

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/196656 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065395
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 4 日(04.06.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-120391 2013 年 6 月 7 日(07.06.2013) JP
- (71) 出願人: 公立大学法人首都大学東京(TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1630926 東京都新宿区西新宿二丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). スリーダムテクノロジー株式会社(3DOM TECHNOLOGY INC.) [JP/JP]; 〒2520131 神奈川県相模原市緑区西橋本五丁目 4 番 2 1 号 Kanagawa (JP). 東京応化工業株式会社(TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 金村 聖志(KANAMURA, Kiyoshi); 〒1920397 東京都八王子市南大沢 1-1 首都大学東京 南大沢キャンパス内 Tokyo (JP). 棟方裕一(MUNAKATA, Hirokazu); 〒1920397 東京都八王子市南大沢 1-1 首都大学東京 南大沢キャンパス内 Tokyo (JP). 今澤 計博(IMAZAWA,

Kazuhiro); 〒2520131 神奈川県相模原市緑区西橋本五丁目 4 番 2 1 号 スリーダムテクノロジー株式会社内 Kanagawa (JP). 佐合 宏仁(SAGO, Hiroyoshi); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小野 新次郎, 外(ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2 0 6 区ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

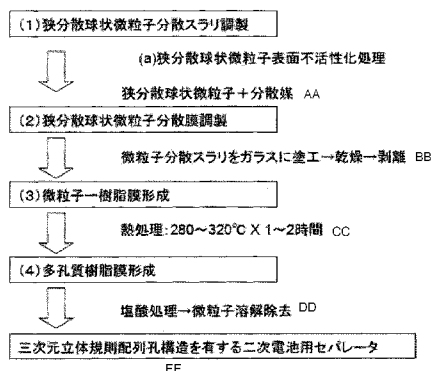
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SECONDARY-BATTERY SEPARATOR AND METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用セパレータの製造方法およびリチウム二次電池の製造方法

[図 1]



- (1) Preparation of narrow-dispersion spherical microparticle dispersion slurry
(a) Narrow-dispersion spherical microparticle surface deactivation treatment
(2) Preparation of narrow-dispersion spherical microparticle dispersion film
(3) Formation of microparticle-resin film
(4) Formation of porous resin films
AA Narrow-dispersion spherical microparticles + dispersion medium
BB Application of microparticle dispersion slurry to glass → drying → peeling
CC Heat treatment: 280-320°C × 1-2 hours
DD Hydrochloric acid-base treatment → dissolution and removal of microparticles
EE Separator for secondary battery with three-dimensional ordered array hole structure

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing, without using hydrofluoric acid, a secondary-battery separator that comprises a porous resin film in which air holes have a three-dimensional ordered array structure and are in mutual communication via through-holes. This manufacturing method involves the following: a microparticle dispersion slurry in which narrow-dispersion spherical microparticles are uniformly dispersed in a dispersion medium is prepared; the microparticle dispersion slurry is dried to obtain a narrow-dispersion spherical microparticle dispersion film; the film is heat-treated to form a microparticle-resin film in which microparticles are present in a three-dimensional ordered array in a resin matrix; and the microparticle-resin film is brought into contact with an inorganic acid or the like other than hydrofluoric acid to dissolve and remove the microparticles, or the microparticle-resin film is heated to remove the microparticles, to form air holes that are in mutual communication via through-holes and that have a three-dimensional ordered array structure in the resin matrix. The dispersion medium comprises a resin precursor that makes up the resin matrix, and the surface of the narrow-dispersion microparticles is inactive with respect to the dispersion medium.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/196656 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,

MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

空孔が三次元立体規則配列構造を有し、連通孔により互いに連通された多孔質樹脂膜からなる二次電池用セパレータを、フッ酸を使用せずに製造する方法を提供する。本発明の製造方法は、分散媒に狭分散球状微粒子を均一に分散させて微粒子分散スラリーを調製し、微粒子分散スラリーを乾燥させて狭分散球状微粒子分散膜を得て、当該膜を熱処理して樹脂マトリクス内に微粒子が三次元立体規則配列している微粒子-樹脂膜を形成し、微粒子-樹脂膜をフッ酸を除く無機酸等と接触させて微粒子を溶解除去し又は微粒子-樹脂膜を加熱して微粒子を除去して、連通孔により互いに連通されて三次元立体規則配列構造を有する空孔を樹脂マトリクス内に形成させる。分散媒は樹脂マトリクスを構成する樹脂の前駆体を含み、狭分散球状微粒子の表面は分散媒に対して不活性である。

明細書

[発明の名称] 二次電池用セパレータの製造方法およびリチウム二次電池の製造方法

[技術分野]

[0001] 本発明は、二次電池用セパレータの製造方法に関する。特に、三次元立体規則配列された空孔を有する多孔質耐熱性樹脂膜からなる二次電池用セパレータの製造方法に関する。

[背景技術]

[0002] 本発明者らは、リチウム二次電池用セパレータとして、空孔率が60%以上で、空孔が三次元規則配列構造を有し、空孔が連通孔により互いに連通された多孔質樹脂膜からなることを特徴とする二次電池用セパレータを提案している（特許文献1）。

[0003] 特許文献1に記載の製造方法では、粒径が50～2500nmである単分散球状シリカ粒子を溶媒に分散させ、この分散液をフィルターで濾過することによって、フィルター上に単分散球状シリカ粒子を集積して最密充填堆積体を形成し、該堆積体を焼成して得られる焼結体のシリカ粒子間隙に樹脂を充填した後、フッ酸溶液に浸漬して、シリカ粒子を溶解除去して、連通孔を形成する。単分散球状シリカ粒子は、粒径が揃っているため、最密充填しやすく、シリカ粒子を溶解除去した後に形成される連通孔も同じ大きさとなる。しかし、シリカ粒子を溶解除去するためには、フッ酸溶液が必要となり、取り扱いが難しく、製造コストが高くなる、という欠点を有する。

[0004] ポリアミック酸もしくはポリイミド、シリカ粒子及び溶媒から形成されるワニス基板に成膜して、イミド化し、ポリイミド-シリカ複合膜を得て、当該ポリイミド-シリカ複合膜からフッ化水素水を用いてシリカを溶解除去する製造方法も提案されている（特許文献2）。しかし、特許文献2の方法でもフッ酸溶液を用いており、特許文献1と同様に取り扱い及びコストの問題がある。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0005] [特許文献1]特開2011-60539号公報

[特許文献2]特開2012-107144号公報

[発明の概要]

[発明が解決しようとする課題]

[0006] 特許文献1に記載の製造方法に用いるフッ酸の取り扱いが容易ではなく、製造コストを増加させる要因となっているため、フッ酸を使用しない方法が求められている。

[0007] 本発明の課題は、空孔が三次元立体規則配列構造を有し、空孔が連通孔により互いに連通された多孔質樹脂膜からなる二次電池用セパレータを、フッ酸を使用せずに製造する方法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

[0008] 本発明によれば、以下の工程を有する二次電池用セパレータの製造方法及び二次電池の製造方法が提供される。

[1] 空孔が三次元立体規則配列構造を有し、空孔が連通孔により互いに連通された多孔質樹脂膜からなる二次電池用セパレータの製造方法であって、
分散媒に、狭分散球状微粒子を均一に分散させて、微粒子分散スラリーを調製する狭分散球状微粒子分散スラリー調製工程と、
当該微粒子分散スラリーを乾燥させて、狭分散球状微粒子分散膜を得る狭分散球状微粒子分散膜調製工程と、
当該膜を熱処理して、樹脂マトリクス内に当該微粒子が三次元立体規則配列している微粒子-樹脂膜を形成する微粒子-樹脂膜形成工程と、
当該微粒子-樹脂膜を、フッ酸を除く無機酸、有機酸、水、又はアルカリ溶液と接触させて当該微粒子を溶解除去するか、又は当該微粒子-樹脂膜を加熱して当該微粒子を除去し、連通孔により互いに連通されて三次元立体規則配列構造を有する空孔を当該樹脂マトリクス内に形成させる多孔質樹脂膜形成工程と、を含み、
当該分散媒は、当該樹脂マトリクスを構成する樹脂の前駆体を含み、
当該狭分散球状微粒子の表面は、当該分散媒に対して不活性であることを特徴とする、二次電池用セパレータの製造方法。

〔2〕前記狭分散球状微粒子の表面を前記分散媒に対して不活性化する狭分散球状微粒子表面不活性化処理工程をさらに含む、〔1〕に記載の製造方法。

〔3〕前記狭分散球状微粒子は、50 nm～3000 nmのメディアン径と、0～70%の粒径分布の変動係数を有する、〔1〕又は〔2〕に記載の製造方法。

〔4〕前記狭分散球状微粒子は、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、又はシリカ粒子、チタニア粒子あるいはセリア粒子とカルボキシメチルセルロースあるいはポリメチルメタクリレートとの複合体、から選択される、狭分散球状微粒子である、〔1〕～〔3〕の何れかに記載の製造方法。

〔5〕前記狭分散球状微粒子表面不活性化処理工程は、前記狭分散球状微粒子を非プロトン性極性溶媒に分散させることを含む、〔2〕～〔4〕の何れかに記載の製造方法。

〔6〕前記狭分散球状微粒子表面不活性化処理工程において用いる非プロトン性極性溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、ヘキサメチルリン酸トリアミドから選択される、〔5〕に記載の製造方法。

〔7〕前記狭分散球状微粒子表面不活性化処理工程は、狭分散球状微粒子の表面を酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、テトラエトキシシラン、シユウ酸、クエン酸又は乳酸で修飾することを含む、〔2〕～〔4〕の何れかに記載の製造方法。

〔8〕前記無機酸は、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、ホウ酸から選択される、〔1〕～〔7〕の何れかに記載の製造方法。

〔9〕前記有機酸は、クエン酸、酢酸、ギ酸、シユウ酸、乳酸、グルコン酸から選択される、〔1〕～〔8〕の何れかに記載の製造方法。

〔10〕前記アルカリ溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア、ヒドロキシルアミン、エタノールアミン、エチレンジアミン、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、ヒドロキノン、レゾルシトール、カテコール、フロログルシノールから選択される、〔1〕～〔9〕の何れかに記載の製造方法。

