

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4892818号  
(P4892818)

(45) 発行日 平成24年3月7日(2012.3.7)

(24) 登録日 平成24年1月6日(2012.1.6)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	2/16	(2006.01)	HO 1 M	2/16	P
CO 8 J	9/28	(2006.01)	HO 1 M	2/16	L
			CO 8 J	9/28	1 O 1

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-279616 (P2004-279616)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社
(22) 出願日	平成16年9月27日 (2004. 9. 27)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2005-285739 (P2005-285739A)	(74) 代理人	100103816 弁理士 風早 信昭
(43) 公開日	平成17年10月13日 (2005. 10. 13)		
審査請求日	平成19年9月18日 (2007. 9. 18)	(74) 代理人	100120927 弁理士 浅野 典子
(31) 優先権主張番号	特願2004-45667 (P2004-45667)	(72) 発明者	犬飼 忠司
(32) 優先日	平成16年2月23日 (2004. 2. 23)		滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	中村 匡徳
(31) 優先権主張番号	特願2004-58804 (P2004-58804)		滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
(32) 優先日	平成16年3月3日 (2004. 3. 3)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質膜とその製造法及びこれを用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン二次電池のセパレーターとして使用する、全体の膜厚が5～100 μm の多孔質膜において、ガラス転移温度が70 以上400 未満、対数粘度が0.5 dl / g 以上2.0 dl / g 未満であり、かつ全アミン成分の10～100モル%の割合でイソホロン構造を含有したポリアミドイミド樹脂層を含むことを特徴とする多孔質膜。

【請求項 2】

ポリアミドイミド樹脂の酸成分の一部がシクロヘキサンジカルボン酸であることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質膜。

【請求項 3】

ポリアミドイミド樹脂の酸成分の一部が、ダイマー酸、ポリアルキレングリコール、ポリエステル並びに末端にカルボキシル基、水酸基及びアミノ基のいずれかを含有するブタジエン系ゴムからなる群のうち少なくとも1種で置き換えられた共重合ポリアミドイミド樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の多孔質膜。

【請求項 4】

ポリアミドイミド樹脂層にポリオレフィン系多孔質膜を積層したことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の多孔質膜。

【請求項 5】

透気度が1～2000 sec / 100 cc Airであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の多孔質膜。

## 【請求項 6】

ポリアミドイミド樹脂の溶液を基材に塗布又は浸漬した後、凝固溶液中に投入して凝固させること、及び凝固溶液がポリアミドイミド樹脂の溶液の溶剤と混和しかつポリアミドイミド樹脂に対して貧溶剤であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の多孔質膜の製造方法。

## 【請求項 7】

ポリオレフィン系多孔質膜の片面又は両面にポリアミドイミド樹脂の溶液を塗布又は浸漬した後、凝固溶液中に投入して凝固させること、及び凝固溶液がポリアミドイミド樹脂の溶液の溶剤と混和しかつポリアミドイミド樹脂に対して貧溶剤であることを特徴とする請求項 4 に記載の多孔質膜の製造方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、安全性の改善が要求されているリチウムイオン二次電池のセパレーターとして、優れたシャットダウン温度特性及び高いメルトダウン温度特性を示すポリアミドイミド多孔質膜、その製造方法及びこれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電子携帯機器の発達により、高エネルギー密度、高起電力の電池が開発されている。それらの中でも高起電力の点から非水電解液電池、特にリチウムイオン二次電池が精力的に開発されている。このような非水電解液電池の問題点の 1 つに可燃性有機溶媒を用いるがための危険性が指摘されている。電池の両極が短絡、電池内容物の分解反応を起こした場合、電池内部の急激な温度上昇により、内容物が噴出したりする。このような問題に対して現在、安全弁の取り付け、溶解性成分含有のセパレーターによるシャットダウン機能付与などが挙げられる。

