

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6634543号
(P6634543)

(45) 発行日 令和2年1月22日 (2020.1.22)

(24) 登録日 令和1年12月20日 (2019.12.20)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 2/16 (2006.01)

H O 1 M 2/16 P

H O 1 M 10/0566 (2010.01)

H O 1 M 2/16 M

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/0566

H O 1 M 10/0585 (2010.01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 10/0587 (2010.01)

H O 1 M 10/0585

請求項の数 15 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-532159 (P2019-532159)

(86) (22) 出願日 平成30年11月9日 (2018.11.9)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2018/041742

(87) 国際公開番号 W02019/107119

(87) 国際公開日 令和1年6月6日 (2019.6.6)

審査請求日 令和1年6月14日 (2019.6.14)

(31) 優先権主張番号 特願2017-228269 (P2017-228269)

(32) 優先日 平成29年11月28日 (2017.11.28)

(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

(73) 特許権者 000000033

旭化成株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100123582

弁理士 三橋 真二

(74) 代理人 100108903

弁理士 中村 和広

(74) 代理人 100142387

弁理士 齋藤 都子

(74) 代理人 100135895

弁理士 三間 俊介

(74) 代理人 100190137

弁理士 大谷 仁郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス用セパレータ及びその製造方法、並びに蓄電デバイス及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン樹脂と表面処理されたイオン性化合物とを含有する多孔質層を有し、前記多孔質層中の前記イオン性化合物の含有量が5質量%以上99質量%以下であって、前記イオン性化合物の表面親水性度が0.10以上0.80以下であることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 2】

ポリオレフィン樹脂と表面処理されたイオン性化合物とを含有する多孔質層を有し、前記多孔質層中の前記イオン性化合物の含有量が5質量%以上99質量%以下であって、前記イオン性化合物の350及び550の重量減少量比が0.03以上0.70以下であることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 3】

前記多孔質層中の前記イオン性化合物の含有量が5質量%以上50質量%未満である、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】

前記多孔質層中の前記イオン性化合物の含有量が86質量%以上99質量%以下である、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 5】

前記イオン性化合物は、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、飽和脂肪酸塩、及び不飽和脂肪酸塩からなる群より選ばれる一種以上で表面処理されている、請求項1～4のいずれか1項

に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 6】

前記イオン性化合物の表面処理量は、表面処理されたイオン性化合物を 100 質量%とした場合に 0.1 質量%以上 10 質量%以下である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 7】

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

【請求項 8】

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

【請求項 9】

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

【請求項 10】

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

【請求項 11】

前記ポリオレフィン樹脂は、粘度平均分子量が 600,000 以上のポリエチレンを含有する、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 12】

平均孔径が 10 nm 以上 150 nm 以下である、請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 13】

透気度が 10 秒 / 100 ml 以上 500 秒 / 100 ml 以下である、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 14】

突刺強度が 100 gf 以上 600 gf 以下である、請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 15】

正極と、負極と、請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータとを備える蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイス用セパレータ及びその製造方法、並びに当該蓄電デバイス用セパレータを備える蓄電デバイス及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

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

10

20

30

40

50

【0004】

電気自動車用の蓄電デバイスは、急速充電、回生ブレーキなどのように、短時間に大電流の充放電が行われる頻度が高いため、高度な入出力特性を備えている必要がある。すなわち、セパレータには高いイオン伝導性が求められている。また、蓄電デバイスの安全性も高い水準が求められており、セパレータは金属不純物を含まないことが望ましい。蓄電デバイス内に金属不純物が混入して、初期検査で発見できなかった場合、蓄電デバイス使用中に内部短絡して、異常加熱、発火などの深刻な問題が発生する恐れがある。さらに、蓄電デバイスの安全性を高める観点からは、セパレータの耐熱性も重要である。ポリオレフィン樹脂の融点以上の温度においてもセパレータが正負極間の絶縁性を維持することが好ましい。

10

【0005】

近年、セパレータのイオン伝導性を向上するために、様々な試みが検討されている。例えば、特許文献1では、ポリエチレン樹脂と金属酸化物を併用して、金属酸化物含有ポリオレフィン微多孔膜を作製する方法を開示している。具体的には、アルミナ、マグネシア、チタニアなどの金属酸化物と、高密度ポリエチレンとを熔融混練して、混練物を延伸することで、フィラーと樹脂の界面を剥離して、多孔質膜を作製している。

【0006】

また、特許文献2では、同じくポリエチレン樹脂と金属酸化物を併用しながら、熔融混練時に可塑剤も併用することで、可塑剤の抽出によって多孔質化する方法（いわゆる「湿式法」）で金属酸化物含有ポリオレフィン微多孔膜を作製する方法も開示されている。具体的には、アルミナ、シリカなどの金属酸化物と、高密度ポリエチレンと、可塑剤とを熔融混練し、混練物を延伸した後に、可塑剤を抽出することで微多孔膜を作製している。

20

【0007】

次いで、特許文献3では、ポリエチレン樹脂と酸化亜鉛を併用して、酸化亜鉛含有ポリエチレン微多孔膜を作製する方法を開示している。具体的には、高密度ポリエチレンと酸化亜鉛（平均粒径40～100nm）を併用して、酸化亜鉛とポリエチレンが複合化した微多孔膜を作製している。

【0008】

さらに、特許文献4では、ポリオレフィン樹脂と硫酸バリウムを混合して、硫酸バリウム含有ポリオレフィン微多孔膜を作製する方法が開示されている。具体的には、高密度ポリエチレン、軟質ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂類と、フィラーとしての硫酸バリウム（平均粒径660nm）とを混合し、得られた混合物を延伸することで、樹脂とフィラーの界面を剥離して多孔質膜を形成している。

30

【0009】

一方で、セパレータの耐熱性を高める観点からも種々の検討がなされている。最も汎用的に用いられている方法は、ポリオレフィン微多孔膜を基材として用いて、基材上に無機フィラー及び/又は耐熱性有機樹脂を主体として含む耐熱層を形成する方法である。例えば、特許文献5では、ポリエチレン微多孔膜上に、シリカを主体として含む耐熱層を形成し、セパレータの耐熱性を向上させている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2008-41604号公報

【特許文献2】特開2010-262785号公報

【特許文献3】特開2012-144663号公報

【特許文献4】特開2005-71979号公報

【特許文献5】国際公開第2012/005139号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

50

しかしながら、特許文献 1 及び 2 に記載の技術は、ポリオレフィン微多孔膜に金属酸化物フィラーを含有させるため、ポリオレフィン微多孔膜を蓄電デバイスのセパレータとして使用した際に、蓄電デバイス内部で金属酸化物が副反応を引き起こし、蓄電デバイスの耐久性が低下する恐れがある。

【 0 0 1 2 】

特許文献 3 及び 4 に記載の技術は、酸化亜鉛、硫酸バリウムなどの親水性フィラーを用いており、ポリオレフィン樹脂中においてフィラーの凝集が起こり易く、延伸工程で凝集物を中心としたマクロポイドが発生し、微多孔膜の孔径が部分的に粗大化する可能性があり、蓄電デバイスの安全性に影響を及ぼす懸念がある。

【 0 0 1 3 】

特許文献 5 に記載の技術は、耐熱層の基材としてポリエチレン微多孔膜を用いているため、高温でポリエチレンが溶融・流動して、セパレータの絶縁性が維持されない恐れがある。また、この技術は、基材の製造工程と耐熱層の形成工程を必要とするため、工程数が多く、生産性が低いという課題もある。

【 0 0 1 4 】

本発明は、上記事情を鑑みて為されたものであり、高いイオン伝導性及び耐熱性を有し、金属不純物量が少ない蓄電デバイス用セパレータ及びその製造方法、並びに当該方法で製造された蓄電デバイス用セパレータを備える蓄電デバイス及びそ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】

【 0 0 1 5 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、以下の構成又は工程を有することにより上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 6 】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

ポリオレフィン樹脂と表面処理されたイオン性化合物とを含有する多孔質層を有し、前記多孔質層中の前記イオン性化合物の含有量が 5 質量%以上 99 質量%以下であって、前記イオン性化合物の表面親水性度が 0.10 以上 0.80 以下であることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。

[2]

ポリオレフィン樹脂と表面処理されたイオン性化合物とを含有する多孔質層を有し、前記多孔質層中の前記イオン性化合物の含有量が 5 質量%以上 99 質量%以下であって、前記イオン性化合物の 350 及び 550 の重量減少量比が 0.03 以上 0.70 以下であることを特徴とする蓄電デバイス用セパレータ。

[3]

前記多孔質層中の前記イオン性化合物の含有量が 5 質量%以上 50 質量%未満である、

[1] 又は [2] に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[4]

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

[5]

前記イオン性化合物は、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、飽和脂肪酸塩、及び不飽和脂肪酸塩からなる群より選ばれる一種以上で表面処理されている、 [1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[6]