[11] 前記樹脂マトリクスはポリイミドであり、前記分散媒はポリアミック酸である、[1]～[10]の何れかに記載の製造方法。

[12] 前記狭分散球状微粒子分散膜調製工程において、前記微粒子分散スラリーをポリプロピレン、アラミド、セルロース、ポリテトラフルオロエチレンから選択される基体に塗工して乾燥させ、二層構造の狭分散球状微粒子分散膜を得る、[1]～[11]の何れかに記載の製造方法。

[13] 前記狭分散球状微粒子分散膜調製工程において、前記微粒子分散スラリーを膜形成用基板に塗工し、乾燥させた後、得られた膜を剥離して、一層構造の狭分散球状微粒子分散膜を得る、[1]～[11]の何れかに記載の製造方法。

[14] [1]～[13]のいずれかに記載の製造方法により得られた二次電池用セパレータを正極と負極との間に位置づけることを含む、リチウム二次電池の製造方法。

[0009] 本発明及び本明細書において、「三次元立体規則配列構造」とは、本発明に係る多孔質樹脂膜全体に三次元的に隣接する空孔が連通して配列されている構造を意味する。たとえば、前記多孔質樹脂膜が70%以上90%以下の空孔率で、三次元的に隣接する空孔が連通して配列されている構造を意味する。

[発明の効果]

[0010] 本発明によれば、フッ酸を使用せず、低コストで安全に、空孔が三次元立体規則配列構造を有し、空孔が連通孔により互いに連通された多孔質樹脂膜からなる二次電池用セパレータを製造することができる。

[図面の簡単な説明]

[0011] [図1]本発明の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図2]多孔性耐熱性ポリイミド二次電池用セパレータの製造工程を示すフローチャートである。

[図3]実施例1で調製したセパレータの外観を示す写真である。

[図4]実施例1で調製したセパレータのSEM写真である。

[図5]実施例2で調製したセパレータの外観を示す写真である。

[図6]実施例3で不活性化処理した炭酸カルシウムのSEM写真である。

[図 7] 実施例 3 で調製したセパレータの外観を示す写真である。

[図 8] 実施例 3 で調製したセパレータの SEM 写真である。

[図 9] 実施例 4 で調製したセパレータの外観を示す写真である。

[図 10] 実施例 4 で調製したセパレータの SEM 写真である。

[図 11] 実施例 5 で調製したセパレータの外観を示す写真である。

[図 12] 実施例 5 で調製したセパレータの SEM 写真である。

[図 13] 実施例 6 で調製したセパレータの外観を示す写真である。

[図 14] 実施例 6 で調製したセパレータの SEM 写真である。

[図 15] 実施例 7 で作製したコインセルの分解斜視図である。

[図 16] 実施例 7 で測定したコインセルの電圧－電流曲線である。

[図 17] 実施例 7 で測定した電圧の経時変化を示すグラフである。

[発明を実施するための形態]

[0012] 以下、添付図面を参照しながら本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本願明細書及び特許請求の範囲において、「狭分散」とは、変動係数（粒径分布の標準偏差／平均値×100）で表される微粒子の粒径分布が狭いことを意味する。一般的に「単分散」は変動係数が約10%以下の場合を意味する場合が多い。本発明においては、変動係数が0～70%の範囲にある場合を「狭分散」とよぶ。

[0013] 図 1 に、本発明の製造方法のフローチャートの一例を示す。

[0014] 本発明は、以下の工程を含む空孔が三次元立体規則配列構造を有し、空孔が連通孔により互いに連通された多孔質樹脂膜からなる二次電池用セパレータの製造方法である。

[0015] (1) 狭分散球状微粒子分散スラリー調製工程

分散媒に、狭分散球状微粒子を均一に分散させて、微粒子分散スラリーを調製する。分散媒は、多孔質樹脂膜を構成する樹脂の前駆体である。多孔質樹脂膜は、二次電池用セパレータに通常用いられている樹脂膜でよく、分散媒は樹脂膜に応じて適宜選択すればよい。例えば、多孔質樹脂膜がポリイミド膜である場合には、分散媒はポリアミック酸が好適である。

[0016] 狭分散球状微粒子は、粒径が揃っている微粒子であり、メディアン径50 nm～3000 nm、より好ましくは100 nm～1000 nmの範囲、粒径分布の変動係数0～70%範囲にあり、分散媒に対して不活性であることが好ましい。好適な狭分散球状微粒子としては、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリメタクリル酸、酸化セリウム、ナノ無機粒子とポリマーとの複合体などを挙げることができる。ナノ無機粒子とポリマーとの複合体としては、シリカ粒子、チタニア粒子あるいはセリア粒子とカルボキシメチルセルロースあるいはポリメチルメタクリレートとの複合体などを挙げることができる。

[0017] 狭分散球状微粒子が、分散媒に対して不活性でない場合には、本工程において、狭分散球状微粒子の表面を不活性化処理する。不活性化処理は、(a1) 狭分散球状微粒子を非プロトン性極性溶媒に均一に分散させること、(a2) 狭分散球状微粒子の表面を酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、テトラエトキシシラン、シュウ酸、クエン酸、乳酸でコーティングしてコア/シェル構造として表面修飾すること、あるいは(a1)と(a2)の両者の組み合わせにより行うことができる。

[0018] 非プロトン性極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、ヘキサメチルリン酸トリアミドを好適に用いることができる。また、非プロトン性極性溶媒は、狭分散球状微粒子及び微粒子分散スラリーを調製するために用いる分散媒との相互作用を考慮して選択することが望ましい。例えば、狭分散球状微粒子として炭酸カルシウムを用い、分散媒としてポリアミック酸を用いる場合には、N-メチル-2-ピロリドンを非プロトン性極性溶媒として用いることが好適である。

[0019] 狭分散球状微粒子の表面修飾は、狭分散球状微粒子が溶解せず、狭分散球状微粒子の表面を修飾する物質が溶解する溶媒に分散させて、所定温度に保持する方法、あるいはゾルゲル法を用いて行うことができる。溶媒を用いる修飾の場合、溶媒としてはアルコールを好適に挙げることができる。例えば、炭酸カルシウムとシュウ酸をエタノールに分散させ、常温で2時間、保持することにより、炭酸カル

シウムの表面にシュウ酸が吸着する (CaCO_3 とカルボキシル基: $-\text{COOH}$ が反応する)。シリカ粒子で表面修飾するゾルゲル法の場合、例えば炭酸カルシウムとアルコールとアンモニア水溶液とテトラエトキシシランを混合して、加水分解により生成する $-\text{O}-\text{Si}$ 基が炭酸カルシウムの表面に導入される。

[0020] (2) 狭分散球状微粒子分散膜調製工程

[0021] (2-1) 一層構造膜調製

得られた微粒子分散スラリを膜形成用基板に塗工し、乾燥させて、得られた膜を剥離し、一層構造膜を得る。膜形成用基板としては、微粒子分散スラリに対して不活性であり、乾燥後に容易に剥離することができる表面が平坦な形状であれば制限なく用いることができ、例えば、ガラス板、ポリエチレンテレフタレートなどのポリマーシート、ステンレスなどの金属シートが好適である。微粒子分散スラリの膜形成用基板への塗工は、通常の塗工方法を制限なく用いることができる。特にドクターブレード法、スプレー法、インジェクション法を好適に用いることができる。塗工厚みは、所望のセパレータの厚みに応じて調節することができ、例えば $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 90 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。

[0022] (2-2) 二層構造膜調製

得られた微粒子分散スラリをポリプロピレン、アラミド、セルロース、ポリテトラフルオロエチレンから選択される基体に塗工して乾燥させ、二層構造の狭分散球状微粒子分散膜を得る。微粒子分散スラリの基体への塗工は、通常の塗工方法を制限なく用いることができる。特にドクターブレード法、スプレー法、インジェクション法を好適に用いることができる。塗工厚みは、所望のセパレータの厚みに応じて調節することができ、例えば $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 90 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。

[0023] (3) 微粒子-樹脂膜形成工程

得られた狭分散球状微粒子分散膜を熱処理して、樹脂マトリクス内に当該微粒子が三次元立体規則配列している微粒子-樹脂膜を形成する。熱処理により、分散媒が樹脂膜を構成する樹脂に変化する。熱処理条件は、樹脂膜の物性に影響を与えるため、好適な熱処理条件にて行うことが好ましい。例えば、分散媒がポリアミック

酸である場合には、熱イミド化反応によりポリイミドになる。ポリアミック酸を熱イミド化する場合、室温から10℃/分の昇温速度で加熱し、280℃～320℃の範囲の温度で1時間～2時間加熱することが好ましく、280℃で1時間、次いで320℃で1時間加熱することがより好ましい。

[0024] 特に、後続の多孔質樹脂膜形成工程において加熱除去により狭分散球状微粒子を除去する場合は、微粒子－樹脂膜形成工程における加熱温度は、当該狭分散球状粒子の熱分解温度より低い温度に設定すればよく、例えば180～320℃の範囲でイミド化を行うことが好ましく、180～250℃がより好ましい。

[0025] (4) 多孔質樹脂膜形成工程

[0026] (4-1) 溶解除去

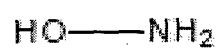
得られた微粒子－樹脂膜を、フッ酸を除く無機酸、有機酸、水、又はアルカリ溶液と接触させて、微粒子を溶解除去して、連通孔により互いに連通されて三次元立体規則配列構造を有する空孔を当該樹脂マトリクス内に形成させる。無機酸、有機酸、アルカリ溶液又は水は、樹脂マトリクスは溶解させずに、樹脂マトリクス内に均一に分散している微粒子を溶解させて除去することができればよく、樹脂マトリクス及び微粒子の溶解性に応じて適宜選択してよい。例えば、樹脂マトリクスがポリイミドであり、微粒子が炭酸カルシウムの場合には塩酸又はクエン酸が好適であり、微粒子が酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウムであるか又はこれらによって表面修飾されている場合には水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムが好適である。また、取り扱い及び入手が安易であることが望ましく、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、ホウ酸、水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア、アミン類、フェノール誘導体が好適である。好適なアミン類及びフェノール誘導体の例は以下の通りである。

[0027] [化1]

