

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号

特許第7021403号
(P7021403)

(45)発行日 令和4年2月16日(2022.2.16)

(24)登録日 令和4年2月7日(2022.2.7)

(51)Int.Cl.

F I

H 01 M	50/417	(2021.01)	H 01 M	50/417
H 01 M	50/449	(2021.01)	H 01 M	50/449
H 01 M	50/489	(2021.01)	H 01 M	50/489
H 01 M	50/451	(2021.01)	H 01 M	50/451
H 01 M	50/457	(2021.01)	H 01 M	50/457

請求項の数 39 (全 128 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-562892(P2021-562892)
 (86)(22)出願日 令和3年3月12日(2021.3.12)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2021/010231
 審査請求日 令和3年10月21日(2021.10.21)
 (31)優先権主張番号 特願2020-71808(P2020-71808)
 (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2020-183261(P2020-183261)
 (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

(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】複合型積層化学架橋セパレータ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

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層ずつ備える積層構造を有するポリオレフィン微多孔膜であって、

前記A層と前記B層の少なくとも一方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)前記官能基同士が縮合反応するか、(2)前記官能基が前記蓄電デバイス内部の化学物質と反応するか、又は(3)前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ポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】

前記化学物質が、前記ポリオレフィン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、請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項3】

前記A層又は前記B層は、前記官能基を含まない層であり、かつ前記官能基を含まない層の厚みに対して前記官能基を含む層の厚みの比が、0.08~6.50である、請求項1又は2に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項4】

前記A層又は前記B層は、前記官能基を含まない層であり、前記官能基を含まない層にはポリエチレンが含まれ、かつ前記ポリエチレンの結晶化度が、60%~99%である、請

求項1～3のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項5】

前記ポリエチレンの結晶子サイズが、10nm～50nmである、請求項4に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項6】

前記架橋構造が、前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、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項7】

前記非晶部が、選択的に架橋された、請求項6に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項8】

前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、請求項1～7のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

10

【請求項9】

前記架橋構造が、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、請求項1～8のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項10】

前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

20

(IV) 官能基と添加剤の反応；

から成る群から選択される少なくとも1つである、請求項9に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項11】

前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、請求項10に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項12】

前記反応(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される、請求項10に記載のポリオレフィン微多孔膜。

30

【請求項13】

前記反応(I)が、複数のシラノール基の縮合反応である、請求項10に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項14】

前記反応(V)が、前記ポリオレフィン微多孔膜を構成する化合物Rxと前記添加剤を構成する化合物Ryとの求核置換反応、求核付加反応又は開環反応であり、前記化合物Rxは、官能基xを有し、かつ前記化合物Ryは、連結反応ユニットy₁を有する、請求項10に記載のポリオレフィン微多孔膜。

40

【請求項15】

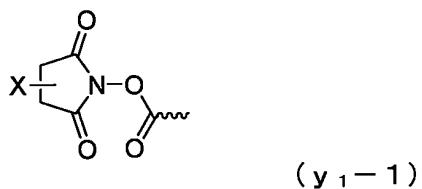
前記反応(V)が求核置換反応であり、

前記化合物Rxの官能基xが、-OH、-NH₂、-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

前記化合物Ryの連結反応ユニットy₁が、CH₃SO₂-、CF₃SO₂-、ArSO₂-、CH₃SO₃-、CF₃SO₃-、ArSO₃-、及び下記式(y₁-1)～(y₁-6)：

50

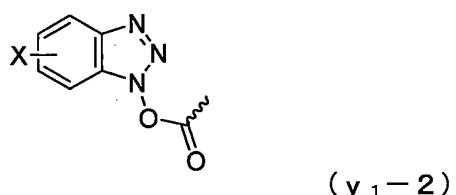
【化1】



10

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

【化2】



20

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

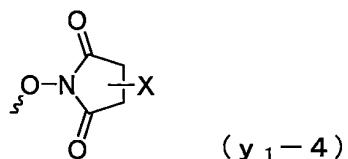
【化3】



30

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

【化4】

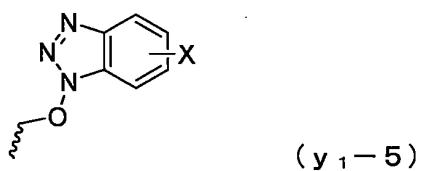


40

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

50

【化5】



10

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

【化6】



20

{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、請求項14に記載のポリオレフィン微多孔膜。

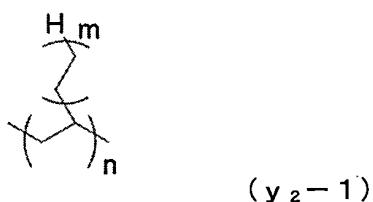
【請求項16】

前記反応(I V)が求核置換反応であり、

前記化合物R yが、前記連結反応ユニットy₁に加えて鎖状ユニットy₂を有し、かつ前記鎖状ユニットy₂が、下記式(y₂-1)～(y₂-6)：

【化7】

30



{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8】

40



{式中、nは、1～20の整数である。}

50

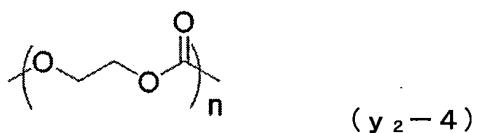
【化9】



{式中、nは、1～20の整数である。}

【化10】

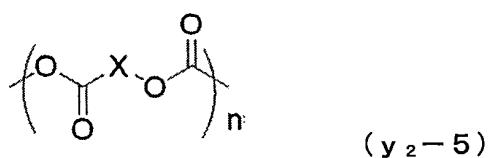
10



{式中、nは、1～20の整数である。}

【化11】

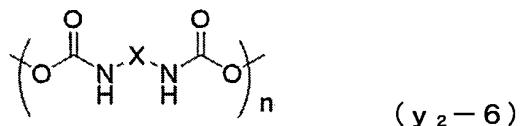
20



{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】

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。}

40

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、請求項14又は15に記載のポリオレフィン微多孔膜。

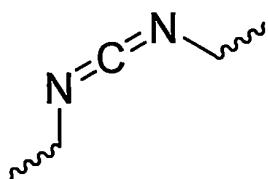
【請求項17】

前記反応(I V)が求核付加反応であり、

前記化合物R_xの官能基xが、-OH、-NH₂、-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、かつ前記化合物R_yの連結反応ユニットy₁が、下記式(A y₁-1)～(A y₁-6)：

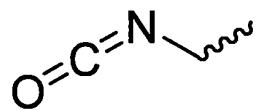
50

【化13】

(Ay₁-1)

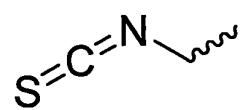
10

【化14】

(Ay₁-2)

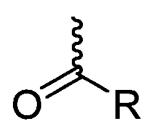
20

【化15】

(Ay₁-3)

【化16】

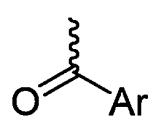
30

(Ay₁-4)

{式中、Rは、水素原子又は1価の有機基である。}

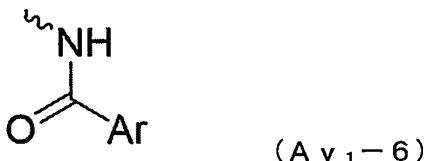
【化17】

40

(Ay₁-5)

50

【化18】



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、請求項14に記載のポリオレフィン微多孔膜。 10

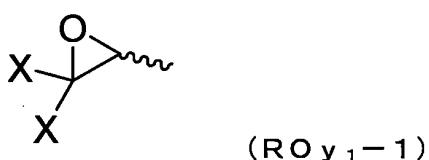
【請求項18】

前記反応(I V)が開環反応であり、

前記化合物R_xの官能基Xが、-OH、-NH₂、-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

前記化合物R_yの連結反応ユニットy₁が、下記式(ROy₁-1)：

【化19】



{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、請求項14に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項19】

下記反応(V)において、前記金属イオンが、Zn²⁺、Mn²⁺、Co³⁺、Ni²⁺及びLi⁺から成る群から選択される少なくとも1つである、請求項11に記載のポリオレフィン微多孔膜。 30

【請求項20】

請求項1～19のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項21】

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、無機粒子を含む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、前記A層とB層の少なくとも一方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、前記官能基は、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官能基を含む、蓄電デバイス用セパレータ。 40

【請求項22】

前記A層またはB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9μm²以上245μm²以下である領域を備える、請求項21に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項23】

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、6μm以上135μm以下である、請求項22に記載の蓄電デバイス用セパレータ。 50

【請求項 24】

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22又は23に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 25】

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22又は23に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 26】

前記C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21～24いずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。 10

【請求項 27】

前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、請求項26に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 28】

前記C層に含まれる無機粒子の含有量が、前記C層の全質量を基準として、5質量%～99質量%である、請求項21～27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 29】

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、請求項21～28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 30】

前記C層の表面のうち、前記A層または前記B層に接していない面に、熱可塑性ポリマーを含むD層が積層されている、請求項21～29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 31】

前記D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)アクリル酸を重合単位として含む、請求項21～30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 32】

前記D層は、前記C層の表面を5%～98%の面積割合で被覆する、請求項30又は31に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 33】

前記D層に含まれる熱可塑性ポリマーが、ポリフッ化ビニリデンーへ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、請求項30～32のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。 40

【請求項 34】

電解液浸漬後の前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、請求項21～33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】

【数1】

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

【請求項35】

10

電解液浸漬後の前記蓄電デバイス用セパレータを $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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21～34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36】

前記官能基を有するポリオレフィンが、前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、請求項1～35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37】

20

(A) 電極と、請求項20～36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、蓄電デバイス組立キット。

【請求項38】

正極と、負極と、請求項20～36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。

【請求項39】

30

正極、負極、請求項20～36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、前記正極は、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。

【背景技術】

【0002】

40

微多孔膜は、種々の物質の分離又は選択透過分離膜、及び隔離材等として広く用いられており、その用途例としては、精密ろ過膜、燃料電池用、コンデンサー用セパレータ、又は機能材を孔の中に充填させて新たな機能を発現させるための機能膜の母材、蓄電デバイス用セパレータ等が挙げられる。中でも、ポリオレフィン微多孔膜は、ノート型パソコン用コンピュータ又は携帯電話、デジタルカメラ等に広く使用されているリチウムイオン電池用セパレータとして好適に使用されている。

【0003】

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1～8)。例えば、特許文献1～6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

50

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7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8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。

【0004】

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(S EI)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1)。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。10

【0005】

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、ポリオレフィン微多孔膜の開発及び実用化が広く展開されている。

【0006】

また、蓄電デバイス用セパレータとしては、複数のポリオレフィン樹脂層の積層によって積層構造を有するポリオレフィン微多孔膜を形成することも提案されている(特許文献10, 11)。20

【0007】

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のセパレータ内の透過性が満足できない。

【0008】

さらに、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。30

【0009】

特許文献13は、反りの発生を抑制することができ、かつ電解液の吸液性が高く、良好な性能を示す蓄電デバイスを提供することを目的として、ポリプロピレンを含むポリオレフィン多孔質フィルムの少なくとも片面に、フィラーを含む多孔層が積層された積層多孔質フィルムであって、特定の条件で測定される合計浮き上がり量が10mm以下である積層多孔質フィルムを記載している。

【0010】

特許文献14は、蓄電デバイスの耐熱性及びサイクル特性の向上を目的として、2層以上のポリプロピレンを含むポリオレフィン多孔質フィルムを含む、積層多孔質フィルムを記載している。40

【0011】

特許文献15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。

【0012】

特許文献16は、基材と改質層との剥離強度、電池捲回性、冷熱衝撃特性、低温サイクル50

特性に優れ、かつ各性能のバランスを改善することを目的として、ポリエチレンとポリプロピレンとを含むポリオレフィン多層微多孔質膜と、多孔質膜の少なくとも一の面に配置された活性層とを含み、活性層が無機粒子を含有する、蓄電デバイス用セパレータを記載している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開平9-216964号公報

【特許文献2】国際公開第97/44839号

【特許文献3】特開平11-144700号公報

10

【特許文献4】特開平11-172036号公報

【特許文献5】特開2001-176484号公報

【特許文献6】特開2000-319441号公報

【特許文献7】特開2011-071128号公報

【特許文献8】特開2014-056843号公報

【特許文献9】特開平10-261435号公報

【特許文献10】米国特許第9331323号明細書

【特許文献11】国際公開第2019/151812号

【特許文献12】韓国公開特許第10-2020-0032931号公報

【特許文献13】特許第6187650号公報

20

【特許文献14】中国特許出願公開第110014711号明細書

【特許文献15】国際公開第2020/075866号

【特許文献16】特許第6367453号公報

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】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2】基礎高分子化学 東京化学同人 発行

【非特許文献3】ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 22594-22601.

【非特許文献4】Pekka Pyykko及びMichiko Atsumi著、「Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1-118」、Chem. Eur. J., 2009, 15, 186-197

30

【非特許文献5】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6】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】

【0015】

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（例えは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下）で高品位（例えは、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、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1, 2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°C より低いほど望ましく、また破膜温度の水準としては高温であるほど望ましい。

【0016】

しかしながら、特許文献1～8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、特許文献1～8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

40

50

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。

【0017】

なお、特許文献9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9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

【0018】

また、特許文献10及び11に記載される従来の積層ポリオレフィン微多孔膜は、耐熱性に課題があり、積層ポリオレフィン微多孔膜をセパレータとして備える蓄電デバイスの耐熱試験（例えば、200°C以上の高温でのホットボックス試験）における耐熱性について改良の余地がある。特許文献12に記載の多層構造を含む積層分離膜は、ポリオレフィンマトリクスの架橋構造を有するにすぎず、架橋マトリクスのサイズより小さい架橋構造の均一性について課題が残り、積層分離膜をセパレータとして備える蓄電デバイスの耐熱性には改良の余地がある。20

【0019】

さらに、非特許文献3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・O₂放出）、熱分解とともにO₂を放出し易くなり、連続的に、電池中有機物の引火、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粒子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での結晶分解発熱・O₂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型正極などの構成正極における結晶不安定性問題（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、外力による電池の構造破壊時に、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。最も厳しい条件下として、温度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。30

【0020】

また、特許文献13～16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。40

【0021】

したがって、本開示は、より安全性の高い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、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を提供することを目的とする。

【0022】

第一の実施形態において、本開示は、上記問題点に鑑みて、蓄電デバイスの耐熱性を向上させることができる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、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。

【0023】

第二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、50

より安全性の高い蓄電デバイス用セパレータ、並びにこれを用いた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】

【0024】

本開示の実施形態の例を以下の項目に列記する。

[1]

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層ずつ備える積層構造を有するポリオレフィン微多孔膜であって、
上記A層と上記B層の少なくとも一方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ポリオレフィン微多孔膜。

[2]

上記化学物質が、上記ポリオレフィン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1に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[3]

上記A層又は上記B層は、上記官能基を含まない層であり、かつ上記官能基を含まない層の厚みに対して上記官能基を含む層の厚みの比が、0.08～6.50である、項目1又は2に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[4]

上記A層又は上記B層は、上記官能基を含まない層であり、上記官能基を含まない層にはポリエチレンが含まれ、かつ上記ポリエチレンの結晶化度が、60%～99%である、項目1～3のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[5]

上記ポリエチレンの結晶子サイズが、10nm～50nmである、項目4に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[6]

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1～5のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[7]

上記非晶部が、選択的に架橋された、項目6に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[8]

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1～7のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[9]

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1～8のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[10]

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；

から成る群から選択される少なくとも1つである、項目9に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[11]

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；

10

20

30

40

50

である、項目10に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[12]

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される、項目10に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[13]

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10に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[14]

上記反応(IV)が、上記ポリオレフィン微多孔膜を構成する化合物Rxと上記添加剤を構成する化合物Ry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Rxは、官能基xを有し、かつ上記化合物Ryは、連結反応ユニット y_1 を有する、項目10に記載のポリオレフィン微多孔膜。 10

[15]

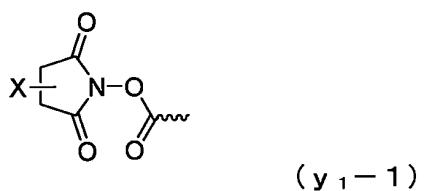
上記反応(IV)が求核置換反応であり、

上記化合物Rxの官能基xが、-OH、-NH₂、-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_1 が、CH₃SO₂-、CF₃SO₂-、ArSO₂-、CH₃SO₃-、CF₃SO₃-、ArSO₃-、及び下記式(y_1-1)~(y_1-6)：

【化1】

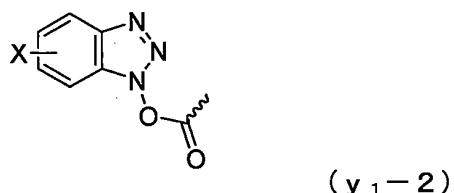
20



{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

【化2】

30

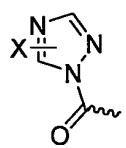


{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

40

50

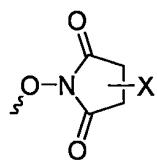
【化3】

(y₁-3)

10

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

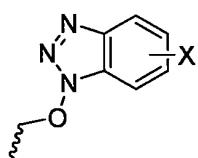
【化4】

(y₁-4)

20

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

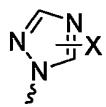
【化5】

(y₁-5)

30

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

【化6】

(y₁-6)

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価の基から成る群から選択される少なくとも2つである、項目14に記載のポリオレフィン微多孔膜。

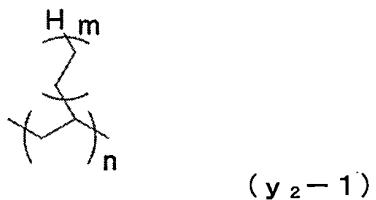
[16]

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y₁に加えて鎖状ユニットy₂を有し、かつ上記鎖状ユニットy₂が、下記式(y₂-1)～(y₂-6)：

50

【化7】



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8】



{式中、nは、1～20の整数である。}

【化9】

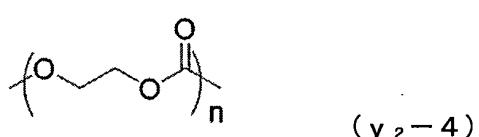
20



{式中、nは、1～20の整数である。}

【化10】

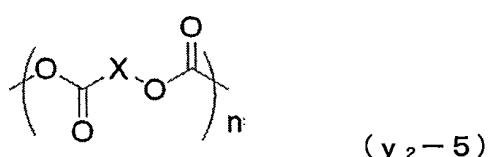
30



{式中、nは、1～20の整数である。}

【化11】

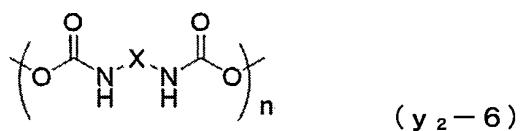
40



{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。}

50

【化12】



{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。} 10

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14又は15に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[17]

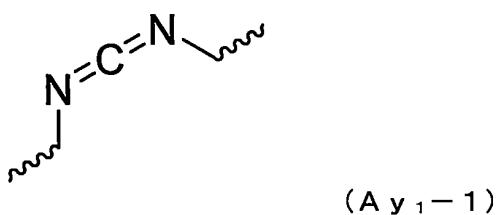
上記反応（IV）が求核付加反応であり、

上記化合物R_xの官能基xが、-OH、-NH₂、-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_yの連結反応ユニットy₁が、下記式（Ay₁-1）～（Ay₁-6）：

【化13】

20



【化14】

30



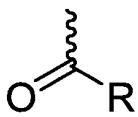
【化15】

40



50

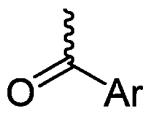
【化16】

(Ay₁-4)

{式中、Rは、水素原子又は1価の有機基である。}

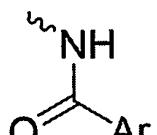
【化17】

10

(Ay₁-5)

【化18】

20

(Ay₁-6)

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14に記載のポリオレフィン微多孔膜。

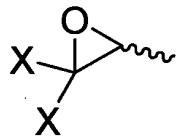
[18]

30

上記反応（IV）が開環反応であり、

上記化合物R_xの官能基Xが、-OH、-NH₂、-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_yの連結反応ユニットy₁が、下記式（RO_y₁-1）：

【化19】

(RO_y₁-1)

40

{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14に記載のポリオレフィン微多孔膜。

[19]

下記反応（V）において、上記金属イオンが、Zn²⁺、Mn²⁺、Co³⁺、Ni²⁺及びLi⁺から成る群から選択される少なくとも1つである、項目11に記載のポリオレフィン微多孔膜。

50

[20]

項目1～19のいずれか1項に記載のポリオレフィン微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータ。

[21]

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、無機粒子を含む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層とB層の少なくとも一方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。

[22]

上記A層またはB層に対し $100\mu\text{m}$ 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 $9\mu\text{m}^2$ 以上 $245\mu\text{m}^2$ 以下である領域を備える、項目21に記載の蓄電デバイス用セパレータ。 10

[23]

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、 $6\mu\text{m}$ 以上 $135\mu\text{m}$ 以下である、項目22に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[24]

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22又は23に記載の蓄電デバイス用セパレータ。 20

[25]

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22又は23に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[26]

上記C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21～24いずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[27]

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26に記載の蓄電デバイス用セパレータ。 30

[28]

上記C層に含まれる無機粒子の含有量が、上記C層の全質量を基準として、5質量%～99質量%である、項目21～27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、ペントナイト、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、項目21～28のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。 40

[30]

上記C層の表面のうち、上記A層または上記B層に接していない面に、熱可塑性ポリマーを含むD層が積層されている、項目21～29のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[31]

上記D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)アクリル酸を重合単位として含む、項目21～30のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。 50

[32]

上記D層は、上記C層の表面を5%～98%の面積割合で被覆する、項目30又は31に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[33]

上記D層に含まれる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、項目30～32のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[34]

電解液浸漬後の上記蓄電デバイス用セパレータを2°C/m in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21～33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】

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

10

20

[35]

電解液浸漬後の上記蓄電デバイス用セパレータを2°C/m in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、T₀の範囲が110≤T₀≤150、maxの範囲が0.1≤max≤30である、項目21～34のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[36]

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1～35のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

30

[37]

(A) 電極と、項目20～36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、蓄電デバイス組立キット。

[38]

正極と、負極と、項目20～36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。

[39]

正極、負極、項目20～36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-マンガン-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-コバルト-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。

40

【発明の効果】

【0025】

本開示によれば、より安全性の高い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、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を提供することができる。

50

【0026】

第一の実施形態において、本開示によれば、ポリオレフィン微多孔膜を蓄電デバイスに含有させて蓄電デバイスの耐熱性を向上させることができ、それを用いて蓄電デバイス用セパレータ、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も提供することができる。

【0027】

第二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、並びにこれを用いた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を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0028】

【図1】図1は、結晶構造のラメラ（結晶部）、非晶質部およびそれら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2】図2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3】図3（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3（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4】図4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。

20

【図5】図5（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5（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6】図6は、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7】図7は、架橋ポリオレフィン基材層と、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。

30

【図8】図8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9】図9は、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10】図10は、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11】図11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。

40

【発明を実施するための形態】

【0029】

I. 第一の実施形態におけるポリオレフィン微多孔膜、及びこれを用いた蓄電デバイス用セパレータについて

【0030】

《ポリオレフィン微多孔膜》

ポリオレフィン微多孔膜は、精密ろ過膜、燃料電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ、蓄電デバイス用セパレータ、電気分解膜又はこれらの構成材料等として利用可能である。

50

【0031】

蓄電デバイス用セパレータ又はその構成材料、特に特にL I B用セパレータ又はその構成材料としてポリオレフィン微多孔膜が用いられる場合、微多孔膜は、それ自体がセパレータとして用いられてもよく、微多孔膜の少なくとも片面に他の層又は他の膜が設けられたものがセパレータとして用いられてもよい。蓄電デバイス用セパレータに用いられる微多孔膜としては、電子伝導性が小さく、イオン伝導性を有し、有機溶媒に対する耐性が高く、そして、孔径の微細なものが好ましい。

【0032】

ポリオレフィン微多孔膜は、蓄電デバイス用セパレータとして使用されるときのシャットダウン特性の観点から、その50質量%以上100質量%以下がポリオレフィン（P O）で形成されることが好ましく、P O割合が、60質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、70質量%以上100質量%以下であることが更に好ましい。微多孔膜は、熱破膜耐性、及び孔径の低下の観点から、P Oとして、ポリエチレン（P E）及び／又はポリプロピレン（P P）を含むことが好ましい。