前記イオン性化合物の表面処理量は、表面処理されたイオン性化合物を 100 質量%とした場合に 0.1 質量%以上 10 質量%以下である、 [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[7]

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

[８]

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

[９]

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

10

[１ ０]

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

[１ １]

前記ポリオレフィン樹脂は、粘度平均分子量が６００，０００以上のポリエチレンを含有する、[１] ~ [１ ０] のいずれか１項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[１ ２]

平均孔径が１０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下である、[１] ~ [１ １] のいずれか１項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

20

[１ ３]

透気度が１０秒／１００ｍｌ以上５００秒／１００ｍｌ以下である、[１] ~ [１ ２] のいずれか１項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[１ ４]

突刺強度が１００ｇｆ以上６００ｇｆ以下である、[１] ~ [１ ３] のいずれか１項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[１ ５]

赤外線（ＩＲ）吸光度比 $A_{1700-1800} / A_{2700}$ が０．０１以上０．２５以下である可塑剤と、ポリオレフィン樹脂と、イオン性化合物とを含有する混練物から、前記可塑剤を抽出することを特徴とする蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[１ ６]

30

機械方向（ＭＤ）に４倍以上１５倍以下、幅方向（ＴＤ）に４倍以上１５倍以下の延伸を前記混練物のシート状成形体に行う、[１ ５] に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[１ ７]

前記混練物のシート状成形体をＭＤ及びＴＤに同時に延伸する工程を含む、[１ ５] 又は[１ ６] に記載の蓄電デバイス用セパレータの製造方法。

[１ ８]

正極と、負極と、[１] ~ [１ ４] のいずれか１項に記載の蓄電デバイス用セパレータ、又は[１ ５] ~ [１ ７] のいずれか１項に記載の方法で製造された蓄電デバイス用セパレータとを備える蓄電デバイス。

40

[１ ９]

以下の工程：

（１）正極と負極を、[１] ~ [１ ４] のいずれか１項に記載の蓄電デバイス用セパレータ、又は[１ ５] ~ [１ ７] のいずれか１項に記載の方法で製造された蓄電デバイス用セパレータを介して重ね合せて外装体に装填する工程；及び

（２）非水電解液を前記外装体に注入して、前記外装体を封止する工程；を含む蓄電デバイスの製造方法。

【発明の効果】

【 ０ ０ １ ７ 】

本発明によれば、高いイオン伝導性及び耐熱性を有し、金属不純物量が少ない蓄電デバ

50

イス用セパレータ及びその製造方法、並びに当該蓄電デバイス用セパレータを備える蓄電デバイス及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、実施例1の可塑剤の赤外線（IR）スペクトルを示すグラフである。

【図2】図2は、実施例2の可塑剤のIRスペクトルを示すグラフである。

【図3】図3は、実施例3の可塑剤のIRスペクトルを示すグラフである。

【図4】図4は、比較例1の可塑剤のIRスペクトルを示すグラフである。

【図5】図5は、比較例2の可塑剤のIRスペクトルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

10

【0019】

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

【0020】

《多孔質層》

本実施形態に係る蓄電デバイス用セパレータは、ポリオレフィン樹脂と表面処理されたイオン性化合物とを含有する多孔質層を有する。多孔質層は、ポリオレフィン樹脂とイオン性化合物を併用し、イオン性化合物に特定の表面処理を施すことで、蓄電デバイス用セパレータのイオン透過性及び耐熱性を高め、ひいては蓄電デバイスの入出力特性及び安全性の向上に資する。

20

【0021】

多孔質層の厚みは、好ましくは1 μm 以上であり、より好ましくは2 μm 以上であって、更に好ましくは3 μm 以上である。多孔質層の厚みが1 μm 以上であることで、蓄電デバイス用セパレータの耐熱性が向上する。また、多孔質層の厚みは、好ましくは20 μm 以下であり、より好ましくは18 μm 以下であって、更に好ましくは16 μm 以下である。多孔質層の厚みが20 μm 以下であることで、蓄電デバイスのエネルギー密度を高めることができる。

【0022】

多孔質層の空孔率は、蓄電デバイス用セパレータのイオン透過性を高める観点からは30%以上が好ましく、35%以上がより好ましく、40%以上が更に好ましい。一方で、蓄電デバイス用セパレータの構造安定性を維持する観点からは70%以下が好ましく、65%以下がより好ましく、60%以下が更に好ましい。

30

【0023】

蓄電デバイス用セパレータ全体に占める多孔質層の厚み割合は、蓄電デバイス用セパレータの耐熱性、イオン透過性、及び物理的強度を勘案すると、好ましくは0%を超えて100%以下であり、より好ましくは10%以上100%以下であり、更に好ましくは20%以上100%以下である。多孔質層の厚み割合が100%であると、製造が容易になるため好ましい。一方で、多孔質層の厚み割合が100%未満であっても、多孔質層の有する高い耐熱性をセパレータ全体に付与することが可能であるため、100%未満であっても良い。

40

【0024】

多孔質層の作製方法は、特に限定されず、様々な方法を用いることができるが、具体的には、一軸延伸、二軸延伸などの延伸工程；抽出、揮発、分解などの方法によるポリオレフィン樹脂及びイオン性化合物以外の第三成分の除去工程などを使用することができる。第三成分としては、流動パラフィン、フタル酸ジオクチルなどの可塑剤；アセトン、水などの溶媒；炭酸カルシウム、シリカなどの無機物を単独で、又は複数を組み合わせて用いることができる。多孔質層の作製方法としては、セパレータの製造コストを低減する観点から、少なくとも延伸工程を有することが好ましく、延伸工程及び第三成分の除去工程を有することがより好ましく、延伸工程及び第三成分の抽出工程を有することが更に好まし

50

く、二軸延伸工程及び可塑剤の抽出工程を有することが特に好ましい。これらの方法によって多孔質層を作製すると、多孔質層を均一に形成できるのみならず、セパレータの厚み、空孔率などの物性調整が容易になる。

【0025】

《ポリオレフィン樹脂》

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

10

【0026】

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

20

【0027】

ポリオレフィン樹脂の多孔質層中に占める割合は、好ましくは0質量%を超えて、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上である。ポリオレフィン樹脂の多孔質層中に占める割合は5質量%以上でもよく、10質量%以上でもよく、20質量%以上でもよく、50質量%以上でもよく、60質量%以上でもよく、70質量%以上でもよい。ポリオレフィン樹脂の割合が0質量%を超える場合、多孔質層の形成が容易になる上に、多孔質層に物理的強度を付与することができる。また、この割合は、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは85質量%以下である。ポリオレフィン樹脂の割合が95質量%以下である場合、蓄電デバイス用セパレータの耐熱性が高くなる傾向がある。

30

【0028】

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

【0029】

ポリオレフィン樹脂は、高密度ポリエチレンを含有することが好ましい。高密度ポリエチレンのポリオレフィン樹脂中に占める割合は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上であり、100質量%であってもよい。高密度ポリエチレンのポリオレフィン樹脂に占める割合が10質量%以上である場合、高密度ポリエチレン分子鎖の絡み合いによってセパレータの強度が高まる。

40

【0030】

セパレータの耐熱性を向上させる観点から、ポリオレフィン樹脂はポリプロピレンを含むことが好ましい。ポリプロピレンのポリオレフィン樹脂中に占める割合は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。また、ポリプロピレンのポリオレフィン樹脂中に占める割合は、好ましくは30質量%以下

50

、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。ポリプロピレンの割合を1質量%以上に調整することは、セパレータの耐熱性を向上させる観点から好ましい。一方で、セパレータの均一性を高める観点から、ポリプロピレンの割合は30質量%以下であることが好ましい。

【0031】

ポリオレフィン樹脂は、高分子量ポリエチレンを含有することが好ましい。高分子量ポリエチレンのポリオレフィン樹脂中に占める割合は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは65質量%以上であり、100質量%であってもよい。高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量(M_v)は、好ましくは600,000以上5,000,000以下、より好ましくは650,000以上4,000,000以下、更に好ましくは700,000以上3,000,000以下である。粘度平均分子量は、ASTM-D4020に基づき、デカリン溶媒中で135 での極限粘度を測定し、ポリオレフィン樹脂に応じた計算式から算出することで、求めることができる。

ポリエチレンについては、次式によりM_vを算出できる。

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

ポリプロピレンについては、次式によりM_vを算出できる。

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

【0032】

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

【0033】

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

【0034】

《イオン性化合物》

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

【0035】

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

【0036】

イオン性化合物のアニオンは、蓄電デバイス内部での安定性及びコストの両面を考慮すると、好ましくは硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、及びハロゲン化物イオンから成る群から選ばれる一種以上であり、より好ましくは硫酸イオン、リン酸イオン、及びハロゲン化物イオンから成る群から選ばれる一種以上であり、更に好ましくは硫酸イオン及び/又はリン酸イオンであり、特に硫酸イオンが好ましい。

