

(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
2010年7月1日(01.07.2010)



(10) 国際公開番号
WO 2010/074202 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071546
- (22) 国際出願日: 2009年12月25日(25.12.2009)
- (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 2008-334625 2008年12月26日(26.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 脇坂 康尋 (WAKIZAKA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 福峯 真弓 (FUKUMINE, Mayumi) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 前田 均, 外 (MAEDA, Hitoshi et al.); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町1丁目1番
- 17号 東京堂神保町第3ビル2階 前田・鈴木国際特許事務所 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SEPARATOR FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用セパレーター及びリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: Provided is a separator that has a porous membrane and that is used in lithium ion secondary batteries, said separator having a binding agent which contributes to the smoothness of the separator membrane and to the long-term cycle characteristics. Disclosed is a separator for lithium ion secondary batteries, characterized in that a porous membrane that contains nonconductive particles and a binding agent is laminated onto an organic separator, and in that the aforementioned binding agent contains a copolymer that contains a monomer unit derived from (meth)acrylonitrile and a monomer unit derived from a (meth)acrylic acid ester. Further disclosed is a lithium ion secondary battery which includes a positive electrode, a negative electrode, an electrolyte, and the aforementioned separator.

(57) 要約: 【課題】リチウムイオン二次電池に用いられる多孔膜付セパレーターにおいて、セパレーターの膜平滑性や長期サイクル特性に寄与する結着剤を有するリチウムイオン二次電池用セパレーターを提供する。【解決手段】有機セパレーター上に、非導電性粒子及び結着剤を含む多孔膜が積層されており、前記結着剤が(メタ)アクリロニトリル由来の単量体単位及び(メタ)アクリル酸エステル由来の単量体単位を含む共重合体を含んでなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレーター、並びに正極、負極、電解液及び前記セパレーターを含むリチウムイオン二次電池。

WO 2010/074202 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用セパレーター及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、多孔膜を有するリチウムイオン二次電池用セパレーターに関し、さらに詳しくはセパレーターの平滑性や耐酸化性の改善に寄与しうる多孔膜を有するリチウムイオン二次電池用セパレーターに関する。また本発明は、かかる多孔膜付セパレーターを備えたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 実用化されている電池の中でも、リチウムイオン二次電池は最も高いエネルギー密度を示し、特に小型エレクトロニクス用に多く使用されている。また、小型用途に加えて自動車向けへの展開も期待されている。その中で、リチウムイオン二次電池の高容量化・長寿命化と、安全性のさらなる向上が要望されている。

[0003] リチウムイオン二次電池には、一般に正極と負極との間の短絡を防ぐ為にポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系の有機セパレーターが用いられている。ポリオレフィン系の有機セパレーターは200℃以下で溶融する物性を有している為、内部及び/または外部の刺激により電池が高温になる場合、収縮や溶融などの体積変化が起こり、その結果、正極及び負極の短絡、電気エネルギーの放出などにより爆発などが起こる恐れがある。

[0004] そこで、このような問題を解決するため、ポリエチレン系有機セパレーター上に無機粒子などの非導電性粒子を含有させることが提案されている。

[0005] 例えば、特許文献1では、無機粒子であるBaTiO₃粉末をポリビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン共重合体高分子（PVDF-CTFE）とともに分散媒に分散してスラリー化し、これをポリエチレンテレフタレート製の多孔性基材上に塗布・乾燥する方法が開示されている。この方法の場合、無機粒子を含有させることにより150℃以上の熱による有

機セパレーターの熱収縮を抑えることはできるが、無機粒子を含むスラリーの塗布・乾燥時において有機セパレーターに皺等が発生する問題がある。

[0006] また、特許文献2では、ポリビニリデンフルオライドおよび／またはポリエチレンオキサイドと、炭酸カルシウム等の無機粒子とからなる多孔膜スラリーを、ポリエチレンからなる有機セパレーター上に塗布してなる多孔膜付きセパレーターが開示されている。特許文献2によれば、無機粒子を含有させることにより長期サイクルにおけるリチウム樹枝状結晶（デンドライト）成長を阻止し電氣的短絡を防止させることができる旨記載されている。しかしながら、この方法で使用されているポリエチレンオキサイドは、高電位に弱く、長期サイクル特性や高温作動時において容量の劣化が著しい。

[0007] このように特許文献1や特許文献2によれば、無機粒子などの非導電性粒子を含む多孔膜を形成することにより電氣的短絡の防止及び熱的な収縮の抑制を果たすことができるが、ポリオレフィン系有機セパレーター上に無機粒子を含む多孔膜を形成する時に発生する皺等の変形がみられ（すなわち膜平滑性が悪化する）、またこれを用いたリチウムイオン二次電池では長期サイクル特性が得られないという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表2008-503049号公報（対応米国特許出願公開第2006/8700号明細書）

特許文献2：特開2001-319634号公報（対応米国特許第6432586号明細書）

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、リチウムイオン二次電池に用いられる多孔膜付セパレーターにおいて、セパレーターの膜平滑性や長期サイクル特性に寄与しうる結着剤を有するリチウムイオ

ン二次電池用セパレーターを提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、前記無機粒子などの非導電性粒子を含む多孔膜が、特定の結着剤を含有することにより、非導電性粒子を含む多孔膜の変形が抑えられ、それにより有機セパレーターの変形をも抑えることができ、それにより膜平滑性に優れること、さらに、前記結着剤が高い酸化安定性を有することにより長期サイクル特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0011] 上記課題を解決する本発明は、下記事項を要旨として含む。
- (1) 有機セパレーター上に、非導電性粒子及び結着剤を含む多孔膜が積層されてなり、前記結着剤が(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含む共重合体を含んでなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレーター。
- [0012] (2) 前記結着剤において、共重合体中の(メタ)アクリロニトリル単量体単位と(メタ)アクリル酸エステル単量体単位との比率(=(メタ)アクリロニトリル単量体単位/(メタ)アクリル酸エステル単量体単位)が、質量比で5/95~50/50の範囲にある(1)に記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。
- [0013] (3) 前記結着剤において、共重合体中の(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の合計含有割合が50質量%以上である(1)又は(2)に記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。
- [0014] (4) 前記結着剤が、加熱またはエネルギー照射により架橋可能なものである(1)~(3)のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。
- [0015] (5) 前記結着剤において、共重合体が、熱架橋性の架橋性基を含み、前記熱架橋性の架橋性基が、エポキシ基、N-メチロールアミド基、及びオキサゾリン基からなる群から選ばれる少なくとも1種である(1)~(4)のい

ずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。

[0016] (6) 前記結着剤において、共重合体が、更に、カルボン酸基、ヒドロキシル基及びスルホン酸基からなる群から選ばれる親水性基を少なくとも1種含むものである(1)～(5)のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。

(7) 非導電性粒子、(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含む共重合体を含んでなる結着剤、並びに溶媒を含む多孔膜用スラリーを、有機セパレーター上に塗布し、次いで乾燥することを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレーターの製造方法。

(8) 正極、負極、電解液及び(1)～(6)のいずれかに記載のセパレーターを備えてなるリチウムイオン二次電池。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下に本発明を詳述する。

本発明のリチウムイオン二次電池用セパレーターは、有機セパレーター上に、非導電性粒子及び結着剤を含む多孔膜が積層されてなる。

[0018] (有機セパレーター)

本発明に用いる有機セパレーターとしては、電子伝導性がなくイオン伝導性があり、有機溶媒に対する耐性が高い、孔径の微細な多孔質膜が用いられ、例えばポリオレフィン系(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル)、及びこれらの混合物あるいは共重合体等の樹脂からなる微多孔膜、ポリエチレンテレフタレート、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、ポリシクロオレフィン、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン等の樹脂からなる微多孔膜またはポリオレフィン系の繊維を織ったもの、またはその不織布、絶縁性物質粒子の集合体等が挙げられる。これらの中でも、後述する非導電性粒子を含むスラリーの塗工性が優れ、セパレーター膜厚を薄くし電池内の活物質比率を上げて体積あたりの容量を上げることができるため、ポリオレフィン系の樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

