

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-348280

(P2006-348280A)

(43) 公開日 平成18年12月28日(2006.12.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 9/28 (2006.01)	C08J 9/28 CER	4F074
B32B 5/32 (2006.01)	C08J 9/28 CEZ	4F100
C08L 79/08 (2006.01)	B32B 5/32	4J002
C08K 3/22 (2006.01)	C08L 79/08 C	5H021
B32B 27/34 (2006.01)	C08K 3/22	5H029
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-137474 (P2006-137474)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成18年5月17日 (2006.5.17)		住友化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2005-147665 (P2005-147665)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(32) 優先日	平成17年5月20日 (2005.5.20)	(74) 代理人	100093285
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 久保山 隆
		(74) 代理人	100113000
			弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100119471
			弁理士 榎本 雅之
		(72) 発明者	佐藤 裕之
			茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社
			内
		(72) 発明者	篠原 泰雄
			茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社
			内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 多孔質フィルムおよび積層多孔質フィルム

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、高い耐熱性を損なうことなく長期保存安定性が良好な電池およびキャパシターを得ることができるセパレーターを与える多孔質フィルムおよび積層多孔質フィルムを提供することにある。

【解決手段】熱分解開始温度が200 以上である重合体およびその原料モノマーを含有し、該原料モノマーの割合が、該重合体およびその原料モノマーの総重量中0.05重量%以上5重量%以下であることを特徴とする多孔質フィルム。熱分解開始温度が200 以上である重合体が含窒素芳香族重合体である前記の多孔質フィルム。上記多孔質フィルムと熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムとが接して積層されてなる積層多孔質フィルム。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱分解開始温度が 200 以上である重合体およびその原料モノマーを含有し、該原料モノマーの割合が、該重合体およびその原料モノマーの総重量中 0.05 重量%以上 5 重量%以下であることを特徴とする多孔質フィルム。

【請求項 2】

熱分解開始温度が 200 以上である重合体が含窒素芳香族重合体である請求項 1 記載の多孔質フィルム。

【請求項 3】

含窒素芳香族重合体が芳香族ポリイミドである請求項 2 記載の多孔質フィルム。

10

【請求項 4】

含窒素芳香族重合体が芳香族ポリアミドイミドである請求項 2 記載の多孔質フィルム。

【請求項 5】

さらに有機粉末および / または無機粉末を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の多孔質フィルム。

【請求項 6】

さらにアルミナを含有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の多孔質フィルム。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の多孔質フィルムと熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムとが接して積層されてなる積層多孔質フィルム。

20

【請求項 8】

熱可塑性樹脂がポリエチレンである請求項 7 記載の積層多孔質フィルム。

【請求項 9】

無孔化温度が 180 未満である請求項 7 または 8 記載の積層多孔質フィルム。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の多孔質フィルムからなることを特徴とするセパレーター。

【請求項 11】

請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の積層多孔質フィルムからなることを特徴とするセパレーター。

30

【請求項 12】

空孔率が 20 体積%以上 90 体積%以下である請求項 10 または 11 記載のセパレーター。

【請求項 13】

ガーレー法による透気度が 20 秒 / 100 cc 以上 2000 秒 / 100 cc である請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載のセパレーター。

【請求項 14】

請求項 10 ~ 13 のいずれかに記載のセパレーターを有することを特徴とする電池。

【請求項 15】

請求項 10 ~ 13 のいずれかに記載のセパレーターを有することを特徴とするリチウム二次電池。

40

【請求項 16】

請求項 10 ~ 13 のいずれかに記載のセパレーターを有することを特徴とするキャパシター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は多孔質フィルムおよび積層多孔質フィルムに関する。さらに詳しくは、セパレーターに用いられる多孔質フィルムおよび積層多孔質フィルムに関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

多孔質フィルムおよび積層多孔質フィルムは、電池、キャパシター等に用いるセパレーターとして用いられている。電池は、正極、負極等の電極、電解液およびセパレーターを主な構成部材とする。前記セパレーターには、高い耐熱性を示すことが求められており、高い耐熱性を示すセパレーターとしては、ポリイミド樹脂を主成分とする合成樹脂よりなるセパレーターが提案されている（例えば、特許文献 1 参照。 ）。

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】特開昭 6 2 - 3 7 8 7 1 号公報（第 1 頁～第 2 頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【 0 0 0 4 】

しかしながら、従来のセパレーターを有する電池およびキャパシターは、長期保存安定性が十分でなかった。

本発明の目的は、高い耐熱性を損なうことなく長期保存安定性が良好な電池およびキャパシターを得ることができるセパレーターを与える多孔質フィルムおよび積層多孔質フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

【 0 0 0 6 】

20

すなわち本発明は、下記の＜ 1 ＞～＜ 1 6 ＞を提供するものである。

＜ 1 ＞熱分解開始温度が 2 0 0 以上である重合体およびその原料モノマーを含有し、該原料モノマーの割合が、該重合体およびその原料モノマーの総重量中 0 . 0 5 重量 % 以上 5 重量 % 以下であることを特徴とする多孔質フィルム。

