向にある。

## 【0083】

ポリオレフィン基材層の150°C熱収縮率は、好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上、更に好ましくは20%以上である。150°C熱収縮率が10%以上であることにより、熱収縮時にかかる応力が大きくなるため局所短絡を切断しやすく、熱暴走をより効果的に防止することができる。 30

## 【0084】

## 〈無機粒子層〉

蓄電デバイス用セパレータは、無機粒子を含むB層（以下、本願明細書において「無機粒子層」ともいう。）を更に備える。

## 【0085】

無機粒子は、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、酸化鉄、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素、シリコンカーバイド、水酸化酸化アルミニウム、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、アスペスト、ゼオライト、ケイ藻土、ケイ砂、およびガラス纖維からなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。アルミナとしては、 $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ等のアルミナ、ベーマイト等のアルミナ水和物が挙げられる。リチウムイオン電池に用いられる電解質に対する安定性が高い点で、 $\alpha$ -アルミナ、又はベーマイトが好ましい。 40

## 【0086】

無機粒子層に含まれる無機粒子の含有量は、無機粒子層の全質量を基準として、好ましくは5質量%～99質量%、より好ましくは10質量%～99質量%、更に好ましくは50質量%～98質量%、より更に好ましくは90質量%～97質量%である。無機粒子の含 50

有量が5質量%以上であると、セパレータの弾性率を高めることができ、より耐熱性の高いセパレータを得ることができる。無機粒子の含有量が99質量%以下であると、セパレータからの粉落ちを防止することができる。

#### 【0087】

無機粒子層は、無機粒子に加えて樹脂バインダを更に含む無機多孔質層であることが好ましい。樹脂バインダとしては、ステレンーブタジエン樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂等の樹脂材料を用いることができる。無機粒子層に含まれる樹脂バインダの含有量は、無機粒子層の全質量を基準として、好ましくは1質量%～50質量%、より好ましくは3質量%～10質量%である。樹脂バインダが1質量%以上であると、セパレータからの粉落ちを防止することができる。無機粒子の含有量が50質量%以下であると、セパレータの弾性率を高めることができ、より耐熱性の高いセパレータを得ることができる。10

#### 【0088】

樹脂バインダのガラス転移温度( $T_g$ )は、好ましくは $-50^{\circ}\text{C}$ ～ $90^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $-10^{\circ}\text{C}$ である。樹脂バインダのガラス転移温度( $T_g$ )が $-50^{\circ}\text{C}$ 以上であると接着性に優れ、 $90^{\circ}\text{C}$ 以下であるとイオン透過性に優れる傾向にある。

#### 【0089】

無機粒子層の膜厚は、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1.0\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $2.0\ \mu\text{m}$ 以上である。無機粒子層の膜厚が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることにより、より耐熱性の高いセパレータを得ることができる。無機粒子層の膜厚は、好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $6\ \mu\text{m}$ 以下である。無機粒子層の膜厚が $20\ \mu\text{m}$ 以下であることにより、イオン透過性がより向上する傾向にある。20

#### 【0090】

無機粒子層の弾性率は、好ましくは $0.05\text{ GPa}$ 以上、より好ましくは $0.1\text{ GPa}$ 以上である。無機粒子層の弾性率が $0.05\text{ GPa}$ 以上であると、局所短絡形成時に無機粒子層とポリオレフィン基材層との界面に応力集中を発生させやすく、熱暴走をより効果的に防止することができる。無機粒子層の弾性率は、好ましくは $10\text{ GPa}$ 以下、より好ましくは $5\text{ GPa}$ 以下、更に好ましくは $2\text{ GPa}$ 以下である。無機粒子層の弾性率が $10\text{ GPa}$ 以下であると、セパレータのハンドリング性が向上する。30

#### 【0091】

##### 〈熱可塑性ポリマー層〉

蓄電デバイス用セパレータは、熱可塑性ポリマーを含むC層（以下、本願明細書において「熱可塑性ポリマー層」ともいう。）を更に備える。熱可塑性ポリマー層は、無機粒子層の表面のうち、ポリオレフィン基材層に接していない面に積層されていることが好ましい。。

#### 【0092】

熱可塑性ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、 $\alpha$ -ポリオレフィン等のポリオレフィン樹脂；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマー又はこれらを含むコポリマー；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエンを単量体ユニットとして含むジエン系ポリマー若しくはこれらを含むコポリマー、又はこれらの水素化物；（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸等を単量体ユニットとして含み、かつポリアルキレングリコールユニットを有していないアクリル系ポリマー、（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸等を単量体ユニットとして含み、かつ1つ又は2つのポリアルキレングリコールユニットを有するアクリル系ポリマー、若しくはこれらを含むコポリマー、又はその水素化物；エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のゴム類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の、重合性官能基を有していないポリアルキレングリコール；ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル等の樹脂；アルキレングリコールユニットの繰り返し数が3以上であるエチレン性不飽和单量体を共重合ユニットとして有するコポリマー；及びこれ40

らの組み合わせが挙げられる。蓄電デバイスの安全性を向上させる観点から、熱可塑性ポリマーは、アクリル系ポリマーが好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリル酸の重合単位を重合単位として含むポリマーである。

#### 【0093】

熱可塑性ポリマーは、蓄電デバイスの安全性を向上させる観点から、ポリフッ化ビニリデンーエキサフルオロプロピレン(PVDF-HFP)、及びポリフッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン(PVDF-CTFE)から成る群から選択される少なくとも一つのフッ素原子含有ビニル化合物を含むこともまた好ましい。

#### 【0094】

熱可塑性ポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )は、 $-50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。熱可塑性ポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )が $-50^{\circ}\text{C}$ 以上であると接着性に優れ、 $150^{\circ}\text{C}$ 以下であるとイオン透過性に優れる傾向にある。

10

#### 【0095】

熱可塑性ポリマー層が無機粒子層の表面を被覆する面積割合は、好ましくは5%以上、より好ましくは20%以上、更に好ましくは50%以上である。熱可塑性ポリマー層の面積割合が5%以上であると、電極との接着性を向上させることができる。熱可塑性ポリマー層が無機粒子層の表面を被覆する面積割合は、好ましくは98%以下である。これによって、ポリオレフィン基材層の閉孔を抑制し、高い透気度を維持することができる。

#### 【0096】

熱可塑性ポリマー層を無機粒子層から $180^{\circ}$ の角度をなすように剥離するときの剥離強度( $180^{\circ}$ 剥離強度)は、好ましくは $0.01\text{N/m}$ 以上、より好ましくは $0.5\text{N/m}$ 以上である。熱可塑性ポリマー層の $180^{\circ}$ 剥離強度が $0.01\text{N/m}$ 以上であると、接着性に優れ、したがって無機粒子層の変形を抑え、安全性に優れた蓄電デバイス用セパレータを得ることができる。熱可塑性ポリマー層の $180^{\circ}$ 剥離強度は、ハンドリング性の観点から、好ましくは $30\text{N/m}$ 以下、より好ましくは $10\text{N/m}$ 以下である。

20

#### 【0097】

熱可塑性ポリマー層の膜厚は、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上である。熱可塑性ポリマー層の膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 以上であると、接着性に優れ、したがって無機粒子層の変形を抑え、安全性に優れた蓄電デバイス用セパレータを得ることができる。熱可塑性ポリマー層の膜厚は、イオン透過性を高める観点から、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。

30

#### 【0098】

##### 〈島構造〉

A層は、 $100\mu\text{m}$ 四方面積でTOF-SIMS測定を行ったとき、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含む島構造が少なくとも1つ以上検出されることが好ましい。島構造の大きさは、好ましくは $9\mu\text{m}^2 \sim 245\mu\text{m}^2$ 、より好ましくは $10\mu\text{m}^2 \sim 230\mu\text{m}^2$ 、更に好ましくは $11\mu\text{m}^2 \sim 214\mu\text{m}^2$ である。蓄電デバイス用セパレータは、 $100\mu\text{m}$ 四方面積のTOF-SIMS測定を行ったときに、カルシウムを含む島構造が2つ以上検出されることが更に好ましい。このとき、島構造の重心点間距離は、好ましくは $6\mu\text{m} \sim 135\mu\text{m}$ 、より好ましくは $8\mu\text{m} \sim 130\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $10\mu\text{m} \sim 125\mu\text{m}$ である。図9は、TOF-SIMS測定における、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含む島構造の模式図である。図10に模式的に示すように、 $100\mu\text{m}$ 四方面積で島構造(9)及び島構造同士の距離(d)を測定することができる。島構造の大きさ、重心点間距離を制御する方法としては、押出機の回転数、ポリオレフィン樹脂原料の分子量等により調整することが挙げられる。

40

#### 【0099】

$\text{LiF}_3\text{O}_3$ を含む電解液を使用した蓄電デバイスを製作する際に、各部材の持ち込む水分量によるばらつき等により、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属をポリオレフィン基材層内に凝集した島構造で不均一に分布させることでHFをアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属との塩としてトラップすることができる。アルカリ金属及び/又はアル

50

カリ土類金属は島構造の表面から段階的に消費されていくため、トラップ効果を長期間維持することができる。それによって、電池の劣化を長期的に抑制できるため好ましい。シロキサン架橋されたセパレータは、架橋後に過剰なHFが存在すると、架橋反応の逆反応である開結合反応を触媒する可能性がある。そのため、不均一に分布するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属でHFを持続的にトラップすることで、開結合反応を抑制し、シラン架橋セパレータの架橋構造の長期安定性を改善できると推測される。

#### 【0100】

アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム及びカリウム、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム及びストロンチウム等が挙げられる。島構造は、好ましくはアルカリ土類金属を含み、アルカリ土類金属は、好ましくはカルシウムである。ポリオレフィン基材層内にカルシウムを島構造の形で不均一に分布させることで、カルシウムが系内のHFをCaF<sub>2</sub>として消費し、HF濃度をより効率的に制御することが可能である。カルシウムは島構造の表面から徐々に消費されていくため、短期間で全て消費し尽くされることなく、トラップ効果を長期間維持することができると推測される。それによって、電池の劣化を長期的に抑制できるため好ましい。シロキサン架橋されたセパレータは、架橋後に過剰なHFが存在すると、架橋反応の逆反応である開結合反応を触媒する可能性がある。そのため、不均一に分布するカルシウムでHFを持続的にトラップすることで、開結合反応を抑制し、シラン架橋セパレータの架橋構造の長期安定性を改善できると推測される。電解質にLiPF<sub>6</sub>を含む場合も、同様に水分量のばらつき等による過剰量のFアニオンの発生が考えられる。ポリオレフィン基材層内にカルシウムを含む島構造を設けることでFアニオンをトラップし、同様にシロキサン結合の安定性を確保でき、長期間に亘ってセパレータの架橋構造を維持できることが実験的に分かった。10 20

#### 【0101】

##### 〈蓄電デバイス用セパレータの諸特性〉

蓄電デバイス用セパレータの気孔率は、好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上、さらに好ましくは40%以上である。セパレータの気孔率が20%以上であることにより、イオンの急速な移動に対する追従性がより向上する傾向にある。一方、セパレータの気孔率は、好ましくは80%以下、より好ましくは70%以下、さらに好ましくは60%以下である。セパレータの気孔率が80%以下であることにより、膜強度がより向上し、自己放電がより抑制される傾向にある。30

#### 【0102】

蓄電デバイス用セパレータの透気度は、膜の体積100cm<sup>3</sup>当たり、好ましくは50秒以上、より好ましくは60秒以上、更に好ましくは70秒以上である。セパレータの透気度が50秒以上であることにより、膜厚と気孔率と平均孔径のバランスがより向上する傾向にある。セパレータの透気度は、膜の体積100cm<sup>3</sup>当たり、好ましくは400秒以下、より好ましくは300秒以下、更に好ましくは250秒以下、より更に好ましくは200秒以下である。セパレータの透気度が400秒以下であることにより、イオン透過性がより向上する傾向にある。

#### 【0103】

蓄電デバイス用セパレータの膜厚は、好ましくは1.0μm以上であり、より好ましくは2.0μm以上であり、さらに好ましくは3.0μm以上である。セパレータの膜厚が1.0μm以上であることにより、膜強度がより向上する傾向にある。セパレータの膜厚は、好ましくは100μm以下であり、より好ましくは60μm以下であり、さらに好ましくは50μm以下である。セパレータの膜厚が100μm以下であることにより、イオン透過性がより向上する傾向にある。40

#### 【0104】

蓄電デバイス用セパレータの150°C熱収縮率および電解液中の150°C熱収縮率は、好ましくは50%以下であり、より好ましくは30%以下であり、さらに好ましくは10%以下である。セパレータの150°C熱収縮率および電解液中の150°C熱収縮率が50%以下であることにより、局所短絡発生時の電池安全性をより向上させることが出来る。蓄50

電デバイス用セパレータの150°C熱収縮率および電解液中の150°C熱収縮率は、好ましくは0.1%以上であり、より好ましくは0.2%以上であり、さらに好ましくは0.3%以下である。セパレータの150°C熱収縮率および電解液中の150°C熱収縮率が0.1%以上であることにより、気孔率と突刺強度のバランスがより向上する傾向にある。

#### 【0105】

内部短絡などの原因で電池が異常発熱を起こすと、高温になったセパレータが変形を起こす可能性がある。本願明細書において、この現象を「熱応答」と呼び、熱応答によるセパレータの面積変化率を「熱応答指数」と呼ぶ。熱による結晶性高分子の変形は非晶部の無配向化、結晶部の纖維構造のラメラ構造化などが原因で引き起こされることが報告されており、セパレータの熱応答指数は、ポリオレフィン基材層を構成する高分子樹脂中の分子鎖のうち、結晶部・非晶部が上記変化をおこすための活性化工エネルギーを超えた分子鎖の数に関係すると考えることができる。ところで、高分子の分子運動は主鎖の屈曲性（分子内相互作用）と分子間相互作用によって決まる。特に高分子固体の場合後者が重要な役割を果たし、高分子の温度を上げていくと分子間相互作用が弱まり、ミクロブラウン運動・マクロブラウン運動が活発化し結晶部・非晶部の変化が起きる。従って結晶部の高分子鎖のラメラ構造への移行・非晶部の高分子鎖の無配向化がおきるための活性化工エネルギーは分子間相互作用に依存すると考えることができる。また、分子間相互作用は高分子の分子量に依存する。高分子の分子量分布はその製法により異なるが、zimm型分布、wessels型分布（対数正規分布）、などの分布関数で近似されることが多い。従って高分子中の分子鎖ごとの上記活性化工エネルギーの分布もこれらの分布関数に従うと考えることができる。セパレータの熱応答指数を、上記活性エネルギーを超えた分子鎖の累積数とすると、熱応答は累積分布関数、例えばシグモイド関数により近似できることが予想できる。実際、発明者らが蓄電デバイス用セパレータを2°C/minで150°Cまで加熱した時の熱応答指数と温度の関係を、最小二乗法を用いて下記式（1）：

#### 【数2】

$$\text{式 (1)} \quad (\text{熱応答指数}) = \frac{\max}{1 + \exp \frac{T_0 - T}{\text{rate}}}$$

にフィッティングしたところ、決定係数R<sup>2</sup>が0.95以上となるようなmax、T<sub>0</sub>、rateが存在することが分かった。式中でmaxは熱応答指数の収束値に、T<sub>0</sub>は熱応答指数の変曲点に相当する。また式中でrateは熱応答指数の勾配、すなわち変形の激しさに関連するパラメータである。ポリオレフィン微多孔膜において、加熱による変形量は内部の空隙率電解液浸漬後の蓄電デバイス用セパレータを2°C/minで150°Cまで加熱した時の熱応答指数と温度の関係を、最小二乗法を用いて式（1）式に、決定係数R<sup>2</sup>が0.95以上となるようにフィッティングしたとき、rateの値は、好ましくは3.5以上であり、より好ましくは4.0以上であり、さらに好ましくは4.5以上である。上記rateが大きいほど熱応答はゆっくりと進行し、セパレータの熱応答に周囲の電極が巻き込まれることを防ぐことが出来る。熱応答による電池の破壊を防ぐ観点から、上記rateの値が3.5以上であることが好ましい。上記rateの値は、好ましくは150以下であり、より好ましくは100以下であり、さらに好ましくは50μm以下である。上記rateが小さいほど熱応答は急速に進行し、局所短絡発生時にリチウムデンドライトにかかる応力が大きくなる。局所短絡発生時の電池安全性を向上させる観点から、上記rateの値が150以下であることが好ましい。

#### 【0106】

上記式（1）において、T<sub>0</sub>の値は、好ましくは110≤T<sub>0</sub>≤150、より好ましくは115≤T<sub>0</sub>≤140、更に好ましくは120≤T<sub>0</sub>≤135である。上記T<sub>0</sub>の値は、熱応答の起きる温度に関係する。上記T<sub>0</sub>の範囲が上記範囲内であると、電池の通常の使

10

20

30

40

50

用温度域でセパレータが熱応答することを防ぎつつ、局所短絡発生時に的確にリチウムデンドライトを折り、局所短絡を停止することが出来る。上記式(1)において、 $m_{ax}$ の範囲は、好ましくは0.1 ≤  $m_{ax}$  ≤ 3.0、より好ましくは0.2 ≤  $m_{ax}$  ≤ 2.0、更に好ましくは0.5 ≤  $m_{ax}$  ≤ 1.0である。上記 $m_{ax}$ の値は、熱応答指数の収束値に関係する。上記 $m_{ax}$ の範囲が上記範囲内であると、局所短絡時にセパレータの熱応答による内部短絡の発生を防ぐことが出来る。

## 【0107】

上記式(1)において $r_{ate}$ 、 $T_0$ 、 $m_{ax}$ の値を制御する方法として、上記内容を鑑みるに、ポリオレフィン基材の分子量分布を調整する方法、および熱変形を抑制する効果を有する無機塗工層の機械的強度を制御する方法が考えられる。例えば、ポリオレフィン原料として、 $M_v = 200$ 万～900万のポリオレフィン(原料b)、及び $M_v = 50$ 万～200万のポリオレフィン(原料c)、そして、シラン変性ポリオレフィン原料として $M_v = 2$ 万～15万のシラン変性ポリオレフィン(原料a)の、合計3種類を用いることが好ましい。さらに好ましくは、それぞれの分子量に応じて、含有量の比率を調整する。さらに好ましくは、下記式(2)で計算されるポリオレフィン基材層の目付換算突刺強度と無機塗工層の目付の比の常用対数を調整することで、 $r_{ate}$ 、 $T_0$ 、 $m_{ax}$ の値を上記範囲内に收めることが容易である。なお、上記の原料組成においては、原料aは、ポリオレフィン基材層の全質量中の比率が3質量%～70質量%であり、それ以外に含まれる原料bと原料cの比率(樹脂bの質量/樹脂cの質量)が、0.06～7.00であることが好ましい。上記の常用対数は、0.1～3であることが好ましい。

## 【数3】

$$\text{式 (2)} \quad \log_{10} \left\{ \frac{\text{ポリオレフィン基材層の目付換算突刺強度}}{\text{無機塗工層の目付}} \right\}$$

## 【0108】

I I. 第二の実施形態における蓄電デバイス用セパレータ

## 【0109】

〈ポリオレフィン基材層〉

セパレータ基材を構成するポリオレフィンに含まれる官能基は、ポリオレフィンの結晶部に取り込まれず、非晶部において架橋されると考えられるので、第二の実施形態に係るセパレータは、蓄電デバイスへ収納された後に、周囲の環境又は蓄電デバイス内部の化学物質を利用して、架橋構造を形成し、それにより内部応力の増加又は作製された蓄電デバイスの変形を抑制して、釘刺試験時の安全性、熱収縮性とホットボックス試験性、及び高温バーインパクト破壊試験性の少なくとも一つを向上させることができる。

## 【0110】

(1) ポリオレフィンの官能基同士の縮合反応は、例えば、ポリオレフィンに含まれる2つ以上の官能基Aの共有結合を介した反応ができる。(3) ポリオレフィンの官能基と他の種類の官能基との反応は、例えば、ポリオレフィンに含まれる官能基Aと官能基Bの共有結合を介した反応ができる。

## 【0111】

また、(2) ポリオレフィンの官能基と蓄電デバイス内部の化学物質との反応において、例えば、ポリオレフィンに含まれる官能基Aは、蓄電デバイスに含まれる電解質、電解液、電極活物質、添加剤又はそれらの分解物のいずれかと、又は基材としてのポリオレフィン製微多孔膜に含まれる電解質、電解液、電極活物質、添加剤又はそれらの分解物のいずれかと、共有結合又は配位結合を形成することができる。ポリオレフィン製微多孔膜に電解質、電解液、電極活物質、添加剤又はそれらの分解物のいずれかを含有させるタイミン

10

20

30

40

50

グは問わず、セパレータの蓄電デバイスへの収納前、収納中、又は収納後でよい。また、反応（2）によれば、セパレータ内部だけでなく、セパレータと電極の間又はセパレータと固体電解質界面（S E I）の間にも架橋構造を形成して、蓄電デバイスの複数の部材間の強度を向上させることができる。

#### 【0112】

反応（1）～（3）のいずれかにより形成される架橋構造は、ポリオレフィンの非晶部が架橋された非晶部架橋構造であることが好ましい。セパレータ基材を構成するポリオレフィンに含まれる官能基は、ポリオレフィンの結晶部に取り込まれず、非晶部において架橋されると考えられるので、結晶部及びその周辺が架橋し易い従来の架橋型セパレータと比べて、シャットダウン機能と高温耐破膜性を両立しながら内部応力の増加又は作製された蓄電デバイスの変形を抑制することができ、ひいては蓄電デバイスの釘刺試験時の安全性、熱収縮性とホットボックス試験性、及び高温バーインパクト破壊試験性の少なくとも一つを確保することができる。同様の観点から、ポリオレフィンの非晶部は、より好ましくは、選択的に架橋されており、さらに好ましくは、結晶部よりも有意に架橋されている。シラン架橋構造などの非晶部架橋構造を有するポリオレフィン製微多孔膜のゲル化度は、好ましくは30%以上、より好ましくは70%以上である。

#### 【0113】

上記架橋反応機構・架橋構造については明らかではないが、本発明者らは以下のように考える。

#### 【0114】

##### (1) 高密度ポリエチレン製微多孔膜における結晶構造

高密度ポリエチレン等に代表されるポリオレフィン樹脂は図10に示すように、一般に結晶性高分子であり、結晶構造のラメラ（結晶部）、非晶部およびそれらの間の中間層部に分かれた高次構造を有する。結晶部、および結晶部と非晶部の間の中間層部においては、高分子鎖の運動性は低く、切り分けができるが、固体粘弾性測定では0～120°C領域に緩和現象が観測できる。他方、非晶部は高分子鎖の運動性が非常に高く、固体粘弾性測定では-150～-100°C領域に観測される。このことが後述するラジカルの緩和又はラジカルの移動反応、架橋反応などに深く関係する。

#### 【0115】

また、結晶を構成するポリオレフィン分子は単一ではなく、図11に例示されるように、複数の高分子鎖が小さなラメラを形成した後、ラメラが集合化し、結晶となる。このような現象は直接的に観測することが難しい。近年シミュレーションにより、学術的に研究が進められ、明らかになってきた。なお、ここでは、結晶とは、X線構造解析により計測される最小結晶の単位であり、結晶子サイズとして算出できる単位である。このように、結晶部（ラメラ内部）といえども、結晶中にも一部拘束されずに、運動性がやや高い部分が存在すると予測される。

#### 【0116】

##### (2) 電子線による架橋反応機構

次に、高分子への電子線架橋（以後、E B架橋に省略）反応機構は以下のとおりである。

(i) 数十 k G y から数百 k G y の電子線の照射、(i i) 反応対象物（高分子）への電子線の透過と二次電子発生、(i i i) 二次電子による高分子鎖中の水素の引き抜き反応とラジカル発生、(i v) ラジカルによる隣接水素の引き抜きと活性点の移動、(v) ラジカル同士の再結合による架橋反応またはポリエン形成。ここで、結晶部に発生したラジカルについては、運動が乏しいため、長期間に亘り存在し、かつ不純物等が結晶内へ進入できないため、反応・消光の確率が低い。このようなラジカル種は、Stable Radicalと呼ばれており、数ヶ月という長い期間で残存し、ESR測定によって、寿命を明らかにした。結果として、結晶内における架橋反応は乏しいと考えられる。しかし、結晶内部に僅かに存在する、拘束されていない分子鎖又は周辺の結晶-非晶中間層部では、発生したラジカルは、やや長寿命を有する。このようなラジカル種は、Persistent Radicalと呼ばれており、運動性のある環境下では、高い確率で分子鎖間

10

20

30

40

50

の架橋反応が進行すると考えられる。一方、非結晶部は運動性が非常に高いため、発生したラジカル種は寿命が短く、分子鎖間の架橋反応だけではなく、一本の分子鎖内のポリエン反応も高確率で進行すると考えられる。

以上の様に、結晶レベルのミクロな視野においては、EB架橋による架橋反応は結晶内部又はその周辺が局在していると推測できる。

### 【0117】

#### (3) 化学反応による架橋反応機構

ポリオレフィン樹脂中の官能基と蓄電デバイス若しくはポリオレフィン微多孔膜中に含まれる化学物質とを反応させ、又は蓄電デバイス若しくはポリオレフィン微多孔膜中に含まれる化学物質を触媒として用いることが好ましい。

前述のように、ポリオレフィン樹脂には結晶部と非晶部が存在する。しかし、前述の官能基は、立体障害のため結晶内部には存在せず、非晶部に局在する。このことは、一般的に知られており、ポリエチレン鎖状に僅かに含まれるメチル基のようなユニットは結晶中に取り込まれることはあるが、エチル基より嵩高いグラフトは取り込まれることはない（非特許文献2）。このため、電子線架橋と異なる反応による架橋点は、非晶部のみに局在する。

### 【0118】

#### (4) 架橋構造の違いと効果との関係

電池内部の化学反応による架橋反応では、反応生成物のモルフォロジーが相違する。本開示に至るまでの研究では、架橋構造の解明及び構造変化に伴うに微多孔膜の物性変化を明らかにするために、以下の実験により現象解明に至った。

まず、引張破断試験による膜の機械的物性を調査した。また、引張破断試験を行うと同時に、放射光を用いた *in-situ* X線構造解析により、結晶構造変化について解析した。結果は、EB架橋または化学架橋（前）未実施の膜を基準にすると、EB架橋膜は、ひずみ量が大きくなるにつれ、結晶部の細分化が抑制されていることが分かった。これは結晶部内又は周辺が選択的に架橋されたためである。それに伴い、ヤング率と破断強度が著しく向上し、高い機械的強度を発現できた。一方、化学架橋膜は、架橋反応前後に、結晶の細分化に違いが見られないため、非結晶部が選択的に架橋されたことを示唆する。また、架橋反応前後に、機械的強度にも変化がなかった。

次に、ヒューズ／メルトダウン特性試験により、両者の結晶融解時の挙動を調べた。結果、EB架橋処理した膜は、ヒューズ温度が著しく高くなり、メルトダウン温度は200°C以上まで上昇する。一方、化学架橋膜は、架橋処理前後において、ヒューズ温度は変化が見られず、メルトダウン温度は200°C以上まで上昇したことが確認された。このことから、結晶融解によって発生するヒューズ特性において、EB架橋膜は、結晶部周辺が架橋したため、融解温度の上昇、融解速度の低下が原因であったと考えられる。一方、化学架橋膜は、結晶部に架橋構造がないため、ヒューズ特性へ変化を及ぼさないと断定した。また、200°C前後の高温領域では、両者とも結晶融解後、架橋構造を有するため、樹脂物全体がゲル状態で安定化でき、良いメルトダウン特性を得られる。

### 【0119】

上記の知見を下表にまとめる。

【表1】

項目	電子線架橋	化学反応架橋
架橋部位	結晶内、結晶－非晶中間層部	非晶部
フィルム強度	増加	変化なし
ヒューズ機能	悪化または機能消失	変化なし
耐メルトダウン機能	線量によって段階的に向上	確実に向上

### 【0120】

10

20

30

40

50

第二の実施形態に係るセパレータの構成要素について以下に説明する。

【0121】

上記で説明された基材としてのポリオレフィン製微多孔膜は、単数のポリオレフィン含有微多孔層から成る单層膜、複数のポリオレフィン含有微多孔層から成る多層膜、又はポリオレフィン系樹脂層とそれ以外の樹脂を主成分として含む層との多層膜であることができる。

【0122】

2つのポリオレフィン含有微多孔層から形成される二層膜の場合には、両層のポリオレフィン組成は異なることができる。また、3つ以上のポリオレフィン含有微多孔層から形成される多層膜の場合には、その最外部と最内部のポリオレフィン組成は異なることができ、例えは三層膜であることができる。10

【0123】

基材としての多層膜は、ポリオレフィンを含むA層と、ポリオレフィンを含むB層とを少なくとも1層ずつ備える2層以上の積層構造を有することが好ましく、より好ましくは、A層の両側（両面）にB層をそれぞれ1層ずつ備える3層以上の積層構造を有する。積層構造は、上記A層及びB層をそれぞれ1層ずつ有する限りにおいて、「A層－B層」の二層構造、又は「B層－A層－B層」の三層構造に限定されない。例えは、ポリオレフィン微多孔膜は、いずれか一方又は両方のB層の上や、A層とB層の間に一つ又は複数の更なる層が形成されていてもよい。

【0124】

A層及びB層は、ポリオレフィンを含み、好ましくはポリオレフィンから構成される。A層及びB層のポリオレフィンの形態は、ポリオレフィンの微多孔質体、例えは、ポリオレフィン系纖維の織物（織布）、ポリオレフィン系纖維の不織布などであってよい。20

【0125】

〈ポリオレフィン〉

ポリオレフィンとしては、特に限定されないが、例えは、エチレン若しくはプロピレンのホモ重合体、又はエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペニテン、1-ヘキセン、1-オクテン、及びノルボルネンから成る群より選ばれる少なくとも2つのモノマーから形成される共重合体などが挙げられる。この中でも、孔が閉塞せずに、より高温で熱固定（「HS」と略記することがある）が行えるという観点から、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、又は超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）が好ましく、高密度ポリエチレン又はUHMWPEがより好ましい。一般に、UHMWPEの重量平均分子量は、1,000,000以上であることが知られている。なお、ポリオレフィンは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。30

【0126】

また、ポリオレフィン製微多孔膜は、重量平均分子量（Mw）が2,000,000未満のポリオレフィンを含むことが好ましく、Mwが2,000,000未満のポリオレフィンを、ポリオレフィン全体に対して、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上の割合で含む。Mwが2,000,000未満のポリオレフィンを用いることにより、蓄電デバイスの加熱試験等において早期にポリマーの収縮の緩和が起き、特に加熱安全性試験において安全性を保ち易い傾向にある。なお、Mwが2,000,000未満のポリオレフィンを用いる場合を、1,000,000以上のポリオレフィンを用いる場合と比較すると、得られる微多孔膜の厚み方向の弾性率が小さくなる傾向にあるため、比較的にコアの凹凸が転写され易い微多孔膜が得られる。セパレータを構成するポリオレフィン製微多孔膜全体の重量平均分子量は、好ましくは100,000以上2,000,000以下であり、より好ましくは150,000以上1,500,000以下である。40

【0127】

〈1種又は2種以上の官能基を有するポリオレフィン〉

ポリオレフィン製微多孔膜は、架橋構造の形成、耐酸化還元劣化及び緻密で均一な多孔質

10

20

30

40

50

構造の観点から、1種又は2種以上の官能基を有するポリオレフィンとして、官能基変性ポリオレフィン、又は官能基を有する単量体を共重合されたポリオレフィンを含むことが好ましい。なお、本明細書では、官能基変性ポリオレフィンとは、ポリオレフィンの製造後に官能基を結合させた物をいう。官能基は、ポリオレフィン骨格に結合するか、又はコモノマーに導入可能なものであり、好ましくは、ポリオレフィン非晶部の選択的な架橋に関与するものであり、例えば、カルボキシル基、ヒドロキシ基、カルボニル基、重合性不飽和炭化水素基、イソシアネート基、エポキシ基、アルコキシリル基、ヒドラジド基、カルボジイミド基、オキサゾリン基、アセトアセチル基、アジリジン基、エステル基、活性エステル基、カーボネート基、アジド基、鎖状又は環状ヘテロ原子含有炭化水素基、アミノ基、スルフヒドリル基、金属キレート基、及びハロゲン含有基から成る群から選択される少なくとも1つであることができる。

## 【0128】

セパレータの強度、イオン透過性、耐酸化還元劣化及び緻密で均一な多孔質構造などの観点から、セパレータは、1種又は2種以上の官能基を有するポリオレフィンとUHMWPEの両方を含むことが好ましい。1種又は2種以上の官能基を有するポリオレフィンとUHMWPEを併用する場合、好ましくは、セパレータにおいて、1種又は2種以上の官能基を有するポリオレフィンとUHMWPEの質量比（1種又は2種以上の官能基を有するポリオレフィンの質量／超高分子量ポリエチレンの質量）が、0.05／0.95～0.80／0.20である。

## 【0129】

## 〈架橋構造〉

ポリオレフィン製微多孔膜に含まれるポリオレフィンの架橋構造は、耐蓄電デバイスの釘刺試験における安全性、熱収縮性とホットボックス試験性、及び高温バーインパクト破壊試験性の少なくとも一つに寄与し、好ましくはポリオレフィンの非晶部に形成される。架橋構造は、例えば、共有結合、水素結合又は配位結合のいずれかを介した反応により形成されることができる。中でも、共有結合を介した反応は、下記反応（I）～（IV）：

- (I) 複数の同一官能基の縮合反応
- (II) 複数の異種官能基間の反応
- (III) 官能基と電解液の連鎖縮合反応
- (IV) 官能基と添加剤の連鎖縮合反応

から成る群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

また、配位結合を介した反応は、下記反応（V）：

(V) 複数の同一官能基が、溶出金属イオンとの配位結合を介して架橋する反応であることが好ましい。

## 【0130】

## 反応（I）

セパレータの第一官能基をAとして、反応（I）の模式的スキーム及び具体例を以下に示す。

10

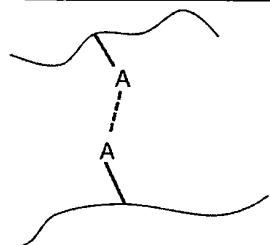
20

30

40

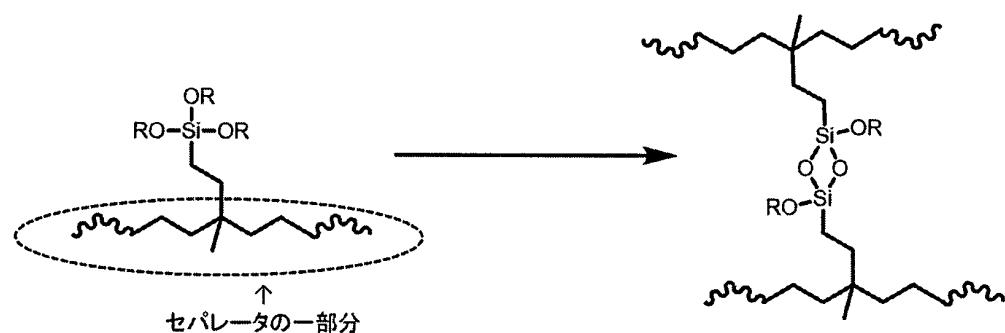
50

【化21】

反応(I)の模式的スキーム

10

官能基Aの例：  
シラノール基など

反応(I)の具体例

20

{式中、Rは、置換基を有していてよい炭素数1～20のアルキル基又はヘテロアルキル基である。}

30

## 【0131】

反応(I)のための官能基Aがシラノール基である場合には、ポリオレフィンは、シラングラフト変性されていることが好ましい。シラングラフト変性ポリオレフィンは、主鎖がポリオレフィンであり、その主鎖にアルコキシリルをグラフトとして有する構造で構成されている。なお、前記アルコキシリルに置換したアルコキシドは、例えば、メトキシド、エトキシド、ブトキシドなどが挙げられる。例えば、上記式中、Rは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチルなどであることができる。また、主鎖とグラフト間は共有結合で繋いでおり、アルキル、エーテル、グリコール又はエステルなどの構造が挙げられる。セパレータの製造プロセスを考慮すると、シラングラフト変性ポリオレフィンは、架橋処理工程の前の段階では、炭素に対するケイ素の割合(Si/C)が、0.2～1.8%であることが好ましく、0.5～1.7%であることがより好ましい。

40

## 【0132】

好ましいシラングラフト変性ポリオレフィンは、密度が0.90～0.96 g/cm<sup>3</sup>であり、かつ190℃でのメルトフローレート(MFR)が、0.2～5 g/分である。シラングラフト変性ポリオレフィンは、セパレータの製造プロセスにおいて樹脂凝集物の発生を抑制し、かつ電解液と接触するときまでシラン架橋性を維持するという観点から、脱水縮合触媒を含有するマスターバッチ樹脂ではないことが好ましい。脱水縮合触媒は、アルコキシリル基含有樹脂のシロキサン結合形成反応の触媒としても機能することが知ら

50

れている。本明細書では、押出機を用いた樹脂混練の連続プロセス中に脱水縮合触媒（例えば、有機金属含有触媒）をアルコキシシリル基含有樹脂又は他の混練樹脂へ事前に添加し、コンパウンドした物をマスター バッチ樹脂と呼ぶ。

【0133】

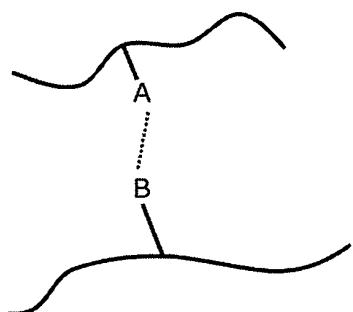
反応 (I I)

セパレータの第一官能基をA、かつ第二官能基をBとして、反応 (I I) の模式的スキーム及び具体例を以下に示す。

【化22】

10

### 反応 (I I) の模式的スキーム



20

【化23】

### 官能基AとBの組み合わせの例：

ヒドロキシ基とカルボキシル基（エステル化）；

カルボニル基とアルキル基（アルドール縮合）；

ハロゲンとカルボキシル基（分子内縮合）；

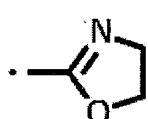
アルコキシ基とアルキル基（クライゼン反応）；

カルボニル基と酸無水物基（パーキン反応）；

アミノ基とハロゲン；

イソシアネート基とヒドロキシ基（ウレタン結合の形成）；及び

30

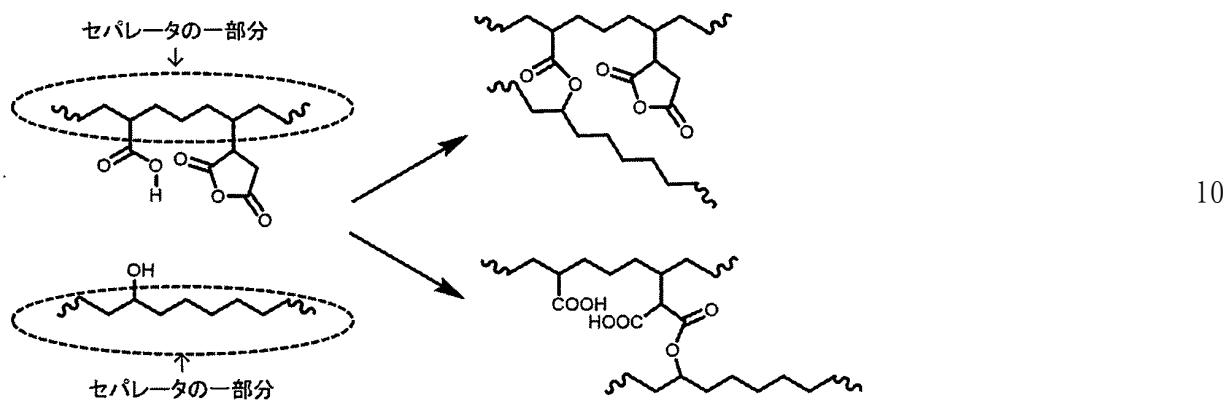


(オキサゾリン) とヒドロキシ基など

40

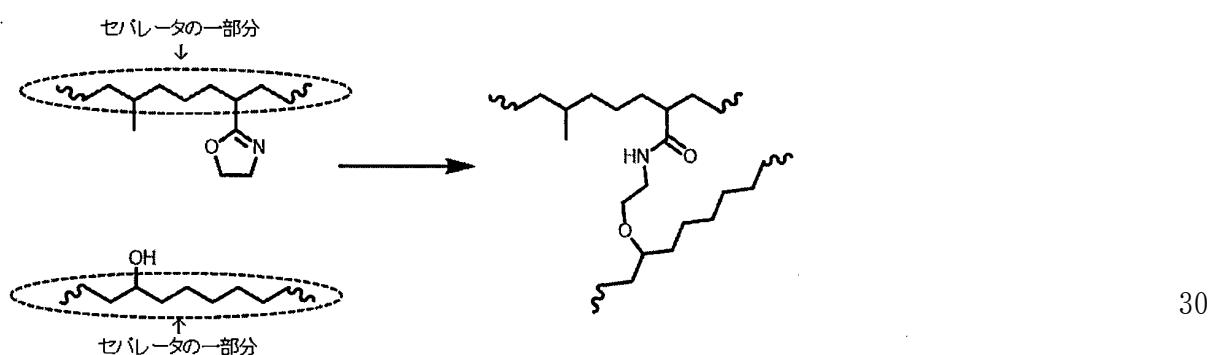
50

【化24】

反応（III）の具体例1：

【化25】

20

反応（III）の具体例2：

【0134】

反応（I）と反応（III）は、触媒作用を受けることができ、例えば、セパレータが組み込まれる蓄電デバイス内部の化学物質により触媒的に促進されることができる。化学物質は、例えば、蓄電デバイスに含まれる電解質、電解液、電極活物質、添加剤又はそれらの分解物のいずれかであることができる。