また、イオン性化合物のカチオンは、蓄電デバイス内部での安定性及びコストの両面を

考慮すると、好ましくはアルカリ金属イオン及び／又はアルカリ土類金属イオンであって、より好ましくはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、及びバリウムイオンから成る群から選ばれる一種以上であり、更に好ましくは、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、及びバリウムイオンから成る群から選ばれる一種以上であって、特にバリウムイオンが好ましい。すなわち、イオン性化合物としては、蓄電デバイス内部での安定性を考慮すると、硫酸バリウムが最も好ましい。また、イオン性化合物は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００３７】

イオン性化合物の形状としては、板状、鱗片状、針状、柱状、球状、多面体状、塊状等が挙げられ、上記形状を有するイオン性化合物を複数種組み合わせ用いてもよい。イオン性化合物の形状は特に限定されないが、ポリオレフィン樹脂への分散性の観点からは柱状、球状、又は多面体のものが好ましく、球状のものがより好ましい。

【００３８】

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

【００３９】

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

【００４０】

イオン性化合物の多孔質層中に占める割合（すなわち、多孔質層中のイオン性化合物の含有量）は、５質量％以上、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１５質量％以上である、更に好ましくは２０質量％以上である。イオン性化合物の割合が５質量％以上である場合、セパレータの耐熱性が向上する傾向にあるが、実用上十分な耐熱性を確保する観点においては、８６質量％以上が望ましく、８７質量％以上がより望ましく、８８質量％以上が更に望ましく、８９質量％以上が特に望ましい。一方で、物理的強度を維持しながら、セパレータのイオン透過性を高める観点からは、５質量％以上であり、１０質量％以上が好ましく、１５質量％以上がより好ましく、２０質量％以上が更に好ましい。

また、この割合は、９９質量％以下、より好ましくは９８質量％以下、更に好ましくは９７質量％以下である。イオン性化合物の割合が９９質量％以下である場合、多孔質層の形成が容易になる上に、多孔質層に物理的強度を付与することができる。一方で、物理的強度を更に高める観点からは、５０質量％未満が好ましく、４５質量％以下がより好ましく、４０質量％以下が更に好ましい。

【００４１】

イオン性化合物の蓄電デバイス用セパレータ全体に占める割合は、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上、更に好ましくは１５質量％以上である。イオン性化合物の上記全体に占める割合が５質量％以上である場合、セパレータの耐熱性が向上する傾向にある。また、この割合は、好ましくは９５質量％以下、より好ましくは９０質量％以下、更に好ましくは８５質量％以下である。イオン性化合物の上記全体に占める割合が９５質量％以下である場合、セパレータからのイオン性化合物の脱落を防止できる傾向にある。

【００４２】

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

【0043】

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

10

【0044】

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

【0045】

20

イオン性化合物は、ポリオレフィン樹脂への分散性を高めるために、表面処理剤により表面処理されているものを用いる。この表面処理としては、例えば、飽和脂肪酸及び/又はその塩（飽和脂肪酸塩）、不飽和脂肪酸及び/又はその塩（不飽和脂肪酸塩）、ポリシロキサン、シランカップリング剤などによる処理が挙げられる。ポリオレフィン樹脂への分散性の観点から、イオン性化合物の表面処理剤としては、好ましくは飽和脂肪酸及びその塩、並びに不飽和脂肪酸及びその塩であり、より好ましくは炭素数8以上の飽和脂肪酸及びその塩、及び炭素数8以上の不飽和脂肪酸及びその塩であって、更に好ましくは炭素数12以上の飽和脂肪酸及その塩、及び炭素数12以上の不飽和脂肪酸及びその塩である。上述の表面処理剤で、イオン性化合物を表面処理すると、ポリオレフィン樹脂に対してイオン性化合物が高度に分散し、凝集物を起点としたマクロボイドの発生が抑制されるため、蓄電デバイスの安全性を向上する観点から好ましい。

30

【0046】

飽和脂肪酸としては、具体的には、酪酸（炭素数4）、吉草酸（炭素数5）、カプロン酸（炭素数6）、エナント酸（炭素数7）、カプリル酸（炭素数8）、ペラルゴン酸（炭素数9）、カプリン酸（炭素数10）、ラウリン酸（炭素数12）、ミリスチン酸（炭素数14）、ペンタデシル酸（炭素数15）、パルミチン酸（炭素数16）、マルガリン酸（炭素数17）、ステアリン酸（炭素数18）、アラキジン酸（炭素数20）、ベヘン酸（炭素数22）、リグノセリン酸（炭素数24）、セロチン酸（炭素数26）、モンタン酸（炭素数28）、メリシン酸（炭素数30）などが挙げられる。飽和脂肪酸塩のカチオンとしては、特に限定なく種々のカチオンを用いることができるが、蓄電デバイス中での安定性が高いアルカリ金属イオン及び/又はアルカリ土類金属イオンが好ましい。

40

【0047】

不飽和脂肪酸としては、具体的には、クロトン酸（炭素数4）、ミリストレイン酸（炭素数14）、パルミトレイン酸（炭素数16）、オレイン酸（炭素数18）、バクセン酸（炭素数18）、リノール酸（炭素数18）、リノレン酸（炭素数18）、エレオステアリン酸（炭素数18）、ミード酸（炭素数20）、アラキドン酸（炭素数20）、ネルボン酸（炭素数24）などが挙げられる。不飽和脂肪酸塩のカチオンとしては、特に限定なく種々のカチオンを用いることができるが、蓄電デバイス中での安定性が高いアルカリ金属イオン及び/又はアルカリ土類金属イオンが好ましい。

【0048】

50

イオン性化合物の表面親水性度は、フィラー表面の親水性及び疎水性の程度を表す指標である。具体的には、イオン性化合物の比表面積をガス吸着法にて測定する際に、吸着質として水蒸気を用いた場合のイオン性化合物の比表面積 (S_{Water}) を、吸着質として窒素を用いた場合のイオン性化合物の比表面積 (S_{Nitrogen}) で除して、表面親水性度 ($S_{\text{Water}} / S_{\text{Nitrogen}}$) を算出する。フィラー表面が親水的であれば、 S_{Water} が大きくなるため、 $S_{\text{Water}} / S_{\text{Nitrogen}}$ は大きくなり、フィラー表面が疎水的であれば、 S_{Water} が小さくなるため、 $S_{\text{Water}} / S_{\text{Nitrogen}}$ は小さくなる。なお、比表面積の測定は、J I S Z 8830:2013 に準じて行うものとする。

【0049】

イオン性化合物の表面親水性度は、0.10以上であり、好ましくは0.15以上であり、より好ましくは0.20以上であって、更に好ましくは0.25以上である。表面親水性度が0.10以上であることで、イオン性化合物の電解液に対する親和性が高まり、セパレータのイオン伝導性が向上する。また、イオン性化合物の表面親水性度は、0.80以下であり、好ましくは0.75以下であり、より好ましくは0.70以下であって、更に好ましくは0.65以下である。表面親水性度が0.80以下であると、イオン性化合物がポリオレフィン樹脂中に高度に分散し、凝集の発生を抑制できる。

【0050】

イオン性化合物の350及び550の重量減少量比とは、熱重量測定(TG)におけるイオン性化合物の350での重量減少量を、550での重量減少量で除した値である。表面処理されたイオン性化合物を加熱すると、常温~350の温度領域では、主に脱水及びフィラー表面との相互作用がない表面処理剤の昇華による重量減少が起こり、350~550の温度領域では、主にフィラー表面に相互作用している表面処理剤の熱分解が起こる。すなわち、フィラー表面に作用している表面処理剤の割合が多いと、350での重量減少量は小さく、550での重量減少量は大きくなるため、結果として350及び550の重量減少量比は小さくなる。フィラー表面に作用していない表面処理剤は、セパレータの製造工程において可塑剤に溶出して、製造設備に悪影響を与える可能性が高いため、重量減少量比は小さいことが好ましい。なお、熱重量測定は、汎用の熱重量測定装置を用いて、窒素雰囲気下で10/分の速度で室温(23)から600まで昇温して行うものとする。

【0051】

イオン性化合物の350及び550での重量減少量比は、0.03以上であり、0.05以上が好ましく、0.07以上がより好ましい。イオン性化合物の350及び550での重量減少量比は、0.10以上でもよく、0.12以上でもよく、0.15以上でもよい。重量減少量比が0.03以上であることで、吸着水を含むフィラーを使用することが可能になる。そのため、例えば、セパレータの製造コストを低減し易くなる。一方で、重量減少量比は、0.70以下であり、0.60以下が好ましく、0.50以下がより好ましい。重量減少量比は、0.45以下でもよく、0.40以下でもよい。重量減少量比が0.70以下であることで、イオン性化合物のポリオレフィン樹脂に対する分散性が向上すると共に、表面処理剤の可塑剤等への溶出が抑制できる。

