

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6160013号
(P6160013)

(45) 発行日 平成29年7月12日(2017.7.12)

(24) 登録日 平成29年6月23日(2017.6.23)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)
 HO 1 M 2/16 L
 HO 1 M 2/16 P
 HO 1 M 2/16 M

請求項の数 4 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2013-211548 (P2013-211548)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社
(22) 出願日	平成25年10月9日(2013.10.9)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(62) 分割の表示	特願2013-522747 (P2013-522747) の分割	(74) 代理人	100182785 弁理士 一條 力
原出願日	平成25年2月8日(2013.2.8)	(72) 発明者	水野 直樹 栃木県那須塩原市井口1190番13 東 レバッテリーセパレータフィルム株式会社 那須工場内
(65) 公開番号	特開2014-3038 (P2014-3038A)	(72) 発明者	入江 達彦 栃木県那須塩原市井口1190番13 東 レバッテリーセパレータフィルム株式会社 那須工場内
(43) 公開日	平成26年1月9日(2014.1.9)		
審査請求日	平成27年12月3日(2015.12.3)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-30179 (P2012-30179)		
(32) 優先日	平成24年2月15日(2012.2.15)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-30180 (P2012-30180)		
(32) 優先日	平成24年2月15日(2012.2.15)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用セパレータ、および、電池用セパレータの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリプロピレン系樹脂を含む多孔質膜 A に耐熱性樹脂および無機粒子または架橋高分子粒子を含む多孔質膜 B が積層された電池用セパレータにおいて、多孔質膜 A が式 (a) ~ (c) を満足し、多孔質膜 B における無機粒子または架橋高分子粒子の含有量が 80 重量%以上、98 重量%以下であり、電池用セパレータ全体が式 (d) ~ (f) を満足する電池用セパレータ。

$$t(A) < 10 \mu m \quad \dots \dots \text{式 (a)}$$

t (A) は多孔質膜 A の厚さ

$$0.01 \mu m < R(A) < 1.0 \mu m \quad \dots \dots \text{式 (b)}$$

R (A) は多孔質膜 A の平均孔径

$$30\% < V(A) < 70\% \quad \dots \dots \text{式 (c)}$$

V (A) は多孔質膜 A の空孔率

$$t(T) < 13 \mu m \quad \dots \dots \text{式 (d)}$$

t (T) は電池用セパレータ全体の厚さ

$$F(A/B) > 1.0 N / 25 mm \quad \dots \dots \text{式 (e)}$$

F (A / B) は多孔質膜 A と多孔質膜 B の界面での剥離強度

$$20 < Y - X < 100 \quad \dots \dots \text{式 (f)}$$

X は多孔質膜 A の透気抵抗度 (sec / 100 cc Air)

Y は電池用セパレータ全体の透気抵抗度 (sec / 100 cc Air)

【請求項 2】

電池用セパレータの透気抵抗度が $50 \sim 600 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ である請求項 1 に記載の電池用セパレータ。

【請求項 3】

耐熱性樹脂がポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂又はポリアミド樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電池用セパレータ。

【請求項 4】

以下の工程 (i) 及び (ii) を含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電池用セパレータの製造方法。

工程 (i) : ポリプロピレン系樹脂からなる多孔質膜 A 上に耐熱性樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子を含むワニス塗布した後、絶対湿度 $0.5 \text{ g} / \text{m}^3$ 以上 $6.0 \text{ g} / \text{m}^3$ 未満の低湿度ゾーンと、絶対湿度 $7.0 \text{ g} / \text{m}^3$ 以上 $25.0 \text{ g} / \text{m}^3$ 未満の高湿度ゾーンを通過させて多孔質膜 A 上に耐熱性樹脂膜を形成する工程

工程 (ii) : 工程 (i) で得られた耐熱性樹脂膜が積層された複合膜を凝固浴に浸漬させて耐熱性樹脂膜を多孔質膜 B に変換させ、洗浄、乾燥し、電池用セパレータを得る工程

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性樹脂層と厚さ $10 \mu\text{m}$ 未満のポリプロピレン系多孔質膜からなる電池用セパレータに関する。特に高性能且つ低コスト化に向けたリチウムイオン電池用セパレータとして有用な電池用セパレータである。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性樹脂微多孔膜は、物質の分離や選択透過及び隔離材等として広く用いられている。たとえば、リチ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、ポリマー電池に用いる電池用セパレータや、電気二重層コンデンサ用セパレータ、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種フィルター、透湿防水衣料、医療用材料等などである。特にポリオレフィン製微多孔膜は、リチウムイオン二次電池用セパレータとして好適に使用されているがその理由としては、電気絶縁性に優れる、電解液含浸によりイオン透過性を有する、耐電解液性・耐酸化性に優れるという特徴だけでなく、電池異常昇温時に $120 \sim 150$ 程度の温度において電流を遮断し過度の昇温を抑制する孔閉塞効果をも備えているためである。しかしながら、何らかの原因で孔閉塞後も昇温が続く場合、膜を構成する融解したオレフィンの粘度低下及び膜の収縮により、ある温度で破膜を生じることがある。また、一定高温下に放置すると、融解したポリオレフィンの粘度低下及び膜の収縮により、ある時間経過後に破膜を生じる可能性がある。この現象はポリオレフィンに限定された現象ではなく、他の熱可塑性樹脂を用いた場合においても、その多孔質膜を構成する樹脂の融点以上では避けることができない。

【0003】

特にリチウムイオン電池用セパレータは電池特性、電池生産性及び電池安全性に深く関わっており、優れた機械的特性、耐熱性、透過性、寸法安定性、孔閉塞特性（シャットダウン特性）、溶融破膜特性（メルトダウン特性）等が要求される。そのため、これまでにさまざまな耐熱性向上の検討がなされている。

耐熱樹脂層としては耐熱性、耐酸化性を併せ持つフッ素系樹脂が好適に用いられている。

【0004】

さらに、電池容量の向上のため、電極のみならず、セパレータにおいても容器内に充填できる面積を増加させるため、よりいっそうの薄膜化が進むことが予測されている。多孔質フィルムの薄膜化が進むと平面方向に変形しやすくなるため、電池用セパレータの加工中やスリット工程、あるいは電池組み立て工程において耐熱性樹脂層が剥離することがあり、安全性の確保が困難となる。

【0005】

10

20

30

40

50

また、低コスト化に対応するため、電池組み立て工程においては高速化が進むことが予想され、本発明者等はこのような高速加工においても耐熱性樹脂層の剥離等のトラブルが少ない、高速加工に耐えうる、よりいっそうの高い密着性が求められると推測している。さらに、今後ますますより電池組み立て工程における高い加工性（低カール性）が求められることが予想される。

【0006】

特許文献1に、厚さ25 μmのポリオレフィン多孔質膜に直接、膜厚が1 μmとなるようにポリアミドイミド樹脂を塗布し、25 の水中に浸漬した後、乾燥して得たリチウムイオン二次電池用セパレータを例示している。

【0007】

特許文献1では透気抵抗度の大幅な上昇は避けられず、また、カールも大きく満足できるものではなかった。

【0008】

特許文献2では耐熱性樹脂である弗化ビニリデン系共重合体を含むドーブに平均膜厚36 μmのアラミド繊維からなる不織布を浸漬し、乾燥して得た電解液担持ポリマー膜が例示されている。

【0009】

特許文献3では耐熱性樹脂であるポリフッ化ビニリデンを主成分とするドーブに膜厚25.6 μmのポリプロピレン微多孔膜を浸漬し、凝固漕、水洗、乾燥工程を経由して得た複合多孔膜が例示されている。

