

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2022-142698
(P2022-142698A)

(43)公開日 令和4年9月30日(2022.9.30)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
<i>H O 1 M</i>	<i>50/417</i>	<i>(2021.01)</i>	H O 1 M	50/417	5 E 0 7 8
<i>H O 1 M</i>	<i>50/449</i>	<i>(2021.01)</i>	H O 1 M	50/449	5 H 0 2 1
<i>H O 1 M</i>	<i>50/489</i>	<i>(2021.01)</i>	H O 1 M	50/489	
<i>H O 1 G</i>	<i>11/06</i>	<i>(2013.01)</i>	H O 1 G	11/06	
<i>H O 1 G</i>	<i>11/52</i>	<i>(2013.01)</i>	H O 1 G	11/52	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 25 頁)

(21)出願番号	特願2021-124480(P2021-124480)	(71)出願人	000000033
(22)出願日	令和3年7月29日(2021.7.29)		旭化成株式会社
(31)優先権主張番号	63/161,453		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(32)優先日	令和3年3月16日(2021.3.16)	(71)出願人	598064680
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		セルガード エルエルシー
			アメリカ合衆国 ノース カロライナ州
			28273 シャルロット サウス レイク
			ス ドライブ 13800
		(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
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】蓄電デバイス用セパレータ及び蓄電デバイス

(57)【要約】

【課題】目詰まりを抑制し、かつ熱安定性に優れる、蓄電デバイス用セパレータを提供すること。

【解決手段】ポリプロピレンを主成分とする微多孔層(A)と、ポリプロピレンを主成分とする微多孔層(B)とを有するセパレータ基材を有する、蓄電デバイス用セパレータが提供される。上記微多孔層(A)のND-MD断面での面積平均長孔径は、上記微多孔層(B)のND-MD断面での面積平均長孔径の1.1倍以上5.0倍以下である。上記微多孔層(A)は、上記セパレータ基材の少なくとも片面の最外層を構成する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリプロピレンを主成分とする微多孔層（A）と、ポリプロピレンを主成分とする微多孔層（B）とを有するセパレータ基材を有し、
前記微多孔層（A）のND-MD断面での面積平均長孔径は、前記微多孔層（B）のND-MD断面での面積平均長孔径の1.1倍以上5.0倍以下であり、
前記微多孔層（A）が、前記セパレータ基材の少なくとも片面の最外層を構成する、蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 2】

前記微多孔層（A）が備える孔のND-MD断面での面積平均長孔径は、100nm以上600nm以下である、請求項1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。 10

【請求項 3】

前記セパレータ基材は、150℃で1時間熱処理した後の幅方向の熱収縮率が、-1.0%以上3.0%以下である、請求項1又は2に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 4】

前記微多孔層（A）が前記セパレータ基材の両面の最外層を構成する、請求項1～3のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 5】

前記セパレータ基材が、微多孔層（A）と微多孔層（B）と微多孔層（A）がこの順に積層された構造を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。 20

【請求項 6】

前記セパレータ基材が、ポリオレフィン系を主成分とする微多孔層（C）をさらに有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 7】

前記微多孔層（C）のND-MD断面での面積平均長孔径が、前記微多孔層（B）のND-MD断面での面積平均長孔径の0.2倍以上0.9倍以下である、請求項6に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 8】

前記セパレータ基材が、微多孔層（A）と微多孔層（B）と微多孔層（C）とがこの順に積層された構造を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ 30

。

【請求項 9】

正極、負極、及び請求項1～8のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータを備える、蓄電デバイス。

【請求項 10】

前記微多孔層（A）が負極側に対向して配置される、請求項9に記載の蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、蓄電デバイス用セパレータ等に関する。 40

【背景技術】

【0002】

微多孔膜、特にポリオレフィン系微多孔膜は、精密濾過膜、電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、燃料電池用材料等の多くの技術分野で使用されており、特にリチウムイオン電池に代表される二次電池用セパレータとして使用されている。リチウムイオン電池は、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータ等の小型電子機器用途のほか、ハイブリッド自動車、及びプラグインハイブリッド自動車を含む電気自動車等、様々な用途へ応用されている。

【0003】

近年、高エネルギー容量、高エネルギー密度、かつ高い出力特性を有するリチウムイオン 50

電池が求められ、それに伴い、薄膜であり、電池性能に優れ、かつ電池の信頼性や安全性に優れたセパレータへの需要が高まっている。

【0004】

例えば、特許文献1には、同じ厚さの従前の単層または三層マイクロポラス膜と比較して、改良された絶縁破壊および強度を含めた改良された特性を示し得る多層マイクロポラス薄膜または膜が記載されている。好ましい多層マイクロポラス膜は、ミクロ層および1以上の積層バリアを含む。

【0005】

引用文献2は、ポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を有する、蓄電デバイス用セパレータであって、温度230℃で測定した際の上記微多孔膜の溶融張力が、30mN以下であり、荷重2.16kg、温度230℃で測定した際の上記微多孔膜のメルトフローレイト(MFR)が、0.9g/10min以下である、蓄電デバイス用セパレータを記載している。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2018/089748号

【特許文献2】国際公開第2020/196120号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0007】

サイクル劣化により発生した堆積物により、セパレータの目詰まりが発生しサイクル寿命が低下するという問題がある。また、電池の大型化に伴い、高温にさらされた後も、透気度及び寸法安定性に優れるセパレータが求められている。

【0008】

したがって、本開示は、目詰まりを抑制し、かつ熱安定性に優れる蓄電デバイス用セパレータを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本開示の実施形態の例を以下の項目[1]～[10]に列記する。

30

[1]

ポリプロピレンを主成分とする微多孔層(A)と、ポリプロピレンを主成分とする微多孔層(B)とを有するセパレータ基材を有し、

上記微多孔層(A)のND-MD断面での面積平均長孔径は、上記微多孔層(B)のND-MD断面での面積平均長孔径の1.1倍以上5.0倍以下であり、

上記微多孔層(A)が、上記セパレータ基材の少なくとも片面の最外層を構成する、蓄電デバイス用セパレータ。

[2]

上記微多孔層(A)が備える孔のND-MD断面での面積平均長孔径は、100nm以上600nm以下である、項目1に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

40

[3]

上記セパレータ基材は、150℃で1時間熱処理した後の幅方向の熱収縮率が、-1.0%以上3.0%以下である、項目1又は2に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[4]

上記微多孔層(A)が上記セパレータ基材の両面の最外層を構成する、項目1～3のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[5]

上記セパレータ基材が、微多孔層(A)と微多孔層(B)と微多孔層(A)がこの順に積層された構造を含む、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。

[6]

50

上記セパレータ基材が、ポリオレフィンを主成分とする微多孔層（C）をさらに有する、項目1～5のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔7〕

上記微多孔層（C）のND-MD断面での面積平均長孔径が、上記微多孔層（B）のND-MD断面での面積平均長孔径の0.2倍以上0.9倍以下である、項目6に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

〔8〕

上記セパレータ基材が、微多孔層（A）と微多孔層（B）と微多孔層（C）とがこの順に積層された構造を含む、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。

〔9〕

正極、負極、及び項目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を備える、蓄電デバイス。

〔10〕

上記微多孔層（A）が負極側に対向して配置される、項目9に記載の蓄電デバイス。

【発明の効果】

〔0010〕

本開示によれば、目詰まりを抑制し、かつ熱安定性に優れる蓄電デバイス用セパレータが提供される。

【発明を実施するための形態】

〔0011〕

《蓄電デバイス用セパレータ》

本開示の蓄電デバイス用セパレータは、ポリプロピレンを主成分とする微多孔層（A）と、ポリプロピレンを主成分とする微多孔層（B）とを有するセパレータ基材を有する。セパレータ基材は、微多孔層（A）及び／又は微多孔層（B）上に、更に塗工層（「表面層」、「被覆層」などとも呼ばれる。以下、単に「塗工層」という。）を有してもよい。本願明細書において、「微多孔層」とは、セパレータの基材を構成する微多孔質の各層を意味し、「セパレータ基材」とは、任意の塗工層を除くセパレータの基材を意味し、「セパレータ」とは、任意の塗工層も含めたセパレータ全体を意味する。

〔0012〕

〈微多孔層（A）〉

本開示の蓄電デバイス用セパレータは、微多孔層（A）を有する。蓄電デバイス用セパレータは、微多孔層（A）を一層のみ有していても、二層以上有していてもよい。微多孔層（A）のうち少なくとも一層は、セパレータ基材の少なくとも片面の最外層を構成する。蓄電デバイス用セパレータが微多孔層（A）を二層以上有する場合、微多孔層（A）は、セパレータ基材の両面の最外層を構成してもよい。微多孔層（A）はポリプロピレンを主成分とし、これによって、高温（130℃）保存後も良好な電池性能を維持することができる。本願明細書において、ポリプロピレンを「主成分とする」とは、当該微多孔層（A）の全質量を基準として、ポリプロピレンを50質量%以上含むことを意味する。微多孔層（A）中のポリプロピレンの含有量の下限は、セパレータの濡れ性、薄膜化、及びシャットダウン特性等の観点から、50質量%以上であり、好ましくは55質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、又は95質量%以上である。微多孔層（A）中のポリプロピレンの含有量の上限は、限定されないが、例えば、60質量%以下、70質量%以下、80質量%以下、90質量%以下、95質量%以下、98質量%以下、又は99質量%以下であってよく、100質量%であってもよい。

〔0013〕

〈微多孔層（A）の材料〉

微多孔層（A）は、ポリプロピレンを主成分とする。微多孔層（A）のポリプロピレンは、後述する微多孔層（B）及び微多孔層（C）のポリプロピレンと同一の材料であってもよく、化学構造的に異なるポリプロピレン、より具体的には、モノマー組成、立体規則性、分子量、及び結晶構造等の少なくとも一つが異なるポリプロピレンであってもよい。