【0052】

イオン性化合物の表面処理量は、表面処理されたイオン性化合物を100質量%とした場合に0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上である。イオン性化合物の表面処理量が0.1質量%以上であると、ポリオレフィン樹脂に対するイオン性化合物の親和性が向上し、イオン性化合物の凝集を抑制することができる。また、イオン性化合物の表面処理量は10質量%以下、好ましくは9質量%以下、より好ましくは8質量%以下である。イオン性化合物の表面処理量が10質量%以下であると、表面処理剤を均一にイオン性化合物に作用させられるため、余剰の表面処理剤を減らすことができる。表面処理剤の使用量が上記の範囲であることで、蓄電デバイスの安全性を向上させ易くなる。

【0053】

10

20

30

40

50

イオン性化合物を表面処理剤で処理する方法は、特に限定されないが、イオン性化合物に直接的に表面処理剤を添加する方法（固相法）；水又はアルコールなどの媒体中にイオン性化合物を分散させた上で、表面処理剤を添加する方法（湿式法）等を用いることができる。表面処理を均一に行う観点からは、媒体を用いる方法が好ましく、媒体の温度は、媒体沸点 - 60 以上の温度が好ましく、媒体沸点 - 50 以上の温度がより好ましく、媒体沸点 - 40 以上の温度が更に好ましい。一方で、作業性の観点からは、媒体沸点 - 10 以下の温度で表面処理を行うことが好ましい。

【0054】

《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は、蓄電デバイスの正極と負極の間に配置される電子絶縁性の隔膜であって、非常に小さな孔が多数集まって緻密な連通孔を形成した多孔構造を有しているため、電解液を含浸することでイオン伝導性を発現することができる。本実施形態の方法によって製造された蓄電デバイス用セパレータは、単独でも蓄電デバイスのセパレータとして十分に機能するが、必要に応じて、無機材料及び/又は有機材料を塗布して積層膜としてもよい。本実施形態の蓄電デバイスセパレータは、イオン伝導性及び耐熱性が高く、金属不純物量が少ないため、蓄電デバイスの入出力特性及び安全性を向上させることができる。

【0055】

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

【0056】

蓄電デバイス用セパレータの平均孔径は、蓄電デバイスの安全性と入出力特性を両立する観点から、好ましくは10 nm以上150 nm以下、より好ましくは20 nm以上130 nm以下、さらに好ましくは30 nm以上110 nm以下である。平均孔径は、組成比、押出シートの冷却速度、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度、熱固定時の延伸倍率、熱固定時の緩和率を制御すること、又はこれらを組み合わせることにより調整することができる。

【0057】

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

この場合、多孔膜の平均孔径 d (μm) と曲路率 a (無次元) は、空気の透過速度定数 R_{gas} (m³ / (m² · 秒 · Pa))、水の透過速度定数 R_{liq} (m³ / (m² · 秒 · Pa))、空気の分子速度 v_a (m / 秒)、水の粘度 η (Pa · 秒)、標準圧力 P_s (= 101325 Pa)、気孔率 ϵ (%)、膜厚 L (μm) から、次式を用いて求めた。

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

$$a = (d \times (v_a / 100) \times \eta / (3 L \times P_s \times R_{gas}))^{1/2}$$

ここで、 R_{gas} は透気度 (秒) から次式を用いて求めた。

$$R_{gas} = 0.0001 / (\text{透気度} \times (6.424 \times 10^{-4}) \times (0.01276 \times 10^{1325}))$$

また、 R_{liq} は透水性 (cm³ / (cm² · 秒 · Pa)) から次式を用いて求めた。

$$R_{liq} = \text{透水性} / 100$$

なお、透水性は次のように求めた。直径41 mmのステンレス製の透液セルに、あらかじめエタノールに浸しておいたセパレータをセットし、該セパレータのエタノールを水で洗浄した後、約50000 Paの差圧で水を透過させ、120秒間の透水量 (cm³) よ

10

20

30

40

50

り、単位時間・単位圧力・単位面積当たりの透水量を計算し、これを透水度とした。

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

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

【0058】

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

【0059】

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

【0060】

蓄電デバイス用セパレータの突刺強度は、好ましくは100gf以上、より好ましくは150gf以上、更に好ましくは200gf以上であって、好ましくは600gf以下、より好ましくは550gf以下、更に好ましくは500gf以下である。突刺強度を100gf以上に調整することは、蓄電デバイスを作製する際に脱落した活物質等による破膜を抑制する観点から好ましく、また、充放電に伴う電極の膨張収縮によって短絡する懸念を低減する観点からも好ましい。一方、突刺強度を600gf以下に調整することは、加熱時の配向緩和による収縮を低減できる観点から好ましい。

【0061】

蓄電デバイス用セパレータの粘度平均分子量は、200,000以上5,000,000以下であることが好ましく、より好ましくは300,000以上3,000,000以下、さらに好ましくは400,000以上1,000,000以下である。粘度平均分子量が200,000以上であると、熔融成形の際のメルトテンションが大きくなり成形性が良好になると共に、ポリオレフィン樹脂同士の絡み合いにより高強度となる傾向にある。粘度平均分子量が5,000,000以下であると、均一に熔融混練をすることが容易となり、シートの成形性、特に厚み安定性に優れる傾向にある。さらに、蓄電デバイス用セパレータとして使用した時に、セパレータの粘度平均分子量が100万未満であると、温度上昇時に孔を閉塞し易く、良好なフューズ機能が得られる傾向にあるため好ましい。

【0062】

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータに含有される金属不純物が少ない理由は必ずしも明らかでなく、本段落で説明する作用又は原理によるものに限定されないが、本実施形態のセパレータは、イオン性化合物の表面を修飾する表面処理剤が可塑剤に溶け出さないためと考えられる。表面処理剤の親水性部位は、イオン性化合物の表面に相互作用して、表面処理剤の疎水性部位はフィラー外側に位置することが理想である。しかしながら、表面処理の方法によっては、表面処理剤が凝集してミセルを形成すると考えられる。ミセルが可塑剤に接触すると、表面処理剤が可塑剤に溶解し、表面処理剤の作用によって製造設備の金属が溶出して、金属不純物化するものと推察される。

《蓄電デバイス用セパレータの製造方法》

本実施形態に係る蓄電デバイス用セパレータの製造方法では、赤外線 (IR) 吸光度比 $A_{1700-1800} / A_{2700}$ が0.01以上0.25以下である可塑剤と、ポリオレフィン樹脂と、イオン性化合物とを含有する混練物から可塑剤を抽出する。このような混練物からの可

10

20

30

40

50

塑剤の抽出は、製造設備からの金属溶出を抑制し、蓄電デバイス用セパレータに混入する金属不純物量を少なくして、蓄電デバイスの安全性を向上することができる。また、市販されている可塑剤を利用して、セパレータの製造容易性を向上させることもできる。可塑剤の抽出により形成された微多孔は、非水電解液が含浸されたセパレータがイオン伝導性を発現することに寄与する。

【0063】

本実施形態に係る蓄電デバイス用セパレータの製造方法に関して一例を記述するが、必ずしも本例に限定される訳ではない。蓄電デバイス用セパレータの製造方法は、例えば、以下の工程：

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

(2) 混練物を移送し、シート状に成形した後、冷却固化する工程、

(3) シート状成形体を面倍率20倍以上200倍未満で、少なくとも一軸方向に延伸する工程、並びに

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

【0064】

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

【0065】

少なくとも1種の可塑剤は、IR吸光度比 $A_{1700-1800} / A_{2700}$ が0.01以上0.25以下であり、好ましくは0.02以上0.23以下であって、より好ましくは0.03以上0.21以下である。IR吸光度比 $A_{1700-1800} / A_{2700}$ が0.25以下であると、製造設備からの金属溶出が抑制されるため、セパレータに混入する金属不純物量が少なく、蓄電デバイスの安全性を向上することができる。また、IR吸光度比が0.01以上であると、市販されている可塑剤を利用できる。そのため、セパレータを製造し易くなる。

【0066】

可塑剤のIR吸光度比 $A_{1700-1800} / A_{2700}$ とは、可塑剤の透過IRスペクトルの1700~1800 cm^{-1} の範囲内での最大の吸光度 $A_{1700-1800}$ と、2700 cm^{-1} での吸光度 A_{2700} との比を指す。可塑剤のIR吸光度は、可塑剤とポリオレフィン樹脂とイオン性化合物の混練後に測定され、より詳細には、ポリオレフィン樹脂、イオン性化合物、及び可塑剤を溶融混練し、溶融混練物からブリードしてきた可塑剤の透過IRスペクトルを測定する。 A_{2700} は、可塑剤に由来する赤外吸収であり、 $A_{1700-1800}$ は、表面処理剤に由来する赤外吸収が検出される場合があり、IR吸光度比 $A_{1700-1800} / A_{2700}$ は、可塑剤に溶出してきた表面処理剤量の指標となる。