【0010】

特許文献2のように耐熱性樹脂溶液中にアラミド繊維からなる不織布をディッピング（浸漬）させることによりコーティングする方法については、前記不織布の内部および両面に耐熱多孔質層を形成されるため、不織布内部の連通孔を大部分に渡って塞ぐことになり、透気抵抗度の大幅な上昇が避けられないだけでなく、セパレータの安全性を決定付ける最も重要な機能である孔閉塞機能が得られない。

【0011】

また、不織布はポリオレフィン系多孔質膜に比べ薄膜化が困難であるため、今後、進むであろう電池の高容量化には適さない。

【0012】

特許文献3においてもポリプロピレン微多孔膜の内部および両面に耐熱多孔質層を形成されることには変わりはなく、特許文献2と同様に透気抵抗度の大幅な上昇が避けられず、また、孔閉塞機能が得られ難い。

【0013】

特許文献4では厚さ25 μmのポリエチレン製多孔質フィルムに耐熱性樹脂であるパラアラミド樹脂溶液を塗布するに際し、透気抵抗度の大幅な上昇を避けるために事前に耐熱性樹脂溶液に使用される極性有機溶媒を前記ポリエチレン製多孔質フィルムに含浸させておき、耐熱性樹脂溶液を塗布後、温度30、相対湿度65%に設定した恒温恒湿機内で白濁した膜状にし、次いで、洗浄、乾燥して得られたパラアラミドからなる耐熱多孔質層を有するセパレータが例示されている。

【0014】

特許文献4では透気抵抗度の大幅な上昇はないが、ポリエチレン製多孔質フィルムと耐熱性樹脂との密着性が極めて小さく、特にポリエチレン製多孔質フィルムの厚さが10 μm未満であった場合は平面方向に変形しやすいため、電池組み立て工程において耐熱性樹脂層が剥離することがあり、安全性の確保が困難となる。

【0015】

特許文献5ではプロピレンフィルムにポリアミドイミド樹脂溶液を塗布し、25 80% RH雰囲気中を30秒かけて通過させて、半ゲル状の多孔質膜を得、次いで厚さ20 μmまたは10 μmのポリエチレン多孔質フィルムを前記半ゲル状多孔質膜の上に重ね、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を含む水溶液に浸漬後、水洗、乾燥させて得られ

10

20

30

40

50

た複合多孔質膜を例示している。しかしながら、カールは満足できるものではなかった。

【0016】

さらに、特許文献5では透気抵抗度の大幅な上昇はないが、ポリエチレン製多孔質フィルムと耐熱性樹脂との密着性が極めて小さいものであり、特許文献4と同様に特にポリエチレン製多孔質フィルムの厚さが10 μm未満であった場合は耐熱性樹脂層が剥離することがあり、安全性の確保が困難となる。

【0017】

このように、基材となるポリオレフィン系等の多孔質膜に耐熱性樹脂層を積層した電池用セパレータにおいて、耐熱性樹脂を基材となる多孔質膜に浸透させて耐熱性樹脂層の密着性の向上を図れば、前記透気抵抗度上昇巾が大きくなり、耐熱性樹脂の浸透を小さくすれば透気抵抗度上昇巾は小さく抑えることができるが、耐熱性樹脂層の密着性が小さくなる。特に、セパレータの薄膜化が進む中で、電池組み立て工程での高速化を踏まえた場合、ますます要求が厳しくなる安全性と生産性の確保が難しくなる。特に、基材となるポリオレフィン系多孔質膜の厚さが薄くなるほど低カール性の確保はますます困難になる。

10

【0018】

すなわち、基材となるポリオレフィン系多孔質膜の厚さが10 μm未満であって、低カール性を有し、さらに、耐熱性樹脂層の密着性と透気抵抗度上昇巾が両立した電池用セパレータは無かった。基材となるポリオレフィン系等の多孔質膜の膜厚が薄くなればますます耐熱性樹脂層の密着性と透気抵抗度上昇巾の両立は困難となる。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0019】

【特許文献1】特開2005-281668号公報

【特許文献2】特開2001-266942号公報

【特許文献3】特開2003-171495号公報

【特許文献4】特開2001-23602号公報

【特許文献5】特開2007-125821号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

30

本発明者は電池用セパレータが今後ますます薄膜化と低コスト化が進んだ場合を想定し、低カール性を有し、且つ、優れた耐熱性樹脂層の密着性と小さい透気抵抗度上昇巾が両立した電池用セパレータを提供するものであり、電池の高容量化、優れたイオン透過性、および、電池組み立て加工工程における高速加工性に適した電池用セパレータであり、特にリチウムイオン二次電池用セパレータに好適な電池用セパレータの提供を目指したものである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

上記課題を解決するために本発明は以下の構成からなる。

(1) ポリプロピレン系樹脂を含む多孔質膜Aに耐熱性樹脂および無機粒子または架橋高分子粒子を含む多孔質膜Bが積層された電池用セパレータにおいて、多孔質膜Aが式(a)~(c)を満足し、多孔質膜Bにおける無機粒子または架橋高分子粒子の含有量が80重量%以上、98重量%以下であり、電池用セパレータ全体が式(d)~(f)を満足する電池用セパレータ。

40

【0022】

$t(A) < 10 \mu m$ 式(a)

t(A)は多孔質膜Aの厚さ

$0.01 \mu m \leq R(A) \leq 1.0 \mu m$ 式(b)

R(A)は多孔質膜Aの平均孔径

$30\% \leq V(A) \leq 70\%$ 式(c)

50

$V(A)$ は多孔質膜 A の空孔率

$$t(T) = 13 \mu\text{m} \quad \dots \dots \text{式}(d)$$

$t(T)$ は電池用セパレータ全体の厚さ

$$F(A/B) = 1.0 \text{ N} / 25 \text{ mm} \quad \dots \dots \text{式}(e)$$

$F(A/B)$ は多孔質膜 A と多孔質膜 B の界面での剥離強度

$$20 \text{ Y} - \text{X} = 100 \quad \dots \dots \text{式}(f)$$

X は多孔質膜 A の透気抵抗度 ($\text{sec} / 100 \text{ cc Air}$)

Y は電池用セパレータ全体の透気抵抗度 ($\text{sec} / 100 \text{ cc Air}$)

(2) 電池用セパレータの透気抵抗度が $50 \sim 600 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ である前記(1)に記載の電池用セパレータ。 10

(3) 耐熱性樹脂がポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂又はポリアミド樹脂を含むことを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の電池用セパレータ。

(4) 以下の工程(i)及び(ii)を含む前記(1)～(3)のいずれかに記載の電池用セパレータの製造方法。

【0023】

工程(i)：ポリプロピレン系樹脂からなる多孔質膜 A 上に耐熱樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子を含むワニス塗布した後、絶対湿度 $0.5 \text{ g} / \text{m}^3$ 以上 $6.0 \text{ g} / \text{m}^3$ 未満の低湿度ゾーンと、絶対湿度 $7.0 \text{ g} / \text{m}^3$ 以上 $25.0 \text{ g} / \text{m}^3$ 未満の高湿度ゾーンを通過させて多孔質膜 A 上に耐熱性樹脂膜を形成する工程

工程(ii)：工程(i)で得られた耐熱性樹脂膜が積層された複合膜を、凝固浴に浸漬させて耐熱性樹脂膜を多孔質膜 B に変換させ、洗浄、乾燥し、電池用セパレータを得る工程 20

【発明の効果】

【0024】

本発明は、耐熱性樹脂層とポリプロピレン系多孔質膜は優れた密着性を有し、且つ、ポリプロピレン系多孔質膜単独の透気抵抗度に対して、耐熱性樹脂層を積層した状態においても透気抵抗度上昇巾(以下、透気抵抗度上昇巾と略記する場合がある。)が小さい。このため、優れた耐熱性を有しつつ、イオン透過性に優れる。さらに、基材であるポリプロピレン系多孔質膜と耐熱性樹脂層と無機粒子または架橋高分子粒子を含む多孔質膜の密着性(単に耐熱性樹脂層を含む多孔質膜の密着性、多孔質膜 B の密着性、あるいは単に密着性という場合がある。)に優れ、且つ、電池組み立て工程における加工性(低カール性)に優れるという特徴を有する。 30