【0014】

ポリプロピレンの立体規則性としては、限定されないが、例えば、アタクチック、アイソタクチック、又はシンジオタクチックのホモポリマー等が挙げられる。本開示に係るポリプロピレンは、好ましくはアイソタクチック、又はシンジオタクチックの高結晶性ホモポリマーである。

【0015】

微多孔層(A)のポリプロピレンは、好ましくはホモポリマーであり、プロピレン以外の少量のコモノマー、例えば α -オレフィンコモノマーを共重合したコポリマー、例えばブロックポリマーであってもよい。ポリプロピレンに繰返し単位として含まれるプロピレン構造の量は、限定されないが、例えば70モル%以上、80モル%以上、90モル%以上、95モル%以上、又は99モル%以上であってよい。ポリプロピレンに含まれる、プロピレン構造以外のコモノマーに由来する繰返し単位の量としては、限定されないが、例えば30モル%以下、20モル%以下、10モル%以下、5モル%以下、又は1モル%以下であってよい。ポリプロピレンは、1種を単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

【0016】

微多孔層(A)のポリプロピレンの重量平均分子量(M_w)は、微多孔層の強度等の観点から、300,000以上であることが好ましく、微多孔層の孔径を大きくし、目詰まりを回避する観点から、1,500,000以下であることが好ましい。ポリプロピレンとしてのポリプロピレンの M_w は、より好ましくは、500,000以上、1,300,000以下、さらに好ましくは、600,000以上、1,100,000以下、より更に好ましくは、700,000以上、1,050,000以下、特に好ましくは、800,000以上、1,000,000以下である。

【0017】

微多孔層(A)のポリプロピレンの重量平均分子量(M_w)を数平均分子量(M_n)で除した値(M_w/M_n)の上限値は、好ましくは7以下であり、より好ましくは、6.5以下、6以下、5.5以下、又は5以下である。ポリプロピレンの M_w/M_n の値が小さくなるほど、得られる微多孔層の溶融張力も小さくなる傾向にある。したがって、ポリプロピレンの M_w/M_n の値が7以下であることは、微多孔層(A)の溶融張力を30mN以下に制御するために好ましい。また、 M_w/M_n は、好ましくは1以上、例えば1.3以上、1.5以上、2.0以上、又は2.5以上であってよい。 M_w/M_n が1以上であることにより、適度な分子の絡み合いが維持され、成膜時の安定性が良好となることがある。なお、本開示のポリオレフィンの重量平均分子量、数平均分子量、 M_w/M_n は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)測定により得られるポリスチレン換算の分子量である。

【0018】

微多孔層(A)のポリプロピレンの密度は、好ましくは0.85g/cm³以上、例えば0.88g/cm³以上、0.89g/cm³以上、又は0.90g/cm³以上であってよい。ポリプロピレンの密度は、好ましくは1.1g/cm³以下、例えば1.0g/cm³以下、0.98g/cm³以下、0.97g/cm³以下、0.96g/cm³以下、0.95g/cm³以下、0.94g/cm³以下、0.93g/cm³以下、又は0.92g/cm³以下であってよい。ポリオレフィンの密度は、ポリプロピレンの結晶性に関連し、ポリプロピレンの密度を0.85g/cm³以上とすることで微多孔層の生産性が向上し、特に乾式法において有利である。

【0019】

微多孔層(A)はポリプロピレンを主成分とする限り、その他の樹脂を含有してもよい。その他の樹脂としては、例えば、ポリプロピレン以外のポリオレフィン(「その他のポリオレフィン」ともいう。)、ポリスチレンとポリオレフィンの共重合体が挙げられる。ポリオレフィンとは、炭素-炭素二重結合を有するモノマーを繰返し単位として含むポリマーである。ポリプロピレン以外のポリオレフィンを構成するモノマーとしては、限定さ

れないが、炭素－炭素二重結合を有する炭素原子数2又は4～10のモノマー、例えば、エチレン、1－ブテン、4－メチル－1－ペンテン、1－ヘキセン、及び1－オクテン等が挙げられる。ポリオレフィンは、例えば、ホモポリマー、コポリマー、又は多段重合ポリマー等であり、好ましくはホモポリマーである。ポリオレフィンとしては、具体的には、シャットダウン特性等の観点から、ポリエチレンが好ましい。ポリスチレンとポリオレフィンの共重合体としては、スチレンー（エチレンープロピレン）ースチレン共重合体（SEPS）、スチレンー（エチレンーブテン）ースチレン共重合体、スチレンーエチレンースチレン共重合体などが好ましく上げることができる。特に好ましくは、スチレンー（エチレンープロピレン）ースチレン共重合体（SEPS）である。

【0020】

10

その他のポリオレフィンの重量平均分子量（Mw）は、微多孔層の強度等の観点から、300,000以上が好ましく、微多孔層の孔径を大きくし目詰まりを回避して高出力を得る観点から、1,500,000以下が好ましい。ポリオレフィンのMwは、より好ましくは、500,000以上、1,300,000以下、さらに好ましくは、600,000以上、1,100,000以下、より更に好ましくは、700,000以上、1,000,000以下、特に好ましくは、800,000以上、960,000以下である。

【0021】

その他のポリオレフィンの重量平均分子量（Mw）を数平均分子量（Mn）で除した値（ Mw/Mn ）の上限値は、好ましくは7以下、より好ましくは、6.5以下、6以下、5.5以下、又は5以下である。 Mw/Mn の値が小さくなるほど、分子同士の絡み合いが少なくなるため、得られる微多孔層の溶融張力も小さくなる傾向にある。したがって、微多孔層（A）ポリオレフィンの Mw/Mn の値が7以下であることは、微多孔層（A）の溶融張力を低く制御し、より薄膜にすることができると好ましい。また、微多孔層（A）のポリオレフィンの Mw/Mn は、好ましくは1以上、例えば1.3以上、1.5以上、2.0以上、又は2.5以上であってよい。 Mw/Mn が1以上であることにより、適度な分子の絡み合いが維持され、成膜時の安定性が良好となることがある。

20

【0022】

〈微多孔層（A）のメルトフローレート（MFR）〉

微多孔層（A）のメルトフローレート（MFR）（単層のMFR）の上限値は、より高強度の微多孔層（A）を得る観点から、4.0 g/10分以下が好ましく、例えば3.0 g/10分以下、2.0 g/10分以下、1.5 g/10分以下、又は1.1 g/10分以下であってよい。微多孔層（A）のMFR（単層のMFR）の下限値は、微多孔層（A）の成形性等の観点から、限定されないが、例えば0.3 g/10分以上、0.35 g/10分以上、0.4 g/10分以上、0.45 g/10分以上、又は0.5 g/10分以上であってよい。微多孔層（A）のMFRは、荷重2.16 kg、及び温度230℃の条件下で測定する。

30

【0023】

微多孔層（A）のMFRが4.0 g/10分以下であることは、微多孔層（A）に含まれるポリオレフィンの分子量がある程度高いことを意味する。ポリオレフィンの分子量が高いことにより、結晶質同士を結合するタイ分子が多くなるため、高強度の微多孔層（A）が得られる傾向にある。微多孔層（A）のMFRが0.3 g/10分以上であることにより、微多孔層（A）の溶融張力が低くなり過ぎず、高強度かつ薄膜の微多孔層がより得られ易い。

40

【0024】

微多孔層（A）のポリプロピレンのMFRは、高強度の微多孔層（A）を得る観点から、荷重2.16 kg、及び温度230℃の条件下で測定した際に、0.3～4.0 g/10分であることが好ましい。ポリプロピレンのMFRの上限値は、より高強度の微多孔層を得る観点から、例えば、3.0 g/10分以下、2.0 g/10分以下、1.5 g/10分以下、又は1.1 g/10分以下であってよい。ポリプロピレンのMFRの下限値は、限定されないが、微多孔層（A）の成形性等の観点から、例えば0.3 g/10分以上、

50

0.35 g/10分以上、0.4 g/10分以上、又は0.45 g/10分以上であってよい。

【0025】

〈微多孔層（A）のペンタッド分率〉

微多孔層（A）のポリプロピレンのペンタッド分率の下限値は、低透気度の微多孔層を得る観点から、好ましくは94.0%以上、例えば、95.0%以上、96.0%以上、96.5%以上、97.0%以上、97.5%以上、98.0%以上、98.5%以上、又は99.0%以上であってよい。ポリプロピレンのペンタッド分率の上限値は、限定されないが、99.9%以下、99.8%以下、又は99.5%以下であってよい。ポリプロピレンのペンタッド分率は、 ^{13}C -NMR（核磁気共鳴法）で測定する。

10

【0026】

ポリプロピレンのペンタッド分率が94.0%以上であるとは、ポリプロピレンの結晶性が高いことを示す。延伸開孔法、特に乾式法で得られるセパレータは、結晶質同士の間、非晶質部分が延伸されることにより開孔するため、ポリプロピレンの結晶性が高いと、開孔性が良好となり、透気度を低く抑えることもできるため、電池の高出力化が可能となる。

【0027】

〈微多孔層（A）の面積平均長孔径〉

微多孔層（A）のND-MD断面での面積平均長孔径（以下、単に「面積平均長孔径」ともいう。）は、後述する微多孔層（B）の面積平均長孔径の、1.1倍以上5.0倍以下である。本願明細書において、「ND」とは、微多孔層の厚み方向を示し、「MD」とは、微多孔層の成膜方向を示す。例えば、微多孔層を有するセパレータのMD方向は、ロールであれば長手方向である。「長孔径」とは、MD方向の孔径を意味する。また、微多孔層（A）及び／又は微多孔層（B）が二層以上ある場合は、各層の平均の面積平均長孔径に基づいて、微多孔層（A）と微多孔層（B）の面積平均長孔径を比較する。