- [0019] 有機セパレーターの厚さは、通常0.5～40 μm 、好ましくは1～30 μm 、更に好ましくは1～10 μm である。この範囲であると電池内でのセパレーターによる抵抗が小さくなり、またセパレーターへの塗工時の作業性が良い。
- [0020] 本発明において、有機セパレーターの材料として用いるポリオレフィン系の樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のホモポリマー、コポリマー、更にはこれらの混合物が挙げられる。ポリエチレンとしては、低密度、中密度、高密度のポリエチレンが挙げられ、突き刺し強度や機械的な強度の観点から、高密度のポリエチレンが好ましい。また、これらのポリエチレンは柔軟性を付与する目的から2種以上を混合しても良い。これらポリエチレンの調製に用いる重合触媒も特に制限はなく、チーグララー・ナッタ系触媒やフィリップス系触媒やメタロセン系触媒などが挙げられる。機械強度と高透過性を両立させる観点から、ポリエチレンの粘度平均分子量は10万以上1200万以下が好ましく、より好ましくは20万以上300万以下である。ポリプロピレンとしては、ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマーが挙げられ、一種類または二種類以上を混合して使用することができる。また重合触媒も特に制限はなく、チーグララー・ナッタ系触媒やメタロセン系触媒などが挙げられる。また立体規則性にも特に制限はなく、アイソタクチックやシンジオタクチックやアタクチックを使用することができるが、安価である点からアイソタクチックポリプロピレンを使用するのが望ましい。さらに本発明の効果を損なわない範囲で、ポリオレフィンにはポリエチレン或いはポリプロピレン以外のポリオレフィン及び酸化防止剤、核剤などの添加剤を適量添加してもよい。
- [0021] ポリオレフィン系の有機セパレーターを作製する方法としては、公知公用のものが用いられ、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンを溶融押し出しフィルム製膜した後に、低温でアニーリングさせ結晶ドメインを成長させて、この状態で延伸を行い非晶領域を延ばす事で微多孔膜を形成する乾式方法；炭化水素溶媒やその他低分子材料とポリプロピレン、ポリエチレンを混合

した後に、フィルム形成させて、次いで、非晶相に溶媒や低分子が集まり島相を形成し始めたフィルムを、この溶媒や低分子を他の揮発し易い溶媒を用いて除去する事で微多孔膜が形成される湿式方法；などが選ばれる。この中でも、抵抗を下げる目的で、大きな空隙を得やすい点で、乾式方法が好ましい。

[0022] 本発明に用いる有機セパレーターは、強度や硬度、熱収縮率を制御する目的で、非導電性粒子以外の他のフィラーや繊維化合物を含んでも良い。また、非導電性粒子及び結着剤を含む多孔膜の層を積層する際に、密着性を向上させたり、電解液との表面張力を下げて液の含浸性を向上させる目的で、あらかじめ低分子化合物や高分子化合物で有機セパレーター表面を、被覆処理したり、紫外線などの電磁線処理、コロナ放電・プラズマガスなどのプラズマ処理を行っても良い。特に、電解液の含浸性が高く、非導電性粒子及び結着剤を含む多孔膜の層との密着性を得やすい点から、カルボン酸基、水酸基及びスルホン酸基などの極性基を含有する高分子化合物で被覆処理するのが好ましい。

[0023] 本発明に用いる有機のセパレーターは、引き裂き強度や、突き刺し強度を上げる目的で、前記有機セパレーター同士の多層構造であってもよい。具体的には、ポリエチレン微多孔膜とポリプロピレン微多孔膜の積層体、不織布とポリオレフィン系セパレーターとの積層体などがあげられる。

[0024] (非導電性粒子)

本発明に用いる非導電性粒子は、リチウムイオン二次電池の使用環境下で安定に存在し、電気化学的にも安定であることが望まれる。例えば各種の非導電性の無機粒子、有機粒子を使用することができる。

[0025] 無機粒子としては、酸化鉄、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン等の酸化物粒子；窒化アルミニウム、窒化硼素等の窒化物粒子；シリコン、ダイヤモンド等の共有結合性結晶粒子；硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等の難溶性イオン結晶粒子等が用いられる。これらの粒子は必要に応じて元素置換、表面処理、固溶体化されていても

かまわず、また単独でも2種以上の組合せで用いてもよい。これらの中でも電解液中での安定性と電位安定性の観点から酸化物粒子であることが好ましい。

- [0026] 有機粒子としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリイミド、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂など各種高分子からなる粒子等が用いられる。粒子を形成する上記高分子は、混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体、架橋体等であっても使用できる。粒子内が2種以上の高分子からなっても問題は無い。またカーボンブラック、グラファイト、 SnO_2 、ITO、金属粉末などの導電性金属及び導電性を有する化合物や酸化物の微粉末の表面を、非導電性の物質で表面処理することによって、電気絶縁性を持たせて使用することも可能である。これらの非導電性粒子は、2種以上併用して用いてもかわまない。
- [0027] 本発明に用いる非導電性粒子の平均粒子径（体積平均のD50平均粒子径）は、好ましくは5nm以上10 μm 以下、より好ましくは10nm以上5 μm 以下である。非導電性粒子の平均粒子径を前記範囲とすることにより、分散状態の制御と均質な所定の厚みの膜が得られ易くなる。非導電性粒子の平均粒子径を、50nm以上2 μm 以下の範囲にすると、分散、塗布の容易さ、空隙のコントロール性に優れるので特に好ましい。
- [0028] また、これらの粒子のBET比表面積は、粒子の凝集を抑制し、スラリーの流動性を最適化する観点から具体的には、0.9~200 m^2/g であることが好ましく、1.5~150 m^2/g であることがより好ましい。
- [0029] 本発明に用いる非導電性粒子の形状は球状、針状、棒状、防錐状、板状、鱗片状等、特に限定されないが、球状、針状、防錐状等が好ましい。また多孔性粒子を使用することもできる。
- [0030] 多孔膜中における非導電性粒子の含有量は、好ましくは5~99質量%、より好ましくは50~98質量%である。多孔膜中における非導電性粒子の含有量を、前記範囲とすることにより、高い熱安定性と強度を示す多孔膜付セパレーターを得ることができる。

[0031] (結着剤)

本発明で用いる結着剤は、(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含む共重合体を含んでなる。この共重合体は、少なくとも、(メタ)アクリロニトリル単量体単位を与える単量体と、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を与える単量体とを共重合して得られるものである。本発明において、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸、メタクリル酸を意味し、「(メタ)アクリロ」は、アクリロ、メタクリロを意味する。

[0032] (メタ)アクリル酸エステル単量体単位を与える単量体としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキルエステルおよび側鎖に官能基を有する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。中でも、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、電解液への膨潤によるリチウムイオンの伝導性を示すこと、小粒径の分散においてポリマーによる橋架け凝集を起こしにくいことから、(メタ)アクリル酸アルキルエステルまたは(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキルエステルの非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基またはパーフルオロアルキル基の炭素数は好ましくは1~14、更に好ましくは1~5である。

[0033] 非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基またはパーフルオロアルキル基の炭素数が1~5である(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、およびアクリル酸t-ブチルなどのアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸2-(パーフルオロブチル)エチル、アクリル酸2-(パーフルオロペンチル)エチルなどのアクリル酸2-(パーフルオロアルキル)エチル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、およびメタクリル酸t-ブチルなどのメタクリル酸アルキルエステル；および、メタクリル酸2-(パーフルオロブチル)エチル、メタクリル酸2-(パーフルオロペンチル)エチルメタクリル酸2-(パーフ

ルオロアルキル) エチルなどのメタクリル酸 2- (パーフルオロアルキル) エチル; が挙げられる。

[0034] その他の(メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸 n-ヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、およびアクリル酸イソボルニルなどの非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基の炭素数が 6~18 であるアクリル酸アルキルエステル; メタクリル酸 n-ヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、およびメタクリル酸シクロヘキシルなどの非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基の炭素数が 6~18 であるメタクリル酸アルキルエステル; アクリル酸 2- (パーフルオロヘキシル) エチル、アクリル酸 2- (パーフルオロオクチル) エチル、アクリル酸 2- (パーフルオロノニル) エチル、アクリル酸 2- (パーフルオロデシル) エチル、アクリル酸 2- (パーフルオロドデシル) エチル、アクリル酸 2- (パーフルオロテトラデシル) エチル、アクリル酸 2- (パーフルオロヘキサデシル) エチルなどの非カルボニル性酸素原子に結合するパーフルオロアルキル基の炭素数が 6~18 であるアクリル酸 2- (パーフルオロアルキル) エチル; メタクリル酸 2- (パーフルオロヘキシル) エチル、メタクリル酸 2- (パーフルオロオクチル) エチル、メタクリル酸 2- (パーフルオロノニル) エチル、メタクリル酸 2- (パーフルオロデシル) エチル、メタクリル酸 2- (パーフルオロドデシル) エチル、メタクリル酸 2- (パーフルオロテトラデシル) エチル、メタクリル酸 2- (パーフルオロヘキサデシル) エチルなどの非カルボニル性酸素原子に結合するパーフルオロアルキル基の炭素数が 6~18 であるメタクリル酸 2- (パーフルオロアルキル) エチル; が挙げられる。

[0035] 本発明に用いる(メタ) アクリロニトリル単量体単位を与える単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが挙げられる。