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明は厚さ $10 \mu\text{m}$ 未満のポリプロピレン多孔質膜に耐熱性樹脂層を積層するに際し、高度な加工技術によって、透気抵抗度の大幅な上昇を招くことなく、適度に形成された耐熱性樹脂層のアンカーによって優れた耐熱性樹脂層の密着性を得たものである。

【0026】

なお、本発明で言う、透気抵抗度の大幅な上昇とは基材となる多孔質膜 A の透気抵抗度(X)と電池用セパレータ全体の透気抵抗度(Y)の差が $100 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}$ を超える場合であることを意味する。 40

【0027】

本発明の電池用セパレータについて概要を説明するが、当然この代表例に限定されるものではない。

【0028】

本発明の電池用セパレータは多孔質膜 A に多孔質膜 B が積層された複合多孔質膜からなる電池用セパレータである。

【0029】

まず、本発明で用いる多孔質膜 A について説明する。

【0030】

多孔質膜 A は、少なくとも一層からなり、かつ最表層の少なくとも一方がポリプロピレン樹脂からなるものである。このような多孔質膜 A は、延伸開孔法、または相分離法のどちらかによって作製できる。

【0031】

相分離法とは、例えばポリプロピレンと成膜用溶剤とを溶融混練し、得られた溶融混合物をダイより押し出し、冷却することによりゲル状成形物を形成し、得られたゲル状成形物に対して少なくとも一軸方向に延伸を実施し、前記成膜用溶剤を除去することによって多孔質膜を得る方法である。一方延伸開孔法とは、例えばポリプロピレンの溶融押出時に低温押出、高ドラフト率比を採用することにより、シート化した延伸前のフィルム中のラメラ構造を制御し、これを一軸延伸することでラメラ界面での開裂を発生させ、空隙を形成する方法（いわゆる、ラメラ延伸法）が挙げられる。また例えばポリプロピレン中にポリプロピレンと非相溶な無機粒子または樹脂粒子を多量に添加し、シートを形成して延伸することにより粒子とポリプロピレン樹脂界面で開裂を発生させ、空隙を形成する方法も提案されている。ほかに、例えばポリプロピレンの溶融押出による未延伸シート作成時に結晶密度の低い晶（結晶密度： 0.922 g/cm^3 ）を形成させ、これを延伸することにより結晶密度の高い晶（ 0.936 g/cm^3 ）に結晶転移させ、両者の結晶密度差により孔を形成させる晶法がある。この晶法では、延伸後のフィルムに多量の孔を形成させるために、延伸前の未延伸シートに選択的に多量の晶を生成する必要がある。このためこの晶法では晶核剤を用い、特定の溶融結晶化条件で晶を生成させることが重要となる。晶核剤としては古くから用いられてきたキナクリドン系化合物の他、さら

10

20

【0032】

多孔質膜 A は単層膜であってもよいし、分子量、平均細孔径あるいは熱特性の異なる二層以上の多層膜（たとえばポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン）であってもよい。多孔質膜 A の層構成がポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンである場合、ポリプロピレン層の厚さは片側 $2.0 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。ポリプロピレン層の厚さ下限が上記好ましい範囲であると、十分な機械的強度が得られる。

【0033】

多孔質膜 A が単層膜の場合の製造方法としては前期の相分離法、延伸開孔法などが例示される。一方多孔質膜 A が二層以上の多層膜である場合は、少なくとも片側の表層がポリプロピレン層であればよく、その他の層の成分は限定されない。二層以上の多層膜の場合の製造方法としては、例えば A 1 層及び A 2 層を構成するポリオレフィンのそれぞれを成膜用溶剤と溶融混練し、得られた溶融混合物をそれぞれの押出機から 1 つのダイに供給し各成分を構成するゲルシートを一体化させて共押し出す方法、各層を構成するゲルシートを重ね合わせて熱融着する方法のいずれでも作製できる。共押し出の方が、高い層間接着強度を得やすく、層間に連通孔を形成しやすいために高透過性を維持しやすく、生産性にも優れているためにより好ましい。

30

【0034】

さらに、多孔質膜 A 中のポリプロピレン樹脂は、工程作業性および電極との巻回時に生じる様々な外圧に耐える機械強度、例えば、引っ張り強度、弾性率、伸度、突き刺し強度の点から、好ましくは質量平均分子量（ M_w ）が 30 万以上、より好ましくは 40 万以上、さらに好ましくは 50 万以上である。また M_w の好ましい上限は 400 万以下、より好ましくは 300 万以下である。多孔質膜 A 中のポリプロピレン樹脂の M_w 上限が上記好ましい範囲であると、溶融押出時の流動性に優れシート化が容易である。ポリプロピレンの M_w と数平均分子量（ M_n ）の比分子量分布（ M_w/M_n ）は特に制限されないが、 $1.01 \sim 1.00$ であるのが好ましく、 $1.1 \sim 5.0$ であることがより好ましい。

40

【0035】

本発明はポリプロピレン系樹脂層を最表層に有する多孔質膜を基材膜とするものであるが、当該ポリプロピレン系樹脂は主成分がポリプロピレン樹脂であればその他の樹脂、例えばポリエチレン樹脂などを含んでいてもよい。ポリプロピレンの割合は樹脂混合物中の

50

50重量%以上である。ポリプロピレンの割合が上記好ましい範囲であると、多孔質膜Aのメルトダウン特性及び電解液保持性に優れる。ポリプロピレンの割合は好ましくは75重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。またプロピレンとその他のオレフィンの共重合物であってもよい。プロピレン単位の含有量は共重合物中の50重量%以上である。プロピレン単位の含有量が上記好ましい範囲であると、多孔質膜Aのメルトダウン特性及び電解液保持性に優れる。ポリプロピレンの割合はより好ましくは75重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上である。

【0036】

プロピレンと共重合させるモノマーとしては不飽和炭化水素が好ましく、例えばエチレンやオレフィンである1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどを挙げることができる。

10

【0037】

また共重合の形態としては交互、ランダム、ブロック、グラフトいずれの形態にも限定されない。

【0038】

多孔質膜Aは、充放電反応の異常時に孔が閉塞する機能(孔閉塞機能)を有することが必要である。従って、構成する樹脂の融点(軟化点)は、好ましくは70~150、より好ましくは80~140、さらに好ましくは100~130である。多孔質膜Aを構成する樹脂の融点(軟化点)が上記好ましい範囲であると、正常使用時に孔閉塞機能が発現することはないので、電池が使用不可になることがなく、一方、異常反応が十分に進行する前に孔閉塞機能が発現するため、十分な安全性を確保できる。

20

【0039】

本発明に用いる多孔質膜Aの膜厚は10.0 μ m未満である。好ましい上限は9.5 μ m、より好ましくは9.0 μ mである。下限は5.0 μ m、好ましくは6.0 μ mである。5.0 μ mよりも薄い場合は実用的な膜強度と孔閉塞機能を保有させることが出来ないことがあり、10.0 μ m以上の場合、電池ケースの単位容積当たりの面積が大きく制約され、今後、進むであろう電池の高容量化には適さない。

【0040】

多孔質膜Aの透気抵抗度の上限は好ましくは500sec/100ccAir、より好ましくは40sec/100ccAir、さらに好ましくは300sec/100ccAirであり、下限は50sec/100ccAir、好ましくは70sec/100ccAir、より好ましくは100sec/100ccAirである。