アミン類



アンモニア



ヒドロキシルアミン

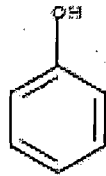
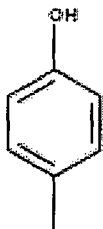
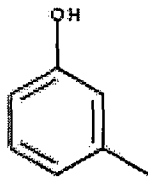
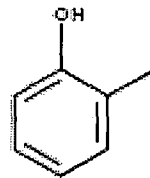
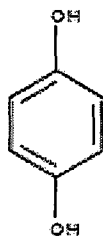
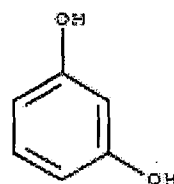
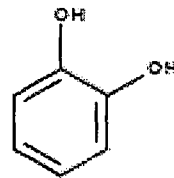
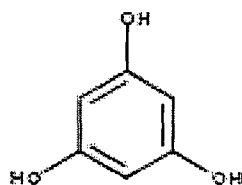


エタノールアミン



エチレンジアミン

[0028] [化2]

フェノール誘導体**フェノール****p-クレゾール****m-クレゾール****o-クレゾール****ヒドロキノン****レゾルシトール****カテコール****フロロゲルシノール**

[0029] (4-2) 加熱除去

微粒子-樹脂膜を加熱して微粒子を除去して、連通孔により互いに連通されて三次元立体規則配列構造を有する空孔を当該樹脂マトリクス内に形成させることもできる。樹脂マトリクスと微粒子とが共に同じ物質に溶解し、溶解除去法を用いることが適切ではない場合や、微粒子の熱分解や融解温度が微粒子-樹脂膜を形成する熱処理温度よりも高く、樹脂膜の劣化を誘引する温度よりも低い場合は、加熱に

より微粒子を分解、融解させて除去する。加熱による除去が適する微粒子は、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンであり、加熱時に単量体、低分子量体、あるいは、 CO_2 まで分解することによって、樹脂膜（ポリイミド膜）から消失する。加熱除去を適用する微粒子の熱分解温度は、 $200 \sim 320^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $230 \sim 260^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。低温すぎると、イミド化反応の条件設定が煩雑となる。高温すぎると、加熱除去処理による樹脂膜（ポリイミド膜）の熱劣化を招きやすい。加熱条件としては、選択した微粒子の熱分解温度よりもわずかに高い温度、例えば $230 \sim 350^\circ\text{C}$ に一定時間保持することが好ましい。

[0030] なお、加熱除去を行う場合、樹脂マトリクス内に微粒子が三次元立体規則配列している微粒子－樹脂膜を形成する微粒子－樹脂膜形成工程における熱処理と、樹脂膜から微粒子を除去して多孔質樹脂膜を形成する多孔質樹脂膜形成工程における加熱除去と、が同じ工程の中で行われていてもよい。この場合、微粒子－樹脂膜形成工程における熱処理は、段階的に温度を上昇させて行い（例えば昇温速度 $5 \sim 20^\circ\text{C}/\text{分}$ ）、多孔質膜樹脂形成工程における熱処理温度に到達させることが好ましい。

[0031] [非プロトン性極性溶媒を用いる表面不活性化処理による製造例]

図2に、多孔性耐熱性ポリイミド二次電池用セパレータの製造例として、狭分散球状微粒子として炭酸カルシウム、狭分散球状微粒子を不活性化処理する非プロトン性極性溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン、分散媒としてポリアミック酸、ポリアミック酸の溶媒としてジメチルアセトアミドを用いる場合の本発明の製造方法を具体的に説明する。

[0032] (1) 狭分散球状微粒子分散スラリー調製工程

まず、炭酸カルシウム粒子 (CaCO_3) をN-メチル-2-ピロリドン (NMP) に均一に分散させて、炭酸カルシウム粒子の表面を不活性化する。ポリアミック酸 (PAA) をジメチルアセトアミド (DMAc) に溶解させて調製した分散溶媒に混合し、炭酸カルシウム分散スラリー ($\text{CaCO}_3/\text{PAA-NMP-DMAc}$ スラリー) を調製する。

[0033] (2) 狭分散球状微粒子分散膜調製工程

炭酸カルシウム分散スラリー ($\text{CaCO}_3/\text{PAA-NMP-DMAc}$ スラリー) をガラス板に塗工し、 60°C 真空下で30分間乾燥させ、膜 (CaCO_3/PAA 膜) を剥離する。

[0034] (3) 微粒子-樹脂膜形成工程

膜 (CaCO_3/PAA 膜) を室温から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 280°C まで加熱して 280°C で1時間熱処理し、次いで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 320°C まで加熱して 320°C で1時間加熱処理して、ポリアミック酸を熱イミド化反応させて、微粒子-樹脂膜 (CaCO_3/PI 膜) を形成する。

[0035] (4) 多孔質樹脂膜形成工程

微粒子-樹脂膜 (CaCO_3/PI 膜) を $10\text{wt}\%$ 塩酸で処理して、炭酸カルシウム粒子を溶解除去して、樹脂マトリクス (ポリイミド) 内に同寸法の空孔が連通孔により互いに連通され、三次元立体規則配列している三次元立体規則配列多孔性ポリイミド膜 (PI 膜) を形成する。

[0036] 多孔質樹脂膜の三次元立体規則配列の空孔は、微粒子分散スラリーに含有される微粒子を除去することによって形成される。このため、微粒子分散スラリー中の微粒子の配列が重要となる。狭分散球状微粒子のメディアン径は $50\sim 3000\text{nm}$ であることが好ましく、より好ましくは $100\sim 1000\text{nm}$ の範囲である。多孔質樹脂膜の空孔を三次元立体規則配列とするために、微粒子分散スラリー中に含まれる微粒子は、ほぼ同一の粒径を有することが必要であり、微粒子の変動係数が $0\sim 70\%$ 、好ましくは $0\sim 50\%$ 、より好ましくは $0\sim 10\%$ であることが好ましい。粒径が大きく異なると、規則的な配列の空孔を得ることができない。また、微粒子を除去した後の空孔のサイズは、樹脂膜の収縮などにより用いた微粒子の平均粒径よりも幾分小さくなる。最終的に要求される多孔質樹脂膜の空孔率及び空孔径、及び樹脂の収縮率を勘案して微粒子の平均粒径を決定することができる。例えば、 70% 以上 90% 以下の空孔率を実現するためには、微粒子-樹脂膜が $70\sim 80\text{vol}\%$ の微粒子を含むことが好ましい。

[0037] 微粒子分散スラリーの粘度及び微粒子の含有率を適切に制御することで、微粒子を六方最密充填型の三次元立体規則配列にすることができる。六方最密充填

型にするためには、微粒子分散スラリーの粘度を10～3000ポイズの範囲、好ましくは50～2000ポイズの範囲、更に好ましくは100～1500ポイズの範囲とし、微粒子の含有率を1～50vol%の範囲、好ましくは5～30vol%の範囲、さらに好ましくは10～20vol%の範囲とすることが望ましい。

[0038] 多孔性耐熱性ポリイミド膜からなる二次電池用セパレータを製造する場合には、微粒子分散スラリーは、酸無水物成分とジアミン成分とを含むポリアミック酸の分散媒を用いることが好ましい。

[0039] 酸無水物として特に制限されないが、例えば酸二無水物を用いることができる。酸二無水物としては、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物

(1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸-1,2,4,5-二無水物)、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2,6,6-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、4,4-(m-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、

1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス無水フタル酸フルオレン等を好ましく用いることができる。これらのテトラカルボン酸二無水物は単独或いは二種以上混合して用いる事ができる。

[0040] ジアミンとしては、脂肪酸ジアミン、芳香族ジアミン等を単独あるいは混合して使用できる。脂肪族ジアミンは例えば炭素数が2~15程度のものを好ましく用いることができる。具体的にはペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン等が挙げられる。芳香族ジアミンとしては、フェニル基が一個或いは2~10個程度が結合したジアミノ化合物を好ましく用いることができる。具体的にはフェニレンジアミン及びその誘導体、ジアミノジフェニル化合物及びその誘導体、ジアミノトリフェニル化合物及びその誘導体、ジアミノナフタレン及びその誘導体、アミノフェニルアミノインダン及びその誘導体、ジアミノテトラフェニル化合物及びその誘導体、ジアミノヘキサフェニル化合物及びその誘導体、カルド型フルオレンジアミン誘導体である。フェニレンジアミンはm-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン等であり、フェニレンジアミン誘導体としてはメチル基、エチル基等のアルキル基が結合したジアミン、例えば2, 4-トリフェニレンジアミン等である。ジアミノジフェニル化合物は、二つのアミノフェニル基が他の基を介してフェニル基同士の結合したものである。結合はエーテル結合、スルホン結合、チオエーテル結合、アルキレン又はその誘導体基による結合、イミノ結合、アゾ結合、ホスフィンオキシド結合、アミド結合、ウレイレン結合等である。アルキレン結合は炭素数が1~6程度のものであり、その誘導体基はアルキレン基の水素原子の1以上がハロゲン原子等で置換されたものである。ジアミノジフェニル化合物の例としては3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 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エーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、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スルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-メチル-2, 4-

ビス(p-アミノフェニル)-1-ペンテン、4-メチル-2,4-ビス(p-アミノフェニル)-2-ペンテン、イミノジアニリン、4-メチル-2,4-ビス(p-アミノフェニル)ペンタン、ビス(p-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、4,4'-ジアミノアゾベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニル尿素、4,4'-ジアミノジフェニルアミド等を挙げることができる。ジアミノトリフェニル化合物は、二つのアミノフェニル基と一つのフェニレン基が何れも他の基を介して結合したものであり、他の基はジアミノジフェニル化合物と同様のものが選ばれる。ジアミノトリフェニル化合物の例としては、1,3-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン等を挙げることができる。ジアミノナフタレンの例としては、1,5-ジアミノナフタレン及び2,6-ジアミノナフタレンを挙げることができる。アミノフェニルアミノインダンの例としては、5又は6-アミノ-1-(p-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン等を挙げることができる。ジアミノテトラフェニル化合物の例としては、4,4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2'-ビス[p-(p'-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン及び2,2'-ビス[p-(p'-アミノフェノキシ)ビフェニル]プロパン、2,2'-ビス[p-(m-アミノフェノキシ)フェニル]ベンゾフェノン等を挙げることができる。カルド型フルオレン誘導体は9,9-ビスアニリンフルオレン等が挙げられる。なお、これらの芳香族ジアミンの水素原子がハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、フェニル基などの群より選択される少なくとも1種の置換基により置換された化合物であってもよい。