- [0036] 本発明において、共重合体中の（メタ）アクリロニトリル単量体単位と（メタ）アクリル酸エステル単量体単位との比率（＝（メタ）アクリロニトリル単量体単位／（メタ）アクリル酸エステル単量体単位）は、質量比で、好ましくは5／95～50／50、より好ましくは5／95～30／70、さらに好ましくは10／90～20／80の範囲である。（メタ）アクリロニトリル単量体単位と（メタ）アクリル酸エステル単量体単位との質量比率を前記範囲にすることにより、電解液への溶出を示さずに有機セパレーター上に塗工させた際の変形を生じにくくすることができる。さらに、高温においても電解液の膨潤性を保ちながら溶出しにくく、優れた高温特性を示す。
- [0037] 本発明において、共重合体中の（メタ）アクリロニトリル単量体単位及び（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の合計含有割合が、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、75質量%以上であることが特に好ましい。また、共重合体中の前記（メタ）アクリロニトリル単量体単位及び（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合を前記範囲にすることで、後述するスラリーに用いる溶媒への非導電性粒子の分散性及び多孔膜の柔軟性を共に向上させることができる。
- [0038] 本発明で用いる結着剤は、加熱またはエネルギー線照射により架橋可能であることが好ましい。加熱またはエネルギー線照射により架橋可能な結着剤を架橋して用いることで、加熱やエネルギー線照射の強度により架橋密度を調節できる。また、架橋密度が高いほど膨潤度が小さくなるので、架橋密度を変えることにより膨潤度を調節することができる。
- [0039] 加熱またはエネルギー線照射により架橋可能な結着剤は、結着剤中に架橋剤を含有させる、及び／又は結着剤を構成する共重合体中に架橋性基を含有させることにより得ることができる。
- [0040] これら中でも、結着剤中に、結着剤を構成する共重合体に加えて熱架橋性の架橋性基を含有する架橋剤を含有させる、及び／又は結着剤を構成する共重合体中に熱架橋性の架橋性基を含有させると、多孔膜形成後に多孔膜に加熱処理を行うことにより、多孔膜を架橋させることができ、さらに電解液へ

の溶解を抑制できるので、強靱で柔軟な多孔膜が得られるので好ましい。

[0041] 結着剤中に、結着剤を構成する共重合体に加えて架橋性基を含有する架橋剤を含有させる場合において、用いる架橋剤としては、特に限定されないが、有機過酸化物、熱や光により効果を発揮する架橋剤などが用いられる。これらの中でも、熱架橋性の架橋性基を含有する点で、有機過酸化物や熱により効果を発揮する架橋剤が好ましい。

[0042] 有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ブタンなどのパーオキシケタール類；*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類；ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン-3, α , α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル）ベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類；オクタノイルパーオキシド、イソブチリルパーオキシドなどのジアルシルパーオキシド類；パーオキシジカーボネートなどのパーオキシエステル類；が挙げられる。これらの中でも、架橋後の樹脂の性能から、ジアルキルパーオキシドが好ましく、アルキル基の種類は、成形温度によって変えるのがよい。

[0043] 熱により効果を発揮する架橋剤（硬化剤）は、加熱によって架橋反応させるものであれば特に限定されないが、ジアミン、トリアミンまたはそれ以上の脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミンビスアジド、酸無水物、ジオール、多価フェノール、ポリアミド、ジイソシアネート、ポリイソシアネートなどが挙げられる。具体的な例としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族ポリアミン類；ジアミノシクロヘキサン、3（4）, 8（9）-ビス（アミノメチル）トリシクロ[5. 2. 1. 0². 6] デカン；1, 3-（ジアミノメチル）シクロヘキサン、メンセンジアミ

ン、イソホロンジアミンN-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンなどの脂環族ポリアミン類；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メタン、 α, α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α, α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン等の芳香族ポリアミン類；4, 4-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4, 4'-ジアジドジフェニルメタン、2, 2'-ジアジドステルベンなどのビスアジド類；無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ナジック酸無水物、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性ノルボルネン樹脂等の酸無水物類；フマル酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ハイミック酸等のジカルボン酸類；1, 3'-ブタンジオール、1, 4'-ブタンジール、ヒドロキノンジヒドロキシジエチルエーテル、トリシクロデカンジメタノールなどのジオール類；1, 1, 1-トリメチロールプロパンなどのトリオール類；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂などの多価フェノール類；トリシクロデカンジオール、ジフェニルシランジオール、エチレングリコール及びその誘導体、ジエチレングリコール及びその誘導体、トリエチレングリコール及びその誘導体などの多価アルコール類；ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-612、ナイロン-12、ナイロン-46、メトキシメチル化ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等のポリアミド類；ヘキサメチレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネートなどのジイソシアネート類；ジイソシアネート類の2量体もしくは3量体、ジオー

ル類もしくはトリオール類へのジイソシアネート類のアダクト物などのポリイソシアネート類；イソシアネート部をブロック剤により保護したブロック化イソシアネート類などが挙げられる。

[0044] これらは、1種でも2種以上の混合物として使用してもよい。これらの中でも、多孔膜の強度、密着性に優れるなどの理由により、芳香族ポリアミン類、酸無水物類、多価フェノール類、多価アルコール類が好ましく、中でも4, 4-ジアミノジフェニルメタン（芳香族ポリアミン類）、無水マレイン酸変性ノルボルネン樹脂（酸無水物）、多価フェノール類などが特に好ましい。

[0045] 光により効果を発揮する架橋剤（硬化剤）は、g線、h線、i線等の紫外線、遠紫外線、x線、電子線等の活性光線の照射により、本発明の共重合体と反応し、架橋化合物を生成する光反応性物質であれば特に限定されるものではないが、例えば、芳香族ビスアジド化合物、光アミン発生剤、光酸発生剤などが挙げられる。

[0046] 芳香族ビスアジド化合物の具体例としては、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス（4'-アジドベンザル）シクロヘキサノン、2, 6-ビス（4'-アジドベンザル）4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルフォン、4, 4'-ジアジドベンゾフェノン、4, 4'-ジアジドジフェニル、2, 7-ジアジドフルオレン、4, 4'-ジアジドフェニルメタン等が代表例として挙げられる。これらは、1種類でも2種類以上組み合わせても使用できる。

[0047] 光アミン発生剤の具体例としては、芳香族アミンあるいは脂肪族アミンのo-ニトロベンジロキシカルボニルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジロキシカルボニルカーバメートあるいは α , α -ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジロキシカルボニルカーバメート体等が挙げられる。より具体的には、アニリン、シクロヘキシルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラアミン、1, 3-(ジアミノメチル)シクロヘキサノン、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

ルメタン、フェニレンジアミンなどの α -ニトロベンジロキシカルボニルカーバメート体が挙げられる。これらは、1種類でも2種類以上組み合わせても使用できる。

[0048] 光酸発生剤とは、活性光線の照射によって、ブレンステッド酸あるいはルイス酸を生成する物質であって、例えば、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 α , α -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物、 α -カルボニル- α -スルホニル-ジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物等が挙げられる。これらの活性光線の照射により解裂して酸を生成可能な化合物は、単独でも2種類以上混合して用いても良い。

[0049] これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることができる。架橋剤の配合量は、本発明に用いる共重合体100質量部に対して、通常0.001~30質量部、好ましくは0.01~25質量部、より好ましくは1~20質量部の範囲である。これらの架橋剤の配合量がこの範囲にあるときに、架橋性及び架橋物の電解液中でのリチウム伝導度、電解液溶解性および多孔膜強度などの特性が高度にバランスされ好適である。

[0050] 本発明において架橋剤を用いる場合に、さらに架橋助剤(硬化助剤)を使用することにより、架橋性及び配合剤の分散性をさらに高めることができるので好適である。本発明で使用する架橋助剤は、特に限定されるものではないが、特開昭62-34924号公報等に記載されている公知のものでよく、例えば、キノンジオキシム、ベンゾキノンジオキシム、 p -ニトロソフェノール等のオキシム・ニトロソ系架橋助剤；N,N- m -フェニレンビスマレイミド等のマレイミド系架橋助剤；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル系架橋助剤；エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のメタクリレート系架橋助剤；ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼンなどのビニル系架橋助剤；等が例示される。これらの中でも

、アリル系架橋助剤、メタクリレート系架橋助剤が、均一に分散させやすく好ましい。

[0051] 架橋助剤の添加量は、架橋剤の種類により適宜選択されるが、架橋剤 1 質量部に対して、通常、0.1～10 質量部、好ましくは 0.2～5 質量部である。架橋助剤の添加量は、少なすぎると架橋が起こりにくく、逆に、添加量が多すぎると、架橋した結着剤のリチウム伝導性、耐水性が低下するおそれが生じる。