10

【0033】

〈積層構造と化学架橋性〉

第一の実施形態において、ポリオレフィン微多孔膜は、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し、A層とB層の少なくとも一方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、かつ微多孔膜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。

20

【0034】

ポリオレフィン微多孔膜の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層を少なくとも1層有する積層構造によつて、化学架橋性層の架橋ゲル化だけでなく、蓄電デバイス内の電極との位置関係に応じた短絡防止にも効果的なので蓄電デバイスの耐熱性を向上させることができる。

【0035】

ホットボックス（H o t B o x）試験では、ポリエチレン（P E）等のポリオレフィン製微多孔膜が、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。P E製微多孔膜に架橋構造を設けることで、融解後の形状維持性を向上することができる。加えて、架橋構造を有しないP E製微多孔膜が、融解時に電極へ染み込む現象を利用し、架橋型P E製微多孔膜と積層複合化することで、著しくH o t B o x試験の合格率を向上することが見出された。このような構成のセパレータは、蓄電デバイスにおいて、正極の発熱分解が進行したり、又は系中にO₂ガスが存在したりする場合においても、特にN M C正極等のように熱分解又はO₂ガス発生を起こし易い正極の場合においても、引火せず、爆発にも至らないように設計されることができる。これは、電極粒子間に染み込んだP Eがイオン電導性を無効化できるためである。

30

【0036】

他方、架橋構造を有するか否かで、融解状態のポリエチレン樹脂の絡み合い構造が大幅に違つており、架橋構造を有する樹脂と架橋構造を有しない樹脂については、エントロピー的に双方の混じり合いがほとんど進行しない。この現象を利用して、正極及び／又は負極対面に架橋構造を有するP E等のポリオレフィン製微多孔膜を向け、両者の中間層に架橋構造を有しないポリオレフィン製微多孔膜を構成した多層（例えば2層、3層又は4層以上）のセパレータは、融解時に、電極間距離の確保能力が有意に高く、高温時の短絡抑制することができ、H o t B o x試験において、良い合格率を得ることができる。

40

【0037】

〈積層構造〉

ポリオレフィン微多孔膜は、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。

50

【0038】

ポリオレフィン微多孔膜は、二層構造、又は三層構造を有することが好ましく、一種二層構造、二種二層構造、一種三層構造、二種三層構造、又は三種三層構造を有することがより好ましく、二種二層構造、又は二種三層構造を有することが更に好ましい。

【0039】

二層構造の具体例は、「A層－B層」であり、また三層構造の具体例は、「A層－A層－B層」、「A層－B層－B層」、「B層－A層－B層」、又は「A層－B層－A層」である。例えば、ポリオレフィン微多孔膜は、いずれか一方又は両方のA層の上、いずれか一方又は両方のB層の上、又は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もよい。更なる層としては、例えば、ポリオレフィンを含む層、ポリオレフィン以外の樹脂含有層、無機粒子又は耐熱樹脂を含む層、接着性高分子を含む接着層等が挙げられる。
10

【0040】

上記で説明された化学架橋性と関連して、二層構造の場合には、高温（例えば200°C以上）環境下の蓄電デバイスに収納されても、二層のうちの少なくとも一層の化学架橋性多孔質層が、それと対向する電極に染み込まないので、電極同士の短絡防止に貢献することができる。

【0041】

また、三層構造（両表層が化学架橋性多孔質層である）の場合には、化学架橋性多孔質層が両極に染み込まず、二層構造と比べて、蓄電デバイスの高温での短絡防止にさらに効果的である。
20

【0042】

さらに、三層構造（中間層が化学架橋性多孔質層である）の場合には、高温で蓄電デバイスに収納されても、表層を電極へ積極的に染み込ませることができるために、電極層内部の電気伝導を止める効果を有することに加えて、中間層の化学架橋性により電極間の短絡防止の効果も有することができる。

【0043】

したがって、A層とB層の一方は、上記反応(1)～3のいずれかに関与する官能基を含まない層であることが好ましい。また、電極への染み込みの有無、及び高温での電極間短絡の防止の観点から、積層構造を有するポリオレフィン微多孔膜において、上記官能基を含まない層の厚みに対して上記官能基を含む層の厚みの比が、0.08～6.50であることが好ましい。同様の観点から、A層とB層のうち上記官能基を含まない層には、ポリエチレンが含まれることが好ましい。
30

【0044】

上記官能基を含まない層において、ポリエチレン(P E)単体は、電池中の電解液による膨潤状態の観点からは、結晶化度が60%～99%であることが好ましく、60%～80%であることがより好ましく、62%～77%が更に好ましい。P E単体層が膨潤した電解液は、架橋ユニット含有層へ電解液を均一に浸漬(供給)することができるため、均一な架橋構造の構築にとって重要である。このような傾向に沿って、P E結晶子サイズは、10 nm～50 nmであることが好ましく、15 nm～40 nmであることがより好ましく、16 nm～39 nmであることが更に好ましく、20 nm～38 nmであることが特に好ましい。
40

【0045】

他方、架橋構造を有しないP E単体層は、結晶を介した物理的な絡み合い構造を持つことが材料力学的な研究で知られている。このような物理的な絡み合い構造が結晶融解後でも、瞬時に緩和できず、全体の絡み合い構造を粘弾的に保持することが知られている。上記官能基を含まない層について調整された結晶化度・結晶子サイズの結晶構造を構築することで、上記(積層構造と化学架橋性)において述べたように、融解時に架橋構造を有する微多孔膜層との相融を抑制でき、電極間の短絡抑制に良好なことが明らかにされた。P E単体の結晶子サイズは、例えば、微多孔膜の製造プロセスにおけるP E形態又はP E原
50

料投入方式の制御、プロピレン（P P）原料に対するP E原料割合の特定等により上記数値範囲内に調整されることができる。

【0046】

〈貯蔵弾性率と損失弾性率と膜軟化転移温度と膜破断温度〉

上記のような粘弹性は、例えば以下の方法により測定・観察されることができる。

動的粘弹性測定装置を用いてセパレータの固体粘弹性測定を行い、貯蔵弾性率（E'）、損失弾性率（E''）、及び膜軟化転移温度を算出可能である。なお、固体粘弹性測定の条件は下記（i）～（iv）のとおりであった。

（i）動的粘弹性測定を以下の条件：

- ・使用測定装置：R S A-G 2 (TAインスツルメンツ社製) 10
- ・サンプル膜厚：200 μm～400 μm (ただし、サンプル単体の膜厚が200 μm未満の場合には、複数枚のサンプルを重ねて総厚が200 μm～400 μmの範囲内になるように動的粘弹性測定を行う。)
- ・測定温度範囲：-50°C～250°C
- ・昇温速度：10°C/min
- ・測定周波数：1 Hz
- ・変形モード：正弦波引張モード (Linear tension)
- ・静的引張荷重の初期値：0.2 N
- ・初期（25°C時）のギャップ間距離：10 mm
- ・自動歪み調整（Auto strain adjustment）：無効 (Disable)

で行う。

（ii）静的引張荷重とは、各周期運動での最大応力と最小応力の中間値を指し、かつ正弦波荷重とは、静的引張荷重を中心とした振動応力を指す；

（iii）正弦波引張モードとは、固定振幅0.1%で周期運動を行いながら振動応力を測定することを指し、正弦波引張モードでは、静的引張荷重と正弦波荷重の差が5%以内となるようにギャップ間距離及び静的引張荷重を変動して振動応力を測定し、正弦波荷重が0.1 N以下になった場合には静的引張荷重を0.1 Nに固定して振動応力を測定する。

（iv）得られた正弦波荷重と振幅値の関係、及び下記式：

$$\begin{aligned}\sigma^* &= \sigma_0 \cdot \exp [i(\omega t + \delta)], \\ \varepsilon^* &= \varepsilon_0 \cdot \exp (i\omega t), \\ \sigma^* &= E^* \cdot \varepsilon^* \\ E^* &= E' + iE',\end{aligned}$$

{式中、 σ^* ：振動応力、 ε^* ：歪み、 i ：虚数単位、 ω ：角振動数、 t ：時間、 δ ：振動応力と歪みの間の位相差、 E^* ：複素弾性率、 E' ：貯蔵弾性率、 E'' ：損失弾性率
振動応力：正弦波荷重／初期断面積

静的引張荷重：各周期での振動応力の最小点（各周期でのギャップ間距離の最小点）の荷重

正弦波荷重：測定された振動応力と静的引張荷重の差}

から、貯蔵弾性率（E'）及び損失弾性率（E''）を算出する。また、E'の最大値と最小値の平均値を平均E'（E'_{ave}）として算出し、そしてE''の最大値と最小値の平均値を平均E''（E''_{ave}）として算出する。

【0047】

なお、E' と E'' は、動的粘弹性測定データ中、-50°C～250°Cにおける各貯蔵弾性率又は各損失弾性率の最大値、最小値を算出した。より詳細には、-50°C～250°Cにおいて、サンプルの破断（弾性率の急な低下）が観察されない場合には、-50°C～250°Cの最大値、最小値を算出し、-50°C～250°Cにおいてサンプルの破断が見られる温度における値を最小値とした。また、本技術分野では、貯蔵弾性率と損失弾性率は、下記式：

10

20

30

40

50

$$\tan \delta = E'' / E'$$

{式中、 $\tan \delta$ は、損失正接を表し、 E'' は、貯蔵弾性率を表し、かつ E'' は、損失弾性率を表す。}

に従って互換可能である。

【0048】

膜軟化転移点温度は、動的粘弹性測定データ中、サンプルのギャップ距離の曲線を1次微分して得られる最小値の温度とする。また、膜破断温度は、動的粘弹性測定データ中、サンプルの破断（弾性率の急な低下）が観察される温度とし、その測定限界温度は、ポリオレフィン樹脂の熱分解反応が進行するという観点から、250°Cとして定められる場合がある。ただし、250°Cより高温での測定でも同様に現象を理解できるため、膜破断温度180°C以上を有する微多孔膜又は蓄電デバイス用セパレータを実施することができる。

10

【0049】

〈A層とB層〉

説明の便宜上、限定されるものではないが、A層の両側（両面）にB層をそれぞれ1層ずつ有する二種三層構造の場合について、A層とB層の構成要素を以下に示す。

【0050】

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、例えば、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。ポリオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペントン、1-ヘキセン、及び1-オクテン等をモノマーとして用いて得られるホモ重合体、共重合体、又は多段重合体等が挙げられ、これらの重合体を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。ポリオレフィンとしては、セパレータのシャットダウン及びメルトダウン特性の観点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びこれらの共重合体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。

20

【0051】

ポリエチレンの具体例としては、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、高分子量ポリエチレン（HMWPE）、及び超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）等が挙げられる。

30

【0052】

本願明細書において、高分子量ポリエチレン（HMWPE）とは、粘度平均分子量（ M_v ）が10万以上のポリエチレンを意味する。一般的に、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）の M_v は、100万以上あるため、本願明細書における高分子量ポリエチレン（HMWPE）は、定義上、UHMWPEを包含する。

【0053】

本願明細書において、高密度ポリエチレンとは密度0.942～0.970 g/cm³のポリエチレンをいう。なお、本願明細書においてポリエチレンの密度とは、JIS K7112（1999）に記載のD)密度勾配管法に従って測定した値をいう。

40

【0054】

ポリプロピレンの具体例としては、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、及びアタクティックポリプロピレン等が挙げられる。

【0055】

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

【0056】

A層に含まれるポリプロピレンの量は、A層を構成する樹脂成分の全質量を基準として好ましくは0質量%以上3質量%未満、より好ましくは0質量%以上1質量%未満、最も好ましくは、A層はポリプロピレンを含まない。A層に含まれるポリプロピレンが3質量%未満であることによって、ポリオレフィン微多孔膜の機械的強度及び伸度がより良好にな

50

る。

【0057】

A層に含まれるポリオレフィンがポリエチレンを含む場合、ポリエチレンの量は、A層を構成する樹脂成分の全質量を基準として、好ましくは90質量%以上100質量%以下、より好ましくは97質量%以上100質量%以下、最も好ましくは、A層はポリエチレンから構成される。A層に含まれるポリエチレンの割合が高いことによって、ポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン機能がより良好になる。

【0058】

ポリオレフィン微多孔膜全体の厚み（総厚）に対するA層の厚みの割合は、40%以上90%以下であり、好ましくは50%以上90%以下、より好ましくは55%以上85%以下、より更に好ましくは60%以上80%以下である。A層の厚みの割合が90%以下であることによって、ポリオレフィン微多孔膜全体として融点が低くなりすぎず、セパレータの熱収縮を抑えることができる。また、熱プレス時にA層が閉孔して透過性が低下することを抑制することができる。また、A層は、B層に比べてポリプロピレン含有量が少ないため、B層に比べて韌性が高く、融点が低くなる傾向にある。したがって、A層の厚みの割合が50%以上であると、A層がポリオレフィン微多孔膜の基材としての役割を果たし、ポリオレフィン微多孔膜の機械的強度及び伸度がより良好になり、また、シャットダウン機能を担保することができる。

【0059】

B層はA層より多くのポリプロピレンを含む。すなわち、A層に含まれるポリプロピレンの割合をPPA（質量%）、B層に含まれるポリプロピレンの割合をPPB（質量%）とした場合、 $PPB > PPA$ である。B層に含まれるポリプロピレンの量の下限値は、B層を構成する樹脂成分の全質量を基準として、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは4質量%以上、よりさらに好ましくは5質量%以上、最も好ましくは10質量%以上である。B層に含まれるポリプロピレンの量の上限値は、B層を構成する樹脂成分の全質量を基準として、好ましくは30質量%以下、より好ましくは27質量%以下、さらに好ましくは25質量%以下、よりさらに好ましくは20質量%以下、最も好ましくは18質量%以下である。B層に含まれるポリプロピレンの量の範囲は、例えば、1質量%以上30質量%以下、1質量%以上30質量%未満であり、好ましくは5質量%以上30質量%未満、より好ましくは5質量%以上25質量%以下、更に好ましくは10質量%以上20質量%以下である。A層が強度と伸度を担保するとともに、B層に含まれるポリプロピレンが上記範囲内であることにより、ポリオレフィン微多孔膜のMD（微多孔膜連続成形の機械方向。）に一定の張力がかかった状態で熱プレスを行ったとき、TD（MDを90°の角度で横切る方向。）への熱収縮を抑制することができるため、歪みを抑制することができる。また、ポリプロピレンはポリエチレンより融点が高いため、B層にポリプロピレンが上記範囲内で存在することにより、セパレータのシャットダウン機能を担保しつつ、熱プレス時に表層が溶融して透過性が低下することを防止することができる。

【0060】

B層に含まれるポリオレフィンがポリエチレンを含む場合、ポリエチレンの量は、B層を構成する樹脂成分の全質量を基準として、好ましくは60質量%以上99質量%以下、より好ましくは70質量%以上95質量%以下、更に好ましくは75質量%以上90質量%以下であり、最も好ましくは、B層は、ポリプロピレンとポリエチレンとから構成される。

【0061】

A層およびB層に含まれるポリエチレンの粘度平均分子量は、好ましくは5万以上100万以下であり、より好ましくは10万以上500万以下、さらに好ましくは12万以上300万以下、最も好ましくは15万以上100万以下である。分子量が5万以上であることにより十分な強度を有するポリオレフィン微多孔膜を得ることができ、1000万以下であることにより延伸時の内部応力が大きくなり過ぎないため過度な熱収縮を抑えるこ

10

20

30

40

50

とができる。また、ポリエチレンの分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは 20 以下、より好ましくは 17 以下、さらに好ましくは 14 以下、よりさらに好ましくは 10 以下、最も好ましくは 8 以下であり、好ましくは 2 以上、より好ましくは 3 以上、さらに好ましくは 4 以上である。分子量分布が 20 以下であることにより、低分子量成分による破断強度の低下を防ぐことができ、高分子量成分による残留応力の増加を防ぐことができる。分子量分布が 2 以上であることにより、残留応力の増加を抑制することができる。

【0062】

ポリオレフィン微多孔膜が、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) を含む場合、A層が UHMWPE を含むことが好ましい。A層が UHMWPE を含む場合、UHMWPE の量は、A層のポリオレフィンの総質量に対して、好ましくは 5 質量%以上、更に好ましくは 10 質量%以上であり、好ましくは 70 質量%以下、更に好ましくは 60 質量%以下である。A層が UHMWPE を含む場合、積層構造を持つポリオレフィン微多孔膜の、基材としての破断伸度を向上させることができる。B層が UHMWPE を含んでもよい。B層が UHMWPE を含む場合、UHMWPE の量は、B層のポリオレフィンの総質量に対して、好ましくは 30 質量%未満、より好ましくは 20 質量%未満、さらに好ましくは 10 質量%未満である。

【0063】

B層が UHMWPE を含む場合、B層中の UHMWPE の量を 30 質量%以下とすることにより、昇温時に溶融粘度が上がり過ぎず、シャットダウン応答時間が遅くなり過ぎない。この効果は、B層に先に熱が伝わる B層-A層-B層の構造を含むときに顕著になる。ポリオレフィン微多孔膜全体のポリオレフィンの総質量に対する UHMWPE の割合は、好ましくは 45 質量%未満、より好ましくは 35 質量%未満、よりさらに好ましくは 25 質量%未満である。ポリオレフィン微多孔膜全体のポリオレフィンの総質量に対する UHMWPE の割合が 45 %未満であることによって、残留応力による熱収縮の増加を抑制することができる。

【0064】

ポリオレフィン微多孔膜が、ポリオレフィンとして低密度ポリエチレン (LDPE) を含む場合、B層が LDPE を含むことが好ましい。B層が LDPE を含む場合、LDPE の量は、B層のポリオレフィンの総質量に対して、好ましくは 3 質量%以上、より好ましくは 5 質量%以上である。B層が低 LDPE を含むことにより、シャットダウン温度やシャットダウン応答時間を下げることができる。この効果は、B層に先に熱が伝わる B層-A層-B層の構造を含むときに顕著になる。A層が LDPE を含んでもよい。A層が LDPE を含む場合、LDPE の量は、A層のポリオレフィンの総質量に対して、好ましくは 25 質量%以下、より好ましくは 20 質量%以下、さらに好ましくは 15 質量%以下、よりさらに好ましくは 10 質量%以下である。A層が LDPE を含む場合、LDPE の割合を 25 質量%以下にすることにより、破断伸度や機械強度の低下を抑えることができる。この効果は、A層が基材として機械強度を担保する B層-A層-B層の構造を含むときに顕著になる。ポリオレフィン微多孔膜全体のポリオレフィンの総質量に対する LDPE の割合は、好ましくは 25 %質量以下、より好ましくは 18 質量%以下、よりさらに好ましくは 13 質量%以下である。ポリオレフィン微多孔膜全体のポリオレフィンの総質量に対する LDPE の割合が 25 質量%以下であることにより、過度な結晶性の低下を防ぎ、残留応力によって融点以下で非晶部が収縮することによる熱収縮の増加や、透過性やサイクル特性が低下するという問題を抑制することができる。この効果は、接着層を有するセパレータを電極と熱プレスにより融着させる工程を必要とするラミネート型二次電池用セパレータとして用いられた際に顕著である。

【0065】

A層およびB層に含まれるポリプロピレンの粘度平均分子量の下限値は、好ましくは 5 万以上、より好ましくは 10 万以上、さらに好ましくは 15 万以上、よりさらに好ましくは 30 万以上、最も好ましくは 35 万以上である。A層およびB層に含まれるポリプロピレンの粘度平均分子量の上限値は、好ましくは 1000 万以下、より好ましくは 500 万以

下、さらには好ましくは100万以下、最も好ましくは80万以下である。A層およびB層に含まれるポリプロピレンの粘度平均分子量の範囲は、5万以上1000万以下であり、より好ましくは10万以上500万以下、最も好ましくは15万以上100万以下である。
。

【0066】

ポリプロピレンの分子量が5万以上であることにより、ポリオレフィン微多孔膜のメルトインデックスが高くなり過ぎないため熱プレス時の溶融を防ぐことができる。また、釘刺試験において優れた電池の短絡耐性を有するポリオレフィン微多孔膜を提供することができる。その理由としては、理論に限定されないが、破膜によって電池が短絡して電池の昇温が起きても、分子鎖の絡み合いにより溶融したセパレータの流動性が低いため、急激な絶縁性の低下を防ぐことができるからであると考えられる。このような過酷な条件における優れた電池の短絡耐性は、例えば、車載用電池用セパレータ等のより高度な安全性が求められる分野において有利である。
10

【0067】

ポリプロピレンの分子量が1000万以下であることにより、延伸時の内部応力が大きくなり過ぎないため過度な熱収縮を抑えることができる。

【0068】

また、ポリプロピレンの分子量分布(M_w/M_n)は、好ましくは30以下、さらに好ましくは24以下、最も好ましくは12以下である。ポリプロピレンの分子量分布が30以下であることにより、低分子量のポリプロピレン成分が少ないため、ポリエチレンとの混和性が良好になり、ポリプロピレンに由来するより高い耐熱性を有するポリオレフィン微多孔膜を得ることができる。
20

【0069】

A層およびB層に含まれるポリプロピレンはホモポリマーであることが好ましい。ホモポリマーの量は、ポリオレフィン微多孔膜全体のポリプロピレンの総質量に対して、好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、よりさらに好ましくは98質量%以上、最も好ましくは100質量%（全て）である。ホモポリマーが90質量%以上であることにより、短絡時の昇温による微多孔膜のさらなる溶融を抑制することができる。また、ホモポリマーは結晶性が高いため、可塑剤との相分離が進行しやすくなり、多孔性が良好で透過性の高い膜が得られる傾向にある。そのため、出力やサイクル特性に好ましい影響を与えることができる。さらに、ホモポリマーは非晶部が少ないため、融点以下の熱がかかった際や残留応力によって非晶部が収縮することによる熱収縮の増加を抑制することができ、また、非晶部の収縮によって透過性やサイクル特性が低下するという問題を抑制することができる。用途に限定されないが、この効果は、接着層を有するセパレータを電極と熱プレスにより融着させる工程を必要とするラミネート型二次電池用セパレータにおいて顕著である。
30

【0070】

ポリオレフィン微多孔膜の総厚みに対するB層の厚みの割合は、好ましくは10%以上50%以下、より好ましくは15%以上45%以下、更に好ましくは20%以上40%以下である。
40

【0071】

A層及びB層は、上記に挙げたポリオレフィンの他にも、ポリエチレンテレフタート、ポリシクロオレフィン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリアラミド、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等の樹脂を更に含んでもよい。

【0072】

〈G P C測定〉

ポリオレフィン微多孔膜のゲル浸透クロマトグラフィー(G P C)測定の積分曲線における分子量300万以上の分子の割合は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは9質量%以下、更に好ましくは8質量%以下であり、好ましくは3質量%以上、より好ましく

50

は5質量%以上である。また、ポリオレフィン微多孔膜のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定の積分曲線における分子量3万以下の分子の割合は、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2.8質量%以下であり、最も好ましくは2.5質量%以下であり、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.8質量%以上である。高分子量のポリエチレン成分が10質量%以下であると、ポリオレフィン微多孔膜の粘度が高くなりすぎず、シャットダウン機能を担保することができる。また、低分子量のポリエチレン成分が3.0質量%以下であると、熱プレス時にポリオレフィン微多孔膜が閉孔して透過性が低下することを抑制することができる。

【0073】

〈無機粒子〉

B層中の無機粒子の含有率は、好ましくは5質量%未満、より好ましくは3質量%未満であり、無機粒子を含まないことが最も好ましい。無機粒子の含有量が5質量%未満であることにより、ガス発生による電池の膨れ等を効果的に抑制することができる。この効果は、外装体が変形を受け易いラミネート型電池においてより顕著になる。また、無機粒子がB層中に5質量%以上存在すると、無機粒子が破断の起点になって伸度の低下が起こることによる機械的安全性の低下や、孔の均一性が乱されることによるサイクル特性の低下が起これやすくなるため好ましくない。

【0074】

無機粒子は、特に限定されず、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、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクリー、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、アスペスト、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；並びにガラス纖維が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、電気化学的安定性の観点から、無機粒子としては、シリカ、アルミナ、及び硫酸バリウムからなる群から選択される少なくとも一つが好ましい。