＜ 2 ＞熱分解開始温度が 2 0 0 以上である重合体が含窒素芳香族重合体である前記＜ 1 ＞記載の多孔質フィルム。

＜ 3 ＞含窒素芳香族重合体が芳香族ポリイミドである前記＜ 2 ＞記載の多孔質フィルム。

＜ 4 ＞含窒素芳香族重合体が芳香族ポリアミドイミドである前記＜ 2 ＞記載の多孔質フィルム。

＜ 5 ＞さらに有機粉末および / または無機粉末を含有する前記＜ 1 ＞～＜ 4 ＞のいずれかに記載の多孔質フィルム。 30

＜ 6 ＞さらにアルミナを含有する前記＜ 1 ＞～＜ 4 ＞のいずれかに記載の多孔質フィルム。

＜ 7 ＞前記＜ 1 ＞～＜ 6 ＞のいずれかに記載の多孔質フィルムと熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムとが接して積層されてなる積層多孔質フィルム。

＜ 8 ＞熱可塑性樹脂がポリエチレンである前記＜ 7 ＞記載の積層多孔質フィルム。

＜ 9 ＞無孔化温度が 1 8 0 未満である前記＜ 7 ＞または＜ 8 ＞記載の積層多孔質フィルム。

＜ 1 0 ＞前記＜ 1 ＞～＜ 6 ＞のいずれかに記載の多孔質フィルムからなることを特徴とするセパレーター。 40

＜ 1 1 ＞前記＜ 7 ＞～＜ 9 ＞のいずれかに記載の積層多孔質フィルムからなることを特徴とするセパレーター。

＜ 1 2 ＞空孔率が 2 0 体積 % 以上 9 0 体積 % 以下である前記＜ 1 0 ＞または＜ 1 1 ＞記載のセパレーター。

＜ 1 3 ＞ガーレー法による透気度が 2 0 秒 / 1 0 0 c c 以上 2 0 0 0 秒 / 1 0 0 c c である前記＜ 1 0 ＞～＜ 1 2 ＞のいずれかに記載のセパレーター。

＜ 1 4 ＞前記＜ 1 0 ＞～＜ 1 3 ＞のいずれかに記載のセパレーターを有することを特徴とする電池。

＜ 1 5 ＞前記＜ 1 0 ＞～＜ 1 3 ＞のいずれかに記載のセパレーターを有することを特徴とするリチウム二次電池。 50

< 1 6 > 前記 < 1 0 > ~ < 1 3 > のいずれかに記載のセパレーターを有することを特徴とするキャパシター。

【発明の効果】

【0007】

本発明の多孔質フィルムからなるセパレーターおよび積層多孔質フィルムからなるセパレーターを用いて得られる電池およびキャパシターは、長期保存安定性に優れるため、本発明は工業的に極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下に本発明について詳しく説明する。

10

本発明の多孔質フィルムは、熱分解開始温度が200 以上である重合体およびその原料モノマーを含有し、該原料モノマーの割合が、該重合体およびその原料モノマーの総重量中0.05重量%以上5重量%以下であることを特徴とする。該原料モノマーの割合は、好ましくは前記総重量中0.08重量%以上1重量%以下であり、さらに好ましくは0.1重量%以上0.5重量%以下である。該原料モノマーの割合が前記総重量中5重量%を超えると、多孔質フィルムからなるセパレーターを有する電池およびキャパシターの長期保存安定性が低下する傾向があるので好ましくない。また、該原料モノマーの割合が前記総重量中0.05重量%未満では、多孔質フィルムからなるセパレーターを有する電池およびキャパシターを製造するに際し、セパレーターと電極との密着性が十分でない傾向があり、好ましくない。

20

【0009】

熱分解開始温度が200 以上である重合体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート等の含酸素芳香族重合体、後述の含窒素芳香族重合体等が挙げられる。ポリエチレンテレフタレートは、原料モノマーとしてエチレングリコールおよびテレフタル酸を用いこれらの縮合重合により得られ、ポリブチレンテレフタレートは、原料モノマーとしてブチレングリコールおよびテレフタル酸を用いこれらの縮合重合により得られ、ポリエチレンイソフタレートは、原料モノマーとしてエチレングリコールおよびイソフタル酸を用いこれらの縮合重合により得られる。また、原料モノマーとして、テレフタル酸の代わりにテレフタル酸ジクロライドを用いてもよいし、イソフタル酸の代わりにイソフタル酸ジクロライドを用いてもよい。

30

【0010】

これらの重合体の熱分解開始温度は220 以上がより好ましく、300 以上のものがさらに好ましい。熱分解開始温度が200 未満だと、本発明の多孔質フィルムからなるセパレーターを電池に用いたときに、電池短絡等による電池内部温度上昇時に、電池の絶縁性を維持できない場合がある。これらの熱分解開始温度が200 以上である重合体の中でも、操作性の観点で、含窒素芳香族重合体が好ましい。

【0011】

前記の含窒素芳香族重合体としては、本発明の多孔質フィルムからなるセパレーターを有する電池およびキャパシターの長期保存安定性をより向上させる意味で、アミドイミド基を含有する芳香族重合体、イミド基を含有する芳香族重合体、エステル基およびイミド基を含有する芳香族重合体、エステル基およびアミド基を含有する芳香族重合体が好ましく、これらの中でも、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリエステルアミドがより好ましく、さらにより好ましくは、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリイミドである。