【0135】

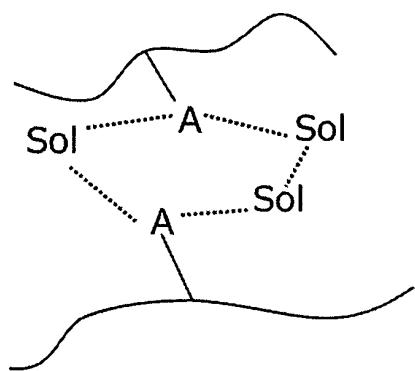
40

反応（III）

セパレータの第一官能基をA、かつ電解液をS<sub>01</sub>として、反応（III）の模式的スキーム及び具体例を以下に示す。

50

【化26】

反応（III）の模式的スキーム

10

【化27】

20

官能基Aの例：

ヒドロキシ基、カルボキシリ基、アミノ基、カルボニル基、エーテル基、イソシアネート基など

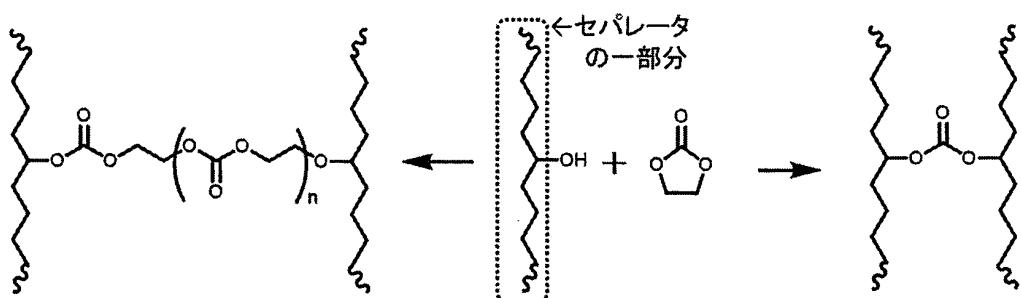
電解液の例：

電解質：LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、LiBC<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(LiBOB)など

非水系溶媒：エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、又はそれらの混合物など

30

【化28】

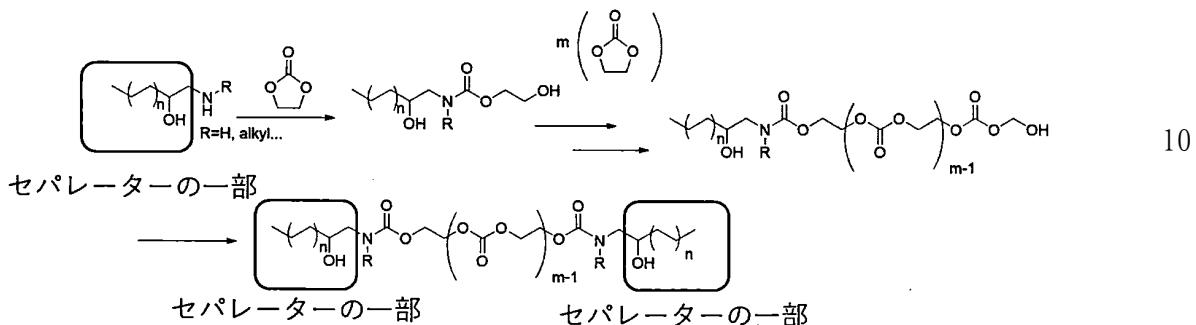
反応（III）の具体例1：

40

50

【化29】

反応 (III) の具体例2:



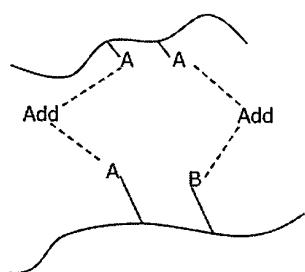
10

【0136】

反応 (IV)

セパレータの第一官能基をA、所望により組み込まれる第二官能基をB、かつ添加剤をA d dとして、反応 (IV) の模式的スキームを以下に示す。 20

【化30】



30

【0137】

反応 (IV) は、上記スキームにおいて点線で表される共有結合の形成の観点から、セパレータを構成する化合物R<sub>x</sub>と添加剤(A d d)を構成する化合物R<sub>y</sub>との求核置換反応、求核付加反応又は開環反応であることが好ましい。化合物R<sub>x</sub>は、セパレータに含まれるポリオレフィン、例えばポリエチレン又はポリプロピレンなどによく、好ましくは、ポリオレフィンは、官能基xにより、例えば、-OH、-NH<sub>2</sub>、-NH-、-COOH及び-SHから成る群から選択される少なくとも1つにより変性される。 40

【0138】

複数の化合物R<sub>x</sub>は、添加剤としての化合物R<sub>y</sub>を介して架橋されるので、化合物R<sub>y</sub>は、2つ以上の連結反応ユニットy<sub>1</sub>を有することが好ましい。複数の連結反応ユニットy<sub>1</sub>は、化合物R<sub>x</sub>の官能基xと求核置換反応、求核付加反応又は開環反応を起こすことができる限り、任意の構造又は基でよく、置換又は非置換でよく、ヘテロ原子又は無機物を含んでよく、互いに同一でも異なってもよい。また、化合物R<sub>y</sub>は鎖状構造を有するときには、複数の連結反応ユニットy<sub>1</sub>は、それぞれ独立に、末端基であるか、主鎖に組み込まれるか、又は側鎖若しくはペンドントであることができる。

【0139】

50

反応（IV）が求核置換反応である場合、あくまでも一例として、化合物R<sub>x</sub>の官能基Xを求核性基と見なし、かつ化合物R<sub>y</sub>の連結反応ユニットy<sub>1</sub>を脱離基と見なして以下に説明するが、しかしながら、官能基Xと連結反応ユニットy<sub>1</sub>は、求核性に応じて、いずれも脱離基になることができるものとする。

## 【0140】

求核試剤の観点から、化合物R<sub>x</sub>の官能基Xは、酸素系求核基、窒素系求核基、硫黄系求核基であることが好ましい。酸素系求核基としては、水酸基、アルコキシ基、エーテル基、カルボキシル基などが挙げられ、中でも-OH及び-COOHが好ましい。窒素系求核基としては、アンモニウム基、第一アミノ基、第二アミノ基などが挙げられ、中でも-NH<sub>2</sub>及び-NH-が好ましい。硫黄系求核基としては、例えば、-SH、チオエーテル基などが挙げられ、-SHが好ましい。

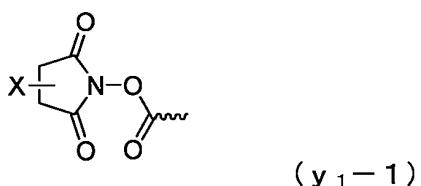
10

## 【0141】

反応（IV）が求核置換反応である場合には、脱離基の観点から、化合物R<sub>y</sub>の連結反応ユニットy<sub>1</sub>としては、CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>-などのアルキルスルホニル基；アリールスルホニル基(-ArSO<sub>2</sub>-)；CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-、CCl<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-などのハロアルキルスルホニル基；CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-などのアルキルスルホネート基；アリールスルホネート基(ArSO<sub>3</sub>-)；CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-、CCl<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-などのハロアルキルスルホネート基；及び複素環式基が好ましく、これらを単独で又は複数種の組み合わせとして使用することができる。複素環に含まれるヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などが挙げられ、中でも、脱離性の観点から、窒素原子が好ましい。複素環に窒素原子が含まれている脱離基としては、下記式(y<sub>1</sub>-1)～(y<sub>1</sub>-6)：

20

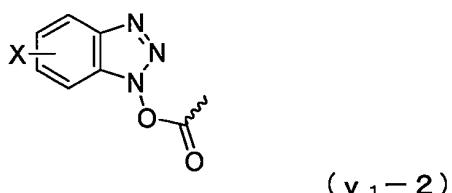
## 【化31】



30

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

## 【化32】

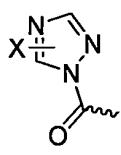


40

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

50

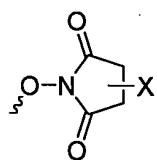
【化3 3】

(y<sub>1</sub>-3)

10

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

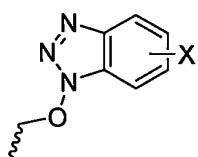
【化3 4】

(y<sub>1</sub>-4)

20

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

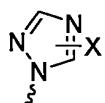
【化3 5】

(y<sub>1</sub>-5)

30

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

【化3 6】

(y<sub>1</sub>-6)

40

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}  
で表される1価の基が好ましい。

【0142】

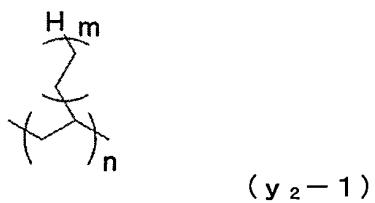
式(y<sub>1</sub>-1)～(y<sub>1</sub>-6)において、Xは、水素原子又は1価の置換基である。1価の置換基としては、例えば、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0143】

反応(I V)が求核置換反応であり、かつ化合物R yが鎖状構造を有する場合には、化合物R yは、連結反応ユニットy<sub>1</sub>に加えて、鎖状ユニットy<sub>2</sub>として、下記式(y<sub>2</sub>-1)

50

) ~ (y<sub>2</sub> - 6) :  
【化37】



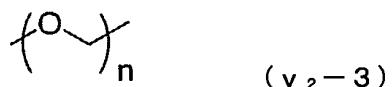
10

{式中、mは、0～20の整数であり、かつnは、1～20の整数である。}  
【化38】



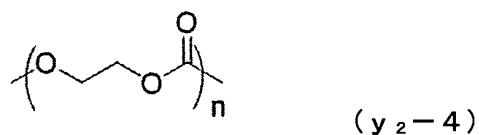
20

{式中、nは、1～20の整数である。}  
【化39】



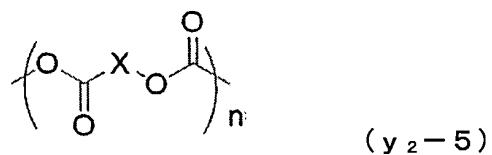
{式中、nは、1～20の整数である。}  
【化40】

30



{式中、nは、1～20の整数である。}  
【化41】

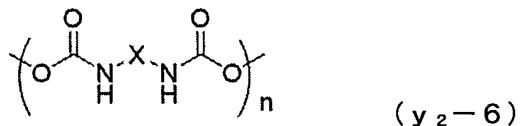
40



{式中、Xは、炭素数1～20のアルキレン基、又はアリーレン基であり、かつnは、1～50

～20の整数である。}

【化42】



{式中、Xは、炭素数1～20のアルキレン基、又はアリーレン基であり、かつnは、1～20の整数である。}

で表される2価の基から成る群から選択される少なくとも1つを有することが好ましい。また、化合物R<sub>y</sub>に複数の鎖状ユニットy<sub>2</sub>が含まれる場合には、それらは、互いに同一でも異なっていてもよく、それらの配列はブロックでもランダムでもよい。

【0144】

式(y<sub>2</sub>-1)において、mは、0～20の整数であり、架橋網目の観点から、好ましくは1～18である。式(y<sub>2</sub>-1)～(y<sub>2</sub>-6)において、nは、1～20の整数であり、架橋網目の観点から、好ましくは2～19又は3～16である。式(y<sub>2</sub>-5)～(y<sub>2</sub>-6)において、Xは、炭素数1～20のアルキレン基、又はアリーレン基であり、鎖状構造の安定性の観点から、好ましくは、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基、n-ヘキシレン基、n-ヘプチレン基、n-オクチレン基、n-ドデシレン基、o-フェニレン基、m-フェニレン基、又はp-フェニレン基である。

【0145】

反応(I V)が求核置換反応である場合について、化合物R<sub>x</sub>の官能基xと、化合物R<sub>y</sub>の連結反応ユニットy<sub>1</sub>及び鎖状ユニットy<sub>2</sub>との好ましい組み合わせを下記表2～4に示す。

【0146】

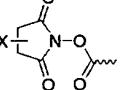
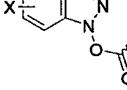
【表2】

10

20

30

#### 求核置換反応(好ましい組み合わせ)

セパレータ官能基 (化合物Rxの官能基x)	添加剤(化合物Ry)	
	鎖状ユニット(y <sub>2</sub> )	2つ以上の連結反応ユニット(y <sub>1</sub> )
		両末端
-OH		
-NH <sub>2</sub>		 
-NH-		
-COOH		
-SH		

40

【0147】

50

【表3】

## 求核置換反応(好ましい組み合わせII)

セパレータ官能基 (化合物Rxの官能基x)	添加剤(化合物Ry)		
	鎖状ユニット(y <sub>2</sub> )	2つ以上の連結反応ユニット(y <sub>1</sub> )	
		両末端	
-OH		CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> -	10
-NH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> -	
-NH-		ArSO <sub>2</sub> -	
-COOH		CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> --	
-SH		CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> --	
		ArSO <sub>3</sub> - -	

【0148】

【表4】

## 求核置換反応(好ましい組み合わせIII)

セパレータ官能基 (化合物Rxの官能基x)	添加剤(化合物Ry)		
	鎖状ユニット(y <sub>2</sub> )	2つ以上の連結反応ユニット(y <sub>1</sub> )	
		末端1	末端2
-OH			
-NH <sub>2</sub>			
-NH-			
-COOH			
-SH	 n=1~20  	X=H 又は1価の置換基  	X=H 又は1価の置換基  

【0149】

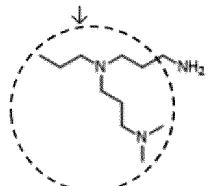
求核置換反応の具体例1として、ポリオレフィンの官能基xが-NH<sub>2</sub>であり、添加剤 ( 50

化合物R y)の連結反応ユニットy<sub>1</sub>が、スクシンイミドに由来する骨格であり、かつ鎖状ユニットy<sub>2</sub>が-(O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub>-である場合の反応スキームを以下に示す。

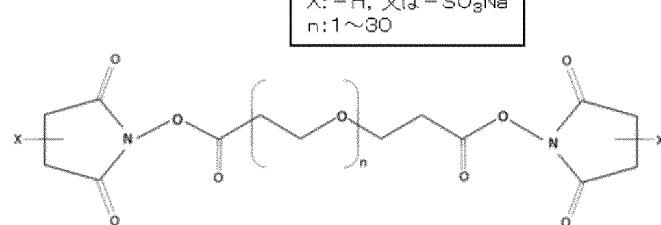
【化43】

具体例1：

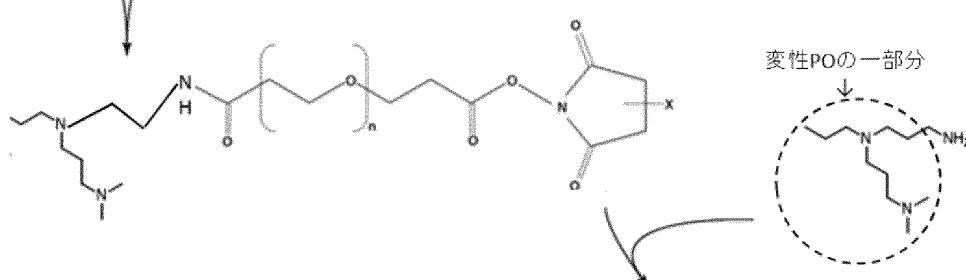
変性POの一部分



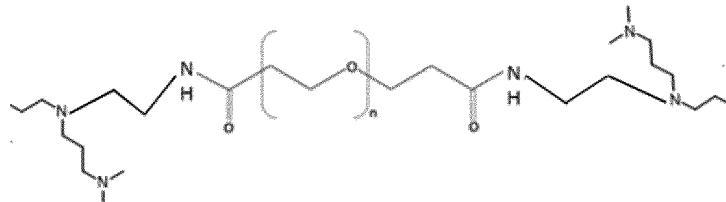
X: -H, 又は-SO<sub>3</sub>Na  
n: 1~30



10



20



30

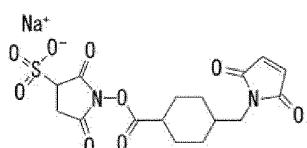
【0150】

求核置換反応の具体例2として、ポリオレフィンの官能基Xが-SH及び-NH<sub>2</sub>であり、添加剤（化合物R y）の連結反応ユニットy<sub>1</sub>が、窒素含有環状骨格であり、かつ鎖状ユニットy<sub>2</sub>がO-フェニレンである場合の反応スキームを以下に示す。

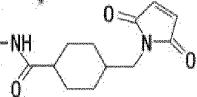
40

50

## 【化44】

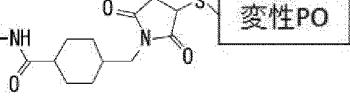
具体例2：変性PO -NH<sub>2</sub>

変性PO -NH



HS - 変性PO

変性PO -NH



10

20

## 【0151】

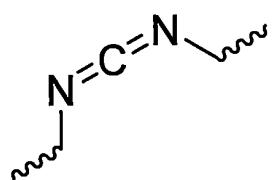
反応（IV）が求核付加反応である場合、化合物R<sub>x</sub>の官能基xと化合物R<sub>y</sub>の連結反応ユニットy<sub>1</sub>とが付加反応を起こすことができる。求核付加反応において、化合物R<sub>x</sub>の官能基xは、酸素系求核基、窒素系求核基、硫黄系求核基であることが好ましい。酸素系求核基としては、水酸基、アルコキシ基、エーテル基、カルボキシル基などが挙げられ、中でも-OH及び-COOHが好ましい。窒素系求核基としては、アンモニウム基、第一アミノ基、第二アミノ基などが挙げられ、中でも-NH<sub>2</sub>及び-NH-が好ましい。硫黄系求核基としては、例えは、-SH、チオエーテル基などが挙げられ、-SHが好ましい。

30

## 【0152】

求核付加反応において、化合物R<sub>y</sub>の連結反応ユニットy<sub>1</sub>は、付加反応性又は原料の入手容易性の観点から、下記式(A<sub>y<sub>1</sub>-1</sub>)～(A<sub>y<sub>1</sub>-6</sub>)：

## 【化45】

(A<sub>y<sub>1</sub>-1</sub>)

40

50

【化4 6】



【化4 7】

10



【化4 8】

20



{式中、Rは、水素原子又は1価の有機基である。}

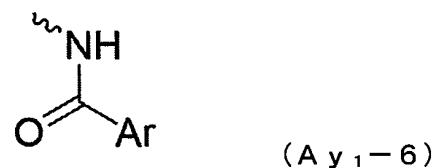
【化4 9】

30



【化5 0】

40



で表される基から成る群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

【0153】

式(Ay<sub>1</sub>-4)において、Rは、水素原子又は1価の有機基であり、好ましくは、水素原子、C<sub>1~20</sub>アルキル基、脂環式基、又は芳香族基であり、より好ましくは、水素原

50

子、メチル基、エチル基、シクロヘキシリル基又はフェニル基である。

【0154】

反応(I V)が求核付加反応である場合について、化合物Rxの官能基xと化合物Ryの連結反応ユニットy<sub>1</sub>の好ましい組み合わせを下記表5及び6に示す。

【0155】

【表5】

求核付加反応(好ましい組み合わせI)	
セパレータ官能基 (化合物Rxの官能基x)	添加剤(化合物Ry) 2つ以上の連結反応ユニット(y <sub>1</sub> )
-OH	
-NH <sub>2</sub>	
-NH-	
-COOH	
-SH	

10

20

【0156】

【表6】

求核付加反応(好ましい組み合わせII)	
セパレータ官能基 (化合物Rxの官能基x)	添加剤(化合物Ry) 2つ以上の連結反応ユニット(y <sub>1</sub> )
-OH	 R=H又は1価の有機基
-NH <sub>2</sub>	
-NH-	
-COOH	
-SH	

30

40

【0157】

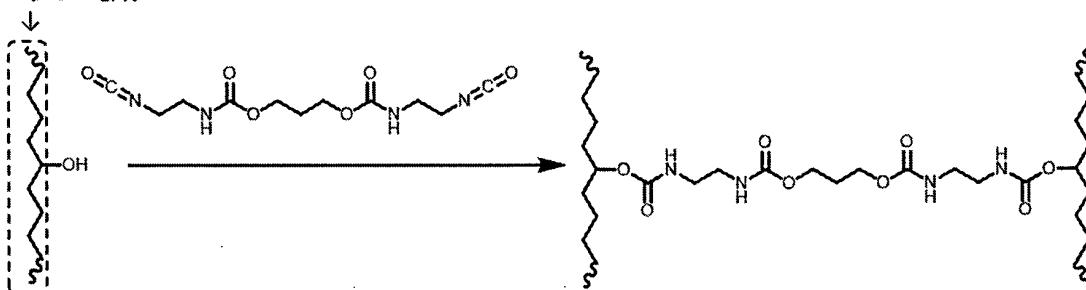
求核付加反応の具体例として、セパレータの官能基xが-OHであり、添加剤(化合物Ry)の連結反応ユニットy<sub>1</sub>が-NCOである場合の反応スキームを以下に示す。

50

## 【化51】

具体例：

セパレータの一部分



## 【0158】

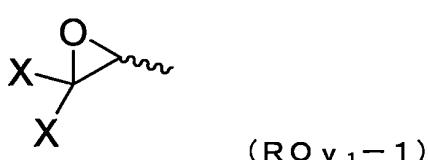
反応（IV）が開環反応である場合、化合物R<sub>x</sub>の官能基xと化合物R<sub>y</sub>の連結反応ユニットy<sub>1</sub>とが開環反応を起こすことができ、原料の入手容易性の観点から、連結反応ユニットy<sub>1</sub>側の環状構造が開くことが好ましい。同様の観点から、連結反応ユニットy<sub>1</sub>は、エポキシ基であることがより好ましく、化合物R<sub>y</sub>が、少なくとも2つのエポキシ基を有することがさらに好ましく、ジエポキシ化合物であることがよりさらに好ましい。

20

## 【0159】

反応（IV）が開環反応である場合、化合物R<sub>x</sub>の官能基xは、-OH、-NH<sub>2</sub>、-NH-、-COOH及び-SHから成る群から選択される少なくとも1つであることが好ましく、かつ／又は化合物R<sub>y</sub>の連結反応ユニットy<sub>1</sub>が、下記式（RO<sub>y</sub><sub>1</sub>-1）：

## 【化52】



{式中、複数のXは、それぞれ独立に、水素原子又は1価の置換基である。}

で表される少なくとも2つの基であることが好ましい。式（RO<sub>y</sub><sub>1</sub>-1）において、複数のXは、それぞれ独立に、水素原子又は1価の置換基であり、好ましくは、水素原子、C<sub>1~20</sub>アルキル基、脂環式基、又は芳香族基であり、より好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基又はフェニル基である。エポキシ開環反応について、化合物R<sub>x</sub>の官能基xと化合物R<sub>y</sub>の連結反応ユニットy<sub>1</sub>の好ましい組み合わせを下記表7に示す。

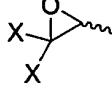
40

## 【0160】

50

【表7】

## エポキシ開環反応(好ましい組み合わせ)

	添加剤(化合物Ry) 2つ以上の連結反応ユニット(y <sub>1</sub> )	
-OH		
-NH <sub>2</sub>		10
-NH-		
-COOH	X=H又は1価の置換基	
-SH		

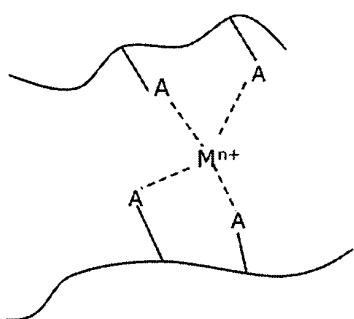
【0161】

反応(V)

20

セパレータの第一官能基をA、かつ金属イオンをM<sup>n+</sup>として、反応(V)の模式的スキーム、及び官能基Aの例を以下に示す。

【化53】

反応(V)の模式的スキーム官能基Aの例 : -CHO、-COOH、酸無水物基、-COO<sup>-</sup>など

30

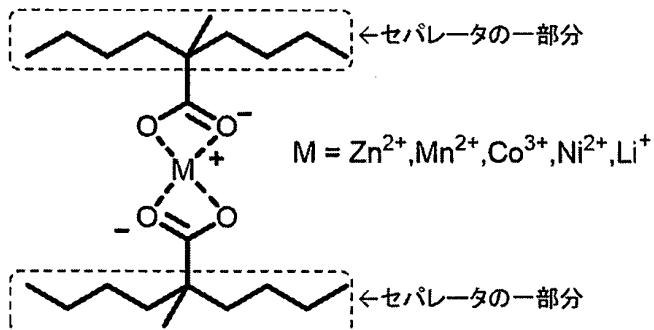
【0162】

上記スキーム中、金属イオンM<sup>n+</sup>は、蓄電デバイスから溶出したもの（以下、溶出金属イオンともいう。）であることが好ましく、例えば、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>及びLi<sup>+</sup>から成る群から選択される少なくとも1つであることができる。官能基Aが-COO<sup>-</sup>の場合の配位結合を以下に例示する。

40

50

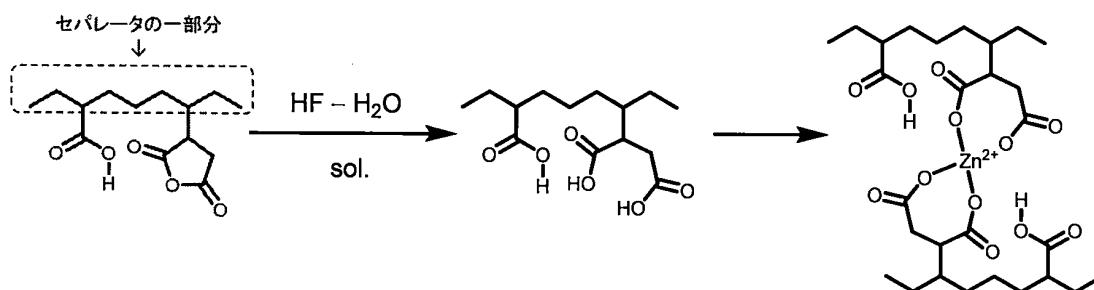
## 【化54】



## 【0163】

官能基Aが $-COOH$ であり、かつ溶出金属イオンが $Zn^{2+}$ である場合の反応(V)の具体的なスキームを以下に示す。

## 【化55】



## 【0164】

上記スキームにおいて、フッ酸(HF)は、例えば、蓄電デバイスの充放電サイクルに応じて、蓄電デバイスに含まれる電解質、電解液、電極活物質、添加剤又はそれらの分解物若しくは吸水物のいずれかに由来することができる。

## 【0165】

## 〈その他の含有物〉

ポリオレフィン製微多孔膜は、所望により、ポリオレフィンに加えて、脱水縮合触媒、ステアリン酸カルシウム又はステアリン酸亜鉛等の金属石鹼類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、着色顔料、無機フィラー、無機粒子等の公知の添加剤を含んでよい。

## 【0166】

## 〈微多孔膜の特性〉

以下の微多孔膜の特性は、平膜又は单層膜の場合である。以下の特性は、微多孔膜が積層膜の形態である場合には、積層膜からポリオレフィン微多孔膜以外の層を除いてから測定されることができる。

## 【0167】

ポリオレフィン製微多孔膜の気孔率は、好ましくは20%以上であり、より好ましくは30%以上であり、さらに好ましくは32%以上又は35%以上である。微多孔膜の気孔率が20%以上であることにより、リチウムイオンの急速な移動に対する追従性がより向上

10

20

30

40

50

する傾向にある。一方、微多孔膜の気孔率は、好ましくは90%以下、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは50%以下である。微多孔膜の気孔率が90%以下であることにより、膜強度がより向上し、自己放電がより抑制される傾向にある。微多孔膜の気孔率は、実施例に記載の方法により測定することができる。

#### 【0168】

ポリオレフィン製微多孔膜の透気度は、膜の体積100cm<sup>3</sup>当たり、好ましくは1秒以上であり、より好ましくは50秒以上であり、さらに好ましくは55秒以上、よりさらに好ましくは70秒以上、90秒以上、又は110秒以上である。微多孔膜の透気度が1秒以上であることにより、膜厚と気孔率と平均孔径のバランスがより向上する傾向にある。また、微多孔膜の透気度は、好ましくは400秒以下であり、より好ましくは300秒以下であり、さらに好ましくは270秒以下である。微多孔膜の透気度が400秒以下であることにより、イオン透過性がより向上する傾向にある。微多孔膜の透気度は、実施例に記載の方法により測定することができる。

#### 【0169】

ポリオレフィン製微多孔膜の引張強度は、MD及びTD（MDと直交する方向、膜幅方向）の両方向において、それぞれ、好ましくは1000kgf/cm<sup>2</sup>以上であり、より好ましくは1050kgf/cm<sup>2</sup>以上であり、さらに好ましくは1100kgf/cm<sup>2</sup>以上である。引張強度が1000kgf/cm<sup>2</sup>以上であることにより、スリット又は蓄電デバイス捲回時の破断がより抑制されるか、蓄電デバイス内の異物等による短絡がより抑制される傾向にある。他方、微多孔膜の引張強度は、好ましくは5000kgf/cm<sup>2</sup>以下であり、より好ましくは4500kgf/cm<sup>2</sup>以下であり、さらに好ましくは4000kgf/cm<sup>2</sup>以下である。微多孔膜の引張強度が5000kgf/cm<sup>2</sup>以下であることにより、加熱試験時に微多孔膜が早期に緩和して収縮力が弱まり、結果として安全性が高まる傾向にある。

#### 【0170】

ポリオレフィン製微多孔膜の引張弾性率は、MD及びTDの両方向において、それぞれ、好ましくは120N/cm以下であり、より好ましくは100N/cm以下であり、さらに好ましくは90N/cm以下である。120N/cm以下の引張弾性率は、リチウムイオン二次電池用セパレータとしては極度に配向していないことを示しており、加熱試験等において、例えばポリエチレンなどの閉塞剤が溶融し収縮する際に、早期にポリエチレンなどが応力緩和を起こし、これによって電池内でのセパレータの収縮が抑えられ、電極同士の短絡を防ぎ易くなる傾向にある。すなわち、セパレータの、加熱時の安全性をより向上し得る。このような低引張弾性率の微多孔膜は、微多孔膜を形成するポリオレフィン中に重量平均分子量が500,000以下のポリエチレンを含むことによって達成し易い。一方、微多孔膜の引張弾性率の下限値は、特に制限はないが、好ましくは10N/cm以上であり、より好ましくは30N/cm以上であり、さらに好ましくは50N/cm以上である。ポリオレフィン製微多孔膜のMD及びTD方向の引張弾性率の比（MD方向の引張弾性率/TD方向の引張弾性率）は、好ましくは0.2~3.0であり、より好ましくは0.5~2.0であり、更に好ましくは0.8~1.2である。ポリオレフィン製微多孔膜のMD及びTD方向の引張弾性率の比がこのような範囲内にあると、ポリエチレンなどの閉塞剤が溶融し収縮する際に、MD方向、及びTD方向の収縮力が均一になる。その結果電池内でセパレータが熱収縮したとき、セパレータに隣接する電極にかかるせん断応力もMD方向、及びTD方向に均一になり、電極とセパレータとの積層体の破壊を防ぐ傾向にある。すなわち、セパレータの、加熱時の安全性をより向上し得る。微多孔膜の引張弾性率は、延伸の程度を調整したり、必要に応じ延伸後に緩和を行ったりすること等により適宜調整することができる。

#### 【0171】

ポリオレフィン製微多孔膜の膜厚は、好ましくは1.0μm以上であり、より好ましくは2.0μm以上であり、さらに好ましくは3.0μm以上、4.0μm以上、又は5.5μm以上である。微多孔膜の膜厚が1.0μm以上であることにより、膜強度がより向上

10

20

30

40

50

する傾向にある。また、微多孔膜の膜厚は、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下、 $22\mu\text{m}$ 以下又は $19\mu\text{m}$ 以下である。微多孔膜の膜厚が $500\mu\text{m}$ 以下であることにより、イオン透過性がより向上する傾向にある。微多孔膜の膜厚は実施例に記載の方法により測定することができる。

### 【0172】

近年の比較的高容量のリチウムイオン二次電池に使用されるセパレータの場合には、ポリオレフィン製微多孔膜の膜厚は、好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $22\mu\text{m}$ 以下又は $20\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $18\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $16\mu\text{m}$ 以下である。この場合、微多孔膜の膜厚が $25\mu\text{m}$ 以下であることにより、透過性がより向上する傾向にある。この場合、微多孔膜の膜厚の下限値は、 $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $3.0\mu\text{m}$ 以上、 $4.0\mu\text{m}$ 以上、又は $5.5\mu\text{m}$ 以上でよい。10

### 【0173】

#### 〈表面層〉

表面層は、基材としてのポリオレフィン製微多孔膜の少なくとも片面に形成される。表面層は、基材の片面若しくは両面に配置されてよく、基材の少なくとも一部が露出するように配置されていても好ましい。表面層としては、熱可塑性ポリマー含有層、活性層、及び耐熱性多孔質層からなる群から選択される少なくとも一つの層であることが好ましい。

### 【0174】

#### (熱可塑性ポリマー含有層)

熱可塑性ポリマー含有層は、基材としてのポリオレフィン製微多孔膜の少なくとも片面に形成される。熱可塑性ポリマー含有層は、基材の片面若しくは両面に配置されてよく、基材の少なくとも一部が露出するように配置されていても好ましい。20

### 【0175】

基材面のうちの、熱可塑性ポリマー含有層の配置可能な面の全面積に対する熱可塑性ポリマー含有層の面積割合（被覆面積割合）は、 $5\% \sim 90\%$ であることが好ましい。この被覆面積割合を $90\%$ 以下とすることは、熱可塑性ポリマーによる基材の孔の閉塞を更に抑制し、セパレータの透過性を一層向上する観点から好ましい。一方、被覆面積割合を $5\%$ 以上とすることは、電極との接着性を一層向上する観点から好ましい。このような観点から、被覆面積割合の上限値は、 $80\%$ 以下、 $75\%$ 以下、又は $70\%$ であることがより好ましく、また、この面積割合の下限値は、 $10\%$ 以上、又は $15\%$ 以上であることがより好ましい。この被覆面積割合は、得られるセパレータの熱可塑性ポリマー含有層の形成面をSEMで観察することにより測定される。また、熱可塑性ポリマー含有層が無機粒子と混在した層である場合には、熱可塑性ポリマーと無機粒子の全面積を $100\%$ として熱可塑性ポリマーの存在面積を算出する。30

### 【0176】

熱可塑性ポリマー含有層をセパレータ基材の面の一部にのみ配置する場合、熱可塑性ポリマー層の配置パターンとしては、例えば、ドット状、ストライプ状、格子状、縞状、亀甲状、ランダム状等、及びこれらの組み合わせが挙げられる。基材上に配置される熱可塑性ポリマー含有層の厚さは、基材の片面当たり、 $0.01\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。40

### 【0177】

熱可塑性ポリマー含有層は、熱可塑性ポリマーを含む。熱可塑性ポリマー含有層は、その全量に対して、好ましくは $60\text{質量\%}$ 以上、より好ましくは $90\text{質量\%}$ 以上、更に好ましくは $95\text{質量\%}$ 以上、特に好ましくは $98\text{質量\%}$ 以上の熱可塑性ポリマーを含んでよい。熱可塑性ポリマー層は、熱可塑性ポリマーに加えて、その他の成分を含んでもよい。

### 【0178】

熱可塑性ポリマーとしては、例えば、以下の：

ポリエチレン、ポリプロピレン、 $\alpha$ -ポリオレフィン等のポリオレフィン樹脂；

10

20

30

40

50

ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマー又はこれらを含むコポリマー；

ブタジエン、イソプレン等の共役ジエンを单量体ユニットとして含むジエン系ポリマー若しくはこれらを含むコポリマー、又はこれらの水素化物；

(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸等を单量体ユニットとして含み、かつポリアルキレングリコールユニットを有していないアクリル系ポリマー、(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸等を单量体ユニットとして含み、かつ1つ又は2つのポリアルキレングリコールユニットを有するアクリル系ポリマー、若しくはこれらを含むコポリマー、又はその水素化物；

エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のゴム類； 10

エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の、重合性官能基を有していないポリアルキレングリコール；

ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフイド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエステル等の樹脂；

アルキレングリコールユニットの繰り返し数が3以上であるエチレン性不飽和单量体を共重合ユニットとして有するコポリマー；及び

これらの組み合わせ；

が挙げられる。 20

これらの中でも、セパレータを備える蓄電デバイスの突刺試験における安全性を向上させるという観点から、熱可塑性ポリマーは、(メタ) アクリル酸エステル又は(メタ) アクリル酸の重合単位を含むことが好ましい。

#### 【0179】

釘刺試験では、釘の貫通したデバイス周辺は、短絡面積ができるだけ小さくすることで、発熱の発生を抑制できることを示唆できる。一方、釘に最も接近した部分は、非常に高い温度であり、ポリエチレン微多孔膜は融解状態である。融解した樹脂は、比表面積が最小になろうとする力で、釘から同心円状に穴が拡大し、未溶融の部分へ収縮することが実験的に観察されている。この際に形成された穴は、すなわち短絡面積となり、内部発熱の速度や最終的の電池発火・爆発するか否かを支配すると考えられる。 30

#### 【0180】

他方、電池等の蓄電デバイスの製造時、不可避的に、捲回キットに曲がる(R)部分が発生することがあり、全面積(領域)の正・負極のクリアランスが均一ではないことがある。アクリル樹脂などの熱可塑性ポリマーの未塗工の化学架橋基材は、耐熱性が改善されたものの、正・負極の不均一なクリアランスの中で、より薄い部分での釘刺破壊試験時では多く収縮し、広い短絡面積ができると推測される。加えて、蓄電デバイスのサイクル時に電極の膨張収縮変形のために、熱可塑性ポリマー未塗工セパレータには、全面におけるズレが発生し、正・負極間のクリアランスが不均一となることがある。このような電極間により接近した部分は、釘刺破壊試験時で多く収縮し、広い短絡面積ができると推測される。

#### 【0181】

これに対して、アクリル樹脂等の熱可塑性ポリマーを塗工した化学架橋基材膜は、熱可塑性ポリマー層がセパレータと電極間に接着性を示し、より正・負極間に全面積において均一なクリアランスを保つことができる。また、蓄電デバイスのサイクル時の電極膨張収縮変形に追従でき、長期使用しても均一なクリアランスを確保できる。このように均一なクリアランスが確保されたことに加えて、塗布面積が調整された熱可塑性ポリマー層は電解液と膨潤でき、熱可塑性ポリマー層から化学架橋基材へ電解液を供給(染み出す)できることで、化学架橋基材を蓄電デバイス内で全面積に対して均等に架橋反応進行させることができ、それによって、良好な釘刺試験結果を得ることができる。

#### 【0182】

50

20

30

40

50

熱可塑性ポリマーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、セパレータを備える蓄電デバイスの突刺試験における安全性を向上させるという観点から、 $-40^{\circ}\text{C} \sim 105^{\circ}\text{C}$  の範囲内にあることが好ましく、 $-38^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$  の範囲内にあることがより好ましい。