【0075】

〈化学架橋性〉

A層又はB層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、ポリオレフィン微多孔膜は、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、例えばホットボックス試験等における耐熱性を向上させることができる。

【0076】

(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。

【0077】

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グは問わず、ポリオレフィン微多孔膜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、ポリオレフィン微多孔膜内部だけでなく、ポリオレフィン

10

20

30

40

50

微多孔膜と電極の間又はポリオレフィン微多孔膜と固体電解質界面（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。

【0078】

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。A層又はB層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ポリオレフィン微多孔膜と比べて、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、ひいてはホットボックス試験性を向上させることができる。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、さらには好ましくは、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。

10

【0079】

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。

【0080】

(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1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）、非晶質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。

20

【0081】

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2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。

30

【0082】

(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 kGy から数百 kGy 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。

40

50

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。

【0083】

(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。

【0084】

(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。結果は図3に示すように、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。

【0085】

上記の知見を下表にまとめる。

【0086】

【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

【0087】

〈1種又は2種以上の官能基を有するポリオレフィン〉

10

20

30

40

50

ポリオレフィン微多孔膜は、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单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、シラノール基、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。

【0088】

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、ポリオレフィン微多孔膜は、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。

【0089】

〈架橋構造〉

A層又はB層に含まれるポリオレフィンの架橋構造は、例えばホットボックス試験等における耐熱性に寄与し、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。

【0090】

ポリオレフィン微多孔膜を蓄電デバイス用セパレータとして使用する場合に、反応（I）～（V）について以下に説明する。

【0091】

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

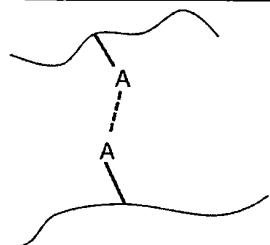
20

30

40

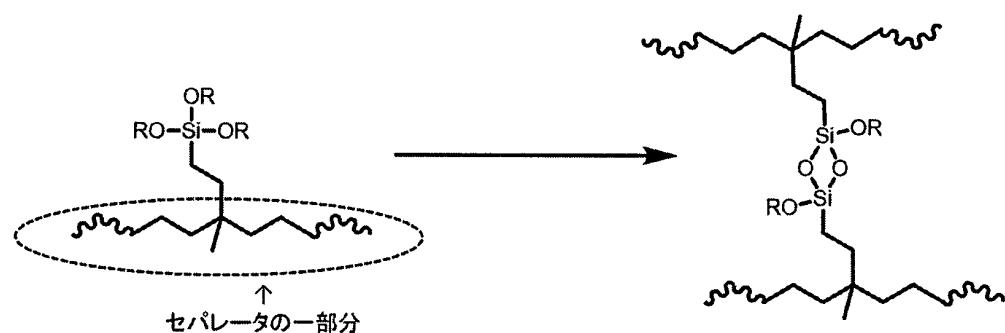
50

【化20】

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

【0092】

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、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

【0093】

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/cm³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。

【0094】

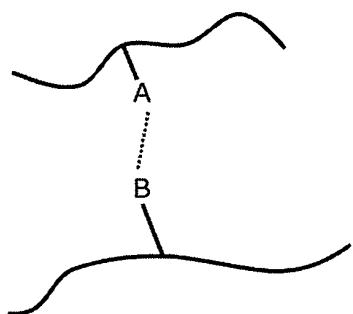
反応（II）

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（II）の模式的スキーム及び具体例を以下に示す。

【化21】

10

反応（II）の模式的スキーム



20

【化22】

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）；

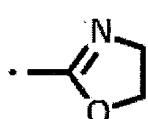
アルコキシ基とアルキル基（クライゼン反応）；

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

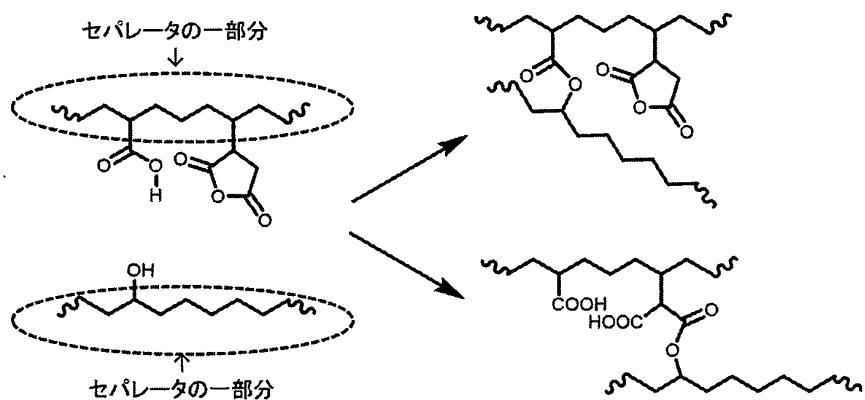


(オキサゾリン) とヒドロキシ基など

40

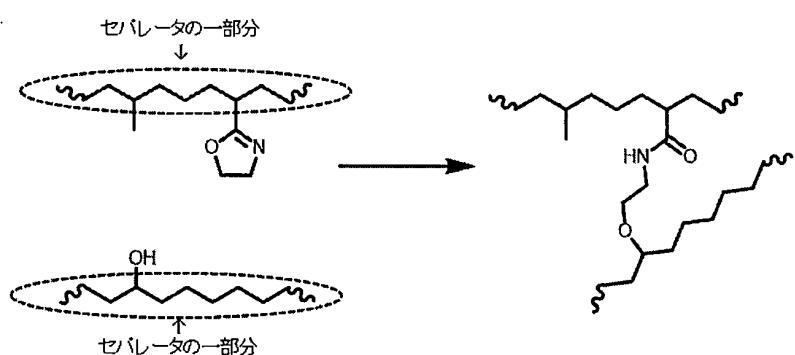
50

【化23】

反応（III）の具体例1：

10

【化24】

反応（III）の具体例2：

20

30

【0095】

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。

【0096】

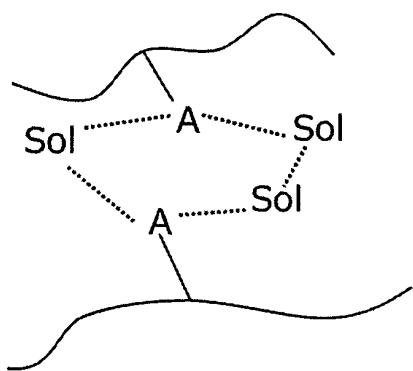
40

反応（III）

セパレータの第一官能基をA、かつ電解液をS₀₁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25】

反応（III）の模式的スキーム

10

【化26】

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

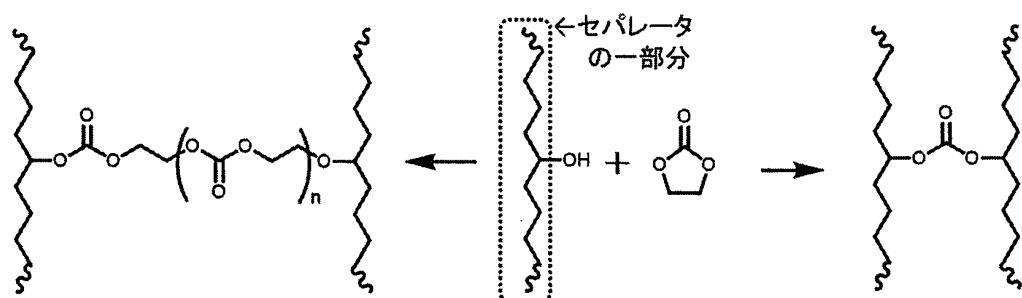
電解液の例：

電解質：LiPF₆、LiBF₄、LiN(SO₂CF₃)₂、LiSO₃CF₃、LiBC₄O₈(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27】

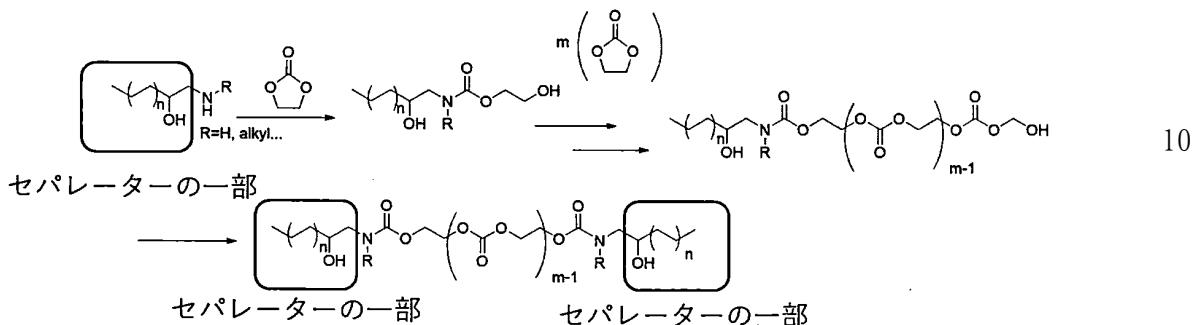
反応（III）の具体例1：

40

50

【化28】

反応 (III) の具体例2:



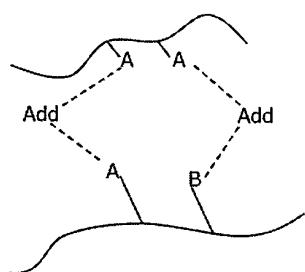
10

【0097】

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。

【化29】



30

【0098】

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_xと添加剤(A d d)を構成する化合物R_y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_x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、-NH₂、-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

【0099】

複数の化合物R_xは、添加剤としての化合物R_yを介して架橋されるので、化合物R_yは、2つ以上の連結反応ユニットy₁を有することが好ましい。複数の連結反応ユニットy₁は、化合物R_x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_yは鎖状構造を有するときには、複数の連結反応ユニットy₁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。

【0100】

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_xの官能基xを求核性基と見なし、かつ化合物R_yの連結反応ユニットy₁を脱離基と見なして以下に説明するが、官能基xと連結反応ユニットy₁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。

【0101】

求核試剤の観点から、化合物R_x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-NH₂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。

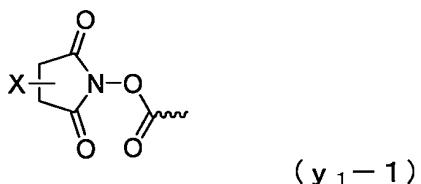
10

【0102】

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_yの連結反応ユニットy₁としては、CH₃SO₂-、CH₃CH₂SO₂-などのアルキルスルホニル基；アリールスルホニル基(-ArSO₂-)；CF₃SO₂-、CCl₃SO₂-などのハロアルキルスルホニル基；CH₃SO₃-、CH₃CH₂SO₃-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(ArSO₃-)；CF₃SO₃-、CCl₃SO₃-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(y₁-1)～(y₁-6)：

20

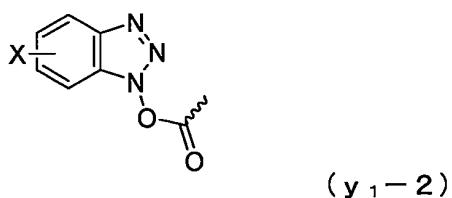
【化30】



30

{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

【化31】



40

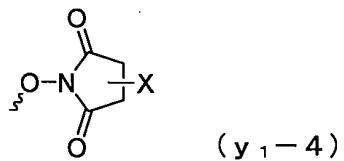
{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}

50

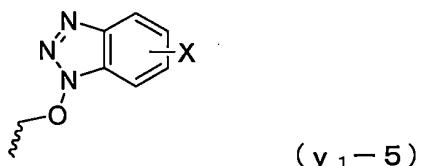
【化32】



{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}
【化33】



{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}
【化34】



{式中、Xは、水素原子又は1価の置換基である。}
【化35】



{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。

【0103】

式(y₁-1)～(y₁-6)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。

【0104】

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y₁に加えて、鎖状ユニットy₂として、下記式(y₂-1)

10

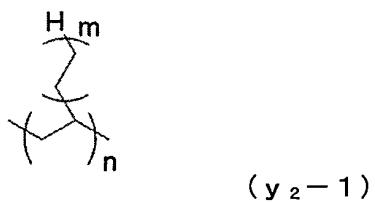
20

30

40

50

) ~ (y₂ - 6) :
【化36】



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37】



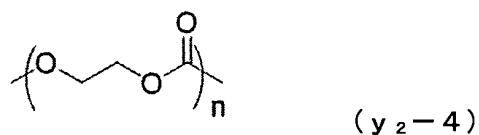
20

{式中、nは、1～20の整数である。}
【化38】



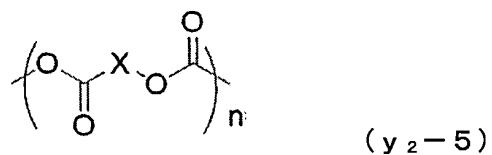
{式中、nは、1～20の整数である。}
【化39】

30



{式中、nは、1～20の整数である。}
【化40】

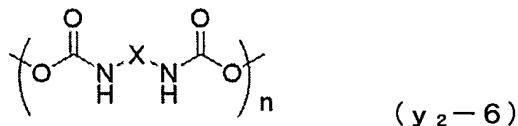
40



{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41】



{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_yに複数の鎖状ユニットy₂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。

【0105】

式(y₂-1)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(y₂-1)～(y₂-6)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(y₂-5)～(y₂-6)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。

【0106】

反応(I V)が求核置換反応である場合について、化合物R_xの官能基xと、化合物R_yの連結反応ユニットy₁及び鎖状ユニットy₂との好ましい組み合わせを下記表2～4に示す。

【0107】

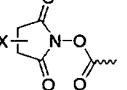
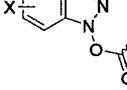
【表2】

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 ₂)	2つ以上の連結反応ユニット(y ₁)
	両末端	
-OH		
-NH ₂		 
-NH-		
-COOH		
-SH		

40

【0108】

50

【表3】

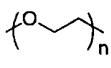
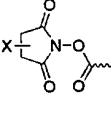
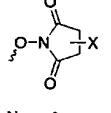
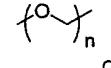
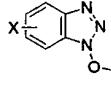
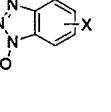
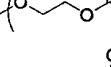
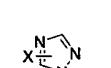
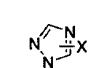
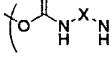
求核置換反応(好ましい組み合わせII)

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 ₂)	2つ以上の連結反応ユニット(y ₁)	
		両末端	
-OH		CF ₃ SO ₂ -	10
-NH ₂		CH ₃ SO ₂ -	
-NH-		ArSO ₂ -	
-COOH		CF ₃ SO ₃ --	
-SH		CH ₃ SO ₃ --	
		ArSO ₃ - -	
			20

【0109】

【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 ₂)	2つ以上の連結反応ユニット(y ₁)	
		末端1	末端2
-OH			
-NH ₂			
-NH-			
-COOH		X=H 又は1価の置換基	X=H 又は1価の置換基
-SH		n=1-20	X=H 又は1価の置換基
		X=C ₁₋₂₀ アルキレン基、又はアリーレン基	
			40

【0110】

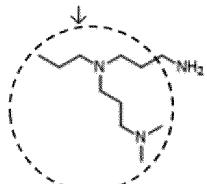
求核置換反応の具体例1として、ポリオレフィンの官能基xが-NH₂であり、添加剤 (50

化合物R_y)の連結反応ユニットy₁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y₂が-(O-C₂H₅)_n-である場合の反応スキームを以下に示す。

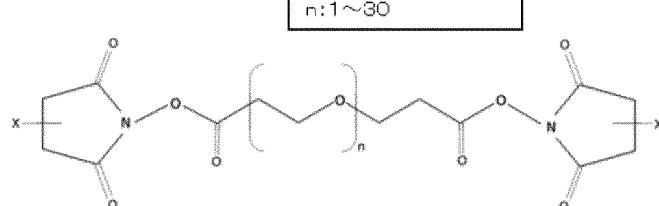
【化42】

具体例1：

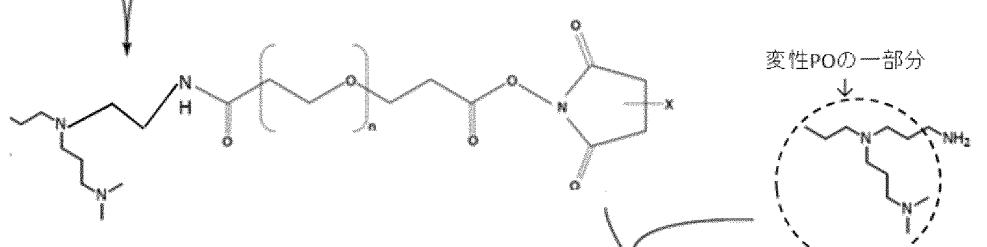
変性POの一部分



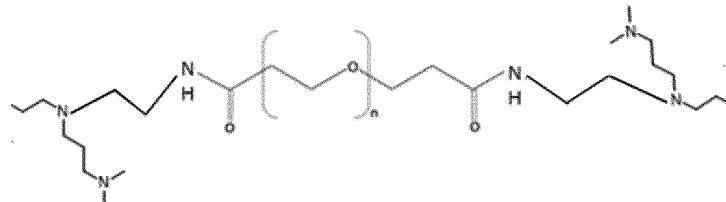
X: -H, 又は-SO₃Na
n: 1~30



10



20



30

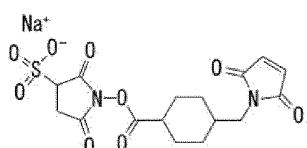
【0111】

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-NH₂であり、添加剤（化合物R_y）の連結反応ユニットy₁が、窒素含有環状骨格であり、かつ鎖状ユニットy₂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。

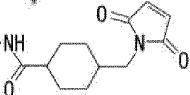
40

50

【化4 3】

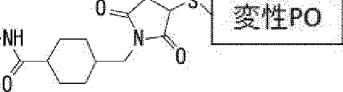
具体例2：変性PO -NH₂

変性PO -NH



HS - 変性PO

変性PO -NH



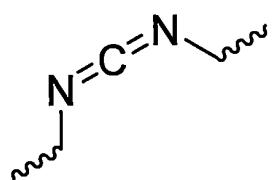
【0 1 1 2】

反応（I V）が求核付加反応である場合、化合物R_xの官能基xと化合物R_yの連結反応ユニットy₁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_x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-NH₂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。

【0 1 1 3】

求核付加反応において、化合物R_yの連結反応ユニットy₁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_{y₁-1}）～（A_{y₁-6}）：

【化4 4】

(A_{y₁-1})

10

20

30

40

50

【化45】



【化46】

10



【化47】

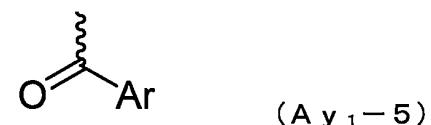
20



{式中、Rは、水素原子又は1価の有機基である。}

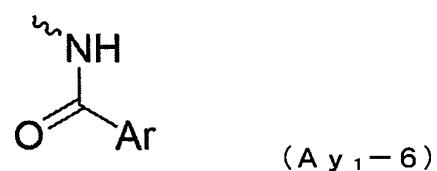
【化48】

30



【化49】

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。

【0114】

式(Ay₁-4)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_{1~20}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。

【0115】

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y₁の好ましい組み合わせを下記表5及び6に示す。

【0116】

【表5】

求核付加反応(好ましい組み合わせI)		10
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 ₁)	
-OH		
-NH ₂		
-NH-		
-COOH		
-SH		

20

【0117】

【表6】

求核付加反応(好ましい組み合わせII)		30
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 ₁)	
-OH		
-NH ₂		
-NH-		
-COOH		
-SH		

40

【0118】

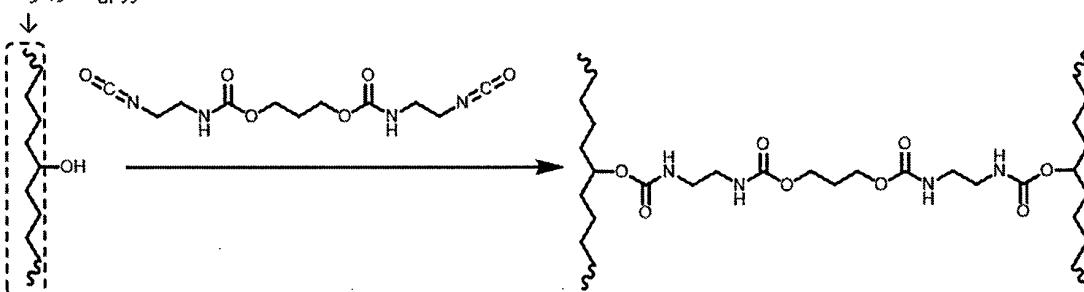
求核付加反応の具体例として、セパレータの官能基xが-OHであり、添加剤(化合物Ry)の連結反応ユニットy₁が-NCOである場合の反応スキームを以下に示す。

50

【化50】

具体例：

セバレータの一部分



10

【0119】

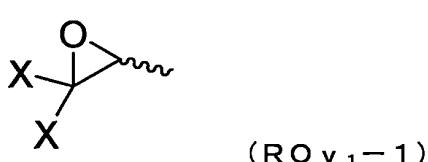
反応（IV）が開環反応である場合、化合物R_xの官能基xと化合物R_yの連結反応ユニットy₁とが開環反応を起こすことができ、原料の入手容易性の観点から、連結反応ユニットy₁側の環状構造が開くことが好ましい。同様の観点から、連結反応ユニットy₁は、エポキシ基であることがより好ましく、化合物R_yが、少なくとも2つのエポキシ基を有することがさらに好ましく、ジエポキシ化合物であることがよりさらに好ましい。

20

【0120】

反応（IV）が開環反応である場合、化合物R_xの官能基xは、-OH、-NH₂、-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_yの連結反応ユニットy₁が、下記式（RO_y₁-1）：

【化51】



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つの基であることが好ましい。式（RO_y₁-1）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_{1~20}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_xの官能基xと化合物R_yの連結反応ユニットy₁の好ましい組み合わせを下記表7に示す。

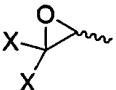
40

【0121】

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 ₁)	
-OH		
-NH ₂		10
-NH-		
-COOH	X=H又は1価の置換基	
-SH		

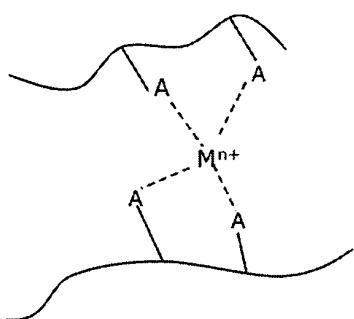
【0122】

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Mⁿ⁺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52】

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⁻など

30

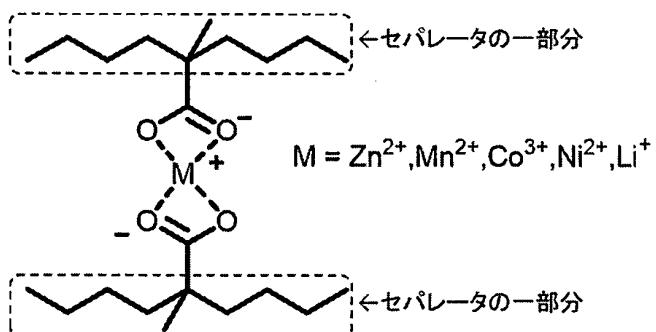
【0123】

上記スキーム中、金属イオンMⁿ⁺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、Zn²⁺、Mn²⁺、Co³⁺、Ni²⁺及びLi⁺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⁻の場合の配位結合を以下に例示する。