20

【0028】

微多孔層（A）の面積平均長孔径が微多孔層（B）の1.1倍以上であることは、すなわち、セパレータ基材の最外層である微多孔層（A）が、微多孔層（B）よりも大孔径の微多孔層であることを意味する。微多孔層（A）の面積平均長孔径が微多孔層（B）の1.1倍以上であることで、目詰まり低減と短絡抑制とを両立させることができる。より詳細に、最外層である微多孔層（A）が大孔径を有することで、電池評価（サイクル試験）における堆積物に起因するセパレータの目詰まりを低減でき、かつ、内層に位置する微多孔層（B）が小孔径を有することで、異物混入に起因する短絡を抑制することができると考えられる。また、微多孔層（A）の面積平均長孔径が微多孔層（B）の5倍以下であることで、セパレータの強度を十分に担保できると考えられる。微多孔層（A）の面積平均長孔径は、微多孔層（B）の、好ましくは1.2倍以上3倍以下である。

30

【0029】

微多孔層（A）のND-MD断面での面積平均長孔径は、好ましくは100 nm以上600 nm以下である。微多孔層（A）の面積平均長孔径が100 nm以上であることで、蓄電デバイス中の堆積物によるセパレータの目詰まりをより効果的に低減することができ、600 nm以下であることで、セパレータの強度を更に向上させることができる。好ましい実施形態において、蓄電デバイス中の堆積物による目詰まりを低減することがより重要であり、そのためには、微多孔層（A）の面積平均長孔径が100 nm以上であることがより重要である。微多孔層（A）のND-MD断面での面積平均長孔径は、より好ましくは120 nm以上550 nm以下、更に好ましくは130 nm以上500 nm以下、より更に好ましくは140 nm以上450 nm以下である。

40

【0030】

面積平均長孔径は、セパレータのMD-ND断面の断面SEM観察を行い、得られた画像からMD方向に20 μm ×ND方向に3 μm の範囲の画像解析により測定することができる。詳細の条件は実施例に示す。なお、断面SEM画像から平均孔径を測定する際には、

50

数平均孔径、及び面積平均孔径を算出することができるが、数平均孔径は、非常に小さい孔も1つの孔と数えてしまい、セパレータの物性と十分な相関がとりにくい。そのため、よりセパレータの物性との相関が取れるよう、本願明細書では、平均孔径として面積平均孔径を用いる。

【0031】

〈微多孔層（A）の気孔率〉

微多孔層（A）の気孔率は、蓄電デバイス中での目詰まり回避の観点、およびセパレータの良好な透気度を得る観点から、20%以上が好ましく、セパレータの強度保持の観点から70%以下であることが好ましい。微多孔層（A）の気孔率は、より好ましくは、25%以上、65%以下、さらに好ましくは、30%以上、60%以下、特に好ましくは、35%以上、55%以下である。

10

【0032】

〈微多孔層（A）の厚み〉

微多孔層（A）の厚みは、蓄電デバイスの高エネルギー密度化等の観点から、好ましくは10 μ m以下、例えば8 μ m以下、7 μ m以下、6 μ m以下、5 μ m以下、4.5 μ m以下、又は4 μ m以下であってよい。微多孔層（A）の厚みの下限値は、強度等の観点から、好ましくは1 μ m以上、例えば2 μ m以上、3 μ m以上、又は3.5 μ m以上であってよい。

【0033】

〈微多孔層（A）の添加剤〉

ポリプロピレンを主成分とする微多孔層（A）は、ポリプロピレン以外に、エラストマー、結晶核剤、酸化防止剤、フィラーなどの添加剤を必要に応じて更に含有してもよい。添加剤の量は、特に限定されないが、微多孔層（A）の合計質量を基準として、例えば、0.01質量%以上、0.1質量%以上又は1質量%以上、20質量%以下、10質量%以下又は7質量%以下であってよい。

20

【0034】

〈微多孔層（B）〉

本開示の蓄電デバイス用セパレータは、微多孔層（B）を有する。蓄電デバイス用セパレータは、微多孔層（B）を一層のみ有していても、二層以上有していてもよい。微多孔層（B）もまたポリプロピレンを主成分とし、これによって、高温（130℃）保存後も良好な電池性能を維持することができる。本願明細書において、ポリプロピレンを「主成分とする」とは、当該微多孔層（B）の全質量を基準として、ポリプロピレンを50質量%以上含むことを意味する。微多孔層（B）中のポリプロピレンの含有量の下限は、セパレータの濡れ性、薄膜化、及びシャットダウン特性等の観点から、好ましくは55質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、又は95質量%以上であってもよい。微多孔層（B）中のポリプロピレンの含有量の上限は、限定されないが、例えば60質量%以下、70質量%以下、80質量%以下、90質量%以下、95質量%以下、98質量%以下、又は99質量%以下であってよく、100質量%であってもよい。

30

【0035】

〈微多孔層（B）の材料〉

微多孔層（B）は、ポリプロピレンを主成分とする。微多孔層（B）のポリプロピレンは、微多孔層（A）及び後述する微多孔層（C）のポリプロピレンと同一の材料であってもよく、化学構造的に異なるポリプロピレン、より具体的には、モノマー組成、立体規則性、分子量、及び結晶構造等の少なくとも一つが異なるポリプロピレンであってもよい。

40

【0036】

微多孔層（B）のポリプロピレンの立体規則性としては、限定されないが、例えば、アタクチック、アイソタクチック、又はシンジオタクチックのホモポリマー等が挙げられる。本開示に係るポリプロピレンは、好ましくはアイソタクチック、又はシンジオタクチックの高結晶性ホモポリマーである。

50

【0037】

微多孔層（B）のポリプロピレンは、好ましくはホモポリマーであり、プロピレン以外の少量のコモノマー、例えば α -オレフィンコモノマーを共重合したコポリマー、例えばブロックポリマーであってもよい。ポリプロピレンに繰り返し単位として含まれるプロピレン構造の量は、限定されないが、例えば70モル%以上、80モル%以上、90モル%以上、95モル%以上、又は99モル%以上であってよい。ポリプロピレンに含まれる、プロピレン構造以外のコモノマーに由来する繰り返し単位の量としては、限定されないが、例えば30モル%以下、20モル%以下、10モル%以下、5モル%以下、又は1モル%以下であってよい。ポリプロピレンは、1種を単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

10

【0038】

微多孔層（B）のポリプロピレンの重量平均分子量（ M_w ）は、微多孔層の強度等の観点から、300,000以上であることが好ましく、微多孔層の孔径を大きくし、目詰まりを回避する観点から、1,500,000以下であることが好ましい。ポリプロピレンとしてのポリプロピレンの M_w は、より好ましくは、500,000以上、1,300,000以下、さらに好ましくは、600,000以上、1,100,000以下、より更に好ましくは、700,000以上、1,050,000以下、特に好ましくは、800,000以上、1,000,000以下である。

【0039】

微多孔層（B）のポリプロピレンの重量平均分子量（ M_w ）を数平均分子量（ M_n ）で除した値（ M_w/M_n ）の上限値は、好ましくは7以下であり、より好ましくは、6.5以下、6以下、5.5以下、又は5以下である。ポリプロピレンの M_w/M_n の値が小さくなるほど、得られる微多孔層の溶融張力も小さくなる傾向にある。したがって、ポリプロピレンの M_w/M_n の値が7以下であることは、微多孔層（B）の溶融張力を30mN以下に制御するために好ましい。また、 M_w/M_n は、好ましくは1以上、例えば1.3以上、1.5以上、2.0以上、又は2.5以上であってよい。 M_w/M_n が1以上であることにより、適度な分子の絡み合いが維持され、成膜時の安定性が良好となることがある。なお、本開示のポリオレフィンの重量平均分子量、数平均分子量、 M_w/M_n は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）測定により得られるポリスチレン換算の分子量である。

20

30

【0040】

微多孔層（B）のポリプロピレンの密度は、好ましくは0.85g/cm³以上、例えば0.88g/cm³以上、0.89g/cm³以上、又は0.90g/cm³以上であってよい。ポリプロピレンの密度は、好ましくは1.1g/cm³以下、例えば1.0g/cm³以下、0.98g/cm³以下、0.97g/cm³以下、0.96g/cm³以下、0.95g/cm³以下、0.94g/cm³以下、0.93g/cm³以下、又は0.92g/cm³以下であってよい。ポリオレフィンの密度は、ポリプロピレンの結晶性に関連し、ポリプロピレンの密度を0.85g/cm³以上とすることで微多孔層の生産性が向上し、特に乾式法において有利である。

40

【0041】

微多孔層（B）はポリプロピレンを主成分とする限り、その他の樹脂を含有してもよい。その他の樹脂としては、例えば、ポリプロピレン以外のポリオレフィン（「その他のポリオレフィン」ともいう。）が挙げられる。ポリオレフィンとは、炭素-炭素二重結合を有するモノマーを繰り返し単位として含むポリマーである。ポリプロピレン以外のポリオレフィンを構成するモノマーとしては、限定されないが、炭素-炭素二重結合を有する炭素原子数2又は4～10のモノマー、例えば、エチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、及び1-オクテン等が挙げられる。ポリオレフィンは、例えば、ホモポリマー、コポリマー、又は多段重合ポリマー等であり、好ましくはホモポリマーである。ポリオレフィンとしては、具体的には、シャットダウン特性等の観点から、ポリエチレンが好ましい。

50

【0042】

その他のポリオレフィンの重量平均分子量 (M_w) は、微多孔層の強度等の観点から、300, 000以上が好ましく、微多孔層の孔径を大きくし目詰まりを回避して高出力を得る観点から、1, 500, 000以下が好ましい。ポリオレフィンの M_w は、より好ましくは、500, 000以上、1, 300, 000以下、さらに好ましくは、600, 000以上、1, 100, 000以下、より更に好ましくは、700, 000以上、1, 000, 000以下、特に好ましくは、800, 000以上、960, 000以下である。