#### 【0183】

ポリオレフィン多層微多孔質膜への濡れ性、ポリオレフィン多層微多孔質膜と熱可塑性ポリマー層との接着性、及び電極との接着性の観点から、熱可塑性ポリマー層には、ガラス転移温度が $20^{\circ}\text{C}$ 未満のポリマーがブレンドされていることが好ましく、耐プロッキング性及びイオン透過性の観点から、ガラス転移温度が $20^{\circ}\text{C}$ 以上のポリマーもブレンドされていることが好ましい。

#### 【0184】

熱可塑性ポリマーがガラス転移温度を少なくとも2つ有することは、限定されるものではないが、2種類以上の熱可塑性ポリマーをブレンドする方法、コアシェル構造を備える熱可塑性ポリマーを用いる方法等によって達成できる。

コアシェル構造とは、中心部分に属するポリマーと、外殻部分に属するポリマーが異なる組成から成る、二重構造の形態をしたポリマーである。

特に、ポリマーブレンド及びコアシェル構造において、ガラス転移温度の高いポリマーと低いポリマーとを組み合せることにより、熱可塑性ポリマー全体のガラス転移温度を制御できる。また、熱可塑性ポリマー全体に複数の機能を付与できる。

#### 【0185】

セパレータのプロッキング抑制性及びイオン透過性の観点から、熱可塑性コポリマーは、ガラス転移温度が、例えば、 $20^{\circ}\text{C}$ 以上、 $25^{\circ}\text{C}$ 以上、又は $30^{\circ}\text{C}$ 以上であるときに粒子状であることが好ましい。

熱可塑性ポリマー層に粒子状熱可塑性コポリマーを含有させることによって、基材上に配置された熱可塑性ポリマー層の多孔性及びセパレータの耐プロッキング性を確保することができる。

#### 【0186】

粒子状熱可塑性コポリマーの平均粒径は、好ましくは $10\text{ nm} \sim 2,000\text{ nm}$ 、より好ましくは $50\text{ nm} \sim 1,500\text{ nm}$ 、更に好ましくは $100\text{ nm} \sim 1,000\text{ nm}$ 、特に好ましくは $130\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ であり、とりわけ好ましくは $150 \sim 800\text{ nm}$ であり、最も好ましくは $200 \sim 750\text{ nm}$ である。この平均粒径を $10\text{ nm}$ 以上とすることは、少なくとも多孔膜を含む基材に粒子状熱可塑性ポリマーを塗工したときに、基材の孔に入り込まない程度の粒子状熱可塑性ポリマーの寸法が確保されることを意味する。従つて、この場合、電極とセパレータとの間の接着性、及び蓄電デバイスのサイクル特性を向上させるという観点から好ましい。また、この平均粒径を $2,000\text{ nm}$ 以下とすることは、電極とセパレータとの接着性、及び蓄電デバイスのサイクル特性を両立させるために必要な量の粒子状の熱可塑性ポリマーを基材上に塗工するという観点から好ましい。

#### 【0187】

上記で説明した粒子状熱可塑性ポリマーは、対応する単量体又はコモノマーを使用して既知の重合法により製造することができる。重合法としては、例えば、溶液重合、乳化重合、塊状重合等の適宜の方法を採用することができる。

#### 【0188】

熱可塑性ポリマー層を塗工によって容易に形成することができるので、乳化重合により粒子状熱可塑性ポリマーを形成し、それにより、得られた熱可塑性ポリマーエマルジョンを水系ラテックスとして使用することが好ましい。

#### 【0189】

熱可塑性ポリマー含有層は、熱可塑性ポリマーのみを含有していてもよいし、熱可塑性ポリマーに加えて、これ以外の任意成分を含んでいてもよい。任意成分としては、例えば、ポリオレフィン微多孔膜について上記で説明された公知の添加剤等が挙げられる。

#### 【0190】

(活性層)

10

20

30

40

50

活性層は、基材としてのポリオレフィン製微多孔膜の少なくとも片面に配置される。上記で説明された化学架橋性基材であるポリオレフィン製微多孔膜に活性層を配置することにより、そのような化学架橋性を有していない基材への従来の樹脂塗工と比べて、熱収縮性及び／又はホットボックス試験性に優れる傾向にある。また、活性層を基材上に塗工する工程を経て、活性層を基材に結着させることにより得られたセパレータは、イオン透過性が低下し難く、出力特性の高い蓄電デバイスを与える傾向にある。更に、異常発熱時の温度上昇が速い場合においても、セパレータは、円滑なシャットダウン特性を示し、高い安全性が得られ易い傾向にある。このような観点から、活性層は、基材の片面又は両面に配置されてよく、基材の少なくとも一部が露出するように配置されていても好ましい。

## 【0191】

10

活性層は、熱収縮性及び／又はホットボックス試験性の観点から、フッ素原子含有ビニル化合物を含むことが好ましく、フッ素原子含有ビニル化合物と無機粒子とを含むことがより好ましい。

## 【0192】

フッ素原子含有ビニル化合物としては、例えば、フッ素系樹脂又はバインダとして知られる化合物を使用することができる。

## 【0193】

20

フッ素原子含有ビニル化合物の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、 $0.6 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^6$  の範囲内にあることが好ましい。フッ素原子含有ビニル化合物の  $M_w$  が、この範囲内にあると、熱収縮性とホットボックス試験性が良好となる傾向にあるため好ましい。同様の観点から、フッ素原子含有ビニル化合物の分子量は、 $270 \text{ kDa} \sim 600 \text{ kDa}$  の範囲内にあることが好ましく、また分子量  $270 \text{ kDa} \sim 310 \text{ kDa}$  のフッ素原子含有ビニル化合物と分子量  $570 \text{ kDa} \sim 600 \text{ kDa}$  のフッ素原子含有ビニル化合物を併用することも好ましい。

## 【0194】

フッ素原子含有ビニル化合物の融点は、熱収縮性とホットボックス試験性の観点から、 $130^\circ\text{C} \sim 171^\circ\text{C}$  の範囲内にあることが好ましい。同様の観点から、融点  $130^\circ\text{C} \sim 136^\circ\text{C}$  のフッ素原子含有ビニル化合物、融点  $167^\circ\text{C} \sim 171^\circ\text{C}$  のフッ素原子含有ビニル化合物、及び融点  $150^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  のフッ素原子含有ビニル化合物から成る群から少なくとも1つを選択して使用することができる。

30

## 【0195】

フッ素系樹脂又はバインダとして知られる化合物の中でも、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン（高分子PVDF-HFP）、ポリフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン（高分子PVDF-CTFE）、PVDFホモポリマー、PVDFとテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体（ETFE）の混合物、又はフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-エチレン三元重合体から成る群から選択される少なくとも一つが好ましく、高分子PVDF-HFP、及び高分子PVDF-CTFEから成る群から選択される少なくとも一つがより好ましい。HFP又はCTFEをフッ化ビニリデンと共重合することによって、フッ素系樹脂の結晶性を適度な範囲に制御できるため、電極との接着処理の際に活性層の流動を抑制することができる。さらに、電極との接着処理の際、その接着力が向上するため、二次電池用セパレータとして用いた際に、界面ずれが生じないため、熱収縮性及び／又はホットボックス試験性が向上する。なお、フッ素系樹脂は、通常、乳化重合、又は懸濁重合により得られる。

40

## 【0196】

PVDFの具体例は、アルケマ社のKynar F1ex（登録商標）シリーズ、例えば、LBG、LBG8200等；SOLVAY社のソレフ（登録商標）シリーズ、例えば、グレード1015、6020等である。

## 【0197】

50

高分子PVDF-HFPの具体例は、SOLVAY社のソレフ（登録商標）シリーズ、例えば、グレード21216、21510（いずれもアセトンに溶解する）等である。高分

子 P V D F - C T F E の具体例は、S O L V A Y 社のソレフ（登録商標）シリーズ、例えば、グレード 3 1 5 0 8（アセトンに溶解する）等である。

#### 【0198】

上記のフッ素系樹脂のうち、高分子 P V D F - H F P 及び高分子 P V D F - C T F E は、H F P 又は C T F E 由来の構成単位の割合が 2.0 質量% ~ 20.0 質量% であることが好ましい。H F P 又は C T F E 含有量が 2.0 質量% 以上であると、フッ素系樹脂の結晶化が高度に進行することを抑え、H F P 又は C T F E 含有量が 20.0 質量% 以下であると、フッ素系樹脂の結晶化が適度に発現される。同様の観点から、高分子 P V D F - H F P 及び高分子 P V D F - C T F E における H F P 又は C T F E 由来の構成単位の割合は、2.25 質量% 以上がより好ましく、2.5 質量% 以上が更に好ましく、また 1.8 質量% 以下がより好ましく、1.5 質量% 以下が更に好ましい。10

#### 【0199】

ホットボックス（H o t B o x）試験では、150°Cでポリエチレン等のポリオレフィン製セパレータが、結晶融解後に正・負極間の隔離層を設けることが重要である。電池などの蓄電デバイスの製造時、不可避的に、捲回キットには曲がる（R）部分が発生することがあり、全面積（領域）の正・負極のクリアランスが均一ではないことがある。P V D F 等のフッ素系樹脂の未塗工の化学架橋基材は、耐熱性が改善されたものの、正・負極の不均一なクリアランスの中で、より薄い部分での短絡抑制が不十分と推測される。加えて、蓄電デバイスのサイクル時に、電極の膨張収縮変形のため、P V D F 等のフッ素系樹脂の未塗工のセパレータに全面におけるズレが発生し、正・負極間のクリアランスが不均一となることがあります。それによって、電極間により接近した部分で短絡し易い。さらに、N M C 正極等の正極の部分的な熱分解が発生した場合には、O<sub>2</sub>放出による局部的な膨張に伴い、その近辺に圧縮ひずみの発生が予想される。すなわち、N M C 正極中において、ニッケル含有割合が多ければ多いほどに、より低温度領域からO<sub>2</sub>発生が見られる正極を用いた際に、正・負極間の隔離を確保することができますます難しくなる。同様な傾向で、N M C 以外にも、L A C 正極などの構成正極における結晶不安定性（熱分解性）の問題がある。N M C 正極などの最も厳しい条件下で、150°Cからの結晶分解を想定して、この問題を解決し、ひいては熱収縮性とホットボックス試験性を向上させることができる。20

#### 【0200】

他方、P V D F 等のフッ素系樹脂を塗工した化学架橋基材膜は、フッ素系樹脂層がセパレータと電極間に接着性を示し、より正・負極間に全面積において均一なクリアランスを保つことができる。また、活性層を含むセパレータを電解液に含浸させた場合、電池等の蓄電デバイスのサイクル時に電極膨張収縮変形があった場合、又は正極の熱分解時にO<sub>2</sub>発生があった場合でも、変形を追従でき、長期使用しても均一なクリアランスを確保できる。このように均一なクリアランスが確保されたことに加えて、調整されたP V D F 系樹脂は電解液と膨潤でき、均一に化学架橋基材へ電解液を供給（染み出す）できることで、化学架橋基材の電池内での均一な架橋反応を進行させることができる。よって、セパレータ全面積に亘って良い耐熱性の発現を確保でき、良いH o t B o x 試験結果を得るために、上記のフッ素系樹脂を選択することが好ましい。30

#### 【0201】

活性層に、ヒドロキシル基（-OH）、カルボキシル基（-COOH）、無水マレイン酸基（-COOC-）、スルホン酸基（-SO<sub>3</sub>H）、及びピロリドン基（-NCO-）から成る群より選択された 1 つ以上の極性基、又はこれらのうちの 2 種以上の極性基を有して成る高分子が含まれると、セパレータの低温（例えば、90°C未満、50°C未満、25°C未満、10°C未満、5°C未満、0°C以下など）でのサイクル特性が改善されるので、より好ましい。このような高分子としては、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、及びシアノエチルスクロースから選択される少なくとも一つの高分子が挙げられる。活性層に、上記のような極性基を有する高分子を含むことによって、セパレータの低温でのサイクル特性が改善するのは、これらの高分子の有する高い比誘電率のために、低温時においてもセパレータの抵抗が下がるためである4050

と推定される。極性基を有する高分子の比誘電率は1から100（測定周波数=1 kHz）が使用可能であり、特に10以上であることが好ましい。

#### 【0202】

活性層には、上記の樹脂以外の樹脂（他の樹脂）を含んでもよい。他の樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン-トリクロロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリイミド、ポリエチレンオキシドなどをそれぞれ単独でまたはこれらを2種以上混合して使うことができ、これに限定されることはない。

#### 【0203】

活性層に使用する無機粒子としては、特に限定されないが、200°C以上の融点を持ち、電気絶縁性が高く、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。

#### 【0204】

無機粒子としては、特に限定されないが、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、酸化鉄等の酸化物系セラミックス；窒化ケイ素、窒化チタン、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、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、モンモリノサイト、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、ケイ砂等のセラミックス；ガラス纖維等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、複数を併用してもよい。

#### 【0205】

これらの中でも、電気化学的安定性及びセパレータの耐熱特性を向上させる観点から、アルミナ、水酸化酸化アルミニウム等の酸化アルミニウム化合物；及びカオリナイト、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライト等の、イオン交換能を持たないケイ酸アルミニウム化合物が好ましい。

#### 【0206】

なお、アルミナには、 $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ等の多くの結晶形態が存在するが、いずれも好適に使用することができる。これらの中でも、 $\alpha$ -アルミナが熱的・化学的にも安定なので好ましい。

#### 【0207】

酸化アルミニウム化合物としては、水酸化酸化アルミニウム ( $\text{AlO(OH)}$ ) が特に好ましい。水酸化酸化アルミニウムとしては、リチウムデンドライトの発生に起因する内部短絡を防止する観点から、ベーマイトがより好ましい。活性層を構成する無機粒子として、ベーマイトを主成分とする粒子を採用することで、高い透過性を維持しながら、非常に軽量な多孔層を実現できる上に、より薄い多孔層においても多孔膜の高温での熱収縮が抑制され、優れた耐熱性を発現する傾向にある。電気化学デバイスの特性に悪影響を与えるイオン性の不純物を低減できる合成ベーマイトがさらに好ましい。

#### 【0208】

イオン交換能を持たないケイ酸アルミニウム化合物としては、安価で入手も容易なため、主としてカオリン鉱物から構成されているカオリンがより好ましい。カオリンには、湿式カオリン及びこれを焼成処理して成る焼成カオリンが知られている。焼成カオリンが特に好ましい。焼成カオリンは、焼成処理の際に、結晶水が放出されており、更に不純物も除去されていることから、電気化学的安定性の観点で特に好ましい。

#### 【0209】

無機粒子の平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、0.2 μm以上2.0 μm以下であることが好ましく、0.2 μmを超えて2.0 μm以下であることがより好ましい。無機粒子の  $D_{50}$  を上記範囲内に調整することは、活性層の厚さが薄い場合（例えば、5 μm以下）であっても、高温（例えば200°C、又は200°C以上）における熱収縮を抑制する観点から好まし

10

20

30

40

50

い。無機粒子の粒径及びその分布を調整する方法としては、例えば、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル等の適宜の粉碎装置を用いて無機粒子を粉碎して粒径を小さくする方法等を挙げることができる。

#### 【0210】

無機粒子の形状としては、例えば、板状、鱗片状、針状、柱状、球状、多面体状、塊状等が挙げられる。これらの形状を有する無機フィラーの複数種を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0211】

活性層におけるフッ素原子含有ビニル化合物と無機粒子との質量比（フッ素原子含有ビニル化合物／無機粒子）は、5／95～80／20であることが好ましく、より好ましくは7／93～65／35、更に好ましくは9／91～50／50、より更に好ましくは10／90～40／60である。フッ素原子含有ビニル化合物と無機粒子との質量比が、このような範囲内にあると、熱収縮性及び／又はホットボックス試験性だけでなく、電池捲回性も良好となる傾向にあるため、好ましい。例えば、フッ素原子含有ビニル化合物として、上記P V D F - H F P等を使用すると、この樹脂に特有のトライボマテリアル効果により膜表面に樹脂が溶け出すため、電池捲回性が向上する傾向にある。

10

#### 【0212】

活性層の厚みは、熱収縮性及び／又はホットボックス試験性を向上させる観点から、5 μm以下であることが好ましく、2 μm以下であることがより好ましい。活性層の厚みは、耐熱性及び絶縁性を向上させる観点から、0.5 μm以上であることが好ましい。

20

#### 【0213】

活性層の層密度は、0.5 g／cm<sup>3</sup>～3.0 g／cm<sup>3</sup>であることが好ましく、0.7 g／cm<sup>3</sup>～2.0 g／cm<sup>3</sup>であることがより好ましい。活性層の層密度が0.5 g／cm<sup>3</sup>以上であると、高温での熱収縮率が良好となる傾向にあり、3.0 g／cm<sup>3</sup>以下であると、透気度が良好になる傾向にある。

#### 【0214】

活性層は、フッ素原子含有ビニル化合物及び無機粒子以外の任意成分を含んでよい。任意成分としては、例えば、ポリオレフィン微多孔膜について上記で説明された公知の添加剤（無機粒子を除く）等が挙げられる。また、活性層に付与する性質、活性層の所定の厚みに応じて、使用されるフッ素原子含有ビニル化合物と無機粒子と任意成分の種類・品質・グレードを調整してよい。

30

#### 【0215】

##### (耐熱性多孔質層)

耐熱性多孔質層は、耐熱性樹脂を含有し、内部に多数の微細孔を有する。耐熱性多孔質層において、これらの微細孔は、互いに連結された構造でよく、一方の面から他方の面へと気体又は液体が通過可能である。

#### 【0216】

耐熱性多孔質層は、基材としてのポリオレフィン製微多孔膜の少なくとも片面に積層される。上記で説明された化学架橋性基材であるポリオレフィン製微多孔膜に耐熱性多孔質層を配置することにより、そのような化学架橋性を有していない基材への従来の耐熱性樹脂塗工と比べて、高温バーインパクト破壊試験性に優れる傾向にある。また、耐熱性多孔質層を基材に積層する工程を経て、耐熱性多孔質層を基材に結着させることにより得られたセパレータは、イオン透過性が低下し難く、出力特性の高い蓄電デバイスを与える傾向にある。更に、異常発熱時の温度上昇が速い場合においても、セパレータは、円滑なシャットダウン特性を示し、高い安全性が得られ易い傾向にある。このような観点から、耐熱性多孔質層は、基材の片面又は両面に配置されてよく、基材の少なくとも一部が露出するように配置されていても好ましい。

40

#### 【0217】

耐熱性多孔質層は、高温バーインパクト破壊試験性の改善の観点から、耐熱性樹脂と、無機フィラーとを含むことが好ましい。

50

## 【0218】

耐熱性樹脂としては、融点が150°Cを超える樹脂、融点が250°C以上の樹脂、又は実質的に融点が存在しない樹脂についてはその熱分解温度が250°C以上の樹脂を使用することが好ましい。このような耐熱性樹脂としては、例えば、全芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリケトン、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、セルロース等が挙げられる。中でも、耐久性の観点から全芳香族ポリアミドが好ましく、パラ型芳香族ポリアミド及び／又はメタ型芳香族ポリアミドがより好ましい。また、多孔質層の形成性及び耐酸化還元性の観点からは、メタ型芳香族ポリアミドが好ましい。

## 【0219】

耐熱性樹脂の分子量分布 $M_w/M_n$ が、 $5 \leq M_w/M_n \leq 100$ であり、かつ／又は、重量平均分子量 $M_w$ が $8.0 \times 10^3$ 以上 $1.0 \times 10^6$ 以下であることが好ましい。これらの分子量を特徴とする耐熱性樹脂を用いると、湿式塗工法にてポリオレフィン微多孔膜上に耐熱性多孔質層を形成する場合に、より良好な耐熱性多孔質層が形成することができる。これは、上記のように分子量分布が広い耐熱性樹脂においては低分子量体も多く含まれているため、その樹脂を溶解させた塗工液の加工性が向上するからである。このため、欠陥が少なく、膜厚が均一な耐熱性多孔質層が形成され易くなる。また、強い塗工圧力を掛けずとも良好に塗工できるようになるので、ポリオレフィン製微多孔膜表面の孔の目詰まりの発生が抑制され、耐熱性多孔質層とポリオレフィン製微多孔膜との界面における通気性の低下を防げる。また、塗工液をポリオレフィン微多孔膜上に塗工して、これを凝固液中に浸漬した際に、塗工膜中の樹脂が動き易くなるために、良好な孔形成が可能となる。さらに、樹脂に含まれる低分子量体と無機フィラーとのなじみも良く、孔形成に寄与する無機フィラーの脱落も防ぐことができる。結果として、均一な微細孔を有した耐熱性多孔質層が形成され易くなる。したがって、優れたイオン透過性を有し、電極との接触性も良好なセパレータが得られるようになる。

## 【0220】

また、耐熱性樹脂には、分子量が8,000以下の低分子量ポリマーが、好ましくは1重量%以上15重量%以下、より好ましくは3重量%以上10重量%以下含まれる。その場合には、上記と同様に良好な耐熱性多孔質層が形成されることがある。

## 【0221】

さらに、耐熱性樹脂として芳香族ポリアミドを用いた場合には、芳香族ポリアミドの末端基濃度比が $[COO\text{X} \{式中、Xは、水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を表す\}] / [NH_2] \geq 1$ であると好ましい。例えば、COONa等の末端カルボキシル基は、電池の負極側に生成する好ましくない皮膜を除去する効果がある。従って、末端カルボキシル基が末端アミン基よりも多い芳香族ポリアミドを用いると、長期間に亘って放電容量が安定した非水電解質二次電池が得られる傾向にある。例えば、充放電を100サイクル、又は1000サイクル繰り返した後でさえも、良好な放電容量を有する電池が得られることがある。

## 【0222】

耐熱性多孔質層に使用する無機フィラーとしては、特に限定されないが、200°C以上の融点を持ち、電気絶縁性が高く、かつリチウムイオン二次電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。

## 【0223】

無機フィラーの形状としては、例えば、粒状、板状、鱗片状、針状、柱状、球状、多面体状、塊状等が挙げられる。これらの形状を有する無機フィラーの複数種を組み合わせて用いてよい。

## 【0224】

無機フィラーの平均粒子径( $D_{50}$ )は、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $0.9 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ を超えて $0.9 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。無機フィラーの $D_{50}$ を上記範囲内に調整することは、耐熱性多孔質層の厚さが薄い場合(例えば、 $5 \mu$

10

20

30

40

50

m以下、又は4 μm以下)であっても、高温(例えば、150°C以上、200°C以上、又は200°C以上)での熱収縮の抑制、又は高温でのバーインパクト破壊試験性の改善の観点から好ましい。無機フィラーの粒径及びその分布を調整する方法としては、例えば、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル等の適宜の粉碎装置を用いて無機フィラーを粉碎して粒径を小さくする方法等を挙げることができる。

## 【0225】

耐熱性多孔質層には、耐熱性樹脂に加えて、耐熱性多孔質層の質量を基準として25質量%～95質量%の無機フィラーが含まれることが好ましい。25質量%以上の無機フィラーは、高温での寸法安定性及び耐熱性について好ましく、他方では、95質量%以下の無機フィラーは、強度、ハンドリング性又は成型性について好ましい。

10

## 【0226】

また、高温でのバーインパクト破壊試験性の改善の観点からは、耐熱性多孔質層は、平均粒子径が0.2 μm～0.9 μmの範囲内にある無機フィラーを、耐熱性多孔質層の質量を基準として、30質量%～90質量%含有することが好ましく、32質量%～85質量%含有することがより好ましい。

## 【0227】

無機フィラーとしては、特に限定されないが、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリ亞、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄等の酸化物系セラミックス；窒化ケイ素、窒化チタン、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、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、ケイ砂等のセラミックス；ガラス纖維等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、複数を併用してもよい。

20

## 【0228】

これらの中でも、電気化学的安定性及びセパレータの耐熱特性を向上させる観点から、アルミナ、水酸化酸化アルミニウム等の酸化アルミニウム化合物；及びカオリナイト、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライト等の、イオン交換能を持たないケイ酸アルミニウム化合物が好ましい。

30

## 【0229】

なお、アルミナには、 $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ等の多くの結晶形態が存在するが、いずれも好適に使用することができる。これらの中でも、 $\alpha$ -アルミナが熱的・化学的にも安定なので好ましい。

## 【0230】

酸化アルミニウム化合物としては、水酸化酸化アルミニウム(A1O(OH))が特に好ましい。水酸化酸化アルミニウムとしては、リチウムデンドライトの発生に起因する内部短絡を防止する観点から、ベーマイトがより好ましい。耐熱性多孔質層を構成する無機フィラーとして、ベーマイトを主成分とする粒子を採用することで、高い透過性を維持しながら、非常に軽量な多孔質層を実現できる上に、より薄い多孔質層においても微多孔膜の高温での熱収縮が抑制され、優れた耐熱性を発現する傾向にある。電気化学デバイスの特性に悪影響を与えるイオン性の不純物を低減できる合成ベーマイトがさらに好ましい。

40

## 【0231】

イオン交換能を持たないケイ酸アルミニウム化合物としては、安価で入手も容易なため、主としてカオリン鉱物から構成されているカオリンがより好ましい。カオリンには、湿式カオリン及びこれを焼成処理して成る焼成カオリンが知られている。焼成カオリンが特に好ましい。焼成カオリンは、焼成処理の際に、結晶水が放出されており、更に不純物も除去されていることから、電気化学的安定性の観点で特に好ましい。

## 【0232】

耐熱性多孔質層の空孔率は、60%以上90%以下の範囲内にあることが好ましい。耐熱

50

性多孔質層の空孔率が90%以下であると、耐熱性の観点から好ましい。また、耐熱性多孔質層の空孔率が60%以上であると、電池のサイクル特性又は保存特性及び放電性の観点から好ましい。同様の観点から、耐熱性多孔質層の塗工量（目付）は、2g/m<sup>2</sup>～10g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

### 【0233】

耐熱性樹脂層の厚みは、高温バーインパクト破壊試験性の観点から、基材としてのポリオレフィン製微多孔膜の片面当たり、8μm以下であることが好ましく、4μm以下又は3.5μm以下であることがより好ましい。耐熱性樹脂層の厚みは、耐熱性及び絶縁性を向上させる観点から、0.5μm以上であることができる。

### 【0234】

耐熱性樹脂層は、耐熱性樹脂及び無機粒子以外の任意成分を含んでよい。任意成分としては、例えば、ポリオレフィン微多孔膜について上記で説明された公知の添加剤（無機粒子を除く）、耐熱性樹脂以外の樹脂等が挙げられる。

### 【0235】

#### 《蓄電デバイス用セパレータの製造方法》

本開示の蓄電デバイス用セパレータの製造方法は、ポリオレフィンを含む基材層を製造し、次いで、基材層上に所望の層を形成又は配置することにより製造することができる。所望の層とは、第一の実施形態において、無機粒子を含む層（B層）と熱可塑性ポリマーを含む層（C層）、第二の実施形態において、表面層（すなわち、熱可塑性ポリマー含有層、活性層、及び耐熱性多孔質層の少なくとも一つ）である。

### 【0236】

#### I. 第一の実施形態における蓄電デバイス用セパレータの製造方法

##### 【0237】

###### 〈ポリオレフィン基材層の製造方法〉

ポリオレフィン基材層の製造方法は、例えば、以下の工程：

- (1) シート成形工程；
- (2) 延伸工程；
- (3) 多孔体形成工程；及び
- (4) 熱処理工程；

を含むことができる。ポリオレフィン基材層の製造方法は、所望により、シート成形工程

(1) 前に混練工程、及び／又は熱処理工程 (3) 後に捲回・スリット工程を更に含んでもよい。

### 【0238】

混練工程は、ポリオレフィン基材層の原料樹脂と、所望により、可塑剤及び／又は無機フィラー等を混練して混練物を得る工程である。ポリオレフィン基材層の原料樹脂としては、上述したポリオレフィン樹脂を使用することができる。混練は、混練機を用いて行うことができる。後の製造プロセスにおいて樹脂凝集物の発生を抑制するという観点から、脱水縮合触媒を含有するマスターバッチ樹脂を混練物に加えないことが好ましい。可塑剤としては、例えば、沸点以下の温度でポリオレフィンと均一な溶液を形成し得る有機化合物を使用することができる。より具体的には、デカリン、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、n-デカン、n-ドデカン、及びパラフィン油等が挙げられる。これらの中でも、パラフィン油、ジオクチルフタレートが好ましい。可塑剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。使用されるポリオレフィン樹脂の合計質量に対する可塑剤の割合は、得られる微多孔膜の気孔率の観点から、20質量%以上が好ましく、溶融混練時の粘度の観点から90質量%以下が好ましい。

### 【0239】

シート成形工程は、得られた混練物、又はポリオレフィン樹脂原料と任意の可塑剤及び／又は無機フィラー等との混合物を押し出し、冷却固化させ、シート状に成型加工してシートを得る工程である。シート成形の方法としては、特に限定されないが、例えば、溶融混練

10

20

30

40

50

し押出された溶融物を、圧縮冷却により固化させる方法が挙げられる。冷却方法としては、冷風、冷却水等の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロール及び／又はプレス機に接触させる方法等が挙げられるが、冷媒で冷却したロール及び／又はプレス機に接触させる方法が、膜厚制御性が優れる点で好ましい。

#### 【0240】

ポリオレフィン基材層中の樹脂凝集物の発生を抑制する観点から、シート成形工程におけるシラン変性ポリオレフィンと、シラン未変性ポリオレフィンとの質量比（シラン変性ポリオレフィンの質量／シラン未変性ポリオレフィンの質量）が、0.05／0.95～0.4／0.6であることが好ましく、より好ましくは0.06／0.94～0.38／0.62である。シラン未変性ポリオレフィンは、好ましくは超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）である。10

#### 【0241】

延伸工程は、得られたシートを少なくとも一軸方向に延伸して延伸物を得る工程である。必要に応じて、延伸前にシートから可塑剤及び／又は無機フィラーを抽出してもよい。シートの延伸方法としては、ロール延伸機によるMD一軸延伸、テンターによるTD一軸延伸、ロール延伸機とテンター、又はテンターとテンターとの組み合わせによる逐次二軸延伸、及び同時二軸テンター若しくはインフレーション成形による同時二軸延伸等が挙げられる。より均一な膜を得るという観点からは、同時二軸延伸であることが好ましい。面倍率は、膜厚の均一性、引張伸度と気孔率と平均孔径のバランスの観点から、好ましくは8倍以上であり、より好ましくは15倍以上であり、さらに好ましくは20倍以上又は30倍以上である。面倍率が8倍以上であることにより、高強度で厚み分布が良好のものが得られ易くなる傾向にある。面倍率は、破断防止などの観点から250倍以下でよい。20

#### 【0242】

多孔体形成工程は、延伸工程後の延伸物から可塑剤及び／又は無機フィラーを抽出することで延伸物を多孔化し、微多孔膜を得る工程である。可塑剤の抽出方法としては、例えば、延伸物を抽出溶媒に浸漬する方法、延伸物に抽出溶媒をシャワーする方法等が挙げられる。抽出溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィンに対して貧溶媒であり、且つ、可塑剤及び／又は無機フィラーに対しては良溶媒であり、沸点がポリオレフィンの融点よりも低い溶媒が好ましい。このような抽出溶媒としては、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、フルオロカーボン系等ハロゲン化炭化水素類；エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；アセトン、2-ブタノン等のケトン類；アルカリ水等が挙げられる。抽出溶媒は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。30

#### 【0243】

熱処理工程は、延伸工程の後、微多孔膜を熱処理する工程である。必要に応じて、熱処理前に微多孔膜から可塑剤を更に抽出してもよい。熱処理の方法としては、特に限定されないが、例えば、テンター及び／又はロール延伸機を利用して、延伸及び緩和操作等を行う熱固定方法が挙げられる。緩和操作とは、膜の機械方向（MD）及び／又は幅方向（TD）へ、所定の温度及び緩和率で行う縮小操作のことを行う。緩和率とは、緩和操作後の膜のMD寸法を操作前の膜のMD寸法で除した値、又は緩和操作後のTD寸法を操作前の膜のTD寸法で除した値、又はMDとTD双方を緩和した場合は、MDの緩和率とTDの緩和率を乗じた値のことである。40

#### 【0244】

捲回・スリット工程は、得られた微多孔膜を、必要に応じてスリットして、その後の工程における取扱性のために所定のコアへ捲回する工程である。

#### 【0245】

ポリオレフィン基材層が電解液と接触するときまで架橋性を維持させるという観点から、ポリオレフィン基材層の製造工程は、架橋処理工程を含まないことが好ましい。すなわち、架橋処理工程は、ポリオレフィン基材層を備えるセパレータを蓄電デバイス内に組み込んだ後、蓄電デバイス内で行われることが好ましい。架橋処理工程は、一般に、シラン変50

性ポリオレフィンを含む処理対象物を、有機金属含有触媒と水の混合物に接触させるか、又は塩基溶液若しくは酸溶液に浸漬させ、シラン脱水縮合反応を行ってオリゴシロキサン結合を形成する工程である。有機金属含有触媒としては、例えば、ジーブチルスズージーラウレート、ジーブチルスズージーアセテート、ジーブチルスズージーオクトエートなどが挙げられる。塩基溶液とは、pHが7を超える、例えば水酸化アルカリ金属類、水酸化アルカリ土類金属類、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属のリン酸塩、アンモニア、及びアミン化合物などを含むアルカリ性溶液を意味する。酸溶液とは、pHが7未満であり、無機酸及び／又は有機酸などを含む酸性溶液を意味する。

## 【0246】

## 〈島構造の形成方法〉

ポリオレフィン基材層の製造工程において、シート成形工程で原料を押出機へ投入する際に、原料へ一定濃度のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属化合物を混合することで、セパレータ中にアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の島構造を形成することができる。しかしながら、分子量が大きく異なる原料を使用した場合は、原料間の溶解粘度差があるため、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属化合物を樹脂原料へ均一分散させることが難しい。さらに、シラン変性ポリオレフィンを含む溶融混合の場合では、ヘテロ官能基を有するユニットがあるため、分散はさらに難しい。このような複雑な混合樹脂では、高い回転数で押出機によるせん断攪拌を行うことで、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属化合物の分散の均一性が改善される一方、細かく島構造が隣接して分散されるため、電解液中のFアニオンを必要以上に消費するという問題点がある。また、高い回転数での押出機によるせん断攪拌は、ポリオレフィンの分子量劣化を引き起こすため、セパレータの機械的強度および開孔性を大幅に損なう。

## 【0247】

機械的強度及び開孔性等を損わずに島構造の構築を制御するためには、ポリオレフィン原料としてM<sub>v</sub> = 200万～900万（原料b）およびM<sub>v</sub> = 50万～200万（原料c）のもの、そして、シラン変性ポリオレフィン原料としてM<sub>v</sub> = 2万～15万（原料a）のもの、合計3種類を用いることが好ましい。さらに好ましくは、それぞれの分子量に応じて含有量の比率を調整する。これによって、限定した大きさ、分散度を有するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属化合物を含む島構造の構築を制御することができる。

## 【0248】

なお、上記の原料組成においては、原料aは、全体中の比率が3質量%～70質量%であり、それ以外に含まれる原料bと原料cの比率（樹脂bの質量／樹脂cの質量）が、0.06質量%～7.00質量%であることが好ましい。

## 【0249】

## 〈ポリオレフィン基材層の表面処理〉

上記で説明された各種の工程を含む方法により得られた微多孔膜は、蓄電デバイス用セパレータのポリオレフィン基材層として使用することができる。ポリオレフィン基材層の表面に表面処理を施しておくと、その後に塗工液を塗工し易くなると共に、基材層と塗工層との接着性が向上するため好ましい。表面処理の方法としては、例えば、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、機械的粗面化法、溶剤処理法、酸処理法、及び紫外線酸化法等が挙げられる。

## 【0250】

## 〈無機粒子層の形成方法〉

無機粒子層は、溶媒中に無機粒子及び任意の樹脂バインダ等を含む塗工液をポリオレフィン基材層に塗工し、溶媒を除去することにより形成することができる。溶媒としては、水、水と水溶性有機媒体（例えば、メタノール又はエタノール）との混合溶媒等の貧溶媒を含むことが好ましい。

## 【0251】

塗工方法は、所望の塗工パターン、塗工膜厚、及び塗工面積を実現できる方法であればよい。例えば、ダイ塗工、カーテン塗工、含浸塗工、ブレード塗工、ロッド塗工及びグラビ

10

20

30

40

50

ア塗工等が挙げられる。

【0252】

塗工後に塗工膜から溶媒を除去する方法は、ポリオレフィン基材層及び無機粒子層に悪影響を及ぼさない方法であればよい。例えば、基材を固定しながら基材の融点以下の温度にて加熱乾燥する方法、及び低温で減圧乾燥する方法等が挙げられる。

【0253】

〈熱可塑性ポリマー層の形成方法〉

熱可塑性ポリマー層は、溶媒中に熱可塑性ポリマーを含む塗工液を無機粒子層に塗工することにより形成することができる。無機粒子層を有しない蓄電デバイス用セパレータを製造する場合は、熱可塑性ポリマー層の塗工液をポリオレフィン基材層上に直接塗工してもよい。塗工液は、熱可塑性ポリマーを乳化重合によって合成し、得られたエマルジョンをそのまま塗工液として使用してもよい。塗工液は、水、水と水溶性有機媒体（例えば、メタノール又はエタノール）の混合溶媒等の貧溶媒を含むことが好ましい。

【0254】

塗工方法は、所望の塗工パターン、塗工膜厚、及び塗工面積を実現できる方法であればよい。例えば、ダイ塗工、カーテン塗工、含浸塗工、ブレード塗工、ロッド塗工及びグラビア塗工等が挙げられる。

【0255】

塗工後に塗工膜から溶媒を除去する方法は、ポリオレフィン基材層、無機粒子層及び熱可塑性ポリマー層に悪影響を及ぼさない方法であればよい。例えば、基材を固定しながら基材の融点以下の温度にて加熱乾燥する方法、及び低温で減圧乾燥する方法等が挙げられる。

【0256】

I I. 第二の実施形態における蓄電デバイス用セパレータの製造方法

【0257】

〈基材としてのポリオレフィン製微多孔膜の製造方法〉

第二の実施形態に係るセパレータの製造方法として、基材としてポリオレフィン製微多孔膜が単層膜（平膜）の場合について以下に説明するが、平膜以外の形態を除く意図ではない。微多孔膜の製造方法は、以下の工程：

（1）シート成形工程；

（2）延伸工程；

（3）多孔体形成工程；及び

（4）熱処理工程；

を含む。微多孔膜の製造方法は、所望により、シート成形工程（1）前の樹脂変性工程若しくは混練工程、及び／又は熱処理工程（3）後の捲回・スリット工程を含んでよいが、蓄電デバイスに収納されるときまで微多孔膜の架橋性を維持するという観点から、架橋構造形成工程又は架橋促進触媒との接触工程を含まないことが好ましい。

【0258】

架橋構造形成工程は、（1）微多孔膜に含まれる複数の官能基同士を縮合反応させる副次的工程、（2）微多孔膜に含まれる官能基を蓄電デバイス内部の化学物質と反応させる副次的工程、又は（3）微多孔膜に含まれる官能基を他の官能基と反応させる副次的工程を含むものである。架橋促進触媒は、架橋反応、例えば、上記で説明された（I）複数の同一官能基の縮合反応、（I I）複数の異種官能基間の反応、（I I I）官能基と電解液の連鎖縮合反応、（I V）官能基と添加剤の連鎖縮合反応などを促進することが可能な任意に触媒である。

【0259】

混練工程では、混練機を用いて、例えば、ポリオレフィンと、所望により他の樹脂と、可塑剤又は無機材とを混練することができる。製造プロセスにおいて樹脂凝集物の発生を抑制し、かつ蓄電デバイスに収納されるときまで微多孔膜の架橋性を維持するという観点から、架橋促進触媒を含有するマスターバッチ樹脂を混練物に加えないことが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0260】

混練工程又はシート成形工程に供されるポリオレフィンは、オレフィンホモポリマーに限られず、官能基を有する单量体を共重合されたポリオレフィン、又は官能基変性ポリオレフィンであることができる。その官能基は、架橋構造の形成に関与することが可能な官能基であり、例えば、上記で説明された反応(I)～(V)における官能基A及び／又はBでよい。予め官能基A及び／又はBを有する单量体単位を含むポリオレフィン原料を準備することにより、樹脂変性工程を省略することができる。