[0041] ポリアミック酸は、テトラカルボン酸とジアミンとの重合体であり、上述のテトラカルボン酸とジアミンの少なくとも1つずつを等モル重合させたポリイミドの前駆体である。

[0042] 微粒子分散スラリを構成する分散媒は、微粒子を溶解しないものであれば特に限定されない。好ましい分散媒としては、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-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、クレゾール類等のフェノール系溶媒、ジグリム等のグリコール系溶媒が挙げられる。これらの分散媒は単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

[0043] 本発明の製造方法によれば、空孔が三次元立体規則配列構造を有し、空

孔が連通孔により互いに連通された多孔質樹脂膜を得ることができる。当該多孔質樹脂膜を二次電池用セパレータとして、通常の二次電池の製造方法に従って、正極と負極との間に位置づけることにより、二次電池を製造することができる。

[0044] また、本発明の製造方法によれば、炭酸カルシウムの体積比で60～90%の空隙率を有し、5～100 μ mの範囲の膜厚を有するポリイミド膜を製造することができる。本発明の製造方法で得られるポリイミド膜は、20～1700秒の範囲のJIS P 8117に準拠する透気度（空気抵抗度）、0.4～35MPaの範囲の引張強度を有することができる。

[実施例]

[実施例1]

[0045] 図2に示す本発明の製造方法により、狭分散球状微粒子として表面不活性化処理した炭酸カルシウム（メディアン径：800nm、変動係数：40%）を用い、マトリクス樹脂としてポリイミド（分散媒としてポリアミック酸）を用いてなる、セパレータを以下の通り製造した。

[0046] 炭酸カルシウムの表面不活性化処理（NMP処理）は、以下のように行った。

[0047] N-メチル-2-ピロリドン（NMP）6gに炭酸カルシウム3.6gを添加し、ホモジナイザーで約10分間均質化し、炭酸カルシウム分散液を調製した。

[0048] 別に、全量が5gで18～20wt%濃度のポリアミック酸となるようにジメチルアセトアミドと混合し、ポリアミック酸／ジメチルアセトアミド（PAA/DMAc）溶液を調製した。

[0049] 炭酸カルシウム分散液9.6gと、ポリアミック酸／ジメチルアセトアミド溶液5gとを攪拌装置「あわとり練太郎」（（株）シンキー製）に入れて、2000rpmで5分間、次いで2200rpmで5分間、混合して、炭酸カルシウムを40vol%含む炭酸カルシウム／PAA-NMP-DMAcスラリーを得た。

[0050] 炭酸カルシウム／PAA-NMP-DMAcスラリーをガラス板に塗工し、60℃、真空下で30分間乾燥させ、得られた炭酸カルシウム／PAA膜を剥離し

た（微粒子－樹脂膜が約 75 vol % の微粒子を含む）。

[0051] 炭酸カルシウム／PAA膜を昇温速度 10℃／分で昇温し、280℃で 1 時間熱処理し、次いで 320℃で 1 時間熱処理して、ポリアミック酸を熱イミド化して、炭酸カルシウム／ポリイミド（PI）膜を得た。

[0052] 炭酸カルシウム／PI膜を 10 wt % 塩酸で処理して、炭酸カルシウムを溶解除去し、ポリイミド（PI）膜を得た。

[0053] 得られたポリイミド膜に割れが発生したか否かを判定した結果、割れないセパレータが得られた（図 3）。また、得られたポリイミド膜は、空孔が三次元立体規則配列構造を有し、空孔が連通孔により互いに連通された形態のものであった（図 4）。

[実施例 2]

[0054] 図 2 に示す本発明の製造方法により、狭分散球状微粒子として表面不活性化処理した炭酸カルシウム（メディアン径：800 nm、変動係数：40%）を用い、マトリクス樹脂としてポリイミド（分散媒としてポリアミック酸）を用いてなる、セパレータを以下の通り製造した。

[0055] 炭酸カルシウムの表面不活性化処理（シリカ修飾）は、以下のように行った。

[0056] 炭酸カルシウム（メディアン径：800 nm、変動係数：40%）10 g をエタノール水溶液（エタノール 300 ml + 蒸留水 36 ml）中に分散させ、超音波を 10 分間付与して、均質な分散液を得た。次いで、25%アンモニア水溶液 30 ml とトリエトキシシラン 8 ml を添加し、室温にて 2 時間攪拌した。その後、遠心分離し、エタノールで洗浄して、炭酸カルシウムの表面に酸化ケイ素の 1 分子層が定着した $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ コア／シェル粒子を得た。酸化ケイ素の導入量は 1～2 wt % である。

[0057] 次いで、得られた表面修飾微粒子 3.6 g を N－メチル－2－ピロリドン 6 g に添加し、ホモジナイザーで約 10 分間均質化し、微粒子分散液を得た。

[0058] 別に、全量が 5 g で 18～20 wt % 濃度のポリアミック酸となるようにジメチルアセトアミドと混合し、ポリアミック酸／ジメチルアセトアミド（PA

A/DMA c) 溶液を調製した。

[0059] 微粒子分散液 9.6 g とポリアミック酸/ジメチルアセトアミド溶液 5 g とを攪拌装置「あわとり練太郎」((株)シンキー製)に入れて、2000 rpm で5分間、次いで2200 rpm で5分間、混合して、微粒子を40 vol %含む微粒子分散スラリーを得た。

[0060] 得られた微粒子分散スラリーをガラス板上に塗工し、60℃、真空下で30分間乾燥させ、膜を形成し、得られた炭酸カルシウム/PAA膜を剥離した(微粒子-樹脂膜が約75 vol %の微粒子を含む)。

[0061] 炭酸カルシウム/PAA膜を昇温速度10℃/分で320℃まで昇温し、320℃で1時間熱処理することにより、ポリアミック酸を熱イミド化して、炭酸カルシウム/ポリイミド(PI)膜を得た。

[0062] 炭酸カルシウム/PI膜を10 wt %塩酸で処理して、炭酸カルシウムを溶解除去し、ポリイミド(PI)膜を得た。

[0063] 得られたポリイミド膜に割れが発生したか否かを判定した結果、割れないセパレータが得られた(図5)。また、得られたポリイミド膜は、空孔が三次元立体規則配列構造を有し、空孔が連通孔により互いに連通された形態のものであった。

[実施例3]

[0064] 図2に示す本発明の製造方法により、狭分散球状微粒子として表面不活性化処理した炭酸カルシウム(メディアン径:800 nm、変動係数:40%)を用い、マトリクス樹脂としてポリイミド(分散媒としてポリアミック酸)を用いてなる、セパレータを以下の通り製造した。

[0065] 炭酸カルシウムの表面不活性化処理(シュウ酸修飾)は、以下のように行なった。

[0066] エタノール50 gに炭酸カルシウム10 gを添加し、氷水で冷やしながらかホモジナイザーで約10分間均質化し、炭酸カルシウム/エタノール分散液を調製した。

[0067] 別にシュウ酸0.2 gをエタノール23 gに溶解させてシュウ酸/エタ

ノール溶液を準備した。

[0068] 炭酸カルシウム／エタノール分散液とシュウ酸／エタノール溶液とを常温で2時間攪拌し、シュウ酸修飾炭酸カルシウム／エタノールスラリーを得た。

[0069] シュウ酸修飾炭酸カルシウム／エタノールスラリーを真空濾過した後、洗浄して得たシュウ酸修飾炭酸カルシウム濾過物を60℃、真空下で乾燥させてシュウ酸修飾炭酸カルシウムを得た。得られたシュウ酸修飾炭酸カルシウムの電子顕微鏡 (SEM) 写真を図6に示す。

[0070] 次いで、得られたシュウ酸修飾微粒子3.6gをN-メチル-2-ピロリドン6gに添加し、ホモジナイザーで約10分間均質化し、微粒子分散液を得た。

[0071] 別に、全量が5gで18~20wt%濃度のポリアミック酸となるようにジメチルアセトアミドと混合し、ポリアミック酸／ジメチルアセトアミド (PAA/DMAc) 溶液を調製した。

[0072] 微粒子分散9.6gとポリアミック酸／ジメチルアセトアミド溶液5gとをあわとり練太郎 ((株) シンキー製) に入れて、2000rpmで5分間、次いで2200rpmで5分間、混合して、シュウ酸修飾炭酸カルシウムを40vol%含む微粒子分散スラリーを得た。

[0073] 得られた微粒子分散スラリーをガラス板上に塗工し、60℃、真空下で30分間乾燥させ、膜を形成し、得られた炭酸カルシウム／PAA膜を剥離した (微粒子-樹脂膜が約75vol%の微粒子を含む)。

[0074] 炭酸カルシウム／PAA膜を昇温速度10℃/分で昇温し、280℃で1時間熱処理し、次いで320℃で1時間熱処理することにより、ポリアミック酸を熱イミド化して、炭酸カルシウム／ポリイミド (PI) 膜を得た。

[0075] 炭酸カルシウム／PI膜を10wt%塩酸で処理して、炭酸カルシウムを溶解除去し、ポリイミド (PI) 膜を得た。

[0076] 得られたポリイミド膜に割れが発生したか否かを判定した結果、割れないセパレータが得られた (図7)。また、得られたポリイミド膜は、空孔が三次元立体規則配列構造を有し、空孔が連通孔により互いに連通された形態のものであった (図8)。

[実施例 4]

[0077] 図 2 に示す製造方法において、(1 a) にて NMP の代わりにテトラメチルウレア (TMU) を用いて炭酸カルシウムの表面不活性化処理を行った以外は、実施例 1 と同様にして、ポリイミド膜を製造した。

[0078] 得られたポリイミド膜に割れが発生したか否かを判定した結果、割れないセパレータが得られた (図 9)。また、得られたポリイミド膜は、空孔が三次元立体規則配列構造を有し、空孔が連通孔により互いに連通された形態のものであった (図 10)。

[実施例 5]

[0079] 図 2 に示す製造方法において、(1 a) にて NMP の代わりにジメチルホルムアミド (DMF) を用いて炭酸カルシウムの表面不活性化処理を行った以外は、実施例 1 と同様にして、ポリイミド膜を製造した。

[0080] 得られたポリイミド膜に割れが発生したか否かを判定した結果、割れないセパレータが得られた (図 11)。また、得られたポリイミド膜は、空孔が三次元立体規則配列構造を有し、空孔が連通孔により互いに連通された形態のものであった (図 12)。