40

【0012】

前記の含窒素芳香族重合体の数平均分子量は、2000 以上であり、5000 以上50000 以下が好ましい。該重合体の数平均分子量が2000 未満では、本発明の多孔質フィルムの強度が低下してしまう場合があり、該多孔質フィルムからなるセパレーターを有する電池およびキャパシターの安全性に問題が出てくる場合がある。また、該重合体の数平均分子量が50000 を超える場合は後述の極性有機溶媒に溶解させる際の溶解性が十

50

分でないときがある。

【0013】

前記の芳香族ポリアミドイミドとしては、原料モノマーとして芳香族ジカルボン酸および芳香族ジイソシアネートを用いてこれらの縮合重合から得られるもの、原料モノマーとして芳香族二酸無水物および芳香族ジイソシアネートを用いてこれらの縮合重合から得られるものが挙げられる。芳香族ジカルボン酸の具体例としてはイソフタル酸、テレフタル酸などが挙げられる。また芳香族二酸無水物の具体例としては無水トリメリット酸などが挙げられる。芳香族ジイソシアネートの具体例としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、オルソトリレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネートなどが挙げられる。

10

【0014】

前記芳香族ポリイミドとしては、原料モノマーとして芳香族の二酸無水物およびジアミンを用いてこれらの縮合重合から得られるものが挙げられる。芳香族の二酸無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物、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'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。またジアミンの具体例としては、オキシジアニリン、パラフェニレンジアミン、ベンゾフェノンジアミン、3,3'-メチレンジアニリン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾスルフォンなどが挙げられる。

20

【0015】

前記の芳香族ポリエステルアミドとしては、原料モノマーとして芳香族カルボン酸クロライドおよび芳香族アミンを用いてこれらの縮合重合から得られるもの、芳香族アルコールおよび芳香族アミンを用いてこれらの縮合重合から得られるものが挙げられる。

【0016】

本発明の多孔質フィルムは、さらに有機粉末および/または無機粉末を含有することが好ましい。この場合、有機粉末および/または無機粉末の添加量を変化させることにより、得られる多孔質フィルムの空孔率を制御することができる。該有機粉末および/または無機粉末の粒径は、多孔質フィルムの強度特性および平滑性を維持する観点から、一次粒子の平均粒径で1.0 μm以下であることが好ましく、操作性の観点から、0.01 μm以上であることが好ましい。該有機粉末および/または無機粉末の添加量は多孔質フィルムの強度特性を維持する観点から、多孔質フィルム総重量に対して、20重量%以上95重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは30重量%以上91重量%以下である。該有機粉末および/または無機粉末の形状としては、例えば球状、棒状等が挙げられるが、球状であることが好ましい。

30

【0017】

上記の有機粉末としては、例えば、スチレン、ビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸メチル等の単独あるいは2種類以上の共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド等のフッ素系樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；ポリオレフィン；ポリメタクリレート等の有機物からなる粉末が挙げられる。該有機粉末は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。これらの有機粉末の中でも、化学的安定性の点で、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。

40

上記の無機粉末としては、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩等の無機物からなる粉末が挙げられ、具体的に例示すると、アルミナ、シリカ、二酸化チタン、または炭酸カルシウム等からなる粉末が挙げられる。該無機粉末は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いることもできる。これらの無機粉末の中でも、化学的安定性の点で、アルミナが好ましい。

50

【 0 0 1 8 】

また本発明は、上記の多孔質フィルムと熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムとが接して積層されてなる積層多孔質フィルムである。該熱可塑性樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン等のポリエチレン、もしくはそれらの低分子量ワックス分、またはポリプロピレン等のポリオレフィンが好適に用いられる。また、これらのポリオレフィンは2種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 1 9 】

本発明の積層多孔質フィルムは、無孔化温度が180 未満のものが好ましい。この場合、無孔化温度とは、積層多孔質フィルムの孔が閉じることによって、電池およびキャパシターにおいて、イオンおよび/または電子が実質的に電極間で移動することができなくなる温度をいう。

10

【 0 0 2 0 】

また本発明のセパレーターは、上記の本発明の多孔質フィルムまたは上記の本発明の積層多孔質フィルムからなることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

本発明のセパレーターの空孔率としては、20体積%以上90体積%以下であることが好ましく、30体積%以上80体積%以下がさらに好ましい。該空孔率が20体積%未満だと、セパレーターのイオン透過性および/または電解液含浸性が低下してしまう場合があり、得られる電池およびキャパシターの負荷特性やサイクル性等の性能が低下してしまう場合がある。また該空孔率が90体積%を超えると、セパレーターの強度が低下してしまう場合があり、得られる電池およびキャパシターの絶縁性を維持できない場合がある。該空孔率は後述の方法によって求めることができる。

20

【 0 0 2 2 】

本発明のセパレーターの透気度としては、ガーレー法による透気度において、20秒/100cc以上2000秒/100ccであることが好ましい。該透気度が20秒/100cc未満だと、セパレーターの強度が低下してしまう場合があり、得られる電池およびキャパシターの絶縁性を維持できない場合がある。また該透気度が2000秒/100ccを超えると、セパレーターのイオン透過性および/または電解液含浸性が低下してしまう場合があり、得られる電池およびキャパシターの負荷特性やサイクル性等の性能が低下してしまう場合がある。ガーレー法による透気度は、後述の方法により求めることができる。