30

【0041】

多孔質膜Aの空孔率については、上限は70%、好ましくは60%、より好ましくは55%である。下限は30%、好ましくは35%、より好ましくは40%である。透気抵抗度が500sec/100ccAirより高くても、空孔率が30%よりも低くても、十分な電池の充放電特性、特にイオン透過性(充放電作動電圧)、電池の寿命(電解液の保持量と密接に関係する)において十分ではなく、これらの範囲を超えた場合、電池としての機能を十分に発揮することが出来なくなる可能性がある。一方で、50sec/100ccAirよりも透気抵抗度が低くても、空孔率が70%よりも高くても、十分な機械的強度と絶縁性が得られず充放電時に短絡が起こる可能性が高くなる。

40

【0042】

多孔質膜Aの平均孔径については、孔閉塞速度に大きく影響を与えるため、0.01~1.0 μ m、好ましくは0.05~0.5 μ m、より好ましくは0.1~0.3 μ mである。0.01 μ mよりも小さい場合、耐熱性樹脂のアンカー効果が得られにくいため十分な耐熱性樹脂の密着性が得られない場合がある他、複合化の際に透気抵抗度が大幅に悪化する可能性が高くなり、1.0 μ mよりも大きい場合には孔閉塞現象の温度に対する応答が緩慢になる、昇温速度による孔閉塞温度がより高温側にシフトするなどの現象が生じる可能性がある。

【0043】

50

さらに、多孔質膜Aの表面状態に関しては、表面粗さ(算術的平均粗さ)は0.01~0.5 μmを有していると多孔質膜Bとの密着性がより強くなる傾向にある。多孔質膜Aの表面粗さ(算術的平均粗さ)が上記好ましい範囲であると、多孔質膜Bとの密着性が十分に強く、一方、多孔質膜Aの機械強度低下または多孔質膜Bの表面への凸凹の転写が起こることもない。

【0044】

本発明は、ガラス転移温度もしくは融点が150 以下の樹脂からなる多孔質膜A、ガラス転移温度もしくは融点が150 よりも高い樹脂を含む多孔質膜Bの組み合わせが特にリチウムイオン電池用セパレータとして重要な孔閉塞機能と耐熱破膜機能を併せ持つためには好ましい。

10

【0045】

次に多孔質膜Bについてさらに詳述する。

【0046】

多孔質膜Bは、耐熱性樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子を含む。その耐熱性により多孔質膜Aを支持・補強する役割を担うため、構成する樹脂のガラス転移温度は、好ましくは150 以上、より好ましくは180 以上、さらに好ましくは210 以上であり、上限は特に設ける必要はない。ガラス転移温度が分解温度よりも高い場合には、分解温度が上記範囲内であれば良い。多孔質膜Bを構成する樹脂のガラス転移温度又は融点の下限が上記好ましい範囲であると、十分な耐熱破膜温度が得られ、高い安全性を確保できる。

20

【0047】

多孔質膜Bを構成する耐熱性樹脂としては耐熱性に優れた樹脂であれば特に限定されない。

【0048】

例えば、ポリアミドイミド、ポリイミド又はポリアミド樹脂を主成分とする樹脂を好適に用いることができる。なかでも、ポリアミドイミドを主成分とする樹脂が特に好ましい。これらの樹脂を単独又は他の材料と組み合わせて用いても良い。

【0049】

以下、ポリアミドイミド樹脂を耐熱性樹脂の第1の例として詳述する。

【0050】

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。

30

【0051】

ポリアミドイミド樹脂の合成に用いられる酸成分としてはトリメリット酸無水物(クロリド)が挙げられるが、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1,000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。

40

50

【0052】

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、1,000以上がより好ましい。上限は特に限定されないが8,000未満が好ましい。

10

【0053】

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。

【0054】

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、*o*-トリジンとトリレンジアミンを成分とするものが好ましく、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より好ましく、さらに好ましくは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である。特に、*o*-トリジンジイソシアネート(TODI)、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)及びこれらをブレンドしたものが最も好ましい。特に耐熱性多孔質Bの密着性を向上させるためには、剛直性の高い*o*-トリジンジイソシアネート(TODI)が全イソシアネートに対し50モル%以上、好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上である。

20

30

【0055】

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、 γ -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。

【0056】

本発明にポリアミドイミド樹脂を用いる場合、対数粘度は0.5dl/g以上が好ましい。ポリアミドイミド樹脂の対数粘度の下限が上記好ましい範囲であると、十分なメルトダウン特性が得られ、また、多孔質膜が脆くなることはなく、十分なアンカー効果が得られるため密着性に優れる。一方上限は加工性や溶剤溶解性を考慮すると2.0dl/g未満が好ましい。

40

【0057】

本発明の多孔質膜Bは耐熱性樹脂に対して可溶で且つ水と混和する溶剤で溶解した耐熱性樹脂溶液(以下、ワニスと言う場合がある)を用いて所定の基材フィルムに塗布し、加湿条件下で耐熱性樹脂と、水と混和する溶剤を相分離させ、さらに水浴に投入して耐熱性樹脂を凝固させることによって得られる。(以下、この水浴を凝固浴と言う場合がある。)

50

) 必要に応じてワニスに相分離助剤を添加しても良い。

【0058】

耐熱性樹脂を溶解するために使用できる溶媒としては、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、リン酸ヘキサメチルトリアミド(HMPA)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、 γ -ブチロラクトン、クロロホルム、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、3-クロロナフタレン、パラクロロフェノール、テトラリン、アセトン、アセトニトリルなどが挙げられ、樹脂の溶解性に併せて自由に選択できる。

【0059】

多孔質膜Bは、その耐熱性により多孔質膜Aを支持・補強する役割を担う。従って、多孔質膜Bを構成するフッ素系樹脂の融点は、好ましくは150以上、より好ましくは180以上、さらに好ましくは210以上であり、上限は特に限定されない。融点が分解温度よりも高い場合、分解温度が上記範囲内であれば良い。フッ素系樹脂のガラス転移温度もしくは融点下限が上記好ましい範囲であると、十分な耐熱破膜温度が得られ、高い安全性を確保できる。

10

【0060】

ワニスの固形分濃度は、均一に塗布できれば特に制限されないが、10重量%以上、50重量%以下が好ましく、20重量%以上、45重量%以下がさらに好ましい。ワニスの固形分濃度が上記好ましい範囲であると、得られた多孔質膜Bが脆くなることはなく、一方、多孔質膜Bとの十分な密着性が得られる。

20

【0061】

本発明で用いる相分離助剤としては水、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、水溶性ポリエステル、水溶性ポリウレタン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなどから選ばれる少なくとも一種以上であり、添加量はワニスの溶液重量に対して好ましくは10~90wt%、より好ましくは20~80wt%、さらに好ましくは30~70%の範囲で添加するのが良い。

【0062】

これらの相分離助剤をワニスに混合することによって、主に透気抵抗度、表面開孔率、層構造の形成速度をコントロールすることが出来る。上記範囲よりも添加量が少ない場合、相分離速度の顕著な上昇は見られないことがあり、また、上記範囲よりも多い場合は、塗布液が混合の段階で白濁して樹脂成分が析出してしまう場合がある。

30

【0063】

カールを低減させるためにワニスに無機粒子あるいは架橋高分子粒子を添加することが重要である。さらに、ワニスに無機粒子あるいは架橋高分子粒子を添加することによって電池の内部における電極の樹枝状結晶の成長に起因する内部短絡の防止効果(デンドライト防止効果)、熱収縮率を低減、滑り性付与などの効果も得ることができる。これら粒子添加量の上限としては98重量%が好ましく、より好ましくは95重量%である。下限は80重量%が好ましく、より好ましくは85重量%である。ワニスに添加する無機粒子あるいは架橋高分子粒子の範囲が上記好ましい範囲であると、カール低減効果が十分であり、一方、多孔質膜Bの総体積に対して耐熱性樹脂の割合が十分で、多孔質膜Aの細孔内深部にまで樹脂が入り込み、耐熱性樹脂層との十分な密着性が得られる。