[実施例 6]

[0081] 図 2 に示す本発明の製造方法により、狭分散球状微粒子としてポリメチルメタクリレート (メディアン径: 800 nm、変動係数: 40%) を用い、マトリクス樹脂としてポリイミド (分散媒としてポリアミク酸) を用いてなる、セパレータを以下の通り製造した。

[0082] エタノール 12 g にポリメチルメタクリレート微粒子 4.0 g を添加攪拌し、ポリメチルメタクリレート分散液を調製した。別に調製した 12~13 wt % 濃度のポリアミク酸ジメチルアセトアミド溶液 (PAA/DMAc) 5.4 g とポリメチルメタクリレート分散液 6 g を攪拌装置「あわとり練太郎」((株)シンキー製)に入れて、2000 rpm で 10 分間混合攪拌し、ポリメチルメタクリレート/PAA-エタノール-DMAc のスラリーを得た。

[0083] ポリメチルメタクリレート/PAA-エタノール-DMAc スラリーをガ

ラス板に塗工し、60℃で30分間乾燥させ、得られたポリメチルメタクリレート／PAA膜を剥離した（微粒子－樹脂膜が約75vol%の微粒子を含む）。

[0084] 剥離したポリメチルメタクリレート／PAA膜を10℃／分の昇温速度で室温から320℃まで合計2時間熱処理した。昇温過程でPAAのイミド化を進め、ポリメチルメタクリレートの熱分解温度280℃付近から空孔を形成しつつ、320℃で完全な空孔とイミド化を完了させポリイミド膜を作製した。

[0085] 得られたポリイミド膜に割れが発生したか否かを判定した結果、割れないセパレータが得られた（図13）。また、得られたポリイミド膜は、空孔が三次元立体規則配列構造を有し、空孔が連通孔により互いに連通された形態のものであった（図14）

[実施例7]

[0086] 実施例3で製造したセパレータを、負極活物質としてLi、集電体としてCuを用いたLi－Cu負極、正極活物質としてLiCoO₂、導電助剤としてアセチレンブラック、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを用いたLiCoO₂／AB／PVdF正極の間に配置して、コインセルを製作した（図15）。セパレータには、電解液（1mol／dm³ LiPF₆／エチレンカーボネート）60μLを滴下した。

[0087] コインセルの電圧－電流曲線を図16に、電圧の経時変化を図17に示す。

[0088] 図16は、一定温電流で充放電した場合の電池電圧の変化を測定した結果を示す。充放電の可逆性が高く、分極も小さく、優れた性能を有する電池が製造できたことがわかる。

[0089] 図17は、セパレータを2枚のリチウム金属で挟み、一定のプラス電流とマイナス電流を交互に流して電圧を測定した結果を示す。リチウム金属のデンドライトがセパレータを通過すると短絡して電圧変化がなくなることが知られているが、本実施例のセパレータでは長期にわたり電流が流れ、デンドライト生成を抑制し、短絡が防止されていることがわかる。

[比較例1]

[0090] 表面不活性化処理を行わず、炭酸カルシウム 3.6 g と、ポリアミック酸／ジメチルアセトアミド（PAA/DMAc）溶液 5 g とをあわとり練太郎（（株）シンキー製）に入れて、2000 rpm で 5 分間、次いで 2200 rpm で 5 分間、混合した。以下、実施例 3 と同様に膜形成、剥離を行い、イミド化のための熱処理を行った。しかしながら、熱処理時に炭酸カルシウムとポリアミック酸とが反応して、膜状の形態にはならなかった。

[実施例 8～10]

[0091] 実施例 1 及び実施例 3 と同様にしてそれぞれ得られたポリイミド膜（セパレータ）について、下記の方法により透気度および引張強度の測定を行った。

・透気度（透気抵抗度）

各ポリイミド膜を、5 cm 角に切り出してサンプルとした。ガーレー式デンスォメーター（東洋精機製）を用いて、JIS P 8117 に準じて、100 ml の空気が上記サンプルを通過する時間を測定した。結果を表 1 に示す。

・引張強度

各ポリイミド膜を、1 cm × 5 cm の大きさに切り出して短冊状のサンプルを得た。このサンプルの破断時の応力（MPa）を、RTC-1210A TENSION（ORIENTEC 社製）を用いて評価した。結果を表 1 に示す。

[0092] [表 1]

	表面不活性化処理	空隙率（CaCO ₃ の体積比） （%）	ポリイミド膜厚 （μm）	透気度 （秒）	引張強度 （MPa）
実施例 8	NMP	75	25	232	2.3
実施例 9	シリカ修飾	75	22	284	5.82
実施例 10	シュウ酸修飾	75	18	93	2.0

[0093] 最も透気度の高い実施例 10 の結果に基づき、ポリイミドの膜厚を 5 μm まで薄膜化し、空隙率を 90 % まで高くすると、透気度は 21.5 秒、引張強度は 0.46 MPa になると推定できる。逆に、最も透気度の低い実施例 9 の結果に基

づき、ポリイミドの膜厚を100 μm まで厚膜化し、空隙率を60%まで低くすると、透気度は1613.6秒、引張強度は33.1MPaになると推定できる。

請求の範囲

[請求項 1]

空孔が三次元立体規則配列構造を有し、空孔が連通孔により互いに連通された多孔質樹脂膜からなる二次電池用セパレータの製造方法であって、
分散媒に、狭分散球状微粒子を均一に分散させて、微粒子分散スラリーを調製する狭分散球状微粒子分散スラリー調製工程と、
当該微粒子分散スラリーを乾燥させて、狭分散球状微粒子分散膜を得る狭分散球状微粒子分散膜調製工程と、
当該膜を熱処理して、樹脂マトリクス内に当該微粒子が三次元立体規則配列している微粒子－樹脂膜を形成する微粒子－樹脂膜形成工程と、
当該微粒子－樹脂膜を、フッ酸を除く無機酸、有機酸、水、又はアルカリ溶液と接触させて当該微粒子を溶解除去するか、又は当該微粒子－樹脂膜を加熱して当該微粒子を除去し、連通孔により互いに連通されて三次元立体規則配列構造を有する空孔を当該樹脂マトリクス内に形成させる多孔質樹脂膜形成工程と、を含み、
当該分散媒は、当該樹脂マトリクスを構成する樹脂の前駆体を含み、
当該狭分散球状微粒子の表面は、当該分散媒に対して不活性であることを特徴とする、二次電池用セパレータの製造方法。

[請求項 2]

前記狭分散球状微粒子の表面を前記分散媒に対して不活性化する狭分散球状微粒子表面不活性化処理工程をさらに含む、請求項 1 に記載の製造方法。

[請求項 3]

前記狭分散球状微粒子は、50 nm～3000 nmのメディアン径と、0～70 %の粒径分布の変動係数を有する、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

[請求項 4]

前記狭分散球状微粒子は、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、又はシリカ粒子、チタニア粒子あるいはセリア粒子とカルボキシメチルセルロースあるいはポリメチルメタクリレートとの複合体、から選択される、狭分散球状微粒子である、請

請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の製造方法。

[請求項 5]

前記狭分散球状微粒子表面不活性化処理工程は、前記狭分散球状微粒子を非プロトン性極性溶媒に分散させることを含む、請求項 2 ～ 4 の何れかに記載の製造方法。

[請求項 6]

前記狭分散球状微粒子表面不活性化処理工程において用いる非プロトン性極性溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、ヘキサメチルリン酸トリアミドから選択される、請求項 5 に記載の製造方法。

[請求項 7]

前記狭分散球状微粒子表面不活性化処理工程は、狭分散球状微粒子の表面を酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、テトラエトキシシラン、シュウ酸、クエン酸又は乳酸で修飾することを含む、請求項 2 ～ 4 の何れかに記載の製造方法。

[請求項 8]

前記無機酸は、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、ホウ酸から選択される、請求項 1 ～ 7 の何れかに記載の製造方法。

[請求項 9]

前記有機酸は、クエン酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、乳酸、グルコン酸から選択される、請求項 1 ～ 8 の何れかに記載の製造方法。

[請求項 10]

前記アルカリ溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア、ヒドロキシルアミン、エタノールアミン、エチレンジアミン、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、ヒドロキノン、レゾルシトール、カテコール、フロログルシノールから選択される、請求項 1 ～ 9 の何れかに記載の製造方法。

[請求項 11]

前記樹脂マトリクスはポリイミドであり、前記分散媒はポリアミク酸である、請求項 1 ～ 10 の何れかに記載の製造方法。

[請求項 1 2]

前記狭分散球状微粒子分散膜調製工程において、前記微粒子分散スラリをポリプロピレン、アラミド、セルロース、ポリテトラフルオロエチレンから選択される基体に塗工して乾燥させ、二層構造の狭分散球状微粒子分散膜を得る、請求項 1 ～ 1 1 の何れかに記載の製造方法。