[0052] 結着剤を構成する共重合体中に熱架橋性の架橋性基を含有する場合において、熱架橋性の架橋性基としては、エポキシ基、N-メチロールアミド基、及びオキサゾリン基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、エポキシ基が架橋及び架橋密度の調節が容易な点でより好ましい。

[0053] 熱架橋性の架橋性基は、前記共重合体を製造する際に、(メタ)アクリロニトリル由来の単量体単位を与える単量体及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を与える単量体に加え、熱架橋性の架橋基を含有する単量体、必要に応じこれらと共重合可能な他の単量体を共重合することで共重合体中に導入することができる。

[0054] エポキシ基を含有する単量体としては、炭素—炭素二重結合およびエポキシ基を含有する単量体とハロゲン原子およびエポキシ基を含有する単量体が挙げられる。

[0055] 炭素—炭素二重結合およびエポキシ基を含有する単量体としては、たとえば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、*o*-アリルフェニルグリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロロプレンモノエポキシド、4,5-エポキシ-2-ペンテン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエンなどのジエンまたはポリエンのモノエポキシド；3,4-エポキシ-1-ブテン、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-9-デセンなどのアルケニルエポキシド；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシ

ジルクロトネート、グリシジル-4-ヘプテノエート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、グリシジル-4-メチル-3-ペンテノエート、3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、4-メチル-3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、などの、不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；が挙げられる。

[0056] ハロゲン原子およびエポキシ基を有する単量体としては、たとえば、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、エピヨードヒドリン、エピフルオロヒドリン、 β -メチルエピクロロヒドリンなどのエピハロヒドリン；p-クロロスチレンオキシド；ジブromoフェニルグリシジルエーテル；が挙げられる。

[0057] N-メチロールアミド基を含有する単量体としては、N-メチロール（メタ）アクリルアミドなどのメチロール基を有する（メタ）アクリルアミド類が挙げられる。

[0058] オキサゾリン基を含有する単量体としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等が挙げられる。

[0059] 共重合体中の熱架橋性の架橋性基の含有量は、重合時の熱架橋性の架橋性基を含有する単量体量として、単量体全量100質量%に対して、好ましくは0.1~10質量%、更に好ましくは0.1~5質量%の範囲である。共重合体中の熱架橋性の架橋性基の含有量は、結着剤を構成する共重合体を製造する時の単量体仕込み比により制御できる。共重合体中の熱架橋性の架橋性基の含有量が、上記範囲内にあることで電解液への溶出を抑制し、優れた多孔膜強度と長期サイクル特性を示すことができる。

[0060] 本発明において、結着剤として用いる共重合体は、カルボン酸基、ヒドロキシル基及びスルホン酸基からなる群から選ばれる親水性基の少なくとも1

種を更に含むものであることが好ましい。共重合体が前記親水性基を含むことにより、非導電性粒子の分散安定性及び非導電性粒子同士の結着性のいずれをも向上されることができる。また、非導電性粒子の表面が親水性を示しやすいことから、結着剤が前記親水性基を含有することにより、非導電性粒子の表面に結着剤が吸着しやすくなり、非導電性粒子の分散性が高く、有機セパレーター上に平滑な多孔膜を形成しうる。

- [0061] 親水性基は、カルボン酸基、ヒドロキシル基、及びスルホン酸基からなる群から少なくとも1種選ばれる。これらの中でも、非導電性粒子の分散性や結着性をさらに向上できる観点から、スルホン酸基又はカルボン酸基が好ましい。
- [0062] 親水性基は、前記共重合体を製造する際に、(メタ)アクリロニトリル単量体単位を与える単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を与える単量体、親水性基を含有する単量体、必要に応じこれらと共重合可能な他の単量体とを共重合することで導入することができる。
- [0063] カルボン酸基を含有する単量体としては、モノカルボン酸及びその誘導体やジカルボン酸、その酸無水物、及びこれらの誘導体などが挙げられる。
- [0064] モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。モノカルボン酸誘導体としては、2-エチルアクリル酸、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 α -アセトキシアクリル酸、 β -trans-アリールオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -E-メトキシアクリル酸、 β -ジアミノアクリル酸などが挙げられる。
- [0065] ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。
- [0066] ジカルボン酸の酸無水物としては、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。
- [0067] ジカルボン酸誘導体としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸などのマレイン酸誘導体；マレイン酸メチルアリル、マレイン酸ジ

フェニル、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキルなどのマレイン酸エステル；が挙げられる。

[0068] ヒドロキシル基を含有する単量体としては、(メタ)アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどのエチレン性不飽和アルコール；アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、マレイン酸-ジ-2-ヒドロキシエチル、マレイン酸ジ-4-ヒドロキシブチル、イタコン酸ジ-2-ヒドロキシプロピルなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアルカノールエステル類；一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m-\text{H}$ (m は2ないし9の整数、 n は2ないし4の整数、 R^1 は水素またはメチル基を表す) で表されるポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル類；

2-ヒドロキシエチル-2'-(メタ)アクリロイルオキシフタレート、2-ヒドロキシエチル-2'-(メタ)アクリロイルオキシサクシネートなどのジカルボン酸のジヒドロキシエステルのモノ(メタ)アクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；(メタ)アリル-2-ヒドロキシエチルエーテル、(メタ)アリル-2-ヒドロキシプロピルエーテル、(メタ)アリル-3-ヒドロキシプロピルエーテル、(メタ)アリル-2-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ)アリル-3-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ)アリル-4-ヒドロキシブチルエーテル、(メタ)アリル-6-ヒドロキシヘキシルエーテルなどのアルキレングリコールのモノ(メタ)アリルエーテル類；ジエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アリルエーテルなどのポリオキシアルキレングリコール(メタ)モノアリルエーテル類；グリセリンモノ(メタ)アリルエーテル、(メタ)アリル-2-クロロ-3-ヒドロキシプロピルエーテル、(メタ)アリル-2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルエーテルなどの、(ポ

り) アルキレングリコールのハロゲン及びヒドロキシ置換体のモノ (メタ) アリルエーテル; オイゲノール、イソオイゲノールなどの多価フェノールのモノ (メタ) アリルエーテル及びそのハロゲン置換体; (メタ) アリル-2-ヒドロキシエチルチオエーテル、(メタ) アリル-2-ヒドロキシプロピルチオエーテルなどのアルキレングリコールの (メタ) アリルチオエーテル類; などが挙げられる。

[0069] スルホン酸基を含有する単量体としては、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、(メタ) アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ) アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。

[0070] これらの中でも、親水性基としては、非導電性粒子の分散性や結着性がさらに向上できる観点から、スルホン酸基やカルボン酸基が好ましい。

[0071] 共重合体中の親水性基の含有量は、重合時の親水性基を含有する単量体量で、単量体全量100質量%に対して、好ましくは0.1~40質量%、更に好ましくは0.5~20質量%の範囲である。共重合体中の親水性基の含有量は、結着剤を構成する共重合体を製造する時の単量体仕込み比により制御できる。共重合体中の親水性基が上記範囲内にあることで、非導電性粒子をより良好に分散させることができる。

[0072] 本発明に用いる結着剤として用いる共重合体において、(メタ) アクリロニトリル単量体単位を与える単量体及び(メタ) アクリル酸エステル単量体単位を与える単量体の他に、前記した熱架橋性の架橋性基及び親水性基を含むことが好ましい。共重合体が、熱架橋性の架橋性基及び親水性基を含むことにより、より架橋密度をあげやすくなり、高強度な多孔膜を得ることができる。

[0073] 本発明に用いる結着剤として用いる共重合体は、上記単量体以外に、その他のこれらと共重合可能な単量体を含んでもよい。その他の共重合可能な単量体としては、スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルス

チレンビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系単量体；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；ブタジエン、イソプレン等のジエン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン類；N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物；アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのアミド系単量体；が挙げられる。

[0074] 上記共重合体の製造方法は特に限定はされず、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法も用いることができる。重合方法としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの方法も用いることができる。重合に用いる重合開始剤としては、たとえば過酸化ラウロイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレート、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイドなどの有機過酸化物、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、または過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどがあげられる。

[0075] 本発明において、結着剤として用いる上記共重合体のガラス転移温度は、室温において多孔膜に柔軟性を与えることができ、ロール巻き取り時や捲回時のひびや、多孔膜層の欠け等を抑制することができる観点より、好ましくは15°C以下、さらに好ましくは0°C以下である。共重合体のガラス転移温度は、共重合体を構成する単量体の使用割合などを変更することによって調製可能である。