## 【0261】

他方、ポリオレフィン原料が、架橋構造の形成に関与することが可能な官能基を有していないか、そのような官能基のモル分率が所定の割合に満たない場合には、ポリオレフィン原料を樹脂変性工程に供し、樹脂骨格に官能基を組み込むか、又は官能基のモル分率を増加させて、官能基変性ポリオレフィンを得ることができる。樹脂変性工程は、既知の方法により行われることができる。例えば、官能基A及び／又はBをポリオレフィン骨格に導入できるように、液体噴霧、気体噴霧、乾式混合、浸漬、塗布などによりポリオレフィン原料を反応試薬と接触させることができる。

10

## 【0262】

可塑剤としては、特に限定されないが、例えば、沸点以下の温度でポリオレフィンと均一な溶液を形成し得る有機化合物が挙げられる。より具体的には、デカリン、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、n-デカン、n-ドデカン、パラフィン油等が挙げられる。これらの中でも、パラフィン油、ジオクチルフタレートが好ましい。可塑剤は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。可塑剤の割合は特に限定されないが、得られる微多孔膜の気孔率の観点から、ポリオレフィンとシラングラフト変性ポリオレフィンは、必要に応じて、合計質量に対して20質量%以上が好ましく、溶融混練時の粘度の観点から90質量%以下が好ましい。

20

## 【0263】

シート成形工程は、得られた混練物、又はポリオレフィンと可塑剤の混合物を押出し、冷却固化させ、シート状に成型加工してシートを得る工程である。シート成形の方法としては、特に限定されないが、例えば、溶融混練し押出された溶融物を、圧縮冷却により固化させる方法が挙げられる。冷却方法としては、冷風、冷却水等の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロール又はプレス機に接触させる方法等が挙げられるが、冷媒で冷却したロール又はプレス機に接触させる方法が、膜厚制御性が優れる点で好ましい。

30

## 【0264】

官能基を有する单量体を共重合されたポリオレフィン又は官能基変性ポリオレフィンと、他のポリオレフィンとを併用する場合には、セパレータ中の樹脂凝集物又は内部最大発熱速度の観点から、シート成形工程では質量比（官能基を有する单量体を共重合されたポリオレフィン又は官能基変性ポリオレフィン／他のポリオレフィン）が、0.05～0.4／0.6～0.95であることが好ましく、より好ましくは0.06～0.38／0.62～0.94である。

40

## 【0265】

150℃以下の低温シャットダウン性と180～220℃の高温での耐破膜性を有しながら蓄電デバイス破壊時の熱暴走を抑制して安全性を向上させるという観点から、シート成形工程では、官能基を有する单量体を共重合されたポリオレフィン又は官能基変性ポリオレフィンが、その官能基の架橋反応を促進する触媒をシート成形工程前から含有するマスター バッチ樹脂ではないことが好ましい。

## 【0266】

延伸工程は、得られたシートから、必要に応じて可塑剤又は無機材を抽出し、更にシートを一軸以上の方向へ延伸する工程である。シートの延伸方法としては、ロール延伸機によるMD一軸延伸、テンターによるTD一軸延伸、ロール延伸機とテンター又はテンターとテンターとの組み合わせによる逐次二軸延伸、同時二軸テンター又はインフレーション成

50

形による同時二軸延伸等が挙げられる。より均一な膜を得るという観点からは、同時二軸延伸であることが好ましい。トータルの面倍率は、膜厚の均一性、引張伸度と気孔率と平均孔径のバランスの観点から、好ましくは8倍以上であり、より好ましくは15倍以上であり、さらに好ましくは20倍以上又は30倍以上である。トータルの面倍率が8倍以上であることにより、高強度で厚み分布が良好のものが得られ易くなる傾向にある。また、この面倍率は、破断防止などの観点から、250倍以下でよい。

#### 【0267】

多孔体形成工程は、延伸工程後の延伸物から可塑剤を抽出して、延伸物を多孔化する工程である。可塑剤の抽出方法としては、特に限定されないが、例えば、延伸物を抽出溶媒に浸漬する方法、延伸物に抽出溶媒をシャワーする方法等が挙げられる。抽出溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィンに対して貯溶媒であり、かつ、可塑剤又は無機材に対しては良溶媒であり、沸点がポリオレフィンの融点よりも低いものが好ましい。このような抽出溶媒としては、特に限定されないが、例えば、n-ヘキサン又はシクロヘキサン等の炭化水素類；塩化メチレン又は1,1,1-トリクロロエタン、フルオロカーボン系等ハロゲン化炭化水素類；エタノール又はイソプロパノール等のアルコール類；アセトン又は2-ブタノン等のケトン類；アルカリ水等が挙げられる。抽出溶媒は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

#### 【0268】

熱処理工程は、延伸工程の後、さらに必要に応じてシートから可塑剤を抽出し、更に熱処理を行い、微多孔膜を得る工程である。熱処理の方法としては、特に限定されないが、例えば、テンターやロール延伸機を利用して、延伸及び緩和操作等を行う熱固定方法が挙げられる。緩和操作とは、膜の機械方向(MD)及び/又は幅方向(TD)へ、所定の温度及び緩和率で行う縮小操作のこと。緩和率とは、緩和操作後の膜のMD寸法を操作前の膜のMD寸法で除した値、又は緩和操作後のTD寸法を操作前の膜のTD寸法で除した値、又はMDとTD双方を緩和した場合は、MDの緩和率とTDの緩和率を乗じた値のことである。

#### 【0269】

##### 〈捲回／スリット工程／後処理工程〉

捲回工程は、得られた微多孔膜を、必要に応じてスリットして、所定のコアへ捲回する工程である。

#### 【0270】

得られたポリオレフィン製微多孔膜に表面処理を施しておくと、その後に塗工液を塗工し易くなると共に、ポリオレフィンと表面層との接着性が向上するため好ましい。表面処理の方法としては、例えば、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、機械的粗面化法、溶剤処理法、酸処理法、紫外線酸化法等が挙げられる。

#### 【0271】

##### 〈基材の多層化〉

ポリオレフィン多層微多孔膜の製造方法の一例として、第1の微多孔質層、第2の微多孔質層、そして第1の微多孔質層をこの順に有する多層膜の製造を以下に説明する。これらの多孔質層の積層方法として、例えば、以下の3層一括積層方法が挙げられる：第1と第2の微多孔質層の構成成分であるポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤とを別々に二軸押出機を用いて溶融混練しオレフィン溶液としてから、それぞれのポリオレフィン溶液を各二軸押出機から三層用Tダイに供給し、各溶液から成形される各層（第1のポリオレフィン溶液層／第2のポリオレフィン溶液層／第1のポリオレフィン溶液層）の層厚比を所望する範囲に調整しつつ、所定の巻き取り速度で、引き取りながら冷却し、ゲル状三層シートとして形成する。

上記では3層用Tダイを使用して、3層を同時に積層形成するが、各層ごと別々に形成した後で、3層としてもよい。

#### 【0272】

##### 〈表面層の形成方法〉

10

20

30

40

50

表面層は、例えば、表面層の材料を含む塗工液を基材としてのポリオレフィン製微多孔膜に塗工し、乾燥させることにより形成することができる。あるいは、基材としてのポリオレフィン製微多孔膜と表面層の膜とを個別に作製した後に、両者を積層してもよい。

#### 【0273】

##### (熱可塑性ポリマー含有層の形成方法)

熱可塑性ポリマーは、例えば、熱可塑性ポリマーを含む塗工液を基材に塗工することにより基材上に配置されることができる。熱可塑性ポリマーを乳化重合によって合成し、得られたエマルジョンをそのまま塗工液として使用してもよい。塗工液は、水、水と水溶性有機媒体（例えば、メタノール又はエタノール）の混合溶媒等の貯蔵庫を含むことが好ましい。

10

#### 【0274】

ポリオレフィン微多孔膜の基材上に、熱可塑性ポリマーを含有する塗工液を塗工する方法については、所望の塗工パターン、塗工膜厚、及び塗工面積を実現できる方法であれば特に限定はない。例えば、無機粒子含有塗工液を塗工するために上記で説明された塗工方法を用いてよい。熱可塑性ポリマーの塗工形状の自由度が高く、かつ上記で説明されたような好ましい被覆面積割合を容易に調整し得るという観点からは、グラビアコーティング法又はスプレー塗工法が好ましい。

#### 【0275】

塗工後に塗工膜から溶媒を除去する方法については、基材及び熱可塑性ポリマー含有層に悪影響を及ぼさない方法であれば特に限定はない。例えば、基材を固定しながらその融点以下の温度にて乾燥する方法、低温で減圧乾燥する方法、熱可塑性ポリマーに対する貯蔵庫に浸漬して該熱可塑性ポリマーを粒子状に凝固させると同時に溶媒を抽出する方法等が挙げられる。

20

#### 【0276】

##### (活性層の形成方法)

基材に活性層を配置又は形成する方法としては、例えば、基材の少なくとも片面に、フッ素含有ビニル化合物及び無機粒子を含む塗工液を塗工する方法を挙げることができる。この場合には、塗工液は、分散安定性及び塗工性の向上のために、溶剤、分散剤等を含んでいてもよい。塗工液は、シアノエチルポリビニルアルコール、アセトンなどの有機溶剤を含むか、又は水、水と水溶性有機媒体（例えば、メタノール又はエタノール）の混合溶媒等を含むことができる。

30

#### 【0277】

塗工液を基材に塗工する方法は、必要とする層厚及び塗工面積を実現できる限り、特に限定されない。例えば、樹脂バインダを含む粒子原料と、ポリマー基材原料とを共押出法により積層して押出してもよいし、基材と活性層の膜とを個別に作製した後に、両者を貼り合せてもよい。

#### 【0278】

塗工後に塗工膜から溶媒を除去する方法については、ポリオレフィン樹脂、フッ素含有ビニル化合物又は無機粒子に悪影響を及ぼさない方法であれば特に限定はない。例えば、基材を固定しながら、ポリオレフィン樹脂又はフッ素含有ビニル化合物の融点以下の温度で塗工膜を乾燥する方法、低温で減圧乾燥する方法等が挙げられる。

40

#### 【0279】

##### (基材への耐熱性樹脂層の形成方法)

基材に耐熱性樹脂層を形成する方法としては、例えば、基材の少なくとも片面に、耐熱性樹脂及び無機フィラーを含む塗工液を塗工する方法を挙げることができる。この場合には、塗工液は、分散安定性及び塗工性の向上のために、溶剤、分散剤等を含んでいてもよい。塗工液は、NMP、IPA、シアノエチルポリビニルアルコール、アセトンなどの有機溶剤を含むか、又は水、水と水溶性有機媒体（例えば、メタノール又はエタノール）の混合溶媒等を含むことができる。

#### 【0280】

50

塗工液を基材に塗工する方法は、必要とする層厚及び塗工面積を実現できる限り、特に限定されない。例えば、樹脂バインダを含む粒子原料と、ポリマー基材原料とを共押出法により積層して押出してもよいし、基材と耐熱性樹脂層の膜とを個別に作製した後に、両者を貼り合せてもよい。

#### 【0281】

塗工後に塗工膜から溶媒を除去する方法については、ポリオレフィン樹脂、耐熱性樹脂又は無機フィラーに悪影響を及ぼさない方法であれば特に限定はない。例えば、基材を固定しながら、ポリオレフィン樹脂又は耐熱性樹脂の融点以下の温度で塗工膜を乾燥する方法、低温で減圧乾燥する方法等が挙げられる。

#### 【0282】

上記で説明された各種の工程を含む方法により得られたセパレータは、蓄電デバイスに、特にリチウム電池又はリチウムイオン二次電池に利用されることができる。

#### 【0283】

##### 《蓄電デバイス》

本開示の蓄電デバイスは、正極と、負極と、本開示の蓄電デバイス用セパレータと、非水電解液と、所望により添加剤とを含む。蓄電デバイスは、正極、負極、及びこれらの間に蓄電デバイス用セパレータが配置された蓄電素子を少なくとも一つ備える。典型的には、複数の正極と複数の負極とが本開示の蓄電デバイス用セパレータを介して交互に積層され、複数の蓄電素子を形成している。蓄電素子は、典型的には、非水電解液に含浸された状態で外装体内に収容されている。

#### 【0284】

本開示の蓄電デバイス用セパレータがデバイス外装体に収納されると、官能基変性ポリエチレン又は官能基グラフト共重合ポリエチレンと、電解液又は添加剤に含まれる化学物質とが反応し、架橋構造が形成されるため、作製された蓄電デバイスには架橋構造がある。官能基変性ポリエチレン又は官能基グラフト共重合ポリエチレンは、限定されるものではないが、微多孔膜のポリオレフィン原料に由来するか、又は微多孔膜の製造プロセス中に変性されたポリオレフィンに由来することができる。

#### 【0285】

本開示の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、リチウム電池又はリチウムイオン二次電池がより好ましい。

#### 【0286】

リチウムイオン二次電池（L I B）は、リチウム含有正極と、負極と、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩を含む有機溶媒を含む電解液とを使用した蓄電池である。正極として、既知のL I B用正極を使用することができる。リチウムイオン二次電池の充電・放電の時には、イオン化したリチウムが電極間を往復する。また、電極間の接触を抑制しながら、前記イオン化したリチウムが、電極間の移動を比較的高速に行う必要があるため、電極間にセパレータが配置される。

#### 【0287】

以下、リチウムイオン二次電池の場合を例に挙げて説明するが、本開示の蓄電デバイスはこれに限定されない。

#### 【0288】

##### 〈正極〉

正極は、典型的には、正極集電体と、その片面又は両面に配置された正極活性物質層とを有

10

20

30

40

50

する。正極活物質層は、正極活物質を含有し、必要に応じて導電助剤及び／又はバインダを更に含有する。

#### 【0289】

正極集電体は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の金属箔により構成される。正極集電体は、表面にカーボンコートが施されていてよく、メッシュ状に加工されていてよい。

#### 【0290】

正極活物質は、リチウムイオンを吸収及び放出することが可能な材料を含有することが好み。より具体的に、正極活物質としては、例えば、Ni、Mn、及びCoから成る群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素を含有する正極活物質が挙げられる。熱分解又はO<sub>2</sub>放出し易い正極も使用することができ、例えば、ニッケルーコバルトーアルミ（NMC）系リチウム含有正極、オリビン型リン酸鉄リチウム（LFP）系正極、コバルト酸リチウム（LCO）系正極、ニッケルーコバルトーアルミ（NCA）系リチウム含有正極、及びマンガン酸リチウム（LMO）系正極からなる群から選択される少なくとも一つであることが好み。リチウムイオンを可逆安定的に吸収及び放出することが可能であり、且つ、高エネルギー密度を達成できることから、好みしくは、ニッケルーコバルト（NMC）系リチウム複合酸化物である。NMC系リチウム複合酸化物である場合、ニッケル、マンガン及びコバルトの総量に対するニッケル（Ni）量のモル比は、好みしくは4～9、5～9、6～9、5～8、又は6～8である。

#### 【0291】

正極活物質としては、オリビン型リン酸鉄リチウム（LFP）系正極でもよい。オリビン型リン酸鉄リチウムはオリビン構造を持ち熱的な安定性が優れることから、60℃など比較的高温で使用されることが多いが、しかしながら、架橋構造を持たない通常のセパレータは60℃ではクリープ変形（微多孔構造の変形）を起こすためサイクル特性に課題があった。本開示の架橋構造を有するセパレータは、クリープ変形を抑制することができるため、オリビン型リン酸鉄リチウム（LFP）系正極と組み合わせて使用することにより、これまでサイクル特性に課題のあった温度域でも使用することが出来る。正極活物質としては、コバルト酸リチウム（LCO）系正極でもよい。コバルト酸リチウム（LCO）系正極は酸化電位が高いため電池の作動電圧を高くすることが出来るが、しかしながら、コバルト酸リチウムは硬度が高く、成形工程で金属摩耗による異物混入が発生しやすい傾向があった。電池組立時に金属異物が混入すると内部短絡の原因となる可能性がある。本開示の架橋構造を有するセパレータは、ヒューズ／メルトダウン特性に優れるため内部短絡発生時にも電気化学反応を安全に停止することが出来る。コバルト酸リチウム（LCO）系正極と本開示のセパレータを組み合わせて用いることで、電池の作動電圧と内部短絡時の安全性を両立することができる。正極活物質としては、ニッケルーコバルトーアルミ（NCA）系リチウム含有正極でもよい。ニッケルーコバルトーアルミ（NCA）系リチウム含有正極を用いることで、充放電容量に優れる電池を低コストで作ることが出来るが、しかしながら、電池中に含まれる微量の水分と正極から溶出したLiイオンが反応し、リチウム化合物が生成され、当該リチウム化合物が電解液と反応することでガスが発生しやすい傾向があった。ガスの発生により電池膨れを起こす可能性がある。また、正極から溶出したリチウムイオンが消費されることで充放電容量が低下する可能性がある。本開示の架橋構造を有するセパレータはアルカリ金属／アルカリ土類金属の島構造を有する場合、当該島構造中のアルカリ金属／アルカリ土類金属とHFが反応しHF濃度を制御することができる。電池内で起きる反応の一つに水分とLiPF<sub>6</sub>などの電解質塩とが反応しHFを生成する反応があるが、電池内のHF濃度を制御することで水分と電解質塩の反応を促進し水分を効率的に消費することができる。ニッケルーコバルトーアルミ（NCA）系リチウム含有正極と本開示のセパレータを組み合わせて用いることで、充放電容量の低下を抑制することができる。正極活物質としては、マンガン酸リチウム（LMO）系正極でもよい。マンガン酸リチウムはスピネル構造（立方晶結晶）をもつため結晶構造が強固であり、熱的に安定で安全性に優れることから60℃など比較的高温で使用されることあ

10

20

30

40

50

るが、しかしながら、架橋構造を持たない通常のセパレータは60°Cではクリープ変形（熱収縮）を起こすためサイクル特性に課題があった。本開示の架橋構造を有するセパレータは、クリープ変形を抑制することができるため、マンガン酸リチウム（LMO）系正極と組み合わせて使用することにより、これまでサイクル特性に課題のあった温度域でも使用することが出来る。

#### 【0292】

正極活物質としては、低成本で寿命が長く、安全性にも優れることからオリビン型リン酸鉄リチウム（LFP）系正極でもよい。正極活物質としては作動電圧が高く、優れたサイクル寿命を達成できることから正極活物質としては、コバルト酸リチウム（LCO）系正極でもよい。正極活物質としては、層状構造をもち、容量密度、コスト、熱的安定性のバランスに優れることから正極活物質としては、ニッケルーコバルトーアルミ（NCA）系リチウム含有正極でもよい。正極活物質としては、スピネル構造（立方晶結晶）をもち、結晶構造が強固であることから熱的に安定で安全性に優れることから正極活物質としては、マンガン酸リチウム（LMO）系正極でもよい。

#### 【0293】

正極活物質層の導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びケッテンブラックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維等が挙げられる。導電助剤の含有量は、正極活物質100質量部当たり10質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは1～5質量部である。

#### 【0294】

正極活物質層のバインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、及びフッ素ゴムが挙げられる。バインダの含有量は、正極活物質100質量部当たり6質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.5～4質量部である。

#### 【0295】

##### 〈負極〉

負極は、典型的には、負極集電体と、その片面又は両面に配置された負極活物質層を有する。負極活物質層は、負極活物質を含有し、必要に応じて導電助剤及び／又はバインダを更に含有する。

#### 【0296】

負極集電体は、例えば、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の金属箔により構成される。また、負極集電体は、表面にカーボンコートが施されていてもよいし、メッシュ状に加工されていてもよい。負極集電体の厚みは、5～40μmであることが好ましく、6～35μmであることがより好ましく、7～30μmであることが更に好ましい。

#### 【0297】

負極活物質は、リチウムイオンを0.4V（v s. Li/Li<sup>+</sup>）よりも卑な電位で吸蔵することが可能な材料を含有することが好ましい。より具体的に、負極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン（ハードカーボン）、黒鉛（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、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、炭素コロイド、及びカーボンブラックに代表される炭素材料の他、金属リチウム、金属酸化物、金属窒化物、リチウム合金、スズ合金、Si材料、金属間化合物、有機化合物、無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物等が挙げられる。負極活物質は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。上記のSi材料としては、例えば、シリコン、Si合金、Si酸化物等が挙げられる。

#### 【0298】

負極活物質層の導電助剤としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、及びケッテンブラックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素繊維が挙げられる。導電助剤の含有量は、負極活物質100質量部当たり、20質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは0.1～10質量部である。

#### 【0299】

10

20

30

40

50

負極活物質層のバインダとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリアクリル酸、及びフッ素ゴムが挙げられる。また、ジエン系ゴム、例えばスチレンブタジエンゴム等も挙げられる。バインダの含有量は、負極活物質 1 0 0 質量部当たり、1 0 質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは 0. 5 ~ 6 質量部である。

### 【0 3 0 0】

#### 〈蓄電デバイス用セパレータ〉

蓄電デバイス用セパレータとしては、本開示の蓄電デバイス用セパレータを使用することができます。

### 【0 3 0 1】

#### 〈電解液〉

電池中の電解液は、水分を含んでよく、そして電池作製後の系内に含まれる水分は、電解液に含有される水分、又は電極若しくはセパレータ等の部材に含まれた持ち込み水分であつてもよい。電解液は、非水系溶媒を含むことができる。非水系溶媒に含まれる溶媒として、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；非プロトン性溶媒等が挙げられる。中でも、非水系溶媒としては、非プロトン性溶媒が好ましい。

### 【0 3 0 2】

非プロトン性溶媒としては、例えば、環状カーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ラクトン、硫黄原子を有する有機化合物、鎖状フッ素化カーボネート、環状エーテル、モノニトリル、アルコキシ基置換ニトリル、ジニトリル、環状ニトリル、短鎖脂肪酸エステル、鎖状エーテル、フッ素化エーテル、ケトン、上記非プロトン性溶媒の H 原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した化合物等が挙げられる。

### 【0 3 0 3】

環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、トランス-2, 3-ブチレンカーボネート、シス-2, 3-ブチレンカーボネート、1, 2-ペンチレンカーボネート、トランス-2, 3-ペンチレンカーボネート、シス-2, 3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、及びビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。

### 【0 3 0 4】

フルオロエチレンカーボネートとしては、例えば、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、シス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、トランス-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4, 5, 5-テトラフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、及び4, 4, 5-トリフルオロ-5-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン等が挙げられる。

### 【0 3 0 5】

ラクトンとしては、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\delta$ -カプロラクトン、及び $\epsilon$ -カプロラクトン等が挙げられる。

### 【0 3 0 6】

硫黄原子を有する有機化合物としては、例えば、エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ブチレンサルファイト、ペンテンサルファイト、スルホラン、3-スルホレン、3-メチルスルホラン、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1-プロペニル、3-スルトン、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、及びエチレングリコールサルファイト等が挙げられる。

### 【0 3 0 7】

鎖状カーボネートとしては、例えば、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチ

10

20

30

40

50

ルプロピルカーボネート等が挙げられる。

【0308】

環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、及び1, 3-ジオキサン等が挙げられる。

【0309】

モノニトリルとしては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、及びアクリロニトリル等が挙げられる。

【0310】

アルコキシ基置換ニトリルとしては、例えば、メトキシアセトニトリル及び3-メトキシプロピオニトリル等が挙げられる。

10

【0311】

ジニトリルとしては、例えば、マロノニトリル、スクシノニトリル、メチルスクシノニトリル、グルタロニトリル、2-メチルグルタロニトリル、アジポニトリル、1, 4-ジシアノヘプタン、1, 5-ジシアノペンタン、1, 6-ジシアノヘキサン、1, 7-ジシアノヘプタン、2, 6-ジシアノヘプタン、1, 8-ジシアノオクタン、2, 7-ジシアノオクタン、1, 9-ジシアノノナン、2, 8-ジシアノノナン、1, 10-ジシアノデカン、1, 6-ジシアノデカン、及び2, 4-ジメチルグルタロニトリル、エチレングリコールビス(プロピオニトリル)エーテル等が挙げられる。

【0312】

環状ニトリルとしては、例えば、ベンゾニトリル等が挙げられる。

20

【0313】

短鎖脂肪酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、イソ酪酸メチル、酪酸メチル、イソ吉草酸メチル、吉草酸メチル、ピバル酸メチル、ヒドロアンゲリカ酸メチル、カプロン酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、イソ酪酸エチル、酪酸エチル、イソ吉草酸エチル、吉草酸エチル、ピバル酸エチル、ヒドロアンゲリカ酸エチル、カプロン酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸プロピル、イソ酪酸プロピル、酪酸プロピル、イソ吉草酸プロピル、吉草酸プロピル、ピバル酸プロピル、ヒドロアンゲリカ酸プロピル、カプロン酸プロピル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸イソプロピル、イソ酪酸イソプロピル、酪酸イソプロピル、イソ吉草酸イソプロピル、吉草酸イソプロピル、ピバル酸イソプロピル、ヒドロアンゲリカ酸イソプロピル、カプロン酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸ブチル、酪酸ブチル、イソ吉草酸ブチル、吉草酸ブチル、ピバル酸ブチル、ヒドロアンゲリカ酸ブチル、カプロン酸ブチル、酢酸イソブチル、プロピオン酸イソブチル、イソ酪酸イソブチル、酪酸イソブチル、イソ吉草酸イソブチル、カプロン酸イソブチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、イソ酪酸tert-ブチル、酪酸tert-ブチル、イソ吉草酸tert-ブチル、吉草酸tert-ブチル、ピバル酸tert-ブチル、ヒドロアンゲリカ酸tert-ブチル、及びカプロン酸tert-ブチル等が挙げられる。

30

【0314】

鎖状エーテルとしては、例えば、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1, 3-ジオキソラン、ジグライム、トリグライム、及びテトラグライム等が挙げられる。フッ素化エーテルとしては、例えば、一般式  $R_{f\ aa}-OR_{bb}$  (式中、 $R_{f\ aa}$ は、フッ素原子を含有するアルキル基であり、かつ $R_{bb}$ は、フッ素原子を含有してよい有機基である)で表される化合物等が挙げられる。ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン等が挙げられる。

40

【0315】

上記非プロトン性溶媒のH原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した化合物としては、例えば、ハロゲン原子がフッ素である化合物等を挙げることができる。

【0316】

ここで、鎖状カーボネートのフッ素化物としては、例えば、メチルトリフルオロエチルカ

50

一ボネート、トリフルオロジメチルカーボネート、トリフルオロジエチルカーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート、メチル<sub>2</sub>, 2-ジフルオロエチルカーボネート、メチル<sub>2</sub>, 2, 2-トリフルオロエチルカーボネート、メチル<sub>2</sub>, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルカーボネートが挙げられる。上記のフッ素化鎖状カーボネートは、下記の一般式：



{式中、R<sub>cc</sub>及びR<sub>dd</sub>は、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、及び式CH<sub>2</sub>R<sub>fe</sub>（式中、R<sub>fe</sub>は、少なくとも1つのフッ素原子で水素原子が置換された炭素数1～3のアルキル基である）で表される基から成る群より選択される少なくとも一つであり、そしてR<sub>cc</sub>及び／又はR<sub>dd</sub>は、少なくとも1つのフッ素原子を含有する。}で表すことができる。

10

## 【0317】

また、短鎖脂肪酸エステルのフッ素化物としては、例えば、酢酸<sub>2</sub>, 2-ジフルオロエチル、酢酸<sub>2</sub>, 2, 2-トリフルオロエチル、酢酸<sub>2</sub>, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルに代表されるフッ素化短鎖脂肪酸エステルが挙げられる。フッ素化短鎖脂肪酸エステルは、下記の一般式：



{式中、R<sub>ff</sub>は、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H、CFH<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>H、CF<sub>2</sub>R<sub>fh</sub>、CFHR<sub>fh</sub>、及びCH<sub>2</sub>R<sub>f</sub><sub>i</sub>から成る群より選択される少なくとも一つであり、R<sub>gg</sub>は、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、及びCH<sub>2</sub>R<sub>f</sub><sub>i</sub>から成る群より選択される少なくとも一つであり、R<sub>fh</sub>は、少なくとも1つのフッ素原子で水素原子が置換されてよい炭素数1～3のアルキル基であり、R<sub>f</sub><sub>i</sub>は、少なくとも1つのフッ素原子で水素原子が置換された炭素数1～3のアルキル基であり、そしてR<sub>ff</sub>及び／又はR<sub>gg</sub>は、少なくとも1つのフッ素原子を含有し、R<sub>ff</sub>がCF<sub>2</sub>Hである場合、R<sub>gg</sub>はCH<sub>3</sub>ではない}で表すことができる。

20

## 【0318】

本願明細書において、非水系電解液とは、非水系溶媒中に電解質を含有し、全質量を基準として水の量が1質量%以下電解液をいう。非水系電解液は、水をできる限り含まないことが好ましいが、ごく微量の水分を含有してよい。そのような水分の含有量は、非水系電解液の全量当たり、好ましくは300質量ppm以下、より好ましくは200質量ppm以下である。

30

## 【0319】

非水系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類、並びに非プロトン性溶媒等が挙げられ、非プロトン性溶媒が好ましい。非プロトン性溶媒としては、例えば、アセトニトリル、アセトニトリル以外のモノニトリル、アルコキシ基置換ニトリル、ジニトリル、環状ニトリル、鎖状カーボネート、環状カーボネート、フッ素化カーボネート、フルオロエチレンカーボネート、短鎖脂肪酸エステル、ラクトン、ケトン、硫黄原子を有する有機化合物、鎖状エーテル、環状エーテル、フッ素化エーテル、これらのH原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した化合物等が挙げられる。

40

## 【0320】

電解質としては、リチウム塩が好ましく、シラン架橋反応を促進する観点から、HFを発生するフッ素含有リチウム塩が更に好ましい。フッ素含有リチウム塩としては、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、フルオロスルホン酸リチウム(LiFSO<sub>3</sub>)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>)、ホウツ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、及びリチウムビスオキサレートボレート(LiBC<sub>4</sub>O<sub>8</sub>)等が挙げられる。理論に拘束されないが、例えば、電解質がLiPF<sub>6</sub>を含む場合には、LiPF<sub>6</sub>と蓄電デバイス内に含まれるわずかな水分(電極、セパレータ、電解液などの部材に含まれる水分)が反応し、フッ化水素(HF)、又はHFに由来するフッ素含有

50

有機物が生成する。これらのH F、又はH Fに由来するフッ素含有有機物は、電解液に溶け込み、架橋性シラン基を有するポリオレフィン中の非晶部へ膨潤及び拡散されることで、シラン架橋反応を触媒すると考えられる。

### 【0321】

非水系電解液は、シラン架橋反応に触媒作用を及ぼす物質として、上記以外に、例えば、無機酸又は有機酸等の酸源、アルカリ源を含んでもよい。アルカリ源としては、例えば、水酸化アルカリ金属類、水酸化アルカリ土類金属類、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属のリン酸塩、アンモニア、アミン化合物などが挙げられる。これらの中でも、蓄電デバイスの安全性とシラン架橋性の観点から、水酸化アルカリ金属類又は水酸化アルカリ土類金属類が好ましく、水酸化アルカリ金属類がより好ましく、水酸化ナトリウムがさらに好みしい。10

### 【0322】

#### 〈外装体〉

外装体は、既知の外装体を使用することができ、例えば、電池缶又はラミネートフィルム外装体を用いてよい。電池缶としては、例えば、スチール、ステンレス、アルミニウム、又はクラッド材等から成る金属缶を用いることができる。ラミネートフィルム外装体は、熱溶融樹脂側を内側に向けた状態で2枚重ねて、又は熱溶融樹脂側を内側に向けた状態となるように折り曲げて、端部をヒートシールにより封止した状態で外装体として用いることができる。ラミネートフィルム外装体を用いる場合、正極集電体に正極リード体（又は正極端子及び正極端子と接続するリードタブ）を接続し、負極集電体に負極リード体（又は負極端子及び負極端子と接続するリードタブ）を接続してよい。この場合、正極リード体及び負極リード体（又は正極端子及び負極端子のそれぞれに接続されたリードタブ）の端部が外装体の外部に引き出された状態でラミネートフィルム外装体を封止してよい。より具体的に、ラミネートフィルム外装体としては、例えば、熱溶融樹脂／金属フィルム／樹脂の3層構成から成るラミネートフィルムを用いることができる。金属フィルムとしては、好ましくはアルミニウム箔、両面の樹脂材料としては、好ましくはポリオレフィン系の樹脂である。20

### 【0323】

#### 〈添加剤〉

添加剤は、含まれる場合、例えば、脱水縮合触媒、ステアリン酸カルシウム又はステアリン酸亜鉛等の金属石鹼類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤及び着色顔料からなる群から選択される少なくとも一つでよい。30

### 【0324】

#### 《蓄電デバイス組立キット》

本開示の蓄電デバイス組立キットは、(A) 電極と、本開示の蓄電デバイス用セパレータとの積層体又は捲回体を収納している、外装体；及び(B) 非水電解液を収納している容器を備える。積層体又は捲回体は、正極、負極、及びこれらの間に蓄電デバイス用セパレータが配置された蓄電素子を少なくとも一つ備える。典型的には、複数の正極と複数の負極とが本開示の蓄電デバイス用セパレータを介して交互に積層され、複数の蓄電素子を形成している。各構成部材の詳細は上記「蓄電デバイス」の欄を参照されたい。40

### 【0325】

非水電解液を収納している容器から非水電解液を取り出し、外装体内に注入することで蓄電デバイス用セパレータを組み立てることができる。非水電解液を収納する容器の態様は、蓄電デバイス用セパレータを組み立てるまで非水電解液を保存することができる限り、限定されない。蓄電デバイス用セパレータを組み立てた後、非水電解液を収納していた容器は破棄してよく、又は別のキットの製造に再利用してもよい。

### 【0326】

蓄電デバイス組み立てキットの使用時に、要素(A) 中のセパレータと要素(B) 中の非水電解液とを接触させて、外装体内で電解液と積層体又は捲回体を接触させることによって、かつ／又は組み立てられた蓄電デバイスの充放電サイクルを継続することによって、50

セパレータ内に架橋構造を形成して、安全性と出力を両立する蓄電デバイスを形成することができる。

### 【0327】

理論に拘束されることを望まないが、電解質又は電解液が電極と接触するとき、及び／又は蓄電デバイスの充放電を行うとき、架橋反応に触媒作用を及ぼす物質又は架橋構造の一部になる官能基を有する物質が、電解液中、外装体内面又は電極表面に存在し、それらが電解液に溶け込み、ポリオレフィン中の非晶部へ均一に膨潤、拡散されることによって、セパレータ含有積層体又は捲回体の架橋反応を均一に促進することが考えられる。架橋反応に触媒作用を及ぼす物質は、酸溶液又は膜の形態でよく、電解質がヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を含む場合には、フッ化水素（HF）、又はフッ化水素（HF）<sup>10</sup>に由来するフッ素含有有機物であることができる。架橋構造の一部になる官能基を有する物質は、例えば、上記で説明された官能基A及び／又はBを有する化合物、電解液そのもの、各種の添加剤などであることができる。

### 【0328】

要素（2）に収納される非水電解液は、セパレータの架橋反応を促進する観点から、電解質はHFを発生するLiPF<sub>6</sub>等のフッ素（F）含有リチウム塩やLiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>などの非共有電子対を有する電解質がよく、LiBF<sub>4</sub>、LiBC<sub>4</sub>O<sub>8</sub>（LiBOB）などもよい。

### 【0329】

蓄電デバイス組み立てキットは、セパレータの架橋反応を促進する観点から、付属品（又は要素（C））として、架橋反応を促進するための触媒、例えば、有機金属含有触媒と水の混合物、酸溶液、塩基溶液などを収納する別の容器を備えてよい。<sup>20</sup>

### 【0330】

#### 《蓄電デバイスの製造方法》

第一の実施形態において、本開示の蓄電デバイスの製造方法は、例えば、以下の工程：

(i) 電極と本開示の蓄電デバイス用セパレータとの積層体又は捲回体を収納している外装体、及び非水電解液を用意する準備工程と；

(ii) 非水電解液を外装体内に注ぐ注液工程と；

(iii) 所望により、外装体内の電極又は外装体から露出した電極にリード端子を接続する端子接続工程と；<sup>30</sup>

(iv) 所望により、少なくとも1サイクルの充放電を行う充放電工程と、  
を含むことができる。工程(i)～(iv)は、本開示の蓄電デバイス用セパレータを使用することを除いて、本技術分野において既知の方法で行うことができる。工程(i)～(iv)においては、「蓄電デバイス」の項目で説明された電極及び非水電解液を使用することができ、本技術分野において既知の正極、負極、電解液、外装体及び充放電装置を使用することもできる。

### 【0331】

工程(ii)によってセパレータと非水電解液とを接触させて、シラン変性ポリオレフィンのシラン架橋反応を開始することが好ましい。セパレータのシラン架橋反応を確実に進行させる観点から、工程(iii)及び(iv)を行うことが好ましい。理論に拘束されないが、充放電サイクルによって、シラン架橋反応に触媒作用を及ぼす物質が電解液中又は電極表面に生成し、それによりシラン架橋反応がより効率的に進行すると考えられる。<sup>40</sup>

### 【0332】

第二の実施形態において、蓄電デバイスの製造方法は、1種類又は2種類以上の官能基を有するポリオレフィンを含むセパレータを用いて、以下の工程：(1)官能基同士を縮合反応させるか、(2)官能基を蓄電デバイス内部の化学物質と反応させるか、又は(3)ポリオレフィンの官能基を他の種類の官能基と反応させて、架橋構造を形成する架橋工程を含むことができる。架橋工程は、上記で説明されたセパレータの架橋構造を形成する反応と同様に行われることができる。また、架橋工程は、蓄電デバイス内の化合物、デバイス周囲の環境を利用して行われるので、電子線、100℃以上の高温などの<sup>50</sup>

過度な条件を必要とすることがなく、5°C～90°Cの温度及び／又は周囲雰囲気下などのマイルドな条件を採用することができる。

### 【0333】

蓄電デバイスの製造プロセスにおいて架橋工程を行うことによって、セパレータの製膜プロセス中又はその直後に架橋構造の形成を行うことを省略することができ、蓄電デバイス作製後の応力歪みを緩和又は解消し、かつ／又は光照射若しくは加温などの比較的高いエネルギーを用いなくてもセパレータに架橋構造を付与して、架橋ムラ、未溶融樹脂凝集物の発生、環境への負担などを低減することができる。

### 【0334】

架橋工程のうちで、(2) 官能基を蓄電デバイス内部の化学物質と反応させるか、又は(3) ポリオレフィンの官能基を他の種類の官能基と反応させることによって、セパレータ内部だけでなく、セパレータと電極の間又はセパレータと固体電解質界面(SEI)の間にも架橋構造を形成して、蓄電デバイスの複数の部材間の強度を向上させることができる。

### 【0335】

本開示の蓄電デバイスの製造方法において、上記で説明された蓄電デバイス組み立てキットを使用することができる。その場合には、本開示の蓄電デバイスの製造方法は、以下の工程；

(i) 上記で説明された蓄電デバイス組み立てキットを用意する工程と、

(ii) 蓄電デバイス組み立てキットの要素(A)と要素(B)を合せて、(1)セパレータに含まれるポリオレフィンの官能基同士を縮合反応させるか、(2)その官能基を蓄電デバイス内部の化学物質と反応させるか、又は(3)その官能基を他の種類の官能基と反応させる工程と、

(iii) 所望により、要素(A)の電極にリード端子を接続する工程と、

(iv) 所望により、少なくとも1サイクルの充放電を行う工程と、

を含む。工程(i)～(iv)は、蓄電デバイス用セパレータを使用することを除いて、本技術分野において既知の方法により行われることができ、また工程(i)～(iv)においては、本技術分野において既知の正極、負極、電解液、外装体及び充放電装置を使用することができる。

### 【0336】

工程(ii)中又は工程(iv)後にセパレータの架橋反応を確実に実行するという観点からは、工程(iii)及び(iv)を行うことが好ましい。充放電サイクルによって、架橋反応に触媒作用を及ぼす物質又は架橋構造の一部になる官能基を有する物質が、電解液中、外装体内面又は電極表面に生成し、それにより架橋反応が達成されることが考えられる。

### 【0337】

本開示の蓄電デバイス用セパレータは、蓄電デバイスに収納されると、架橋構造が形成されるため、従来の蓄電デバイスの製造プロセスに適合しながら、デバイス製造後に架橋反応を起こして蓄電デバイスの安全性を向上させることができる。安全性としては、例えば、局所短絡に伴い熱暴走に至る可能性の低減、釘刺試験における安全性の向上、熱収縮性とホットボックス試験性の改善、及び高温バーインパクト破壊試験性の改善が挙げられる。