20

## 【0003】

しかしながら安全弁は短絡に対する本質的な防護策ではなく、電池内部の急激な圧力上昇を緩和するだけのものである。

## 【0004】

一方、セパレーターのシャットダウン機能は熱溶解性材料を用いた多孔質膜を用いることにより、短絡などにより電池内部の温度がある一定の温度に達したときに、材料の熱溶解により多孔質膜の穴が塞がることにより、イオン導電性が妨げられ発熱の原因となる電池反応を抑えるというものである。このようなセパレーターは、特許文献 1～3 等に示されているオレフィン系高分子材料の多孔質膜が開示されている。しかしながら、このような熱溶解性材料を用いた場合、熱上昇でシャットダウン機能が働いても更なる温度上昇がある場合、膜自体が溶解して本来の機能である電極間の隔離が損なわれてしまう。これはメルトダウンと呼ばれる現象であり電池としては好ましくない。このような問題点の改善策としてシャットダウン温度の範囲を広げることが提案されている。例えば特許文献 4～7 等に示されるように多孔質膜、不織布基材に熱溶解性材料を積層、コーティングするなどの技術である。しかしながらこれらの作成手法は煩雑になる場合があることと必ずしもシャットダウン時の絶縁性が十分なものが得られてはいない。

30

40

## 【0005】

【特許文献 1】特許第 2 6 4 2 2 0 6 号明細書

【特許文献 2】特開平 6 - 2 1 2 0 0 6 号公報

【特許文献 3】特開平 8 - 1 3 8 6 4 3 号公報

【特許文献 4】特公平 4 - 1 6 9 2 号公報

【特許文献 5】特開昭 6 0 - 5 2 号公報

【特許文献 6】特開昭 6 1 - 2 3 2 5 6 0 号公報

【特許文献 7】特開平 1 0 - 6 4 5 3 号公報

【発明の開示】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、従来使用されている多孔膜セパレーターに代わるシャットダウン特性及びメルトダウン特性が良好で絶縁性に優れた安価なセパレーター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】

## 【0007】

本発明は上記目的を達成するために、鋭意検討を重ねた結果、多孔質のポリアミドイミド樹脂製膜を単独又は他の材料と組み合わせてセパレーターとして使用することにより、安全性、サイクル耐久性に優れたリチウムイオン二次電池が得られることを見出した。即ち本発明は以下の多孔質膜とその製造法及びこれを用いたリチウムイオン二次電池である。

10

## 【0008】

(1) ガラス転移温度が70 以上、対数粘度が0.5 dl/g 以上で、アミン成分にイソホロン構造を含有したポリアミドイミド樹脂層を含む、全体の膜厚が5 ~ 100 μm の多孔質膜。

## 【0009】

(2) ポリアミドイミド樹脂の酸成分の一部がシクロヘキサンジカルボン酸である(1) に記載の多孔質膜。

## 【0010】

(3) ポリアミドイミド樹脂の酸成分の一部が、ダイマー酸、ポリアルキレングリコール、ポリエステル並びに末端にカルボキシル基、水酸基及びアミノ基のいずれかを含有するブタジエン系ゴムからなる群のうち少なくとも1種で置き換えられた共重合ポリアミドイミド樹脂である(1) 又は(2) に記載の多孔質膜。

20

## 【0011】

(4) (1) ~ (3) のいずれかに記載の多孔質膜において、ポリアミドイミド樹脂層とポリオレフィン系多孔質膜とを組み合わせることを特徴とする複合多孔質膜。

## 【0012】

(5) 透気度が1 ~ 2000 sec/100 cc Air である(1) ~ (4) のいずれかに記載の多孔質膜。

30

## 【0013】

(6) (1) ~ (5) のいずれかに記載の多孔質膜を、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な正極および負極の間にセパレーターとして介装してなるリチウムイオン二次電池。

## 【0014】

(7) (1) ~ (3) のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂溶液を基材に塗布又は浸漬した後、ポリアミドイミド樹脂を溶解した溶剤とは混和するが、ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入して凝固させる多孔質膜の製造方法。

## 【0015】

(8) ポリオレフィン系多孔質膜の片面又は両面に(1) ~ (3) のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂溶液を塗布又は浸漬した後、ポリアミドイミド樹脂を溶解した溶剤と混和するが、ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入して凝固させる複合多孔質膜の製造方法。

40

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明は、特定構造を有するポリアミドイミド樹脂の多孔質膜又はポリアミドイミド樹脂の多孔質膜とポリオレフィン膜を積層した複合多孔質膜を用いることによりシャットダウン特性とメルトダウン特性のバランスに優れたリチウムイオン二次電池用セパレーターを提供できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