$A_{1700-1800}$ は、可塑剤の透過IRスペクトルの1700~1800 cm^{-1} の範囲内での吸光度の最大値と定義する。分解能を向上させる観点から、2700 cm^{-1} の吸光度は、0.5以上1.0以下になるように測定条件を調整して、可塑剤の透過IRスペクトルを測定することが望ましい。なお、透過IRスペクトルは、一般的なフーリエ変換赤外分光光度計を用いて容易に測定することができる。

【0067】

可塑剤としては、特に限定されないが、ポリオレフィン樹脂の融点以上において均一溶液を形成し得る不揮発性溶媒を用いることが好ましい。このような不揮発性溶媒の具体例としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス等の炭化水素類；フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル等のエステル類；オレイルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール等が挙げられる。なお、これらの可塑剤は、抽出後、蒸留等の操作により回収して再利用してよい。さらに、好ましくは、樹脂混練装置に投入する前に、ポリ

オレフィン樹脂、イオン性化合物、その他の添加剤、及び可塑剤を、予めヘンシェルミキサー等を用いて所定の割合で事前混練しておく。より好ましくは、事前混練においては、可塑剤はその一部のみを投入し、残りの可塑剤は、樹脂混練装置に適宜加温しサイドフィードしながら混練する。このような混練方法を用いることにより、可塑剤の分散性が高まり、後の工程で樹脂組成物と可塑剤の熔融混練物のシート状成形体を延伸する際に、破膜することなく高倍率で延伸することができる傾向にある。

【0068】

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

10

【0069】

ポリオレフィン樹脂、イオン性化合物、及び可塑剤の比率は、これらを均一に熔融混練して、シート状に成形できる範囲であれば特に限定はない。例えば、ポリオレフィン樹脂、イオン性化合物、及び可塑剤から成る組成物中に占める可塑剤の質量分率は、好ましくは10～90質量%、より好ましくは20～80質量%である。可塑剤の質量分率が90質量%以下であると、熔融成形時のメルトテンションが成形性向上のために十分なものとなる傾向にある。一方、可塑剤の質量分率が10質量%以上であると、ポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤との混合物を高倍率で延伸した場合でもポリオレフィン分子鎖の切断が起こらず、均一かつ微細な孔構造を形成し易く、強度も増加し易い。

【0070】

20

(2)の工程では、熔融混練物をシート状に成形する。シート状成形体を製造する方法としては、例えば、熔融混練物を、Tダイ等を介してシート状に押出し、熱伝導体に接触させて樹脂成分の結晶化温度より十分に低い温度まで冷却して固化する方法が挙げられる。冷却固化に用いられる熱伝導体としては、金属、水、空気、又は可塑剤等が挙げられる。これらの中でも、熱伝導の効率が高いため、金属製のロールを用いることが好ましい。また、押出した混練物を金属製のロールに接触させる際に、ロール間で挟み込むことは、熱伝導の効率がさらに高まると共に、シートが配向して膜強度が増し、シートの表面平滑性も向上する傾向にあるためより好ましい。熔融混練物をTダイからシート状に押出す際のダイリップ間隔は200 μ m以上3,000 μ m以下であることが好ましく、500 μ m以上2,500 μ m以下であることがより好ましい。ダイリップ間隔が200 μ m以上

30

【0071】

また、シート状成形体を圧延してもよい。圧延は、例えば、ダブルベルトプレス機等を使用したプレス法にて実施することができる。圧延を施すことにより、特に表層部分の配向を増すことができる。圧延面倍率は1倍を超えて3倍以下であることが好ましく、1倍を超えて2倍以下であることがより好ましい。圧延倍率が1倍を超えると、面配向が増加し、最終的に得られる多孔膜の膜強度が増加する傾向にある。一方、圧延倍率が3倍以下

40

【0072】

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

【0073】

延伸処理としては、一軸延伸又は二軸延伸のいずれも好適に用いることができるが、得られるセパレータの強度を向上させる観点から二軸延伸が好ましい。シート状成形体を二軸方向に高倍率延伸すると、分子が面方向に配向し、最終的に得られるセパレータが裂け

50

難くなり、高い突刺強度を有するものとなる。延伸方法としては、例えば、同時二軸延伸、逐次二軸延伸、多段延伸、多数回延伸等の方法を挙げることができる。突刺強度の向上、延伸の均一性、フューズ特性の観点からは同時二軸延伸が好ましい。また面配向の制御容易性の観点からは逐次二軸延伸が好ましい。

【0074】

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

10

【0075】

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

【0076】

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

20

【0077】

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

30

【0078】

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

【0079】

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

40

【0080】

延伸操作は、膜のMD及び/又はTDに好ましくは1.1倍以上、より好ましくは1.2倍以上の延伸を施すことが、さらなる高強度かつ高気孔率な多孔膜が得られる観点から好ましい。緩和操作は、膜のMD及び/又はTDへの縮小操作のことである。緩和率とは、緩和操作後の膜の寸法を緩和操作前の膜の寸法で除した値のことである。なお、MDとTDの双方を緩和した場合は、緩和率は、MDの緩和率とTDの緩和率を乗じた値のこと

50

である。緩和率は、1.0以下であることが好ましく、0.97以下であることがより好ましく、0.95以下であることがさらに好ましい。緩和率は膜品位の観点から0.5以上であることが好ましい。緩和操作は、MDとTDの両方向で行ってもよいが、MDとTDの片方だけ行ってもよい。

【0081】

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

10

【0082】

《蓄電デバイス》

本実施形態の蓄電デバイスは、正極と、負極と、本実施形態の方法によって製造された蓄電デバイス用セパレータとを備える。蓄電デバイスとしては、具体的には、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、ナトリウム二次電池、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウム二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カルシウム二次電池、カルシウムイオン二次電池、アルミニウム二次電池、アルミニウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、レドックスフロー電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、亜鉛空気電池などが挙げられる。上記の中でも、実用性の観点から、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、又はリチウムイオンキャパシタが好ましく、より好ましくはリチウムイオン二次電池である。

20

【0083】

本実施形態の蓄電デバイスは、例えば、以下の工程：

(1) 正極と負極を、上記の蓄電デバイス用セパレータを介して重ね合わせて外装体に装填する工程；及び

(2) 非水電解液を前記外装体に注入して、外装体を封止する工程；

を含む方法により、製造することができる。

具体的には、上述の正極と負極とを、セパレータを介して重ね合わせて、必要に応じて捲回して、積層電極体又は捲回電極体とした後、これを外装体に装填し、正負極と外装体の正負極端子とをリード体などを介して接続し、さらに、環状カーボネート及び/又は鎖状カーボネートなどの非水溶媒とリチウム塩などの電解質を含有する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。蓄電デバイスの外装体としては、特に限定されないが、金属製の缶容器、又は金属箔ラミネートフィルムから成るラミネート容器などを好適に用いることができる。なお、蓄電デバイスの形状としては、特に限定されず、一例を挙げると、円筒形、角型、コイン型、扁平形、シート状などの形状が採用される。

30

【0084】

《正極》

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

40

【0085】

正極活物質としては、特に限定されないが、正極活物質の構造安定性の観点から、好ましくは、一般式 $LiNi_xCo_yMa_{1-x-y}O_2$ 〔式中、 Ma は、 Mn 及び Al から成る群より選ばれる一種以上を表し、 $0 < x < 1$ であって、 $0 < y < 1$ であり、かつ $x + y < 1$ である。〕で示される層状酸化物正極活物質；一般式 $LiMn_{2-x}Mb_xO_4$ 〔式中、 Mb は遷移金属から成る群より選ばれる一種以上を表し、かつ $0.2 < x < 0.7$ である。〕で示されるスピネル型酸化物正極活物質； Li_2MCO_3 と $LiMO_2$ 〔式中、 Mc 及び M

50

d は、別個独立に遷移金属から成る群より選ばれる一種以上を表す。〕との複合酸化物であって、一般式 $z \text{Li}_2\text{M}_c\text{O}_3 - (1 - z) \text{LiM}_d\text{O}_2$ 〔式中、 M_c 及び M_d は、別個独立に遷移金属から成る群より選ばれる一種以上を表し、かつ $0.05 \leq z \leq 0.95$ である。〕で示される Li 過剰層状酸化物正極活物質； $\text{LiMe}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 〔式中、 M_e は、 Mn 及び Co から成る群より選ばれる一種以上を表し、かつ $0 \leq x \leq 1$ である。〕で示されるオリビン型正極活物質；及び $\text{Li}_2\text{MfPO}_4\text{F}$ 〔式中、 M_f は、遷移金属から成る群より選ばれる一種以上を示す。〕から成る群より選ばれる一種以上の正極活物質などが挙げられる。