【0043】

その他のポリオレフィンの重量平均分子量 (M_w) を数平均分子量 (M_n) で除した値 (M_w/M_n) の上限値は、好ましくは7以下、より好ましくは、6.5以下、6以下、5.5以下、又は5以下である。 M_w/M_n の値が小さくなるほど、分子同士の絡み合いが少なくなるため、得られる微多孔層の溶融張力も小さくなる傾向にある。したがって、微多孔層 (B) のポリオレフィンの M_w/M_n の値が7以下であることは、微多孔層 (B) の溶融張力を低く制御し、より薄膜にすることができると好ましい。また、微多孔層 (B) のポリオレフィンの M_w/M_n は、好ましくは1以上、例えば1.3以上、1.5以上、2.0以上、又は2.5以上であってよい。 M_w/M_n が1以上であることにより、適度な分子の絡み合いが維持され、成膜時の安定性が良好となることがある。

【0044】

〈微多孔層 (B) のメルトフローレート (MFR) 〉

微多孔層 (B) のメルトフローレート (MFR) (単層のMFR) の上限値は、より高強度の微多孔層 (B) を得る観点から、1.5 g/10分以下が好ましく、例えば1.4 g/10分以下、1.3 g/10分以下、1.2 g/10分以下、又は1.1 g/10分以下であってよい。微多孔層 (B) のMFR (単層のMFR) の下限値は、微多孔層 (B) の成形性等の観点から、限定されないが、例えば0.2 g/10分以上、0.25 g/10分以上、0.3 g/10分以上、0.35 g/10分以上、又は0.4 g/10分以上であってよい。微多孔層 (B) のMFRは、荷重2.16 kg、及び温度230℃の条件下で測定する。

【0045】

微多孔層 (B) のMFRが1.5 g/10分以下であることは、微多孔層 (B) に含まれるポリオレフィンの分子量がある程度高いことを意味する。ポリオレフィンの分子量が高いことにより、結晶質同士を結合するタイ分子が多くなるため、高強度の微多孔層 (B) が得られる傾向にある。微多孔層 (B) のMFRが0.2 g/10分以上であることにより、微多孔層 (B) の溶融張力が低くなり過ぎず、高強度かつ薄膜の微多孔層がより得られ易い。

【0046】

微多孔層 (B) のポリプロピレンのMFRは、高強度の微多孔層 (B) を得る観点から、荷重2.16 kg、及び温度230℃の条件下で測定した際に、0.2~1.5 g/10分であることが好ましい。ポリプロピレンのMFRの上限値は、より高強度の微多孔層を得る観点から、例えば、1.4 g/10分以下、1.3 g/10分以下、1.2 g/10分以下、又は1.1 g/10分以下であってよい。ポリプロピレンのMFRの下限値は、限定されないが、微多孔層 (B) の成形性等の観点から、例えば0.25 g/10分以上、0.3 g/10分以上、0.35 g/10分以上、又は0.4 g/10分以上であってよい。

微多孔層 (B) のMFRは、微多孔層 (A) のMFRより低いことが好ましい。微多孔層 (B) のMFRを微多孔層 (A) のMFRより低くすることにより、得られたセパレータの微多孔層 (A) の孔径を微多孔層 (B) の孔径より大きく制御することができる。

【0047】

〈微多孔層 (B) のペンタッド分率〉

微多孔層 (B) のポリプロピレンのペンタッド分率の下限値は、低透気度の微多孔層を得る観点から、好ましくは94.0%以上、例えば、95.0%以上、96.0%以上、9

10

20

30

40

50

6.5%以上、97.0%以上、97.5%以上、98.0%以上、98.5%以上、又は99.0%以上であってよい。ポリプロピレンのペンタッド分率の上限値は、限定されないが、99.9%以下、99.8%以下、又は99.5%以下であってよい。ポリプロピレンのペンタッド分率は、 ^{13}C -NMR（核磁気共鳴法）で測定する。

【0048】

ポリプロピレンのペンタッド分率が94.0%以上であるとは、ポリプロピレンの結晶性が高いことを示す。延伸開孔法、特に乾式法で得られるセパレータは、結晶質同士の間、非晶質部分が延伸されることにより開孔するため、ポリプロピレンの結晶性が高いと、開孔性が良好となり、透気度を低く抑えることもできるため、電池の高出力化が可能となる。

10

【0049】

〈微多孔層（B）の面積平均長孔径〉

微多孔層（B）のND-MD断面での面積平均長孔径（以下、単に「面積平均長孔径」ともいう。）は、微多孔層（A）の面積平均長孔径よりも小さい。微多孔層（A）の面積平均長孔径との関係について詳細は、〈微多孔層（A）の面積平均長孔径〉の欄を参照されたい。

【0050】

微多孔層（B）のND-MD断面での面積平均長孔径は、好ましくは20nm以上500nm以下、より好ましくは30nm以上450nm以下、更に好ましくは40nm以上400nm以下、より更に好ましくは50nm以上350nm以下である。微多孔層（B）の面積平均長孔径がこの範囲内であると、より効果的にセパレータの目詰まりを低減し、かつ短絡を抑制することができる。

20

【0051】

〈微多孔層（B）の気孔率〉

微多孔層（B）の気孔率は、蓄電デバイス中での目詰まり回避の観点、およびセパレータの良好な透気度を得る観点から、20%以上が好ましく、セパレータの強度保持の観点から70%以下であることが好ましい。微多孔層（B）の気孔率は、より好ましくは、25%以上、65%以下、さらに好ましくは、30%以上、60%以下、特に好ましくは、35%以上、55%以下である。

【0052】

〈微多孔層（B）の厚み〉

本開示に係る微多孔層（B）の厚みは、蓄電デバイスの高エネルギー密度化等の観点から、好ましくは10 μm 以下、例えば8 μm 以下、7 μm 以下、6 μm 以下、5 μm 以下、4.5 μm 以下、又は4 μm 以下であってよい。微多孔層（B）の厚みの下限値は、強度等の観点から、好ましくは1 μm 以上、例えば2 μm 以上、3 μm 以上、又は3.5 μm 以上であってよい。

30

【0053】

〈微多孔層（B）の添加剤〉

ポリプロピレンを主成分とする微多孔層（B）は、ポリプロピレン以外に、エラストマー、結晶核剤、酸化防止剤、フィラーなどの添加剤を必要に応じて更に含有してもよい。添加剤の量は、特に限定されないが、微多孔層（B）の合計質量を基準として、例えば、0.01質量%以上、0.1質量%以上又は1質量%以上、10質量%以下、7質量%以下又は5質量%以下であってよい。

40

【0054】

〈微多孔層（C）〉

本開示の蓄電デバイス用セパレータは、微多孔層（A）及び微多孔層（B）に加えて、微多孔層（C）を更に有してもよい。この場合、蓄電デバイス用セパレータは、微多孔層（C）を一層のみ有していても、二層以上有していてもよい。微多孔層（C）もまたポリプロピレンを主成分とし、これによって、高温（130 $^{\circ}\text{C}$ ）保存後も良好な電池性能を維持することができる。本願明細書において、ポリプロピレンを「主成分とする」とは、当該

50

微多孔層（C）の全質量を基準として、ポリプロピレンを50質量%以上含むことを意味する。微多孔層（C）中のポリプロピレンの含有量の下限は、セパレータの濡れ性、薄膜化、及びシャットダウン特性等の観点から、好ましくは55質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、又は95質量%以上であってもよい。微多孔層（C）中のポリプロピレンの含有量の上限は、限定されないが、例えば60質量%以下、70質量%以下、80質量%以下、90質量%以下、95質量%以下、98質量%以下、又は99質量%以下であってよく、100質量%であってもよい。

【0055】

〈微多孔層（C）の材料〉

微多孔層（C）は、ポリプロピレンを主成分とする。微多孔層（C）のポリプロピレンは、微多孔層（A）及び微多孔層（B）のポリプロピレンと同一の材料であってもよく、化学構造的に異なるポリプロピレン、より具体的には、モノマー組成、立体規則性、分子量、及び結晶構造等の少なくとも一つが異なるポリプロピレンであってもよい。

【0056】

微多孔層（C）のポリプロピレンの立体規則性としては、限定されないが、例えば、アタクチック、アイソタクチック、又はシンジオタクチックのホモポリマー等が挙げられる。本開示に係るポリプロピレンは、好ましくはアイソタクチック、又はシンジオタクチックの高結晶性ホモポリマーである。

【0057】

微多孔層（C）のポリプロピレンは、好ましくはホモポリマーであり、プロピレン以外の少量のコモノマー、例えば α -オレフィンコモノマーを共重合したコポリマー、例えばブロックポリマーであってもよい。ポリプロピレンに繰り返し単位として含まれるプロピレン構造の量は、限定されないが、例えば70モル%以上、80モル%以上、90モル%以上、95モル%以上、又は99モル%以上であってよい。ポリプロピレンに含まれる、プロピレン構造以外のコモノマーに由来する繰り返し単位の量としては、限定されないが、例えば30モル%以下、20モル%以下、10モル%以下、5モル%以下、又は1モル%以下であってよい。ポリプロピレンは、1種を単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

【0058】

微多孔層（C）のポリプロピレンの重量平均分子量（ M_w ）は、微多孔層の強度等の観点から、300,000以上であることが好ましく、微多孔層の孔径を大きくし、目詰まりを回避する観点から、1,500,000以下であることが好ましい。ポリプロピレンとしてのポリプロピレンの M_w は、より好ましくは、500,000以上、1,300,000以下、さらに好ましくは、600,000以上、1,100,000以下、より更に好ましくは、700,000以上、1,050,000以下、特に好ましくは、800,000以上、1,000,000以下である。