40

50

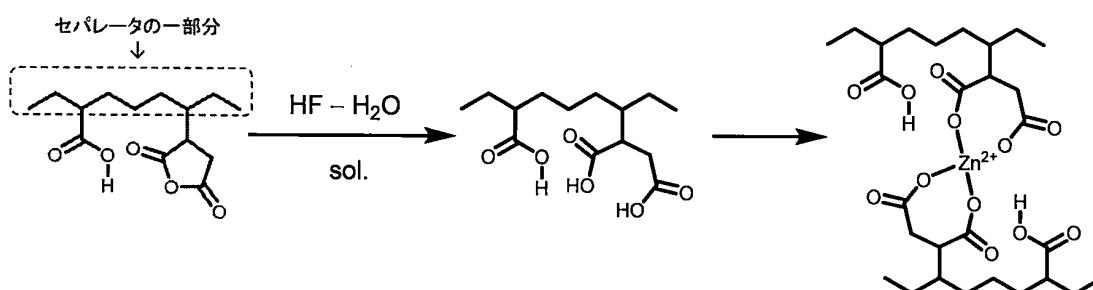
【化53】



【0124】

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54】



【0125】

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。

【0126】

〈その他の含有物〉

ポリオレフィン微多孔膜は、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。

【0127】

〈ポリオレフィン微多孔膜の特性〉

ポリオレフィン微多孔膜は、MDに一定の荷重を掛けた状態で測定される120°CでのTDの熱収縮率が10%以上40%以下であり、好ましくは15%以上35%以下、より好ましくは20%以上30%以下である。例えば、電極及びセパレータの積層体をMDに扁平状に捲回した捲回体を含むラミネート型電池では、セパレータがMDに捲回され、したがってMDに拘束された状態で熱プレスを受けることとなるため、上記のようにして測定されるTDの熱収縮が40%以下であることにより、接着プレス時に短絡が起こることを効果的に抑制することができ、また熱収縮が10%以上であることにより、ポリオレフィン微多孔膜のたわみ又は電池成型不良を効果的に抑制することができる。

10

20

30

40

50

【0128】

ポリオレフィン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。

【0129】

ポリオレフィン微多孔膜の透気度は、膜の体積100cm³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。

【0130】

ポリオレフィン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/cm²以上であり、より好ましくは1050kgf/cm²以上であり、さらに好ましくは1100kgf/cm²以上である。引張強度が1000kgf/cm²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で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/cm²以下であり、より好ましくは4500kgf/cm²以下であり、さらに好ましくは4000kgf/cm²以下である。微多孔膜の引張強度が5000kgf/cm²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。

【0131】

ポリオレフィン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。

10

20

30

40

50

【0132】

ポリオレフィン微多孔膜の膜厚は、好ましくは $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、又は $5.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。微多孔膜の膜厚が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 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。また、微多孔膜の膜厚は、好ましくは $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $22\text{ }\mu\text{m}$ 以下又は $19\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。微多孔膜の膜厚が $500\text{ }\mu\text{m}$ 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。

【0133】

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、ポリオレフィン微多孔膜の膜厚は、好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $22\text{ }\mu\text{m}$ 以下又は $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $18\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $16\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。この場合、微多孔膜の膜厚が $25\text{ }\mu\text{m}$ 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、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、又は $5.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上でよい。

【0134】

《蓄電デバイス用セパレータ》

蓄電デバイス用セパレータは、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微多孔膜がセパレータ基材又はセパレータそのものとして優れている。

【0135】

上記で説明された層構成を有するポリオレフィン微多孔膜、又は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ポリオレフィン微多孔膜は、蓄電デバイス用セパレータとして、特にリチウム電池又はリチウムイオン二次電池用セパレータとして利用されることができる。

【0136】

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について

【0137】

《蓄電デバイス用セパレータ》

蓄電デバイス用セパレータは、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、無機粒子を含む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 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4\text{ }\mu\text{m}$ 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 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0138】

<ポリオレフィン基材層>

本願明細書において、A層及びB層がそれぞれ少なくとも1層ずつ積層されたポリオレフィン基材層を、単に「ポリオレフィン基材層」ともいう。A層及びB層の数及び積層順は限定されず、ポリオレフィン基材層は、A層及びB層を1層ずつ備える二層積層構造であってもよく、A層及びB層のうち一方を2層と他方を1層備える三層積層構造であってもよい。三層積層構造は、例えば、A層-B層-A層の順に積層された構造であってもよい。

【0139】

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

10

20

30

40

50

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%であつてよい。A層に含まれるポリオレフィンとB層に含まれるポリオレフィンは、同一の構造及び性質を有する同一種類のポリオレフィンであつてもよく、単量体の種類及び比率、分子量、ガラス転移温度、融点、並びに溶融時の粘度等の構造及び性質が少なくとも一つ異なる、異種のポリオレフィンであつてもよい。

【0140】

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つてよい。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-ペントン、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。

【0141】

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0.925g/cm³未満、中密度ポリエチレン(MDPE)とは、密度0.925g/cm³以上0.942g/cm³未満、高密度ポリエチレン(HDPE)とは、密度0.942g/cm³以上0.970g/cm³未満、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)とは、密度0.970g/cm³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)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。

【0142】

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。

【0143】

A層とB層の少なくとも一方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つて、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。ポリオレフィン基材層がA層-B層-A層の三層積層構造である場合、A層又はB層のいずれか一方が架橋性官能基を有するポリオレフィンを含み、他方は、架橋性官能基を有するポリオレフィンを含まないことが好ましい。ポリオレフィン基材層がA層-B層-A層の三層積層構造である場合、外側に位置するA層が、架橋性官能基を有するポリオレフィンを含み、内側に位置するB層は、架橋性官能基を有するポリオレフィンを含まないことが好ましい。

【0144】

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リル基(-Si(OR)₃)及び/又はジアルコキシリル基(-Si(OR)₂)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、メトキシリル基、及びエトキシリル基であり、より好ましくはトリメトキシリル基(-Si(OMe)₃)である。アルコキシリル基は、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。

10

20

30

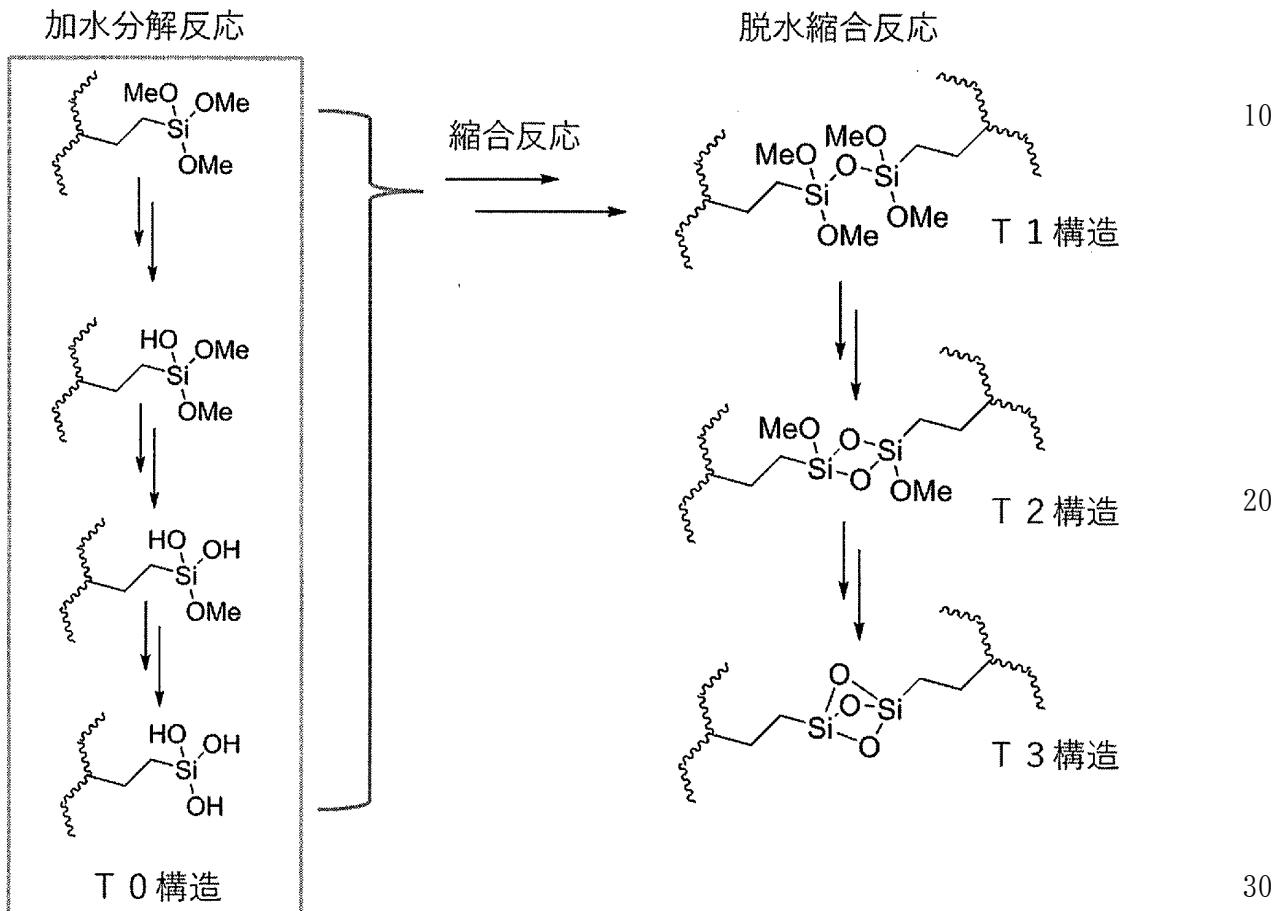
40

50

下式に、Rがメチルである場合の架橋反応の例を示す。T 0 構造から、T 1 構造、T 2 構造又はT 3 構造に変化する割合は任意である。

【0145】

【化55】



【0146】

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。

【0147】

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

40

50

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。

【0148】

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は、プロピレン(C₃)ユニット0.01～2.0モル%により、ブテン(C₄)ユニット0.01～2.0モル%により、又はC₃ユニットとC₄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。

【0149】

同様の観点から、樹脂aのC₃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。

【0150】

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のC₄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(HS)工程では、樹脂aのC₄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。

【0151】

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C₃ユニットとC₄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。

【0152】

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(Mn)は、好ましくは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(Mw)は、好ましくは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Mw/Mnは、好ましくは3.0～12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。

【0153】

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(Mv)は、例えば20,000～150,000でよく、その密度は、例えば0.90～0.97 g/cm³でよく、その190℃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。

【0154】

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。

【0155】

縮合反応は、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。好ましくは、縮合反応は、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、触媒反応として縮合反応が促進される。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8.6 kcal·mol⁻¹、C—Siの結合エネルギーが7.4 kcal·mol⁻¹であるのに対して、Si—Oの結合工

10

20

30

40

50

エネルギーが $128\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 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4, 5）。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_2SO_4 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リオレフィンのシロキサン結合への縮合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。

【0156】

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 $160\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 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4, 5）。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Me₃Si—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 $D=394\pm8\text{ kJ/mol}$ 、X=OMeのときに $D=513\pm11\text{ kJ/mol}$ 、X=Fのときに $D=638\pm5\text{ kJ/mol}$ となることが過去に報告されている（非特許文献6）。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

20

【0157】

本開示では、HFの濃度はPF₆がヤンテラー効果により、PF₅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、PF₅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。

30

【0158】

後述する無機粒子を含むC層に加えて、A層及び／又はB層のポリオレフィン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

【0159】

図3(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4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3に戻ると、図3(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

40

50

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。

【0160】

図5（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3（A）及び図4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5（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。

【0161】

図6は、非架橋ポリオレフィン基材層（1a）と、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6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、周囲のポリオレフィン基材層が熱収縮しようとする。図3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、当該空隙に架橋ポリオレフィン基材層が引き込まれるように変形する。しかしながら、図5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）が架橋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。

【0162】

図7は、架橋ポリオレフィン基材層（1b）と、非架橋ポリオレフィン基材層（1a）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7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、周囲のポリオレフィン基材層が熱収縮しようとする。図3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、当該空隙に架橋ポリオレフィン基材層が引き込まれるように変形する。しかしながら、図5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）が非架橋ポリオレフィン基材層が破断してできた空隙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。

【0163】

図8は、架橋ポリオレフィン基材層を用いないこと以外は図6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ることで局所短絡（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3及び2で説明したように、非架橋ポリオレフィン基材層（1a）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。

10

20

30

40

50

【0164】

図9は、無機粒子層を有しないこと以外は図6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ることで局所短絡(7)を生じた際の挙動を示す模式図である。図6と同様に、非架橋ポリオレフィン基材層(1a)が破断し、局所短絡の周囲に空隙が形成され、当該空隙に架橋ポリオレフィン基材層(1b)が引き込まれるように変形する。しかしながら、無機粒子層を有しないため、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。

【0165】

図10は、可塑性ポリマー層を有しないこと以外は図6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ることで局所短絡(7)を生じた際の挙動を示す模式図である。図6と同様に、非架橋ポリオレフィン基材層(1a)が破断し、局所短絡の周囲に空隙が形成され、当該空隙に架橋ポリオレフィン基材層(1b)が引き込まれるように変形する。可塑性ポリマー層を有しないため無機粒子層も変形し、熱収縮による応力(4)の一部を吸収する。しかしながら、架橋ポリオレフィン基材層と無機粒子層との界面に応力が集中し、局所短絡が切断されて、その結果、熱暴走が防止される。

【0166】

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2,100,000以上、8,500,000以下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300,000以上、1,600,000以下のポリエチレンである。

【0167】

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。

【0168】

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である。

10

20

30

40

50

、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。

【0169】

A層又はB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。A層又はB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、A層又はB層の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

【0170】

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。

【0171】

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。

【0172】

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。

20

【0173】

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。

【0174】

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。

30

【0175】

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。

【0176】

A層またはB層のうち、単層での熱収縮率が大きい方の150℃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℃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。

40

【0177】

〈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（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。

【0178】

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

50

、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ことが好ましい。アルミナとしては、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -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、 α -アルミナ、又はベーマイトが好ましい。

【0179】

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。無機粒子の含有量が50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。

10

【0180】

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、スチレン-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。

20

【0181】

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

【0182】

無機粒子層の膜厚は、好ましくは0.5 μm以上、より好ましくは1.0 μm以上、さらに好ましくは2.0 μm以上である。無機粒子層の膜厚が0.5 μm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 μm以下、より好ましくは10 μm以下、さらに好ましくは6 μm以下である。無機粒子層の膜厚が20 μm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。

30

【0183】

無機粒子層の弾性率は、好ましくは0.05 GPa以上、より好ましくは0.1 GPa以上である。無機粒子層の弾性率が0.05 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 GPa以下、より好ましくは5 GPa以下、更に好ましくは2 GPa以下である。無機粒子層の弾性率が10 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。

40

【0184】

〈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D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。)を更に備えることが好ましい。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。

【0185】

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、 α -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

50

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単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。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。

【0186】

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。

【0187】

熱可塑性ポリマーのガラス転移温度（Tg）は、-50°C～150°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（Tg）が-50°C以上であると接着性に優れ、150°C以下であるとイオン透過性に優れる傾向にある。

【0188】

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。

【0189】

熱可塑性ポリマー層を無機粒子層から180°の角度をなすように剥離するときの剥離強度（180°剥離強度）は、好ましくは0.01N/m以上、より好ましくは0.5N/m以上である。熱可塑性ポリマー層の180°剥離強度が0.01N/m以上であると、接着力に優れ、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°剥離強度は、ハンドリング性の観点から、好ましくは30N/m以下、より好ましくは10N/m以下である。

【0190】

熱可塑性ポリマー層の厚みは、好ましくは0.1μm以上、より好ましくは0.5μm以上である。熱可塑性ポリマー層の厚みが0.1μm以上であると、接着力に優れ、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厚みは、イオン透過性を高める観点から、好ましくは3μm以下、より好ましくは1μm以下である。

【0191】

〈島構造〉

A層およびB層は、100μm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9μm²～245μm²、より好ましくは10μm²～230μm²、更に好ましくは11μm²～214μm²である。蓄電デバイス用セパレータは、100μm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6μm～135μm、より好ましくは8μm～130μm、更に好まし

10

20

30

40

50

くは $10\text{ }\mu\text{m}$ ～ $125\text{ }\mu\text{m}$ である。図11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11に模式的に示すように、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 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。

【0192】

LiFSO_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、電池内に過剰量のHFが存在する可能性がある。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。

【0193】

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_2 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_6 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。

【0194】

〈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。

【0195】

蓄電デバイス用セパレータの透気度は、膜の体積 100 cm^3 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 100 cm^3 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。

【0196】

10

20

30

40

50

蓄電デバイス用セパレータの膜厚は、好ましくは $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。セパレータの膜厚が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 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 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。セパレータの膜厚が $100\text{ }\mu\text{m}$ 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。

【0197】

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。

【0198】

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、 $z\text{ i m m}$ 型分布、 $w\text{ e s s l a u}$ 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考へると、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 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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】

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

にフィッティングしたところ、決定係数 R^2 が 0.95 以上となるような \max 、 T_0 、 $rate$ 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_0 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 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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^2 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

10

20

30

40

50

. 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。

【0199】

上記式(1)において、 T_0 の値は、好ましくは $110 \leq T_0 \leq 150$ 、より好ましくは $115 \leq T_0 \leq 140$ 、更に好ましくは $120 \leq T_0 \leq 135$ である。¹⁰ 上記 T_0 の値は、熱応答の起きる温度に関係する。上記 T_0 の範囲が上記範囲内であると、電池の通常の使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、maxの範囲は、好ましくは $0.1 \leq max \leq 30$ 、より好ましくは $0.2 \leq max \leq 20$ 、更に好ましくは $0.5 \leq max \leq 10$ である。上記maxの値は、熱応答指数の収束値に関係する。上記max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。

【0200】

上記式(1)においてrate、 T_0 、max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、rate、 T_0 、maxの値を上記範囲内に収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。²⁰ 上記の常用対数は、0.1～3であることが好ましい。³⁰

【数3】

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

40

【0201】

I. 第一の実施形態におけるポリオレフィン微多孔膜、及びこれを用いた蓄電デバイス用セパレータの製造方法について

【0202】

《ポリオレフィン微多孔膜の製造方法》

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；

50

(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。

【0203】

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、(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などを促進することが可能な任意の触媒である。

10

【0204】

混練工程では、A層に用いるポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤を溶融混練して、溶融混練物Iを得て、B層に用いるポリオレフィン樹脂組成物と可塑剤を溶融混練して、溶融混練物IIを得る。溶融混練方法としては、例えば、ポリオレフィン樹脂及び必要によりその他の添加剤を押出機、ニーダー、ラボプラストミル、混練ロール、バンパ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孔形成材を導入して混練する方法が挙げられる。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。

20

【0205】

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。

30

【0206】

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。

【0207】

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、デカリニン、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。

40

【0208】

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し出し、冷

50

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。

【0209】

シート成形工程では、例えば、溶融混練物I及びIIを、二種二層、又は二種三層で積層されたシート状に共成形して、シート状成形体を得る。シート状成形体を製造する方法としては、例えば、溶融混練物を、Tダイ等を介してシート状に共押出し、熱伝導体に接触させて樹脂成分の結晶化温度より充分に低い温度まで冷却して固化する方法や、溶融混練物Iと溶融混練物IIをTダイから別々に押出し、熱伝導体に接触させて冷却して成形したそれぞれのシートを、二種二層、又は二種三層で積層する方法が挙げられる。

【0210】

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。溶融混練物をTダイからシート状に共押出しする際のダイリップ間隔は、好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $3,000\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2,500\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ダイリップ間隔が $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると、メヤニ等が低減され、スジや欠点など膜品位への影響が少なく、その後の延伸工程において膜破断などのリスクを低減することができる。一方、ダイリップ間隔が $3,000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、冷却速度が速く冷却ムラを防げると共に、シートの厚み安定性を維持できる。

10

【0211】

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、 $0.05 \sim 0.4 / 0.6 \sim 0.95$ であることが好ましく、より好ましくは $0.06 \sim 0.38 / 0.62 \sim 0.94$ である。

20

【0212】

150°C 以下の低温シャットダウン性と $180 \sim 220^{\circ}\text{C}$ 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。

30

【0213】

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。

40

【0214】

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貧溶媒であり、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

50

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。

【0215】

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をいう。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。10

【0216】

〈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。

【0217】

得られたポリオレフィン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ったり、電極との接着性が向上したりするため好ましい。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。20

【0218】

上記で説明した第一の実施形態におけるポリオレフィン微多孔膜の製造方法によって得られたポリオレフィン微多孔膜は、それ自体を蓄電デバイス用セパレータとして、特にリチウム電池又はリチウムイオン二次電池用セパレータとして利用されることができる。任意に、第一の実施形態におけるポリオレフィン微多孔膜上に更なる層を形成してもよい。更なる層としては、例えば、ポリオレフィンを含む層、ポリオレフィン以外の樹脂含有層、無機粒子又は耐熱樹脂を含む層、接着性高分子を含む接着層等が挙げられる。30

【0219】

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について

【0220】

《蓄電デバイス用セパレータの製造方法》

〈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としてのA層及びB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。A層及びB層を積層する方法は、工程(1)でA層及びB層を共押出により積層化する方法、並びに、A層及びB層をそれぞれ別々に製造したあと積層する方法が挙げられる。40

【0221】

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50

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。

【0222】

10

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、溶融混練し押し出された溶融物を、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。

【0223】

20

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。

【0224】

30

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。

【0225】

40

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。

【0226】

50

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いう。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。

【0227】

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。

【0228】

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
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。
10
20

【0229】

〈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。
30

【0230】

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Mv = 200万～900万（原料b）およびMv = 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Mv = 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。
40

【0231】

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。

【0232】

〈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
50

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。

【0233】

〈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。

10

【0234】

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。

【0235】

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。

【0236】

〈熱可塑性ポリマー層の形成方法〉

20

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。

【0237】

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。

30

【0238】

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。

【0239】

《蓄電デバイス》

本開示の蓄電デバイスは、正極と、負極と、正負極間に配置された本開示のポリオレフィン微多孔膜又は蓄電デバイス用セパレータ（以下、総称して「蓄電デバイス用セパレータ」、又は単に「セパレータ」ともいう。）と、電解液と、所望により添加剤とを備える。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。

40

【0240】

本開示の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

50

オレフィンに由来することができる。

【0241】

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。
10

【0242】

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、 L_iPF_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。

【0243】

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。
20

【0244】

〈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物質層とを有する。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。

【0245】

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。
30

【0246】

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ましい。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O₂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ことが好ましい。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、好ましくは、ニッケルーマンガンーコバルト（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、好ましくは4～9、5～9、6～9、5～8、又は6～8である。
40

【0247】

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、
50

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可能である。電池内で起きる反応の一つに水分とLiPF₆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°Cなど比較的高温で使用されることがあるが、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。

【0248】

正極活物質としては、オリビン構造（斜方晶結晶）をもち、熱的に安定で安全性に優れること、高価な元素含まずコストが低コストであ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、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マンガン酸リチウム（LMO）系正極でもよい。

【0249】

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、並びに炭素纖維等が挙げられる。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。

【0250】

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。

【0251】

〈負極〉

10

20

30

40

50

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。

【0252】

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、メッシュー状に加工されていてもよい。負極集電体の厚みは、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $6 \sim 35 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $7 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

【0253】

負極活物質は、リチウムイオンを 0.4 V (v s. Li/Li^+) 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、炭素纖維、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。

【0254】

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、及びケツエンブラックに代表されるカーボンブラック、並びに炭素纖維が挙げられる。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 $0.1 \sim 10$ 質量部である。

【0255】

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（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、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 $0.5 \sim 6$ 質量部である。

【0256】

〈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。

【0257】

〈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ってもよい。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。

【0258】

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。

【0259】

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-ペニ

10

20

30

40

50

チレンカーボネート、シスー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。

【0260】

フルオロエチレンカーボネートとしては、例えば、4-フルオロー-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジフルオロー-1, 3-ジオキソラン-2-オン、シスー4, 5-ジフルオロー-1, 3-ジオキソラン-2-オン、トランスー4, 5-ジフルオロー-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4, 5-トリフルオロー-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4, 5, 5-テトラフルオロー-1, 3-ジオキソラン-2-オン、及び4, 4, 5-トリフルオロー-5-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン等が挙げられる。 10

【0261】

ラクトンとしては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン、及び ε -カプロラクトン等が挙げられる。

【0262】

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-プロパン-1, 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。 20

【0263】

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、エチルプロピルカーボネート等が挙げられる。

【0264】

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。

【0265】

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。 30

【0266】

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。

【0267】

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-ジシアノヘプタン、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。 40