30

【 0 0 2 3 】

前記のセパレーターの厚みとしては、5 μ m以上100 μ m以下が好ましく、5 μ m以上50 μ m以下がより好ましく、5 μ m以上30 μ m以下がさらに好ましい。該厚みが5 μ m未満では、セパレーターの強度が低下し、取扱いが困難になってしまう場合がある。また該厚みが100 μ mを超えるとセパレーターの体積増加により、得られる電池およびキャパシターの電気容量が小さくなる傾向がある。

【 0 0 2 4 】

本発明の積層多孔質フィルムは、本発明の多孔質フィルムの少なくとも1層と熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムの少なくとも1層とが接して積層されていればよく、それぞれの層が2層以上積層されていてもよい。

40

【 0 0 2 5 】

次に、本発明の多孔質フィルムを製造する方法について、含窒素芳香族重合体およびその原料モノマーを含有する多孔質フィルムを製造する場合を例に挙げて説明する。

本発明における含窒素芳香族重合体は、2種以上の上記の原料モノマーを縮合重合させることにより得ることができる。原料モノマーは、原料モノマー中に存在する不純物も含むものである。該不純物としては、1)原料モノマーが酸素、水分等により変質したもの、2)原料モノマーを調整する際に使用した原料、等が挙げられる。これらの不純物は、縮合重合の結合部を有さない場合、縮合重合せずに、得られる多孔質フィルム中に原料モノマーとして存在することになる。原料モノマー中の不純物量としては、0.05重量%

50

以上 5 重量 % 未満が好ましく、0.08 重量 % 以上 1 重量 % 未満がより好ましい。また、原料モノマー間での縮合重合の反応性が低い場合においても、原料モノマーが反応せずに多孔質フィルム中に存在することになる。

【0026】

本発明における含窒素芳香族重合体の数平均重合度は、縮合重合時に用いる一方の原料モノマーおよび他方の原料モノマーの使用モル比率により制御することができる。この際、一方の原料モノマーが他方の原料モノマーに対してわずかに過剰とすることが好ましい。すなわち、一方の原料モノマーのモル数を、他方の原料モノマーのモル数に対して過剰にすることで、多孔質フィルム中の原料モノマー量を制御することができ、また数平均分子量を制御することができる。理論的には、目標とする数平均分子量 (n) と使用モル比率 (d) との間には、次式 (1) の関係が成り立ち、使用モル比率 (d) が大きくなると数平均分子量 (n) が小さくなり、結果として重合体中の原料モノマー濃度が高くなる傾向がある。この使用モル比率は、1.01 以上 1.05 以下であることが好ましく、1.02 以上 1.04 以下であることがより好ましい。

10

$$d = (n + 1) / n \quad (1)$$

【0027】

本発明の多孔質フィルムは、例えば下記 (a) ~ (e) の工程を含む方法により製造される。

(a) 含窒素芳香族重合体およびその原料モノマーを極性有機溶媒に溶解し、含窒素芳香族重合体およびその原料モノマーを含む溶液を調製する。

20

(b) 工程 (a) で得られた溶液を基材の表面に塗工して塗工膜を形成させる。

(c) 工程 (b) で得られた塗工膜から含窒素芳香族重合体およびその原料モノマーを析出させ、湿潤塗工膜を得る。

(d) 工程 (c) で得られた湿潤塗工膜を基材から剥離させ、湿潤塗工膜に含まれる極性有機溶媒を除去する。

(e) 工程 (d) で得られた極性有機溶媒除去後の塗工膜を乾燥して、多孔質フィルムを得る。

【0028】

工程 (a) において、溶液中の含窒素芳香族重合体およびその原料モノマーの濃度は、0.5 重量 % ~ 80 重量 % が好ましい。該濃度が 0.5 重量 % 未満では、得られる多孔質フィルムの強度が十分でない場合があり、得られる電池等の絶縁性を維持できない場合がある。該濃度が 80 重量 % を超えると溶液粘度が高かつ流動性がなくなり、塗工等の製造面で好ましくない場合がある。また極性有機溶媒としては、例えば、極性アミド系溶媒、または極性尿素系溶媒が挙げられる。該極性アミド系溶媒としては、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 - ピロリドン等が挙げられる。また該極性尿素系溶媒としては、N、N、N'、N' - テトラメチルウレア等が挙げられる。これらの中でも、化学的安定性の面で、N - メチル - 2 - ピロリドンが好ましい。

30

【0029】

工程 (b) において、工程 (a) で得られた溶液を、ベースフィルム、スチールベルト、ロール、ドラム等の基材の表面に塗工し、塗工膜を形成させる。ベースフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、表面を離型処理した紙等が使用される。また、スチールベルトとしては、その表面を鏡面加工した耐蝕性のあるものが好ましく使用される。また、ロールまたはドラムとしては、その表面を鏡面仕上げした耐蝕性のあるものが好ましく使用される。また、塗工の方法としては、例えばナイフ、ブレード、バー、グラビア、ダイ等の塗工方法があげられる。バー、ナイフ等の塗工が簡便であるが、工業的には、溶液が外気と接触しない構造のダイ塗工が好ましい。