40

【0064】

無機粒子としては、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、非晶性シリカ、結晶性のガラスフィラー、カオリン、タルク、二酸化チタン、アルミナ、シリカーアルミナ複合酸化粒子、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、硫化モリブデン、マイカなどが挙げられる。

【0065】

また、耐熱性架橋高分子粒子としては、架橋ポリスチレン粒子、架橋アクリル系樹脂粒

50

子、架橋メタクリル酸メチル系粒子などが挙げられる。

【0066】

これら粒子の平均粒径はポリプロピレン系多孔質膜Aの平均細孔径の1.5倍以上、50倍以下であることが好ましい。より好ましくは2.0倍以上、20倍以下である。

【0067】

これら粒子の平均粒径の、ポリプロピレン系多孔質膜Aの平均細孔径との比が上記好ましい範囲であると、耐熱性樹脂と粒子が混在した状態でポリプロピレン系多孔質膜Aの細孔を塞ぐことはないので、透気抵抗度の大幅な上昇を防ぐ一方、電池組み立て工程において該粒子が脱落しにくいので電池の重大な欠陥が生ずるのを有効に防止できる。

【0068】

多孔質膜Bの膜厚については好ましくは1.0~5.0 μm 、より好ましくは1.0~4.0 μm 、さらに好ましくは1.0~3.0 μm である。多孔質膜Bの膜厚が上記好ましい範囲であると、多孔質膜Aが融点以上で溶融・収縮した際の破膜強度と絶縁性を確保でき、一方、多孔質膜Aの占める割合が適度で十分な孔閉塞機能が得られて異常反応を抑制でき、巻き嵩が大きくなり過ぎず、今後、進むであろう電池の高容量化に適し、また、カールが大きくなりなく、電池組み立て工程での生産性向上に寄与する。

【0069】

多孔質膜Bの空孔率は30~90%が好ましく、より好ましくは40~70%である。多孔質膜Bの空孔率が上記好ましい範囲であると、膜の電気抵抗が高くなり過ぎず、大電流を流しやすく、一方、膜強度を強く保つことができる。また、多孔質膜Bの透気抵抗度は、JIS P 8117に準拠した方法により測定した値が1~600sec/100ccAirであることが好ましい。より好ましくは50~500sec/100ccAir、さらに好ましくは100~400sec/100ccAirである。多孔質膜Bの透気抵抗度が上記好ましい範囲であると、膜強度が強く、一方、サイクル特性が良好に保たれる。

【0070】

多孔質膜Bを積層して得られた電池用セパレータの全体の膜厚の上限は13 μm であり、より好ましくは12 μm である。下限は5.0 μm 以上が好ましく、より好ましくは7.0 μm 以上である。多孔質膜Bを積層して得られた電池用セパレータの全体の膜厚が上記好ましい範囲であると、十分な機械強度と絶縁性を確保することが容易で、一方、透気抵抗度上昇巾が大きくなることはなく、容器内に充填できる電極面積を十分に確保でき、容量の低下を回避できる。

【0071】

本発明の電池用セパレータは多孔質膜Aの透気抵抗度X(sec/100ccAir)と電池用セパレータ全体の透気抵抗度Y(sec/100ccAir)の差(Y-X)が20sec/100ccAir<math>Y - X < 100 \text{ sec} / 100 \text{ cc Air}</math>の関係を有する。Y-Xが20sec/100ccAir未満では十分な耐熱性樹脂層の密着性が得られない。また、100sec/100ccAirを超えると透気抵抗度の大幅な上昇を招き、その結果、電池に組み込んだ際に、イオン透過性が低下するため、高性能電池には適さないセパレータとなる。

【0072】

さらに電池用セパレータの透気抵抗度は、もっとも重要な特性のひとつであり、好ましくは50~600sec/100ccAir、より好ましくは100~500sec/100ccAir、さらに好ましくは100~400sec/100ccAirである。透気抵抗度が上記好ましい範囲であると、十分な絶縁性が得られ、異物詰まりや短絡、破膜を招きにくく、一方、膜抵抗が高過ぎず、実使用可能な範囲の充放電特性、寿命特性が得られる。

【0073】

本発明において、多孔質膜Aと多孔質膜Bの界面での剥離強度F(A/B)は、F(A/B)>1.0N/25mmであることが必要である。本発明でいう優れた密着性とは1

10

20

30

40

50

．0 N / 25 mm 以上であることを意味し、好ましくは1．5 N / 25 mm 以上、より好ましくは2．0 N / 25 mm 以上である。上記F (A / B) は多孔質膜B の多孔質膜A に対する密着性を意味し、1．0 N / 25 mm 未満では前記電池組み立て工程での高速加工時に耐熱性樹脂層が剥離してしまう可能性があるためである。

【0074】

次に本発明の電池用セパレータの製造方法について説明する。

【0075】

本発明の電池用セパレータの製造方法は次の工程 (i) 及び (ii) を含む。

【0076】

工程 (i) : ポリプロピレン系樹脂からなる多孔質膜A 上に耐熱性樹脂と無機粒子または架橋高分子粒子を含むワニス塗布した後、絶対湿度0．5 g / m³ 以上6．0 g / m³ 未満の低湿度ゾーンと、絶対湿度7．0 g / m³ 以上25．0 g / m³ 未満の高湿度ゾーンを通過させて多孔質膜A 上に耐熱性樹脂膜を形成する工程

10

工程 (ii) : 工程 (i) で得られた耐熱性樹脂膜が積層された複合膜を凝固浴に浸漬させて耐熱性樹脂膜を多孔質膜B に変換させ、洗浄、乾燥し、電池用セパレータを得る工程さらに詳細に説明する。

【0077】

多孔質膜B は耐熱性樹脂に対して可溶で且つ水と混和する溶剤で溶解した耐熱性樹脂溶液と前記粒子を主成分とするワニスを所定のポリプロピレン系樹脂からなる多孔質膜A に塗布法を用いて積層して耐熱性樹脂膜とし、積層の前または後に特定の湿度環境下に置き、耐熱性樹脂と水と混和する溶剤を相分離させ、さらに水浴 (凝固浴) に投入して該耐熱性樹脂膜を凝固させることによって得られる。前記ワニスは多孔質膜A に直接塗工してもよいし、いったん基材フィルム (例えばポリプロピレンフィルムやポリエステルフィルム) に塗工してから特定の湿度環境下に置いて耐熱樹脂成分と溶剤成分を相分離させた後、多孔質膜A に多孔質膜B を転写させて積層する方法 (転写法) でもよい。

20

【0078】

本発明で言う低湿度ゾーンとは絶対湿度が6．0 g / m³ 未満であり、好ましい上限は4．0 g / m³ 、より好ましくは3．0 g / m³ であり、下限は0．5 g / m³ 、好ましくは0．8 g / m³ に調整されたゾーンである。

【0079】

絶対湿度が0．5 g / m³ 未満では相分離が十分に行われなため多孔質膜になりにくく、透気抵抗度上昇巾が大きくなってしまう場合がある。また、絶対湿度が6 g / m³ 以上では相分離と平行して多孔質膜B を構成する樹脂の凝固が始まり、多孔質膜A への多孔質膜B を構成する樹脂成分の浸透が十分行われずに十分な耐熱性樹脂の密着性が得られない。また、低湿度ゾーンの通過時間が3秒未満では前記相分離が十分行われず、20秒を超えると多孔質膜B を構成する樹脂の凝固が進行し好ましくない。