【0268】

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。

【0269】

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、酪酸プロピル等が挙げられる。 50

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、吉草酸イソブチル、ピバル酸イソブチル、ヒドロアンゲリカ酸イソブチル、カプロン酸イソブチル、酢酸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。

【0270】

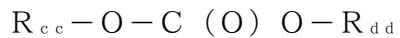
鎖状エーテルとしては、例えば、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1, 3-ジオキソラン、ジグライム、トリグライム、及びテトラグライム等が挙げられる。フッ素化エーテルとしては、例えば、一般式 $R_{f_{aa}}-OR_{bb}$ (式中、 $R_{f_{aa}}$ は、フッ素原子を含有するアルキル基であり、かつ R_{bb} は、フッ素原子を含有してよい有機基である) で表される化合物等が挙げられる。ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン等が挙げられる。

【0271】

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。

【0272】

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ーボネート、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2, 2-ジフルオロエチルカーボネート、メチル2, 2, 2-トリフルオロエチルカーボネート、メチル2, 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_{cc} 及び R_{dd} は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、及び式 CH_2Rf_{ee} (式中、 Rf_{ee} 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_{cc} 及び／又は R_{dd} 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。

【0273】

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2, 2-ジフルオロエチル、酢酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、酢酸2, 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_{ff} は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、 CF_3CF_2H 、 CFH_2 、 CF_2H 、 CF_2Rf_{hh} 、 $CFHRf_{hh}$ 、及び CH_2Rf_{ii} から成る群より選択される少なくとも一つであり、 R_{gg} は、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH_2CH_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、及び CH_2Rf_{ii} から成る群より選択される少なくとも一つであり、 Rf_{hh} 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、 Rf_{ii} 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_{ff} 及び／又は R_{gg} は、少なくとも1つのフッ素原子を含有し、 R_{ff} が CF_2H である場合、 R_{gg} は CH_3 ではない} で表すことができる。

10

20

30

40

50

【0274】

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。

【0275】

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。
10

【0276】

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(LiPF₆)、フルオロスルホン酸リチウム(LiFSO₃)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiN(SO₂CF₃)₂)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiN(SO₂F)₂)、ホウフツ化リチウム(LiBF₄)、及びリチウムビスオキサレートボレート(LiBC₄O₈)等が挙げられる。理論に拘束されないが、例えば、電解質がLiPF₆を含む場合には、LiPF₆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有機物が生成する。これらのHF、又はHF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。
20

【0277】

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ましい。
30

【0278】

〈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
40
50

の樹脂である。

【0279】

〈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。

【0280】

〈セパレータの層構造等と短絡防止との関係〉

本開示のセパレータが二層構造のポリオレフィン微多孔膜である場合には、高温（例えば200°C以上）環境下の蓄電デバイスにおいても、二層のうちの少なくとも一層の化学架橋性多孔質層が、それと対向する電極に染み込みず、電極同士の短絡を防止することができる。

10

【0281】

また、セパレータが三層構造（両表層が化学架橋性多孔質層である）のポリオレフィン微多孔膜である場合には、化学架橋性多孔質層が両極に染み込みず、二層構造と比べて、高温での短絡防止にさらに効果的である。

【0282】

さらに、セパレータが三層構造（中間層が化学架橋性多孔質層である）のポリオレフィン微多孔膜である場合には、表層を電極へ積極的に染み込ませることができると、電極層内部の電気伝導を止める効果を有することに加えて、中間層の化学架橋性により電極間の短絡防止の効果も有することができる。

20

【0283】

蓄電デバイスにおいて、PEなどのポリオレフィン単体層が膨潤した電解液が、架橋ユニット含有層へ電解液を均一に浸漬（供給）させることができ、均一な架橋構造の構築にとって、重要である。他方、架橋構造を有しないPE単体層の物理的な絡み合い構造が、結晶融解後でさえも、瞬時に緩和できず、全体の絡み合い構造を粘弾的に保持する。上述のとおり、化学架橋性多孔質層と、その他の層との相融を抑制でき、電極間の短絡抑制にとって良好である。このような観点から、正極・負極対面に架橋構造を有するPE微多孔質層を向け、両者の中間層に架橋構造を有しないPE微多孔質層を構成した3層セパレータは融解時に、電極間距離の確保能力が高く、高温時の短絡抑制（すなわち、ホットボックス試験性）において良い合格率を得ることができる。

30

【0284】

リチウムイオン二次電池（LIB）は、リチウム含有正極と、負極と、LiPF₆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LIB用正極を使用することができ、熱分解又はO₂発生し易い正極も使用することができ、コバルト酸リチウム、リチウムコバルト複合酸化物、リチウム複合金属酸化物を含む正極、LAC系正極、NMC系正極等を使用することができる。負極として、グラファイト、黒鉛等の炭素材料を使用することができる。蓄電デバイス組み立てキットについて上記で説明された電解液をリチウムイオン二次電池にも使用してよい。例えば、NMC系正極については、正極におけるNMC総量に対するNi量のモル比が4～9、5～9、6～9、5～8、又は6～8であることが好ましい。

40

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。

【0285】

《蓄電デバイス組み立てキット》

本開示は、上記で説明された蓄電デバイス用セパレータを含む蓄電デバイス組み立てキットもまた提供する。蓄電デバイス組み立てキットは以下の2つの要素：

(A) 電極と上記で説明された蓄電デバイス用セパレータの積層体又は捲回体を収納している外装体；及び

50

(B) 非水電解液を収納している容器；
を備える。

[0286]

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。

[0287]

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。

10

[0288]

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、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。

[0289]

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(LiPF₆)を含む場合には、フッ化水素(HF)、又はフッ化水素(HF₂)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。

20

[0290]

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LiPF₆等のフッ素(F)含有リチウム塩やLiN(SO₂CF₃)₂、LiSO₃CF₃などの非共有電子対を有する電解質がよく、LiBF₄、LiBC₄O₈(LiBOB)などもよい。

30

[0291]

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。

40

[0292]

《蓄電デバイスの製造方法》

第一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℃以上の高温などの過度な条件を必要とすることなく、5℃～90℃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。

50

【0293】

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。

【0294】

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（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。
10

【0295】

第二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；

（i i）非水電解液を外装体内に注ぐ注液工程と；

（i i i）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；

（i v）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；
20

を含むことができる。工程（i）～（i v）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）～（i v）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。

【0296】

工程（i i）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（i i i）及び（i v）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。
30

【0297】

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、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；

（i i）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；

（i i i）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；
40

（i v）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）～（i v）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により行われることができ、また工程（i）～（i v）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。

【0298】

工程（i i）中又は工程（i i）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（i i i）及び（i v）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
50

れる。

【0299】

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、例えばホットボックス試験等における耐熱性を向上させることができる。

【0300】

上記のようにして製造された蓄電デバイス、特にLIBは、セパレータを備えるため、その一層の性能（例えば、ホットボックス試験性）の向上を図ることができる。

【0301】

上記の各種の物性値、測定値及びパラメータは、特別に明示されない限り、後述の実施例に記載の方法により測定されることができる。 10

【実施例】

【0302】

《測定及び評価方法》

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）を有する場合、以降で説明するセパレータの評価方法について、TOF-SIMS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。 20 150°C熱収縮率、電解液中の150°C熱収縮率、膜厚、透気度、粉落ち性、FUSE温度、SHORT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。

【0303】

〈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号公報を参照して行われることができる。 30

【0304】

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¹H又は¹³Cの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。¹H及び¹³CのNMRの測定手法の一例を以下に説明する。 40

【0305】

(¹Hの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¹H-NMRスペクトルを得る。¹H-NMRの測定条件は、下記のとおりである。

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°

50

パルス待ち時間：1 sec

積算回数：1000回以上

試料濃度：1 wt/vol%

【0306】

(¹³CのNMR測定)

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

装置：Bruker社製 AVANCE NEO 600

試料管直径：5 mmφ

溶媒：o-ジクロロベンゼン-d₄

10

測定温度：130°C

パルス角：30°

パルス待ち時間：5 sec

積算回数：10000回以上

試料濃度：10 wt/vol%

【0307】

¹H及び/又は¹³Cの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(-CH₂-Si:¹H, 0.69 ppm, t; ¹³C, 6.11 ppm, s)が可能である。

20

【0308】

〈重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)〉

Waters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と数平均分子量を算出した。

カラム：東ソー製 GMH₆-HT(商標) 2本+GMH₆-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

30

流速：1.0 ml/min

カラム温度：140°C

試料濃度：0.1 wt%

(ポリエチレン及びポリプロピレンの重量平均分子量と数平均分子量)

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)又は0.64(ポリプロピレンのQファクター/ポリスチレンのQファクター=26.4/41.3)を乗じることにより、ポリエチレン換算又はポリプロピレン換算の分子量分布曲線を得て、重量平均分子量と数平均分子量を算出した。なお、クロマトグラムの性能上、分子量が100万以上の領域では、その分子量分布は正確に測定するのは困難である。

40

(樹脂組成物の重量平均分子量)

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。

【0309】

〈粘度平均分子量(M_v)〉

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

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

ポリプロピレンのM_vを次式により算出した。

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

50

【0310】

〈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 (メルトイソデックサ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物の重量をMFR値として定めた。

【0311】

〈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。

10

【0312】

〈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角の試料を切り取り、その体積 (cm³) と質量 (g) を求め、それらと密度 (g/cm³) 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。

20

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

【0313】

〈透気度 (sec/100cm³)〉

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) により試料の透気度を測定した。

【0314】

〈ポリオレフィンの結晶子サイズと結晶化度の測定〉

30

リガク社製X線回折装置Ultima-IVを用いて、セパレータ中に含まれるポリオレフィン (例えば、PE、PPなど) のXRD測定を行った。Cu-Kα線を試料に入射し、リガク社製検出器D/tex Ulttraにより回折光を検出した。試料-検出器間距離285mm、励起電圧40kV及び電流40mAの条件下でKRD測定を行った。光学系としては集中光学系を採用し、DS=1/2°、SS=解放及び縦スリット=10mmというスリット条件下で測定を行った。

【0315】

(解析)

ポリエチレンの場合

40

得られたXRDプロファイルの2θ=9.7°から2θ=29.0°までの範囲を斜方晶(110)面回折ピークと斜方晶(200)面回折ピークと非晶ピークの3つに分離し、(110)面回折ピークの半值全幅より、シェラーの式 (下式) に従って、結晶子サイズを算出した。(110)面回折ピークと(200)面回折ピークはvoigt関数で近似し、非晶ピークはgauss関数で近似した。なお、非晶ピークのピーク位置は、2θ=19.6°、半值全幅は6.3°で固定し、結晶ピークのピーク位置と半值全幅は特に固定せずにピーク分離を行った。ピーク分離により算出された(110)面回折ピークの半值全幅より、シェラーの式 (下式) に従って、結晶子サイズを算出した。結晶化度は、分離した結晶と非晶ピークの和を、結晶ピークの面積が割算したパーセント値として得られることができる。

【0316】

50

ポリプロピレンの場合

得られたXRDプロフィールの $2\theta = 6^\circ$ から $2\theta = 31^\circ$ までの範囲で、結晶由来の回折ピークを α 晶（単車晶）の（110）、（040）、（130）、（111）および（13-1）／（041）面の5つに分離し、非晶由来の回折ピークを2つに分離した。分離した結晶および非晶由来の回折ピークはgauß関数で近似した。なお、2つの非晶ピークはそれぞれ、次のように固定しピーク分離を行った。非晶ピーク1は $2\theta = 14.9^\circ$ 、半値全幅 4.7° で固定し、非晶ピーク2は $2\theta = 19.18^\circ$ 、半値全幅 7.0° で固定した。ピーク分離により得られた（110）面回折ピークの半値全幅より、シェラーの式（下式）に従って、結晶子サイズを算出した。結晶化度は、分離した結晶と非晶ピークの和を、結晶ピークの面積を割算したパーセント値として得ることができる。

10

【0317】

$$D(110) = K \lambda / (\beta \cos \theta)$$

D(110)：結晶子サイズ (nm)

K : 0.9 (定数)

λ : X線の波長 (nm)

β : $(\beta_{1^2} - \beta_{2^2})^{0.5}$

β_1 : ピーク分離の結果算出された (h k l) ピークの半値全幅 (rad)

β_2 : 入射ビームの広がりの半値全幅 (rad)

θ : ブラッグ角

【0318】

20

〈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 $100\mu\text{m}$ ×横 $100\mu\text{m}$ 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 1000m^2 当たりの樹脂凝集物の個数を測定した。

【0319】

〈第一の実施形態における、サイクル試験と耐熱試験〉

(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_{0.8}Mn_{0.1}C_{0.1}O₂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

30

ラックをそれぞれ2.3質量%、及びバインダ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 $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面にダイコーダーで塗布し、 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 250g/m^2 、活物質嵩密度は 3.00g/cm^3 になるように調整した。

【0320】

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 $12\mu\text{m}$ の銅箔の片面にダイコーダーで塗布し、 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 106g/m^2 、活物質嵩密度は 1.35g/cm^3 になるように調整した。

40

【0321】

c. 非水電解液の調製

エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート=1:2（体積比）の混合溶媒に、溶質としてLiPF₆を濃度 1.0mol/L となるように溶解させて調製した。

【0322】

d. 電池組立

50

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。

【0323】

(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。

【0324】

(耐熱試験 (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、160 °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。

【0325】

高温保存により、セパレータとして電池に収納された微多孔膜の熱収縮が進むと、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った電池を合格品として評価した。

【0326】

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。

【0327】

<第一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、重ね合わせ、得られた積層体に電解質含有電解液を加え、全体に染渡した。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 に加圧した。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) とした。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) とした。なお、上記「サイクル試験と耐熱試験」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「サイクル試験と耐熱試験」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「サイクル試験と耐熱試験」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。

【0328】

<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 (TRIFTV) 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。

[イメージ測定条件]

10

20

30

40

50

一次イオン：ビスマス (Bi_{1+})
 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 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$
 分析時間：90分
 検出イオン：正イオン ($m/z = 40$)
 中和：電子銃+A r モノマーイオン
 真空度：約 5.0×10^{-5} Pa

[深さ方向の測定条件]

分析条件
 一次イオン：ビスマス (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+A r モノマーイオン
 真空度：約 5.0×10^{-5} Pa

10

スペッタ条件
 スペッタイオン：G C I B (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+A r モノマーイオン

【0329】

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。

30

(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f s p e c i a lを使用して算出する。

f s p e c i a l ('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。

40

(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。

regionprops(cc, I, 'WeightedCentroid')

50

ここで、 c_c 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。

【0330】

〈150°C熱収縮率(%)〉

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150°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。

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

【0331】

〈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0.3 mol/Lのヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)、1 mol/Lのリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiN(SO₂F)₂)、及び20質量ppmのフルオロスルホン酸リチウム(LiFSO₃)を加え、非水系電解液を調整した。

【0332】

〈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TD 100 mm × MD 100 mm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、電解液浸漬中の150°C熱収縮率を算出した。

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

【0333】

〈突刺強度(gf)及び目付換算突刺強度(gf/(g/m²))〉

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11.3 mm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0.5 mm、突刺速度2 mm/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)を目付に換算した値(gf/(g/m²)) (表中、目付換算突刺強度)も算出した。

【0334】

〈目付(g/m²)〉

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 m²当たりのポリオレフィン基材層および無機塗工層の目付け(g/m²)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 m²当たりのポリオレフィン基材層の目付(g/m²) (表中、基材層の目付)を算出した。1 m²当たりのポリオレフィン基材層および無機塗工層の目付(g/m²)から1 m²当たりのポリオレフィン基材層の目付(g/m²)を減算することにより、1 m²当たりの無機塗工層の目付(無

10

20

30

40

50

機塗工層のポリオレフィン基材層基材に対する担持量、 g/m^2 ）を算出した。

【0335】

〈粉落ち性（%）〉

蓄電デバイス用セパレータから $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 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。

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

【0336】

〈第二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（LiNiMnCoO₂）（NMC）（Ni : Mn : Co = 6 : 2 : 2（元素比）、密度 $3.50\text{ g}/\text{cm}^3$ ）90.4質量%、導電助材としてグラファイト粉末（密度 $2.26\text{ g}/\text{cm}^3$ 、数平均粒子径 $6.5\mu\text{m}$ ）を 1.6 質量%、及びアセチレンブラック粉末（密度 $1.95\text{ g}/\text{cm}^3$ 、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 $1.75\text{ g}/\text{cm}^3$ ） 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 $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面にダイコーターを用いて塗工し、 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 $109\text{ g}/\text{m}^2$ であった。

【0337】

(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 $2.23\text{ g}/\text{cm}^3$ 、数平均粒子径 $12.7\mu\text{m}$ ） 87.6 質量%、グラファイト粉末B（密度 $2.27\text{ g}/\text{cm}^3$ 、数平均粒子径 $6.5\mu\text{m}$ ） 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 40 質量%水溶液）を精製水中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを負極集電体となる厚さ $12\mu\text{m}$ の銅箔の片面にダイコーターで塗工し、 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 $52\text{ g}/\text{m}^2$ であった

。

【0338】

(3) 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 0.3 mol/L のヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）、 1 mol/L のリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiN(SO₂F)₂）、及び 20 質量ppmのフルオロスルホン酸リチウム（LiFSO₃）を加え、非水系電解液を調整した

。

【0339】

(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、 $100\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 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 3 A h 、定格電圧値が 4.2 V であった。

10

20

30

40

50

【0340】

(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。

【0341】

〈第二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、重ね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、全体に染み渡した。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/min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。

【0342】

〈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ットし、セルの両端を持ちました。直径15.8mmのSUS製丸棒で、セルを圧壊速度0.2mm/s、1.95tonの力で押し潰し、電圧が4.1Vから4.0Vに到達するまで圧壊試験を行い、電圧が4.1Vから4.0V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4.1Vから4.0V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。

【0343】

〈電極残存率（%）〉

上記サイクル試験容量維持率の測定における（1）～（4）の方法で単層ラミネート型非水系二次電池を作製した。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（負極集電体）上に残存した負極活物質層の面積割合（%）を算出した。

【0344】

〈熱応答指數〉

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150°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

10

20

30

40

50

、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。

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

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。

10

【0345】

I. 第一の実施形態における実施例及び比較例

【0346】

〈シラングラフト変性ポリオレフィンの製造〉

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(Mv)が10万以上かつ100万以下であり、重量平均分子量(Mw)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(ジーテーブルパーオキサイド)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(ペンタエリトリトルテトラキス[3-(3,5-ジテトラブチル-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。

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8及び9において「シラン変性ポリエチレン」として示す。

20

【0347】

〈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造〉

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。

40

上記の製法により得られた変性PEを表8~15において「変性PE又は共重合体(B)」の一種として示す。

【0348】

《実施例1》

〈二層型ポリオレフィン微多孔膜の作製〉

二種二層積層構造のポリオレフィン微多孔膜を以下の手順で作製した。

【0349】

50

架橋構造が形成可能な微多孔層（C L）を形成するために、重量平均分子量が1, 100, 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（P E（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ト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、タンブラー式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。

【0350】

ポリエチレン微多孔層（P E）を形成するために、重量平均分子量が500, 000のホモポリマーのポリエチレン100質量部に対して、酸化防止剤として0.3質量部のテトラキス-（メチレン-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）メタンを混合して、混合物を得た。

【0351】

得られた各混合物を、それぞれ、口径25mm、L/D=4.8の二軸押出機にフィーダーを介して投入した。更に孔形成材として流動パラフィン（37.78°Cにおける動粘度75.90cSt）をサイドフィードでそれぞれの押出機に注入し、被押出樹脂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、200°C、200rpmの条件下で混練し、そして押出機先端に設置した二種二層で共押出可能なTダイから表8に示される厚み比C L/P Eになるように押出した。なお、溶融混練条件は、設定温度220°C、スクリューワン回転数240rpm、及び吐出量18kg/hであった。

【0352】

押出直後、表面温度25°Cに冷却した冷却ロールで冷却固化させ、原反ゲルシート（シート状成型体）を得た。

【0353】

次に、シート状成型体を同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸で延伸物を得た。設定延伸条件は、MD倍率7.0倍、TD倍率6.0倍（即ち、7×6倍）、二軸延伸温度126°Cとした。

【0354】

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。

【0355】

次に、熱固定（H S）を行なうべく多孔体をTDテンターに導き、熱固定温度129°C、延伸倍率2.1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て、表8に示される積層回数、気孔率、透気度、総厚、及び厚み比を有する二種二層積層構造を有するポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0356】

その後、得られたポリオレフィン微多孔膜の端部を裁断し、幅1, 100mm、長さ5, 000mのマザーロールとして巻き取った。

【0357】

上記の評価時には、マザーロールから巻き出したポリオレフィン微多孔膜を必要に応じてスリットして、評価用複合化セパレータとして使用し、そして表8に示される「正極に面する層」、「電極に接触しない層」及び「負極に面する層」の条件を満たすように電池に配置した。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8に示した。

【0358】

《実施例2～3》

表8に示されるように、ポリエチレン微多孔層（P E）を形成するためのポリエチレン（P E）の条件、複合化の層構成条件、電池内での配置条件などを変更したこと以外は、実

10

20

30

40

50

施例1と同様の操作を行って、表8に示す二種二層積層構造を有するポリオレフィン微多孔膜、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8に示した。

【0359】

《実施例4》

〈三層型ポリオレフィン微多孔膜の作製〉

二種三層積層構造のポリオレフィン微多孔膜を以下の手順で作製した。

【0360】

架橋構造が形成可能の微多孔層(CL)を形成するために、重量平均分子量が1,100,000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-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。

【0361】

ポリエチレン微多孔層(PE)を形成するために、重量平均分子量が500,000のホモポリマーのポリエチレン100質量部に対して、酸化防止剤として0.3質量部のテトラキス-(メチレン-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)メタンを混合して、混合物を得た。

【0362】

得られた各混合物を、それぞれ、口径25mm、L/D=4.8の二軸押出機にフィーダーを介して投入した。更に孔形成材として流動パラフィン(37.78°Cにおける動粘度75.90cSt)をサイドフィードでそれぞれの押出機に注入し、被押出樹脂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、200°C、200rpmの条件下で混練し、そして押出機先端に設置した二種三層で共押出可能なTダイから表8に示される厚み比CL/PEになるように押出した。なお、溶融混練条件は、設定温度220°C、スクリューワン回転数240rpm、及び吐出量18kg/hであった。

【0363】

押出直後、表面温度25°Cに冷却した冷却ロールで冷却固化させ、原反ゲルシート(シート状成型体)を得た。

【0364】

次に、シート状成型体を同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸で延伸物を得た。設定延伸条件は、MD倍率7.0倍、TD倍率6.0倍(即ち、7×6倍)、二軸延伸温度123°Cとした。

【0365】

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。

【0366】

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2.3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て、表8に示される積層回数、気孔率、透気度、総厚、及び厚み比を有する二種三層積層構造(CL層-PE層-CL層)を有するポリオレフィン微多孔膜を得た。

【0367】

その後、得られたポリオレフィン微多孔膜の端部を裁断し、幅1,100mm、長さ5,000mのマザーロールとして巻き取った。

【0368】

上記の評価時には、マザーロールから巻き出したポリオレフィン微多孔膜を必要に応じて

スリットして、評価用複合化セパレータとして使用し、そして表8に示される「正極に面する層」、「電極に接触しない層」及び「負極に面する層」の条件を満たすように電池に配置した。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つて、評価結果を表8に示した。

【0369】

《実施例5～26、比較例1～4》

表9～15に示されるように、架橋構造が形成可能の微多孔層(CL)を形成するための樹脂組成条件、ポリエチレン微多孔層(PE)を形成するためのポリエチレン(PE)の条件、複合化の層構成条件、微多孔膜作製時の架橋の有無、電池内でのセパレータの配置条件、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4と同様の操作を行つて、表9～15に示す二種三層積層構造を有するポリオレフィン微多孔膜、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つて、評価結果も表9～15に示した。

【0370】

実施例21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)O₂層を含む正極(LAC正極)を用いた。

【0371】

実施例22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、LiPF₆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。

【0372】

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

【0373】

比較例3では、ポリオレフィン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架橋触媒を押出機内の被押出物に添加し、セパレータ成形後にスチームボックス内で加湿架橋を行なつた。

【0374】

比較例4では、ポリオレフィン微多孔膜の作製において、流動パラフィン抽出工程中に、延伸ゲルシート又は多孔化ゲルシートを、スズ系シロキサン結合形成用架橋触媒を含有するインライン反応槽に浸漬し、抽出工程での浸漬架橋を行なつた

【0375】

《比較例5～6》

比較例5では、重量平均分子量が500,000のホモポリマーのポリエチレン(PE)から单層微多孔膜を形成して、セパレータとして使用した。比較例6では、表15に示される樹脂組成に基づいて、架橋構造が形成可能の单層微多孔膜を形成して、セパレータとして使用した。評価結果を表15に示す。

【0376】

10

20

30

40

50

【表8】

表8.