[0076] 多孔膜中の結着剤の含有量は、好ましくは0.1~10質量%、更に好ま

しくは0.5～5質量%、最も好ましくは0.5～3質量%である。多孔膜中の結着剤の含有量が、前記範囲にあることで、非導電性粒子同士の結着性及び有機セパレーターへの結着性と、柔軟性を維持しながらも、Liの移動を阻害することがなく、抵抗が増大することを抑制することができる。

[0077] 多孔膜には、上記成分のほかに、さらに分散剤、レベリング剤、消泡剤や電解液分解抑制等の機能を有する電解液添加剤等の他の成分が含まれていてもよい。これらは電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限られない。

[0078] 分散剤としてはアニオン性化合物、カチオン性化合物、非イオン性化合物、高分子化合物が例示される。分散剤は用いる非導電性粒子に応じて選択される。多孔膜中の分散剤の含有量は、電池特性に影響が及ばない範囲が好ましく、具体的には10質量%以下である。

[0079] レベリング剤としてはアルキル系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、金属系界面活性剤などの界面活性剤が挙げられる。前記界面活性剤を混合することにより、塗工時に発生するはじきを防止したり、電極の平滑性を向上させることができる。その他には、フュームドシリカやフュームドアルミナなどのナノ微粒子が挙げられる。前記ナノ微粒子を混合することにより多孔膜形成用スラリーのチキソ性をコントロールすることができ、さらにそれにより得られる多孔膜のレベリング性を向上させることができる。

[0080] 多孔膜中のレベリング剤の含有量は、電池特性に影響が及ばない範囲が好ましく、具体的には10質量%以下である。

[0081] (リチウムイオン二次電池用セパレーターの製造方法)

本発明のリチウムイオン二次電池用セパレーターを製造する方法としては、1) 後述する多孔膜用スラリーを有機セパレーター上に塗布し、次いで乾燥する方法；2) 後述する多孔膜用スラリーに有機セパレーターを浸漬後、これを乾燥する方法；3) 後述する多孔膜スラリーを、剥離フィルム上に塗布、成膜し、得られた多孔膜を有機セパレーター上に転写する方法；などが

挙げられる。この中でも、1) 多孔膜スラリーを有機セパレーターに塗布し、乾燥する方法が、多孔膜の膜厚制御をしやすいことから最も好ましい。

[0082] 本発明のリチウムイオン二次電池用セパレーターの製造方法は、非導電性粒子、(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含む共重合体を含んでなる結着剤、並びに溶媒を含む多孔膜用スラリーを、有機セパレーター上に塗布し、次いで乾燥することを特徴とする。

[0083] 本発明に用いる多孔膜用スラリーは、非導電性粒子、(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含む共重合体を含んでなる結着剤、及び溶媒を含む。

[0084] 非導電性粒子、結着剤としては、多孔膜で例示したものを使用する。

[0085] 溶媒としては、上記固形分(非導電性粒子及び結着剤)、を均一に分散し得るものであれば特に制限されない。

[0086] 多孔膜用スラリーに用いる溶媒としては、水および有機溶媒のいずれも使用できる。有機溶媒としては、芳香族炭化水素系としてはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどが、塩素系脂肪族炭化水素としてはメチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素等があげられる。その他にはピリジン、アセトン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、*n*-ブチルフタレート、メチルフタレート、エチルフタレート、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチルアセテート、ブチルアセテート、1-ニトロプロパン、二硫化炭素、りん酸トリブチル、シクロヘキサン、シクロペンタン、キシレン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、*N*-メチルピロリドン等が例示される。これらの溶媒は単独でも混合溶媒でも使用することができる。

[0087] これらの溶媒は、単独で使用しても、これらを2種以上混合して混合溶媒として使用してもよい。これらの中でも特に、非導電性粒子の分散性にすぐれ、沸点が低く揮発性が高い溶媒が、短時間でかつ低温で溶媒を除去できる

ので好ましい。具体的には、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、キシレン、水、若しくはN-メチルピロリドン、またはこれらの混合溶媒が好ましい。更に、揮発性が低くスラリー塗工時の作業性に優れる点から、シクロヘキサノン、キシレン、若しくはN-メチルピロリドン、またはこれらの混合溶媒が特に好ましい。

[0088] 多孔膜用スラリーの固形分濃度は、塗布、浸漬が可能な程度でかつ、流動性を有する粘度になる限り特に限定はされないが、一般的には20~50質量%程度である。

[0089] 多孔膜用スラリーの製法は、特に限定はされず、非導電性粒子、(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含む共重合体を含んでなる結着剤、及び溶媒と必要に応じ添加される他の成分を混合して得られる。

[0090] 混合装置は、上記成分を均一に混合できる装置であれば特に限定はされず、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、播潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーなどを使用することができるが、高い分散シエアを加えることができる、ビーズミル、ロールミル、フィルミックス等の高分散装置を使用することが特に好ましい。多孔膜用スラリー状態でのスラリー粘度は均一塗工性、スラリー経時安定性の観点から、好ましくは50 mPa·s~10,000 mPa·s、更に好ましくは50~500 mPa·sである。前記粘度は、B型粘度計を用いて25℃、回転数60 rpmで測定した時の値である。

[0091] 多孔膜用スラリーを有機セパレーター上へ塗布する方法は、特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。中でも、均一な多孔膜が得られる点でディップ法やグラビア法が好ましい。乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、(遠)赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥温度は、使用する溶媒の種類によってかわる。溶媒を完全に除去するため

に、例えば溶媒にN-メチルピロリドン等の揮発性の低い溶媒を用いる場合には、送風式の乾燥機で120℃以上の高温で乾燥させることが好ましい。逆に揮発性の高い溶剤を用いる場合には100℃以下の低温において乾燥させることもできる。

[0092] 得られる多孔膜の膜厚は、特に限定はされず、多孔膜が使用されるリチウムイオン二次電池の種類に応じて適宜設定できるが、薄すぎると均一な膜を形成できず、又厚すぎると電池内での体積（質量）あたりの容量（capacity）が減ることから、0.1~50μmが好ましく、0.2~10μmがより好ましく、0.5~10μmが特に好ましい。

[0093] 有機セパレーター上に形成される多孔膜は、非導電性粒子が結着剤を介して結着されてなり、非導電性粒子間の空隙が形成された構造を有する。この空隙中には電解液が浸透可能であるため、電池反応を阻害することはない。

[0094] 本発明において、多孔膜が形成される有機セパレーターの面は特に限定されず、リチウムイオン二次電池の正極側、負極側の何れの表面に成膜されてもよく、正極側、負極側の両者に成膜されてもよい。

[0095] （リチウムイオン二次電池）

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、電解液及びセパレーターを備えてなり、前記セパレーターが本発明のリチウムイオン二次電池用セパレーターである。

[0096] 正極、負極は、一般に、電極活物質を必須成分として含む電極活物質層が、集電体に付着してなる。

[0097] （電極活物質）

リチウムイオン二次電池用電極に用いられる電極活物質は、電解質中で電位をかける事により可逆的にリチウムイオンを挿入放出できるものであればよく、無機化合物でも有機化合物でも用いることができる。

[0098] リチウムイオン二次電池正極用の電極活物質（正極活物質）は、無機化合物からなるものと有機化合物からなるものとに大別される。無機化合物からな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、遷移金属硫化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、Fe、Co、Ni、Mn等が使用される。正極活物質に使用される無機化合物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiFeVO_4 などのリチウム含有複合金属酸化物； TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_2 等の遷移金属硫化物； $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 V_2O 、 P_2O_5 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物が挙げられる。これらの化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。有機化合物からなる正極活物質としては、例えば、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子を用いることもできる。電気伝導性に乏しい、鉄系酸化物は、還元焼成時に炭素源物質を存在させることで、炭素材料で覆われた電極活物質として用いてもよい。また、これら化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。

[0099] リチウムイオン二次電池用の正極活物質は、上記の無機化合物と有機化合物の混合物であってもよい。正極活物質の粒子径は、電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択されるが、負荷特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、50%体積累積径が、通常0.1~50 μm 、好ましくは1~20 μm である。50%体積累積径がこの範囲であると、充放電容量が大きい二次電池を得ることができ、かつ電極用スラリーおよび電極を製造する際の取扱いが容易である。50%体積累積径は、レーザー回折で粒度分布を測定することにより求めることができる。

[0100] リチウムイオン二次電池負極用の電極活物質（負極活物質）としては、たとえば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メゾカーボンマイクロビーズ、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料、ポリアセン等の導電性高分子などがあげられる。また、負極活物質としては、ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の金属やこれらの合金、前記金属又は合金の酸化物や硫酸塩が用いられる。加えて、金属リチウム、Li-Al、Li-Bi、Li-Cd、Li-Sn-Cd等のリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコン等を使用できる。電極活物質は、機械的改質法により表面に導電付与