【0059】

微多孔層（C）のポリプロピレンの重量平均分子量（ M_w ）を数平均分子量（ M_n ）で除した値（ M_w/M_n ）の上限値は、好ましくは7以下であり、より好ましくは、6.5以下、6以下、5.5以下、又は5以下である。ポリプロピレンの M_w/M_n の値が小さくなるほど、得られる微多孔層の溶融張力も小さくなる傾向にある。したがって、ポリプロピレンの M_w/M_n の値が7以下であることは、微多孔層（C）の溶融張力を30mN以下に制御するために好ましい。また、 M_w/M_n は、好ましくは1以上、例えば1.3以上、1.5以上、2.0以上、又は2.5以上であってよい。 M_w/M_n が1以上であることにより、適度な分子の絡み合いが維持され、成膜時の安定性が良好となることがある。なお、本開示のポリオレフィンの重量平均分子量、数平均分子量、 M_w/M_n は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）測定により得られるポリスチレン換算の分子量である。

【0060】

微多孔層（C）のポリプロピレンの密度は、好ましくは0.85 g/cm³以上、例えば

0.88 g/cm³以上、0.89 g/cm³以上、又は0.90 g/cm³以上であってよい。ポリプロピレンの密度は、好ましくは1.1 g/cm³以下、例えば1.0 g/cm³以下、0.98 g/cm³以下、0.97 g/cm³以下、0.96 g/cm³以下、0.95 g/cm³以下、0.94 g/cm³以下、0.93 g/cm³以下、又は0.92 g/cm³以下であってよい。ポリオレフィンの密度は、ポリプロピレンの結晶性に関連し、ポリプロピレンの密度を0.85 g/cm³以上とすることで微多孔層の生産性が向上し、特に乾式法において有利である。

【0061】

微多孔層(C)はポリプロピレンを主成分とする限り、その他の樹脂を含有してもよい。その他の樹脂としては、例えば、ポリプロピレン以外のポリオレフィン(「その他のポリオレフィン」ともいう。)が挙げられる。ポリオレフィンとは、炭素-炭素二重結合を有するモノマーを繰り返し単位として含むポリマーである。ポリプロピレン以外のポリオレフィンを構成するモノマーとしては、限定されないが、炭素-炭素二重結合を有する炭素原子数2又は4~10のモノマー、例えば、エチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、及び1-オクテン等が挙げられる。ポリオレフィンは、例えば、ホモポリマー、コポリマー、又は多段重合ポリマー等であり、好ましくはホモポリマーである。ポリオレフィンとしては、具体的には、シャットダウン特性等の観点から、ポリエチレンが好ましい。

10

【0062】

その他のポリオレフィンの重量平均分子量(Mw)は、微多孔層の強度等の観点から、300,000以上が好ましく、微多孔層の孔径を大きくし目詰まりを回避して高出力を得る観点から、1,500,000以下が好ましい。ポリオレフィンのMwは、より好ましくは、500,000以上、1,300,000以下、さらに好ましくは、600,000以上、1,100,000以下、より更に好ましくは、700,000以上、1,000,000以下、特に好ましくは、800,000以上、960,000以下である。

20

【0063】

その他のポリオレフィンの重量平均分子量(Mw)を数平均分子量(Mn)で除した値(Mw/Mn)の上限値は、好ましくは7以下、より好ましくは、6.5以下、6以下、5.5以下、又は5以下である。Mw/Mnの値が小さくなるほど、分子同士の絡み合いが少なくなるため、得られる微多孔層の溶融張力も小さくなる傾向にある。したがって、微多孔層(C)のポリオレフィンのMw/Mnの値が7以下であることは、微多孔層(C)の溶融張力を低く制御し、より薄膜にすることができると好ましい。また、微多孔層(C)のポリオレフィンのMw/Mnは、好ましくは1以上、例えば1.3以上、1.5以上、2.0以上、又は2.5以上であってよい。Mw/Mnが1以上であることにより、適度な分子の絡み合いが維持され、成膜時の安定性が良好となることがある。

30

【0064】

〈微多孔層(C)のメルトフローレート(MFR)〉

微多孔層(C)のメルトフローレート(MFR)(単層のMFR)の上限値は、より高強度の微多孔層(C)を得る観点から、1.5 g/10分以下が好ましく、例えば1.4 g/10分以下、1.3 g/10分以下、1.2 g/10分以下、又は1.1 g/10分以下であってよい。微多孔層(C)のMFR(単層のMFR)の下限値は、微多孔層(C)の成形性等の観点から、限定されないが、例えば0.2 g/10分以上、0.25 g/10分以上、0.3 g/10分以上、0.35 g/10分以上、又は0.4 g/10分以上であってよい。微多孔層(C)のMFRは、荷重2.16 kg、及び温度230℃の条件下で測定する。

40

【0065】

微多孔層(C)のMFRが1.5 g/10分以下であることは、微多孔層(C)に含まれるポリオレフィンの分子量がある程度高いことを意味する。ポリオレフィンの分子量が高いことにより、結晶質同士を結合するタイ分子が多くなるため、高強度の微多孔層(C)が得られる傾向にある。微多孔層(C)のMFRが0.2 g/10分以上であることによ

50

り、微多孔層（C）の溶融張力が低くなり過ぎず、高強度かつ薄膜の微多孔層がより得られ易い。

【0066】

微多孔層（C）を構成するポリプロピレンのMFRは、高強度の微多孔層（C）を得る観点から、荷重2.16kg、及び温度230℃の条件下で測定した際に、0.2～1.5g/10分であることが好ましい。ポリプロピレンのMFRの上限値は、より高強度の微多孔層を得る観点から、例えば、1.4g/10分以下、1.3g/10分以下、1.2g/10分以下、又は1.1g/10分以下であってよい。ポリプロピレンのMFRの下限値は、限定されないが、微多孔層（C）の成形性等の観点から、例えば0.25g/10分以上、0.3g/10分以上、0.35g/10分以上、又は0.4g/10分以上であってよい。

10

【0067】

〈微多孔層（C）のペンタッド分率〉

微多孔層（C）のポリプロピレンのペンタッド分率の下限値は、低透気度の微多孔層を得る観点から、好ましくは94.0%以上、例えば、95.0%以上、96.0%以上、96.5%以上、97.0%以上、97.5%以上、98.0%以上、98.5%以上、又は99.0%以上であってよい。ポリプロピレンのペンタッド分率の上限値は、限定されないが、99.9%以下、99.8%以下、又は99.5%以下であってよい。ポリプロピレンのペンタッド分率は、 ^{13}C -NMR（核磁気共鳴法）で測定する。

【0068】

ポリプロピレンのペンタッド分率が94.0%以上であるとは、ポリプロピレンの結晶性が高いことを示す。延伸開孔法、特に乾式法で得られるセパレータは、結晶質同士の間、非晶質部分が延伸されることにより開孔するため、ポリプロピレンの結晶性が高いと、開孔性が良好となり、透気度を低く抑えることもできるため、電池の高出力化が可能となる。

20

【0069】

〈微多孔層（C）の面積平均長孔径〉

微多孔層（C）のND-MD断面での面積平均長孔径（以下、単に「面積平均長孔径」ともいう。）は、微多孔層（B）の面積平均長孔径よりも小さいことが好ましい。具体的には、微多孔層（C）の面積平均長孔径は、微多孔層（B）の面積平均長孔径の、好ましくは0.2倍以上0.9倍以下、より好ましくは0.5倍以上0.9倍以下である。これによって、より効果的にセパレータの目詰まりを低減し、かつ短絡を抑制することができる。なお、微多孔層（C）及び／又は微多孔層（B）が二層以上ある場合は、各層の平均の面積平均長孔径値に基づいて、微多孔層（C）と微多孔層（B）の面積平均長孔径を比較する。

30

【0070】

微多孔層（C）のND-MD断面での面積平均長孔径は、好ましくは5nm以上450nm以下、より好ましくは10nm以上400nm以下、更に好ましくは40nm以上350nm以下、より更に好ましくは50nm以上300nm以下である。微多孔層（C）の面積平均長孔径がこの範囲内であると、より効果的にセパレータの目詰まりを低減し、かつ短絡を抑制することができる。

40

【0071】

〈微多孔層（C）の気孔率〉

微多孔層（C）の気孔率は、蓄電デバイス中での目詰まり回避の観点、およびセパレータの良好な透気度を得る観点から、20%以上が好ましく、セパレータの強度保持の観点から70%以下であることが好ましい。微多孔層（C）の気孔率は、より好ましくは、25%以上、65%以下、さらに好ましくは、30%以上、60%以下、特に好ましくは、35%以上、55%以下である。

【0072】

〈微多孔層（C）の厚み〉

50

本開示に係る微多孔層（C）の厚みは、蓄電デバイスの高エネルギー密度化等の観点から、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、例えば $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下、又は $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよい。微多孔層（C）の厚みの下限値は、強度等の観点から、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、例えば $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、又は $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってよい。

【0073】

〈微多孔層（C）の添加剤〉

ポリプロピレンを主成分とする微多孔層（C）は、ポリプロピレン以外に、エラストマー、結晶核剤、酸化防止剤、フィラーなどの添加剤を必要に応じて更に含有してもよい。添加剤の量は、特に限定されないが、微多孔層（C）の合計質量を基準として、例えば、0.01質量%以上、0.1質量%以上又は1質量%以上、10質量%以下、7質量%以下又は5質量%以下であってよい。