40

【0030】

工程 (c) において、工程 (b) で得られる塗工膜から含窒素芳香族重合体およびその原料モノマーを析出させ、湿潤塗工膜を得る。該析出の方法としては、湿潤塗工膜が多孔

50

質となるので、具体的には、以下の１）、２）が好ましい。

１）工程（ｂ）で得られた塗工膜を、好ましくは２０以上の温度、所定湿度に制御した雰囲気中におき、含窒素芳香族重合体およびその原料モノマーを析出させ、湿潤塗工膜を得る方法。

２）工程（ｂ）で得られた塗工膜を、貧溶媒（含窒素芳香族重合体が溶解できない溶媒）中に浸漬させ、含窒素芳香族重合体およびその原料モノマーを析出させ、湿潤塗工膜を得る方法。

尚、上記１）において所定湿度に制御した雰囲気は、相対湿度５％以下の乾燥雰囲気であってもよいし、相対湿度３０％～９５％の湿潤雰囲気であってもよい。

【００３１】

工程（ｄ）において、工程（ｃ）で得られる湿潤塗工膜中に含有される極性有機溶媒を除去する。該除去の方法として、具体的には、以下の１'）または２'）が挙げられる。

１'）湿潤塗工膜と、上記極性有機溶媒を溶解できる、水、水溶液またはアルコール系溶液などの溶媒とを接触させることにより、極性有機溶媒を除去する方法。

２'）湿潤塗工膜を加熱することにより、極性有機溶媒を除去する方法。

方法１'）において、水を用いる場合には、金属イオンが低減されたイオン交換水を用いることが好ましい。方法２'）において、加熱温度は、熔融温度未満または分解温度未満であることが好ましい。除去としては、極性有機溶媒を完全に除去することが好ましいが、極性有機溶媒の一部が残っていてもよい。方法１'）の方が、工程（ａ）において、極性有機溶媒に添加剤として含有される無機塩類、縮合重合時に副生物として生じる無機塩類を除去することができるので好ましい。

【００３２】

工程（ｅ）において、工程（ｄ）で得られる湿潤塗工膜を、好ましくは熔融温度未満または分解温度未満で乾燥し、本発明の多孔質フィルムを得ることができる。

【００３３】

本発明の多孔質フィルムに有機粉末および／または無機粉末を含有させるには、工程（ａ）において、上記の有機粉末および／または無機粉末を、含窒素芳香族重合体およびその原料モノマーを含む溶液に添加し、分散化すればよい。分散化する装置としては、圧力式分散機（ゴーリンホモジナイザー、ナノマイザー）等が挙げられる。

【００３４】

次に、本発明の積層多孔質フィルムを製造する方法について説明する。

【００３５】

熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムの製法としては、例えば、特開２００３－１０５１２０で開示されている方法等により製造することができる。

【００３６】

本発明の積層多孔質フィルムは、例えば下記（ｆ）～（ｊ）の工程を含む方法により製造される。

（ｆ）含窒素芳香族重合体およびその原料モノマーを極性有機溶媒に溶解し、含窒素芳香族重合体およびその原料モノマーを含む溶液を調製する。

（ｇ）工程（ｆ）で得られた溶液を、熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルムの表面に塗工して塗工膜を形成させる。

（ｈ）工程（ｇ）で得られた塗工膜から含窒素芳香族重合体およびその原料モノマーを析出させ、湿潤塗工膜を形成させる。

（ｉ）工程（ｈ）で得られた湿潤塗工膜に含まれる極性有機溶媒を除去する。

（ｊ）工程（ｉ）で得られた極性有機溶媒除去後の塗工膜を乾燥して、積層多孔質フィルムを得る。

【００３７】

工程（ｆ）は、上記の工程（ａ）と同様に実施することができる。

【００３８】

工程（ｇ）は、工程（ｆ）で得られた溶液を、熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルム

10

20

30

40

50

上に塗工する以外は、上記の工程（b）と同様に実施することができる。

【0039】

工程（h）は、上記の工程（c）と同様に実施することができる。

【0040】

工程（i）は、上記の工程（d）と同様に実施することができる。

【0041】

工程（j）は、上記の工程（e）と同様に実施することができる。

【0042】

本発明の積層多孔質フィルムに有機粉末および/または無機粉末を含有させるには、工程（f）において、上記の有機粉末および/または無機粉末を、含窒素芳香族重合体およびその原料モノマーを含む溶液に添加し、分散化すればよい。分散化する装置としては、圧力式分散機（ゴーリンホモジナイザー、ナノマイザー）等が挙げられる。

【0043】

また本発明は、上記の本発明のセパレーターを有する電池に関するものである。

次に、本発明のセパレーターを有する電池について、該電池の例としてリチウム二次電池を挙げて説明する。

【0044】

リチウム二次電池としては、例えば、特開2002-054394号公報に開示されているような公知の技術を使用できる。すなわち、正極集電体に正極用電極合剤が塗布されてなる正極シート、負極集電体に負極用電極合剤が塗布されてなる負極シートおよび本発明のセパレーターを積層および巻回することにより得られる電極群を、電池缶内に収納した後、電解質を含有する非水系有機溶剤からなる電解液を含浸させて製造することができる。

【0045】

前記の電極群の形状としては、例えば、該電極群を巻回の軸と垂直方向に切断したときの断面が、円、楕円、長方形、角がとれたような長方形等となるような形状を挙げることができる。また、電池の形状としては、例えば、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