材を付着させたものも使用できる。負極活物質の粒径は、電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択されるが、初期効率、負荷特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、50%体積累積径が、通常1~50 μ m、好ましくは15~30 μ mである。

[0101] 本発明において、電極活物質層は電極活物質の他に、結着剤（以下、「活物質層用結着剤」と記載することがある。）を含むことが好ましい。活物質層用結着剤を含むことにより電極中の電極活物質層の結着性が向上し、電極の捲回時等の工程上においてかかる機械的な力に対する強度が上がり、また電極中の電極活物質層が脱離しにくくなることから、脱離物による短絡等の危険性が小さくなる。

[0102] 活物質層用結着剤としては様々な樹脂成分を用いることができる。例えば、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリアクリル酸誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0103] 更に、下に例示する軟質重合体も活物質層用結着剤として使用することができる。

[0104] ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ブチルアクリレート・スチレン共重合体、ブチルアクリレート・アクリロニトリル共重合体、ブチルアクリレート・アクリロニトリル・グリシジルメタクリレート共重合体などの、アクリル酸またはメタクリル酸誘導体の単独重合体またはそれと共重合可能な単量体との共重合体である、アクリル系軟質重合体；

ポリイソブチレン、イソブチレン・イソプレンゴム、イソブチレン・スチレン共重合体などのイソブチレン系軟質重合体；

ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン・スチレンランダム共重合

体、イソプレン・スチレンランダム共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、イソプレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体などジエン系軟質重合体；

ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、ジヒドロキシポリシロキサンなどのケイ素含有軟質重合体；

液状ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、エチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体（EPDM）、エチレン・プロピレン・スチレン共重合体などのオレフィン系軟質重合体；

ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、酢酸ビニル・スチレン共重合体などビニル系軟質重合体；

ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エピクロルヒドリンゴムなどのエポキシ系軟質重合体；

フッ化ビニリデン系ゴム、四フッ化エチレン-プロピレンゴムなどのフッ素含有軟質重合体；

天然ゴム、ポリペプチド、蛋白質、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどのその他の軟質重合体などが挙げられる。これらの軟質重合体は、架橋構造を有したものであってもよく、また、変性により官能基を導入したものであってもよい。

[0105] 電極活物質層における活物質層用結着剤の量は、電極活物質100質量部に対して、好ましくは0.1~5質量部、より好ましくは0.2~4質量部、特に好ましくは0.5~3質量部である。電極活物質層における活物質層用結着剤量が前記範囲であることにより、電池反応を阻害せずに、電極から活物質が脱落するのを防ぐことができる。

[0106] 活物質層用結着剤は、電極を作製するために溶液もしくは分散液として調

製される。その時の粘度は、通常 $1 \text{ mPa} \cdot \text{S} \sim 300,000 \text{ mPa} \cdot \text{S}$ の範囲、好ましくは $50 \text{ mPa} \cdot \text{S} \sim 10,000 \text{ mPa} \cdot \text{S}$ である。前記粘度は、B型粘度計を用いて 25°C 、回転数 60 rpm で測定した時の値である。

- [0107] 本発明において、電極活物質層には、導電性付与材や補強材を含有していてもよい。導電付与材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボン繊維、カーボンナノチューブ等の導電性カーボンを使用することができる。黒鉛などの炭素粉末、各種金属のファイバーや箔などが挙げられる。補強材としては、各種の無機および有機の球状、板状、棒状または繊維状のフィラーが使用できる。導電性付与材を用いることにより電極活物質同士の電氣的接触を向上させることができ、リチウムイオン二次電池に用いる場合に放電レート特性を改善したり、することができる。導電性付与材の使用量は、電極活物質 100 質量部に対して通常 $0 \sim 20$ 質量部、好ましくは $1 \sim 10$ 質量部である。
- [0108] 電極活物質層は、これ単独で存在していてもよいが、集電体に付着した形で存在している。
- [0109] 電極活物質層は、電極活物質及び溶媒を含むスラリー（以下、「合剤スラリー」と呼ぶことがある。）を集電体に付着させて形成することができる。
- [0110] 溶媒としては、電極活物質層に活物質層用結着剤を含有させる場合は、これを溶解または粒子状に分散するものであればよいが、溶解するものが好ましい。活物質層用結着剤を溶解する溶媒を用いると、活物質層用結着剤が表面に吸着することにより電極活物質などの分散が安定化する。
- [0111] 合剤スラリーは、溶媒を含有し、電極活物質、活物質層用結着剤及び導電性付与材を分散させる。溶媒としては、前記結着剤を溶解し得るものを用いると、電極活物質や導電性付与材の分散性に優れるので好ましい。活物質層用結着剤が溶媒に溶解した状態で用いることにより、活物質層用結着剤が電極活物質などの表面に吸着してその体積効果により分散を安定化させていると推測される。

- [0112] 合剤スラリーに用いる溶媒としては、水および有機溶媒のいずれも使用できる。有機溶媒としては、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのアシロニトリル類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール類；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類があげられる。これらの溶媒は、単独または2種以上を混合して、乾燥速度や環境上の観点から適宜選択して用いることができる。中でも、本発明においては水への電極膨張特性の観点から、非水性溶媒を用いることが好ましい。
- [0113] 合剤スラリーには、さらに増粘剤などの各種の機能を発現する添加剤を含有させることができる。増粘剤としては、合剤スラリーに用いる有機溶媒に可溶性重合体が用いられる。具体的には、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体水素化物などが用いられる。
- [0114] さらに、合剤スラリーには、上記成分の他に、電池の安定性や寿命を高めるため、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、1,6-ジオキサスピロ[4,4]ノナン-2,7-ジオン、12-クラウン-4-エーテル等が使用できる。また、これらは後述する電解液に含有せしめて用いてもよい。
- [0115] 合剤スラリーにおける有機溶媒の量は、電極活物質や結着剤などの種類に応じ、塗工に好適な粘度になるように調整して用いる。具体的には、合剤スラリー中の、電極活物質、結着剤および他の添加剤を合わせた固形分の濃度が、好ましくは30~90質量%、より好ましくは40~80質量%となる量に調整して用いられる。
- [0116] 合剤スラリーは、電極活物質、必要に応じ添加される活物質層用結着剤、

導電性付与材、その他の添加剤、および有機溶媒を、混合機を用いて混合して得られる。混合は、上記の各成分を一括して混合機に供給し、混合してもよい。合剤スラリーの構成成分として、電極活物質、活物質層用結着剤、導電性付与材及び増粘剤を用いる場合には、導電性付与材および増粘剤を有機溶媒中で混合して導電材を微粒子状に分散させ、次いで活物質層用結着剤、電極活物質を添加してさらに混合することがスラリーの分散性が向上するので好ましい。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いることができるが、ボールミルを用いると導電性付与材、電極活物質の凝集を抑制できるので好ましい。

[0117] 合剤スラリーの粒度は、好ましくは $35\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $25\ \mu\text{m}$ 以下である。スラリーの粒度が上記範囲にあると、導電材の分散性が高く、均質な電極が得られる。

[0118] 集電体は、電気導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するとの観点から、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などの金属材料が好ましい。中でも、非水電解質リチウムイオン二次電池の正極用としてはアルミニウムが特に好ましく、負極用としては銅が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、厚さ $0.001\sim 0.5\ \text{mm}$ 程度のシート状のものが好ましい。集電体は、合剤の接着強度を高めるため、予め粗面化処理して使用するのが好ましい。粗面化方法としては、機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシ等が使用される。また、電極合剤層の接着強度や導電性を高めるために、集電体表面に中間層を形成してもよい。

[0119] 電極活物質層の製造方法は、前記集電体の少なくとも片面、好ましくは両面に電極活物質層を層状に結着させる方法であればよい。例えば、前記合剤スラリーを集電体に塗布、乾燥し、次いで、 $120\ ^\circ\text{C}$ 以上で1時間以上加熱

処理して電極活物質層を形成する。合剤スラリーを集電体へ塗布する方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。

[0120] 次いで、金型プレスやロールプレスなどを用い、加圧処理により電極の合剤の空隙率を低くすることが好ましい。空隙率の好ましい範囲は5%~15%、より好ましくは7%~13%である。空隙率が高すぎると充電効率や放電効率が悪化する。空隙率が低すぎる場合は、高い体積容量が得難かったり、合剤が剥がれ易く不良を発生し易いといった問題を生じる。さらに、硬化性の重合体を用いる場合は、硬化させることが好ましい。

[0121] 電極活物質層の厚みは、正極、負極とも、通常5~300 μm であり、好ましくは10~250 μm である。

[0122] (電解液)

電解液としては、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。支持電解質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、特に制限はないが、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。中でも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示す LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。これらは、二種以上を併用してもよい。解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導度が高くなるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0123] 電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、ジメチルカーボネート(DMC)、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピレンカーボネート

ト（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、メチルエチルカーボネート（MEC）などのカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチルなどのエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物類；が好適に用いられる。またこれらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いのでカーボネート類が好ましい。用いる溶媒の粘度が低いほどリチウムイオン伝導度が高くなるので、溶媒の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0124] 電解液中における支持電解質の濃度は、通常1～30質量%、好ましくは5質量%～20質量%である。また、支持電解質の種類に応じて、通常0.5～2.5モル/Lの濃度で用いられる。支持電解質の濃度が低すぎても高すぎてもイオン導電度は低下する傾向にある。用いる電解液の濃度が低いほど重合体粒子の膨潤度が大きくなるので、電解液の濃度によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0125] リチウムイオン二次電池の具体的な製造方法としては、例えば、正極と負極とを本発明のセパレーターを介して重ね合わせ、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口する方法が挙げられる。本発明のセパレーターは、両面または片面に多孔膜が塗布されてなる。また必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をすることもできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

[0126] （実施例）

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、本実施例における部および%は、特記しない限り質量基準である。

実施例および比較例において、各種物性は以下のように評価する。

[0127] <セパレーター変形性>

幅65mm、長さ500mm、厚さ25 μ mの乾式法により製造された単層のポリプロピレン製セパレーター上に多孔膜用スラリーを塗工し、90℃にて20分間乾燥して多孔膜付セパレーターを得る。この多孔膜付セパレーターについて、皺の有無を目視にて観察する。この観察を10枚の試験片に対して行い、皺が観察された試験片の枚数が、1枚以下である場合をA、2枚～4枚である場合をB、5枚以上である場合をCとする。

[0128] また、乾燥後の多孔膜付セパレーターの長さa (mm)を測定し、セパレーター変形率(= $a / 500 \times 100$) %を求める。セパレーター変形率が98%以上のものをA、95%以上98%未満のものをB、90%以上95%未満のものをC、90%未満のものをDとして判断する。セパレーター変形率が大きいほど、セパレーターの変形が少なく、膜平滑性に優れることを示す。

[0129] <多孔膜用スラリーにおける無機粒子の分散性>

レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて多孔膜用スラリー中の無機粒子の分散粒子径を測定し、体積平均粒子径D50を求める。下記基準で分散性を判断する。分散粒子径が1次粒子(無機粒子の体積平均粒子径)に近いほど凝集性が小さく分散が進んでいることを示している。

A : 0.5 μ m未満

B : 0.5 μ m以上～1.0 μ m未満

C : 1.0 μ m以上～2.0 μ m未満

D : 2.0以上～5.0 μ m未満

E : 5.0 μ m以上

[0130] <サイクル特性>

10セルのコイン型電池を0.2Cの定電流法によって4.3Vに充電し、3.0Vまで放電する充放電を繰り返し、電気容量を測定する。10セルの平均値を測定値とし、50サイクル終了時の電気容量と5サイクル終了時の電気容量の比(%)で表される充放電容量保持率を求め、下記基準でサイクル特性を評価する。この値が高いほど長期サイクル特性に優れている。

- A : 80%以上
- B : 70%以上80%未満
- C : 60%以上70%未満
- D : 50%以上60%未満
- E : 40%以上50%未満
- F : 30%以上40%未満
- G : 30%未満

[0131] (実施例1)

<重合体の作製>

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水300部、*n*-ブチルアクリレート41部、エチルアクリレート41.5部、アクリロニトリル15部、グリシジルメタクリレート2.0部、2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸0.5部および分子量調整剤として*t*-ドデシルメルカプタン0.05部、重合開始剤として過硫酸カリウム0.3部を入れ、十分に攪拌した後、70°Cに加温して重合し、重合体粒子水分散液を得た。固形分濃度から求めた重合転化率はほぼ99%であった。この重合体粒子水分散液100部に*N*-メチルピロリドン（以下、「NMP」と記載することがある。）320部を加え、減圧下に水を蒸発させて、共重合体（以下、「重合体A」という。）のNMP溶液を得た。重合体Aの溶液の固形分濃度は8質量%であった。また、この重合体Aのガラス転移温度は-5°Cであった。重合体A中の、(メタ)アクリロニトリル単量体単位と(メタ)アクリル酸エステル単量体単位との比率(=(メタ)アクリロニトリル単量体単位/(メタ)アクリル酸エステル単量体単位)は15/82.5、(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の合計含有割合は97.5%、熱架橋性の架橋性基(エポキシ基)の含有割合は熱架橋性の架橋性基を含有する単量体(グリシジルメタクリレート)の割合で2%、親水性基(スルホン酸基)の含有割合は親水性基を含有する単量体(2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸)の割合で0.5%であった。

[0132] <多孔膜用スラリーの作成>

無機粒子（アルミナ、体積平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ ）と重合体Aとを、100 : 3（固形分相当比）となるように混合し、更にN-メチルピロリドンで固形分濃度が40%になるように混合し、次いでビーズミルを用いて分散させて多孔膜用スラリー1を調製した。得られた多孔膜スラリー1の分散粒子径を測定した。結果を表1に示す。

[0133] <多孔膜付セパレーターの作製>

前記多孔膜用スラリー1を、幅65mm、長さ500mm、厚さ $25\mu\text{m}$ の乾式法により製造された単層のポリプロピレン製セパレーター（気孔率55%）の片面に乾燥後の厚さが $10\mu\text{m}$ になるようにワイヤーバーを用いて塗工し、次いで 90°C で20分間乾燥することにより、多孔膜を形成し多孔膜付セパレーター1を得た。得られた多孔膜付セパレーター1のセパレーター変形性を評価した。その結果を表1に示す。

[0134] <負極電極の製造>

負極活物質として粒子径 $20\mu\text{m}$ 、比表面積 $4.2\text{m}^2/\text{g}$ のグラファイトを98部と、活物質層用結着剤としてSBR（ガラス転移温度： -10°C ）を固形分相当で1部とを混合し、更にカルボキシメチルセルロース（CMC）を1部加えてプラネタリーミキサーで混合してスラリー状の負極用電極組成物（負極用合剤スラリー）を調製した。この負極用電極組成物を厚さ 0.01mm の銅箔の片面に塗布し、 120°C で3時間乾燥した後、ロールプレスして負極活物質層の厚さが $80\mu\text{m}$ の負極電極を得た。

[0135] <電池の作製>

次いで、得られた負極電極を直径13mmφの円形に、厚さ 0.5mm のリチウム金属箔を直径16mmφの円形に、得られた多孔膜付セパレーターを18mmφの円形に、それぞれ打ち抜いた。そして、負極電極の活物質層面に多孔膜付セパレーター1、正極としてリチウム金属膜をこの順に積層し、これをポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器中に収納した。なお、多孔膜付セパレーター1は、多孔膜層が負極電

極の活物質層面側になるように積層した。この容器中に電解液（EC/DEC = 1/2、1M LiPF₆）を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ0.2mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径20mm、厚さ約3.2mmのリチウムイオン二次電池を製造した（コインセルCR2032）。得られた電池についてサイクル特性を測定した。結果を表1に示す。

[0136]（実施例2）

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水300部、n-ブチルアクリレート51部、エチルアクリレート41.5部、アクリロニトリル5部、グリシジルメタクリレート2.0部、2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸0.5部および分子量調整剤としてt-ドデシルメルカプタン0.05部、重合開始剤として過硫酸カリウム0.3部を入れ、十分に攪拌した後、70℃に加温して重合し、重合体粒子水分散液を得た。固形分濃度から求めた重合転化率はほぼ99%であった。この重合体粒子水分散液100部にNMP320部を加え、減圧下に水を蒸発させて、共重合体（以下、「重合体B」という。）のNMP溶液を得た。重合体Bの溶液の固形分濃度は8質量%であった。また、この重合体Bのガラス転移温度は-25℃であった。重合体B中の、（メタ）アクリロニトリル単量体単位と（メタ）アクリル酸エステル単量体単位との比率（=（メタ）アクリロニトリル単量体単位/（メタ）アクリル酸エステル単量体単位）は5/92.5、（メタ）アクリロニトリル単量体単位及び（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の合計含有割合は97.5%、熱架橋性の架橋基（エポキシ基）の含有割合は熱架橋性の架橋性基を含有する単量体（グリシジルメタクリレート）の割合で2%、親水性基（スルホン酸基）の含有割合は親水性基を含有する単量体（2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸）の割合で0.5%であった。

[0137] 実施例1において、結着剤として重合体Aのかわりに重合体Bを用いた他は、実施例1と同様に多孔膜スラリー2、多孔膜付セパレーター2及び電池

を作製した。そして、作製した多孔膜用スラリー2における無機粒子の分散性、多孔膜付セパレーター2のセパレーター変形性及び電池のサイクル特性を評価した。結果を表1に示す。