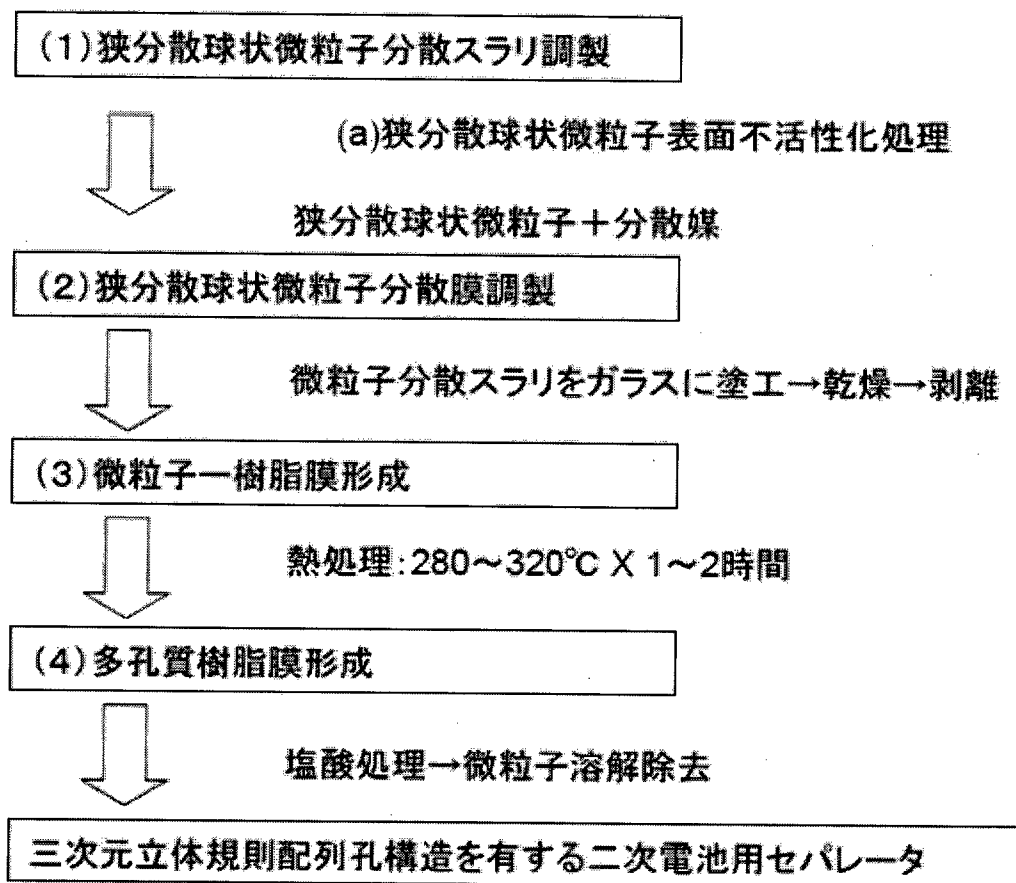
[請求項 1 3]

前記狭分散球状微粒子分散膜調製工程において、前記微粒子分散スラリを膜形成用基板に塗工し、乾燥させた後、得られた膜を剥離して、一層構造の狭分散球状微粒子分散膜を得る、請求項 1 ～ 1 1 の何れかに記載の製造方法。

[請求項 1 4]

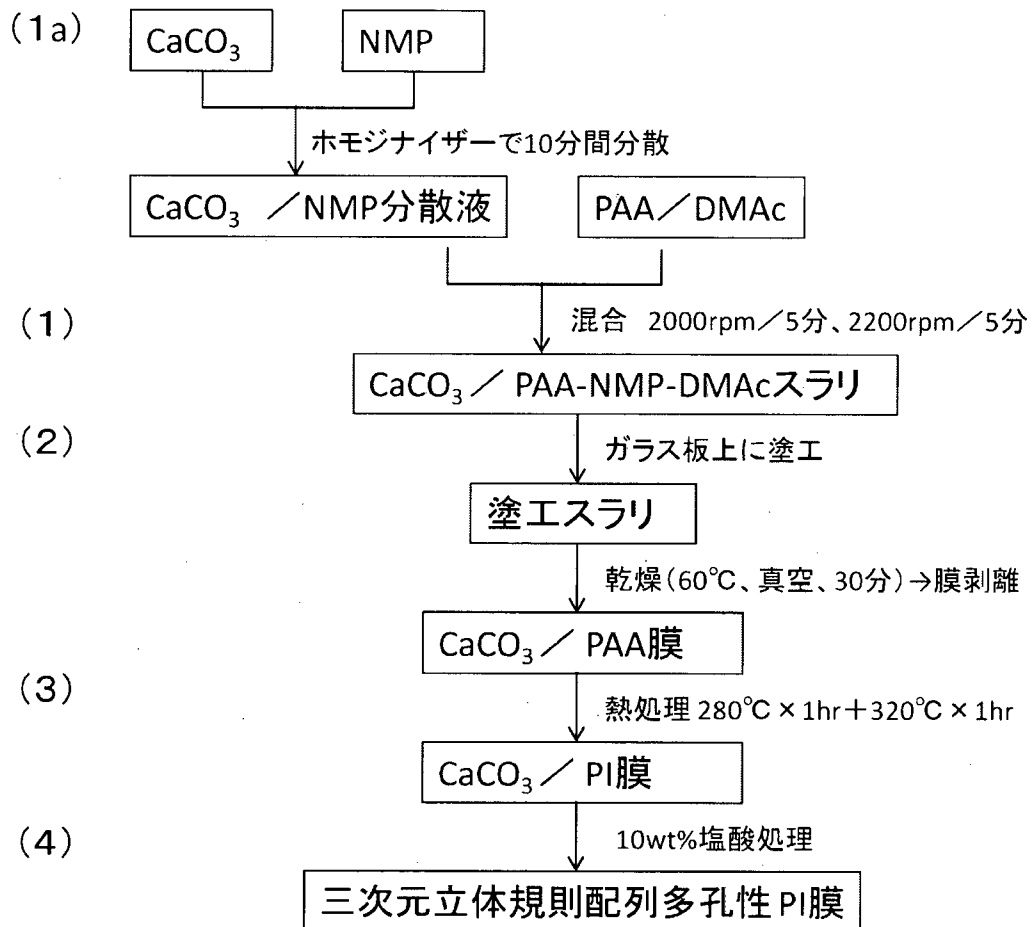
請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の製造方法により得られた二次電池用セパレータを正極と負極との間に位置づけることを含む、リチウム二次電池の製造方法。

[図 1]

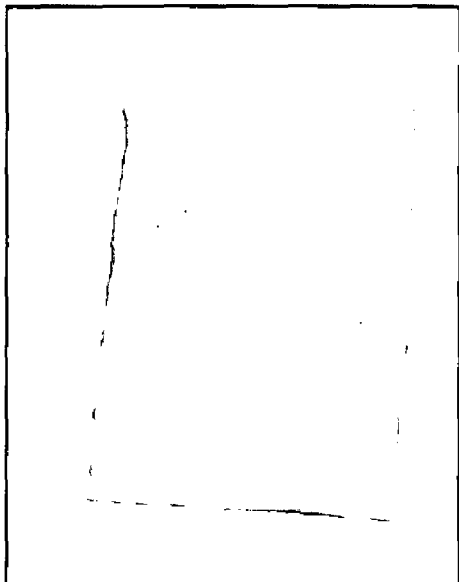


2/11

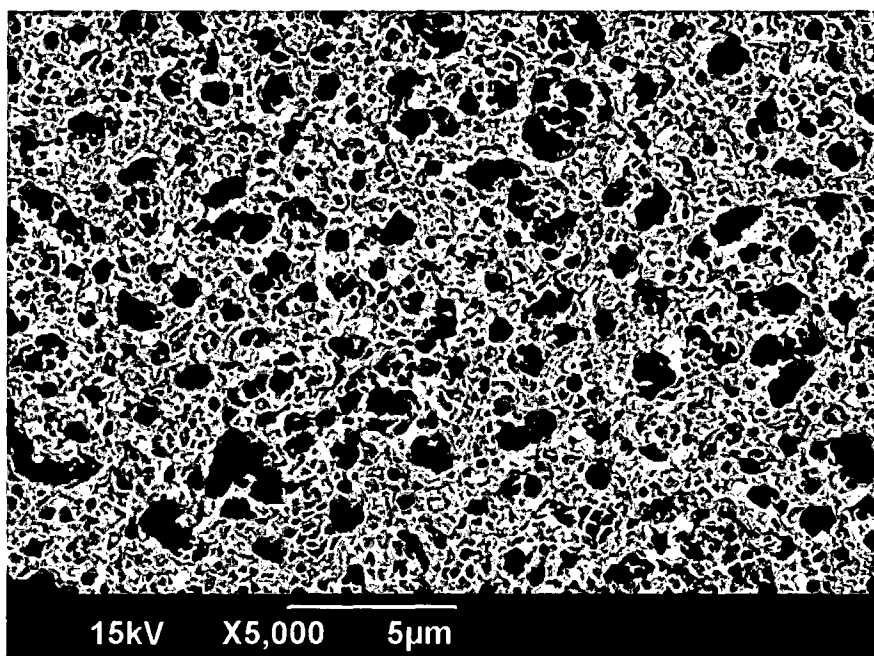
[図 2]



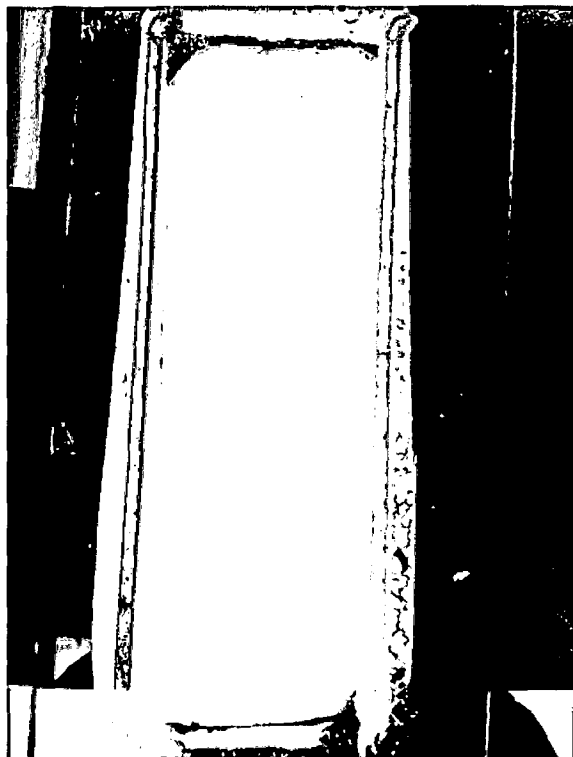
[図 3]