50

以下本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるポリアミドイミド樹脂はアミン成分として、イソホロン構造を含有することが必須である。このようなイソホロン構造の導入はセパレーターが非水電解液に浸漬された場合の膨潤や膨潤に伴う経時劣化を抑えるのに有効なためである。

**【0018】**

ここでイソホロン構造の比率は全アミン成分の100～10モル%の範囲、好ましくは100～30モル%の範囲である。イソホロン構造の比率が10モル%未満では上記の耐電解液性が低下することがあるからである。

**【0019】**

一般に、ポリアミドイミド樹脂の合成はトリメリット酸クロリドとジアミンを用いる酸クロリド法やトリメリット酸無水物とジイソシアネートを用いるジイソシアネート法等の通常の方法で合成されるが製造コストの点からジイソシアネート法が好ましい。

**【0020】**

本発明におけるポリアミドイミド樹脂の合成に用いられる酸成分はトリメリット酸無水物(クロリド)であるが、その一部を他の多塩基酸またはその無水物に置き換えることができる。例えば、ピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸、ピフェニルスルホンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ピフェニルエーテルテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート、プロピレングリコールビストリメリテート等のテトラカルボン酸及びこれらの無水物、シュウ酸、アジピン酸、マロン酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、ジカルボキシポリブタジエン、ジカルボキシポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)、ジカルボキシポリ(スチレン-ブタジエン)等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。これらの中で耐電解液性の点からは1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸が好ましく、シャットダウン特性からダイマー酸、分子量が1000以上のジカルボキシポリブタジエン、ジカルボキシポリ(アクリロニトリルブタジエン)、ジカルボキシポリ(スチレン-ブタジエン)が好ましい。

**【0021】**

また、トリメリット酸化合物の一部をグリコールに置き換えてウレタン基を分子内に導入することもできる。グリコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール等のアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールや上記ジカルボン酸の1種又は2種以上と上記グリコールの1種又は2種以上とから合成される末端水酸基のポリエステル等が挙げられ、これらの中ではシャットダウン効果からポリエチレングリコール、末端水酸基のポリエステルが好ましい。また、これらの数平均分子量は500以上が好ましく、1000以上がより好ましい。上限は特に限定されないが8000未満が好ましい。

**【0022】**

酸成分の一部にシクロヘキサンジカルボン酸を用いる場合、酸成分のうち20～70モル%を置き換えることが溶剤溶解性やシャットダウン特性を満足する上で好ましい。また酸成分の一部をダイマー酸、ポリアルキレンエーテル、ポリエステル並びに末端にカルボキシル基、水酸基及びアミノ基のいずれかを含有するブタジエン系ゴムからなる群のうち少なくとも1種で置き換える場合は、酸成分のうち、1～60モル%を置き換えることが好ましい。

**【0023】**

本発明におけるポリアミドイミド樹脂の合成に用いられるジアミン(ジイソシアネート)成分としては、前記イソホロンジアミン(ジイソシアネート)を必須成分とするが、その一部を置き換える成分としてエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレン

10

20

30

40

50

ジアミン等の脂肪族ジアミン及びこれらのジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジアミン、1,3-シクロヘキサンジアミン、ジシクロヘキシルメタンジアミン等の脂環族ジアミン及びこれらのジイソシアネート、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、キシリレンジアミン、ナフタレンジアミン等の芳香族ジアミン及びこれらのジイソシアネート等が挙げられ、これらの中では反応性、コスト、耐電解液性の点からジシクロヘキシルメタンジアミン及びこれのジイソシアネートが最も好ましく、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ナフタレンジアミン及びこれらのジイソシアネートも好ましい。

#### 【0024】

本発明に用いるポリアミドイミド樹脂はN,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の極性溶剤中、60~200 に加熱しながら攪拌することで容易に製造することができる。この場合、必要に応じてトリエチルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属塩等を触媒として用いることもできる。

#### 【0025】

本発明に用いるポリアミドイミド樹脂はガラス転移温度が70 以上で対数粘度は0.5 dl/g 以上が好ましい。ガラス転移温度が70 未満では、シャットダウン効果はあるが、メルトダウン温度が低くなり、セパレーターに用いた場合、正極と負極が短絡を起こすおそれがある。一方上限は加工性や溶剤溶解性を考慮すると400 未満が好ましい。また、対数粘度が0.5 dl/g 未満でも溶融温度の低下により同様の危険性が増すことと分子量が低いため多孔質膜が脆くなるからである。一方上限は加工性や溶剤溶解性を考慮すると2.0 dl/g 未満が好ましい。