【0074】

〈セパレータ基材の層構造〉

蓄電デバイス用セパレータの基材（本願明細書において、単に「セパレータ基材」ともいう。）は、微多孔層（A）と微多孔層（B）とを少なくとも一層ずつ有する。セパレータ基材は、微多孔層（A）および／または、微多孔層（B）を2層以上有する3層以上の多層構造であってもよい。例えば、微多孔層（A）／微多孔層（B）の二層構造、微多孔層（A）／微多孔層（B）／微多孔層（A）の三層構造等が挙げられる。また、セパレータ基材は、微多孔層（A）及び微多孔層（B）以外の層を有していてもよい。例えば、微多孔層（A）及び微多孔層（B）以外の層としては、例えば、上述の微多孔層（C）、無機物を含む層、及び耐熱樹脂を含む層等を挙げることができる。例えば、セパレータ基材は、微多孔層（A）／微多孔層（B）／微多孔層（C）／微多孔層（A）など、4層以上の多層構造であってもよい。製造のしやすさ、セパレータのカール抑制等の観点から、対称的な積層構造が好ましい。

【0075】

セパレータ基材が微多孔層（C）を有する場合、セパレータ基材は、微多孔層（A）／微多孔層（B）／微多孔層（C）の三層構造であることが好ましい。セパレータ基材がこのような積層構造を有することで、より効果的にセパレータの目詰まりを低減し、かつ短絡を抑制することができる。

【0076】

〈セパレータ基材の厚み〉

セパレータ基材の厚みの上限値は、蓄電デバイスの高エネルギー密度化等の観点から、好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、例えば $22\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $18\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $16\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $14\text{ }\mu\text{m}$ 以下、又は $12\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよい。セパレータ基材の厚みの下限値は、強度等の観点から、好ましくは $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、例えば $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $9\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってよい。

【0077】

〈セパレータ基材の透気度（透気抵抗度）〉

セパレータ基材の透気度の上限値は、セパレータ基材の厚みを $16\text{ }\mu\text{m}$ に換算した場合に、好ましくは $290\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以下であり、例えば $280\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以下、 $270\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以下、 $260\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以下、又は $250\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以下であってよい。セパレータ基材の透気度の下限値は、限定されないが、セパレータ基材の厚みを $16\text{ }\mu\text{m}$ に換算した場合に、例えば $50\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以上、 $60\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以上、又は $70\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以上であってよい。

【0078】

〈セパレータ基材の気孔率〉

セパレータ基材の気孔率は、蓄電デバイス中での目詰まり回避の観点、およびセパレータの良好な透気度を得る観点から、20%以上が好ましく、セパレータの強度保持の観点から70%以下であることが好ましい。セパレータ基材の気孔率は、より好ましくは、25

%以上、65%以下、さらに好ましくは、30%以上、60%以下、特に好ましくは、35%以上、55%以下である。

【0079】

〈セパレータ基材の突刺強度〉

セパレータ基材の突刺強度の下限値は、セパレータ基材の厚みを16 μm に換算した場合に、好ましくは230 gf以上、より好ましくは、240 gf以上、250 gf以上、260 gf以上、又は280 gf以上であり、更に好ましくは300 gf以上であり、特に好ましくは320 gf以上である。セパレータ基材の突刺強度の上限値は、限定されないが、セパレータ基材の厚みを16 μm に換算した場合に、好ましくは550 gf以下、例えば500 gf以下、又は480 gf以下であってよい。

10

【0080】

〈セパレータ基材の熱収縮率〉

セパレータ基材は、150℃で1時間熱処理した後の幅方向(TD方向)の熱収縮率が、-1.0%以上3.0%以下であることが好ましい。すなわち、セパレータ基材は、高温においても、幅方向の熱収縮が非常に小さいことを意味する。当該熱収縮率が3.0%以下であることで、高温での短絡を効果的に抑制できる。当該熱収縮率が-1.0%以上である理由は、熱収縮率の測定時、基材が幅方向に少し膨らんで、熱収縮率が0%より小さくマイナスの値になることがあるからである。当該熱収縮率は、0%以上、又は0%より大きくてもよい。当該熱収縮率が-1.0%以上3.0%以下であるセパレータ基材を製造する方法としては、例えば、一軸延伸の乾式法で製造する方法が挙げられる。湿式セパレータでは、一般的に、幅方向の熱収縮が非常に大きくなるのに対して、内外層の孔径比ではなく、一軸延伸の乾式セパレータでは、当該熱収縮率が-1.0%以上3.0%以下であるセパレータ基材を得られやすい。

20

【0081】

《蓄電デバイス用セパレータの製造方法》

蓄電デバイス用セパレータの製造方法は、ポリプロピレンを主成分とする樹脂組成物(以下、「ポリプロピレン系樹脂組成物」ともいう。)を溶融押出して樹脂フィルムを得る溶融押出工程、及び得られた樹脂フィルムを開孔して多孔化する孔形成工程を含む。微多孔層の製造方法は、孔形成工程に溶剤を使用しない乾式法と、溶剤を使用する湿式法とに大別される。

30

【0082】

乾式法としては、ポリプロピレン系樹脂組成物を溶融混練して押出した後、熱処理と延伸によってポリプロピレン結晶界面を剥離させる方法、ポリプロピレン系樹脂組成物と無機充填材とを溶融混練してフィルム状に成形した後、延伸によってポリプロピレンと無機充填材との界面を剥離させる方法などが挙げられる。

【0083】

湿式法としては、ポリプロピレン系樹脂組成物と孔形成材とを溶融混練してフィルム状に成形し、必要に応じて延伸した後、孔形成材を抽出する方法、ポリプロピレン系樹脂組成物の溶解後、ポリプロピレンに対する貧溶媒に浸漬させてポリプロピレンを凝固させると同時に溶剤を除去する方法などが挙げられる。

40

【0084】

ポリプロピレン系樹脂組成物の溶融混練には、単軸押出機、及び二軸押出機を使用することができ、これら以外にも、例えばニーダー、ラボプラスミル、混練ロール、及びバンバリーミキサー等を使用することもできる。

【0085】

ポリプロピレン系樹脂組成物は、微多孔層の製造方法に応じて、又は目的の微多孔層の物性に応じて、任意に、ポリプロピレン以外の樹脂、及び添加剤等を含有してもよい。添加剤としては、例えば、孔形成材、フッ素系流動改質材、ワックス、結晶核材、酸化防止剤、脂肪族カルボン酸金属塩等の金属石鹸類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、及び着色顔料等が挙げられる。孔形成材としては、可塑剤、無機充填材又はそれらの

50

組み合わせが挙げられる。

【0086】

可塑剤としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス等の炭化水素類；フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル等のエステル類；オレイルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール等が挙げられる。

【0087】

無機充填材としては、例えば、アルミナ、シリカ（珪素酸化物）、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、酸化鉄など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、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレー、カオリナイト、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；ガラス繊維が挙げられる。

10

【0088】

セパレータ基材の製造方法としては、熱処理と延伸によってポリプロピレン結晶界面を剥離させる乾式ラメラ晶開孔プロセスが好ましい。ここで、微多孔層（A）と微多孔層（B）を有するセパレータ基材の製造方法としては、次の方法（ア）及び（イ）の少なくとも一方を用いることが好ましい：

（i）微多孔層（A）と微多孔層（B）を共押出成膜し、アニール、冷延伸、熱延伸、熱緩和工程に供する、共押出成膜によるセパレータ基材の製造方法；及び

20

（i i）微多孔層（A）と微多孔層（B）をそれぞれ別々に押出成膜し、ラミネートにより貼り合わせて、その後、アニール、冷延伸、熱延伸、熱緩和工程に供する、ラミネートによるセパレータ基材の製造方法。

【0089】

微多孔層（C）を更に有する場合も同様に、次の方法が挙げられる：

（i）微多孔層（A）と微多孔層（B）と微多孔層（C）を共押出成膜し、アニール、冷延伸、熱延伸、熱緩和工程に供する、共押出成膜によるセパレータ基材の製造方法；

（i i）微多孔層（A）と微多孔層（B）と微多孔層（C）の少なくとも一つを別々に押出成膜し、ラミネートにより貼り合わせて、その後、アニール、冷延伸、熱延伸、熱緩和工程に供する、ラミネートによるセパレータ基材の製造方法。

30

【0090】

微多孔層（A）及び微多孔層（B）、並びに任意に微多孔層（C）のND-MD断面での面積平均長孔径の絶対値及び比率を本開示の好ましい範囲に調整する方法としては、各層のポリプロピレンの分子量を変えること、および添加剤を添加すること等が挙げられる。本発明者は、一方の微多孔層に、他の層より分子量の高いポリプロピレンを用いることにより、他の層より孔径を小さく制御することが可能となることを見出した。また、スチレン-オレフィン共重合体に代表される特定構造の添加剤を微多孔層に添加することにより、他の層より孔径を大きく制御することが可能となることを見出した。さらに本発明者は、各層の孔径を厳密に制御することにより、電池性能と耐熱性と短絡抑制を両立できることを見出した。

40

【0091】

共押出プロセス（i）及びラミネートプロセス（i i）のうち、製造コスト等の観点から、共押出プロセス（i）が好ましい。共押出プロセス（i）において、微多孔層（A）～（C）の押出成膜条件としては、可能な限り低温で樹脂を吐出し、低温のエアを吹き付けることにより効果的に急冷させることが好ましい。成膜後にはエアにより急冷させることが好ましく、吹き付けるエアの温度としては、好ましくは20℃以下、より好ましくは15℃以下である。このような低温に制御した冷風を吹き付けることにより、成膜後の樹脂が急冷しながら均一にMD方向に配向する。

【0092】

50

セパレータ基材の製造方法は、押出成膜後にアニール工程を含んでもよい。アニール工程を行うことにより、微多孔層（A）～（C）の結晶構造が成長し、開孔性が改善する傾向にある。特定の温度で、長時間アニールを付与することにより、微多孔層（A）～（C）ともに良好な面積平均長孔径を得ることが可能となる傾向にある。その理由は、結晶構造が乱れることなく結晶が成長し、高い開孔性が得られるからであると考えられる。アニール工程では、好ましくは、115℃以上、160℃以下の温度範囲で、好ましくは20分以上、より好ましくは60分以上アニール処理をすることが、良好な面積平均長孔径を得て、蓄電デバイスの目詰まりを防ぐ観点から好ましい。