【0046】

前記の正極シートとしては、通常、正極活物質、導電材および結着剤を含む正極用電極合剤を正極集電体に塗布したものをを用いる。正極用電極合材としては、正極活物質としてリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料を含み、導電材として炭素質材料を含み、結着剤として熱可塑性樹脂を含むものが好ましい。

【0047】

前記正極活物質としては、具体的にはV、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移金属を少なくとも1種含むリチウム複合酸化物が挙げることができ、好ましくは、平均放電電位が高いという点で、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、ニッケル酸リチウムのニッケルの一部をMn等の他元素と置換したもの、などの -NaFeO_2 型構造を母体とする複合酸化物、リチウムマンガンスピネルなどのスピネル型構造を母体とする複合酸化物が挙げられる。

【0048】

前記結着剤としては、熱可塑性樹脂を挙げることができ、具体的には、ポリビニリデンフロライド、ビニリデンフロライドの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンの共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレンの共重合体、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンなどを挙げることができる。

【0049】

前記導電剤としては、炭素質材料を挙げることができ、具体的には天然黒鉛、人造黒鉛

、コークス類、カーボンブラックなどを挙げることができ、これらの２種以上を混合して用いてもよい。

【００５０】

前記正極集電体としては、Ａ１、ステンレスなどを挙げることができ、軽量、安価、加工の容易性の観点でＡ１が好ましい。

正極集電体に前記の正極用電極合剤を塗布する方法としては、加圧成型による方法、溶媒などを用いて正極用電極合剤をペースト化し正極集電体上に塗布、乾燥後プレスし圧着する方法等が挙げられる。

【００５１】

前記の負極シートとしては、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料を含む負極用電極合剤を集電体に塗布したもの、またはリチウム金属、リチウム合金などを用いることができ、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料としては、具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子化合物焼成体などの炭素質材料が挙げられ、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブ・脱ドーブを行うことができる酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物を用いることもできる。炭素質材料としては、電位平坦性が高い点、平均放電電位が低い点などから、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛を主成分とする炭素質材料が好ましい。炭素質材料の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、または微粉末の凝集体などのいずれでもよい。

前記の電解液が後述のエチレンカーボネートを含む場合において、ポリエチレンカーボネートを含む負極用電極合剤を用いると、得られる電池のサイクル特性と大電流放電特性が向上することがあり好ましい。

【００５２】

上記の負極用電極合剤は、必要に応じて、結着剤を含むこともよい。結着剤としては、熱可塑性樹脂を挙げることができ、具体的には、ポリビニリデンフロライド、ポリビニリデンフロライドの共重合体、ビニリデンフロライド - ヘキサフロロプロピレン - テトラフロロエチレンの共重合体、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンなどを挙げることができる。

【００５３】

負極用電極合剤に含有されるリチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料として用いられる酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物としては、周期率表の１３、１４、１５族の元素を主体とした結晶質または非晶質の酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物が挙げられ、具体的には、スズ酸化物を主体とした非晶質化合物等が挙げられる。これらについても必要に応じて導電材としての炭素質材料、結着剤としての熱可塑性樹脂を添加することができる。

【００５４】

前記負極シートに用いる負極集電体としては、Ｃｕ、Ｎｉ、ステンレスなどを挙げることができ、リチウムと合金を作り難い点、薄膜に加工しやすいという点で、Ｃｕが好ましい。

該負極集電体に負極用電極合剤を塗布する方法としては、正極の場合と同様であり、加圧成型による方法、溶媒などを用いてペースト化し集電体上に塗布、乾燥後プレスし圧着する方法等が挙げられる。

【００５５】

前記の電解液としては、例えばリチウム塩を有機溶媒に溶解させた電解液を用いることができる。リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などが挙げられ、これらの２種以上の混合物を使用してもよい。リチウム塩として、これらの中でもフッ素を含む LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ および $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ からなる群から選ばれた少なくとも１種を含むものを用

10

20

30

40

50

いることが好ましい。

【0056】

前記電解液に用いる有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、または上記の有機溶媒にフッ素置換基を導入した化合物を挙げることができ、これらのうちの2種以上を混合して用いてもよい。これらの中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートおよび非環状カーボネートの混合溶媒、または、環状カーボネートおよびエーテル類の混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートおよび非環状カーボネートの混合溶媒としては、動作温度範囲が広い点、負荷特性に優れる点、負極用電極合剤に含有されるリチウムイオンをドーピング・脱ドーピング可能な材料として天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を用いた場合、難分解性であるという点で、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネートが挙げられ、非環状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが挙げられる。

【0057】

また本発明は、上記の本発明のセパレーターを有するキャパシターに関するものである。本発明のセパレーターを有するキャパシターは、例えば、特開2000-106327号公報に開示されているような公知の技術を使用することにより、製造することができる。

【0058】

キャパシターとしては電気二重層キャパシターを挙げることができ、該キャパシターは電極、セパレーター、及び電解液から構成され、電解液に溶解している電解質が電極に吸着され、電解質と電極との間に形成される界面(電気二重層)に電気エネルギーを貯蔵するキャパシターである。