#### 【0026】

次にポリアミドイミド多孔質膜の製造方法について説明する。本発明の多孔質膜の製造は特に制限はないが、上記のポリアミドイミド重合溶液をポリエステルフィルム等の基材に所定の厚みにコーティングした後、あるいは重合溶液をスリットダイからフィルム状に押し出して、該ポリアミドイミド樹脂を溶解している溶剤と混和するが、該ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入して凝固させるのが好ましい。なお、ここで言う貧溶剤とは該ポリアミドイミド樹脂を25 で5重量%濃度で溶解できないものとする。

#### 【0027】

ポリアミドイミド樹脂を溶解する溶剤は上記のようにN-メチル-2-ピロリドンやジメチルアセトアミド、N,N'-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤が主体になるが、多孔質膜形成時の凝固速度を調節して、孔径や孔径分布を調節するためにメタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールやポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などを添加することが出来る。これらの添加剤はポリアミドイミド樹脂溶液100部に対して5~300部、好ましくは10~200部、更に好ましくは20~100部である。

#### 【0028】

本発明多孔質を製造する際に用いる凝固浴は水を主体とした溶液が好ましい。この凝固浴には凝固速度や多孔質膜の孔径及びその分布を調節するために水と混和する他の溶剤を混合することができる。このような溶剤としてはメタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶剤等が挙げられこれらの中では孔径の多孔質膜中の均一さの点からエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのグリコール類やN-メチル-2-ピロ

10

20

30

40

50

リドン、N, N' - ジメチルアセトアミド、N, N' - ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤が好ましい。これらの溶剤の添加量は水100部に対して5~500部、好ましくは10~400部、更に好ましくは20~300部である。

#### 【0029】

ポリアミドイミド多孔質膜は単層でも積層でも良いが全体の膜厚は5~100 $\mu$ m、好ましくは10~70 $\mu$ m、更に好ましくは15~50 $\mu$ mである。膜厚が5 $\mu$ m以下では膜が弱くなり破断するおそれがある。逆に膜厚が100 $\mu$ mを越えるとサイクル特性が低下することがある。ポリアミドイミド多孔質膜の空孔率は30~90%が好ましい。更に好ましくは40~70%であり、空孔率が30%以下では膜の電気抵抗が高くなり、大電流を流しにくくなる。一方、90%以上では膜強度が弱くなる。また孔径の尺度である透気度はJIS-P8117に準拠した方法により測定した値が1~2000sec/100ccAirであることが好ましい。より好ましくは50~1500sec/100ccAir、さらに好ましくは100~1000sec/100ccAirである。透気度が1sec/100ccAir未満では膜強度が弱くなり、2000sec/100ccAirを越えるとサイクル特性が悪くなることがある。

10

#### 【0030】

このようにして製造されるポリアミドイミド多孔質膜はセパレーターとして単独で用いられた場合でも優れたシャットダウン特性とメルトダウン特性を示す。特に数平均分子量1000以上のブタジエン系ゴムやポリアルキレングリコール、ポリエステル等がブロック状に共重合されたポリアミドイミド樹脂からなる多孔質フィルムの場合その効果が顕著である。数平均分子量の上限はポリアミドイミド樹脂のガラス転移温度を考慮すると8000未満が好ましい。

20

#### 【0031】

また、本発明のもう一つの特徴はポリアミドイミド多孔質膜をポリオレフィン系の多孔質膜と積層、組み合わせることができることにある。ポリオレフィン系多孔質膜とはポリエチレンやポリプロピレンフィルムを例えば第7回ポリマー材料フォーラム(1998)要旨集1BIL09等に記載される延伸開孔法や相分離法等によって製造されるものである。ポリアミドイミド多孔質膜とポリオレフィン系多孔質膜を積層する場合の構成はポリアミドイミド多孔質膜をA、ポリオレフィン系多孔質膜をBとすると、A/B、A/B/A又はB/A/Bの構成となる。