### 【0338】

上記のようにして製造された蓄電デバイス、特にLIBは、本実施形態に係るセパレータを備えるため、安全性を向上させることができる。安全性としては、例えば、局所短絡に伴い熱暴走に至る可能性の低減、釘刺試験における安全性の向上、熱収縮性とホットボックス試験性の改善、及び高温バーインパクト破壊試験性の改善が挙げられる。

### 【実施例】

### 【0339】

#### 《測定及び評価方法》

10

20

30

40

50

以降で説明するセパレータの評価方法について、T O F – S I M S 分析及び画像処理、セパレータに含まれるシラン変性ポリオレフィンの検出、重量平均分子量、粘度平均分子量、メルトマスフローレイト、ポリオレフィン基材層の目付、ポリオレフィン基材層の膜厚、突刺強度、目付換算突刺強度及び気孔率の測定については、それぞれのセパレータから塗工膜（無機粒子層及び熱可塑性ポリマー層）を除去し、セパレータを非水電解液に1週間浸漬し、塩化メチレンを用いてセパレータを洗浄してから評価を行った。150°C熱収縮率、電解液中の150°C熱収縮率、熱応答指数、膜厚、透気度、粉落ち性、F U S E 温度、S H O R T 温度についてはそれぞれのセパレータを非水電解液に1週間浸漬し、塩化メチレンを用いてセパレータを洗浄してから評価を行った。電極残存率、電池のサイクル試験容量維持率、電池の圧壊試験についてはそれぞれのセパレータを用いて単層ラミネート型非水系二次電池を作成し評価を行った。  
10

### 【0340】

#### 〈セパレータに含まれるシラン変性ポリオレフィンの検出方法〉

セパレータに含まれるシラン変性ポリオレフィンが架橋した状態では、有機溶剤に対して、不溶であるか、又は溶解度が不足するため、セパレータから直接的にシラン変性ポリオレフィンの含有を測定することが困難な場合がある。その場合、サンプルの前処理として、副反応が起こらないオルトギ酸メチルを用いて、シロキサン結合をメトキシシラノールへ分解した後、溶液NMR測定を行うことによって、セパレータに含まれるシラン変性ポリオレフィンを検出したり、そのGPC測定を行なったりすることができる。前処理の実験は、特許第3529854号公報及び特許第3529858号公報を参考して行なうことができる。具体的には、セパレータ製造に用いる原料としてのシラン変性ポリオレフィンの<sup>1</sup>H又は<sup>13</sup>C-NMRの同定を、セパレータに含まれるシラン変性ポリオレフィンの検出方法に活用することができる。<sup>1</sup>H及び<sup>13</sup>C-NMRの測定手法の一例を以下に説明する。  
20

### 【0341】

#### (<sup>1</sup>H-NMR測定)

試料をo-ジクロロベンゼン-d4に140°Cで溶解し、プロトン共鳴周波数が600MHzの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを得る。<sup>1</sup>H-NMRの測定条件は、下記のとおりである。

装置：Bruker社製 AVANCE NEO 600  
30

試料管直径：5mmφ

溶媒：o-ジクロロベンゼン-d4

測定温度：130°C

パルス角：30°

パルス待ち時間：1sec

積算回数：1000回以上

試料濃度：1wt/vol%

### 【0342】

#### (<sup>13</sup>CのNMR測定)

試料をo-ジクロロベンゼン-d4に140°Cで溶解し、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを得る。<sup>13</sup>C-NMRの測定条件は下記のとおりである。  
40

装置：Bruker社製 AVANCE NEO 600

試料管直径：5mmφ

溶媒：o-ジクロロベンゼン-d4

測定温度：130°C

パルス角：30°

パルス待ち時間：5sec

積算回数：10000回以上

試料濃度：10wt/vol%

### 【0343】

10

20

30

40

50

<sup>1</sup>H及び／又は<sup>13</sup>C-NMR測定により、ポリオレフィン原料においては、シラン変性ポリオレフィン中のシランユニット変性量、ポリオレフィンのアルキル基変性量などを確認することができ、そしてセパレータ中では、シラン変性ポリオレフィンの含有の同定（-CH<sub>2</sub>-Si：<sup>1</sup>H, 0.69 ppm, t；<sup>13</sup>C, 6.11 ppm, s）が可能である。

#### 【0344】

〈重量平均分子量（M<sub>w</sub>）〉

Water s社製 ALC/GPC 150C型（商標）を用い、標準ポリスチレンを以下の条件で測定して較正曲線を作成した。また、下記各ポリマーについても同様の条件でクロマトグラムを測定し、較正曲線に基づいて、下記方法により各ポリマーの重量平均分子量を算出した。  
10

カラム：東ソー製 GMH<sub>6</sub>-HT（商標）2本+GMH<sub>6</sub>-HTL（商標）2本

移動相：o-ジクロロベンゼン

検出器：示差屈折計

流速：1.0 ml/min

カラム温度：140°C

試料濃度：0.1 wt %

（ポリエチレンの重量平均分子量（M<sub>w</sub>））

得られた較正曲線における各分子量成分に0.43（ポリエチレンのQファクター/ポリスチレンのQファクター=17.7/41.3）を乗じることによりポリエチレン換算の分子量分布曲線を得て、重量平均分子量を算出した。  
20

（樹脂組成物の重量平均分子量（M<sub>w</sub>））

最も質量分率の大きいポリオレフィンのQファクター値を用い、その他はポリエチレンの場合と同様にして重量平均分子量を算出した。

#### 【0345】

〈粘度平均分子量（M<sub>v</sub>）〉

ASTM-D4020に基づき、デカリン溶媒における135°Cでの極限粘度[η]を求めた。ポリエチレンのM<sub>v</sub>を次式により算出した。

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

#### 【0346】

〈メルトマスフローレイト（MFR）（g/10 min）〉

東洋精機製メルトマスフローレイト測定機（メルトイントレックサF-F01）を用いて、190°C及び加重2.16 kgの条件下、10分間で押出された樹脂の重量をMFR値として定めた。

#### 【0347】

〈TOF-SIMS分析及び画像処理〉

蓄電デバイス用セパレータについて、TOF-SIMS分析を実施した。TOF-SIMS質量分析計としては、アルバック・ファイ社製のnano-TOF (TRIFT V) を用いた。分析条件は以下のとおりとし、カルシウムイオン (m/z = 40 の正イオンに相当) を検出した。  
40

〔イメージ測定条件〕

一次イオン：ビスマス (Bi<sub>1+</sub>)

加速電圧：30 kV

イオン電流：約0.5 nA (DCとして)

バンチング有

分析面積：100 μm × 100 μm

分析時間：90分

検出イオン：正イオン (m/z = 40)

中和：電子銃+Arモノマーイオン

真空度：約5.0 × 10<sup>-5</sup> Pa  
50

## [深さ方向の測定条件]

## 分析条件

一次イオン：ビスマス ( $\text{Bi}^{1+}$ )

加速電圧：30 kV

イオン電流：約 1. 2 nA (DCとして)

バンチング有

分析面積：100  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 

分析時間：5 フレーム／サイクル

検出イオン：正イオン ( $m/z = 40$ )

中和：電子銃 + Ar モノマーイオン

真圧度：約 5. 0  $\times 10^{-5}$  Pa

スペッタ条件

スペッタイオン：GCIB ( $\text{Ar}_{2500}^+$ )

加速電圧：20 kV

イオン電流：約 5 nA

スペッタ面積：400  $\mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ 

スペッタ時間：30 秒／サイクル

中和：電子銃 + Ar モノマーイオン

## 【0348】

上述のようにして得られた TOF-SIMS スペクトルの画像データを、下記の手順に従って画像処理した。 20

(1) ビーム形状（直径 2  $\mu\text{m}$ 、画素分解能 0. 39  $\mu\text{m}$ ）に合わせたフィルターを作成する。フィルター値は、Mathworks 社製の数値演算ソフトウェア MATLAB の Image Processing Toolbox の関数 `fspecial` を使用して算出する。

`fspecial('gaussian', [13 13], 1.69865)`

(2) 作成したフィルターを 2 次元データに適用する。

(3) フィルター適用後の 2 次元データの平均値と標準偏差を計算する。

(4) 平均値 + 標準偏差 × 3 をしきい値として二値化する。ただし、正規分布の場合は、平均値 + 標準偏差 × 3 の範囲に値の 99. 74 % が取まるため、数値的には特異な部分を抽出することを意図する。 30

(5) 7 ピクセル分の膨張収縮を行って近傍にある抽出領域を接続する。

(6) 面積の小さな(50 ピクセル以下)領域を除去する。

(7) 残った各領域のパラメーターを計算する。

抽出面積(ピクセル)、単純重心位置 ( $x_0, y_0$ )

領域中の最大値、領域の平均値、重み付き重心位置 ( $x_m, y_m$ )

(8) 各重み付き重心位置間の距離を計算する。

Mathworks 社製の数値演算ソフトウェア MATLAB の Image Processing Toolbox の関数 `regionprops` の `WeightedCentroid` オプションを使用して算出した。 40

`regionprops(cc, I, 'WeightedCentroid')`

ここで、`cc` は、抽出した領域を示す変数であり、かつ `I` は、フィルター適用後の 2 次元データを格納した変数である。

以上の処理によってカルシウムイオンの島構造を特定し、数、大きさ、重み付き重心位置間距離を算出した。

## 【0349】

## &lt;150°C 熱収縮率 (%) &gt;

蓄電デバイス用セパレータから TD 100 mm × MD 100 mm を採取した試料片を 15 0 °C のオープン中に 1 時間静置した。このとき、温風が試料片に直接あたらないよう、試料片を 2 枚の紙に挟んだ。試料片をオープンから取り出し、冷却した後、試料片の面積を

測定し、下記式にて、150°C熱収縮率を算出した。

$$150^{\circ}\text{C}\text{熱収縮率} (\%) = \{ (10,000 (\text{mm}^2) - \text{加熱後の試料片の面積} (\text{mm}^2)) / 10,000 (\text{mm}^2) \} \times 100$$

### 【0350】

#### 〈非水系電解液の調整〉

5体積%のアセトニトリル、62.5体積%のエチルメチルカーボネート、30体積%のエチレンカーボネート、及び2.5体積%のビニレンカーボネートの混合溶液に、電解質として0.3mol/Lのヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、1mol/Lのリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>)、及び20質量ppmのフルオロスルホン酸リチウム(LiFSO<sub>3</sub>)を加え、非水系電解液を調整した。  
。

### 【0351】

#### 〈電解液中の150°C熱収縮率 (%)〉

蓄電デバイス用セパレータからTD100mm×MD100mmを採取した試料片をアルミパックに入れ、試験片が完全に浸かるまで前記非水電解液を注液して1週間静置した。さらに150°Cのオープン中に1時間静置した。試料片をオープンから取り出し、冷却した後、試料片の面積を測定し、下記式にて、電解液中の150°C熱収縮率を算出した。

$$\text{電解液中の150°C熱収縮率} (\%) = \{ (10,000 (\text{mm}^2) - \text{加熱後の試料片の面積} (\text{mm}^2)) / 10,000 (\text{mm}^2) \} \times 100$$

### 【0352】

#### 〈膜厚 (μm)〉

蓄電デバイス用セパレータの膜厚は、東洋精機製の微小測厚器、KBM（商標）用いて、室温23±2°C及び相対湿度60%で膜厚を測定した。具体的には、TD方向全幅に亘って、ほぼ等間隔に5点の膜厚を測定し、それらの平均値を得た。ポリオレフィン基材層の膜厚（表中、「基材層の膜厚」）は、蓄電デバイス用セパレータから塗工膜（無機粒子層及び熱可塑性ポリマー層）を除去して測定した。無機粒子層の膜厚は、蓄電デバイス用セパレータから熱可塑性ポリマー層を取除いて、膜厚（ポリオレフィン基材層および無機塗工層の膜厚）を測定し、ポリオレフィン基材層および無機塗工層の膜厚からさらにポリオレフィン基材層の膜厚を減算することで算出した。熱可塑性ポリマー層の膜厚は、蓄電デバイス用セパレータの膜厚からポリオレフィン基材層および無機塗工層の膜厚を減算することで算出した。  
。

### 【0353】

#### 〈透気度 (sec/100cm<sup>3</sup>)〉

JIS P-8117（2009年）に準拠し、東洋精器（株）製のガーレー式透気度計、G-B2（商標）により、蓄電デバイス用セパレータの体積100cm<sup>3</sup>当たりの透気度を測定した。

### 【0354】

#### 〈気孔率 (%)〉

塗工膜を除去した蓄電デバイス用セパレータから10cm×10cm角の試料を切り取った。試料の体積(cm<sup>3</sup>)と質量(g)を求め、それらと密度(g/cm<sup>3</sup>)より、次式を用いて気孔率を計算した。なお、混合組成物の密度としては、用いた原料の各々の密度と混合比より計算して求められる値を用いた。

$$\text{気孔率} (\%) = (\text{体積} - \text{質量} / \text{混合組成物の密度}) / \text{体積} \times 100$$

### 【0355】

#### 〈突刺強度 (gf) 及び目付換算突刺強度 (gf/(g/m<sup>2</sup>))〉

カトーテック製のハンディー圧縮試験器「KES-G5（商標）」を用いて、開口部の直径11.3mmの試料ホルダーで塗工膜を除去した蓄電デバイス用セパレータを固定した。次に、固定された蓄電デバイス用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/secで、温度23°C、湿度40%の雰囲気下の突刺試験を行うことにより、最大突刺荷重として生の突刺強度(gf)を得た。得られた突刺強度(gf)。

f) を目付に換算した値 ( $g_f / (g/m^2)$ ) (表中、目付換算突刺強度) も算出した。

### 【0356】

〈目付 ( $g/m^2$ ) 〉

10 cm × 10 cm 角の試料を、熱可塑性ポリマー層を除去した蓄電デバイス用セパレータから切り取り、(株)島津製作所製の電子天秤 AEL-200 を用いてポリオレフィン基材層および無機塗工層の重量を測定した。得られた重量を 100 倍することで 1 m<sup>2</sup> 当りのポリオレフィン基材層および無機塗工層の目付 ( $g/m^2$ ) を算出した。次に、10 cm × 10 cm 角の試料を塗工層（無機塗工層および熱可塑性ポリマー層）を除去した蓄電デバイス用セパレータから切り取り、(株)島津製作所製の電子天秤 AEL-200 を用いて質量を測定した。得られた質量を 100 倍することにより、1 m<sup>2</sup> 当りのポリオレフィン基材層の目付 ( $g/m^2$ ) (表中、基材層の目付) を算出した。1 m<sup>2</sup> 当りのポリオレフィン基材層および無機塗工層の目付 ( $g/m^2$ ) から 1 m<sup>2</sup> 当りのポリオレフィン基材層の目付 ( $g/m^2$ ) を減算することにより、1 m<sup>2</sup> 当りの無機塗工層の目付（無機塗工層のポリオレフィン基材層に対する担持量、 $g/m^2$  ) を算出した。

### 【0357】

〈粉落ち性 (%) 〉

蓄電デバイス用セパレータから 10 cm × 10 cm 角の試料を切り取り、質量 (g) を秤量した。一方の面を厚紙に貼りつけ固定した後、無機粒子層側に綿布で覆った直径 5 cm 、 900 g の分銅を乗せ、これらを 50 rpm の回転数で 10 分間擦り合わせた。その後、再度正確に質量 (g) を測定し、下記式にて粉落ち性を測定した。

$$\text{粉落ち性 (質量\%)} = \{ (\text{擦り合わせる前の質量 (g)} - \text{擦り合わせた後の質量 (g)}) / \text{擦り合わせる前の質量} \} \times 100$$

### 【0358】

〈第一の実施形態における、電池のサイクル試験容量維持率 (%) 〉

#### (1) 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 (LiNiMnCoO<sub>2</sub>) (NMC) (Ni : Mn : Co = 6 : 2 : 2 (元素比)、密度 3.50 g/cm<sup>3</sup>) 90.4 質量%、導電助材としてグラファイト粉末 (密度 2.26 g/cm<sup>3</sup>、数平均粒子径 6.5 μm) を 1.6 質量%、及びアセチレンブラック粉末 (密度 1.95 g/cm<sup>3</sup>、数平均粒子径 48 nm) 3.8 質量%、並びに樹脂バインダとして PVDF (密度 1.75 g/cm<sup>3</sup>) 4.2 質量% の比率で混合し、これらを 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さ 20 μm のアルミニウム箔の片面にダイコーダーを用いて塗工し、130°Cにおいて 3 分間乾燥した後、ロールプレス機を用いて圧縮成形することにより、正極を作製した。このとき、正極活物質塗工量は 109 g/m<sup>2</sup> であった。

### 【0359】

#### (2) 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<sup>3</sup>、数平均粒子径 12.7 μm) 87.6 質量%、グラファイト粉末 B (密度 2.27 g/cm<sup>3</sup>、数平均粒子径 6.5 μm) 9.7 質量%、樹脂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)、及びジエンゴム系ラテックス 1.7 質量% (固形分換算) (固形分濃度 4.0 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さ 12 μm の銅箔の片面にダイコーダーで塗工し、120°Cで 3 分間乾燥した後、ロールプレス機で圧縮成形することにより、負極を作製した。このとき、負極活物質塗工量は 52 g/m<sup>2</sup> であった。

### 【0360】

#### (3) 非水系電解液の調整

10

20

30

40

50

5体積%のアセトニトリル、62.5体積%のエチルメチルカーボネート、30体積%のエチレンカーボネート、及び2.5体積%のビニレンカーボネートの混合溶液に、電解質として0.3mol/Lのヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、1mol/Lのリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>)、及び20質量ppmのフルオロスルホン酸リチウム(LiFSO<sub>3</sub>)を加え、非水系電解液を調整した。

### 【0361】

#### (4) 単層ラミネート型非水系二次電池の作製

上述のようにして正極と負極とを、各極の合剤塗布面が対向するようにセパレータ(実施例のセパレータ又は比較例のセパレータ)を介して重ね合わせて積層電極体とした。この積層電極体を、100mm×60mmのアルミニウムラミネートシート外装体内に収容し、80°Cで5時間真空乾燥を行って水分を除去した。非水系電解液を外装体内に注入した後、外装体を封止することにより、単層ラミネート型(パウチ型)非水系二次電池を作製した。この単層ラミネート型非水系二次電池は、設計容量値が3Ah、定格電圧値が4.2Vであった。

### 【0362】

#### (5) サイクル試験容量維持率の測定

上述のようにして得られた単層ラミネート型非水系二次電池について、以下の手順に従つて初回充電処理及びサイクル特性評価を行った。充放電はアスカ電子(株)製の充放電装置ACD-M01A(商品名)及びヤマト科学(株)製のプログラム恒温槽IN804(商品名)を用いて行った。1Cとは、満充電状態の電池を定電流で放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。具体的に、下記の手順では、1Cは、具体的には、4.2Vの満充電状態から定電流で3.0Vまで放電して1時間で放電終了となることが期待される電流値を意味する。

##### ・初回充電処理

電池の周囲温度を25°Cに設定し、0.025Cに相当する0.075Aの定電流で充電して3.1Vに到達した後、3.1Vの定電圧で1.5時間充電を行った。続いて3時間休止後、0.05Cに相当する0.15Aの定電流で電池を充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で1.5時間充電を行った。その後、0.15Cに相当する0.45Aの定電流で3.0Vまで電池を放電した。

##### ・単層ラミネート型非水系二次電池のサイクル試験

初回充放電処理を行った電池について、サイクル試験を実施した。なお、サイクル試験は電池の周囲温度を25°Cに設定した3時間後に開始した。まず、1Cに相当する3Aの定電流で充電して4.2Vに到達した後、4.2Vの定電圧で充電し、合計3時間充電を行った。その後、3Aの定電流で3.0Vまで電池を放電した。充電と放電とを各々1回ずつ行うこの工程を1サイクルとし、100サイクルの充放電を行った。1サイクル目の放電容量を100%としたときの100サイクル目の放電容量を100サイクル後容量維持率(%)として求めた。

### 【0363】

#### 〈第一の実施形態における、FUSE温度、SHORT温度(°C)〉

直径200mmの円形状に正極、蓄電デバイス用セパレータ及び負極を切出し、重なり合わせて積層体を得た。得られた積層体に非水電解液を加え、全体に染み渡す。直径600mmの円形状アルミヒーターで上記積層体を中心部に挟み、油圧ジャッキでアルミヒーターを上下から0.5MPaに加圧した。昇温速度2°C/m inで、アルミヒーターで上記積層体を加熱しながら、電極間の抵抗(Ω)を測定した。セパレータの抵抗が初めて100Ωを超えた時の温度をFUSE温度とした。また、さらに加熱を続け、抵抗が100Ω以下に下がる時の温度をSHORT温度とした。

### 【0364】

#### 〈電池の圧壊試験〉

低温サイクル試験後のラミネートセルを試料台との間に1mmの段差を設けた状態でセツ

10

20

30

40

50

トし、セルの両端を把持した。直径 15.8 mm の S U S 製丸棒で、セルを圧壊速度 0.2 mm/s、1.95 ton の力で押し潰し、電圧が 4.1 V から 4.0 V に到達するまで圧壊試験を行い、電圧が 4.1 V から 4.0 V に到達するまでの時間を測定した。この試験を 100 個のセルに対して実施し、電圧が 4.1 V から 4.0 V に到達するまでの時間が 5 秒以上であったセルの数を比較した。

### 【0365】

#### 〈電極残存率 (%)〉

作製した単層ラミネート型非水系二次電池を解体し、セパレータと電極を引き剥がし、負極をデジタルカメラで撮影し、銅箔上に残存した負極合材の割合 (%) を算出した。

### 【0366】

#### 〈熱応答指数〉

蓄電デバイス用セパレータから TD 100 mm × MD 100 mm を採取した試料片を 15 0°C のオーブン中に所定の時間静置した。このとき、温風が試料片に直接あたらないよう、試料片を複数の紙に挟んだ。さらにセパレータの到達温度が分かるよう、複数の紙の間にアイピー技研製のヒートラベル「10R-104」も挟み込んだ。挟み込む紙の枚数を調整することで、セパレータの加熱速度を調整できる。セパレータの加熱速度が 2 °C/m in になるよう挟み込む紙の枚数を調整した。試料片をオーブンから取り出し、冷却した後、試料片の面積を測定し、下記式にて、ヒートラベルの指示温度での熱応答指数を算出した。

$$\text{熱応答指数} (\%) = \{ (10,000 \text{ (mm}^2\text{)} - \text{加熱後の試料片の面積} (\text{mm}^2)) / 10,000 \text{ (mm}^2\text{)} \} \times 100 \quad 20$$

前記所定の時間を 5 秒から 3 分まで 5 秒刻みで変えながら実験を繰り返し、各温度の熱応答指数を計算した。

### 【0367】

#### 〈セパレータ中樹脂凝集物の定量化〉

セパレータ中樹脂凝集物は、後述される実施例と比較例の製膜工程を経て得られたセパレータを透過型光学顕微鏡で観察したときに、縦 100 μm × 横 100 μm 以上の面積を有し、かつ光が透過しない領域として定義されるものである。透過型光学顕微鏡による観察において、セパレータ面積 1000 m² 当たりの樹脂凝集物の個数を測定した。

### 【0368】

#### 〈第二の実施形態におけるサイクル試験、釘刺試験、ホットボックス試験、及び高温バインパクト破壊試験〉

##### (安全性試験に用いられる電池の作製)

###### a. 正極の作製

正極活物質としてリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> を 92.2 質量%、導電材としてリン片状グラファイトとアセチレンブロックをそれぞれ 2.3 質量%、及びバインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) 3.2 質量% 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さ 20 μm のアルミニウム箔の片面にダイコーラーで塗布し、130°C で 3 分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形した。このとき、正極の活物質塗布量は 250 g/m<sup>2</sup>、活物質嵩密度は 3.00 g/cm<sup>3</sup> になるように調整した。

### 【0369】

###### b. 負極の作製

負極活物質として人造グラファイト 96.9 質量%、及びバインダー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% とスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス 1.7 質量% 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さ 12 μm の銅箔の片面にダイコーラーで塗布し、120°C で 3 分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形した。このとき、負極の活物質塗布量は 106 g/m<sup>2</sup>、活物質嵩密度は 1.35 g/cm<sup>3</sup> になるように調整した。

10

30

40

50

## 【0370】

## c. 非水電解液の調製

エチレンカーボネット：エチルメチルカーボネット = 1 : 2 (体積比) の混合溶媒に、溶質として LiPF<sub>6</sub> を濃度 1. 0 mol/L となるように溶解させて調製した。

## 【0371】

## d. 電池組立

セパレータを直径 18 mm、正極及び負極を直径 16 mm の円形に切り出し、正極と負極の活物質面が対向するよう、正極、セパレータ、負極の順に重ね、蓋付きステンレス金属製容器に収納した。容器と蓋とは絶縁されており、容器は負極の銅箔と、蓋は正極のアルミニウム箔と接していた。この容器内に、上記 c. で得られた非水電解液を注入して密閉した。室温にて 1 日放置した後、25°C 霧囲気下、3 mA (0.5 C) の電流値で電池電圧 4.2 V まで充電し、到達後 4.2 V を保持するようにして電流値を 3 mA から絞り始めるという方法で、合計 6 時間、電池作製後の最初の充電を行った。続いて、3 mA (0.5 C) の電流値で電池電圧 3.0 V まで放電した。

10

## 【0372】

## (サイクル特性評価)

得られた電池の充放電は、60°C 霧囲気下で 1000 サイクル実施した。充電は 6.0 mA (1.0 C) の電流値で電池電圧 4.2 V まで充電し、到達後 4.2 V を保持するようにして電流値を 6.0 mA から絞り始めるという方法で、合計 3 時間充電した。放電は 6.0 mA (1.0 C) の電流値で電池電圧 3.0 V まで放電した。1000 サイクル目の放電容量と 1 サイクル目の放電容量から、容量維持率を算出した。容量維持率が高い場合、良好なサイクル特性を有するものと評価した。

20

## 【0373】

## (釘刺試験)

上記 1000 サイクル後、4.2 V まで充電した電池に鉄釘を 20 mm/sec の速度で打ち込み、貫通させて、内部短絡を起こす試験を行なった。本試験は、内部短絡による電池の電圧低下の時間変化挙動および内部短絡による電池表面温度上昇挙動を測定することで、内部短絡時の現象を明らかにできる。また、内部短絡時にセパレータの不十分なシャットダウン機能や低温での破膜により、電池の急激な発熱が生じる場合があり、それに伴い、電解液が発火し、電池が発煙及び／又は爆発することがある。

30

## 【0374】

上記のとおりに釘刺試験を行なった電池の合否を判定した。この釘刺試験を同一セパレータについて 100 個の電池に対して行なって、発火・発煙・爆発しなかった電池の数を合格率 (%) と算出した。

## 【0375】

## (ホットボックス試験)

上記「d. 電池組立」により得られた電池を、150°C の高温に設定されたホットボックスにおいて、それぞれ 1 時間保存し、保存中及び保存後に電池の状態を観察した。

## 【0376】

高温保存によりポリオレフィン系セパレータの熱収縮が進むと、電池の両電極である正極及び負極において内部短絡が起きて、発火又は爆発が観察されることがある。このような発火又は爆発が観察された電池を不合格品として評価した。発火又は爆発が観察されなかつた電池を合格品として評価した。

40

## 【0377】

このホットボックス試験を同一セパレータについて 100 個の電池に対して行って、合格率 (%) を算出した。

## 【0378】

## (高温バーインパクト破壊試験)

図 12 は、高温バーインパクト破壊試験（衝撃試験）の概略図である。

衝撃試験では、試験台上に配置された試料の上に、試料と丸棒 ( $\phi = 15.8 \text{ mm}$ ) が概

50

ね直交するように、丸棒を置いて、丸棒から 61 cm の高さの位置から、丸棒の上面へ 18.2 kg の錘を落すことにより、試料に対する衝撃の影響を観察する。

図 12 を参照して、実施例及び比較例における衝撃試験の手順を以下に説明する。

上記「d. 電池組立」のようにして組み立てて評価のために選定された円筒型電池について、電流値 3000 mA (1.0 C)、及び終止電池電圧 4.2 V の条件下で 3 時間定電流定電圧 (C CCCV) 充電した。

次に、150°C の環境下で、円筒型電池を平坦な面に横向きに置き、電池の中央部を横切るよう、直径 15.8 mm のステンレスの丸棒を配置した。丸棒は、その長軸がセパレータの MD と平行となるように配置した。電池の中央部に配置した丸棒から電池の縦軸方向に対して、直角に衝撃が加わるように、18.2 kg の錘を 61 cm の高さから落下させた。衝突後、電池の状態を観察し、必要に応じて電池の表面温度を測定し、電池に発火又は爆発が観察されたものを不合格として、電池に発火又は爆発が観察されなかつたものを合格として、評価した。

#### 【0379】

この高温バーインパクト破壊試験を同一セパレータについて 100 個の電池に対して行って、合格率 (%) を算出した。

#### 【0380】

##### 〈第二の実施形態における、ヒューズ／メルトダウン (F/MD) 特性〉

直径 200 mm の円形状に正極、セパレータ及び負極を切出し、重なり合わせし、得られた積層体に電解質含有電解液を加え、全体に染渡す。直径 600 mm の円形状アルミヒーターで前記積層体を中心部に挟み、油圧ジャッキでアルミヒーターを上下から 0.5 MPa に加圧し、測定の準備を完了とする。昇温速度を 2°C/min の速度で、アルミヒーターで前記積層体を加熱しながら、電極間の抵抗 (Ω) を測定する。セパレータのヒューズとともに電極間の抵抗が上昇し、抵抗が初めて 1000 Ω を超えた時の温度をヒューズ温度 (シャットダウン温度) とする。また、さらに加熱を続け、抵抗が 1000 Ω 以下に下がる時の温度をメルトダウン温度 (破膜温度) とする。なお、上記「第二の実施形態におけるサイクル試験」の項目「a. 正極の作製」により作製された正極のアルミニウム箔の裏に、導電性銀ペーストで抵抗測定用電線を接着させた。また、上記「第二の実施形態におけるサイクル試験」の項目「b. 負極の作製」により作製された負極の銅箔の裏に、導電性銀ペーストで抵抗測定用電線を接着させた。さらに、上記「第二の実施形態におけるサイクル試験」の項目「c. 非水電解液の調製」により調製された電解質含有電解液を F/MD 特性試験にも使用した。

#### 【0381】

#### I. 第一の実施形態における実施例及び比較例

#### 【0382】

##### 《蓄電デバイス用セパレータの製造》

##### 〈シラングラフト変性ポリオレフィンの製造〉

シラン変性ポリエチレン (樹脂 a) の原料ポリエチレンとして、粘度平均分子量 (M<sub>v</sub>) が 120,000 のポリエチレンを使用した。原料ポリエチレンを押出機で溶融混練しながら、有機過酸化物 (ジ-*t*-ブチルパーオキサイド) を添加し、α オレフィンポリマー鎖内でラジカルを発生させた。その後、溶融混練物へトリメトキシアルコキシド置換ビニルシランを注液して付加反応を起こした。付加反応により、α オレフィンポリマーへアルコキシシリル基を導入し、シラングラフト構造を形成させた。同時に系中のラジカル濃度を調整するために、酸化防止剤 (ペンタエリトリトルテトラキス [3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオナート] ) を適量添加し、α オレフィン内の鎖状連鎖反応 (ゲル化) を抑制した。得られたシラン変性ポリエチレン溶融樹脂を水中で冷却し、ペレット加工した。ペレットを 80°C で 2 日加熱乾燥し、水分と未反応のトリメトキシアルコキシド置換ビニルシランとを除いた。なお、未反応のトリメトキシアルコキシド置換ビニルシランのペレット中の残留濃度は 3000 ppm 以下であった。

#### 【0383】

10

20

30

40

50

### 〈基材層（A層）の作製〉

A層の樹脂材料として、上記で得たシラン変性ポリエチレン（樹脂a）を30質量%と、粘度平均分子量が4,500,000のホモポリマーである超高分子量ポリエチレン（樹脂b）と30質量%と、粘度平均分子量が700,000のホモポリマーである超高分子量ポリエチレン（樹脂c）を40質量%を使用した。さらに、樹脂材料の合計質量を基準として、酸化防止剤としてペンタエリスリチルートラキス-[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1000質量ppmと、超高分子量ポリエチレン（樹脂b）の質量に対して、ステアリン酸カルシウム3000質量ppmとを添加し、タンブラー式ブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、A層の原料混合物を得た。

10

#### 【0384】

得られたA層の原料混合物を、それぞれ別の二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給し、流動パラフィン（37.78°Cにおける動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ）をそれぞれの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。押出機内で原料混合物及び流動パラフィンを溶融混練し、押し出される溶融混練物の全質量を基準として流動パラフィンが70質量%となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度230°C、スクリュー回転数240 rpm、及び吐出量18 kg/hであった。T-ダイを経て溶融混練物を押し出し、表面温度25°Cに制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、原反膜厚1370 μmのゲルシート（シート状成型体）を得た。

20

#### 【0385】

ゲルシートを同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行なって、延伸物を得た。設定延伸条件は、MD倍率7.0倍、TD倍率6.4倍（即ち、 $7 \times 6.3$ 倍）、二軸延伸温度122°Cとした。延伸後のゲルシートをジクロロメタン槽に導き、ジクロロメタン中に充分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後ジクロロメタンを乾燥除去し、多孔シートを得た。多孔シートをTDテンターに導き、熱固定温度133°C、延伸倍率1.9倍で熱固定（HS）を行い、TD 1.75倍まで緩和操作を行って微多孔膜基材を得た。微多孔膜基材の端部を裁断し、幅1,100 mm、長さ5,000 mのマザーロールとして巻き取った。得られた微多孔膜基材の膜厚は10 μmであった。

#### 【0386】

30

### 〈無機粒子層（B層）の形成〉

無機粒子層の樹脂バインダとして用いるアクリルラテックスを以下 の方法で製造した。攪拌機、還流冷却器、滴下槽及び温度計を取り付けた反応容器に、イオン交換水70.4質量部と、乳化剤として「アクアロンKH1025」（登録商標、第一工業製薬株式会社製25%水溶液）0.5質量部と、「アデカリアソープSR1025」（登録商標、株式会社ADEKA製25%水溶液）0.5質量部とを投入した。次いで、反応容器内部の温度を80°Cに昇温し、80°Cの温度を保ったまま、過硫酸アンモニウムの2%水溶液を7.5質量部添加し、初期混合物を得た。過硫酸アンモニウム水溶液を添加終了した5分後には、乳化液を滴下槽から反応容器に150分かけて滴下した。なお、上記乳化液は、ブチルアクリレート70質量部と、メタクリル酸メチル29質量部と、メタクリル酸1質量部と、乳化剤として「アクアロンKH1025」（登録商標、第一工業製薬株式会社製25%水溶液）3質量部及び「アデカリアソープSR1025」（登録商標、株式会社ADEKA製25%水溶液）3質量部と、過硫酸アンモニウムの2%水溶液7.5質量部と、イオン交換水52質量部との混合物を、ホモミキサーにより5分間混合させて調製した。乳化液の滴下終了後、反応容器内部の温度を80°Cに保ったまま90分間維持し、その後室温まで冷却した。得られたエマルジョンを、25%の水酸化アンモニウム水溶液でpH=8.0に調整し、少量の水を加えて固形分40%のアクリルラテックスを得た。得られたアクリルラテックスは数平均粒子径145 nm、ガラス転移温度-23°Cであった。

40

#### 【0387】

無機粒子として95質量部の水酸化アルミニウム（ベーマイト、平均粒径1.4 μm

50

)と、イオン性分散剤として0.4質量部(固体分換算)のポリカルボン酸アンモニウム水溶液(サンノプロコ社製、SNディスパーサント5468、固体分濃度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200cc、ジルコニア製ビーズ径0.1mm、充填量80%)にて解碎処理し、無機粒子の粒度分布を、D<sub>50</sub>=1.0μmに調整し、無機粒子含有スラリーを作製した。粒度分布を調整した分散液に、上記で製造された樹脂バインダとしてのアクリルラテックス2.0質量部(固体分換算)を添加して、無機粒子含有スラリーを得た。微多孔膜基材のマザーロールから基材を連続的に繰り出し、基材の両面に無機粒子含有スラリーをグラビアリバースコーティングで塗工した。塗工された基材を60℃の乾燥機で乾燥させて水を除去し、両面に無機粒子層を有する基材を得た。これを巻き取って、無機粒子層を有する基材のマザーロールを得た。無機粒子層に含まれる水酸化酸化アルミニウムは、95質量%、無機粒子層の膜厚は、両面の合計で5μm(片面約2.5μm)であった。

### 【0388】

#### 〈熱可塑性ポリマー層(C層)の形成〉

アクリル樹脂の塗工液を、下記のように調製した。攪拌機、還流冷却器、滴下槽及び温度計を取りつけた反応容器に、イオン交換水70.4質量部と、「アクアロンKH1025」(登録商標、第一工業製薬株式会社製25%水溶液)0.5質量部と、「アデカリアソープSR1025」(登録商標、株式会社ADEKA製25%水溶液)0.5質量部と、を投入した。反応容器内部温度を80℃に昇温し、80℃の温度を保ったまま、過硫酸アンモニウム(2%水溶液)を7.5質量部添加した。過硫酸アンモニウム水溶液を添加した5分後に、メタクリル酸メチル15.9質量部、アクリル酸n-ブチル74.5質量部、アクリル酸2-エチルヘキシル2質量部、メタクリル酸0.1質量部、アクリル酸0.1質量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル2質量部、アクリルアミド5質量部、メタクリル酸グリシル0.4質量部、トリメチロールプロパントリアクリレート(A-TMP-T、新中村化学工業株式会社製)0.4質量部、「アクアロンKH1025」(登録商標、第一工業製薬株式会社製25%水溶液)3質量部、「アデカリアソープSR1025」(登録商標、株式会社ADEKA製25%水溶液)3質量部、p-スチレンスルホン酸ナトリウム0.05質量部、過硫酸アンモニウム(2%水溶液)7.5質量部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.3質量部、及びイオン交換水52質量部の混合物を、ホモミキサーにより5分間混合させて、乳化液を作製した。得られた乳化液を、滴下槽から反応容器に150分かけて滴下した。乳化液の滴下終了後、反応容器内部温度を80℃に保ったまま90分間維持し、その後室温まで冷却した。得られたエマルジョンを、水酸化アンモニウム水溶液(25%水溶液)でpH=9.0に調整し、濃度40%のアクリル樹脂(アクリル系コポリマーラテックス)を得た。これを固体分で5重量%になるようにイオン交換水で希釈し塗工液を調製した。

### 【0389】

ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン(PVDF-HFP)の塗工液を、下記のように調製した。アルケマ社製PVDF-HFP共重合体エマルジョン(カイナーフレックス2501-20、Tg:-40℃)を固体分で5重量%になるようにイオン交換水で希釈し塗工液を調製した。

### 【0390】

上記で作製したアクリル樹脂又はPVDF-HFPの塗工液を、無機粒子層を有する基材のマザーロールの両面にグラビアコーティングで塗布し、表8~14に示す厚み及び被覆面積割合で熱可塑性ポリマー層を形成し、必要に応じてスリットして、蓄電デバイス用セパレータを得た。

### 【0391】

#### 《実施例1~68》

表8~14に示すように、A層~C層の積層方式、材料及び膜厚等を変更して、上記の方法で蓄電デバイス用セパレータを製造した。評価結果を表8~14に示す。

### 【0392】

10

20

30

40

50

実施例6 6では、上記「a. 正極の作製」で作製された正極の代わりに、正極材料としてLiCoO<sub>2</sub>層を含む正極（LCO正極）を用いた。実施例6 7では、上記「無機粒子層（B層）の形成」において無機粒子層を形成する際、樹脂バインダとしてアクリルラテックスの代わりに、「エポクロスK-2010E」（登録商標、日本触媒株式会社、ガラス転移温度-50°C）を用いた。実施例6 8では、上記「無機粒子層（B層）の形成」において無機粒子層を形成する際、樹脂バインダとしてアクリルラテックスの代わりに、「JE-1056」（登録商標、星光PMC株式会社、ガラス転移温度82°C）を用いた。