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
架橋構造が形成可能な微多孔層(CL)	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				
PE層 (PE)	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m ²	0	0	1	2
	F/M特性	ヒューズ温度	℃	141	140	141
		メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200
	結晶化度	%	70	72	71	76
複合化	結晶子サイズ	nm	25	23	27	26
	層構成	積層回数	2	2	2	3
		気孔率	%	50	51	50
		透気度	sec/100cm ³	81	90	80
		総厚み	um	20	20	5
		厚み比 CL/PE		1.00	1.00	0.11
	正極に面する層	成分	-	CL	PE	CL
		厚み	um	10	10	1
	電極に接触しない層	成分	-	-	-	PE
		厚み	um	-	-	3
	負極に面する層	成分	-	PE	CL	CL
		厚み	um	10	10	1
電池	架橋	方式**	I	I	I	I
		反応/結合	脱水縮合	脱水縮合	脱水縮合	脱水縮合
		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	%	97	98	96
		ホットボックス試験合格率	%	99	98	98

【0377】

10

20

30

40

50

【表9】

表9.

			実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
架橋構造形成可能な微多孔層(C)	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				
F/MD特性	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m ²	0	1	1	2
	ヒューズ温度	℃	142	143	141	141
	メルトダウン温度	℃	>200	>200	>200	>200
	結晶化度	%	75	68	69	72
PE層 (PE)	結晶子サイズ	nm	23	22	24	22
	積層回数		3	3	3	3
複合化	層構成	気孔率	%	51	50	50
		透気度	sec/100cm ³	81	82	80
		総厚み	um	20	15	20
		厚み比 CL/PE		0.11	4.00	1.50
	正極に面する層	成分	-	CL	CL	CL
		厚み	um	1	6	6
	電極に接触しない層	成分	-	PE	PE	PE
		厚み	um	18	3	8
	負極に面する層	成分	-	CL	CL	CL
		厚み	um	1	6	6
電池	架橋	方式**	I	I	I	I
		反応／結合	脱水縮合	脱水縮合	脱水縮合	脱水縮合
		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	%	97	98	98
		ホットボックス試験合格率	%	97	98	97
						87

【0378】

10

20

30

40

50

【表10】

表10.

			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
架橋構造が形成可能な微多孔層(C)	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				
PE層 (PE)	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m ²	1	3	2	0
	F/MD特性	ヒューズ温度 ℃	141	140	141	142
		メルトダウン温度 ℃	>200	>200	>200	>200
	結晶化度	%	70	71	70	70
複合化	結晶子サイズ nm		22	23	24	24
	層構成	積層回数	3	3	3	3
		気孔率 %	53	50	50	54
		透気度 sec/100cm ³	84	80	85	81
		総厚み um	20	20	20	20
		厚み比 CL/PE	0.11	5.67	1.50	1.50
	正極に面する層	成分 -	PE	PE	PE	CL
		厚み um	1	8.5	6	6
	電極に接触しない層	成分 -	CL	CL	CL	PE
		厚み um	18	3	8	8
電池	負極に面する層	成分 -	PE	PE	PE	CL
		厚み um	1	8.5	6	6
	架橋	方式**	I	I	I	II
		反応/結合	脱水縮合	脱水縮合	脱水縮合	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	-OH
		B	-	-	-	-COOH
		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 %		95	97	98	93
	ホットボックス試験合格率 %		98	99	98	89

10

20

30

【0379】

40

50

【表11】

表11.

			実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
架橋構造が形成可能な微多孔層(CL)	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	-	-	-
		-オキサゾリン変性PE	-	-	10	-
		-オキサゾリン,-OH変性PE	-	20	-	-
		-OH変性PE	10	-	10	20
		-OH,-NH-変性PE	-	-	-	-
	架橋	-OH,アミン変性PE	-	-	-	-
		方式				
		タイミング				
F/MD特性	装置/条件					
	セパレータ中樹脂凝集体		個/1000m ²	2	2	2
	ヒューズ温度	℃		142	144	141
	メルトダウン温度	℃		>200	>200	>200
PE層 (PE)	結晶化度		%	75	72	68
	結晶子サイズ		nm	28	32	21
複合化	層構成	積層回数		3	3	3
		気孔率	%	50	48	50
		透気度	sec/100cm ³	80	82	82
		総厚み	um	20	20	20
		厚み比 CL/PE		1.50	1.50	1.50
	正極に面する層	成分	-	CL	CL	CL
		厚み	um	6	6	6
	電極に接触しない層	成分	-	PE	PE	PE
		厚み	um	8	8	8
	負極に面する層	成分	-	CL	CL	CL
		厚み	um	6	6	6
電池	架橋	方式**		II	II	II
		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
		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	-OH	オキサゾリン	オキサゾリン
			B	-COOH	-OH	-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	%	94	87	85
		ホットボックス試験合格率	%	91	93	90

【0380】

10

20

30

40

50

【表12】

表12.

			実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
架橋構造が形成可能な微多孔層(CL)	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	-	-	-
	架橋	-OH,アミン変性PE	-	20	-	-
		方式				
		タイミング				
F/MD特性	装置/条件					
	セパレータ中樹脂凝集体		個/1000m ²	3	2	2
	ヒューズ温度	℃		145	142	140
	メルトダウン温度	℃		>200	>200	>200
	結晶化度	%		72	67	75
PE層 (PE)	結晶子サイズ		nm	23	34	24
	積層回数			3	3	3
複合化	層構成	気孔率	%	49	51	52
		透気度	sec/100cm ³	79	80	81
		総厚み	um	20	20	20
		厚み比 CL/PE		1.50	1.50	1.50
	正極に面する層	成分	-	CL	CL	CL
		厚み	um	6	6	6
	電極に接触しない層	成分	-	PE	PE	PE
		厚み	um	8	8	8
	負極に面する層	成分	-	CL	CL	CL
		厚み	um	6	6	6
電池	架橋	方式**		III	IV	IV
		反応/結合		連鎖縮合 3級アミン	求核置換	求核付加
		タイミング		電解液との接触	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-	-NH ₂	-OH
			B	-	-	-
		反応種		EC***	-	-
		触媒種		-	-	-
		溶融金属種		-	-	-
		添加剤****		-	BS(PEG) ₅	ジイソシアネット
		電池1000サイクル容量維持率	%	82	83	92
		ホットボックス試験合格率	%	91	89	90
						93

【0381】

10

20

30

40

50

【表13】

表13.

			実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
架橋構造形成可能な微多孔層(C-)	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	20	-	-
		-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				
PE層 (PE)	セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m ²	1	2	0	0
	F/M特性	ヒューズ温度 ℃	143	141	148	141
		メルtdown温度 ℃	>200	>200	>200	>200
	結晶化度	%	72	71	72	73
複合化	結晶子サイズ nm		24	25	9	52
	層構成	積層回数	3	3	3	3
		気孔率 %	47	52	51	50
		透気度 sec/100cm ³	79	80	81	82
		総厚み um	20	20	20	20
		厚み比 CL/PE	1.50	1.50	1.50	1.50
	正極に面する層	成分 -	CL	CL	CL	CL
		厚み um	6	6	6	6
	電極に接触しない層	成分 -	PE	PE	PE	PE
		厚み um	8	8	8	8
電池	負極に面する層	成分 -	CL	CL	CL	CL
		厚み um	6	6	6	6
	架橋	方式**	V	V	I	I
		反応/結合	配位結合	配位結合	脱水縮合	脱水縮合
		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	-OH	シラノール基	シラノール基
			B -COOH	-COOH	-	-
		反応種	-	-	-	-
		触媒種	HF,H ₂ O	HF,H ₂ O	HF	HF
		溶融金属種	Al ³⁺	Li ⁺	-	-
	添加剤****	-	-	-	-	-
	電池1000サイクル容量維持率 %		93	92	87	91
	ホットボックス試験合格率 %		92	94	73	68

【0382】

10

20

30

40

50

【表14】

表14.

		実施例25	実施例26	比較例1	比較例2
樹脂構造が形成可能な微多孔層(CL)	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	80	100
		シラン変性ポリエチレン	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	-	-	-
	架橋	-OH,アミン変性PE	-	-	-
		方式			電子線照射
		タイミング			製膜後～電池組立前
PE層 (PE)	架橋	装置/条件			EB装置/20kGy
		セパレータ中樹脂凝集体	個/1000m ²	2	1
		F/MD特性	℃	142	2
	架橋	ヒューズ温度	℃	140	181
		メルトダウン温度	℃	>200	>200
	架橋	結晶化度	%	72	72
		結晶子サイズ	nm	23	23
複合七層	層構成	積層回数		3	3
		気孔率	%	50	48
		透気度	sec/100cm ³	83	77
		総厚み	um	13	20
		厚み比 CL/PE		0.08	1.50
	正極に面する層	成分	-	CL	CL
		厚み	um	0.5	6
	電極に接触しない層	成分	-	PE	PE
		厚み	um	12	8
	負極に面する層	成分	-	CL	CL
		厚み	um	0.5	6
電池	架橋	方式**	I	I	
		反応／結合	脱水縮合	脱水縮合	
		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	シラノール基	
			B	-	
		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	%	62	32
		ホットボックス試験合格率	%	78	12
				0	27

【0383】

10

20

30

40

50

【表15】

表15.

			比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
樹脂構造が形成可能な微多孔膜(CL)	樹脂組成 (質量%)	UHMWPE(A)	80	80	100	80
		シラン変性ポリエチレン	20	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温架橋	抽出工程で架橋		
PE層 (PE)	F/M特性	セパレータ中樹脂凝集体 個/1000m ²	3	1920	3	2
		ヒューズ温度 ℃	143	142	142	143
	メルトダウン温度 ℃	>200	160	150	>200	
		結晶化度 %	76	72	72	
	結晶子サイズ nm		28	27	25	
化合物層	層構成	積層回数	3	3	1	1
		気孔率 %	50	49	50	51
		透気度 sec/100cm ³	91	92	82	81
		総厚み um	20	20		
		厚み比 CL/PE	1.50	1.50		
	正極に面する層	成分	-	CL	CL	
		厚み um	6	6		
	電極に接触しない層	成分	-	PE	PE	
		厚み um	8	8		
	負極に面する層	成分	-	CL	CL	
		厚み um	6	6		
電池	架橋	方式**	I	I	I	
		反応/結合	脱水縮合	脱水縮合		脱水縮合
		タイミング	抽出工程	抽出工程		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	-	-	-	-
		溶融金属種	-	-	-	-
		添加剤****	-	-	-	-
		電池1000サイクル容量維持率 %	3	8	98	97
		ホットボックス試験合格率 %	0	12	0	30

【0384】

30

〈表8～15中の略号の説明〉

*「シラン変性ポリエチレン」は、粘度平均分子量120,000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/cm³であり、かつ190°Cでのメルトフローレート(MFR)が0.33 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)₅ : 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

【0385】

40

【0386】

I I . 第二の実施形態における実施例及び比較例

【0386】

《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_v）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（ペンタエリトリートルテトラキス[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。

【0387】

〈基材層（A層及びB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%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-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。

【0388】

B層の樹脂材料として、樹脂bを30質量%と、樹脂cを70質量%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-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、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、B層の原料混合物を得た。

【0389】

得られたA層及びB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фин（37.78°Cにおける動粘度7.59 × 10⁻⁵ m²/s）をそれぞれの押出機シリンドラ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фин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фин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。溶融混練物を、共通のT-ダイを経てA層-B層-A層の三層構造になるように共押出した。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。

【0390】

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、7×6.3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фин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

10

20

30

40

50

倍で熱固定(HS)を行い、TD1.75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1,100mm、長さ5,000m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10μmであった。

【0391】

〈無機粒子層(C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℃に昇温し、80℃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、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℃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145nm、ガラス転移温度-23℃であった。

【0392】

無機粒子として95質量部の水酸化酸化アルミニウム(ベーマイト、平均粒径1.4μm)と、イオン性分散剤として0.4質量部(固形分換算)のポリカルボン酸アンモニウム水溶液(サンノプロ社製、SNディスパーサント5468、固形分濃度40%)とを、100質量部の水に均一に分散させて分散液を調整した。得られた分散液を、ビーズミル(セル容積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、D50=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(固形分換算)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ーで塗工した。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%、無機粒子層の厚みは、両面の合計で5μm(片面約2.5μm)であった。

【0393】

〈熱可塑性ポリマー層(D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付けた反応容器に、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ジル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、第一工業製薬株式会社製25%水溶液)50

」（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 -メタクリリコ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°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、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。これを固形分で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。

【0394】

10

ポリフッ化ビニリデン-ヘキ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°C）を固形分で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。

【0395】

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を用いて塗布し、表16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。

【0396】

20

《実施例2.1~2.72》

表16~23に示すように、A層~D層の積層方式、材料及び厚み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16~23に示す。

【0397】

実施例70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LiCoO₂層を含む正極（LCO正極）を用いた。実施例2.71では、上記「無機粒子層（C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2.72では、上記「無機粒子層（C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。

30

【0398】

《比較例2.1~2.7》

表23に示すように、A層~D層の積層方式、材料及び厚み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23に示す。

【0399】

40

なお、比較例2.5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。

【0400】

また、比較例2.6及び2.7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。

【0401】

50

【表16】

		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	実施例2.10	
A層	樹脂a : シラン変性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	
B層	樹脂a : シラン変性PE	%	40	5.9	6.5	7.1	17.2	23.0	23.6	24.2	28.3	
	樹脂b : 200万以上	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C層	樹脂a : シラン変性PE	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	樹脂b : 200万以上	%	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
D層	積層方式	-	A-B-A									
	基材層の目付	g/m ²	5.22	5.22	5.17	5.27	5.17	5.22	5.22	5.27	5.17	5.17
E層	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	9.9
	気孔率	%	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
F層	突刺強度	gf	444	313	315	327	336	324	313	321	269	470
	基材層の目付換算充填強度	gf·m ² /g	85	60	61	62	65	62	60	61	52	91
G層	無機層の塗布面	-	両面									
	無機粒子の種類	-	ペーマイト									
H層	無機粒子の含有量	%	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	バイナダのガラス転移温度	℃	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23
I層	無機塗工層の目付	g/m ²	6.70	6.70	6.70	6.71	6.71	6.72	6.70	6.68	6.70	6.71
	無機塗工層の膜厚	μm	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
J層	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
K層	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
	島構造	数	7	63	37	26	11	5	5	4	4	11
L層	TOF-SIMS 大きさ	μm ²	16	50	54	60	45	45	50	30	20	25
	重み付き 重心間距離	μm	93	244	243	242	241	243	244	243	243	234
M層	rate	-	10	49.5	48	48.7	49	45.7	47.8	47	47.6	4.4
	T ₀	-	130	128	128	128	128	128	128	128	128	130
N層	熱心音指数	sec./100cc	95	299	251	249	199	249	255	289	397	93
	電解液中の150℃熱吸収率	%	1.10	0.95	0.96	0.97	0.99	0.97	0.95	0.96	0.89	1.13
O層	150℃熱吸収率	%	2.5	1	0.9	1.1	1.3	1.1	1	9.8	4.5	0.7
	電極残存率	%	2.0	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.2	4
P層	透気度	log(gf·m ⁴ /g ²)	0.5	0.6	0.7	0.7	0.8	0.8	0.5	0.8	0.7	0.7
	粉落り性	%	143	141	141	141	141	141	141	141	141	143
Q層	FUSE温度	°C	200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200
	SHORT温度	°C	97	50	55	67	65	56	50	45	45	45
R層	サイクル試験容量維持率	%	99	84	87	90	90	87	84	69	93	93
	圧壊試験の評価	%	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99

[0 4 0 2]

10

20

30

40

50

【表17】

		実施例2.11			実施例2.12			実施例2.13			実施例2.14			実施例2.15			実施例2.16			実施例2.17			実施例2.18			実施例2.19				
A層	樹脂a：シラン変性PE 樹脂b：200万以上	%	49.9	3.1	5.9	8.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	6.7	
	樹脂c：200万未満	%	21.5	84.7	82.3	80.4	84.7	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	84.5	10.4	5.3	
B層	樹脂a：シラン変性PE 樹脂b：200万以上	%	28.6	12.2	11.8	11.5	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	88	
	樹脂c：200万未満	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C層	積層方式	-	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A			
	基材層の目付	g/m ²	5.22	5.22	5.17	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	5.22	
D層	基材層の膜厚	μm	10.0	10.0	9.9	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.0	
	気孔率	%	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
E層	突刺強度	gf	465	522	491	485	501	495	501	495	501	495	501	495	501	495	501	495	501	495	501	495	501	495	501	495	501	495	501	
	基材層の目付換算突刺強度	gf·m ² /g	89	100	95	93	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	
F層	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	両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面	両面	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	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	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		
G層	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	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	
	バイオダガラス転移温度	°C	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	
H層	無機塗工層の目付	g/m ²	6.72	6.72	6.69	6.69	6.72	6.72	6.71	6.71	6.69	6.69	6.71	6.71	6.71	6.71	6.71	6.71	6.71	6.71	6.71	6.68	6.68	6.68	6.68	6.68	6.68	6.68	6.72	
	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	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
I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	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	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	30	30	30	30	30	30	30	30	30		
J層	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	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	島構造	大きさ 数	μm ² 個数	40	9.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	
K層	TOF-SIMS 島構造	大きさ 重み付き 重心間距離	μm ² μm μm	213	75	110	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101
	熱応答指數	T ₀ max	-	131	134	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	131	
L層	電解液中の150℃熱吸収率	%	2.7	29.8	19.1	17.9	28.7	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	
	膜厚	μm	15.5	15.5	15.4	15.5	15.4	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	
M層	透気度	sec./100cc	95	102	103	107	107	108	108	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	109	
	式(2)常用対数	log(df·m ⁴ /g ²)	1.12	1.17	1.15	1.14	1.14	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	
N層	粉落性	%	0.5	2	29.4	18.6	17.4	28.2	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	
	FUSE温度	°C	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144	
O層	SHORI温度	°C	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥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	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
P層	サイクリ試験容量維持率	%	55	41	49	45	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	
	圧妻試験の評価	%	96	69	75	78	69	72	69	72	69	72	69	72	69	72	69	72	69	72	69	72	69	72	69	72	69	72	69	

[0 4 0 3]

10

20

30

40

50

【表18】

		実施例2.21		実施例2.22		実施例2.23		実施例2.24		実施例2.25		実施例2.26		実施例2.27		実施例2.28		実施例2.29	
A面	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						
	樹脂b：200万以上	%	5.1	5.1	78.6	39.9	59.9	69.9	25	20	60.8	30							
B面	樹脂a：シラン変性PE	%	85	79	11.3	34.3	22.9	17.2	49.9	59.9	8.8	40							
	樹脂b：200万以上	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
C面	樹脂a：シラン変性PE	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30					
	樹脂b：200万未満	%	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70					
D面	接着方式	-	A-B-A	A-B-A	A-B-A														
	基材層の目付	g/m ²	5.22	5.22	5.17	5.27	5.22	5.27	5.17	5.17	5.17	5.22	5.17	5.17	5.17	5.22	5.17	5.22	5.17
E面	基材層の膜厚	μm	10.0	10.0	9.9	10.1	10.0	10.1	10.1	10.1	9.9	9.9	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	気孔率	%	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
F面	突刺強度	gf	402	402	465	458	459	458	414	398	392	392	392	392	392	392	392	392	392
	基材層の目付換算突刺強度	gf·m ² /g	-	77	77	90	87	88	87	80	77	75	75	75	75	75	75	75	75
G面	無機層の塗布面	-	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														
H面	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	°C	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23
I面	無機塗工層の目付	g/m ²	6.68	6.72	6.69	6.71	6.70	6.70	6.70	6.68	6.71	6.71	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
J面	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														
	表面被覆割合	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
K面	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	4	4	89	5	6	5	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
L面	TOFSIMS 島構造 大きさ	μm ²	10	10.2	11	21	19	22	25	25	16	21	26						
	重み付き 垂直距離	μm	10.5	10.8	25	97	93	95	82	101	104	104							
M面	熱応答指數 rate	-	4.1	4.4	4.4	20	4.4	4.6	20	4.4	4.4	4.6	4.6						
	T ₀ max	-	130	130	131	130.5	6	29	23	29	17	21	28						
N面	電解液中の150°C熱収縮率	%	10.9	10.9	21.5	4.6	7.6	9.6	5.6	9	10.5	10.5	1						
	150°C熱収縮率	%	10.1	10.1	21.0	4	7	9	5	8	10.1	10.2							
O面	膜厚	μm	15.5	15.5	15.4	15.6	15.5	15.6	15.5	15.6	15.4	15.5	15.5						
	透気度	sec./100cc	94	91	81	73	83	71	72	70	87	87	87						
P面	式(2)常用対数 溶滲性	log(gf·m ⁴ /g ²)	1.06	1.06	1.13	1.11	1.12	1.11	1.08	1.06	1.05	1.05	1.05						
	FUSE温度	°C	143	143	144	143	143	143	143	143	143	143	143						
Q面	SHORT温度	°C	≥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						
R面	サイクル試験容量維持率	%	88	87	43	86	86	86	86	86	85	85	85						
	圧壊試験の評価	%	78	84	81	96	90	87	96	93	87	79	79						

[0 4 0 4]

10

20

30

40

50

【表19】

		実施例2.31			実施例2.32			実施例2.33			実施例2.34			実施例2.35			実施例2.36			実施例2.37			実施例2.38			実施例2.39			
A面	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	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	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	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
B面	樹脂a：シラン変性PE	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	樹脂b：200万以上	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	樹脂c：200万未満	%	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70		
	接着方式	-	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A		
基材層	基材層の目付	g/m ²	1.62	15.14	5.22	5.27	5.27	5.22	5.27	5.22	5.27	5.22	5.27	5.22	5.27	5.22	5.27	5.22	5.27	5.22	5.27	5.22	5.27	5.22	5.27	5.22	5.27	5.22	5.27
	基材層の膜厚	μm	3.1	29.0	10.0	10.1	10.1	10.0	10.1	10.0	10.1	10.0	10.1	10.0	10.1	10.0	10.1	10.0	10.1	10.0	10.1	10.0	10.1	10.0	10.1	10.0	10.1	10.0	10.1
	気孔率	%	44.9	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
C面	突刺強度	gf	133	1241	433	422	427	423	427	423	429	423	429	423	429	423	429	423	429	423	429	423	429	423	429	423	429	423	429
	基材層の目付換算突刺強度	-	無機層の塗布面	両面	片面	片面	片面	片面																					
	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	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
D面	無機粒子の含有量	%	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23
	バインダのガラス転移温度	℃	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	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	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
E面	熱可塑性樹マーの種類	-	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	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	
	表面被覆割合	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	熱可塑性樹マーの膜厚	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	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
TOFSIMS	大きさ	μm	22	30	23	23	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
	島構造	最大	μm ²	86	109	102	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106
	重み付き	最小	μm	29	27	20	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
物性評価	重心間距離	最大	μm	104	102	102	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103
	rate	-	25	4.6	4.6	4.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	
	熱応答指數	max	-	0.3	17.5	3.9	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
電解液中の150℃熱吸収率	%	0.3	17.4	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	150℃熱吸収率	%	0.3	0.3	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	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	膜厚	μm	8.6	34.5	15.5	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	15.6	
透気度	sec./100cc	71	299	91	80	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	
	式(2)常用対数	log(gf·m ⁴ /g ³)	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	
	移溶性	%	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	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
FUSE温度	°C	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143	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	≥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	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
電池評価	サイクリ試験容量維持率	%	80	66	80	82	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
	圧壊試験の評価	%	84	89	89	97	82	82	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81

[0 4 0 5]

10

20

30

40

50

表20.