30

#### 【0032】

これらの複合多孔質膜の製造も特に制限はないが、以下の方法が好ましい。

- (1) ポリアミドイミド多孔質膜とポリオレフィン系多孔質膜を単純に重ねる。
- (2) ポリオレフィン系多孔質膜を支持体にしてその片面又は両面にポリアミドイミド樹脂溶液を含浸又は塗布し、前記と同様な方法で凝固浴に投入して凝固させる。
- (3) 上記(1)と(2)を組み合わせる。

#### 【0033】

これら複合多孔質膜の場合、全体の膜厚は10~100 $\mu$ m、好ましくは15~70 $\mu$ mである。空孔率は30~80%、透気度は1~2000sec/100ccAirが好ましい。

40

#### 【0034】

このように構成された本発明のポリアミドイミド多孔質膜をセパレーターとして使用したリチウムイオン二次電池は従来と同様の電池性能を発揮し、シャットダウン特性、メルトダウン特性に優れた安全な電池を得ることができる。本発明に関わるリチウムイオン二次電池は本発明の多孔質膜をセパレーターとして用いること以外は、常法に従って製造することができる。

#### 【0035】

即ち、正極活物質としてはリチウムを含んだ材料、負極としてはリチウムをイオンとして吸蔵、放出可能な材料、電解液としてはリチウムとフッ素を含む化合物からなる電解質の有機溶剤溶液を用いることができる。

50

## 【0036】

具体的には、正極活物質としてはリチウムイオンを挿入、離脱できるコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウム等のリチウム金属酸化物を使用することができる。正極活物質には導電剤として公知の活性炭、各種コークス、カーボンブラック、結着剤及び溶剤等を配合し、この分散液をアルミニウム等の集電体に塗布、乾燥したものを正極材とすることができる。

## 【0037】

負極活物質としてはコークス、グラファイト、非晶質カーボン等が用いられ、これらを結着剤と有機溶剤からなる分散液を銅箔等の集電体に塗布、乾燥して負極材とすることができる。

10

## 【0038】

電解液に使用される電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、等が挙げられ、有機溶剤としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等の1種又は2種以上が用いられる。

## 【実施例】

## 【0039】

以下、実施例で本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例で制限されるものではない。

20

尚、実施例中の測定値は以下の方法で測定した。

## 【0040】

対数粘度：ポリアミドイミド樹脂0.5gを100mlのN-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液を30に保ちウベローデ粘度管を用いて測定した。

## 【0041】

ガラス転移温度：測定幅4mm、長さ15mmのポリアミドイミドフィルムをレオロジー社製DVE-V4レオスペクトラーを用い、周波数110Hzの振動を与えて測定した動的粘弾性の損失弾性率の変曲点をガラス転移温度とした。

## 【0042】

膜厚：ポリアミドイミド多孔質膜をSONY  $\mu$ -メーターで測定した。

30

## 【0043】

空孔率：ポリアミドイミド樹脂溶液から流延乾燥して作成した約25 $\mu\text{m}$ フィルム(A)の平均膜厚(A<sub>t</sub>)と10cmの重量(A<sub>w</sub>)を測定し、同じポリアミドイミド樹脂溶液から水中で凝固させて作成した多孔質膜(B)の平均膜厚(B<sub>t</sub>)と10cmの重量(B<sub>w</sub>)とから下記式によって空孔率を算出した。

$$\text{空孔率} = [1 - (B_w / B_t) / (A_w / A_t)] \times 100 (\%)$$

## 【0044】

シャットダウン温度特性：プロピレンカーボネートに4フッ化ホウ酸リチウムを1モル/1溶解した溶液を充填した多孔質膜を用い、交流周波数1kHz、交流振幅100mV、昇温速度2 /分で測定した。温度上昇に伴うインピーダンス値の上昇が一旦100  $\text{cm}^2$ になったときの温度をシャットダウン開始温度とし、インピーダンスの値が1k  $\text{cm}^2$ を越え、更に上昇した後低下し再び1k  $\text{cm}^2$ になった温度をメルトダウン温度とした。

40

## 【0045】

## [実施例1]

温度計、冷却管、窒素ガス導入管のついた4ツ口フラスコにトリメリット酸無水物(TMA)1モル、イソホロンジイソシアネート(IPDI)1モル、フッ化カリウム0.02モルを固形分濃度が50%となるように $\gamma$ -ブチロラクトンと共に仕込み、180で5時間攪拌した後、N-メチル-2-ピロリドンで固形分濃度が10%となるように希釈してポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.