【0059】

キャパシター用の電極には、炭素材料が用いられ、活性炭、カーボンブラック、ポリアセレン等が使用でき、一般的にはヤシ殻などの原料を炭化、賦活することにより得られるミクロ孔(細孔直径は通常20 nm以下)主体の細孔を有する活性炭が用いられる。活性炭の全細孔容積は、通常、0.95 ml/g未満であり、好ましくは、0.5 ml/g以上0.93 ml/g以下である。全細孔容積が0.95 ml/g未満であると単位体積あたりの静電容量が向上することから好ましい。また、活性炭は通常、50 μ m以下、好ましくは30 μ m以下、とりわけ好ましくは10 μ m以下の平均粒径に粉碎される。活性炭を微細に粉碎することにより電極の嵩密度が向上し、内部抵抗を低減させることができる。

また、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の金属分がほとんど含まれていない、すなわち、該金属分の含有量100 ppm以下であるような活性炭は、該金属分による分極がなく、多くの電気二重層を与えることから、電極として好適に用いられる。通常、電極として成形しやすいように、電極には、さらに結合剤、導電剤などが含有される。

【0060】

電極の製造方法としては、通常、集電体の上に活性炭、結合剤、導電剤等を含む混合物を成形する。具体的には、例えば、活性炭、結合剤、導電剤等に溶剤を添加した混合スラリーを集電体に、ドクターブレード法などで塗布または浸漬し乾燥する方法、例えば、活

10

20

30

40

50

性炭、結合剤、導電剤等に溶剤を添加して混練、成形し、乾燥して得たシートを集電体表面に導電性接着剤等を介して接合した後にプレスおよび熱処理乾燥する方法、例えば、活性炭、結合剤、導電剤及び液状潤滑剤等からなる混合物を集電体上に成形した後、液状潤滑剤を除去し、次いで、得られたシート状の成形物を一軸又は多軸方向に延伸処理する方法などが挙げられる。電極をシート状とする場合、その厚みは、50～1000 μm程度である。

【0061】

キャパシター用の電極に用いる前記の集電体の材料としては、例えば、ニッケル、アルミニウム、チタン、銅、金、銀、白金、アルミニウム合金、ステンレス等の金属、例えば、炭素素材、活性炭繊維にニッケル、アルミニウム、亜鉛、銅、スズ、鉛またはこれらの合金をプラズマ溶射、アーク溶射することによって形成されたもの、例えば、ゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体 (SEBS) など樹脂に導電剤を分散させた導電性フィルムなどが挙げられる。特に軽量で導電性に優れ、電気化学的に安定なアルミニウムが好ましい。

10

【0062】

キャパシター用の電極に用いる前記の導電剤としては、例えば、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、本発明とは異なる活性炭等の導電性カーボン；天然黒鉛、熱膨張黒鉛、鱗状黒鉛、膨張黒鉛等の黒鉛系導電剤；気相成長炭素繊維等の炭素繊維；アルミニウム、ニッケル、銅、銀、金、白金等の金属微粒子あるいは金属繊維；酸化ルテニウムあるいは酸化チタン等の導電性金属酸化物；ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子が挙げられる。少量で効果的に導電性が向上する点で、カーボンブラック、アセチレンブラック及びケッチェンブラックが特に好ましい。電極における導電剤の配合量は、本発明の活性炭100重量部に対し、通常、5～50重量部程度、好ましくは、10～30重量部程度である。

20

【0063】

キャパシター用の電極に用いる前記の結合剤としては、例えば、フッ素化合物の重合体が挙げられ、フッ素化合物としては、例えば、フッ素化アルキル (炭素数1～18) (メタ) アクリレート、パーフルオロアルキル (メタ) アクリレート、パーフルオロアルキル置換アルキル (メタ) アクリレート、パーフルオロオキシアルキル (メタ) アクリレート、フッ素化アルキル (炭素数1～18) クロトネート、フッ素化アルキル (炭素数1～18) マレートおよびフマレート、フッ素化アルキル (炭素数1～18) イタコネート、フッ素化アルキル置換オレフィン (炭素数2～10程度、フッ素原子数1～17程度)、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンなどが挙げられる。またそれ以外に、フッ素原子を含まないエチレン性二重結合を含む単量体の付加重合体、デンブン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロースなどの多糖類及びその誘導体；フェノール樹脂；メラミン樹脂；ポリウレタン樹脂；尿素樹脂；ポリイミド樹脂；ポリアミドイミド樹脂；石油ピッチ；石炭ピッチなどが挙げられる。結合剤としては、中でも、フッ素化合物の重合体が好ましく、とりわけ、テトラフルオロエチレンの重合体であるポリテトラフルオロエチレンが好ましい。結合剤として、複数種の結合剤を使用してもよい。電極における結合剤の配合量としては、活性炭100重量部に対し、通常、0.5～30重量部程度、好ましくは2～30重量部程度である。

30

40

【0064】

キャパシター用の電解液に溶解している電解質は、無機系電解質及び有機系電解質に大別される。無機系電解質としては、例えば、硫酸、塩酸、過塩素酸などの酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化テトラアルキルアンモニウムなどの塩基、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの塩などが挙げられる。無機系電解質としては、中でも、硫酸水溶液が、安定性に優れ、電気二重層キャパシターを構成する材料に対