[0138] (実施例3)

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水300部、*n*-ブチルアクリレート83部、アクリロニトリル15部、グリシジルメタクリレート2.0部および分子量調整剤として α -ドデシルメルカプタン0.05部、重合開始剤として過硫酸カリウム0.3部を入れ、十分に攪拌した後、70°Cに加温して重合し、重合体粒子水分散液を得た。固形分濃度から求めた重合転化率はほぼ99%であった。この重合体粒子水分散液100部にNMP320部を加え、減圧下に水を蒸発させて、共重合体(以下、「重合体C」という。)のNMP溶液を得た。重合体Cの溶液の固形分濃度は9質量%であった。また、この重合体Cのガラス転移温度は-15°Cであった。重合体C中の(メタ)アクリロニトリルの単量体単位と(メタ)アクリル酸エステル単量体単位との比率(=(メタ)アクリロニトリル単量体単位/(メタ)アクリル酸エステル単量体単位)は15/83、(メタ)アクリロニトリル単量体単位及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の合計含有割合は98%、熱架橋性の架橋性基(エポキシ基)の含有割合は熱架橋性の架橋性基を含有する単量体(グリシジルメタクリレート)の割合で2%、親水性基の含有割合は0%であった。

[0139] 実施例1において、結着剤として重合体Aのかわりに重合体Cを用いた他は、実施例1と同様に多孔膜用スラリー3、多孔膜付セパレーター3及び電池を作製した。そして、作製した多孔膜スラリー3における無機粒子の分散性、多孔膜付セパレーター3のセパレーター変形性及び電池のサイクル特性を評価した。結果を表1に示す。

[0140] (実施例4)

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水300部、エチルアクリレート84.5部、アクリロニトリル15部、アリルグリシジルエーテル0.

5部および分子量調整剤としてt-ドデシルメルカプタン0.05部、重合開始剤として過硫酸カリウム0.3部を入れ、十分に攪拌した後、70℃に加温して重合し、重合体粒子水分散液を得た。固形分濃度から求めた重合転化率はほぼ99%であった。この重合体粒子水分散液100部にNMP320部を加え、減圧下に水を蒸発させて、共重合体（以下、「重合体D」という。）NMP溶液を得た。重合体Dの溶液の固形分濃度は10質量%であった。また、この重合体Dのガラス転移温度は2℃であった。重合体D中の、（メタ）アクリロニトリル単量体単位と（メタ）アクリル酸エステル単量体単位との比率（＝（メタ）アクリロニトリル単量体単位／（メタ）アクリル酸エステル単量体単位）は15／84.5、（メタ）アクリロニトリル単量体単位及び（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の合計含有割合は99.5%、熱架橋性の架橋性基（エポキシ基）の含有割合は熱架橋性基を含有する単量体（アリルグリシジルエーテル）の割合で0.5%、親水性基の含有割合は0%であった。

[0141] 実施例1において、結着剤として重合体Aのかわりに重合体Dを用いた他は、実施例1と同様に多孔膜用スラリー4、多孔膜付きセパレーター4及び電池を作製した。そして、作製した多孔膜スラリー4における無機粒子の分散性、多孔膜付セパレーター4のセパレーター変形性及び電池のサイクル特性を評価した。結果を表1に示す。サイクル特性は、実用上問題ないレベルであるが、実施例1～3に比べると劣る。

[0142] （比較例1～4）

実施例1において、多孔膜用結着剤として重合体Aのかわりに表1記載のポリマーを用いた他は、実施例1と同様に多孔膜用スラリー、多孔膜付セパレーター及び電池を作製した。そして、作製した多孔膜スラリーにおける無機粒子の分散性、多孔膜付セパレーターのセパレーター変形性及び電池のサイクル特性を評価した。結果を表1に示す。

[0143] なお、表1中の「PBA」はポリブチルアクリレート、「PEO」はポリエチレンオキサイド、「PVDF」はポリフッ化ビニリデン、「PAN」は

ポリアクリロニトリルを表す。

[表1]

	多孔膜用結着剤	セパレーター変形性		無機粒子分散性	サイクル特性
		皺の有無	変形率		
実施例1	重合体A	A	A	A	A
実施例2	重合体B	A	A	A	B
実施例3	重合体C	A	A	A	B
実施例4	重合体D	A	A	B	C
比較例1	PBA	A	A	C	F
比較例2	PEO	A	B	E	G
比較例3	PVDF	B	D	C	B
比較例4	PAN	C	D	C	B

[0144] 表1の結果より、多孔膜を構成する結着剤が（メタ）アクリロニトリル単量体単位及び（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含む共重合体である時に、多孔膜スラリー中の無機粒子の分散性に優れ、有機セパレーター上への塗工時の変形性を抑制することができ（すなわち、膜平滑性に優れる）、これを備えるリチウムイオン二次電池は高い長期サイクル特性を有する。実施例の中でも、結着剤を構成する共重合体として、（メタ）アクリロニトリル単量体単位と（メタ）アクリル酸エステル単量体単位との質量比率が10/90~20/80の範囲であり、かつ、熱架橋性の架橋性基及び親水性基を含有するものを用いた実施例1では、セパレーター変形性（すなわち、膜平滑性）、無機粒子の分散性、長期サイクル特性が最も優れる。

請求の範囲

- [請求項1] 有機セパレーター上に、非導電性粒子及び結着剤を含む多孔膜が積層されてなり、
- 前記結着剤が（メタ）アクリロニトリル単量体単位及び（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含む共重合体を含んでなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレーター。
- [請求項2] 前記結着剤において、共重合体中の（メタ）アクリロニトリル単量体単位と（メタ）アクリル酸エステル単量体単位との比率（＝（メタ）アクリロニトリル単量体単位／（メタ）アクリル酸エステル単量体単位）が、質量比で5／95～50／50の範囲にある請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。
- [請求項3] 前記結着剤において、共重合体中の（メタ）アクリロニトリル単量体単位及び（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の合計含有割合が50質量%以上である請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。
- [請求項4] 前記結着剤が、加熱またはエネルギー線照射により架橋可能なものである請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。
- [請求項5] 前記結着剤において、共重合体が、熱架橋性の架橋性基を含み、前記熱架橋性の架橋性基が、エポキシ基、N-メチロールアミド基、及びオキサゾリン基からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。
- [請求項6] 前記結着剤において、共重合体が、更に、カルボン酸基、ヒドロキシル基及びスルホン酸基からなる群から選ばれる親水性基を少なくとも1種含むものである請求項1～5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。
- [請求項7] 非導電性粒子、（メタ）アクリロニトリルの単量体単位及び（メタ

) アクリル酸エステルの単量体単位を含む共重合体を含んでなる結着剤、並びに溶媒を含む多孔膜用スラリーを、有機セパレーター上に塗布し、次いで乾燥することを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレーターの製造方法。

[請求項8] 正極、負極、電解液及び請求項 1～6 のいずれかに記載のセパレーターを備えてなるリチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M2/16(2006.01) i, H01M10/052(2010.01) i, H01M10/0566(2010.01) 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, H01M10/052, H01M10/0566		
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 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010		
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.
A	WO 2007/108426 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), claim 3; paragraphs [0018], [0057], [0068] & US 2009/0136848 A1 claim 6; paragraphs [0020], [0092], [0110]	1-8
A	JP 2001-319634 A (Celgard Inc.), 16 November 2001 (16.11.2001), claim 4; paragraphs [0015] to [0024]; fig. 2 & EP 1146576 A1 claim 4; paragraphs [0013] to [0022]; fig. 2 & US 6432586 B1	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 25 March, 2010 (25.03.10)		Date of mailing of the international search report 06 April, 2010 (06.04.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)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 (IPC)) Int.Cl. H01M2/16, H01M10/052, H01M10/0566										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2010年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2010年	日本国実用新案登録公報	1996-2010年	日本国登録実用新案公報	1994-2010年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2010年									
日本国実用新案登録公報	1996-2010年									
日本国登録実用新案公報	1994-2010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								
A	WO 2007/108426 A1 (三洋電機株式会社) 2007.09.27, 請求の範囲[3], [0018], [0057], [0068] & US 2009/0136848 A1, claim 6, [0020], [0092], [0110]	1-8								
A	JP 2001-319634 A (セルガード, インコーポレイテッド) 2001.11.16, 【請求項4】 , 【0015】 - 【0024】 , 【図2】 & EP 1146576 A1, claim 4, [0013]-[0022], Fig.2 & US 6432586 B1	1-8								
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 25.03.2010	国際調査報告の発送日 06.04.2010									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 守安 太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 9347								