【0393】

《比較例1～6》

表15に示すように、A層～C層の積層方式、材料及び膜厚等を変更して蓄電デバイス用セパレータを製造した。評価結果を表15に示す。 10

【0394】

なお、比較例4では、得られたポリオレフィン製微多孔膜を用いて、電池組み立て前に、岩崎電機株式会社製のEB照射装置、アイ・コンパクトEB（商標）を用いて120kGyの電子線を照射させ、電子線架橋を行った。得られた電子線架橋微多孔膜及び電池について、上記評価方法に従って各種の評価を行った。

【0395】

また、比較例5、及び6では、ポリオレフィン製微多孔膜の作製において、押出工程中に、スズ系シロキサン結合を形成するための触媒を被押出物に添加し、それぞれ、セパレータ成形後の加湿架橋、及び流動パラフィン抽出工程での架橋を行なった。 20

【0396】

30

40

50

【表8】

		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
A層	樹脂a：シラク透性PE	%	30	69.9	69.9	69.9	69.9	69.9	69.9	69.9	59.9
	樹脂b：200万以上	%	30	24.2	23.6	23.0	12.9	7.1	6.5	5.9	1.8
	樹脂c：200万未満	%	40	5.9	6.5	7.1	17.2	23.0	23.6	24.2	28.3
	基材層の目付	g/m <sup>2</sup>	5.22	5.22	5.17	5.27	5.17	5.22	5.22	5.27	5.17
	基材層の膜厚	μm	10.0	10.0	9.9	10.1	9.9	10.0	10.0	10.1	9.9
	気孔率	%	45	45	45	45	45	45	45	45	45
B層	突刺強度	gf	444	313	315	327	336	324	313	321	269
	目付換算突刺強度	gf·m <sup>2</sup> /g	85	60	61	62	65	62	60	61	52
	無機層の塗布面	-	両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面
	無機粒子の種類	-	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト
	無機粒子の含有量	%	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	バインダのガラス転移温度	℃	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23
C層	無機塗工層の目付	g/m <sup>2</sup>	6.70	6.70	6.70	6.70	6.71	6.72	6.70	6.68	6.70
	無機塗工層の膜厚	μm	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	熱可塑性ポリマーの種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
	表面被覆割合	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	熱可塑性ポリマー層の膜厚	μm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	熱可塑性ポリマー層の膜厚	個数	7	63	37	26	11	5	5	4	11
TOF-SIMS 島構造	大きさ	最小	16	50	54	60	45	45	50	30	20
	大きさ	最大	μm <sup>2</sup>	93	244	243	242	241	243	244	243
	重み付き	最小	μm	9	12	14	15	15	20	35	45
	重心間距離	最大	μm	10.8	27	37	46	80	105	112	120
	熱心答指數	rate	-	10	49.5	48	48.7	49	45.7	47.8	47.6
		T <sub>0</sub>	-	130	128	128	128	128	128	128	130
物性評価	電解液中の150℃熱収縮率	%	2.5	1.0	1.0	0.9	1.1	1.3	1.1	1.0	9.8
	150℃熱収縮率	%	2.0	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	4.0
	膜厚	μm	15.5	15.5	15.4	15.6	15.4	15.5	15.5	15.6	15.4
	透気度	sec./100cc	95	299	251	249	199	249	255	289	397
	式(2)常用対数	log(g·m <sup>4</sup> /g <sup>2</sup> )	1.10	0.95	0.96	0.97	0.99	0.97	0.95	0.96	1.13
	粉砕性	%	0.5	0.6	0.7	0.7	0.8	0.8	0.5	0.8	0.7
電池評価	FUSE温度	°C	143	141	141	141	141	141	141	141	143
	SHORT温度	°C	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200
	電極残存率	%	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	サイクル試験容量維持率	%	87	50	55	65	67	56	50	45	45
	圧壊試験の評価	%	60	45	48	51	51	48	45	30	54

[ 0 3 9 7 ]

10

20

30

40

50

【表9】

		実施例1.1	実施例1.2	実施例1.3	実施例1.4	実施例1.5	実施例1.6	実施例1.7	実施例1.8	実施例1.9	実施例2.0
A層	樹脂a : シラン変性PE	%	49.9	3.1	5.9	8.1	3.1	3.4	3.1	3.1	6.7
	樹脂b : 200万以上	%	21.5	84.7	82.3	80.4	84.7	84.5	6.7	9.5	10.4
	樹脂c : 200万未満	%	28.6	12.2	11.8	11.5	12.2	12.4	89.9	87.4	86.5
	基材層の目付	g/m <sup>2</sup>	5.22	5.22	5.17	5.22	5.27	5.27	5.22	5.22	5.17
	基材層の膜厚	μm	10.0	10.0	9.9	10.0	10.1	10.1	10.0	10.0	9.9
	気孔率	%	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	突刺強度	gf	465	522	491	485	501	495	397	397	388
	目付換算突刺強度	gf·m <sup>2</sup> /g	89	100	95	93	95	94	76	76	78
	無機層の塗布面	-	両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面
	無機粒子の種類	-	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト
B層	無機粒子の含有量	%	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	バインダのガラス転移温度	℃	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23
	無機塗工層の目付	g/m <sup>2</sup>	6.72	6.72	6.69	6.72	6.71	6.69	6.71	6.68	6.69
	無機塗工層の膜厚	μm	5	5	5	5	5	5	5	5	5
C層	熱可塑性ポリマーの種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
	表面被覆割合	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	熱可塑性ポリマー層の膜厚	μm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	熱可塑性ポリマー層の個数	個数	12	6	8	9	9	7	4	4	4
	TOF-SIMS 島構造	大きさ 最大	μm <sup>2</sup>	40	9.5	10.5	9.5	9.5	9.5	9.2	9
	重み付き 最大	μm	μm <sup>2</sup>	213	75	110	101	115	150	10	9.5
	重み付き 最小	μm	μm	15	6	6	6	9	11	131	125
	重心間距離 最大	μm	μm	75	120	107	100	95	110	135	128
	熱応答指數 rate	-	-	20	3.6	3.9	4.1	3.6	4.1	3.6	3.9
	T <sub>0</sub>	-	-	131	134	131	131	131	130	130	130
物性評価	電解液中の150℃熱収縮率	%	2.7	29.8	19.1	17.9	28.7	27.6	25.6	26.2	27.3
	150℃熱収縮率	%	2.0	29.4	18.6	17.4	28.2	27.0	25.2	25.8	27.0
	膜厚	μm	15.5	15.5	15.4	15.5	15.6	15.6	15.5	15.4	15.5
	透気度	sec./100cc	95	102	103	107	108	109	90	96	95
	式(2)常用対数	log(gf·m <sup>4</sup> /g <sup>2</sup> )	1.12	1.17	1.15	1.14	1.15	1.15	1.05	1.06	1.05
	粉落ち性	%	0.5	0.7	0.7	0.8	0.5	0.7	0.8	0.5	0.6
	FUSE温度	°C	144	144	144	144	144	144	143	143	143
	SHORT温度	°C	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200
	電極残存率	%	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	サイクル試験容量維持率	%	55	41	49	45	53	88	89	83	80
	電池評価	%	57	30	36	39	30	33	30	33	36

[ 0 3 9 8 ]

10

20

30

40

50

【表10】

		実施例2.1		実施例2.2		実施例2.3		実施例2.4		実施例2.5		実施例2.6		実施例2.7		実施例2.8		実施例2.9	
A層	樹脂a：シラン変性PE	%	9.9	15.9	10.1	25.8	17.2	12.9	25.1	20.1	20.1	30.4	30	30	30	30	30	30	
	樹脂b：200万以上	%	5.1	5.1	78.6	39.9	59.9	69.9	25	20	20	60.8	30	30	30	30	30	30	
	樹脂c：200万未満	%	85	79	11.3	34.3	22.9	17.2	49.9	59.9	59.9	8.8	40	40	40	40	40	40	
	基材層の目付	g/m <sup>2</sup>	5.22	5.22	5.17	5.27	5.22	5.27	5.27	5.17	5.17	5.22	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
	基材層の膜厚	μm	10.0	10.0	9.9	10.1	10.0	10.1	10.1	9.9	9.9	10.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	
	気孔率	%	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	44.8	44.8	44.8	44.8	44.8	44.8	
	突刺強度	gf	402	402	465	458	459	458	414	398	398	392	99	99	99	99	99	99	
B層	目付換算突刺強度	gf·m <sup>2</sup> /g	-	兩面	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ									
	無機層の塗布面	-	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	ベーマイ	
	無機粒子の種類	-	無機粒子の含有量	%	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	
	無機層のガラス転移温度	℃	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	
	無機塗工層の目付	g/m <sup>2</sup>	6.68	6.72	6.69	6.71	6.70	6.70	6.70	6.68	6.68	6.71	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69	
	無機塗工層の膜厚	μm	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	熱可塑性ポリマーの種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	
C層	表面被覆割合	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	熱可塑性ポリマー層の膜厚	μm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	個数	4	4	89	5	6	5	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	TOF-SIMS 島構造	大きさ μm <sup>2</sup>	10	10.2	11	21	19	22	25	25	16	21	26	26	26	26	26	26	
	rate	-	4.1	4.4	4.4	20	4.4	4.6	4.6	20	4.4	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	
	T <sub>0</sub>	-	130	130	131	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	
	重心間距離 max	μm	-	10.2	10.2	21.1	4.3	6.9	9.3	5.2	8.2	8.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	
物性評価	電解液中の150℃熱収縮率	%	10.9	10.9	21.5	4.6	7.6	9.6	5.6	9.0	5.0	8.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	
	150℃熱収縮率	%	10.1	10.1	21.0	4.0	7.0	9.0	5.0	8.0	5.0	8.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	
	膜厚	μm	15.5	15.5	15.4	15.6	15.5	15.6	15.6	15.4	15.4	15.4	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	
	透気度	sec./100cc	94	91	81	73	83	71	71	72	72	72	87	87	87	87	87	87	
	式(2)常用対数	log(gf·m <sup>4</sup> /g <sup>2</sup> )	1.06	1.06	1.13	1.11	1.12	1.11	1.08	1.08	1.06	1.05	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	
	粉砕性	%	0.5	0.7	0.8	0.8	0.6	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	FUSE温度	°C	143	143	144	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	
電池評価	SHORT温度	°C	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	
	電極残存率	%	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
	サイクル試験容量維持率	%	88	87	43	86	86	86	86	86	86	86	85	85	85	85	85	85	
電池評価	圧壊試験の評価	%	39	45	42	57	51	48	57	51	48	48	40	40	40	40	40	40	

[ 0 3 9 9 ]

10

20

30

40

50

【表11】

		実施例3 1		実施例3 2		実施例3 3		実施例3 4		実施例3 5		実施例3 6		実施例3 7		実施例3 8		実施例3 9	
A層	樹脂a：シラン変性PE	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	樹脂b：200万以上	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	樹脂c：200万未満	%	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	基材層の目付	g/m <sup>2</sup>	1.62	15.14	5.22	5.27	5.22	5.22	5.27	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.27
	基材層の膜厚	μm	3.1	29.0	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.0	9.9	10.0	9.9	10.0	9.9	10.0	9.9	10.1
	気孔率	%	44.9	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
B層	突刺強度	gf	133	1241	433	422	427	423	423	423	429	418	429	418	429	443	443	443	443
	目付換算突刺強度	gf·m <sup>2</sup> /g	-	82	82	83	80	81	81	81	83	80	83	80	83	84	84	84	84
	無機層の塗布面		両面	両面	片面														
	無機粒子の種類		-	ペ-マイト															
	無機粒子の含有量	%	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	バインダのガラス転移温度	℃	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23
C層	無機塗工層の目付	g/m <sup>2</sup>	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69	6.69
	無機塗工層の膜厚	μm	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	熱可塑性ポリマーの種類		-	アクリル樹脂															
	表面被覆割合	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	熱可塑性ポリマー層の膜厚	μm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	個数	個数	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
TOF-SIMS 島構造	TOF-SIMS 大きさ 最大	μm <sup>2</sup>	22	30	23	21	21	21	21	21	25	18	24	24	25	25	25	25	25
	TOF-SIMS 重み付き 最小	μm	86	109	102	106	106	80	80	80	80	109	107	84	84	80	80	80	80
	TOF-SIMS 重心間距離 最大	μm	29	27	20	26	26	28	28	16	21	21	24	24	29	29	16	16	16
	熱応答指數 rate	T <sub>0</sub>	-	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
	max	-	0.3	17.5	3.9	3.0	8.3	9.0	9.0	9.0	27.0	16.9	12.1	12.1	12.1	12.1	12.2	12.2	12.2
	電解液中の150℃熱収縮率	%	1.0	17.9	4.6	3.7	9.0	9.0	9.0	9.0	27.5	17.4	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
物性評価	150℃熱収縮率 膜厚	%	0.3	17.4	4.0	3.0	8.0	9.0	9.0	9.0	27.0	16.8	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	透気度 sec./100cc	μm	8.6	34.5	15.5	15.6	15.6	15.5	15.5	15.5	15.4	15.5	15.4	15.4	15.4	15.4	15.6	15.6	15.6
	式(2)常用対数	log(gf·m <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	1.09	1.09	1.09	1.09	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.12	1.12	1.12
	粉砕ち性	%	0.5	0.5	0.8	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6	0.6	0.6
	FUSE温度	°C	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143
	SHORT温度	°C	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200
電池評価	電極存率	%	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	サイクル試験容量維持率	%	80	66	80	82	85	82	85	82	85	82	85	82	85	82	65	65	65
	圧壊試験の評価	%	45	50	50	50	50	43	43	43	42	42	42	42	42	42	52	52	52

[0 4 0 0]

10

20

30

40

50

【表12】

		実施例4.1	実施例4.2	実施例4.3	実施例4.4	実施例4.5	実施例4.6	実施例4.7	実施例4.8	実施例4.9	実施例5.0
A	樹脂a：シララン改性PE	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	樹脂b：200万以上	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	樹脂c：200万未満	%	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	基材層の目付	g/m <sup>2</sup>	5.27	5.22	5.27	5.27	5.27	5.17	5.17	5.22	5.27
	基材層の膜厚	μm	10.1	10.0	10.1	10.1	10.1	9.9	9.9	10.0	10.1
	気孔率	%	45	45	45	45	45	45	45	45	45
B	突刺強度	gf	422	423	422	443	422	422	419	434	423
	目付換算突刺強度	gf·m <sup>2</sup> /g	80	81	80	84	80	80	81	84	81
	無機粒子の塗布面	-	両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面
	無機粒子の種類	-	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト	ベーマイト
	無機粒子の含有量	%	97	99	95	95	95	95	95	95	95
	ノバインダのガラス転移温度	℃	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23
C	無機塗工層の目付	g/m <sup>2</sup>	6.73	6.76	1.47	2.81	7.89	6.69	6.70	6.70	6.69
	無機塗工層の膜厚	μm	5	5	1.1	2.1	5.9	5	5	5	5
	熱可塑性ポリマーの種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
	表面被覆割合	%	30	30	30	30	30	21	51	30	30
	熱可塑性ポリマー層の膜厚	μm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.6
	熱可塑性ポリマーの個数	数	6	6	5	5	6	7	6	6	6
D	TOF-SIMS島構造	大きさ	最小	28	18	30	25	16	16	24	28
		最大	μm <sup>2</sup>	110	93	105	104	87	89	98	107
	重み付き重心間距離	最小	μm	16	15	23	26	18	19	18	17
		最大	μm	111	116	113	110	116	104	100	102
	熱応答指數	rate	-	8.8	9.3	4.1	4.7	20	11	13.6	14.5
		T <sub>0</sub>	-	130	130	130	130	130	130	130	130
物性評価	電解液中の150℃熱収縮率	%	9.0	6.7	17.7	9.5	1.3	7.0	6.7	6.5	6.7
	膜厚	μm	15.6	15.5	11.7	12.7	16.5	15.6	15.4	15.4	15.7
	透気度	sec./100cc	95	90	88	89	94	94	75	90	81
	式(2)常用対数	log(gf·m <sup>4</sup> /g <sup>2</sup> )	1.10	1.11	1.10	1.12	1.10	1.10	1.11	1.12	1.11
	粉砕特性	%	0.8	0.6	0.7	0.6	0.5	0.7	0.6	0.8	0.7
	FUSE温度	°C	143	143	143	143	143	143	143	143	143
電池評価	SHORT温度	°C	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200
	電極接存率	%	<5	<5	<5	<5	<5	10	<5	10	<5
	サイクル試験容量維持率	%	85	84	85	83	84	82	84	81	81
電池評価	圧壊試験の評価	%	56	55	44	54	53	55	42	53	44

[0 4 0 1]

10

20

30

40

50

【表13】

		実施例5 1	実施例5 2	実施例5 3	実施例5 4	実施例5 5	実施例5 6	実施例5 7	実施例5 8	実施例5 9	実施例6 0
A層	樹脂a：シラバ性PE	%	30	30	30	30	30	30	30	2.9	2.9
	樹脂b：200万以上	%	30	30	30	30	30	30	1.6	85.1	2.9
	樹脂c：200万未満	%	40	40	40	40	40	40	12.8	12.8	12
	基材層の目付	g/m <sup>2</sup>	5.27	5.27	6.55	5.6	3.85	5.24	5.22	5.22	5.24
	基材層の膜厚	μm	10.1	10.1	10.0	10.0	9.9	10.1	10.1	10.1	10.1
	気孔率	%	45	45	31	41	59	47.8	45.5	45.5	45.3
	突刺強度	gf	427	443	454	454	316	576	235	235	385
	目付換算突刺強度	gf·m <sup>2</sup> /g	-	81	84	83	81	82	110	45	45
	無機層の塗布面		両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面
	無機粒子の種類		-	ペーマイト							
B層	無機粒子の含有量	%	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	バインダのガラス転移温度	℃	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23
	無機塗工層の目付	g/m <sup>2</sup>	6.71	6.70	6.70	6.71	6.70	6.69	6.71	6.71	6.71
	無機塗工層の膜厚	μm	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	熱可塑性ポリマーの種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
C層	表面被覆割合	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	熱可塑性ポリマー層の膜厚	μm	0.9	1.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	熱可塑性ポリマーの個数	数	5	6	5	6	5	6	9	4	4
TOF-SIMS 島構造	大きさ	最小	μm <sup>2</sup>	24	21	26	18	18	9.5	30	40
	大きさ	最大	μm <sup>2</sup>	85	94	105	81	107	75	251	253
	重み付き	最小	μm	30	22	27	22	27	6	25	55
	重み付き	最大	μm	102	107	115	100	118	120	81	142
	重心間距離	μm	-	10	8.3	20	11.6	12.7	20	3.6	50.2
	rate	-	-	130	130	130	130	130	112	148	127
	T <sub>0</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	131	130
	熱応答指數	max	-	5.2	5.1	6.1	6.2	7.2	4.0	0.4	0.4
	電解液中の150℃熱吸収率	%	5.6	5.7	6.7	6.7	8.0	4.5	1.3	1.3	29.9
	150℃熱吸収率	%	5.0	5.0	6.0	6.0	7.0	4.0	0.5	0.5	29.8
物性評価	膜厚	μm	16.0	16.2	15.5	15.5	15.4	15.6	15.5	15.6	15.6
	透気度	sec./100cc	150	211	150	95	90	420	401	401	90
	式(2)常用対数	log(gr·m <sup>4</sup> /g <sup>2</sup> )	1.11	1.12	1.11	1.11	1.11	1.21	0.83	0.83	1.04
	粉落方性	%	0.6	0.8	0.8	0.8	0.7	0.5	0.7	0.8	0.5
	FUSE温度	°C	143	143	143	143	143	143	144	140	144
電池評価	SHORT温度	°C	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	180
	電極残存率	%	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	サイクリック試験容量維持率	%	80	80	71	84	84	41	27	22	80
電池評価	圧壊試験の評価	%	55	52	55	55	57	30	15	13	16

表13.

[0 4 0 2]

10

20

30

40

50

【表14】

		実施例6.1	実施例6.2	実施例6.3	実施例6.4	実施例6.5	実施例6.6	実施例6.7	実施例6.8
A層	樹脂a : シラン変性PE	%	45	70.1	45	2	30	30	30
	樹脂b : 200万以上	%	2	12.8	52	50	30	30	30
	樹脂c : 200万未満	%	53	17.1	3	48	40	40	40
	基材層の目付	g/m <sup>2</sup>	5.2	5.2	5.2	8.352	5.22	5.22	5.22
	基材層の膜厚	μm	10.1	10.1	10.1	16	10.0	10.0	10.0
	気孔率	%	46.8	47.8	48.8	49.8	45	45	45
B層	咬刺強度	gf	333	328	572	442	685	444	444
	目付換算咬刺強度	gf·m <sup>2</sup> /g	64	63	110	85	82	85	85
	無機層の塗布面	-	両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面
	無機粒子の種類	-	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト
	無機粒子の含有量	%	95	95	95	95	95	95	95
	バインダのガラス転移温度	℃	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23
C層	無機塗工層の目付	g/m <sup>2</sup>	6.70	6.69	6.69	6.70	6.71	6.70	6.70
	無機塗工層の膜厚	μm	5	5	5	5	5	5	5
	熱可塑性ポリマーの種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
	表面被覆割合	%	30	30	30	30	30	30	30
	熱可塑性ポリマー層の膜厚	μm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	TOF-SIMS 島構造	大きさ 最小 最大	4 μm <sup>2</sup>	9 μm <sup>2</sup>	27 μm <sup>2</sup>	4 μm <sup>2</sup>	5 μm <sup>2</sup>	7 μm <sup>2</sup>	7 μm <sup>2</sup>
物性評価	重み付き 重心間距離 最大	μm	25	30	15	4	21	16	16
	重み付き 重心間距離 最小	μm	120	251	70	85	102	93	93
	rate	-	35	25	5	50	27	9	9
	熱応答指数 $T_0$	-	140	81	55	110	112	108	108
	max	-	30	20	1.1	2.1	4.2	10	10
	電解液中の150℃熱収縮率	%	130	121	130	130	130	130	130
	150℃熱収縮率	%	12.0	4.5	34.1	27.5	7.6	2.5	2.5
	膜厚	μm	2.3	4.0	33.8	26.9	7.1	1.9	1.9
	透気度	sec./100cc	2.0	4.0	33.6	27.0	7.0	2.0	2.0
	式(2)常用対数	log(gf·m <sup>4</sup> /g <sup>2</sup> )	0.98	0.97	1.21	1.10	1.11	1.10	1.10
	粉落ちは	%	0.7	0.5	0.7	0.7	0.8	0.5	0.5
	FUSE温度	°C	143	143	143	143	143	143	143
電池評価	SHORT温度	°C	≥200	≥200	180	≥200	≥200	≥200	≥200
	電極残存率	%	<5	<5	<5	60	<5	<5	60
	サイクル試験容量維持率	%	86	82	84	83	90	67	77
	圧壊試験の評価	%	14	15	16	17	14	56	50
	電池評価								46

表14.

## 【0403】

【表15】

表15.

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
A層	樹脂a：シラン変性PE	%	30	0	30	0	20	20
	樹脂b：200万以上	%	30	70	30	40	32	32
	樹脂c：200万未満	%	40	30	40	60	48	48
	基材層の目付	g/m <sup>2</sup>	5.22	5.22	5.21	5.23	5.23	5.22
	基材層の膜厚	μm	10	10.1	10.1	10.1	10	9.9
	気孔率	%	49	49	47	45	45	45
	突刺強度	gf	430	608	465	392	387	380
B層	目付換算突刺強度	gf·m <sup>2</sup> /g	43	67.6	46.5	75	74	72.8
	無機層の塗布面	-	-	両面	両面	両面	両面	両面
	無機粒子の種類	-	-	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト	ペーマイト
	無機粒子の含有量	%	-	95	95	95	95	95
	バインダのガラス転移温度	°C	-	-23	-23	-23	-23	-23
	無機塗工層の目付	g/m <sup>2</sup>	-	6.69	6.70	6.7	6.7	6.7
	無機塗工層の膜厚	μm	-	5	5	5	5	5
C層	熱可塑性ポリマーの種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
	表面被覆割合	%	30	30	-	30	30	30
	熱可塑性ポリマー層の膜厚	μm	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5
物性評価	TOF-SIMS 島構造	数	個数	7	7	6	7	7
	大きさ	最小	μm <sup>2</sup>	16	19	10	18	19
		最大	μm <sup>2</sup>	94	95	86	90	93
	重み付き 重心間距離	最小	μm	24	24	12	12	13
		最大	μm	110	118	99	100	98
	熱応答指數	rate	-	3.2	3.1	7	10	15
		T <sub>g</sub>	-	130	130	130	130	130
		max	-	48.0	19.3	5.2	8.1	9.2
	電解液中の150°C熱収縮率	%	49.0	19.7	6.0	8.0	9.0	9.0
	150°C熱収縮率	%	48.0	19.2	5.0	7.0	7.0	8.0
	膜厚	μm	10	14	15	15.6	15.5	15.5
	透気度	sec./100cc	81	92	92	95	96	99
	式(2)常用対数	log(gf·m <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> )	-	1.13	0.97	1.16	1.15	1.04
	粉落ち性	%	-	0.7	3.7	0.7	0.8	0.9
	FUSE温度	°C	143	150	143	150	143	143
	SHORT温度	°C	≥200	160	≥200	≥200	≥200	160
	電極残存率	%	<5	<5	<5	<5	<5	<5
電池評価	サイクル試験容量維持率	%	94	75	82	32	34	20
	圧壊試験の評価	%	4	3	5	5	6	1

10

20

30

## 【0404】

## I I . 第二の実施形態における実施例及び比較例

## 【0405】

## 《シラングラフト変性ポリオレフィンの製法》

シラングラフト変性ポリオレフィンに用いる原料ポリオレフィンは粘度平均分子量（M<sub>v</sub>）が10万以上かつ100万以下であり、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）が3万以上かつ92万以下、数平均分子量は1万以上かつ15万以下でよく、プロピレン又はブテン共重合αオレフィンでもよい。原料ポリエチレンを押出機で溶融混練しながら、有機過酸化物（ジ-*t*-ブチルパーオキサイド）を添加し、αオレフィンポリマー鎖内でラジカルを発生させた後、トリメトキシアルコキシド置換ビニルシランを注液し、付加反応により、αオレフィンポリマーへアルコキシシリル基を導入し、シラングラフト構造を形成させる。また、同時に系中のラジカル濃度を調整するために、酸化防止剤（ペンタエリトリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート]）を適量添加し、αオレフィン内の鎖状連鎖反応（ゲル化）を抑制する。得られたシラングラフトポリオレフィン溶融樹脂を水中で冷却し、ペレット加工を行った後、80°Cで2日加熱乾燥し、水分又は未反応のトリメトキシアルコキシド置換ビニルシランを除く。なお、未反応のトリメトキシアルコキシド置換ビニルシランのペレット中の残留濃度は、1000～1500 ppm程度である。

40

50

上記の製法により得られたシラングラフト変性ポリオレフィンを表16～23において「シラン変性ポリエチレン」として示す。

#### 【0406】

《シラン変性PE以外の各種官能基を有する変性PEおよび共重合体の製法》

シラン変性PE以外の各種官能基を有する変性PEおよび共重合体は以下の方法で製造した。

いずれの原料についても、MIが0.5～1.0の範囲内になるように使用する原料の分子量で調整した。水酸基を有する変性PEは、EVA共重合体をケン化、中和することで製造した。アミン変性、オキサゾリン変性などの変性樹脂は、クロム触媒を用いて重合したPEの末端ビニル基を過酸化水素条件下でタングステン系触媒に作用させ、ビニル基をエポキシ基へ変換する。以後は、既に公知の官能基変換有機反応を用いて、対象反応部位を目的官能基へ変換し、種々の変性PEを得た。例えば、アミン変性PEの場合は、エポキシ基を有する変性PEを押出機内で200°Cで溶融混練しながら、1級又は2級アミン類を液体で注入し、反応をさせる。その後、減圧弁より未反応のアミン類を除き、得られたアミン変性樹脂をストランド状に押し出し、ペレット状へカットする。

上記の製法により得られた変性PEを表16～23において「変性PE又は共重合体(B)」の一種として示す。

#### 【0407】

《実施例2.1》

〈基材としてのポリオレフィン微多孔膜の作製〉

重量平均分子量が720,000のホモポリマーのポリエチレン(UHMWPE(A))79.2質量%に、粘度平均分子量120,000のポリオレフィンを原料とし、トリメトキシアルコキシド置換ビニルシランによって変性反応で得られるMFRが0.44g/分のシラングラフトポリエチレン(PE(B))19.8質量%(以上より(A)と(B)の樹脂組成はそれぞれ0.8および0.2)、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス-[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1質量%添加し、タンブルーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、混合物を得た。得られた混合物を、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また、流動パラフィン(37.78°Cにおける動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ )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。

押出機内で混合物と流動パラフィンを溶融混練し、押し出されるポリオレフィン組成物中に占める流動パラフィン量比が質量70%となるように(即ち、ポリマー濃度が30質量%となるように)、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度220°C、スクリュー回転数240 rpm、及び吐出量18 kg/hであった。

続いて、溶融混練物を、T-ダイを経て表面温度25°Cに制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、原反膜厚1200 μmのゲルシート(シート状成型体)を得た。

次に、シート状成型体を同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行い延伸物を得た。設定延伸条件は、MD倍率7.0倍、TD倍率7.0倍(即ち、 $7.0 \times 7.0$ 倍)、二軸延伸温度125°Cとした。

次に、延伸後のゲルシートをジクロロメタン槽に導き、ジクロロメタン中に充分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後ジクロロメタンを乾燥除去し、多孔体を得た。

次に、熱固定(HS)を行なうべく多孔体をTDテンターに導き、熱固定温度123°C、延伸倍率2.0倍でHSを行い、その後、TD方向1.8倍までの緩和操作を行った。

#### 【0408】

〈熱可塑性ポリマー含有層の配置〉

表16に示される種類及びガラス転移温度を有する被覆樹脂7.5質量部を92.5質量部の水に均一に分散させて塗布液を調製し、ポリオレフィン製微多孔膜の片面にグラビアコーティングを用いて塗布し、表16に示される膜厚及び被覆面積割合で熱可塑性ポリマー含有層を形成して、複合化セパレータを得た。

10

20

30

40

50

## 【0409】

その後、複合化セパレータについて、端部を裁断し、幅1, 100mm、長さ5, 000mのマザーロールとして巻き取った。

上記の評価時には、マザーロールから巻き出した複合化セパレータを必要に応じてスリットして、評価用セパレータとして使用した。

評価用セパレータ及び電池について、上記評価方法に従って各種の評価を行って、評価結果を表16に示した。

## 【0410】

## 《実施例2. 2～2. 26、比較例2. 1～2. 5》

表16～23に示されるように、基材としての微多孔膜の条件、複合化構成条件、微多孔膜作製時の架橋の有無、電池組み立て後の架橋の有無などを変更したこと以外は、実施例2. 1と同様の操作を行って、表16～23に示すセパレータ及び電池を得た。得られたセパレータ及び電池について、上記評価方法に従って各種の評価を行って、評価結果も表16～23に示した。

## 【0411】

実施例2. 17では、上記「a. 正極の作製」で作製された正極の代わりに、正極材料としてLi(A1, Co)O<sub>2</sub>層を含む正極(LAC正極)を用いた。

## 【0412】

実施例2. 18では、上記「c. 非水系電解液の調製」で調製された非水系電解液と同様な構成成分で、LiPF<sub>6</sub>を濃度5. 0mol/Lとなるように調整した非水系電解液を用いた。

## 【0413】

なお、比較例2. 1及び2. 2では、得られたポリオレフィン製微多孔膜を用いて、電池組み立て前に、所定の線量を照射させ、電子線架橋を行った。得られた電子線架橋微多孔膜及び電池について、上記評価方法に従って各種の評価を行った。

## 【0414】

また、比較例2. 4及び2. 5では、ポリオレフィン製微多孔膜の作製において、押出工程中に、スズ系シロキサン結合を形成するための触媒を被押出物に添加し、それぞれ、セパレータ成形後の加湿架橋、及び流動パラフィン抽出工程での架橋を行なった。

## 【0415】

10

20

30

40

50

【表16】

表16.

			実施例2.1	実施例2.2	実施例2.3	実施例2.4
基材微多孔膜	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	80	80	80
		シラン変性ポリエチレン	20	20	20	20
		-COOH変性PE	-	-	-	-
		-オキサソリン変性PE	-	-	-	-
		-オキサソリン、 -OH変性PE	-	-	-	-
		-OH変性PE	-	-	-	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-	-
	架橋	方式				
		タイミング				
		装置/条件				
セパレータ 基本物性	膜厚	μm	11	11	11	11
	気孔率	%	50	50	51	48
	透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	180	183	189	201
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	2	2	2	2
F/M特性	ヒューズ温度	℃	140	143	150	142
	メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200	>200
複合化構成 熱可塑性 ポリマー	厚み	um	0.5	0.5	0.5	0.5
	被覆樹脂種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
	被覆面積割合	%	20	20	20	10
	ガラス転移温度	℃	-20	-38	100	-20
電池	架橋	方式**	I	I	I	I
		反応／結合	シロキサン縮合	シロキサン縮合	シロキサン縮合	シロキサン縮合
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の 官能基	A シラノール基	シラノール基	シラノール基	シラノール基
		B	-	-	-	-
		反応種	-	-	-	-
		触媒種	HF	HF	HF	HF
		溶融金属種	-	-	-	-
		添加剤****	-	-	-	-
	電池1000サイクル容量維持率	%	98	95	97	93
	電池1000サイクル後 釘刺試験合格率	%	95	96	92	92

10

20

30

【0416】

40

50

【表17】

表17.

			実施例2.5	実施例2.6	実施例2.7	実施例2.8
基材 樹脂 樹脂組成 (質量%)	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	80	80	80
		シラン変性ポリエチレン	20	20	20	-
		-COOH変性PE	-	-	-	20
		-オキサリシン変性PE	-	-	-	-
		-オキサリシン、 -OH変性PE	-	-	-	-
		-OH変性PE	-	-	-	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-	-
	架橋	方式				
		タイミング				
		装置/条件				
成 長 熱可塑性 樹脂 樹脂	セパレータ 基本物性	膜厚	μm	11	11	11
		気孔率	%	52	55	48
		透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	167	143	198
	F/M特性	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	2	2	3
		ヒューズ温度	℃	140	140	141
		メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200
	熱可塑性 ポリマー	厚み	um	0.5	0.5 + 0.5	2
		被覆樹脂種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
		被覆面積割合	%	85	20	20
		ガラス転移温度	℃	-20	-20	-20
	電池	方式**	I	I	I	II
		反応/結合	シロキサン縮合	シロキサン縮合	シロキサン縮合	エステル化
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の 官能基	A	シラノール基	シラノール基	シラノール基
			B	-	-	-OH
		反応種	-	-	-	-
		触媒種	HF	HF	HF	-
		溶融金属種	-	-	-	-
		添加剤****	-	-	-	-
		電池1000サイクル容量維持率	%	94	91	83
		電池1000サイクル後 釘刺試験合格率	%	97	98	97

10

20

30

【0417】

40

50

【表18】

表18.

			実施例2.9	実施例2.10	実施例2.11	実施例2.12
樹脂多孔膜 基材	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	80	80	80
		シラン変性ポリエチレン	-	-	-	-
		-COOH変性PE	10	-	-	-
		-オキサリン変性PE	-	-	10	-
		-オキサリン, -OH変性PE	-	20	-	-
		-OH変性PE	10	-	10	20
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-	-
架橋 セパレータ 基本物性	方式					
	タイミング					
	装置/条件					
	膜厚	μm	11	11	11	11
	気孔率	%	51	50	49	46
	透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	153	158	169	190
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	3	7	7	5
	F/M特性	ヒューズ温度	℃	142	157	147
成 複合化構成 樹	メルトダウン温度		℃	>200	>200	>200
	厚み	um	0.5	0.5	0.5	0.5
	熱可塑性 ポリマー	被覆樹脂種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
		被覆面積割合	%	20	20	20
		ガラス転移温度	℃	-20	-20	-20
	方式***		II	II	II	III
	反応／結合		エステル化	アミド結合、 エーテル結合	アミド結合、 エーテル結合	連鎖縮合 -O-CO-O-
	タイミング		電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触
電池	架橋	微多孔膜の 官能基	A	-OH	オキサリン	-OH
			B	-COOH	-OH	-
		反応種	-	-	-	EC***
		触媒種	-	-	-	-
		溶融金属種	-	-	-	-
		添加剤****	-	-	-	-
		電池1000サイクル容量維持率	%	93	94	95
		電池1000サイクル後 釘刺試験合格率	%	92	91	89

10

20

30

【0418】

40

50

【表19】

表19.

			実施例2.13	実施例2.14	実施例2.15	実施例2.16
基材微多孔膜	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	80	80	80
		シラン変性ポリエチレン	-	-	-	-
		-COOH変性PE	-	-	-	-
		-オキサソリン変性PE	-	-	-	-
		-オキサソリン、 -OH変性PE	-	-	-	-
		-OH変性PE	-	-	20	20
		-OH,-NH-変性PE	20	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	20	-	-
	架橋	方式				
		タイミング				
		装置/条件				
セパレータ 基本物性	膜厚	μm	11	11	11	11
	気孔率	%	55	56	49	45
	透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	193	176	188	198
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	3	2	5	2
F/M特性	ヒューズ温度	℃	147	148	142	141
	メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200	>200
複合化構成	厚み	um	0.5	0.5	0.5	0.5
	被覆樹脂種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
	被覆面積割合	%	20	20	20	20
	ガラス転移温度	℃	-20	-20	-20	-20
電池	架橋	方式**	III	IV	IV	IV
		反応／結合	連鎖結合 3級アミン	求核置換	求核付加	エポキシ開環
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の 官能基	A -NH-	-NH2	-OH	-OH
		B	-	-	-	-
		反応種	EC***	-	-	-
		触媒種	-	-	-	-
		溶融金属種	-	-	-	-
	電池1000サイクル容量維持率	添加剤****	-	BS(PEG) <sub>5</sub>	ジイソシアネート	ジエポキシ化合物
		%	91	92	92	93
	電池1000サイクル後 釘刺試験合格率	%	94	94	91	89

10

20

30

【0419】

40

50

【表20】

表20.

			実施例2.17	実施例2.18	実施例2.19	実施例2.20
基材 樹脂 微多孔膜	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	80	99	10
		シラン変性ポリエチレン	-	-	1	90
		-COOH変性PE	20	20	-	-
		-オキサゾリン変性PE	-	-	-	-
		-オキサゾリン、 -OH変性PE	-	-	-	-
		-OH変性PE	-	-	-	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-	-
	架橋	方式				
		タイミング				
		装置/条件				
セパレータ 基本物性	膜厚	μm	11	11	11	11
	気孔率	%	52	50	49	50
	透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	205	210	175	155
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	3	4	1	30
	F/M特性	ヒューズ温度	℃	151	150	145
複合化構成 熱可塑性 ポリマー	メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200	>200
	厚み	um	0.5	0.5	0.5	0.5
	被覆樹脂種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
	被覆面積割合	%	20	20	20	20
電池	架橋	ガラス転移温度	℃	-20	-20	-20
		方式**	V	V	I	I
		反応/結合	配位結合	配位結合	シロキサン結合	シロキサン結合
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の 官能基	A -OH	-OH	シラノール基	シラノール基
		B -COOH	-COOH	-	-	-
		反応種	-	-	-	-
		触媒種	HF,H <sub>2</sub> O	HF,H <sub>2</sub> O	HF	HF
		溶融金属種	Ni <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	-	-
		添加剤****	-	-	-	-
	電池1000サイクル容量維持率	%	90	89	84	85
	電池1000サイクル後 釘刺試験合格率	%	89	86	86	87

10

20

30

【0420】

40

50

【表21】

表21.

			実施例2.21	実施例2.22	実施例2.23	実施例2.24
樹脂 多孔膜 量材 試験	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	99	10	99.7	0.03
		シラン変性ポリエチレン	-	-	-	-
		-COOH変性PE	-	-	-	-
		-オキサソリン変性PE	-	-	-	-
		-オキサソリン、 -OH変性PE	-	-	-	-
		-OH変性PE	1	90	0.3	99.7
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-	-
	架橋	方式				
		タイミング				
		装置/条件				
セパレータ 基本物性	膜厚	μm	11	11	11	11
	気孔率	%	50	45	44	48
	透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	153	187	184	199
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	2	38	11	203
	F/M特性	ヒューズ温度	℃	150	157	146
複合化構成 熱可塑性 ポリマー	メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200	>200
	厚み	um	0.5	0.5	0.5	0.5
	被覆樹脂種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂
	被覆面積割合	%	20	20	20	20
電池	架橋	ガラス転移温度	℃	-20	-20	-20
		方式**	IV	IV	IV	IV
		反応/結合	求核付加	求核付加	求核付加	求核付加
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の 官能基	A -OH	-OH	-OH	-OH
		B	-	-	-	-
		反応種	-	-	-	-
		触媒種	-	-	-	-
		溶融金属種	-	-	-	-
		添加剤****	ジイソシアネート	ジイソシアネート	ジイソシアネート	ジイソシアネート
	電池1000サイクル容量維持率	%	82	81	86	78
	電池1000サイクル後 釘刺試験合格率	%	81	90	73	88

10

20

30

【0421】

40

50

【表22】

表22.