【0086】

一般式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Ma}_{1-x-y}\text{O}_2$ 〔式中、 M_a は、 Mn 及び Al から成る群より選ばれる一種以上を表し、 $0 \leq x \leq 1$ であって、 $0 \leq y \leq 1$ であり、かつ $x + y \leq 1$ である。〕で示される層状酸化物正極活物質としては、構造安定性の観点から、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 〔式中、 $0 \leq x \leq 1$ であって、 $0 \leq y \leq 1$ であり、かつ $x + y \leq 1$ である。〕又は $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ 〔式中、 $0.7 \leq x \leq 1$ であって、 $0 \leq y \leq 0.3$ であり、かつ $x + y \leq 1$ である。〕で示される組成を有することが好ましい。より好ましい組成としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 〔式中、 $0.3 \leq x \leq 1$ であって、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、かつ $x + y \leq 1$ である。〕、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を挙げることができる。

【0087】

《負極》

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

【0088】

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

【0089】

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

【0090】

本実施形態の蓄電デバイスは、入出力特性及び耐久性が高く、安全性にも優れることから、車載用電源として好適に用いられるのみでなく、スマートフォン若しくはドローンなどの民生機器用電源、又は定置用電源としても幅広く利用することができる。

【実施例】

【0091】

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、

以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において使用された分析方法及び評価方法は、以下の通りである。

【0092】

(1) 膜厚 (μm)

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

【0093】

(2) 気孔率 (%)

10 cm × 10 cm 角の試料をセパレータから切り取り、その体積 (cm³) と質量 (g) を求め、それらと膜密度 (g / cm³) より、次式を用いて気孔率を計算した。

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

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

【0094】

(3) 透気度 (秒 / 100 ml)

J I S P - 8 1 1 7 準拠のガーレー式透気度計 (東洋精機社製) にて、試料の透気度を測定した。

【0095】

(4) 突刺強度 (gf)

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

【0096】

(5) 可塑剤の I R スペクトル測定

後述の実施例及び比較例に記載の方法で作製された混練物よりブリードしてきた可塑剤の透過 I R スペクトルを、フーリエ変換赤外分光光度計「670 F T I R」(アジレント・テクノロジー社製)を用いて測定した。得られた透過 I R スペクトルの 1700 ~ 1800 cm⁻¹ の範囲内での吸光度の最大値を A_{1700~1800}、2700 cm⁻¹ での吸光度を A₂₇₀₀ として、A_{1700~1800} を A₂₇₀₀ で除することで I R 吸光度比 A_{1700~1800} / A₂₇₀₀ を算出した。

【0097】

(6) 金属溶出量の評価

後述の実施例及び比較例に記載の方法で作製された混練物を 50 g 測り取り、セパレータの製造設備を模擬した試験片 (炭素鋼, 幅: 10 mm, 長さ: 50 mm, 厚み: 5 mm) を混練物で包み込み、P F A ボトルに封入した。200 に設定した恒温槽「P L M - 73 S」(二葉科学社製) にて、P F A ボトルを 1 週間保管した。1 週間後に試験片を取り出して、試験片の表面を顕微鏡で観察し、金属が溶け出して形成された穴の個数をカウントした。具体的には、試験片の任意の 1 mm² 中に形成された穴が 0 個のときは (良好)、1 ~ 9 個のときは (許容)、10 個以上のときは × (不良) として評価した。

【0098】

(7) リチウムイオン二次電池を用いた試験

《正極シートの作製》

正極活物質として L i N i_{1/3} M n_{1/3} C o_{1/3} O₂ (日本化学工業社製) と、導電助剤としてアセチレンブラック粉末 (電気化学工業社製) と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン溶液 (クレハ社製) とを、90 : 6 : 4 の固形分質量比で混合し、分散溶媒として N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) を固形分 40 質量% となるように添加し、更に混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を、厚さ 20 μm の集電材料としてのアルミニウム箔の両面に塗布し、溶剤を乾燥除去し、その後、塗布されたアルミニウム箔をロールプレスで圧延して、正極シートを得た。

【0099】

《負極シートの作製》

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

【0100】

《非水電解液の調製》

非水溶媒としてのエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比1：2で混合した混合溶媒に、LiPF₆を1mol/L含有させた溶液を調製した。

【0101】

《リチウムイオン二次電池の作製》

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

【0102】

《リチウムイオン二次電池の初充放電》

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

【0103】

《リチウムイオン二次電池の20C放電試験》

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

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

【0104】

《リチウムイオン二次電池のサイクル試験》

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

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

10

20

30

40

50

の放電容量 $\times 100$

【0105】

(8) イオン性化合物の表面親水性度

イオン性化合物をガラス管に 0.5 g 量り取り、 0.001 mmHg 以下の圧力下、 150°C で 18 時間真空脱気を行った。次に、多検体高性能比表面積・細孔分布測定装置「3Flex」(Micromeritics社製)にて、JIS Z 8830:2013に準じて、吸着質として窒素又は水蒸気を用いて、イオン性化合物の比表面積を測定した。吸着質として水蒸気を使用したときに得られた比表面積(S_{Water})を、吸着質として窒素を使用したときに得られた比表面積(S_{Nitrogen})で除することで、イオン性化合物の表面親水性度($S_{\text{Water}} / S_{\text{Nitrogen}}$)を算出した。

10

【0106】

(9) イオン性化合物の350 及び550 での重量減少量比

示差熱重量同時測定装置「TG/DTA6200」(日立ハイテクサイエンス社製)にて、窒素雰囲気下で室温(23°C)から 600°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で、イオン性化合物を昇温し、350 及び550 の重量減少量を計測した。次いで、350 での重量減少量を、550 での重量減少量で除することで、重量減少量比を算出した。

【0107】

(10) 150 熱収縮率(%)

セパレータを一辺 100 mm の正形状に切り出し、予め 150°C に熱してある熱風乾燥機にサンプルを入れ、1時間後の寸法収縮率(%)を求めた。サンプルは、乾燥機の内壁等に付着しないよう、またサンプル同士が融着しないようコピー紙等の上に乗せた。

20

【0108】

[実施例1]

《イオン性化合物の表面処理》

200 mL の水に、 50 g の硫酸バリウム(平均粒径 50 nm)を投入し、攪拌しながら 70°C に温度調整した。硫酸バリウムの8質量%に相当するステアリン酸を含有する、2-イソプロパノール溶液を少しずつ添加して、 70°C で30分間攪拌した。次いで、ステアリン酸の1/2の物質質量に相当する水酸化バリウムを含有する水溶液を少しずつ滴下して、30分間攪拌した。その後、固体を濾別して乾燥した後に、粉碎して微粉化することで、表面処理された硫酸バリウム粉末を得た。得られた粉体の表面親水性度及び重量減少量比を測定した結果を表1に示す。

30

《セパレータの製造》

粘度平均分子量70万の高密度ポリエチレン(UH650, 旭化成社製)と、上述のようにして作製した硫酸バリウム粉末と、可塑剤として 40°C の動粘度が 70.6 cSt である流動パラフィンと、及び酸化防止剤としてテトラキス-[メチレン-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンとを表1に示す割合で混合し、ラボプラストミル(東洋精機社製)を用いて 200°C で混練した。

なお、混練物からブリードしてきた可塑剤のIRスペクトルを測定した。得られたIRスペクトルを図1に示し、IR吸光度比を表1に示す。また、混練物を用いて実施した金属溶出量の評価結果を表1に示す。

40

次に、混練物を 150°C で 10 MPa の圧力でプレスして成形した後に、 25°C で冷却して、厚さ 1 mm の原反シートを作製した。原反シートを同時二軸延伸機にセットして、 120°C 環境下で 7×7 倍に同時二軸延伸した。次いで、延伸された原反シートを取り出し、塩化メチレンに浸漬して可塑剤を抽出して、セパレータを得た。得られたセパレータの評価結果を表1に示す。

【0109】

[実施例2]

実施例1で用いたステアリン酸に代えて、オレイン酸を使用したこと以外、実施例1と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表1に示す。なお、得られたIRスペクトルを図2に示す。

50

【 0 1 1 0 】

[実施例 3]

実施例 1 で用いた硫酸バリウム（平均粒径 5 0 n m ）に代えて、リン酸ナトリウム（平均粒径 5 0 0 n m ）を使用して、リン酸ナトリウムの 5 質量％に相当するステアリン酸を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 1 に示す。なお、得られた I R スペクトルを図 3 に示す。

【 0 1 1 1 】

[比較例 1]

実施例 1 の混合物原料に代えて、粘度平均分子量 7 0 万の高密度ポリエチレン（U H 6 5 0 , 旭化成社製）と、可塑剤として 4 0 の動粘度が 7 0 . 6 c S t である流動パラフィンと、酸化防止剤としてテトラキス - [メチレン - (3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンとを表 1 に示す割合で混合した原料を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 1 に示す。比較例 1 ではイオン性化合物を使用しなかったため、イオン性化合物を含有しない混練物からブリードしてきた可塑剤の透過 I R スペクトルを測定して I R 吸光度比を表 1 に示した。なお、得られた I R スペクトルを図 4 に示す。

10

【 0 1 1 2 】

[比較例 2]