		実施例2.4.1	実施例2.4.2	実施例2.4.3	実施例2.4.4	実施例2.4.5	実施例2.4.6	実施例2.4.7	実施例2.4.8	実施例2.4.9	実施例2.5.0
A面	樹脂a : シラン活性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
B面	樹脂a : シラン活性PE	%	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	樹脂b : 200万以上	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0
基材面	樹脂c : 200万未満	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	樹脂d : 200万未満	%	70	70	70	70	70	70	70	70	70
C面	積層方式	-	A-B-A								
	基材層の目付	g/m ²	5.27	5.22	5.27	5.27	5.27	5.27	5.17	5.22	5.27
D面	基材層の膜厚	μm	10.1	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	9.9	10.0	10.1
	気孔率	%	45	45	45	45	45	45	45	45	45
E面	充填強度	gf	422	423	422	443	422	422	419	423	427
	基材層の目付換算突刺強度	gf·m ² /g	80	81	80	84	80	80	81	81	81
F面	無機層の塗布面	-	両面								
	無機粒子の種類	-	ペ-マイト								
G面	無機粒子の含有量	%	97	99	95	95	95	95	95	95	95
	バイナダガラス転移温度	℃	-23	-23	71	71	71	-23	-23	-23	-23
H面	無機塗工層の目付	g/m ²	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
I面	熱可塑性樹脂マーの種類	-	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	P V D F	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
J面	熱可塑性樹脂マー層の膜厚	μm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.6
	島構造	数	6	6	5	5	6	7	6	6	6
K面	TOF-SIMS 島構造 大きさ	μm ²	28	18	30	25	16	16	24	28	16
	重み付き 重心間距離	μm	110	93	105	104	87	89	98	107	109
L面	熱応答指數 rate	μm	16	15	23	26	18	19	18	26	17
	max	μm	111	116	113	110	116	104	100	102	104
M面	電解液中の150℃熱吸収率	%	9	6.7	17.7	9.5	1.3	7	6.7	6.5	6.7
	150℃熱吸収率	%	8	6	17.4	9	0.4	6	6	6	5
N面	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
O面	式(2)常用対数	log(gf·m ⁴ /g ²)	1.10	1.11	1.10	1.12	1.10	1.11	1.12	1.11	1.11
	粉砕特性	%	0.8	0.6	0.7	0.6	0.5	0.7	0.6	0.7	0.5
P面	FUSE温度	°C	143	143	143	143	143	143	143	143	143
	SHORT温度	°C	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200
Q面	電極残存率	%	<5	<5	<5	<5	<5	10	<5	10	<5
	サイクル試験容量維持率	%	85	84	83	84	84	82	84	81	81
R面	圧壊試験の評価	%	95	94	83	93	92	94	92	83	93

[0 4 0 6]

10

20

30

40

50

【表21】

		実施例2.51	実施例2.52	実施例2.53	実施例2.54	実施例2.55	実施例2.56	実施例2.57	実施例2.58	実施例2.59	実施例2.60
A層	樹脂a：シラン変性PE	%	30	30	30	30	30	30	70.1	2.9	2.9
	樹脂b：200万以上	%	30	30	30	30	30	84.7	12.8	85.1	2.9
	樹脂c：200万未満	%	40	40	40	40	40	12.2	17.1	28.3	12
B層	樹脂a：シラン変性PE	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	樹脂b：200万以上	%	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	樹脂c：200万未満	%	70	70	70	70	70	70	70	70	70
C層	積層方式	-	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A
	基材層の目付	g/m ²	5.27	5.27	6.55	5.6	3.85	5.24	5.22	5.24	5.2
	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
D層	気孔率	%	45	45	31	41	59	47.8	45.5	45.3	45.8
	充填強度	gf	427	443	544	454	316	576	235	576	385
	基材層の目付換算充填強度	gf·m ² /g	-	81	84	83	81	82	110	45	45
E層	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	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
F層	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 ²	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
G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	0.9	1.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
H層	数	個数	5	6	5	6	5	6	9	4	4
	TOF-SIMS	大きさ	μm ²	24	21	26	18	18	9.5	30	40
	島構造	最大	μm ²	85	94	105	81	107	75	253	45
I層	重み付き重心間距離	μm	30	22	27	22	27	6	25	55	5
	rate	-	μm	102	107	115	100	118	120	81	142
	T ₀	-	μm	130	130	130	130	130	112	148	127
J層	max	-	μm	5.2	5.1	6.1	6.2	7.2	4	0.4	0.4
	電解液中の150℃熱吸収率	%	5.6	5.7	6.7	6.7	8	4.5	1.3	1.3	29.9
	150℃熱吸収率	%	5	5	6	6	7	4	0.5	0.5	24.9
K層	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	105	90
	式(2)常用対数	log(gf·m ⁴ /g ²)	1.11	1.12	1.12	1.11	1.11	1.21	0.83	0.83	1.04
L層	粉密性	%	0.6	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.5
	FUSE温度	°C	143	143	143	143	143	143	144	140	144
	SHORT温度	°C	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	≥200	180	180
M層	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	%	80	80	71	84	84	41	27	22	80
	圧壊試験の評価	%	94	91	94	94	96	69	62	71	65

[0 4 0 7]

10

20

30

40

50

【表2.2】

		実施例2.61	実施例2.62	実施例2.63	実施例2.64	実施例2.65	実施例2.66	実施例2.67	実施例2.68	実施例2.69	実施例2.70
A.層	樹脂a：シラン変性PE 樹脂b：200万以上 樹脂c：200万未満	% % %	45 12.8 53	70.1 52 17.1	4.5 50 3	2 30 48	30 30 40	30 30 40	30 30 40	30 30 40	30 30 40
	樹脂b：シラン変性PE 樹脂d：200万以上 樹脂c：200万未満	% % %	0 30 70								
B.層	積層方式	-	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A	B-A-B	A-B-A	A-B-A
	基材層の目付 基材層の膜厚 気孔率	g/m ² μm %	5.2 10.1 46.8	5.2 10.1 47.8	5.2 10.1 48.8	5.2 10.1 53	5.2 10.1 45	5.2 10.1 45	5.2 10.1 45	5.2 10.1 47	5.2 10.1 47
C.層	突刺強度 基材層の目付換算突刺強度 無機層の塗布面 無機粒子の種類 無機粒子の含有量 バインダのガラス転移温度 無機塗工層の目付 無機塗工層の膜厚 熱可塑性樹マー垂類	gf·m/g - - - % °C g/m ² μm -	64 - - - 95 -23 6.70 5 -	63 - - - 95 -23 6.69 5 -	63 - - - 95 -23 6.69 5 -	63 - - - 95 -23 6.70 5 -	63 - - - 95 -23 6.71 5 -	63 - - - 95 -23 6.71 5 -	63 - - - 95 -23 6.71 5 -	63 - - - 95 -23 6.71 5 -	63 - - - 95 -23 6.71 5 -
	熱可塑性樹マー層の膜厚 TOF-SIMS 島構造 重心間距離 割心管指数	μm 個数 μm ² μm μm Rate T ₀	30 0.5 25 120 35 140 -	30 0.5 30 251 25 81 -	30 0.5 15 70 5 55 -	30 0.5 15 4 4 110 -	30 0.5 15 4 5 112 -	30 0.5 15 4 5 104 -	30 0.5 15 4 5 113 -	30 0.5 15 4 5 113 -	30 0.5 15 4 5 113 -
物性評価	透気度 重解吸中の150℃熱収縮率 150℃熱収縮率 膜厚	sec./100°C log(gf·m ⁴ /g ²) 式(2)常用対数 粉砕特性	max % % %	- 12 140 -	2.3 4.5 4 -	4 4.5 4 -	4 5 5 -	4 5 7 -	4 5 7 -	4 5 7 -	4 5 7 -
	FUSE温度 SHORT温度 電極残存率 サイクル試験容量維持率 圧壊試験の評価	°C °C % % %	143 ≥200 <5 86 63	143 ≥200 <5 82 64	143 ≥200 <5 84 65	143 ≥200 <5 83 63	143 ≥200 <5 75 93	143 ≥200 <5 74 92	143 ≥200 <5 70 94	143 ≥200 <5 82 60	143 ≥200 <5 90 96

【0408】
【表23】

		実施例2.71	実施例2.72	比較例2.1	比較例2.2	比較例2.3	比較例2.4	比較例2.5	比較例2.6	比較例2.7
A.層	樹脂a : シラン変性PE	%	30	30	0	30	-	0	20	20
	樹脂b : 200万以上	%	30	30	70	30	-	40	32	32
	樹脂c : 200万未満	%	40	40	30	40	-	60	48	48
B.層	樹脂a : シラン変性PE	%	0	0	0	-	0	0	0	0
	樹脂b : 200万以上	%	30	30	30	-	30	30	30	30
	樹脂c : 200万未満	%	70	70	70	-	70	70	70	70
	積層方式	-	A-B-A	A-B-A	A-B-A	-	-	A-B-A	A-B-A	A-B-A
基材層	基材層の目付	g/m ²	5.22	5.22	10	9	5.27	5.17	5.23	5.22
	基材層の膜厚	μm	10.0	10.0	10	10.1	9.9	10.1	10	9.9
	気孔率	%	45	45	49	49	45	49	45	45
	突刺強度	gf	444	444	430	608	444	608	392	380
C.層	基材層の目付換算突刺強度	gf·m ² /g	85	85	43	67.6	85	67.6	75	74
	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-マイト	ペ-マイト	-	ペ-マイト	ペ-マイト	ペ-マイト	ペ-マイト	ペ-マイト
	無機粒子の含有量	%	95	95	-	95	95	95	95	95
	バインダガラス転移温度	℃	-50	82	-	-23	-23	-23	-23	-23
	無機塗工層の目付	g/m ²	6.70	6.70	-	6.69	6.71	6.71	6.7	6.7
	無機塗工層の膜厚	μm	5	5	-	5	5	5	5	5
D.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
	表面被覆割合	%	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
	数	個数	7	7	7	7	7	7	7	6
TOF-SIMS 島構造	大きさ	μm ²	16	16	16	19	16	23	18	19
	最大	μm ²	93	93	94	95	93	83	90	90
	重み付き	μm	9	9	24	24	9	15	12	13
	重心間距離	μm	108	108	110	118	108	102	100	98
	rate	-	10	10	3.2	3.1	10	3.1	10	15
	熱応答指數	T ₀ max	-	130	130	130	130	142	130	130
物性評価	電解液中の150℃熱収縮率	%	2.5	2.5	48	19.3	1.9	35.9	8.1	9.2
	150℃熱収縮率	%	2.0	2.0	48	19.2	2.0	32	7	8
	膜厚	μm	15.5	15.5	10	14	15.5	14	15.6	15.5
	透気度	sec./100cc	110	85	81	92	95	92	95	99
	式(2)常用対数	log(gf·m ⁴ /g ²)	1.10	1.10	-	1.131	1.10	1.131	1.15	1.04
	粉砕性	%	0.5	6	-	0.7	0.5	0.8	0.7	0.9
	FUSE温度	℃	143	143	143	150	143	150	150	143
	SHOR ₁ 温度	℃	≥200	≥200	160	≥200	161	≥200	≥200	160
	電極残存率	%	<5	60	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	サイクル試験容量維持率	%	67	77	94	75	97	73	32	34
電池評価	圧壊試験の評価	%	50	46	4	3	60	2	5	6

【産業上の利用可能性】

【0409】

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】

【0410】

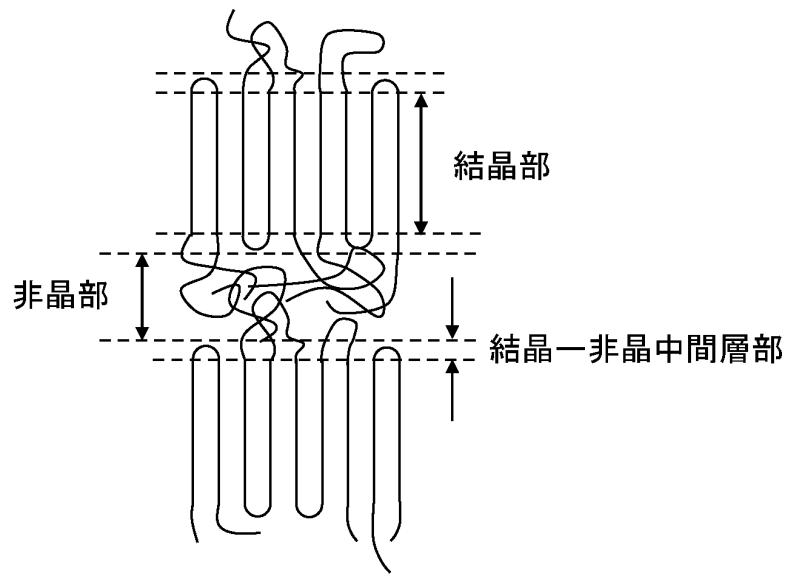
1 a	非架橋ポリオレフィン基材層	
1 b	架橋ポリオレフィン基材層	10
2	無機粒子層	
3	熱可塑性ポリマー層	
4	応力	
5	無機粒子層の座屈破壊	
6	基材層の引張破壊	
7	局所短絡	
9	島構造	
10	セパレータ	
20	固定治具	
30	正極	20
40	負極	
100	蓄電デバイス	
d	島構造同士の距離	

【要約】

本開示は、より安全性の高い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、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を提供することを目的とする。一実施形態において、ポリオレフィン微多孔膜はA層とB層とを少なくとも1層ずつ備え、A層とB層の少なくとも一方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、蓄電デバイスへの収納後に、（1）前記官能基同士が縮合反応するか、（2）前記官能基が前記蓄電デバイス内部の化学物質と反応するか、又は（3）前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。他の実施形態において、A層とB層の少なくとも一方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、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。

【図1】

図1

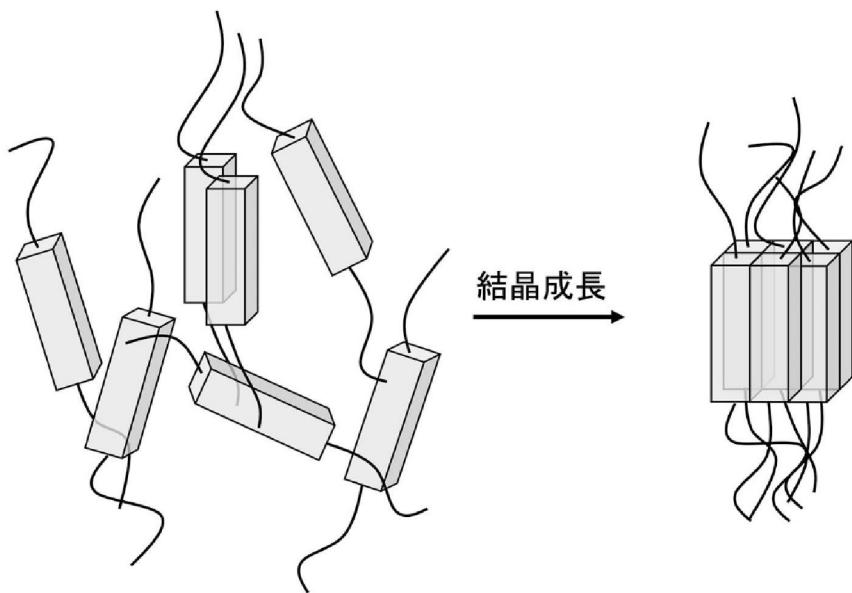


10

20

【図2】

図2



30

40

50

【図3】

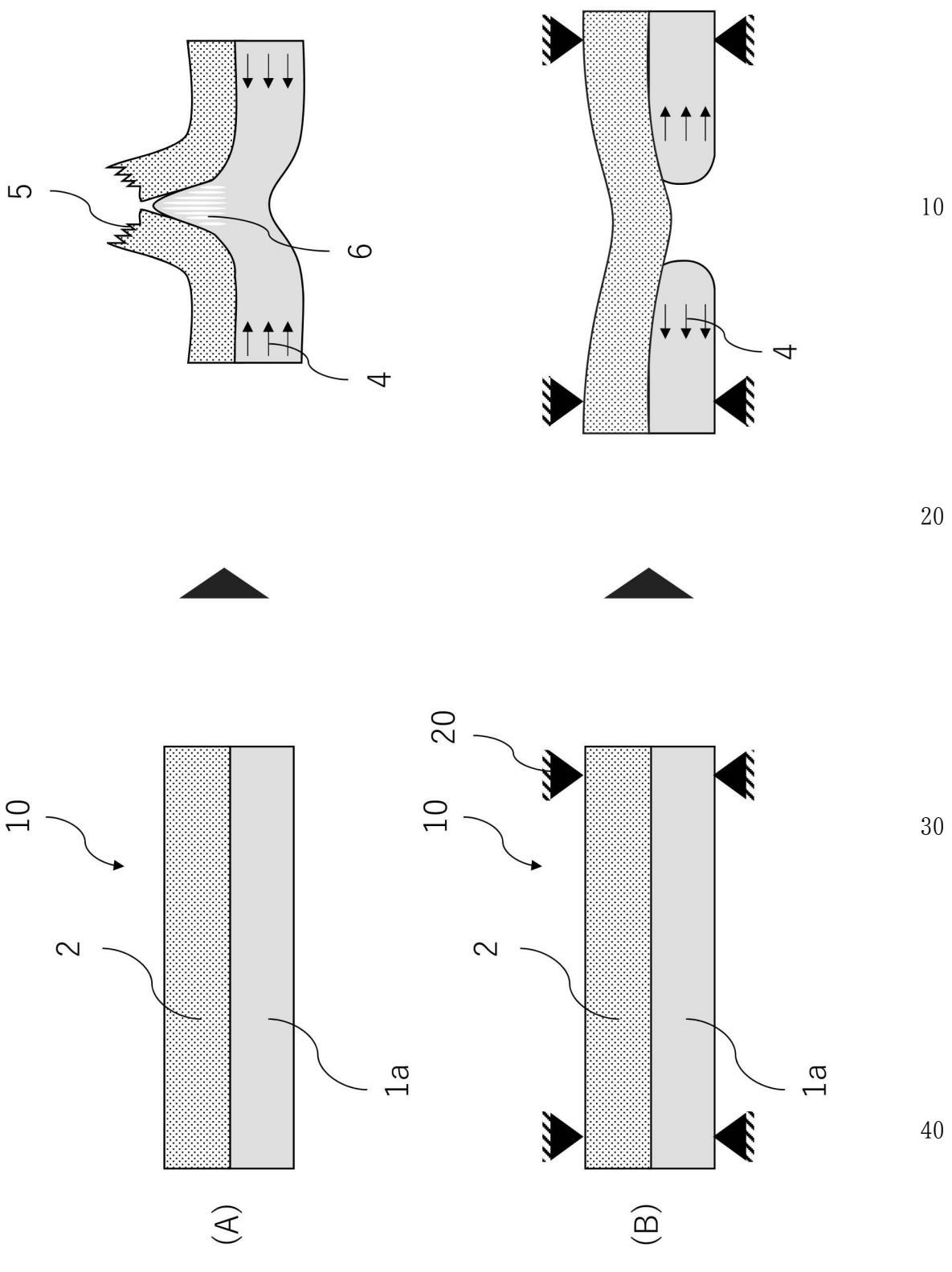
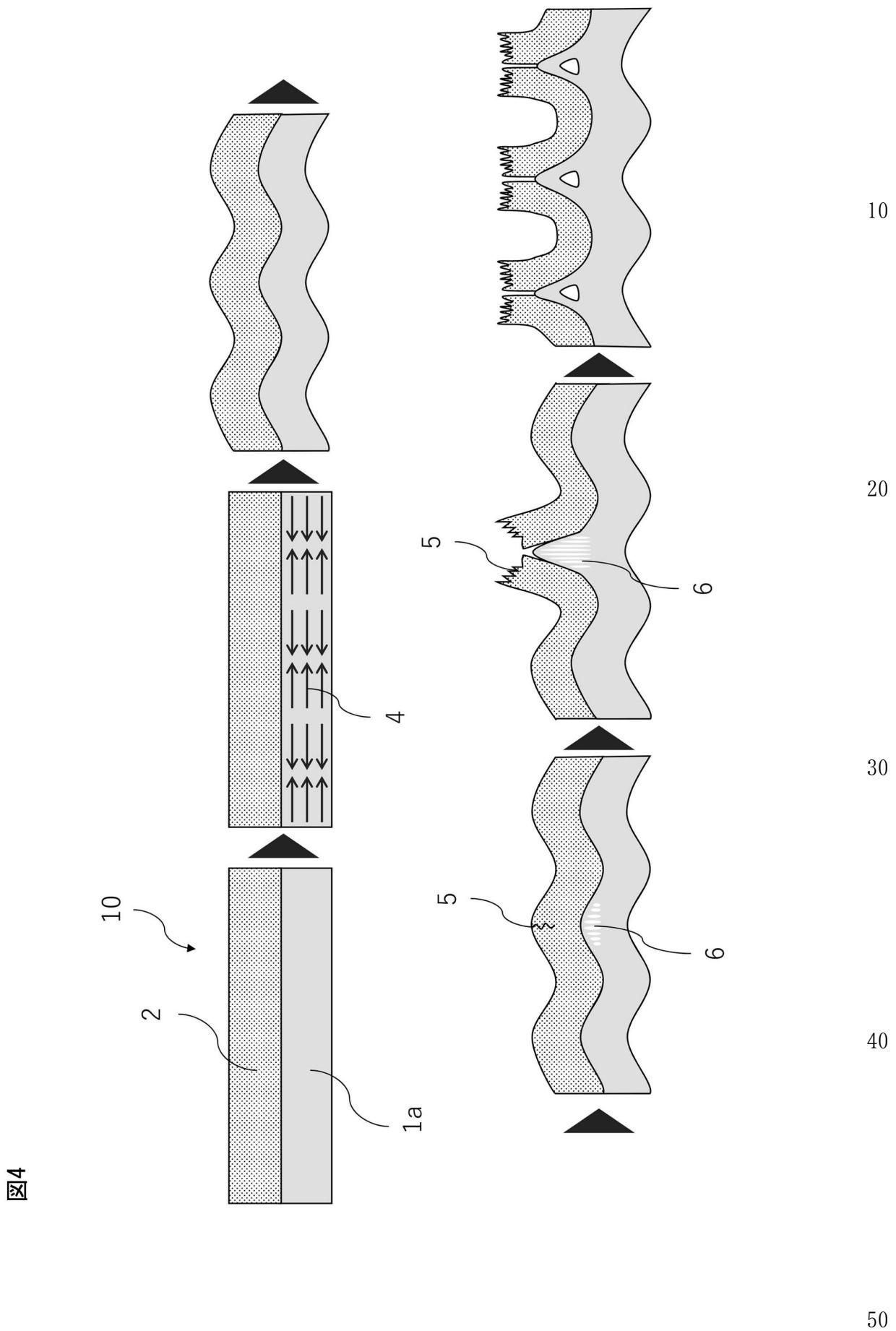