			実施例2.25	実施例2.26	比較例2.1	比較例2.2	
樹脂組成 (質量%)	変性PE又は 共重合体(B)*	UHMWPE(A)	80	80	100	100	
		シラン変性ポリエチレン	20	20	-	-	
		-COOH変性PE	-	-	-	-	
		-オキサリル変性PE	-	-	-	-	
		-オキサリル、 -OH変性PE	-	-	-	-	
		-OH変性PE	-	-	-	-	
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-	
		-OH,アミン変性PE	-	-	-	-	
	架橋	方式			電子線照射	電子線照射	
		タイミング			製膜後～電池組立前	製膜後～電池組立前	
		装置/条件			EB装置/20kGy	EB装置/120kGy	
セパレータ 基本物性	膜厚	μm	11	11	11	11	
	気孔率	%	51	52	51	48	
	透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	192	183	193	191	
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	2	2	2	2	
F/M特性	ヒューズ温度	℃	141	142	158	183	
	メルトダウン温度	℃	>200	>200	158	>200	
複合化構成	厚み	um	0.5	0.5	0.5	0.5	
	被覆樹脂種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	
	被覆面積割合	%	3	95	20	20	
	ガラス転移温度	℃	-20	-20	-20	-20	
電池	架橋	方式**	I	I			
		反応/結合	シロキサン縮合	シロキサン縮合			
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電			
		微多孔膜の 官能基	A B	シラノール基 -	シラノール基 -		
		反応種	-	-			
		触媒種	HF	HF			
		溶融金属種	-	85			
		添加剤****	-	-			
	電池1000サイクル容量維持率	%	69	67	36	3	
	電池1000サイクル後 釘刺試験合格率	%	72	82	2	38	

10

20

30

【0422】

40

50

【表23】

表23.

			比較例2.3	比較例2.4	比較例2.5
基材微多孔膜	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	80	80
		シラン変性ポリエチレン	20	20	20
		-COOH変性PE	-	-	-
		-オキサリル変性PE	-	-	-
		-オキサリン、 -OH変性PE	-	-	-
		-OH変性PE	-	-	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-
	架橋	方式		押出機工程でスズ系シロキサン形成	抽出工程でスズ系シロキサン結合
		タイミング		形成触媒添加	形成触媒添加
		装置/条件		セバレータ成形後での加湿架橋	抽出工程で架橋
セバレータ 基本物性	膜厚	μm	11	11	11
	気孔率	%	50	48	49
	透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	180	148	182
	セバレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	2	1750	5
	F/M特性	ヒューズ温度	℃	141	143
複合化構成	ヒューズ温度	℃	>200	>200	142
	メルtdown温度	℃	-	-	160
	被覆樹脂種類	um	0	0.5	0.5
	熱可塑性 ポリマー	被覆面積割合	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂
電池	架橋	ガラス転移温度	℃	-20	-20
		方式**	I		
		反応/結合	シロキサン縮合		
		タイミング	電解液との接触 初回充放電		
		微多孔膜の 官能基	A B	シラノール基 -	
		反応種	-		
		触媒種	HF		
		溶融金属種	-		
		添加剤****	-		
	電池1000サイクル容量維持率	%	17	8	11
	電池1000サイクル後 針刺試験合格率	%	5	32	0

## 【0423】

30

## 《実施例3.1》

## &lt;基材としてのポリオレフィン微多孔膜の作製&gt;

重量平均分子量が730,000のホモポリマーのポリエチレン(UHMWPE(A))79.2質量%に、粘度平均分子量121,000のポリオレフィンを原料とし、トリメトキシアルコキシド置換ビニルシランによって変性反応で得られるMFRが0.40g/分のシラングラフトポリエチレン(Pe(B))19.8質量%(以上より(A)と(B)の樹脂組成はそれぞれ0.8および0.2)、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス-[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1質量%添加し、タンブラー-ブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、混合物を得た。得られた混合物を、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また、流動パラフィン(37.78℃における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ )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。

40

押出機内で混合物と流動パラフィンを溶融混練し、押し出されるポリオレフィン組成物中に占める流動パラフィン量比が質量70%となるように(即ち、ポリマー濃度が30質量%となるように)、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度220℃、スクリュー回転数240 rpm、及び吐出量18kg/hであった。

続いて、溶融混練物を、T-ダイを経て表面温度25℃に制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、原反膜厚1250μmのゲルシート(シート状成型体)を得た。

次に、シート状成型体を同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行い延伸物を得た。

50

設定延伸条件は、MD倍率7.0倍、TD倍率7.0倍（即ち、 $7 \times 7$ 倍）、二軸延伸温度127°Cとした。

次に、延伸後のゲルシートをジクロロメタン槽に導き、ジクロロメタン中に充分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後ジクロロメタンを乾燥除去し、多孔体を得た。

次に、熱固定（HS）を行なうべく多孔体をTDテンターに導き、熱固定温度125°C、延伸倍率2.0倍でHSを行い、その後、TD方向1.9倍までの緩和操作を行った。

#### 【0424】

##### 〈活性層の配置〉

無機フィラーとしてのアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 粒子と、表24に示される種類の被覆樹脂（フッ素系樹脂）を用意し、表24に示されるフッ素系樹脂質量／無機フィラー質量の割合で両者を混合し、さらに混合物／シアノエチルポリビニルアルコール／アセトン = 1.9 . 8 / 0.2 / 8.0 の質量割合になるように混合物をシアノエチルポリビニルアルコールとアセトンに混ぜて、均一に分散させて塗布液を調製し、ポリオレフィン製微多孔膜の片面にグラビアコーティングを用いて塗布し、表24に示される厚みで活性層を形成して、複合化セパレータを得た。

#### 【0425】

その後、複合化セパレータについて、端部を裁断し、幅1, 100mm、長さ5, 000mのマザーロールとして巻き取った。

上記の評価時には、マザーロールから巻き出した複合化セパレータを必要に応じてスリットして、評価用セパレータとして使用した。

評価用セパレータ及び電池について、上記評価方法に従って各種の評価を行って、評価結果を表24に示した。

#### 【0426】

##### 《実施例3.2～3.27、比較例3.1～3.5》

表24～31に示されるように、基材としての微多孔膜の条件、複合化構成条件、微多孔膜作製時の架橋の有無、電池組み立て条件、電池組み立て後の架橋の有無などを変更したこと以外は、実施例3.1と同様の操作を行って、表24～31に示すセパレータ及び電池を得た。得られたセパレータ及び電池について、上記評価方法に従って各種の評価を行って、評価結果も表24～31に示した。

#### 【0427】

なお、実施例3.8Bでは、例外的に、基材としての微多孔膜の両面に厚み1.0μmの活性層を配置して、複合化セパレータを得た。

#### 【0428】

実施例3.19では、上記「a. 正極の作製」で作製された正極の代わりに、正極材料としてLi<sub>1</sub>(Al, Co)O<sub>2</sub>層を含む正極（LAC正極）を用いた。

#### 【0429】

実施例3.20では、上記「c. 非水系電解液の調製」で調製された非水系電解液と同様な構成成分で、LiPF<sub>6</sub>を濃度5.0mol/Lとなるように調整した非水系電解液を用いた。

#### 【0430】

比較例3.1及び3.2では、得られたポリオレフィン製微多孔膜を用いて、電池組み立て前に、所定の線量を照射させ、電子線架橋を行った。得られた電子線架橋微多孔膜及び電池について、上記評価方法に従って各種の評価を行った。

#### 【0431】

また、比較例3.4及び3.5では、ポリオレフィン製微多孔膜の作製において、押出工程中に、スズ系シロキサン結合を形成するための触媒を被押出物に添加し、それぞれ、セパレータ成形後の加湿架橋、及び流動パラフィン抽出工程での架橋を行なった。

#### 【0432】

10

20

30

40

50

【表24】

表24.

			実施例3.1	実施例3.2	実施例3.3	実施例3.4
樹脂組成 （質量%）	変性PE又は 共重合体(B)*	UHMWPE(A)	80	80	80	80
		シラン変性ポリエチレン	20	20	20	20
		-COOH変性PE	-	-	-	-
		-オキサツリン変性PE	-	-	-	-
		-オキサツリン,-OH変性PE	-	-	-	-
		-OH変性PE	-	-	-	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-	-
	架橋	方式				
		タイミング				
		装置/条件				
セパレータ 基本物性	膜厚	μm	10	10	10	10
	気孔率	%	55	58	48	45
	透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	155	201	80	75
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	2	3	3	2
	F/MD特性	ヒューズ温度	℃	141	147	151
複合化 構成	メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200	>200
	厚み	um	1	1	1	1
	被覆樹脂種類		PVDF-HFP	PVDF-CTFE	PVDF-ETFE	PVDF
	フッ素系樹脂質量/ 無機フィラー質量割合		-	0.25	0.25	0.25
電池	架橋	方式**	I	I	I	I
		反応/結合	シロキサン縮合	シロキサン縮合	シロキサン縮合	シロキサン縮合
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の官能基	A B	シラノール基 -	シラノール基 -	シラノール基 -
		反応種	-	-	-	-
		触媒種	HF	HF	HF	HF
		溶融金属種	-	-	-	-
		添加剤****	-	-	-	-
		電池1000サイクル容量維持率	%	99	99	98
		ホットボックス試験合格率	%	98	97	97

10

20

30

40

50

【表25】

表25.

			実施例3.5	実施例3.6	実施例3.7	実施例3.8A	実施例3.8B
基材微多孔膜	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	80	80	80	80
		シラン変性ポリエチレン	20	20	20	20	20
		-COOH変性PE	-	-	-	-	-
		-オキサリリン,-OH変性PE	-	-	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-	-	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-	-	-
	架橋	方式					
		タイミング					
		装置/条件					
複合化構成	セパレータ 基本物性	膜厚 μm	10	10	10	10	10
		気孔率 %	50	48	48	53	50
		透気度 sec/100cm <sup>2</sup>	130	105	120	121	152
	F/M特性	セパレータ中樹脂凝集体 個/1000m <sup>2</sup>	4	2	2	3	3
		ピューズ温度 ℃	140	142	141	141	141
		メルトダウン温度 ℃	>200	>200	>200	>200	>200
	活性層構成	厚み um	1	1	1	0.5	1.0 + 1.0
		被覆樹脂種類	-	PVDF	PVDF-HFP	PVDF-HFP	PVDF-HFP
		フッ素系樹脂質量/ 無機フィラ-質量割合	-	0.25	0.06	3.9	0.25
電池	架橋	方式**	I	I	I	I	I
		反応/結合	シロキサン縮合	シロキサン縮合	シロキサン縮合	シロキサン縮合	シロキサン縮合
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の官能基	A シラノール基	B -	シラノール基	シラノール基	シラノール基
		反応種	-	-	-	-	-
		触媒種	HF	HF	HF	HF	HF
		溶融金属種	-	-	-	-	-
		添加剤****	-	-	-	-	-
		電池1000サイクル容量維持率 %	98	95	94	96	96
		ホットボックス試験合格率 %	94	91	94	92	97

10

20

30

40

50

【表26】

表26.

			実施例3.9	実施例3.10	実施例3.11	実施例3.12
基材 樹脂組成 (質量%)	変性PE又は 共重合体(B)*	UHMWPE(A)	80	80	80	80
		シラン変性ポリエチレン	20	-	-	-
		-COOH変性PE	-	20	10	-
		-オキサソリン変性PE	-	-	-	-
		-オキサソリン,-OH変性PE	-	-	-	20
		-OH変性PE	-	-	10	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-
	架橋	-OH,アミン変性PE	-	-	-	-
		方式				
		タイミング				
セパレータ 基本物性	装置/条件	装置/条件				
		膜厚	μm	10	10	10
		気孔率	%	52	55	58
	セパレータ中樹脂凝集体	透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	143	133	121
		個/1000m <sup>2</sup>		2	3	4
	F/MID特性	ヒューズ温度	°C	142	143	144
		メルトダウン温度	°C	>200	>200	>200
	活性層構成	厚み	um	5	1	1
		被覆樹脂種類		PVDF-HFP	PVDF-HFP	PVDF-HFP
		フッ素系樹脂質量/ 無機繊維質量割合		0.25	0.25	0.25
電池	架橋	方式**		I	II	II
		反応/結合		シロキサン縮合	エステル化	エステル化
		タイミング		電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の官能基	A	シラノール基	-OH	-OH
			B	-	-COOH	-COOH
		反応種		-	-	-
		触媒種		HF	-	-
		溶融金属種		-	-	-
		添加剤****		-	-	-
		電池1000サイクル容量維持率	%	91	92	91
		ホットボックス試験合格率	%	95	91	92
						89

10

20

30

40

50

【表27】

表27.

			実施例3.13	実施例3.14	実施例3.15	実施例3.16
基材微多孔膜	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	80	80	80
		シラン変性ポリチレン	-	-	-	-
		-COOH変性PE	-	-	-	-
		-オキサリル変性PE	10	-	-	-
		-オキサリル,-OH変性PE	-	-	-	-
		-OH変性PE	10	20	-	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	20	-
	架橋	-OH,アミン変性PE	-	-	-	20
		方式				
		タイミング				
複合化構成	セパレータ 基本物性	装置/条件				
		膜厚	μm	10	10	10
		気孔率	%	51	56	48
	F/MD特性	透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	92	93	94
		セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	5	6	4
		ヒューズ温度	℃	151	148	149
	活性層構成	メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200
		厚み	um	1	1	1
		被覆樹脂種類	-	PVDF-HFP	PVDF-HFP	PVDF-HFP
電池	架橋	フッ素系樹脂質量/ 無機フィラー質量割合	-	0.25	0.25	0.25
		方式**		II	III	III
		反応/結合		アミド結合、 エーテル結合	連鎖縮合 -O-CO-O-	連鎖縮合 3級アミン
		タイミング		電解液との接觸 初回充放電	電解液との接觸	求核置換
		微多孔膜の官能基	A	オキサリル	-OH	-NH-
			B	-OH	-	-
		反応種	-		EC***	EC***
		触媒種	-		-	-
		溶融金属種	-		-	-
		添加剤****	-		-	BS(PEG) <sub>5</sub>
		電池1000サイクル容量維持率	%	88	91	87
		ホットボックス試験合格率	%	87	89	88
						90

【0436】

10

20

30

40

50

【表28】

表28.

			実施例3.17	実施例3.18	実施例3.19	実施例3.20
基材 樹脂 樹脂組成 (質量%)	変性PE又は 共重合体(B)*	UHMWPE(A)	80	80	80	80
		シラン変性ポリエチレン	-	-	-	-
		-COOH変性PE	-	-	20	20
		-オキサリジン変性PE	-	-	-	-
		-オキソリジン,-OH変性PE	-	-	-	-
		-OH変性PE	20	20	-	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-	-
	架橋	方式				
		タイミング				
		装置/条件				
セパレータ 基本物性	膜厚	μm	10	10	10	10
	気孔率	%	55	47	47	51
	透気度	sec/100cm <sup>2</sup>	154	156	155	210
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	7	5	3	5
	F/M特性	ヒューズ温度	°C	142	143	142
		メルトダウン温度	°C	>200	>200	>200
	厚み	um	1	1	1	1
	活性層構成	被覆樹脂種類	-	PVDF-HFP	PVDF-HFP	PVDF-HFP
		フッ素系樹脂質量/ 無機フィラー質量割合	-	0.25	0.25	0.25
電池	架橋	方式**	IV	IV	V	V
		反応/結合	求核付加	エポキシ開環	配位結合	配位結合
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の官能基	A	-OH	-OH	-OH
			B	-	-COOH	-COOH
		反応種	-	-	-	-
		触媒種	-	-	HF, H <sub>2</sub> O	HF, H <sub>2</sub> O
		溶融金属種	-	-	Ni <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>
		添加剤****	シイソシアネート	ジエポキシ化合物	-	-
		電池1000サイクル容量維持率	%	90	90	92
		ホットボックス試験合格率	%	87	92	85

10

20

【0437】

30

40

50

【表29】

表29.

			実施例3.21	実施例3.22	実施例3.23	実施例3.24
基材 樹脂 微多孔膜	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	99	1	99.7	0.03
		シラン変性ポリエチレン	1	99	0.03	99.7
		-COOH変性PE	-	-	-	-
		-オキサソリン変性PE	-	-	-	-
		-オキサソリン,-OH変性PE	-	-	-	-
		-OH変性PE	-	-	-	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-	-
	架橋	方式				
		タイミング				
		装置/条件				
セパレータ 基本物性	膜厚	μm	10	10	10	10
	気孔率	%	52	52	54	52
	透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	122	147	189	157
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	1	2	1	1
	F/M特性	ヒューズ温度	℃	145	150	145
		メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200
	厚み	um	1	1	1	1
	活性層構成	被覆樹脂種類	-	PVDF-HFP	PVDF-HFP	PVDF-HFP
電池	架橋	フッ素系樹脂質量/ 無機フィラー質量割合	-	0.25	0.25	0.25
		方式**	I	I	I	I
		反応/結合	シロキサン縮合	シロキサン縮合	シロキサン縮合	シロキサン縮合
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の官能基	A	シラノール基	シラノール基	シラノール基
		B	-	-	-	-
		反応種	-	-	-	-
		触媒種	HF	HF	HF	HF
	電池	溶融金属種	-	-	-	-
		添加剤****	-	-	-	-
	電池1000サイクル容量維持率	%	87	85	72	65
	ホットボックス試験合格率	%	87	88	83	85

【0438】

10

20

30

40

50

【表30】

表30.

			実施例3.25	実施例3.26	実施例3.27
基材微多孔膜	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	80	80
		シラン変性ポリエチレン	20	20	20
		-COOH変性PE	-	-	-
		-オキサソリン変性PE	-	-	-
		-オキサソリン,-OH変性PE	-	-	-
		-OH変性PE	-	-	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-
	架橋	方式			
		タイミング			
		装置/条件			
複合化構成	セパレータ 基本物性	膜厚	μm	10	10
		気孔率	%	58	51
		透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	154	106
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>		2	3
				2	2
	F/MD特性	ヒューズ温度	℃	140	143
		メルトダウン温度	℃	>200	>200
	活性層構成	厚み	um	1	1
		被覆樹脂種類	-	PVDF-HFP	PVDF-HFP
		フッ素系樹脂質量/ 無機フィラー質量割合	-	0.04	0.42
電池	架橋	方式***	I	I	I
		反応/結合	シロキサン縮合	シロキサン縮合	シロキサン縮合
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の官能基	A	シラノール基	シラノール基
			B	-	-
		反応種	-	-	-
		触媒種	HF	HF	HF
		溶融金属種	-	-	-
		添加剤****	-	-	-
		電池1000サイクル容量維持率	%	53	55
		ホットボックス試験合格率	%	72	67
					64

10

20

30

【0439】

40

50

【表31】

		比較例3.1			比較例3.2			比較例3.3			比較例3.4			比較例3.5		
樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	100	100	-	80	80	-	80	80	-	80	80	-	80	-	
変性PE又は 共重合体(B)*	シラン変性ポリエチレン -COOH変性PE -オキサリル/-OH変性PE -OH変性PE -NH <sub>2</sub> -変性PE -OH,アミン変性PE	-	-	-	20	20	-	-	-	-	-	-	-	20	-	
架橋 方式	タイミング 装置/条件	電子線照射 製膜後～電池組立前 EB装置/20kGy	電子線照射 製膜後～電池組立前 EB装置/120kGy													
セラーテ 基本物性	膜厚 μm	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
セラーテ中間脂質集合体	気孔率 %	53	53	53	54	54	54	55	55	55	55	55	55	51	51	51
F/MD特性	透湿度 sec/100cm <sup>2</sup>	1.05	1.05	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	87	87	87
活性層構成 方式**	ヒューズ温度 ℃	160	160	183	141	141	141	143	143	143	143	143	143	140	140	140
活性層構成 方式**	マルタウン温度 ℃	158	158	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200	160	160	160
活性層構成 方式**	被覆樹脂種類 /無機フィラー質量割合	-	PVDF-HFP	PVDF-HFP												
活性層構成 方式**	ノボリ系樹脂質量/ 無機フィラー質量割合	-	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
活性層構成 方式**	反応／結合 タイミング															
架橋 方式	微多孔膜の官能基 A B															
活性層 方式	反応種 触媒種 溶融金属種 添加剤***															
電池1000サイクル容量維持率 ホットホックス試験合格率	%	35	2	2	23	23	33	33	33	33	33	33	33	10	10	10
電池1000サイクル容量維持率 ホットホックス試験合格率	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

10

20

30

40

50

## 【0440】

## 《実施例4. 1》

## 〈基材としてのポリオレフィン微多孔膜の作製〉

重量平均分子量が1, 000, 000のホモポリマーのポリエチレン(UHMWPE(A))79.2質量%に、粘度平均分子量120, 000のポリオレフィンを原料とし、トリメトキシアルコキシド置換ビニルシランによって変性反応で得られるMFRが0.33g/分のシラングラフトポリエチレン(PE(B))19.8質量%(以上より(A)と(B)の樹脂組成はそれぞれ0.8および0.2)、酸化防止剤としてペンタエリスリチルーテトラキス-[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1質量%添加し、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、混合物を得た。得られた混合物を、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また、流動パラフィン(37.78°Cにおける動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ )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。

押出機内で混合物と流動パラフィンを溶融混練し、押し出されるポリオレフィン組成物中に占める流動パラフィン量比が質量70%となるように(即ち、ポリマー濃度が30質量%となるように)、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度220°C、スクリュー回転数240 rpm、及び吐出量18 kg/hであった。

続いて、溶融混練物を、T-ダイを経て表面温度25°Cに制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、原反膜厚1300 μmのゲルシート(シート状成型体)を得た。

次に、シート状成型体を同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行ない、延伸物を得た。設定延伸条件は、MD倍率7.0倍、TD倍率7.0倍(即ち、7×7倍)、二軸延伸温度128°Cとした。

次に、延伸後のゲルシートをジクロロメタン槽に導き、ジクロロメタン中に充分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後ジクロロメタンを乾燥除去し、多孔体を得た。

次に、熱固定(HS)を行なうべく多孔体をTDテンターに導き、熱固定温度131°C、延伸倍率2.0倍でHSを行い、その後、TD方向1.7倍までの緩和操作を行った。

## 【0441】

## 〈耐熱性多孔質層の積層〉

## パラ芳香族アラミドの場合

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)／塩化カルシウム溶液(塩化カルシウム濃度=7.1質量%)5000質量部にパラフェニレンジアミン150質量部を添加し、N<sub>2</sub>雰囲気下、溶解・攪拌させ、次いで、テレフタル酸ジクロライド273.94質量部を添加し、攪拌し、1時間反応させ、ポリパラフェニレンテレフタルアミド重合液を得た。重合液1000質量部、NMP3000質量部、及びアルミナ(A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>)粒子143.4質量部を攪拌混合して、ホモジナイザーで分散して、塗料用スラリーを得た。ドラム固定式バーコーターを用いて、クリアランス20 μm～30 μmの条件下、塗料用スラリーをポリオレフィン製微多孔膜の片面に塗布して、約70°Cの温度で乾燥させて、複合化セパレータを得た。

## 【0442】

その後、複合化セパレータについて、端部を裁断し、幅1, 100 mm、長さ5, 000 mのマザーロールとして巻き取った。

上記の評価時には、マザーロールから巻き出した複合化セパレータを必要に応じてスリットして、評価用セパレータとして使用した。

評価用セパレータ及び電池について、上記評価方法に従って各種の評価を行って、評価結果を表32に示した。

## 【0443】

## 《実施例4. 2～4. 23、比較例4. 1～4. 5》

表32～39に示されるように、基材としての微多孔膜の条件、複合化構成条件、微多孔膜作製時の架橋の有無、電池組み立て条件、電池組み立て後の架橋の有無などを変更した

10

20

30

40

50

こと以外は、実施例4. 1と同様の操作を行って、表3 2～3 9に示すセパレータ及び電池を得た。得られたセパレータ及び電池について、上記評価方法に従って各種の評価を行って、評価結果も表3 2～3 9に示した。

#### 【0444】

また、メタ芳香族ポリイミドを含む耐熱性多孔質層の積層については、実施例4. 1の積層方法に代えて、以下の方法により行った。

##### 〈耐熱性多孔質層の積層〉

##### メタ芳香族アラミドの場合

メタ芳香族ポリアミドと平均粒子0.6 μmのベーマイトとを質量比1:1となるように調整して混合し、これらをメタ芳香族ポリアミド濃度が3質量%となるように、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)の混合溶媒(質量比=1:1)と混合して、塗料用スラリーを得た。マイヤーバーコーターを用いて、クリアランス20 μm～30 μmの条件下、塗料用スラリーをポリオレフィン製微多孔膜の片面に塗布して、塗布セパレータを得た。塗布セパレータを、質量比として水:DMAc:TPG=2:1:1及び温度35°Cの凝固液中に浸漬し、続いて水洗浄・乾燥を行って、複合化セパレータを得た。

#### 【0445】

なお、実施例4. 5では、例外的に、基材としての微多孔膜の両面に厚み3.5 μmの耐熱性多孔質層を配置して、複合化セパレータを得た。

#### 【0446】

実施例4. 16では、上記「a. 正極の作製」で作製された正極の代わりに、正極材料としてLi(A1, Co)O<sub>2</sub>層を含む正極(LAC正極)を用いた。

#### 【0447】

実施例4. 17では、上記「c. 非水系電解液の調整」で作製された非水系電解液と同様な構成成分で、LiPF<sub>6</sub>を濃度5.0 mol/Lとなるように調整した非水系電解液を用いた。

#### 【0448】

比較例4. 1及び4. 2では、得られたポリオレフィン製微多孔膜を用いて、電池組み立て前に、所定の線量を照射させ、電子線架橋を行った。得られた電子線架橋微多孔膜及び電池について、上記評価方法に従って各種の評価を行った。

#### 【0449】

また、比較例4. 4及び4. 5では、ポリオレフィン製微多孔膜の作製において、押出工程中に、スズ系シロキサン結合を形成するための触媒を被押出物に添加し、それぞれ、セパレータ成形後の加湿架橋、及び流動パラフィン抽出工程での架橋を行なった。

#### 【0450】

10

20

30

40

50

【表32】

表32.

			実施例4.1	実施例4.2	実施例4.3	実施例4.4
基材微多孔膜 複合化構成	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	80	80	80
		シラン変性ポリエチレン	20	20	20	20
		-COOH変性PE	-	-	-	-
		-オキサリリン変性PE	-	-	-	-
		-オキサリリン,-OH変性PE	-	-	-	-
		-OH変性PE	-	-	-	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-	-
	架橋	方式				
		タイミング				
		装置/条件				
セパレータ 基本物性	膜厚	μm	10	10	10	10
	気孔率	%	50	55	54	57
	透気度	sec/100cm <sup>2</sup>	150	80	152	157
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	2	2	2	2
	F/M特性	ヒューズ温度	℃	141	141	141
F/M特性	メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200	>200
	厚み	um	4	4	4	4
	被覆樹脂種類	-	バラ型芳香族 ポリアミド	メタ型芳香族 ポリアミド	バラ型芳香族 ポリアミド	バラ型芳香族 ポリアミド
	無機フィラ-質量割合	質量%	50	50	32	85
	電池	方式**	I	I	I	I
電池 複合化構成	架橋	反応/結合	シリカサン縮合	シリカサン縮合	シリカサン縮合	シリカサン縮合
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の官能基	A	シラノール基	シラノール基	シラノール基
		B	-	-	-	-
		反応種	-	-	-	-
		触媒種	HF	HF	HF	HF
		溶融金属種	-	-	-	-
		添加剤****	-	-	-	-
	電池1000サイクル容量維持率	%	99	98	90	91
	150°C時の衝撃試験合格率	%	95	94	97	95

10

【0451】

【表33】

表33.

			実施例4.5	実施例4.6	実施例4.7	実施例4.8
基材微多孔膜 複合化構成	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	80	80	80
		シラン変性ポリエチレン	20	20	-	-
		-COOH変性PE	-	-	20	10
		-オキサリリン変性PE	-	-	-	-
		-オキサリリン,-OH変性PE	-	-	-	-
		-OH変性PE	-	-	-	10
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-	-
	架橋	方式**				
		タイミング				
		装置/条件				
セパレータ 基本物性	膜厚	μm	10	10	10	10
	気孔率	%	45	55	48	45
	透気度	sec/100cm <sup>2</sup>	155	186	157	185
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	2	2	3	3
	F/M特性	ヒューズ温度	℃	141	141	142
F/M特性	メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200	>200
	厚み	um	3.5 + 3.5	8	4	4
	被覆樹脂種類	-	バラ型芳香族 ポリアミド	バラ型芳香族 ポリアミド	バラ型芳香族 ポリアミド	バラ型芳香族 ポリアミド
	無機フィラ-質量割合	質量%	50	50	50	50
	電池	方式**	I	I	II	II
電池 複合化構成	架橋	反応/結合	シリカサン縮合	シリカサン縮合	エステル化	エステル化
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の官能基	A	シラノール基	シラノール基	-OH
		B	-	-	-COOH	-COOH
		反応種	-	-	-	-
		触媒種	HF	HF	-	-
		溶融金属種	-	-	-	-
		添加剤****	-	-	-	-
	電池1000サイクル容量維持率	%	93	91	90	92
	150°C時の衝撃試験合格率	%	97	99	91	90

30

40

50

【0452】

【表34】

表34.

			実施例4.9	実施例4.10	実施例4.11	実施例4.12
樹脂組成 (質量%)	変性PE又は 共重合体(B)*	UHMWPE(A)	80	80	80	80
		-シラン変性ポリエチレン	-	-	-	-
		-COOH変性PE	-	-	-	-
		-オキサソリン変性PE	-	10	-	-
		-オキサソリン, -OH変性PE	20	-	-	-
		-OH変性PE	-	10	20	-
		-OH, -NH-変性PE	-	-	-	20
架橋 方式	タイミング					
セパレータ 基本物性	膜厚	μm	10	10	10	10
	気孔率	%	51	56	52	46
	透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	143	153	145	122
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	7	7	5	3
F/MID特性	ヒューズ温度	℃	143	143	143	144
	メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200	>200
複合化 構造	厚み	um	4	4	4	4
	耐熱性樹脂	被覆樹脂種類	-	バラ型芳香族 ポリアミド	バラ型芳香族 ポリアミド	バラ型芳香族 ポリアミド
	無機フィラー質量割合	質量%	50	50	50	50
	架橋	方式**	II	II	III	III
		反応/結合	アミド結合、 エーテル結合	アミド結合、 エーテル結合	連鎖縮合 -O-CO-O-	連鎖縮合 3級アミン
	電池	タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触	電解液との接触
		微多孔膜の官能基	A B	オキサソリン -OH	オキサソリン -OH	-OH -NH-
		反応種	-	-	EC***	EC***
		触媒種	-	-	-	-
		溶融金属種	-	-	-	-
		添加剤****	-	-	-	-
		電池1000サイクル容量維持率	%	93	90	93
		150°C時の衝撃試験合格率	%	92	89	88
						92

10

20

【0453】

30

40

50

【表35】

表35.

			実施例4.13	実施例4.14	実施例4.15	実施例4.16
基材微多孔膜 複合化 構成	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	80	80	80
		シラン変性ポリエチレン	-	-	-	-
		-COOH変性PE	-	-	-	20
		-オキサリリン変性PE	-	-	-	-
		-オキサリリン,-OH変性PE	-	-	-	-
		-OH変性PE	-	20	20	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	20	-	-	-
		方式				
		タイミング				
セパレータ 基本物性	架橋	装置/条件				
		膜厚	μm	10	10	10
		気孔率	%	48	49	52
		透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	174	172	145
		セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	2	5	2
		F/M特性	ヒューズ温度	℃	143	142
			メルトダウン温度	℃	>200	>200
		厚み	um	4	4	4
		被覆樹脂種類	-	バラ型芳香族 ポリアミド	バラ型芳香族 ポリアミド	バラ型芳香族 ポリアミド
		無機フィラー質量割合	質量%	50	50	50
電池 複合化 構成	耐熱性樹脂	方式**	IV	IV	IV	V
		反応/結合	求核置換	求核付加	エポキシ開環	配位結合
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の官能基	A	-NH <sub>2</sub>	-OH	-OH
			B	-	-	-COOH
		反応種	-	-	-	-
		触媒種	-	-	-	HF <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O
		溶融金属種	-	-	-	Al <sup>3+</sup>
		添加剤****	BS(PEG) <sub>5</sub>	ジイソシアネート	ジエポキシ化合物	-
		電池1000サイクル容量維持率	%	94	93	90
		150°C時の衝撃試験合格率	%	91	90	92

10

20

【0454】

【表36】

表36.

			実施例4.17	実施例4.18	実施例4.19	実施例4.20
基材微多孔膜 複合化 構成	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	99	99	99.7
		シラン変性ポリエチレン	-	1	-	0.03
		-COOH変性PE	20	-	-	-
		-オキサリリン変性PE	-	-	-	-
		-オキサリリン,-OH変性PE	-	-	-	-
		-OH変性PE	-	-	1	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-
		-OH,アミン変性PE	-	-	-	-
		方式				
		タイミング				
セパレータ 基本物性	架橋	装置/条件				
		膜厚	μm	10	10	10
		気孔率	%	54	55	53
		透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	184	157	112
		セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	4	1	2
		F/M特性	ヒューズ温度	℃	141	145
			メルトダウン温度	℃	>200	>200
		厚み	um	4	4	4
		被覆樹脂種類	-	バラ型芳香族 ポリアミド	バラ型芳香族 ポリアミド	バラ型芳香族 ポリアミド
		無機フィラー質量割合	質量%	50	50	50
電池 複合化 構成	耐熱性樹脂	方式**	V	I	IV	I
		反応/結合	配位結合	シロキサン縮合	求核付加	シロキサン縮合
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の官能基	A	-OH	シラノール基	-OH
			B	-COOH	-	-
		反応種	-	-	-	-
		触媒種	HF <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	HF	-	HF
		溶融金属種	Li <sup>+</sup>	-	-	-
		添加剤****	-	-	ジイソシアネート	-
		電池1000サイクル容量維持率	%	91	93	91
		150°C時の衝撃試験合格率	%	90	81	85

30

40

50

【0455】

【表37】

表37.

			実施例4.21	実施例4.22	実施例4.23
樹脂微多孔膜 基材微多孔膜	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	0.03	80	80
		シラン変性ポリエチレン	99.7	20	20
		-COOH変性PE	-	-	-
		-オキサゾリン変性PE	-	-	-
		-オキサゾリン-OH変性PE	-	-	-
		-OH変性PE	-	-	-
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-
	架橋	-OH,アミン変性PE	-	-	-
		方式			
		タイミング			
F/M特性 複合構成	セパレータ 基本物性	装置/条件			
		膜厚 μm	10	10	10
		気孔率 %	46	48	52
		透気度 sec/100cm <sup>3</sup>	108	107	128
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	1	2	2
		ヒューズ温度 ℃	145	141	141
	F/M特性	メルtdown温度 ℃	>200	>200	>200
		厚み um	4	4	4
	耐熱性樹脂	被覆樹脂種類	-	バラ型芳香族 ポリアミド	バラ型芳香族 ポリアミド
		無機フィラ-質量割合 質量%	50	20	95
電池	架橋	方式**	I	I	I
		反応/結合	シロキサン縮合	シロキサン縮合	シロキサン縮合
		タイミング	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電	電解液との接触 初回充放電
		微多孔膜の官能基 A	シラノール基	シラノール基	シラノール基
		B	-	-	-
		反応種	-	-	-
		触媒種	HF	HF	HF
		溶融金属種	-	-	-
		添加剤****	-	-	-
		電池1000サイクル容量維持率 %	83	61	65
		150℃時の衝撃試験合格率 %	73	60	51

【0456】

10

20

30

40

50

【表38】

表38.

			比較例4.1	比較例4.2	比較例4.3
樹脂 樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A) 変性PE又は 共重合体(B)*	UHMWPE(A)	100	100	80
		シラン変性ポリエチレン	-	-	20
		-COOH変性PE	-	-	-
		-オキサツリン変性PE	-	-	-
		-オキサツリン, OH変性PE	-	-	-
		-OH変性PE	-	-	-
		-OH, NH-変性PE	-	-	-
		-OH, アミン変性PE	-	-	-
	架橋	方式	電子線照射	電子線照射	10
		タイミング	製膜後～電池組立前	製膜後～電池組立前	
		装置/条件	EB装置/20kGy	EB装置/120kGy	
セパレータ 基本物性	膜厚	μm	10	10	
	気孔率	%	52	54	
	透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	122	189	
	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	2	2	
	F/M特性	ヒューズ温度	℃	155	
耐熱性樹脂	ヒューズ温度	℃	158	>200	20
	メルトタウン温度	℃		>200	
	厚み	um	4	4	
被覆樹脂	被覆樹脂種類	-	パラ型芳香族 ポリアミド	パラ型芳香族 ポリアミド	
	無機フィラー質量割合	質量%	50	50	
電池 架橋	架橋	方式**			I
		反応/結合			シロキサン縮合
		タイミング			電解液との接触 初回充放電
	微多孔膜の官能基	A			シラノール基
		B			-
		反応種			-
		触媒種			HF
		溶融金属種			-
		添加剤****			-
		電池1000サイクル容量維持率	%	8	10
		150℃時の衝撃試験合格率	%	1	0

【0457】

30

40

50

【表39】

表39.