30

【0080】

次いで、該塗布フィルムを高湿度ゾーンに3秒以上、10秒以下で通過させる。本発明で言う高湿度ゾーンとは絶対湿度の下限が7．0 g / m³ 、好ましくは8．0 g / m³ であり、上限は25 g / m³ 、好ましくは17 g / m³ 、より好ましくは15 g / m³ に調整されたゾーンである。絶対湿度が7．0 g / m³ 未満ではゲル状化 (非流動状化) が十分に行われなため、多孔質膜A への多孔質膜B を構成する樹脂成分の浸透が進み過ぎ、透気抵抗度上昇巾が大きくなる。絶対湿度が25 g / m³ を超えると多孔質膜B を構成する樹脂成分の凝固が進み過ぎ、孔質膜A への多孔質膜B を構成する樹脂成分の浸透が小さくなり過ぎ十分な密着性が得られない場合がある。

40

【0081】

なお、低湿度ゾーン、高湿度ゾーンともに温度条件は絶対湿度が上記範囲内であれば特に限定されないが、省エネルギーの観点から20 以上、50 以下が好ましい。

【0082】

前記ワニスを塗布する方法としては、例えば、リバースロール・コート法、グラビア・

50

コート法、キス・コート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、マイヤーバーコート法、パイプドクター法、ブレードコート法およびダイコート法などが挙げられ、これらの方法は単独であるいは組み合わせて行うことができる。

【0083】

凝固浴内では、樹脂成分と粒子が三次元網目状に凝固する。凝固浴内での浸漬時間は3秒以上とすることが好ましい。3秒未満では、十分に樹脂成分の凝固が行われない場合がある。上限は制限されないが、10秒もあれば十分である。

【0084】

さらに、上記の未洗浄多孔質膜を、多孔質膜Bを構成する樹脂に対する良溶媒を好ましくは1~20重量%、より好ましくは5~15重量%含有する水溶液中に浸漬させ、純水を用いた洗浄工程、100以下の熱風を用いた乾燥工程を経て、最終的な電池用セパレータを得ることができる。

【0085】

湿式製膜時の洗浄については、加温、超音波照射やバブリングといった一般的な手法を用いることができる。さらに、各浴槽内の濃度を一定に保ち、洗浄効率を上げるためには、浴間で多孔質膜内部の溶液を取り除く手法が有効である。具体的には、空気または不活性ガスで多孔層内部の溶液を押し出す手法、ガイドロールによって物理的に膜内部の溶液を絞り出す手法などが挙げられる。

【0086】

上記方法によれば、多孔質膜Aの厚みが10 μ m未満の場合においても、密着性と透気抵抗度のバランスが得られ、且つ、小さい透気抵抗度のばらつきの電池用セパレータが得られる。本発明において透気抵抗度ばらつきは、50sec/100ccAir以下が好ましく、より好ましくは40sec/100ccAir以下、さらに好ましくは30sec/100ccAir以下である。

【0087】

湿式製膜時の洗浄については、加温、超音波照射やバブリングといった一般的な手法を用いることが出来る。さらに、各浴槽内の濃度を一定に保ち、洗浄効率を上げるためには、浴間で多孔膜内部の溶液を取り除く手法が有効である。具体的には、空気または不活性ガスで多孔層内部の溶液を押し出す手法、ガイドロールによって物理的に膜内部の溶液を絞り出す手法などが挙げられる。

【0088】

本発明の電池用セパレータは、乾燥状態で保存することが望ましいが、絶乾状態での保存が困難な場合は、使用の直前に100以下の減圧乾燥処理を行うことが好ましい。

【0089】

本発明の電池用セパレータは、ニッケル-水素電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、銀-亜鉛電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池等の二次電池、およびプラスチックフィルムコンデンサ、セラミックコンデンサ、電気二重層コンデンサなどのセパレータとして用いることができるが、特にリチウムイオン二次電池のセパレータとして用いるのが好ましい。以下にリチウムイオン二次電池を例にとって説明する。

【0090】

リチウムイオン二次電池は、正極と負極がセパレータを介して積層されており、セパレータは電解液(電解質)を含有している。電極の構造は特に限定されず、公知の構造であってよい。例えば、円盤状の正極及び負極が対向するように配設された電極構造(コイン型)、平板状の正極及び負極が交互に積層された電極構造(積層型)、帯状の正極及び負極が重ねられて巻回された電極構造(巻回型)等の構造とすることができる。

【0091】

正極は、通常集電体とその表面に形成されたリチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質を含む正極活物質層とを有する。正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物(リチウム複合酸化物)、遷移金属硫化物等の無機化合物等が挙げ

10

20

30

40

50

られ、遷移金属としては、V、Mn、Fe、Co、Ni等が挙げられる。正極活物質の中でリチウム複合酸化物の好ましい例としては、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、 -NaFeO_2 型構造を母体とする層状リチウム複合酸化物等が挙げられる。

【0092】

負極は、集電体とその表面に形成された負極活物質を含む負極活物質層とを有する。負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック等の炭素質材料が挙げられる。電解液はリチウム塩を有機溶媒に溶解することにより得られる。リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 等が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の高沸点及び高誘電率の有機溶媒や、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の低沸点及び低粘度の有機溶媒が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。特に高誘電率の有機溶媒は粘度が高く、低粘度の有機溶媒は誘電率が低いため、両者を混合して用いるのが好ましい。

【0093】

電池を組み立てる際に、本発明のセパレータに電解液を含浸させる。これによりセパレータにイオン透過性を付与することができる。通常、含浸処理は微多孔膜を常温で電解液に浸漬して行う。例えば、円筒型電池を組み立てる場合、まず正極シート、セパレータ（複合多孔質膜）、及び負極シートをこの順に積層し、この積層体を一端より巻き取って巻回型電極素子とする。次にこの電極素子を電池缶に挿入し、上記電解液を含浸させ、さらに安全弁を備えた正極端子を兼ねる電池蓋を、ガスケットを介して、かしめることにより電池を得ることができる。

【実施例】

【0094】

以下実施例を示して具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。なお、実施例中の測定値は以下の方法で測定した値である。

1. 膜厚

接触式膜厚計（ソニーマニュファクチュアリングシステムズ（株）製デジタルマイクロメーター M-30）を使用して測定した。

2. 多孔質膜Bの密着性

実施例及び比較例で得られたセパレータの多孔質膜B面に粘着テープ（ニチバン（株）製、405番；24mm幅）を貼り、幅24mm、長さ150mmに裁断し、試験用サンプルを作製した。

【0095】

23、50%RH条件下で引張り試験機（（株）エー・アンド・デイ製テンシロンRTM-100）を用いて、ピール法（剥離速度500mm/分、T型剥離）にて多孔質膜Aと多孔質膜B界面の剥離強度を測定した。測定開始から測定終了までの100mmの間において、経時的に測定し、測定値の平均値を算出し、巾25mm換算して剥離強度とした。なお、前記剥離界面において、多孔質膜A側に多孔質膜B面が残存する場合があるが、この場合も多孔質膜Aと多孔質膜B界面の剥離強度として算出した。

3. 平均孔径

多孔質膜Aの平均孔径は以下の方法で行った。

【0096】

試験片を測定用セルに上に両面テープを用いて固定し、プラチナまたは金を数分間真空蒸着させ、適度な倍率で測定をおこなった。

SEM測定で得られた画像上で任意の10箇所を選択し、それら10箇所の孔径の平均値を試験片の平均孔径とした。

4. 透気抵抗度

テスター産業(株)社製のガーレー式デンソメーターB型を使用して、電池用セパレータをクランピングプレートとアダプタープレートの間にはシワが入らないように固定し、JIS P 8117に従って測定した。試料は10cm角とし、測定点は試料の中央部と4隅の計5点として、その平均値を透気抵抗度[sec/100ccAir]として用いた。