実施例 1 のイオン性化合物の表面処理を室温（ 2 3 ）で行ったこと以外、実施例 1 と同様にして、セパレータを作製した。得られた粉体の表面親水性度及び重量減少量比を測定した結果を表 1 に示す。また、得られたセパレータの評価結果を表 1 に示す。なお、得られた I R スペクトルを図 5 に示す。

20

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
セパレータの原料	ホリオレフィン樹脂	HDPE 25	HDPE 25	HDPE 25	HDPE 35	HDPE 25
	種類	BaSO ₄ 10	BaSO ₄ 10	Na ₃ PO ₄ 10	-	BaSO ₄ 10
	使用量 (質量部)	0.38	0.44	0.47	-	0.84
	イオン性化合物の表面処理剤の種類	ステアリン酸パリウム	オレイン酸パリウム	ステアリン酸パリウム	-	ステアリン酸パリウム
	表面親水性度	0.11	0.14	0.21	-	0.71
可塑性	350℃及び550℃の重量減少比	65	65	65	65	65
	使用量 (質量部)	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
	酸化防止剤	20	20	23	20	22
セパレータの特性	膜厚 (μm)	59	58	62	48	57
	気孔率 (%)	90	90	85	220	100
	透気度 (秒/100cc)	520	510	480	550	500
	突刺強度 (gf)	0.13	0.12	0.17	0.10	0.27
	IR吸光度比	○	○	△	○	×
リチウム二次電池の試験	金属溶出量	62	61	63	70	66
	150℃熱収縮率 (%)	22	22	23	9	20
	200℃容量維持率 (%)	80	81	80	74	78
	100サイクル後容量維持率 (%)					

【0113】

[実施例 4]

《イオン性化合物の表面処理》

300 mLの水に、50 gの硫酸バリウム（平均粒径50 nm）を投入し、攪拌しながら70 に温度調整した。硫酸バリウムの4質量%に相当するステアリン酸を含有する、2-イソプロパノール溶液を少しずつ添加して、70 で30分間攪拌した。次いで、ス

10

20

30

40

50

テアリン酸の 1 / 2 の物質量に相当する水酸化バリウムを含有する水溶液を少しずつ滴下して、60 分間撹拌した。その後、固体を濾別して乾燥した後に、粉碎して微粉化することで、表面処理された硫酸バリウム粉末を得た。得られた粉体の表面親水性度及び重量減少量比を測定した結果を表 2 に示す。

《セパレータの製造》

粘度平均分子量 70 万の高密度ポリエチレン (UH650, 旭化成社製) と、上述のようにして作製した硫酸バリウム粉末と、可塑剤として 40 の動粘度が 70 . 6 cSt である流動パラフィンと、及び酸化防止剤としてテトラキス - [メチレン - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンとを表 2 に示す割合で混合し、ラボプラストミル (東洋精機社製) を用いて 200 で混練した。

10

なお、混練物からブリードしてきた可塑剤の IR スペクトルを測定した。得られた IR 吸光度比を表 2 に示す。また、混練物を用いて実施した金属溶出量の評価結果を表 2 に示す。

次に、混練物を 150 で 10 MPa の圧力でプレスして成形した後に、25 で冷却して、厚さ 1 mm の原反シートを作製した。原反シートを同時二軸延伸機にセットして、120 環境下で 7 × 7 倍に同時二軸延伸した。次いで、延伸された原反シートを取り出し、塩化メチレンに浸漬して可塑剤を抽出して、セパレータを得た。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【0114】

[実施例 5]

20

実施例 4 で用いた硫酸バリウムの 4 質量% に相当するステアリン酸に代えて、硫酸バリウムの 2 質量% に相当するステアリン酸を使用したこと以外、実施例 4 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【0115】

[実施例 6]

実施例 4 で用いた硫酸バリウム (平均粒径 50 nm) に代えて、リン酸ナトリウム (平均粒径 500 nm) を使用して、リン酸ナトリウムの 2 . 5 質量% に相当するステアリン酸を用いたこと以外、実施例 4 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【0116】

30

[実施例 7]

実施例 5 で用いたリン酸ナトリウムの 2 . 5 質量% に相当するステアリン酸に代えて、リン酸ナトリウムの 1 . 25 質量% に相当するステアリン酸を用いたこと以外、実施例 5 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【0117】

[実施例 8]

実施例 4 で用いたステアリン酸に代えて、ラウリン酸を使用したこと以外、実施例 4 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【0118】

[実施例 9]

40

実施例 4 で用いたステアリン酸に代えて、カプリル酸を使用したこと以外、実施例 4 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【0119】

[実施例 10]

実施例 4 で用いたステアリン酸に代えて、ミリストレイン酸を使用したこと以外、実施例 4 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

【0120】

[比較例 3]

実施例 4 でセパレータ作製に用いた表面処理された硫酸バリウムに代えて、表面処理を

50

行わずに硫酸バリウムをそのまま用いて、セパレータを作製した。得られたセパレータは、硫酸バリウムが顕著に凝集しており、品質が劣っていた。

【 0 1 2 1 】

[比較例 4]

実施例 4 でセパレータ作製に用いた表面処理された硫酸バリウムに代えて、後述の方法で表面処理を行った硫酸バリウムを用いたこと以外、実施例 4 と同様に、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

《イオン性化合物の表面処理》

300 mL の水に、50 g の硫酸バリウム（平均粒径 50 nm）を投入し、攪拌しながら 70 に温度調整した。硫酸バリウムの 4 . 3 質量％に相当するステアリン酸ナトリウムを含有する水溶液を少しずつ添加して、70 で 30 分間攪拌した。次いで、ステアリン酸ナトリウムの 2 倍の物質質量に相当する塩化水素を含有する塩酸を少しずつ滴下して、60 分間攪拌した。その後、固体を濾別して乾燥した後に、粉碎して微粉化することで、表面処理された硫酸バリウム粉末を得た。得られた粉体の表面親水性度及び重量減少量比を測定した結果を表 2 に示す。

10

【 0 1 2 2 】

[比較例 5]

実施例 4 で用いた硫酸バリウムの 4 質量％に相当するステアリン酸に代えて、硫酸バリウムの 16 質量％に相当するステアリン酸を使用したこと以外、実施例 4 と同様に、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 2 に示す。

20

【表 2】

		比較例4		比較例5		比較例3		比較例4		比較例5	
セパレータの原料	ポリオレフィン樹脂	種類	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE	HDPE
		使用量(質量部)	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		種類	BaSO ₄	BaSO ₄	Na ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄
		使用量(質量部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		表面処理剤の種類 表面親水性度 350℃及び550℃ の重量減少比	ステアリン酸バリウム 0.64 0.22	ステアリン酸バリウム 0.71 0.34	ステアリン酸バリウム 0.69 0.31	ステアリン酸バリウム 0.73 0.48	ステアリン酸バリウム 0.56 0.30	ステアリン酸バリウム 0.49 0.39	ステアリン酸バリウム 0.55 0.25	ステアリン酸バリウム 0.91 0.87	ステアリン酸バリウム 0.07 0.02
	可塑剤	使用量(質量部)	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	酸化防止剤	使用量(質量部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
セパレータの特性		膜厚(μm)	22	24	26	28	21	20	22	24	20
		気孔率(%)	62	64	65	68	61	60	61	54	51
		透気度(秒/100cc)	60	45	75	65	70	65	75	120	190
		突刺強度(gf)	500	490	470	450	490	480	490	420	430
		IR吸光度比	0.14	0.13	0.15	0.14	0.15	0.14	0.13	0.28	0.26
リチウムイオン二次電池の試験		金属溶出量	○	○	○	○	○	○	×	△	
		150℃熱収縮率(%)	61	60	62	62	63	62	62	66	68
		200℃容量維持率(%)	27	30	24	26	24	25	24	17	12
		100サイクル後容量維持率(%)	79	81	81	82	80	81	80	77	80

【0123】

[実施例11]

《イオン性化合物の表面処理》

実施例4と同様にして、表面処理された硫酸バリウム粉末を作製した。得られた粉体の表面親水性度及び重量減少量を測定した結果を表3に示す。

《セパレータの製造》

10

20

30

40

50

粘度平均分子量 200 万の超高分子量ポリエチレン (UH850, 旭化成社製) と、上述のようにして作製した硫酸バリウム粉末と、可塑剤として 40 の動粘度が 70.6 cSt である流動パラフィンと、及び酸化防止剤としてテトラキス - [メチレン - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンとを表 3 に示す割合で混合し、ラボプラストミル (東洋精機社製) を用いて 200 で混練した。

なお、混練物からブリードしてきた可塑剤の IR スペクトルを測定した。得られた IR 吸光度比を表 3 に示す。また、混練物を用いて実施した金属溶出量の評価結果を表 3 に示す。

次に、混練物を 180 で 10 MPa の圧力でプレスして成形した後に、25 で冷却して、厚さ 1 mm の原反シートを作製した。原反シートを同時二軸延伸機にセットして、105 環境下で 7 × 7 倍に同時二軸延伸した。次いで、延伸された原反シートを取り出し、塩化メチレンに浸漬して可塑剤を抽出して、セパレータを得た。得られたセパレータの評価結果を表 3 に示す。