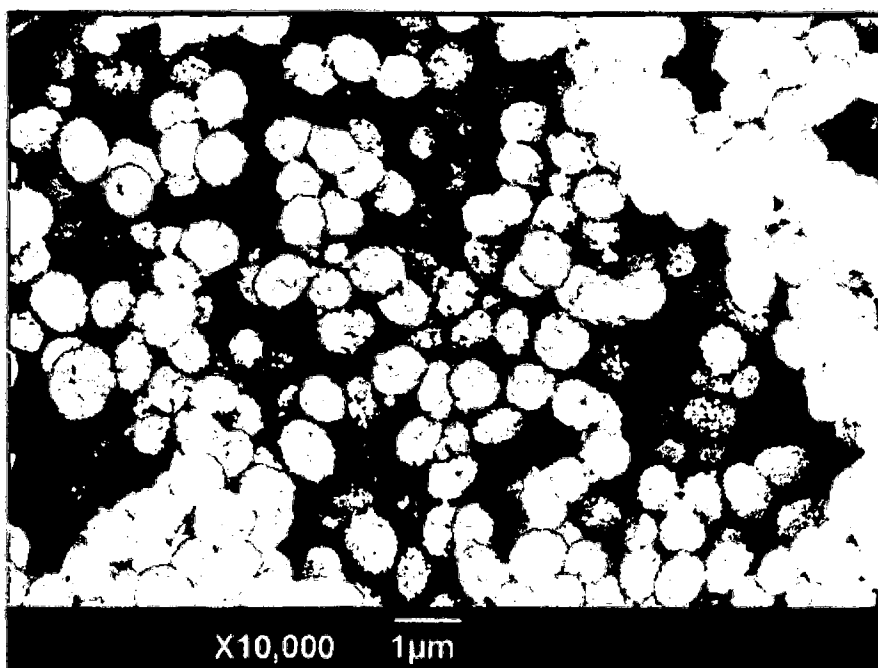
[図 4]



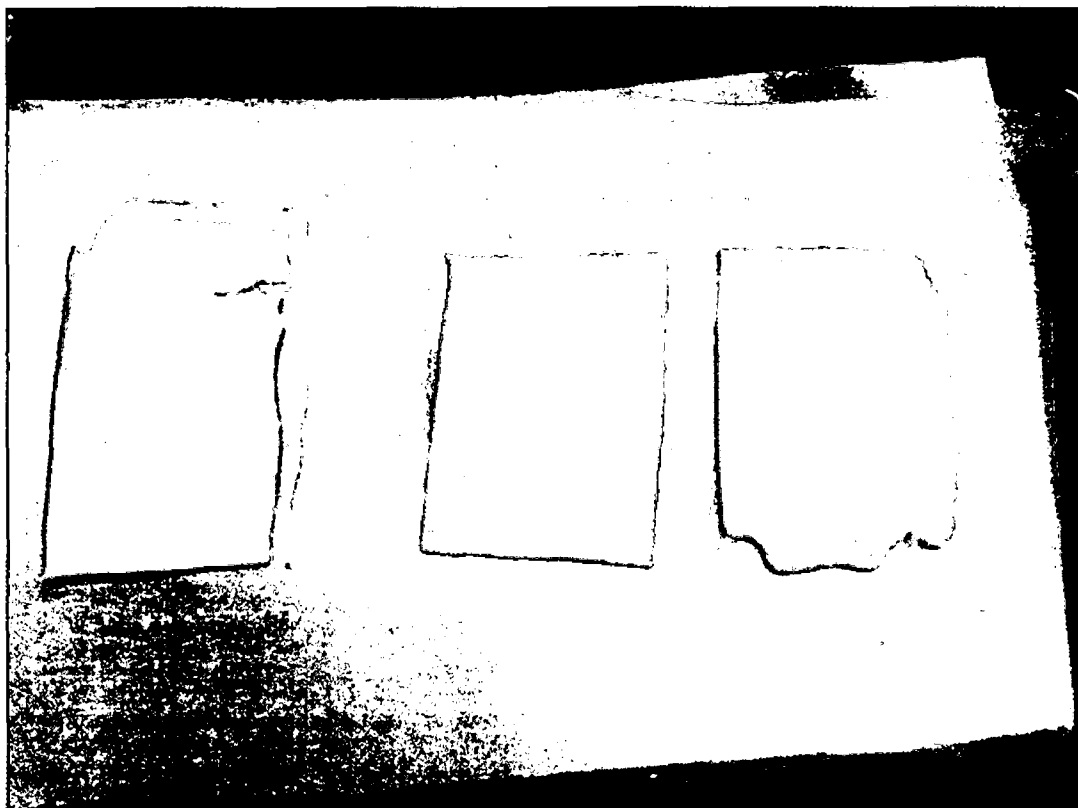
[図 5]



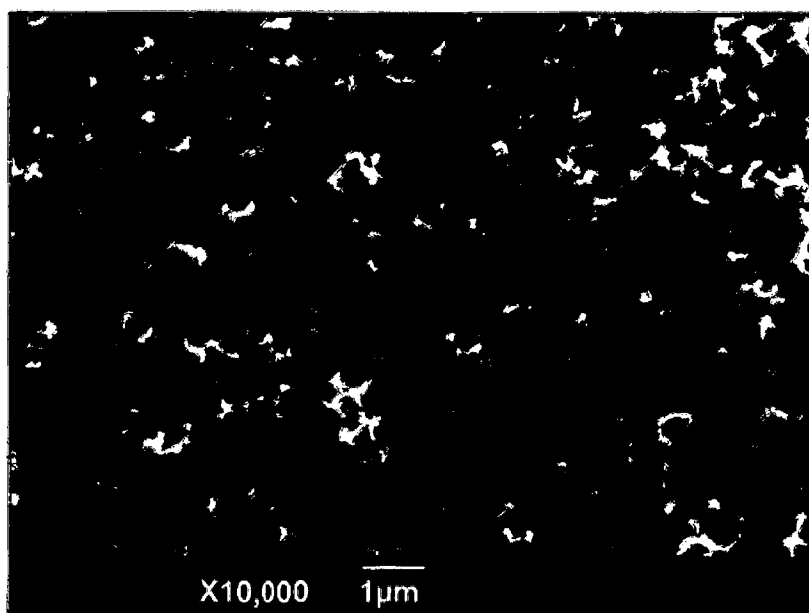
[図 6]



[図 7]

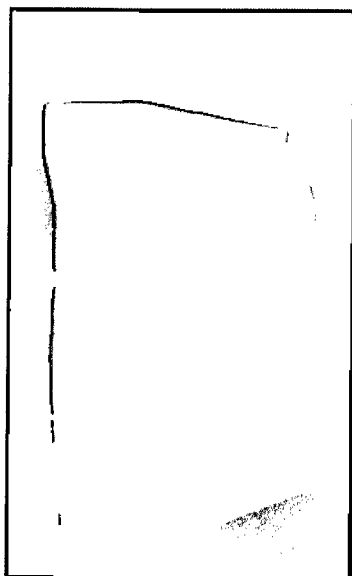


[図 8]

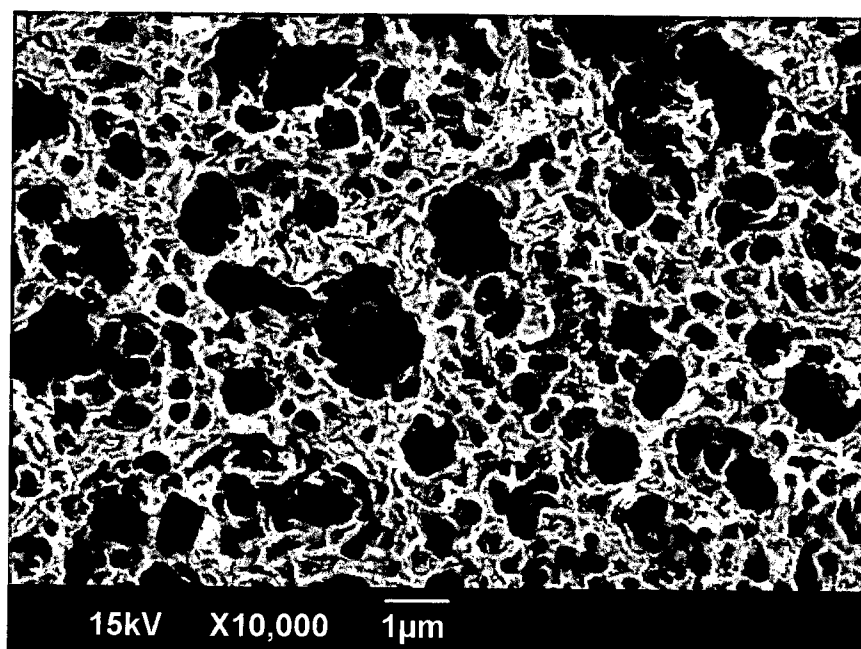


6/11

[図 9]

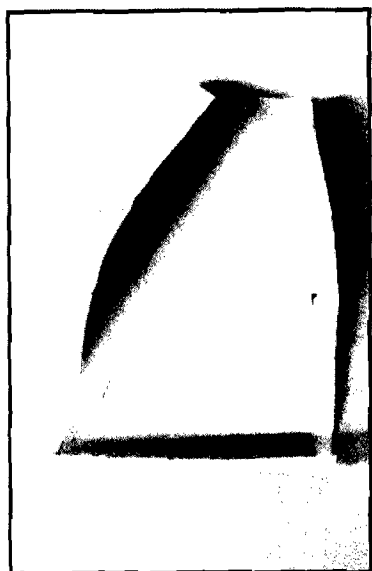


[図 10]

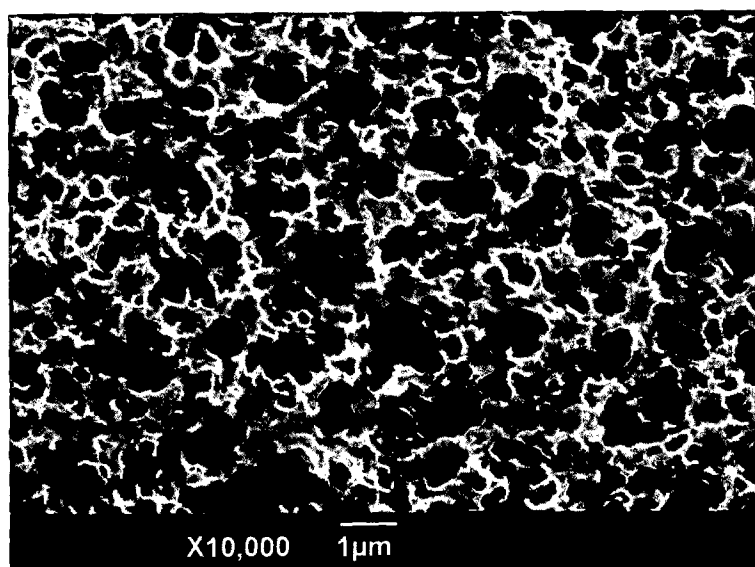


7/11

[図 1 1]