【0097】

なお、試料の1辺の長さが10cmに満たない場合は5cm間隔で5点測定した値を用いてもよい。

また、前記測定値5点の最大値と最小値の差から透気抵抗度バラツキ[sec/100ccAir]を求めた。

5. 対数粘度

耐熱性樹脂0.5gを100mlのNMPに溶解した溶液を25℃でウベローデ粘度管を用いて測定した。

6. 融点

エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製の示差走査熱量計(DSC)DSC6220を用い、窒素ガス雰囲気下で樹脂試料5mgを昇温速度20℃/分で昇温したとき観察される融解ピークの頂点温度を融点とした。

7. ガラス転移温度

樹脂溶液、または電池用セパレータを良溶媒に漬けて耐熱性樹脂層のみを溶解させた樹脂溶液を、アプリケーションによってPETフィルム(東洋紡(株)製E5001)あるいはポリプロピレンフィルム(東洋紡(株)製“バイレン”(登録商標)-OT)に適当なギャップで塗布し、120℃10分間予備乾燥した後に剥離して、適当な大きさの金枠に耐熱粘着テープで固定した状態で、さらに真空下で200℃12時間乾燥し、乾式フィルムを得た。得られた乾式フィルムから幅4mm×長さ21mmの試験片を切り取り、測定長15mmで動的粘弾性測定装置(アイティー計測制御(株)製DVA 220)を用いて、110Hz、昇温速度4℃/分の条件下で室温から450℃までの範囲で測定した時の貯蔵弾性率(E')の屈折点において、ガラス転移温度以下のベースラインの延長線と、屈折点以上における最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とした。

8. 空孔率

10cm角の試料を用意し、その試料体積(cm³)と質量(g)を測定し得られた結果から次式を用いて空孔率(%)を計算した。

【0098】

$$\text{空孔率} = (1 - \text{質量} / (\text{樹脂密度} \times \text{試料体積})) \times 100$$

9. カール性(ソリ)の評価

実施例および比較例で得られた電池用セパレータを幅方向100mm×長手方向300mmの大きさに切り取り、徐電ブラシで十分徐電した後、多孔質膜Bを上にして水平に置かれたガラス板上に置いた。次いで、幅方向の両端10mmを固定し、長手方向端部の浮き上がり高さを両端部についてそれぞれ測定し、平均値を求めた。

実施例A-1

(耐熱性樹脂の合成)

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、o-トリジンジイソシアネート(TODI)0.8モル、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)0.2モル、フッ化カリウム0.01モルを固形分濃度が20%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、100℃で5時間攪拌した後、固形分濃度が14%となるようにN-メチル-2-ピロリドンで希釈してポリアミドイミド樹脂溶液(PI-a)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1.35dl/g、ガラス転移温度は320℃であった。

【 0 0 9 9 】

ポリアミドイミド樹脂溶液 (PI-a) 及び平均粒径 $0.50 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子、N - メチル - 2 - ピロリドン をそれぞれ 26 : 34 : 40 の重量比率で配合し、酸化ジルコニウムビーズ (東レ (株) 製、商品名 “トレセラム” (登録商標) ビーズ、直径 0.5mm) と共に、ポリプロピレン製の容器に入れ、ペイントシェーカー ((株) 東洋精機製作所製) で 6 時間分散させた。次いで、濾過限界 $5 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ワニスを調合した。

【 0 1 0 0 】

ワニスをブレードコート法にて多孔質膜 A (ポリプロピレン製、厚み $9.0 \mu\text{m}$ 、空孔率 40%、平均孔径 $0.10 \mu\text{m}$ 、透気抵抗度 $450 \text{sec} / 100 \text{cc Air}$) に塗布し、温度 25°C 、絶対湿度 $1.8 \text{g} / \text{m}^3$ の低湿度ゾーンを 8 秒間、引き続き温度 25°C 、絶対湿度 $12.0 \text{g} / \text{m}^3$ の高湿度ゾーンを 5 秒間で通過させた後、N - メチル - 2 - ピロリドンを 5 重量% 含有する水溶液中に 10 秒間浸漬し、純水で洗浄した後、 70°C の熱風乾燥炉を通過させることで乾燥して最終厚み $11.5 \mu\text{m}$ の電池用セパレータを得た。

10

実施例 A-2

低湿度ゾーンの絶対湿度を $4.0 \text{g} / \text{m}^3$ とした以外は実施例 A-1 と同様にして電池用セパレータを得た。

実施例 A-3

低湿度ゾーンの絶対湿度を $5.5 \text{g} / \text{m}^3$ とした以外は実施例 A-1 と同様にして電池用セパレータを得た。

20

実施例 A-4

高湿度ゾーンの絶対湿度を $7.0 \text{g} / \text{m}^3$ とした以外は実施例 A-3 と同様にして電池用セパレータを得た。

実施例 A-5

高湿度ゾーンの絶対湿度を $16.0 \text{g} / \text{m}^3$ とした以外は実施例 A-3 と同様にして電池用セパレータを得た。

実施例 A-6

ポリアミドイミド樹脂溶液 (PI-a) 及び平均粒径 $0.50 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子、N - メチル - 2 - ピロリドンの配合比率をそれぞれ 26 : 15 : 59 の重量比率とした以外は実施例 A-3 と同様にして電池用セパレータを得た。

30

実施例 A-7

ポリアミドイミド樹脂溶液 (PI-a) 及び平均粒径 $0.50 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子、N - メチル - 2 - ピロリドンの配合比率をそれぞれ 15 : 41 : 44 の重量比率とした以外は実施例 A-3 と同様にして電池用セパレータを得た。

実施例 A-8

多孔質フィルム A として厚み $9.5 \mu\text{m}$ 、空孔率 40%、平均孔径 $0.15 \mu\text{m}$ 、透気抵抗度 $300 \text{sec} / 100 \text{cc Air}$ のポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた以外は実施例 A-3 と同様にして電池用セパレータを得た。

実施例 A-9

多孔質フィルム A として厚み $7.0 \mu\text{m}$ 、空孔率 40%、平均孔径 $0.15 \mu\text{m}$ 、透気抵抗度 $220 \text{sec} / 100 \text{cc Air}$ のポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた以外は実施例 A-3 と同様にして電池用セパレータを得た。

40

実施例 A-10

多孔質フィルム A として厚み $5.0 \mu\text{m}$ 、空孔率 40%、平均孔径 $0.15 \mu\text{m}$ 、透気抵抗度 $200 \text{sec} / 100 \text{cc Air}$ のポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた以外は実施例 A-3 と同様にして電池用セパレータを得た。

実施例 A-11

ワニスの塗布量を調整し最終厚み $10.5 \mu\text{m}$ とした以外は実施例 A-3 と同様にして電池用セパレータを得た。

50

実施例A-12

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、o-トリジンジイソシアネート(TODI) 0.80モル、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI) 0.20モル、フッ化カリウム0.01モルを固形分濃度が20%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、100で5時間攪拌した後、固形分濃度が14%となるようにN-メチル-2-ピロリドンで希釈してポリアミドイミド樹脂溶液(PI-b)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1.05 dl/g、ガラス転移温度は313であった。

【0101】

ポリアミドイミド樹脂溶液(PI-a)をポリアミドイミド樹脂溶液(PI-b)に替えたワニスを用いた以外は実施例A-3と同様にして電池用セパレータを得た。

10

実施例A-13

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、o-トリジンジイソシアネート(TODI) 0.60モル、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI) 0.40モル、フッ化カリウム0.01モルを固形分濃度が20%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、100で5時間攪拌した後、固形分濃度が14%となるようにN-メチル-2-ピロリドンで希釈してポリアミドイミド樹脂溶液(PI-c)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0.85 dl/g、ガラス転移温度は308であった。

ポリアミドイミド樹脂溶液(PI-a)をポリアミドイミド樹脂溶液(PI-c)に替えたワニスを用いた以外は実施例A-3と同様にして電池用セパレータを得た。

20

実施例A-14

アルミナ粒子を酸化チタン粒子(チタン工業(株)製、商品名:KR-380、平均粒子径0.38 μ m)に替えたワニスを用いた以外は実施例A-3と同様にして電池用セパレータを得た。