図3

【図4】



【図5】

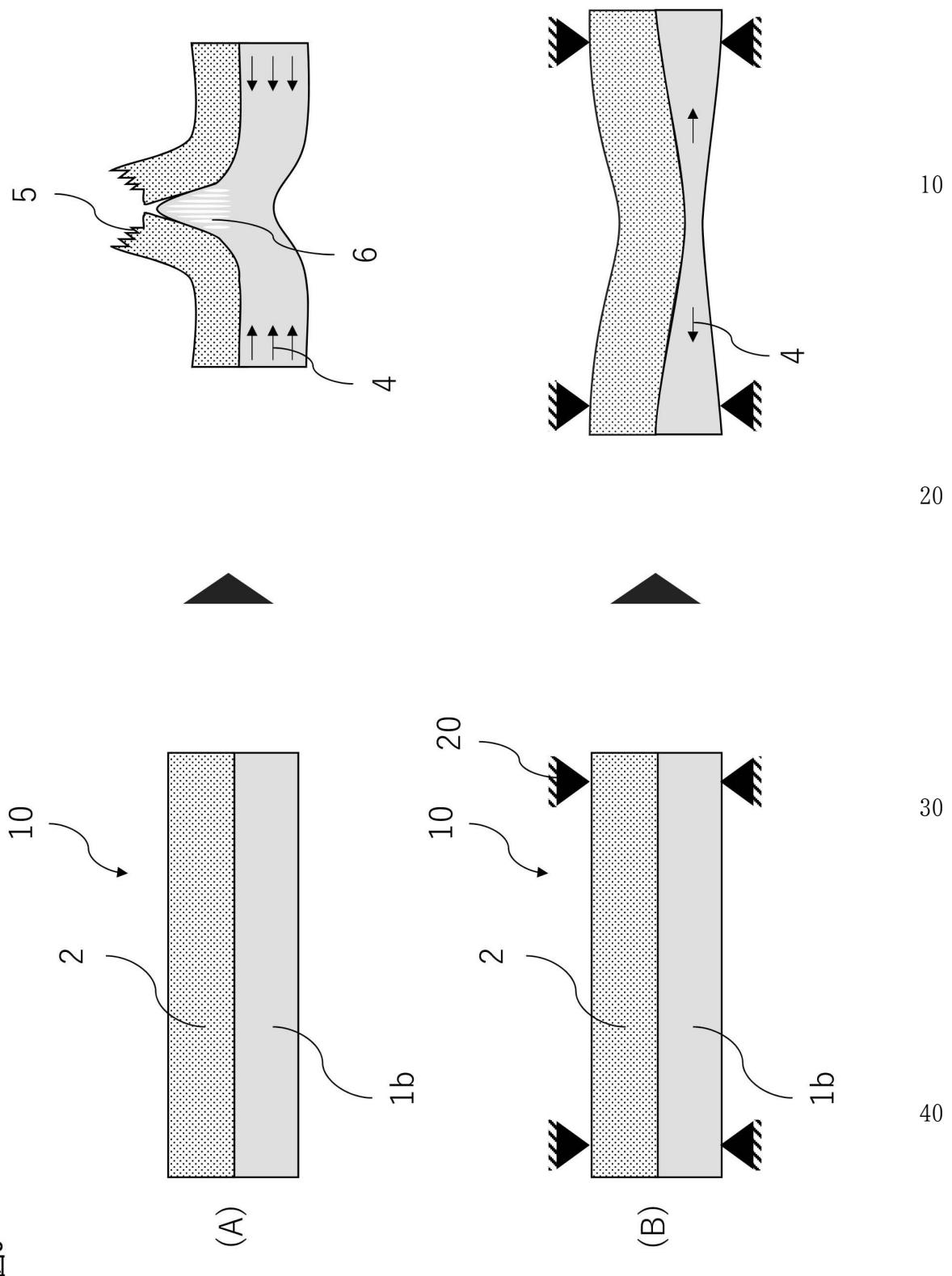
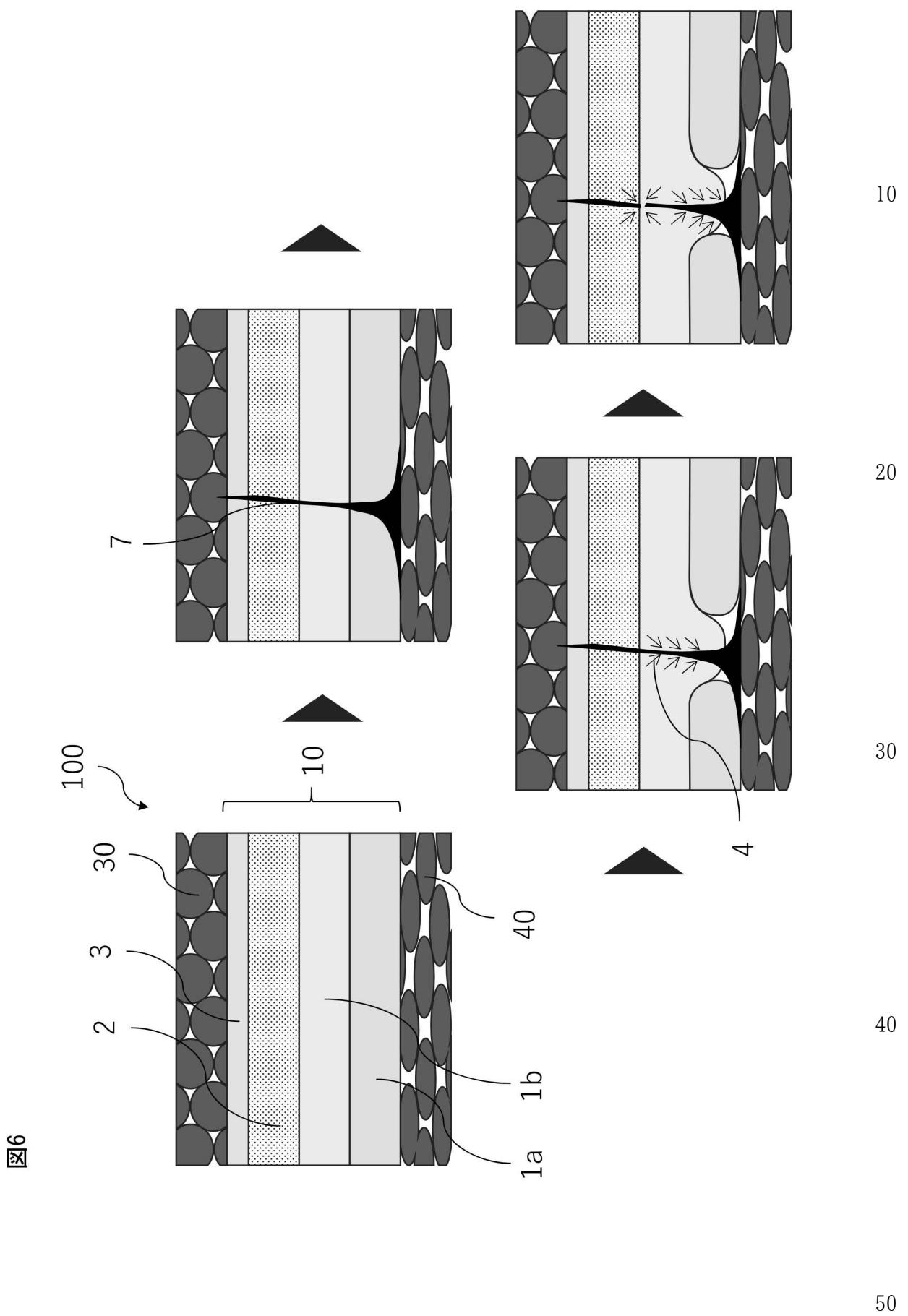
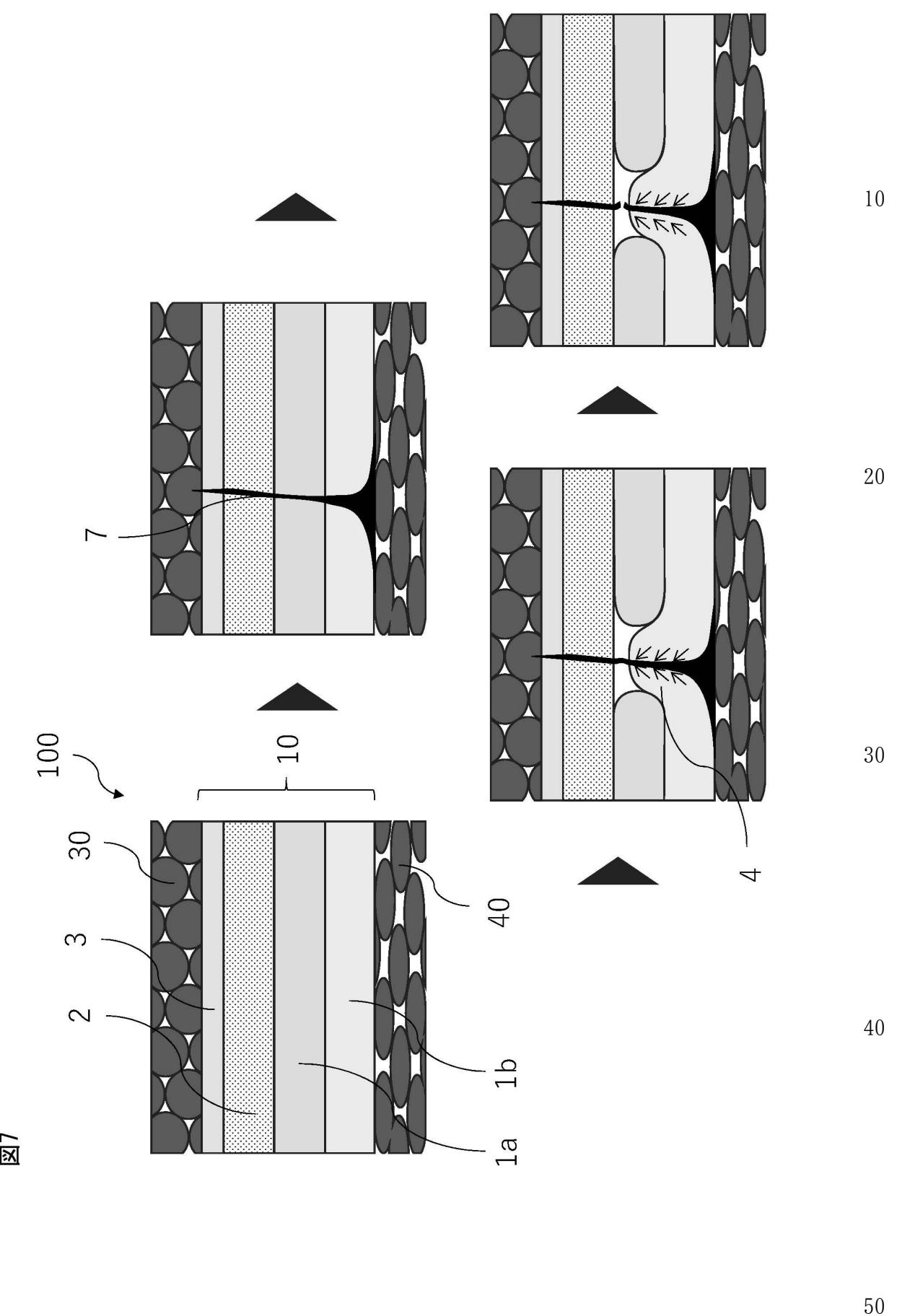


図5

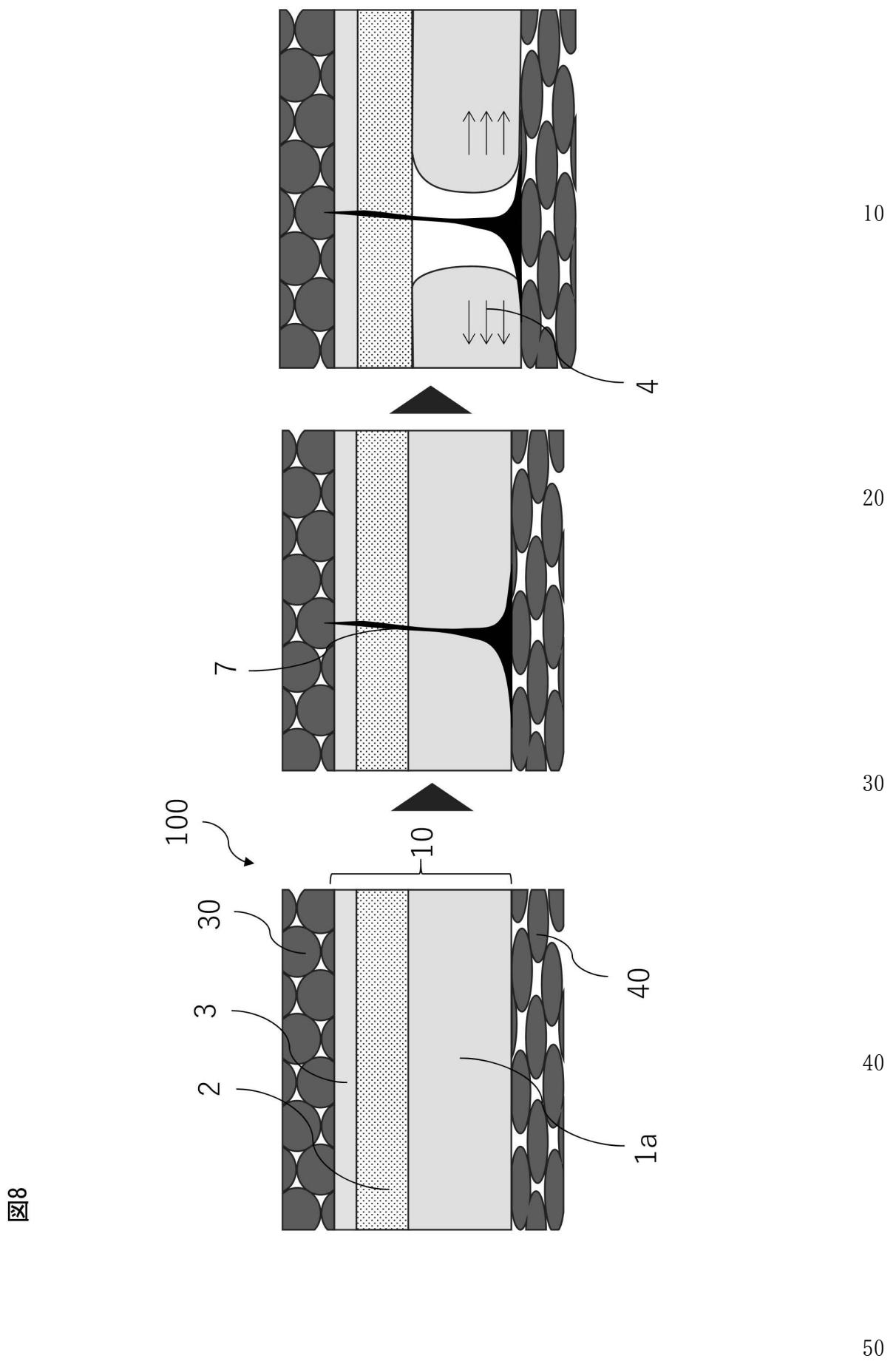
【図6】



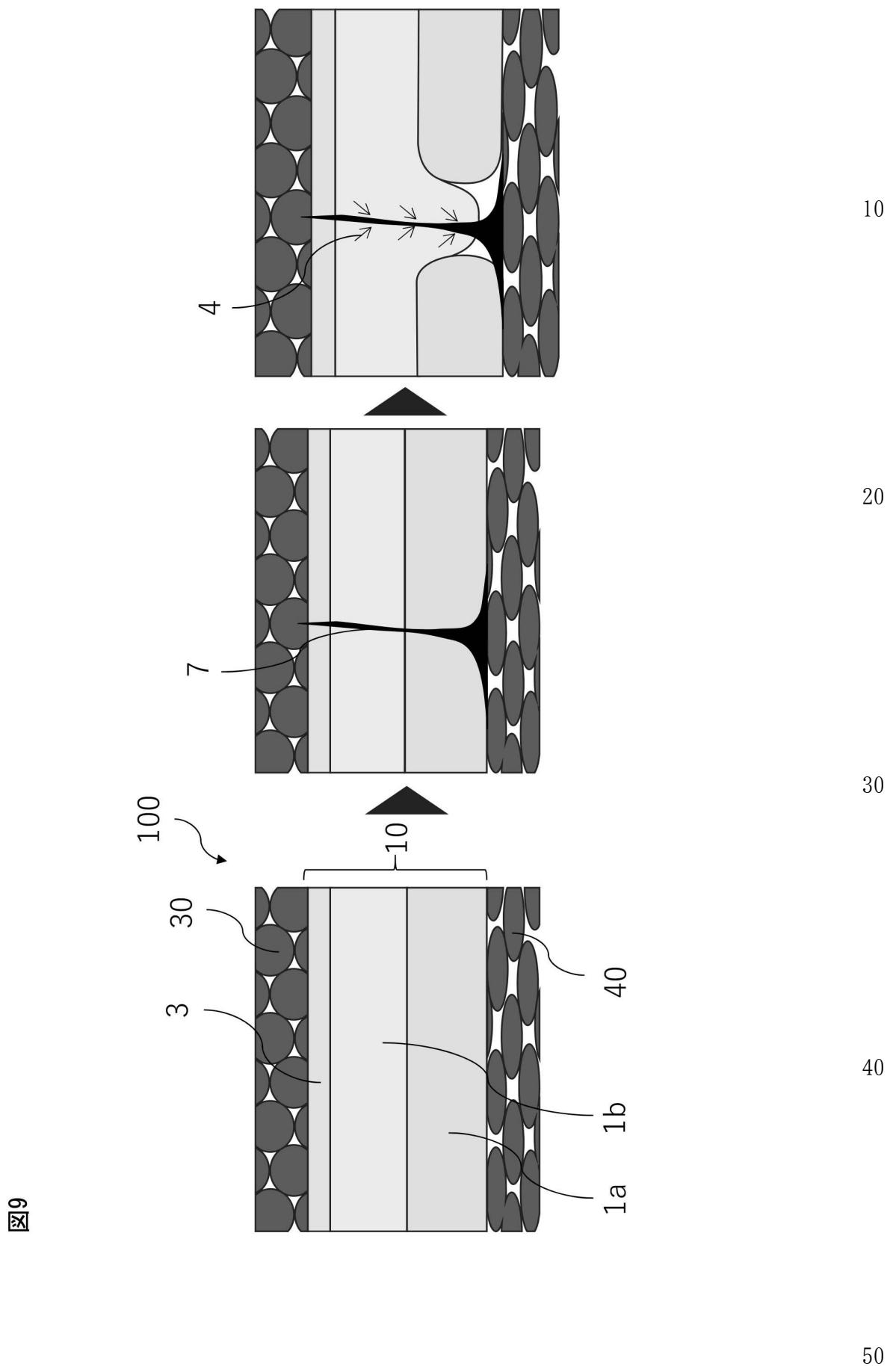
【図7】



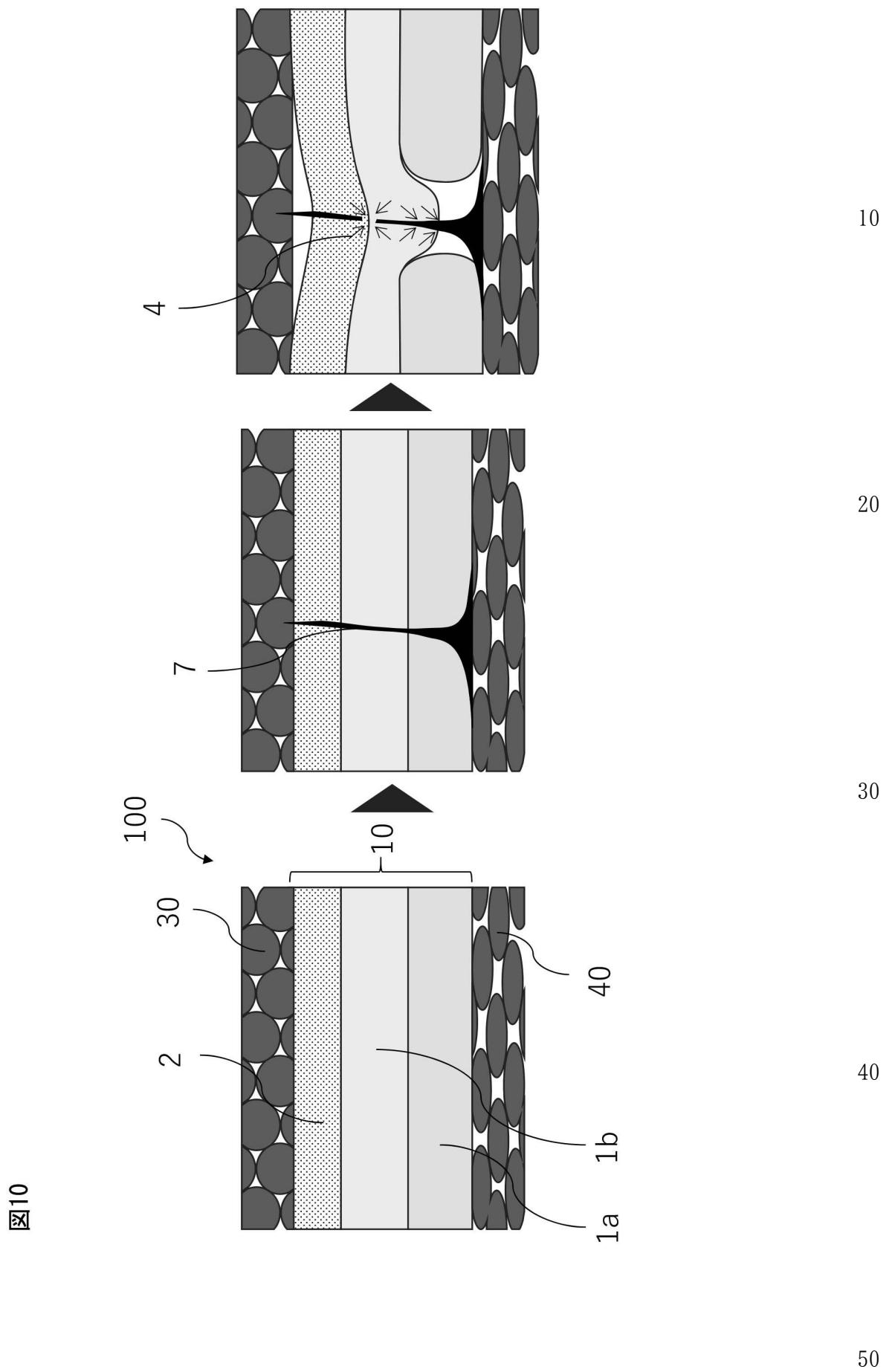
【図8】



【図9】

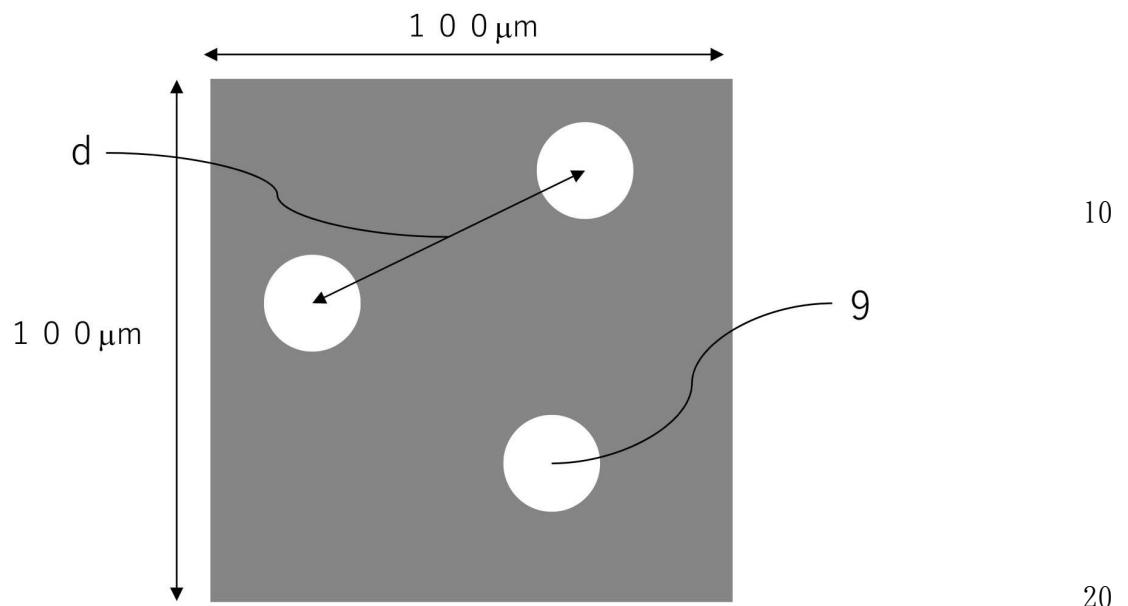


【図10】



【図11】

図11



30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
H 01M 50/434 (2021.01)	H 01M 50/434
H 01M 50/443 (2021.01)	H 01M 50/443 M
H 01M 50/431 (2021.01)	H 01M 50/431
H 01M 50/446 (2021.01)	H 01M 50/446
H 01M 50/42 (2021.01)	H 01M 50/42
H 01M 50/426 (2021.01)	H 01M 50/426
H 01M 4/525 (2010.01)	H 01M 4/525
H 01M 4/505 (2010.01)	H 01M 4/505
H 01M 4/58 (2010.01)	H 01M 4/58

(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 松山 隼士

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

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 50/40-50/497

H 01M 4/00- 4/62