50

58 dl / g、ガラス転移温度は290であった。

このポリアミドイミド樹脂溶液100部にポリエチレングリコール#400を10部配合した溶液を市販セパレーター（東燃化学製ポリオレフィン多孔質膜：25 μm）に膜厚が1 μmとなるように塗布し、水/N-メチル-2-ピロリドンが70/30の凝固浴に浸漬、水洗、乾燥した。得られた複合多孔質膜の厚さは26 μmであり、透気度は380 sec / 100 cc Airであった。この膜のシャットダウン温度は120、メルトダウン温度は200以上であった。この多孔質膜をセパレーターに用い、正極活物質としてコバルト酸リチウム、導電剤としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用いた正極及び黒鉛と非晶質炭素を混合した負極活物質とポリフッ化ビニリデンをバインダーにした負極、電解液としてソルライト（三菱化学製）を用いてコイン型電池を作成して電池特性を評価した。上記の市販セパレーターを用いた電池に比べて放電容量、サイクル特性ともほぼ同等の性能を示した。

10

【0046】

[実施例2]

実施例1の酸成分をTMA0.5モル、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸0.5モル、イソホロンジイソシアネート1.02モル、フッ化カリウム0.02モルを固形分濃度が50%となるようにε-ブチロラクトンと共に仕込み、120で1時間、更に180で3時間反応させた後、冷却しながらN-メチル-2-ピロリドンで固形分濃度が10%となるように希釈してポリアミドイミド樹脂を得た。このポリアミドイミド樹脂のガラス転移温度は260、対数粘度は0.61 dl / gであった。

20

このポリアミドイミド樹脂溶液を用いて、実施例1と同じ方法で作成した全体の膜厚が26 μmの複合多孔質膜の透気度は370 sec / 100 cc Airでシャットダウン温度は120、メルトダウン温度は200以上であった。

【0047】

[実施例3]

実施例1と同じ装置を用い、TMA0.94モル、分子量2000のポリプロピレングリコール0.06モル、イソホロンジイソシアネート1.02モル、フッ化カリウム0.02モルを固形分濃度が50%となるようにε-ブチロラクトンと共に仕込み180で5時間反応させた後、固形分濃度が10%となるようにN,N'-ジメチルアセトアミドで希釈してポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.63 dl / g、ガラス転移温度は188であった。このポリアミドイミド樹脂溶液から実施例1と同じ方法で作成した複合多孔質膜の厚みは27 μm、透気度は410 sec / 100 cc Airでシャットダウン温度は124、メルトダウン温度は200以上であった。

30

【0048】

[実施例4]

実施例1と同じ装置を用い、TMA0.475モル、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸0.475モル、ポリカプロラクトン（ダイセル化学製プラクセル220：分子量2000）0.05モル、IPDI0.5モル、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート0.5モル、フッ化カリウム0.02モルを固形分濃度が50%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、180で約5時間反応させた後固形分濃度が20%となるようにN-メチル-2-ピロリドンで希釈した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.71 dl / g、ガラス転移温度は185であった。このポリアミドイミド樹脂溶液を実施例1と同じ方法で作成した複合多孔質膜の膜厚は26 μm、透気度は380 sec / 100 cc Airで、シャットダウン温度は120、メルトダウン温度は200以上であった。

40

【0049】

[実施例5]

実施例1と同じ装置を用い、TMA0.25モル、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸0.25モル、ダイマー酸0.5モル、IPDI0.5モル、ジフェニルメタン-4,

50



4'-ジイソシアネート 0.5 モルを固形分濃度が 50% となるように N-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、120 で 1.5 時間、180 で 3 時間反応させた後、固形分濃度が 20% となるように N-メチル-2-ピロリドンで希釈した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は 0.7 dl/g、ガラス転移温度は 153 であった。このポリアミドイミド樹脂溶液から実施例 1 と同じ方法で作成した複合多孔質膜の厚みは 27 μm、透気度は 410 sec/100 cc Air でシャットダウン温度は 121、メルトダウン温度は 186 であった。