実施例A-15

多孔質フィルムAとして厚み9.0 μ m、空孔率38%、平均孔径0.15 μ m、透気抵抗度130sec/100ccAirのポリプロピレン製多孔質フィルムを用いた以外は実施例A-3と同様にして電池用セパレータを得た。

実施例A-16

アルミナ粒子を架橋高分子粒子(ポリメタクリル酸メチル系架橋物粒子(製品名“エポスター”(登録商標)MA、タイプ1002、(株)日本触媒製、平均粒子径2.50 μ m))に替えたワニスを用いた以外は実施例A-3と同様にして電池用セパレータを得た。

30

実施例A-17

厚み50 μ mのポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム(東洋紡(株)製E5101)のコロナ処理面に実施例A-1と同様のワニスをブレードコート法にて塗布し、温度25、絶対湿度1.8g/m³の低湿度ゾーンを8秒間、引き続き温度25、絶対湿度12g/m³の高湿度ゾーンを5秒間で通過させ、1.7秒後に多孔質フィルムA(ポリプロピレン製、厚み9.0 μ m、空孔率45%、平均孔径0.15 μ m、透気抵抗度450sec/100ccAir)を、上記のゲル状耐熱性樹脂面に重ね、N-メチル-2-ピロリドンを5重量%含有する水溶液中に進入させ、その後、純水で洗浄した後、70の熱風乾燥炉を通過させることで乾燥し、最終厚み11.5 μ mの電池用セパレータを得た。

40

実施例A-18

多孔質フィルムAとしてポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンの3層構造を有する多孔質膜(厚み9.0 μ m(3.0 μ m/3.0 μ m/3.0 μ m)、空孔率40%、平均孔径0.10 μ m、透気抵抗度400sec/100ccAir)を用いた以外は実施例A-3と同様にして電池用セパレータを得た。

比較例A-1

低湿度ゾーンを絶対湿度7.0g/m³とした以外は実施例A-3と同様にして電池用セパ

50

レータを得た。

比較例A-2

高湿度ゾーンの絶対湿度 5.0 g/m^3 とした以外は実施例A-3と同様にして電池用セパレータを得た。

比較例A-3

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、*o*-トリジンジイソシアネート (TODI) 0.76モル、2,4-トリレンジイソシアネート (TDI) 0.19モル、フッ化カリウム 0.01モルを固形分濃度が20%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、100 で5時間攪拌した後、固形分濃度が14%となるようにN-メチル-2-ピロリドンで希釈してポリアミドイミド樹脂溶液 (PI-d) 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 0.45 dl/g 、ガラス転移温度は315 であった。

【0102】

ポリアミドイミド樹脂溶液 (PI-a) をポリアミドイミド樹脂溶液 (PI-d) に替えたワニスを用いた以外は実施例A-3と同様にして電池用セパレータを得た。

比較例A-4

多孔質膜Aとして厚み $10.0 \mu\text{m}$ 、空孔率45%、平均孔径 $0.15 \mu\text{m}$ 、透気抵抗度 $450 \text{ sec/100 cc Air}$ のポリプロピレン製多孔質膜を用い、低加湿ゾーン、高加湿ゾーン共に絶対湿度 18.4 g/m^3 とした以外は実施例A-3と同様にして電池用セパレータを得た。

比較例A-5

ワニスの塗布量を調整し、最終厚み $14.0 \mu\text{m}$ とした以外は実施例A-3と同様にして電池用セパレータを得た。

【0103】

10

20

【表 1】

	多孔質膜 Aの厚み (μm)	多孔質膜 Aの透気 度 ($\text{sec}/100$ ccAir)	粒子の種類	粒子の粒 径 (μm)	耐熱性樹 脂の粘度	粒子の比 率	低湿度 ゾーンの 絶対湿度 (g/m^3)	高湿度 ゾーンの 絶対湿度 (g/m^3)	透気抵抗 度の上昇 幅[Y-X] ($\text{sec}/100$ ccAir)	透気抵抗 度のばら つき	電池用セ パレー ターの厚 み (μm)	剥離強度 (N /25mm)	ソリ (mm)
実施例A-1	9.0	450	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	1.8	12.0	60	43	11.5	1.8	6
実施例A-2	9.0	450	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	4.0	12.0	55	45	11.5	1.7	6
実施例A-3	9.0	450	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	5.5	12.0	52	42	11.5	1.5	5
実施例A-4	9.0	450	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	5.5	7.0	70	47	11.5	1.9	7
実施例A-5	9.0	450	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	5.5	16.0	38	30	11.5	1.3	4
実施例A-6	9.0	450	アルミナ	0.50	1.35	80.5%	5.5	12.0	69	46	11.5	2.3	8
実施例A-7	9.0	450	アルミナ	0.50	1.35	95.1%	5.5	12.0	54	43	11.5	1.5	3
実施例A-8	9.5	300	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	5.5	12.0	67	42	11.5	2.2	5
実施例A-9	7.0	220	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	5.5	12.0	38	41	11.5	1.6	7
実施例A-10	5.0	200	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	5.5	12.0	33	40	11.5	1.4	8
実施例A-11	9.0	450	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	5.5	12.0	40	28	10.5	1.3	3
実施例A-12	9.0	450	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	5.5	12.0	60	46	11.5	2.3	4
実施例A-13	9.0	450	アルミナ	0.50	0.85	90.3%	5.5	12.0	59	45	11.5	2.7	4
実施例A-14	9.0	450	チタニア	0.38	1.35	90.3%	5.5	12.0	60	47	11.5	1.8	6
実施例A-15	9.0	130	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	5.5	12.0	25	13	11.5	1.9	7
実施例A-16	9.0	450	架橋高分子粒子	2.50	1.35	90.3%	5.5	12.0	52	43	11.5	2.0	8
実施例A-17	9.0	450	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	5.5	12.0	31	45	11.5	2.2	6
実施例A-18	9.0	400	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	5.5	12.0	31	46	11.5	2.1	6
比較例A-1	9.0	450	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	7.0	12.0	32	38	11.5	0.4	3
比較例A-2	9.0	450	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	5.5	5.0	105	73	11.5	2.4	10
比較例A-3	9.0	450	アルミナ	0.50	1.35	90.3%	5.5	12.0	60	67	11.5	0.9	7
比較例A-4	10.0	450	アルミナ	0.50	0.45	90.3%	18.4	18.4	58	48	11.5	0.8	5
比較例A-5	9.0	450	アルミナ	0.50	1.35	90.6%	5.5	12.0	63	50	14.0	1.8	11

注) 架橋高分子粒子：ポリメタクリル酸メチル系架橋物粒子

【表 1】

実施例A-1～18、比較例A-1～5の特性を表1に示す。

【産業上の利用可能性】

【0105】

本発明の電池用セパレータは今後ますます薄膜化が進んだ場合においても、優れた耐熱性樹脂層の密着性と小さい透気抵抗度上昇巾が両立した電池用セパレータであり、電池の高容量化、優れたイオン透過性、および、電池組み立て加工工程における高速加工性に適した電池用セパレータである。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 匡徳

栃木県那須塩原市井口1190番13 東レバッテリーセパレータフィルム株式会社 那須工場内

(72)発明者 清水 健

栃木県那須塩原市井口1190番13 東レバッテリーセパレータフィルム株式会社 那須工場内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 国際公開第2011/161837(WO, A1)

特開2005-281668(JP, A)

特開2001-266942(JP, A)

特開2003-171495(JP, A)

特開2001-023602(JP, A)

特開2007-125821(JP, A)

特開2006-289657(JP, A)

特開2009-087562(JP, A)

特開2012-012273(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/16