			比較例4.4	比較例4.5
基材微多孔膜 樹脂組成 (質量%)	変性PE又は 共重合体(B)*	UHMWPE(A)	80	80
		シラン変性ポリエチレン	20	20
		-COOH変性PE	-	-
		-オキサゾリン変性PE	-	-
		-オキサゾリン,-OH変性PE	-	-
		-OH変性PE	-	-
		-OH, -NH-変性PE	-	-
		-OH, アミン変性PE	-	-
	架橋	方式	押出機工程でスズ系シロキサン形成	抽出工程でスズ系シロキサン結合
		タイミング	形成触媒添加	形成触媒添加
		装置/条件	セパレータ成形後の加湿架橋	抽出工程で架橋
セパレータ 基本物性	セパレータ 基本物性	膜厚	μm	10
		気孔率	%	53
		透気度	sec/100cm <sup>3</sup>	188
	F/MR特性	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m <sup>2</sup>	1750
		ヒューズ温度	°C	143
		メルトダウン温度	°C	>200
		厚み	um	4
		被覆樹脂種類	-	パラ型芳香族ポリアミド
		無機フィラー質量割合	質量%	50
		方式**		
電池	架橋	反応/結合		
		タイミング		
		微多孔膜の官能基	A	
			B	
		反応種		
		触媒種		
		溶融金属種		
		添加剤****		
		電池1000サイクル容量維持率	%	83
		150°C時の衝撃試験合格率	%	1
				3
				0

## 【0458】

&lt;表15～39中の略号の説明&gt;

\*「シラン変性ポリエチレン」は、粘度平均分子量120,000～121,000のポリオレフィンを原料として用いて、トリメトキシアルコキシド置換ビニルシランによる変性反応で得られる、密度が0.95 g/cm<sup>3</sup>であり、かつ190°Cでのメルトフローレート(MFR)が0.33～0.44 g/分であるシラン変性ポリエチレンである。

「-COOH変性PE」、「-オキサゾリン変性PE」、「-オキサゾリン, -OH変性PE」、「-OH変性PE」、「-OH, -NH-変性PE」及び「-OH, アミン変性PE」は、いずれも上記「シラン変性PE以外の各種官能基を有する変性PEおよび共重合体の製法」により得られる変性PEである。

\*\* (I) 複数の同一官能基の縮合反応

(II) 複数の異種官能基間の反応

(III) 官能基と電解液の連鎖縮合反応

(IV) 官能基と添加剤の反応

(V) 複数の同一官能基が、溶出金属イオンとの配位結合を介して架橋する反応

\*\*\*EC : エチレンカーボネート

\*\*\*\*BS (PEG)<sub>5</sub> : 両末端スクシンイミド、EOユニット繰り返し数5

ジイソシアネート : 両末端イソシアネートをウレタン結合を介して、ヘキサンユニットと連結した化合物

ジエポキシ化合物 : 両末端エポキシド基とブタンユニットとを連結した化合物

【産業上の利用可能性】

【0459】

10

20

30

40

50

本開示の蓄電デバイス用セパレータは、蓄電デバイスのセパレータとして利用することができ、蓄電デバイスとしては、例えば電池、及びコンデンサー、好ましくはリチウムイオン二次電池が挙げられる。リチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノート型パソコン等の小型電子機器、並びに電気自動車、電動バイク等の電動車両に搭載することができる。

【符号の説明】

【0460】

- |     |               |    |
|-----|---------------|----|
| 1 a | 非架橋ポリオレフィン基材層 |    |
| 1 b | 架橋ポリオレフィン基材層  |    |
| 2   | 無機粒子層         |    |
| 3   | 熱可塑性ポリマー層     | 10 |
| 4   | 応力            |    |
| 5   | 無機粒子層の座屈破壊    |    |
| 6   | 基材層の引張破壊      |    |
| 7   | 局所短絡          |    |
| 8   | 圧力            |    |
| 9   | 島構造           |    |
| 10  | セパレータ         |    |
| 20  | 固定治具          |    |
| 30  | 正極            |    |
| 40  | 負極            | 20 |
| 100 | 蓄電デバイス        |    |
| d   | 島構造同士の距離      |    |

30

40

50

【図1】

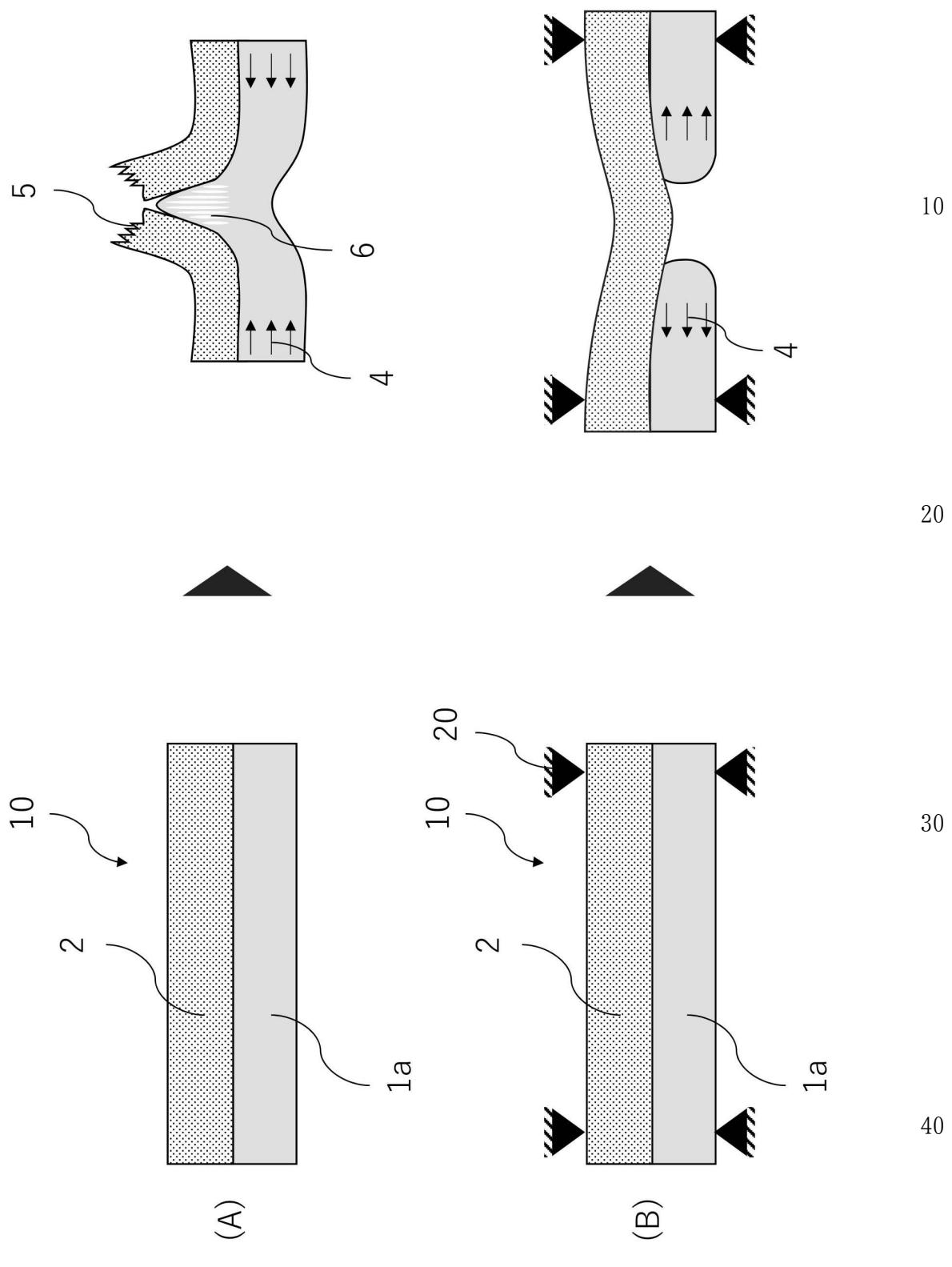
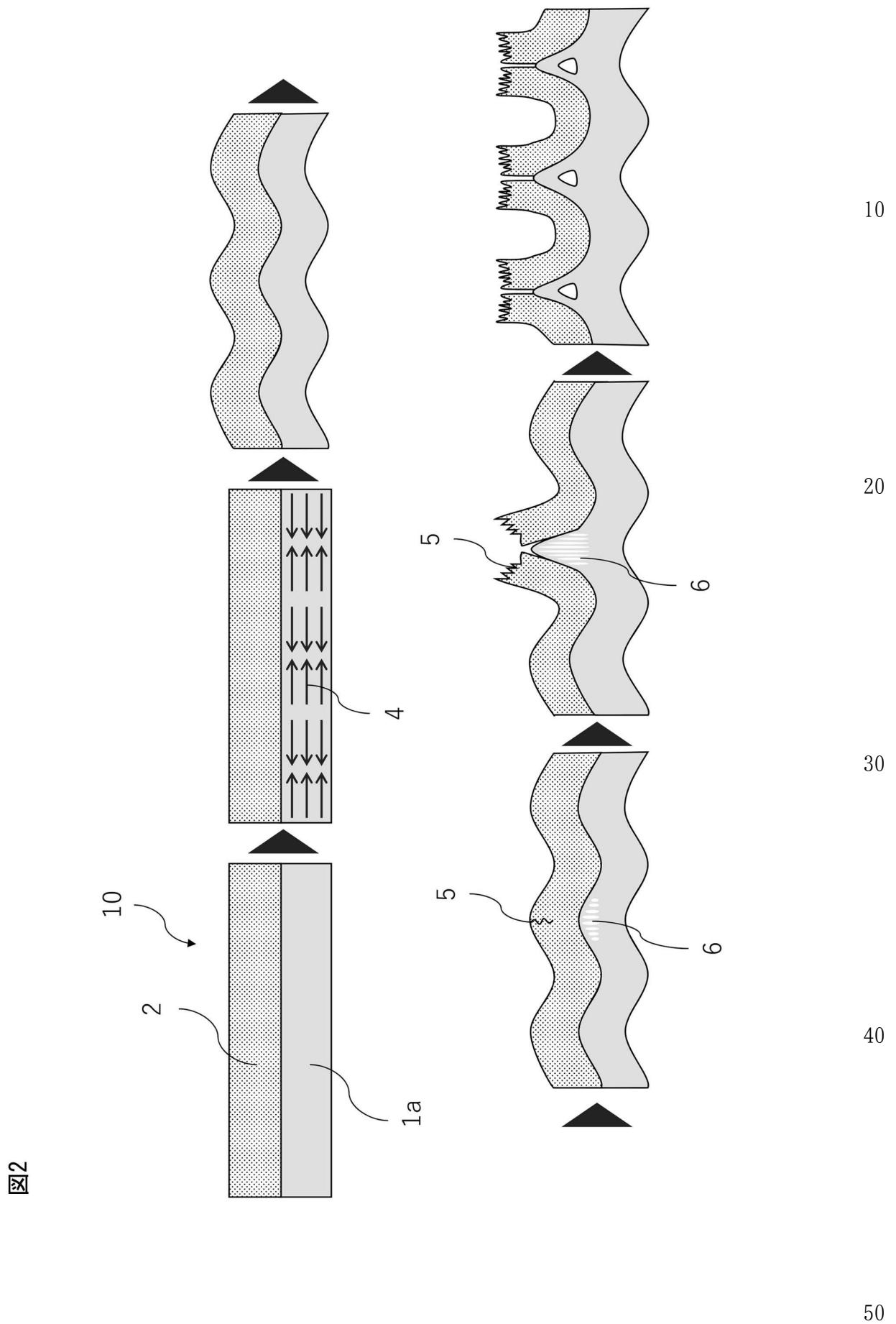


図1

【図2】



【図3】

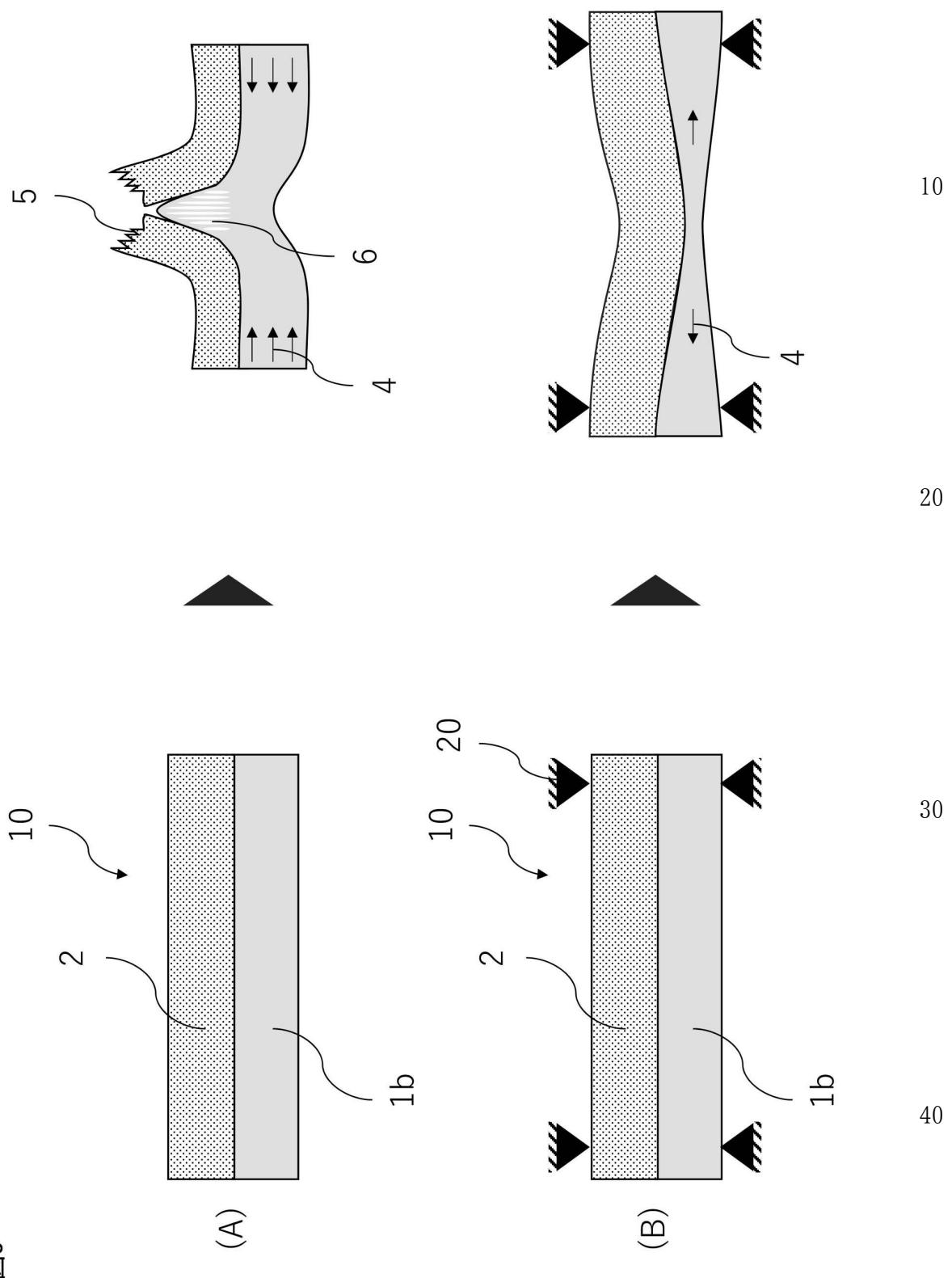


図3

【図4】

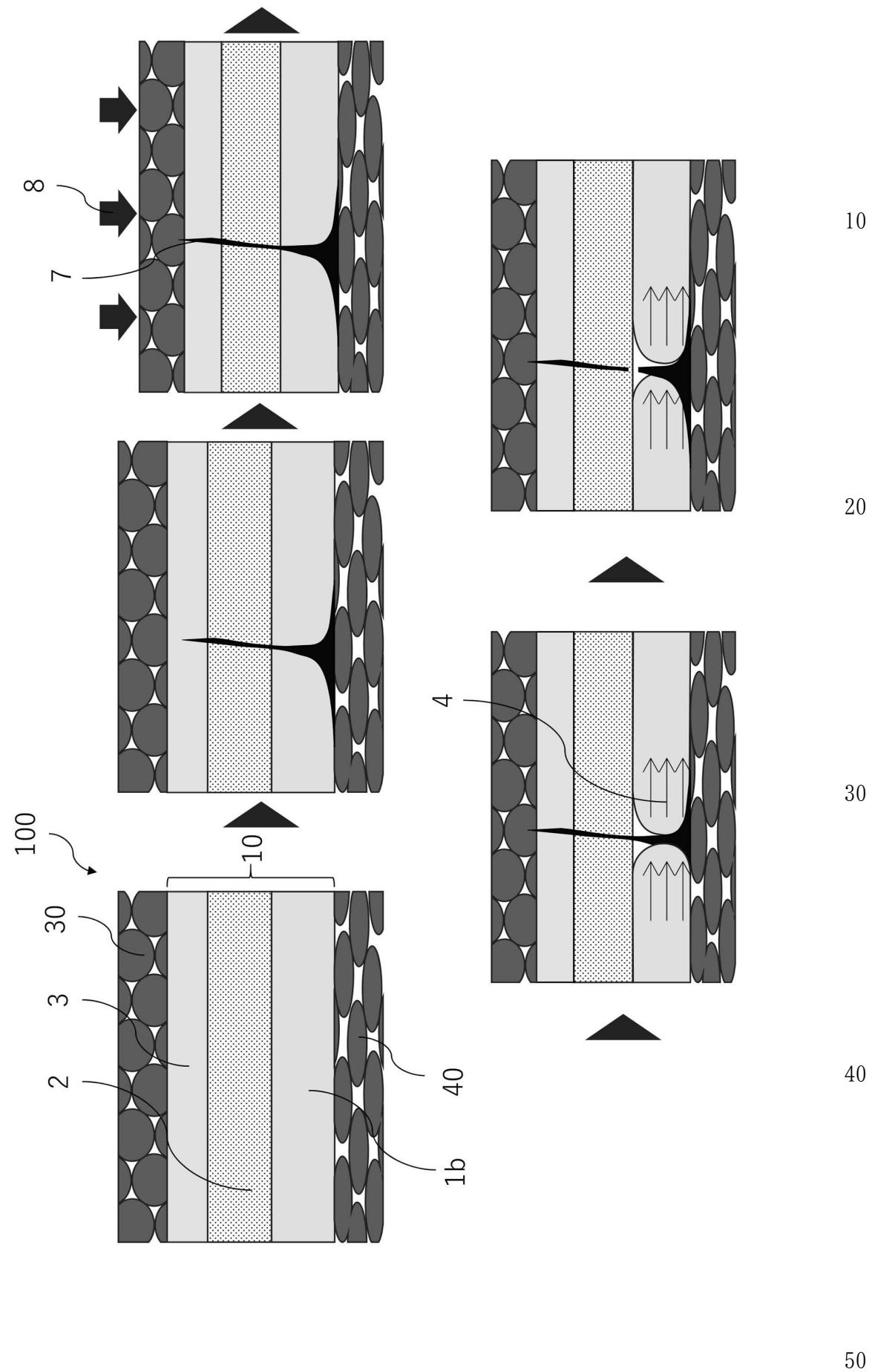


図4

【図5】

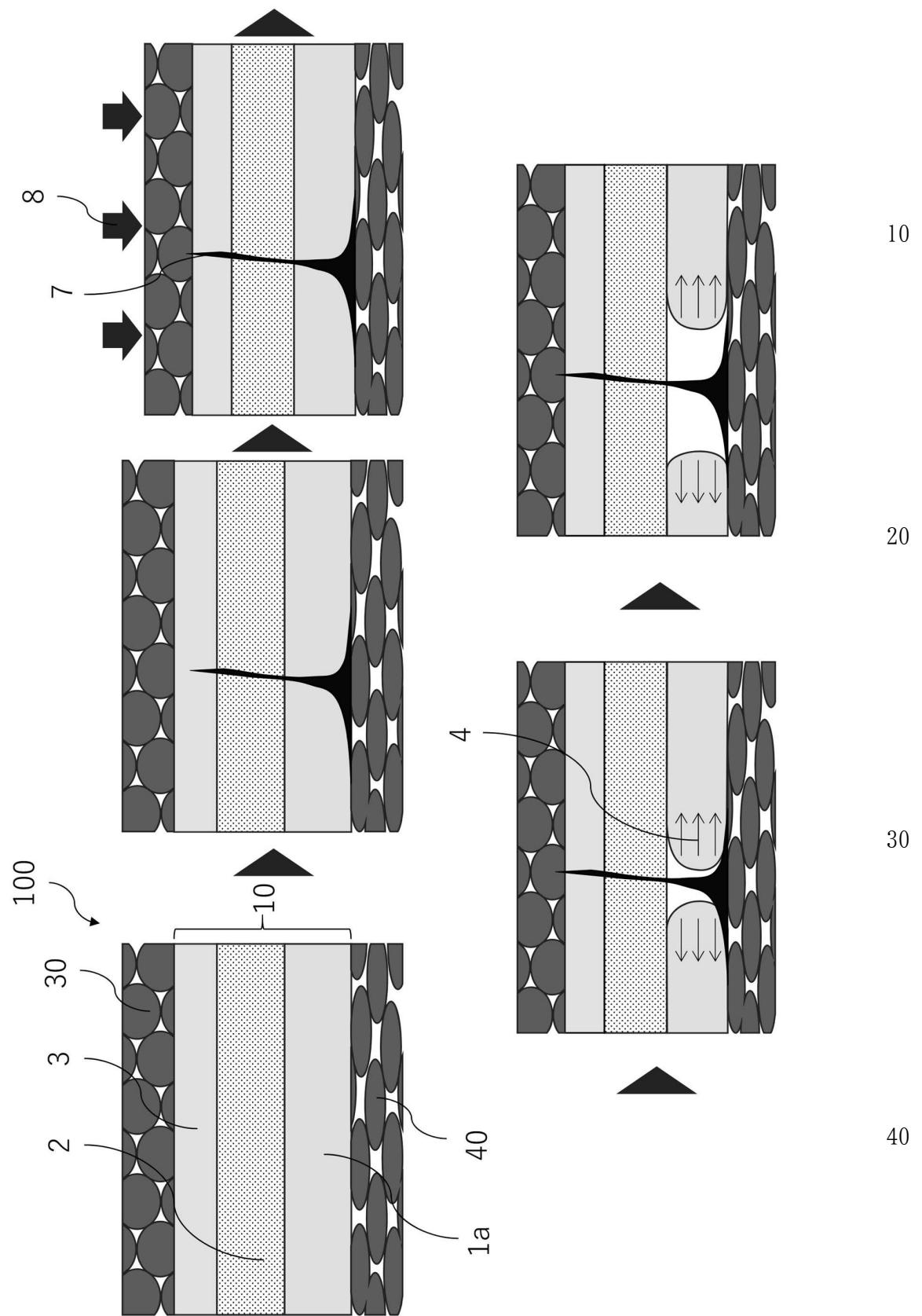


図5

【図6】

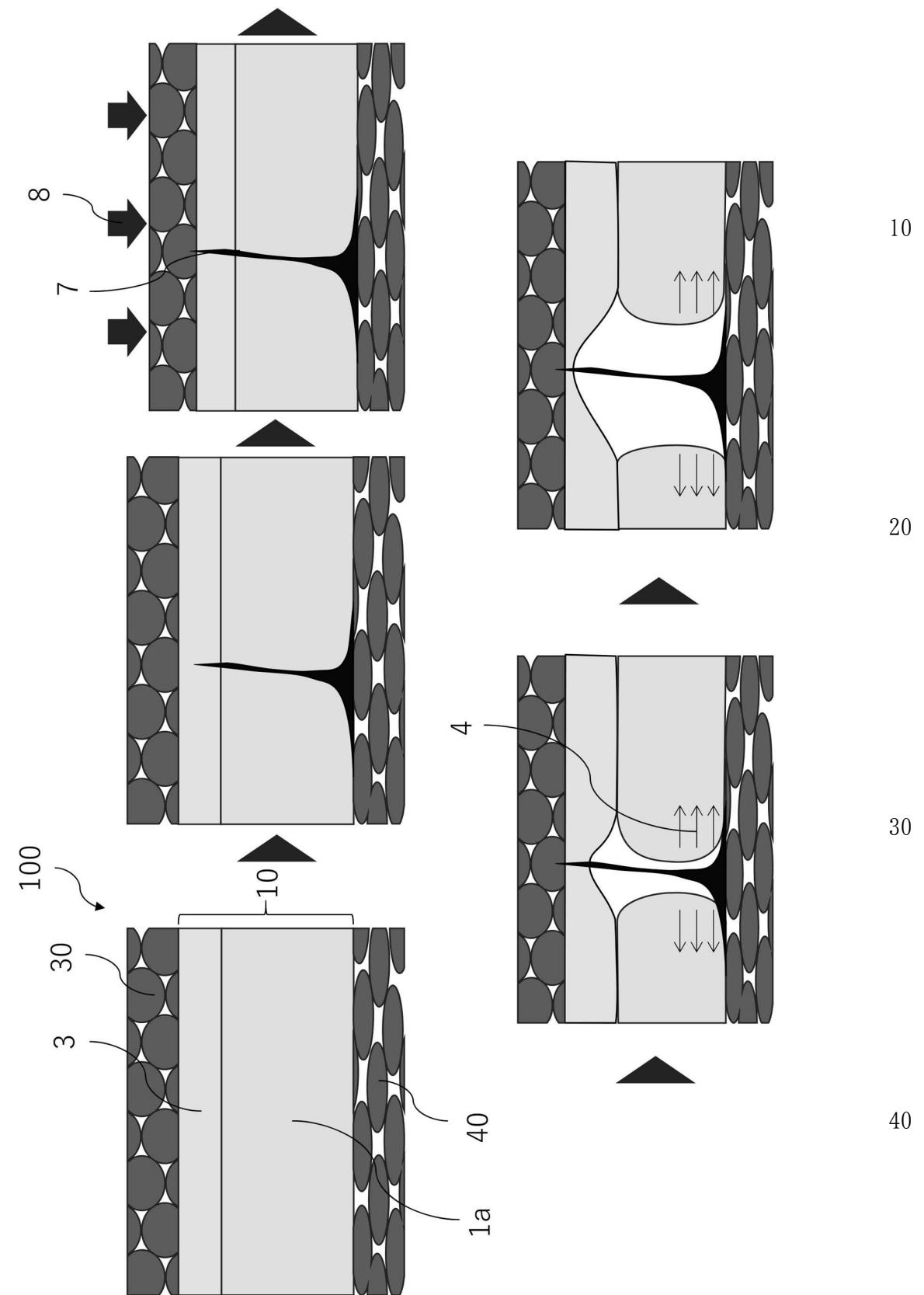


図6

【図7】

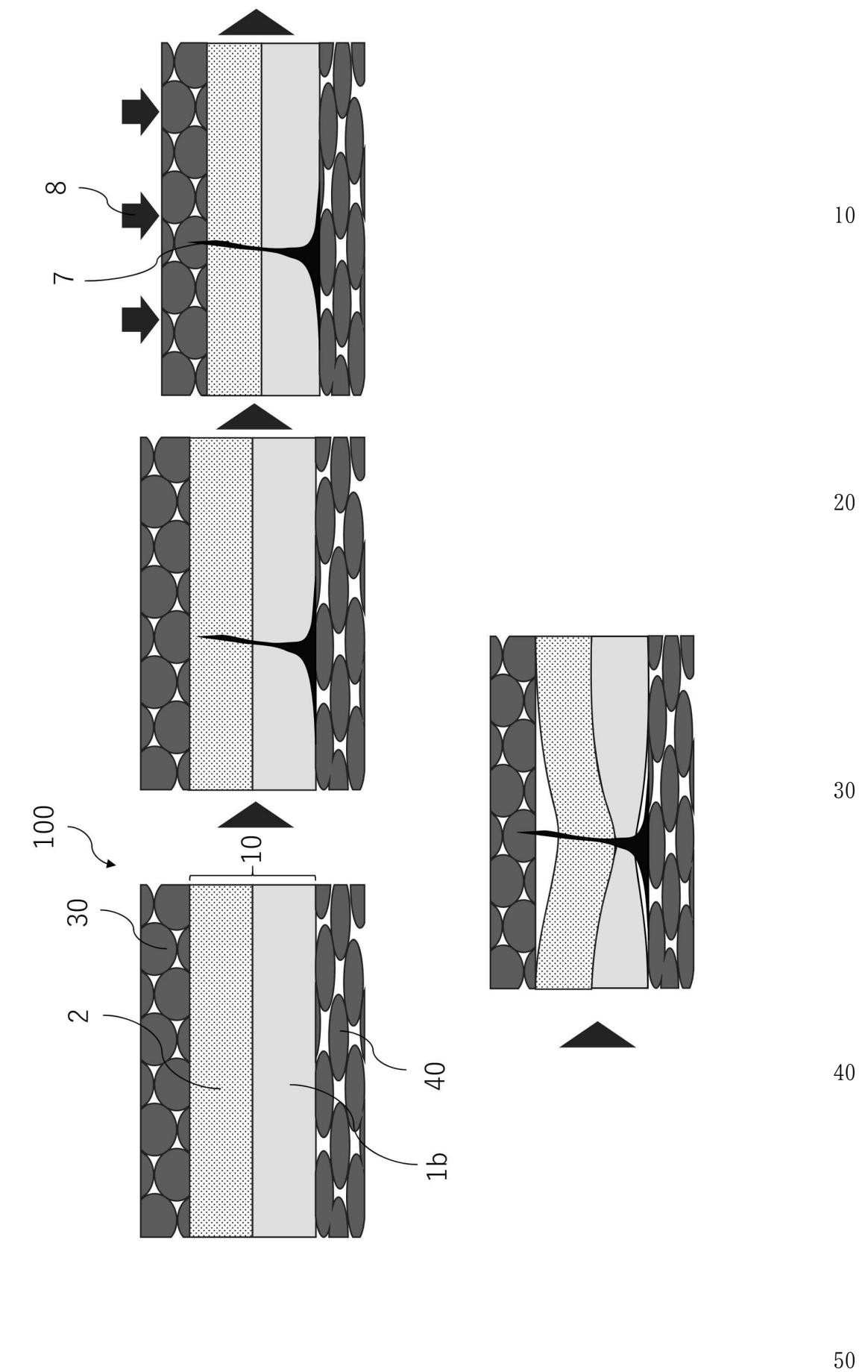
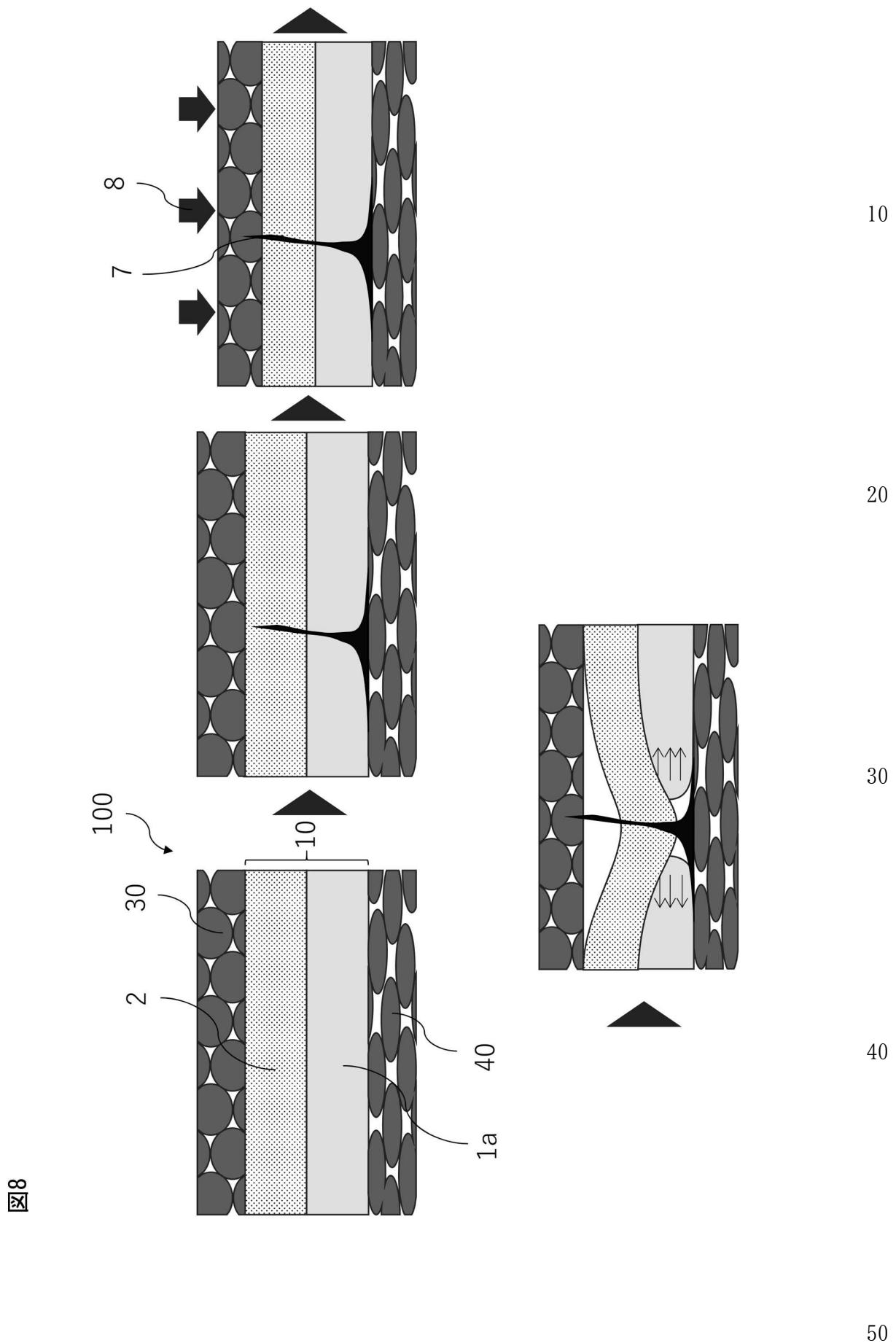


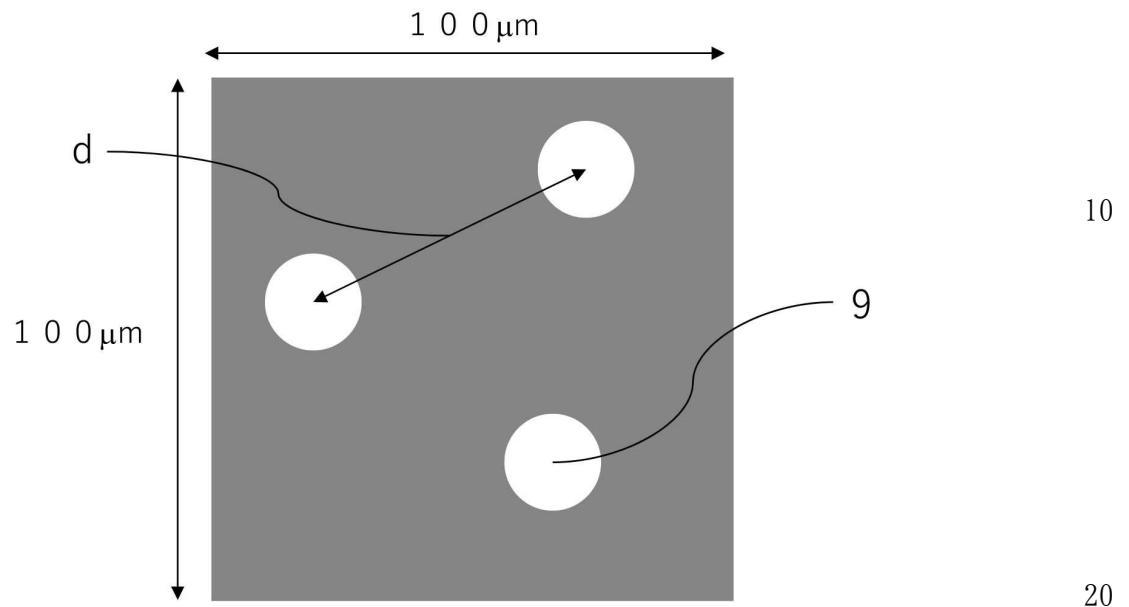
図7

【図8】



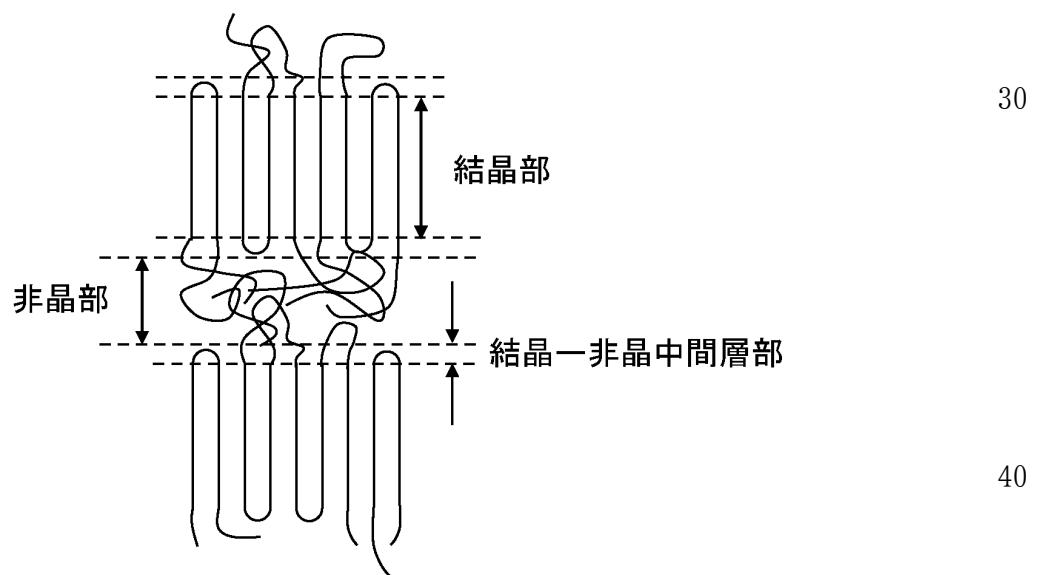
【図9】

図9



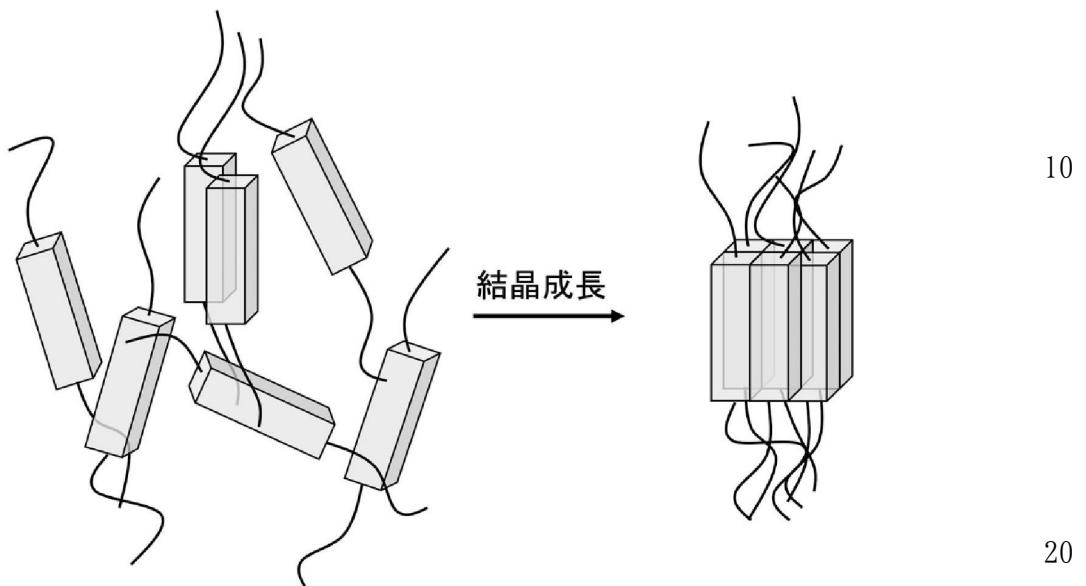
【図10】

図10



【図11】

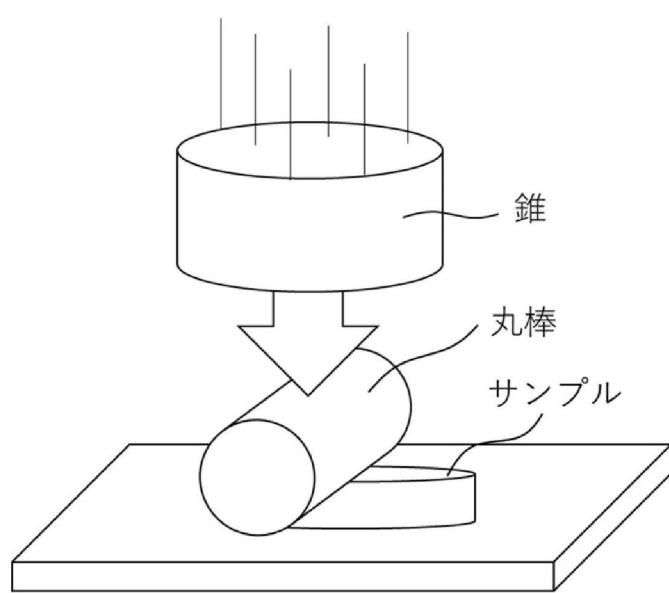
図11



【図12】

図12

30



50

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
H 01M 50/431 (2021.01)	H 01M 50/431
H 01M 50/434 (2021.01)	H 01M 50/434
H 01M 50/437 (2021.01)	H 01M 50/437
H 01M 50/44 (2021.01)	H 01M 50/44
H 01M 50/443 (2021.01)	H 01M 50/443 M
H 01M 50/446 (2021.01)	H 01M 50/446
H 01M 50/451 (2021.01)	H 01M 50/451
H 01M 50/454 (2021.01)	H 01M 50/454
H 01M 50/457 (2021.01)	H 01M 50/457
H 01M 50/489 (2021.01)	H 01M 50/489

(31)優先権主張番号 特願2020-71804(P2020-71804)

(32)優先日 令和2年4月13日(2020.4.13)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2020-183237(P2020-183237)

(32)優先日 令和2年10月30日(2020.10.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

#### 早期審査対象出願

(72)発明者 張 シュン

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 秋田 祐甫

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 小林 博実

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 福永 悠希

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 福井 晃三

(56)参考文献 特開2017-203145 (JP, A)

国際公開第2019/151812 (WO, A1)

韓国公開特許第10-2020-0032931 (KR, A)

韓国公開特許第10-2016-0131761 (KR, A)

韓国公開特許第10-2020-0026756 (KR, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M	10/05-10/0587
H 01M	50/40-50/497
H 01M	4/00- 4/62
H 01G	11/00-11/86
B 32B	5/24
C 08J	9/28