【0124】

[実施例 12]

実施例 11 で用いたセパレータ原料に代えて、表 3 に示した原料を用いた以外、実施例 11 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 3 に示す。

【0125】

[実施例 13]

実施例 11 で用いたセパレータ原料に代えて、表 3 に示した原料を用いた以外、実施例 11 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 3 に示す。

【0126】

[実施例 14]

実施例 11 で用いたセパレータ原料に代えて、表 3 に示した原料を用いた以外、実施例 11 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 3 に示す。

【0127】

[実施例 15]

実施例 11 で用いたセパレータ原料に代えて、表 3 に示した原料を用いた以外、実施例 11 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 3 に示す。

【0128】

[実施例 16]

実施例 11 で用いた表面処理された硫酸バリウムに代えて、実施例 6 で作製した表面処理されたリン酸ナトリウムを用いたこと以外、実施例 11 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 3 に示す。

【0129】

[実施例 17]

実施例 13 で用いた表面処理された硫酸バリウムに代えて、実施例 6 で作製した表面処理されたリン酸ナトリウムを用いたこと以外、実施例 13 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 3 に示す。

【0130】

[比較例 6]

実施例 14 でセパレータ作製に用いた表面処理された硫酸バリウムに代えて、表面処理を行わずに硫酸バリウムをそのまま用いて、セパレータの作製を試みたところ、延伸工程で原反シートが破れ、セパレータを作製することができなかった。

【0131】

[比較例 7]

10

20

30

40

50

実施例 1 4 でセパレータ作製に用いた表面処理された硫酸バリウムに代えて、比較例 4 で作製した表面処理された硫酸バリウムを用いたこと以外、実施例 1 4 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 2 】

[比較例 8]

実施例 1 4 でセパレータ作製に用いた表面処理された硫酸バリウムに代えて、比較例 5 で作製した表面処理された硫酸バリウムを用いたこと以外、実施例 1 4 と同様にして、セパレータを作製した。得られたセパレータの評価結果を表 3 に示す。

【表 3】

			実施例11 実施例12 実施例13 実施例14 実施例15 実施例16 実施例17 比較例6 比較例7 比較例8																		
セパレータの原料	ポリオレフィン樹脂	種類																			
		使用量(質量部)	14	9	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE	
		種類	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄	
		使用量(質量部)	56	61	66	70	73	56	66	70	73	56	66	70	73	56	66	70	73	56	66
		表面処理剤の種類	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム	ステアリン酸バリアム
セパレータの原料	イオン性化合物	表面親水性度	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.69	0.69	0.91	0.07	0.07	
		350℃及び550℃の重量減少比	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.31	0.31	0.87	0.02	0.02	
		可塑剤	30	30	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
		酸化防止剤	0.014	0.009	0.007	0.007	0.003	0.003	0.002	0.014	0.007	0.007	0.014	0.007	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
		セパレータの特性		膜厚(μm)	22	23	21	20	21	24	25	25	30	27	27	27	27	27	27	27	27
気孔率(%)	58			60	62	63	63	61	68	68	61	61	68	68	61	61	68	68	55	44	
透気度(秒/100cc)	105			100	95	80	75	80	70	70	75	80	70	70	75	80	70	70	120	290	
突刺強度(gf)	180			130	100	70	30	120	70	70	30	120	70	70	30	120	70	70	420	40	
IR吸光度比	0.12			0.13	0.13	0.14	0.15	0.16	0.19	0.19	0.15	0.16	0.19	0.19	0.15	0.16	0.19	0.19	0.34	0.36	
セパレータの特性		金属溶出量	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	×	×	×	
		150℃熱収縮率(%)	28	21	12	1	0	20	8	8	0	20	8	8	0	20	8	8	32	52	
		200容量維持率(%)	20	21	22	23	24	23	23	23	24	23	23	23	24	23	23	23	18	6	
		100μl/ル後容量維持率(%)	80	81	81	82	80	82	83	83	80	82	82	83	80	82	82	83	78	76	
		二次電池の試験	リチウムイオン																		

【0133】

表1～3より、実施例1～17は、イオン性化合物を含有しない比較例1と比較して、20℃放電容量及び100サイクル後容量維持率が高く、150℃熱収縮率が小さい。したがって、本実施形態のセパレータは、蓄電デバイスの出力特性及び耐久性を向上させるだけでなく、安全性の向上にも寄与することが分かる。

【0134】

10

20

30

40

50

また、実施例 1 ~ 17 は、イオン性化合物に適切に表面処理が施されていない比較例 2、4、5、7 及び 8 と比較して、金属溶出量が顕著に少ない。なお、表中、比較例 5 と、実施例 3、16 及び 17 とは、いずれも金属溶出量が 評価であるが、実施例 3、16 及び 17の方が比較例 5 よりも金属溶出量が少ないことが上記の実験により確かめられた。したがって、本実施形態のセパレータは、金属不純物を含まず、蓄電デバイスの安全性を向上する観点から優れていることが分かる。

【0135】

次いで、実施例 1 ~ 17 は、イオン性化合物に表面処理が施されていない比較例 3 及び 6 と比較して、セパレータの製造が容易であり、イオン性化合物の凝集が抑制されていることから、品質面で優位性がある。

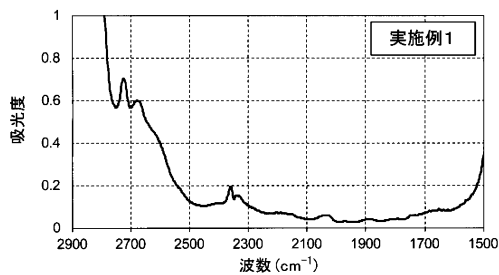
10

【0136】

以上のことから、ポリオレフィン樹脂とイオン性化合物を含有する多孔質層を有し、前記多孔質層中のイオン性化合物の含有量が 5 質量%以上 99 質量%以下であって、前記イオン性化合物に特定の表面処理が施されている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良好に機能して、蓄電デバイスの出力特性及び耐久性を向上するだけでなく、安全性の向上にも資することが明確となった。

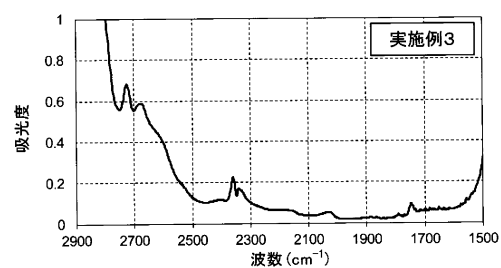
【図 1】

図1



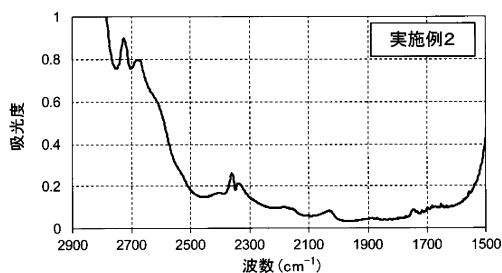
【図 3】

図3



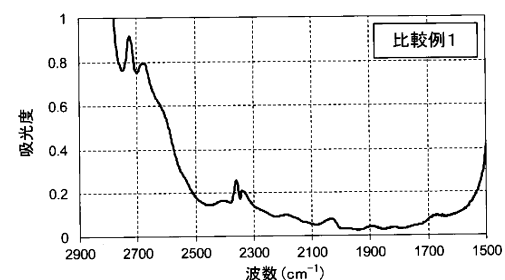
【図 2】

図2



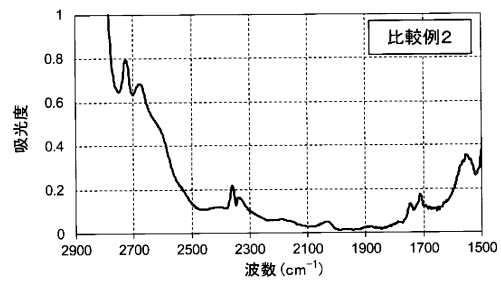
【図 4】

図4



【図 5】

図5



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 G 11/06	(2013.01)	H 0 1 M 10/0587
H 0 1 G 11/52	(2013.01)	H 0 1 G 11/06
		H 0 1 G 11/52

(72)発明者 村上 将人
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72)発明者 稲葉 真太郎
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72)発明者 久光 伸弥
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72)発明者 稲垣 大助
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72)発明者 畑山 博司
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開2009-197096(JP,A)
特開2016-031833(JP,A)
特開2013-070006(JP,A)
特開2007-095440(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	2 / 1 6
H 0 1 G	1 1 / 0 6
H 0 1 G	1 1 / 5 2
H 0 1 M	1 0 / 0 5 2
H 0 1 M	1 0 / 0 5 6 6
H 0 1 M	1 0 / 0 5 8 5
H 0 1 M	1 0 / 0 5 8 7