【0093】

セパレータ基材の製造方法は、アニール工程の後に、孔形成工程中、又は孔形成工程の前若しくは後に、延伸工程を含んでもよい。延伸処理としては、一軸延伸、又は二軸延伸のいずれも用いることができる。限定されないが、乾式法を使用する際の製造コスト等の観点では、一軸延伸が好ましい。得られるセパレータ基材の強度等を向上させる観点では、二軸延伸が好ましい。二軸延伸としては、例えば、同時二軸延伸、逐次二軸延伸、多段延伸、多数回延伸等の方法を挙げることができる。突刺強度の向上、延伸の均一性、シャットダウン性の観点からは同時二軸延伸が好ましい。また、面配向の制御容易性の観点からは逐次二軸延伸が好ましい。シート状成形体を二軸方向に高倍率延伸すると、分子が面方向に配向するため、裂け難く、高い突刺強度を有するセパレータ基材が得られる傾向にある。

【0094】

セパレータ基材の熱収縮を抑制するために、延伸工程後又は孔形成工程後に熱固定を目的として熱処理工程を行ってもよい。熱処理工程は、物性の調整を目的として、所定の温度雰囲気及び所定の延伸率で行う延伸操作、及び／又は、延伸応力低減を目的として、所定の温度雰囲気及び所定の緩和率で行う緩和操作を含んでもよい。延伸操作を行った後に緩和操作を行ってもよい。これらの熱処理工程は、テンター又はロール延伸機を用いて行うことができる。

【0095】

得られたセパレータ基材は、それ自体をそのまま蓄電デバイス用セパレータとして使用することができる。任意に、セパレータ基材の片面又は両面に、塗工層の更なる層を提供してもよい。

【0096】

《蓄電デバイス》

本開示の蓄電デバイスは、本開示の蓄電デバイス用セパレータを備える。本開示の蓄電デバイスは正極と負極とを有し、蓄電デバイス用セパレータは、正極と負極との間に積層されることが好ましい。セパレータ基材の最外層を構成する微多孔層（A）は、負極側に対向して配置されることが好ましい。蓄電デバイス中でのセパレータの目詰まりは、負極表面での堆積物に起因することがほとんどであるため、比較的大孔径である微多孔層（A）を負極側に対向させることにより、セパレータの目詰まりを効果的に低減することができる。

【0097】

蓄電デバイスとしては、限定されないが、例えば、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、及び亜鉛空気電池等が挙げられる。これらの中でも、実用性の観点から、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、又はリチウムイオンキャパシタが好ましく、より好ましくはリチウムイオン二次電池である。

【0098】

蓄電デバイスは、例えば、正極と負極とを、上記で説明されたセパレータを介して重ね合

10

20

30

40

50

わせて、必要に応じて捲回して、積層電極体又は捲回電極体を形成した後、これを外装体に装填し、正負極と外装体の正負極端子とをリード体などを介して接続し、さらに、鎖状又は環状カーボネート等の非水溶媒とリチウム塩等の電解質を含む非水電解液を外装体内に注入した後に外装体を封止して作製することができる。

【実施例】

【0099】

《測定及び評価方法》

[メルトフローレート (MFR) の測定]

微多孔層 (A) のメルトフローレート (MFR) は、JIS K 7210に準拠し、温度230℃及び荷重2.16 kgの条件下で測定した (単位はg/10分である)。ポリプロピレンのMFRは、JIS K 7210に準拠し、温度230℃及び荷重2.16 kgの条件下で測定した。ポリエチレンのメルトフローレート (MFR) は、JIS K 7210に準拠し、温度190℃及び荷重2.16 kgの条件下で測定した。

10

【0100】

[GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) によるMw及びMnの測定]

アジレント PL-GPC 220を用い、標準ポリスチレンを以下の条件で測定して校正曲線を作成した。試料のポリマーについても同様の条件でクロマトグラフを測定し、校正曲線に基づいて、下記条件によりポリマーのポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、及び重量平均分子量 (Mw) を数平均分子量 (Mn) で除した値 (Mw/Mn) を算出した。

20

カラム : TSK gel GMHHR-H (20) HT (7.8 mm I. D. × 30 cm) 2本

移動相 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

検出器 : RI

カラム温度 : 160℃

試料濃度 : 1 mg/ml

校正曲線 : ポリスチレン

【0101】

[溶融張力の測定]

東洋精機製作所製キャピログラフを用いて、以下の条件で微多孔膜の溶融張力 (mN) を測定した。

30

・キャピラリー : 直径1.0 mm、長さ20 mm

・シリンダー押出速度 : 2 mm/分

・引き取り速度 : 60 m/分

・温度 : 230℃

【0102】

[ペンタッド分率の測定]

ポリプロピレンのペンタッド分率は、高分子分析ハンドブック (日本分析化学会編集) の記載に基づいて帰属した¹³C-NMRスペクトルから、ピーク高さ法によって算出した。¹³C-NMRスペクトルの測定は、JEOL-ECZ 500を使用して、ポリプロピレンペレットをo-ジクロロベンゼン-dに溶解させ、測定温度145℃、積算回数25000回の条件で行った。

40

【0103】

[厚み (μm) の測定]

ミットヨ社製のデジマチックインジケータIDC 112を用いて、室温23±2℃で、セパレータ基材の厚み (μm) を測定した。各微多孔層の厚みは、後述する面積平均長孔径の評価方法で取得した断面SEMによる画像データから算出した。

【0104】

[気孔率 (%) の測定]

10 cm × 10 cm角の寸法を有する試料をセパレータ又は微多孔層から切り取り、その

50

体積 (c m³) と質量 (g) を求め、それらと密度 (g / c m³) より、次式を用いて気孔率を計算した。

気孔率 (%) = (体積 - 質量 / 密度) / 体積 × 100

【0105】

[透気度 (秒 / 100 c m³)]

J I S P-8117 に準拠したガーレー式透気度計を用いて、セパレータ基材の透気抵抗度 (秒 / 100 c m³) を測定し、厚みで除した後 16 をかけることにより、厚み 16 μ m 換算の透気度を算出した。

【0106】

[高温処理後透気度 (秒 / 100 c m³)]

セパレータ基材を MD / TD それぞれ 100 mm の方形に切り出して得たサンプルを、140℃ に加熱してある熱風乾燥機 (ヤマト科学社製、DF1032) に入れ、常圧、大気中で熱処理した。30 分後に熱風乾燥機よりサンプルを取り出し、室温で 10 分間放冷し、その後、J I S P-8117 に準拠したガーレー式透気度計を用いて、セパレータ基材の透気抵抗度 (秒 / 100 c m³) を測定し、厚みで除した後 16 をかけることにより、高温処理後透気度 (厚み 16 μ m 換算) を算出した。

【0107】

[TD 熱収縮率 (%)]

セパレータ基材を MD / TD それぞれ 50 mm の方形に切り出して得たサンプルを、150℃ に加熱してある熱風乾燥機 (ヤマト科学社製、DF1032) に入れ、常圧、大気中で熱処理した。1 時間後に熱風乾燥機よりサンプルを取り出し、室温で 10 分間放冷し、その後、寸法収縮率を求めた。サンプルは、乾燥機の内壁等に付着しないように、かつサンプル同士が融着しないように、コピー紙等の上に乗せた。

熱収縮率 (%) : (加熱前の寸法 (mm) - 加熱後の寸法 (mm)) / (加熱前の寸法 (mm)) × 100

【0108】

[面積平均長孔径の評価]

面積平均長孔径は断面 SEM 観察での画像解析により測定を行った。前処理として、セパレータにルテニウム染色を行い、凍結割断により、断面試料を作製した。断面は MD-N D 面とする。上記断面試料を導電性接着剤 (カーボン系) により断面観察用 SEM 試料台に固定、乾燥した後、導電処理としてオスミウムコーター (HPC-30W、株式会社真空デバイス製) を用いて、印加電圧調整つまみ設定 4.5、放電時間 0.5 秒の条件でオスミウムコーティングを実施し、検鏡試料とした。次に、走査型電子顕微鏡 (日立ハイテクノロジー製 S-4800) を用い、微多孔膜表面の任意の 3 点を加速電圧 1 kV、検出信号 LA10、作動距離 5 mm、倍率 5000 倍の条件で観察した。

【0109】

観察画像を、画像処理ソフト ImageJ を使い、Otsu 法を用いて 2 値化処理し、樹脂部と孔部を分け、孔部の平均長径を算出した。この際、撮影範囲と撮影範囲外に跨って存在している微小孔部、及び孔面積が 0.001 μ m² 以下の孔については、測定対象から除外した。平均径は、各孔の面積から、面積平均により算出した。

【0110】

[サイクル容量維持率および目詰まりの観察]

電解液として、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比 1 : 2 で混合したものに、リチウム塩としての LiPF₆ を 1 mol / L 含有させた電解液を用いた。

【0111】

正極活物質としてリチウム・ニッケル・マンガン・コバルト混合酸化物 (LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂) と、導電助剤としてカーボンプラック粉末 (Timcal 社製、商品名 : Super P Li) と、バインダーとして PVDF とを、混合酸化物 : 導電助剤 : バインダー = 100 : 3.5 : 3 の質量比で混合したものを、厚み 15 μ m の正

10

20

30

40

50

極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後、ロールプレスでプレスして、両面塗工正極を作製した。