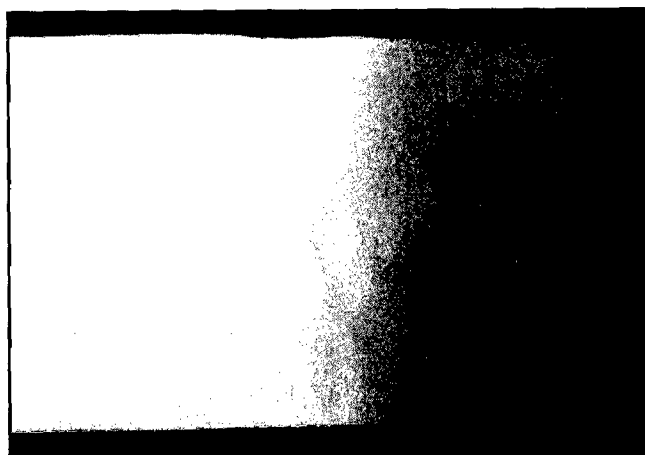


[図 1 2]

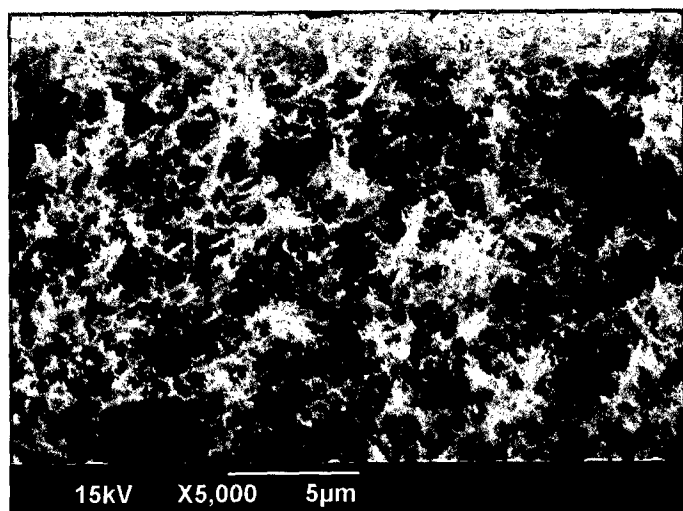


8/11

[図 1 3]



[図 1 4]

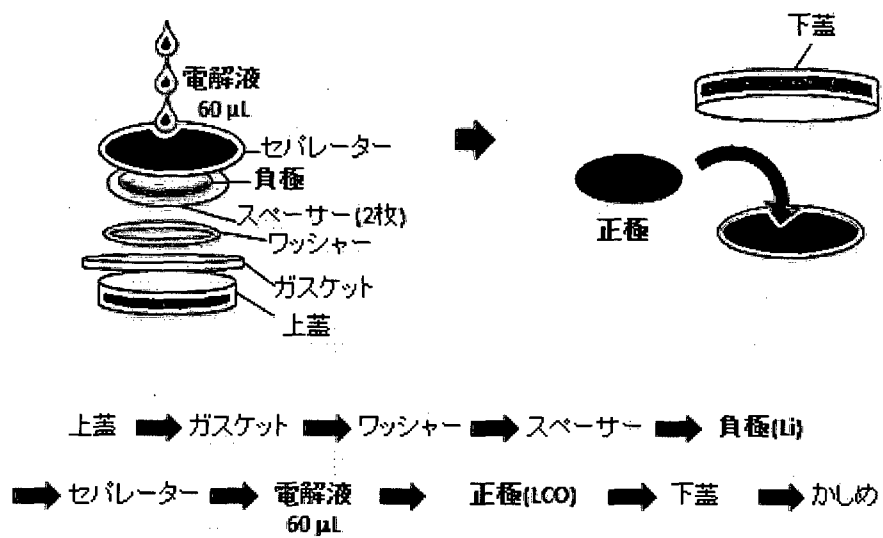


9/11

[図 1 5]

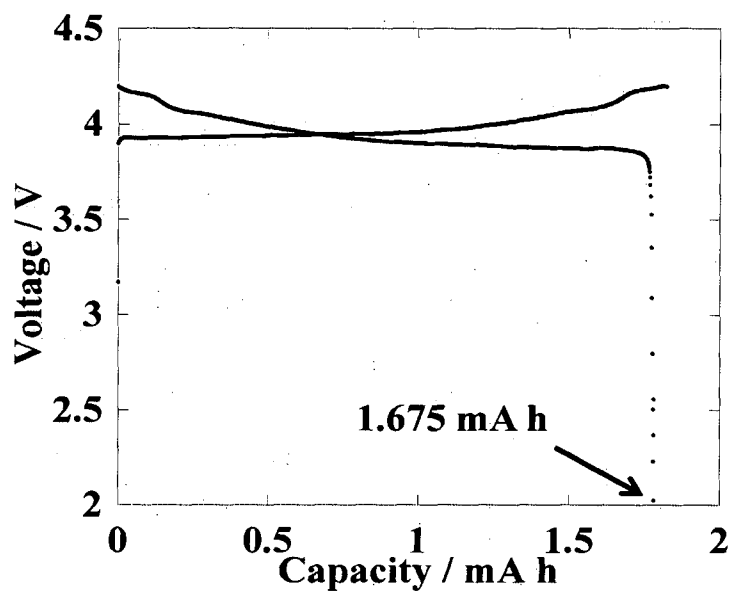
コインセルの作製法

コインセルの組み立て



10/11

[図 1 6]



Cathode : LiCoO_2 / AB / PVdF = 92 / 4 / 4 (wt.%)
 ($\phi 14$, thickness = 31.6 μm , 1.672 mA h)

Anode : Li - Cu
 ($\phi 14$, Li : 20 μm Cu : 10 μm , 6.34 mA h)

Cut off voltage : 2.0 – 4.3 V

Charge rate : CC - CV at 0.1 C – 4.3 V to 0.01 C (0.11 mA cm^{-2})

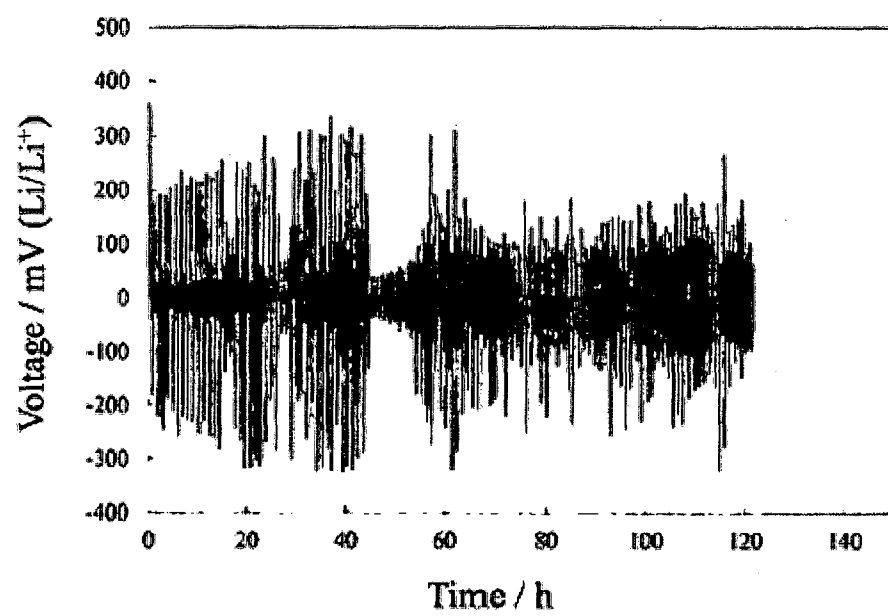
Discharge rate : CC at 0.1 C

Temperature : 30 $^{\circ}\text{C}$

Electrolyte : 1 mol dm^{-3} LiPF_6 / EC (60 μL)

11/11

[図 17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2012-107144 A (Tokyo Metropolitan University), 07 June 2012 (07.06.2012), claims 1 to 3; paragraphs [0001] to [0005], [0010] to [0046]; examples 1 to 4 (Family: none)	1, 3-4, 8-14 2, 5-7
Y	JP 2012-108309 A (Ricoh Co., Ltd.), 07 June 2012 (07.06.2012), paragraphs [0011], [0031] to [0044]; example 2 (Family: none)	1, 3-4, 8-14
Y	JP 2001-098106 A (Teijin Ltd.), 10 April 2001 (10.04.2001), paragraphs [0001] to [0071]; examples 1 to 4 (Family: none)	1, 3-4, 8-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 July, 2014 (23.07.14)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2014 (19.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065395

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-191823 A (Teijin Ltd.), 11 July 2000 (11.07.2000), paragraphs [0001] to [0057]; examples 1 to 9 (Family: none)	1, 3-4, 8-14
Y	JP 2010-024385 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), paragraphs [0001] to [0048]; examples 1 to 3 (Family: none)	1, 3-4, 8-14
A	JP 2011-111470 A (Tokyo Metropolitan University), 09 June 2011 (09.06.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2006-208453 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 10 August 2006 (10.08.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2003-138058 A (Kyushu TLO Co., Ltd.), 14 May 2003 (14.05.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2012-107144 A（公立大学法人首都大学東京）2012.06.07, 請求項 1-3, 段落【0001】-【0005】 , 【0010】-【0046】 , 実施例 1-4 （ファミリーなし）	1, 3-4, 8-14 2, 5-7
Y	JP 2012-108309 A（株式会社リコー）2012.06.07, 段落【0011】 , 【0031】-【0044】 , 実施例 2（ファミリーなし）	1, 3-4, 8-14
Y	JP 2001-098106 A（帝人株式会社）2001.04.10, 段落【0001】-【0071】 , 実施例 1-4（ファミリーなし）	1, 3-4, 8-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.07.2014

国際調査報告の発送日

19.08.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

宮田 透

4 X

4863

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-191823 A (帝人株式会社) 2000. 07. 11, 段落【0001】 - 【0057】, 実施例 1-9 (ファミリーなし)	1, 3-4, 8-14
Y	JP 2010-024385 A (積水化学工業株式会社) 2010. 02. 04, 段落【0001】 - 【0048】, 実施例 1-3 (ファミリーなし)	1, 3-4, 8-14
A	JP 2011-111470 A (公立大学法人首都大学東京) 2011. 06. 09, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2006-208453 A (株式会社豊田中央研究所) 2006. 08. 10, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2003-138058 A (株式会社産学連携機構九州) 2003. 05. 14, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14