【0050】

[実施例 6]

実施例 4 で合成したポリアミドイミド樹脂溶液 100 部にポリエチレングリコール # 400 を 20 部配合した溶液を 100 μm のポリエステルフィルムに塗布、水/N-メチル-2-ピロリドンが 70/30 の凝固浴に浸漬、水洗、乾燥して膜厚が 25 μm のポリアミドイミド多孔質膜を作成した。この多孔質膜の空孔率は 71%、透気度は 6.8 sec/100 cc Air でシャットダウン温度は 185、メルトダウン温度は 200 以上であった。この多孔質膜をセパレーターとして用い、実施例 1 と同じ方法でコイン型電池を作成して電池特性を評価した結果、市販セパレーターであるポリオレフィン多孔質膜とほぼ同等の放電容量、サイクル耐久性を示した。

【0051】

[実施例 7]

実施例 5 で合成したポリアミドイミド樹脂溶液を用い、実施例 6 と同じ方法で膜厚が 28 μm の該ポリアミドイミド多孔質膜を作成した。この多孔質膜の空孔率は 68%、透気度は 8.3 sec/100 cc Air でシャットダウン温度は 155、メルトダウン温度は 200 以上であった。

【0052】

[実施例 8]

実施例 1 のポリアミドイミド樹脂溶液に東燃化学製ポリオレフィン多孔質膜 (25 μm) を浸漬させた後、ポリオレフィン多孔質膜の両面に乾燥膜厚が各々 1 μm になるように絞りロールで掻き取り、水/ポリエチレングリコール (分子量 400) 比が 70/30 の凝固浴に投入して凝固させ、洗滌、乾燥して厚さ 27 μm の 3 層の複合多孔質膜を得た。この複合多孔質膜のシャットダウン温度は 120、メルトダウン温度は 200 以上であった。この複合多孔質膜をセパレーターにして実施例 1 と同じ構成で作成したコイン電池の放電容量、サイクル耐久性などの電池性能はポリオレフィン多孔質膜単独セパレーターと同様な特性を示した。

【0053】

[実施例 9]

実施例 1 で作成したポリアミドイミド複合多孔質膜のポリアミドイミド多孔質膜側にポリオレフィン多孔質膜を重ねた複合膜を用いて、実施例 1 と同じ条件で作成したコイン型電池の放電容量、サイクル耐久性等の電池性能はポリオレフィン多孔質膜単独セパレーターとほぼ同等の特性を示した。

【0054】

[比較例 1]

実施例 1 で TMA を 1.02 モル、IPDI を 1 モルとした以外は実施例 1 と同じ条件でポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は 0.31 dl/g、ガラス転移温度は 285 であった。このポリアミドイミド樹脂を用いた多孔質膜は分子量が低いため脆く、セパレーターとしては不適であった。

【0055】

[比較例 2]

実施例 1 と同じ装置を用い、TMA 0.15 モル、ダイマー酸 0.85 モル、IPDI 1.02 モルを固形分濃度が 50% となるように N-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、180 で 5 時間反応させた。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は 0.63

10

20

30

40

50

d 1 / g、ガラス転移温度は 53 であつた。このポリアミドイミド樹脂から実施例 6 と同じ方法で多孔質膜を作成した。この多孔質膜の膜厚は 23 μm、空孔率は 67%、透気度は 3.4 sec / 100 cc Air と良好であつたが、シャットダウン温度が 58 、メルトダウン温度が 118 と低くセパレーターとしての安全性が不十分であつた。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明は、特定構造を有するポリアミドイミド樹脂の多孔質膜又はポリアミドイミド樹脂の多孔質膜とポリオレフィン膜を積層した複合多孔質膜を用いることによりシャットダウン特性とメルトダウン特性のバランスに優れたリチウムイオン二次電池用セパレーターを提供できる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 山田 潤  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 中島 敦士  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 特開2000-100408(JP,A)  
特開2003-147199(JP,A)  
特開平06-165819(JP,A)  
特開平07-100201(JP,A)  
特開平09-259856(JP,A)  
特開平11-288741(JP,A)  
特開2002-151041(JP,A)  
特開2003-040999(JP,A)  
特開2003-313356(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |      |
|------|------|
| H01M | 2/16 |
| C08J | 9/28 |