【0112】

負極活物質として粒子径 $22\ \mu\text{m}$ ($D50$) の黒鉛粉末 (日立化成社製、商品名: MAG) と、バインダー (日本ゼオン社製、商品名: BM400B) と、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース (ダイセル社製、商品名: #2200) とを、黒鉛粉末: バインダー: 増粘剤 = $100:1.5:1.1$ の質量比で混合して、厚み $10\ \mu\text{m}$ の負極集電体としての銅箔の片面、及び両面に塗布し、溶剤を乾燥除去し、その後、塗布された銅箔をロールプレスでプレスして、それぞれ片面塗工負極と両面塗工負極を作製した。

【0113】

得られた正極及び負極を、それぞれの活物質の対向面に、下記で作製したセパレータを挟みながら、片面塗工負極/両面塗工正極/両面塗工負極/両面塗工正極/片面塗工負極の順に積層した。なお、微多孔層 (A) が負極に対向するように配置した。次いで、得られた積層体を、アルミニウム箔 (厚み $40\ \mu\text{m}$) の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムから成る袋 (電池外装) の内部に正負極の端子を突設させながら挿入した。その後、上述のようにして作製した電解液を $0.8\ \text{mL}$ 袋内に注入し、袋に真空封止を行うことによってシート状リチウムイオン二次電池を作製した。

【0114】

得られたシート状リチウムイオン二次電池を、 25°C に設定した恒温槽 (二葉科学社製、商品名: PLM-73S) に収容し、充放電装置 (アスカ電子 (株) 製、商品名: ACD-01) に接続し、 16 時間静置した。次いで、その電池を、 $0.05\ \text{C}$ の定電流で充電して、電圧が $4.35\ \text{V}$ に到達してから $4.35\ \text{V}$ の定電圧で 2 時間充電した後、 $0.2\ \text{C}$ の定電流で $3.0\ \text{V}$ まで放電するという充放電サイクルを、 3 回繰り返すことによって、電池の初期充放電を行った。なお、 $1\ \text{C}$ とは、電池の全容量を 1 時間で放電させる場合の電流値を示す。

【0115】

上記初期充放電後、 25°C に設定した恒温槽に上記電池を収容し、その電池を、 $1\ \text{C}$ の定電流で充電して、電圧が $4.35\ \text{V}$ に到達してから $4.35\ \text{V}$ の定電圧で 1 時間充電した後、 $1\ \text{C}$ の定電流で $3.0\ \text{V}$ まで放電するという充放電サイクルを、 100 回繰り返すことによって、電池のサイクル試験を行った。

【0116】

100 サイクル目の放電容量 (mAh) を 1 サイクル目の放電容量 (mAh) で除した値 (百分率) をサイクル容量維持率とした。また、 100 サイクル終了後のシート状リチウムイオン二次電池をアルゴン雰囲気下で解体し、セパレータを取り出し、エチルメチルカーボネートを用いて、 3 回浸漬洗浄を行った後、顕微鏡にてセパレータ負極側表面を $1\ \text{mm}$ 角の範囲で観察し、セパレータ表面の目詰まりの有無を確認した。セパレータ表面の孔が堆積物で 50% 以上埋まっている場合は目詰まり有と判定し、セパレータ表面の孔が堆積物で 50% 以上埋まっていない場合は目詰まり無と判定した。表 1 に、目詰まりの有無を示す。

【0117】

《実施例 1》

〔微多孔層の作製〕

微多孔層 (A) の樹脂として、高分子量のポリプロピレン樹脂 (表中「PP1」、 MFR (230°C) = $1.0\ \text{g}/10\ \text{分}$ 、密度 = $0.91\ \text{g}/\text{cm}^3$) を 95 重量%と、エチレンブテンのランダム共重合型のエラストマー (表中「C2C4」) を 5 重量%とをドライブレンドで混合し、樹脂材料を得た。得られた樹脂材料を、 2.5 インチの押出機で溶融し、二種三層の共押出 T ダイの両外層へとギアポンプを使って供給した。また、微多孔層 (B) の樹脂として、高分子量のポリプロピレン樹脂 (表中「PP1」、 MFR (230°C) = $1.0\ \text{g}/10\ \text{分}$ 、密度 = $0.91\ \text{g}/\text{cm}^3$) を 2.5 インチの押出機で溶融し、上記二種三層の共押出 T ダイの内層へとギアポンプを使って供給した。T ダイの温度

10

20

30

40

50

は220℃に設定し、溶融したポリマーをTダイから吐出後、吹込空気によって吐出樹脂を冷却しながら、ロールに巻き取ることで約17μm厚みのA/B/A層構造の前駆体シートを得た。ここで、TダイのTD方向のリップ幅は500mm、Tダイのリップ間距離（リップクリアランス）は、2.4mmに設定し、6kg/hの吐出量条件で吐出を行った。

【0118】

次いで、得られた前駆体を乾燥機に投入し、120℃で、20分アニール処理を実施した。その後、アニールされた前駆体を室温にて20%冷間延伸を行い、延伸後の膜を収縮させることなく125℃のオーブン中に投入し、140%まで熱間延伸を行い、その後、15%緩和させることにより、A/B/A層から成る三層構造を有するセパレータ基材を得た。得られたセパレータ基材の構造、物性及び電池性能評価結果を表1に示す。

10

【0119】

《実施例2～4、比較例1～3》

表1に示すとおり原料を変更したこと以外は実施例1と同じ方法に従って微多孔膜を得て、得られたセパレータを評価した。なお、表中、「PP2」は、ポリプロピレン樹脂（MFR（230℃）=0.5g/10分、密度=0.91g/cm³）を示す。表中「SEPS」は、スチレン-エチレンプロピレン-スチレンのブロック共重合体を示す。また、表中「PE」はポリエチレン（MFR（230℃）=0.4g/10分）を示す。

【0120】

《実施例5》

二種三層の共押出Tダイのかわりに、二種二層の共押出Tダイを設置し、表2に示す通りの原料で、実施例1と同様の条件で成膜を行い、約17μm厚みのA/B層構造の前駆体シートを得た。

20

【0121】

次いで、得られた前駆体を乾燥機に投入し、120℃で、20分アニール処理を実施した。その後、アニールされた前駆体を室温にて20%冷間延伸を行い、延伸後の膜を収縮させることなく125℃のオーブン中に投入し、140%まで熱間延伸を行い、その後、15%緩和させることにより、A/B層から成る二層構造を有するセパレータ基材を得た。得られたセパレータ基材の構造、物性及び電池性能評価結果を表1に示す。

30

【0122】

《実施例6》

二種三層の共押出Tダイのかわりに、三種三層の共押出Tダイを設置し、表2に示す通りの原料で、実施例1と同様の条件で成膜を行い、約17μm厚みのA/B/C層構造の前駆体シートを得た。

【0123】

次いで、得られた前駆体を乾燥機に投入し、120℃で、20分アニール処理を実施した。その後、アニールされた前駆体を室温にて20%冷間延伸を行い、延伸後の膜を収縮させることなく125℃のオーブン中に投入し、140%まで熱間延伸を行い、その後、15%緩和させることにより、A/B/C層から成る三層構造を有するセパレータ基材を得た。得られたセパレータ基材の構造、物性及び電池性能評価結果を表1に示す。

40

【0124】

表1から、各層の組成を厳密に制御し、かつ、成膜条件を厳密に制御することにより、最外層に配置された微多孔層（A）の面積平均孔径を、微多孔層（B）の面積平均孔径より大きくすることが可能となることがわかる。また、そのようなセパレータ構成とすることにより、目詰まりを抑制し、さらには、高温での性能維持に優れることがわかる。

【0125】

50

【表 1】

表1.

セパレータ積層構造		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
A層	組成 (wt%)	PP1 (95) C2C4 (5)	A/B/A	A/B/A	PP1 (95) SEPS (5)	PP1 (95) SEPS (5)	A/B/C	A/B/A	A/B/A	A/B/A
	厚み (μm)	5	5	5	4	8	5	5	5	5
	面積平均長孔径 (nm)	228	276	285	268	275	272	191	222	170
	A/B 長孔径比	1.25	1.39	1.65	1.57	1.63	1.31	1.02	0.36	0.71
B層	組成 (wt%)	PP1 (100)	PP1 (100)	PP2 (100)	PP2 (100)	PP2 (100)	PP1 (100)	PP1 (100)	PE (100)	PP1 (95) SEPS (5)
	厚み (μm)	5	5	5	4	8	5	5	5	5
	面積平均長孔径 (nm)	183	198	173	171	169	208	188	617	239
	組成 (wt%)	—	—	—	—	—	PP2 (100)	—	—	—
C層	厚み (μm)	—	—	—	—	—	5	—	—	—
	面積平均長孔径 (nm)	—	—	—	—	—	175	—	—	—
	C/B 長孔径比	—	—	—	—	—	0.84	—	—	—
	厚み (μm)	15	15	15	12	16	15	15	15	15
セパレータ	気孔率	43.4%	44.7%	43.6%	43.5%	44.1%	43.8%	44.2%	44.3%	43.8%
	透気度 (sec)	236	231	244	198	267	248	275	286	288
	TD熱収縮率	0.2%	0.1%	0.2%	0.2%	0.3%	0.3%	0.4%	0.5%	0.4%
	高温処理後透気度 (sec)	240	233	245	202	264	246	280	>10000	292
電池性能	サイクル後目詰まり	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り
	サイクル後容量維持率	77%	79%	82%	83%	84%	83%	59%	64%	63%

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0126】

本開示の蓄電デバイス用セパレータは、蓄電デバイス、例えばリチウムイオン二次電池等のセパレータとして好適に利用することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(74)代理人 100142387

弁理士 齋藤 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

(72)発明者 浜崎 真也

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 浅見 陽子

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

(72)発明者 高橋 真生

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 吉田 大貴

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 武田 久

アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 28273シャーロット サウス レイクス ドライブ
13800 セルガード エルエルシー

Fターム(参考) 5E078 AA09 AB02 AB06 CA02 CA06 CA09

5H021 BB12 EE04 HH00 HH03