50

する腐食性が低いことから好ましい。無機系電解質の濃度は、通常、 $0.2 \sim 5 \text{ mol/L}$ （電解質）/ L （電解液）程度であり、好ましくは、 $1 \sim 2 \text{ mol/L}$ （電解質）/ L （電解液）程度である。濃度が $0.2 \sim 5 \text{ mol/L}$ であると、電解液中のイオン伝導性を確保することができる。無機系電解質は、通常、水と混合して電解液として用いる。

【0065】

有機系電解質としては、例えば、 BO_3^{3-} 、 F^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 、 AlF_4^- 、 AlCl_4^- 、 TaF_6^- 、 NbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 CN^- 、 $\text{F}(\text{HF})^n^-$ （当該式中、 n は1以上4以下の数値を表す）などの無機アニオンと後述する有機カチオンとの組み合わせ、後述する有機アニオンと有機カチオンとの組み合わせ、有機アニオンとリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、水素イオンなどの無機カチオンとの組み合わせが挙げられる。

10

【0066】

有機カチオンとは、カチオン性有機化合物であり、例えば、有機4級アンモニウムカチオン、有機4級ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。有機4級アンモニウムカチオンとは、アルキル基（炭素数1～20）、シクロアルキル基（炭素数6～20）、アリール基（炭素数6～20）及びアラルキル基（炭素数7～20）からなる群から選ばれる炭化水素基が窒素原子に置換された4級のアンモニウムカチオンであり、有機第4級ホスホニウムカチオンとは前記と同様の炭化水素基がリン原子に置換された4級のホスホニウムカチオンである。置換される炭化水素基には、水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、エーテル基、アルデヒド基などが結合されていてもよい。有機カチオンとしては、中でも、有機4級アンモニウムカチオンが好ましく、中でも、イミダゾリウムカチオンが好ましく、とりわけ、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム（ EMI^+ ）であると、単位体積あたりの静電容量が増加する傾向があることから好ましい。

20

【0067】

有機アニオンとは、置換基を有していてもよい炭化水素基を含むアニオンであり、例えば、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{R}_f)^{2-}$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{R}_f)^{3-}$ 、 R_fCOO^- 、および R_fSO^{3-} （ R_f は炭素数1～12のパーフルオロアルキル基を表す）からなる群より選ばれたアニオン、及び、次に示す有機酸（カルボン酸、有機スルホン酸、有機リン酸）又はフェノールから活性水素原子を除いたアニオンなどが挙げられる。アニオンとしては、無機アニオンが好ましく、とりわけ、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- が好ましく、中でもとりわけ、 BF_4^- が、静電容量が向上する傾向があることから好ましい。

30

【0068】

電解液に含まれる有機極性溶媒としては、カーボネート類、ラクトン類およびスルホキシド類からなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分とする溶媒であり、好ましくは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、スルホラン、3-メチルスルホラン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールおよびジエチルカーボネートからなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分とする溶媒である。とりわけ好ましくは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホランからなる群より選ばれた少なくとも1種を主成分とする溶媒である。ここで「主成分とする」とは、溶媒のうち、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、当該化合物が占めることをいい、このように有機極性溶媒の含有量が高いほどキャパシターの長期耐久性や作動電圧を向上させることができる。電解質を溶解する有機極性溶媒としては、異なる2種類以上の溶媒の混合物であってもよい。

40

【0069】

上記のキャパシター用の電極、電解液、および本発明のセパレーターを用いてキャパシターを製造する方法としては、例えば、一对のシート状電極を本発明のセパレーターを介して巻回して電極群を作製し、該電極群に電解液を含浸させて有底円筒型ケースに収容して製造する方法、矩形の電極および矩形の本発明のセパレーターを交互に積層して電極群を作製し、該電極群に電解液を含浸させて有底角型ケースに収容して製造する方法、を挙

50

げることができる。

【実施例】

【0070】

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例における試験・評価は、次のようにして行った。

【0071】

(1) 原料モノマー量の測定

得られた多孔質フィルムをジメチルアセトアミドに溶解させ、含窒素芳香族重合体およびその原料モノマーを所定濃度含有する溶液を調整し、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定装置を用いて、検量線法により原料モノマー重量%を定量した。

(2) 空孔率

得られた多孔質フィルムまたは積層多孔質フィルムのサンプルを一辺の長さ10cmの正方形に切り取り、重量W（g）と厚みD（cm）を測定した。サンプル中のそれぞれの層の重量（W_i）を求め、W_iとそれぞれの層の材質の真比重（g/cm³）とから、それぞれの層の体積を求めて、式（2）より空孔率（体積%）を求めた。

空孔率（体積%）= $100 \times \{ 1 - (W_1 / \text{真比重}_1 + W_2 / \text{真比重}_2 + \dots + W_n / \text{真比重}_n) / (10 \times 10 \times D) \}$ （2）

(3) ガーレー法による透気度の測定

得られた多孔質フィルムまたは積層多孔質フィルムについて、JIS P 8117に基づいて、株式会社安田精機製作所製のデジタルタイマー式ガーレー式デンソメータで測定した。

(4) 厚み測定

得られた多孔質フィルムまたは積層多孔質フィルムの厚みは、JIS規格K 7130（1992）に従い測定した。

【0072】

(5) 得られたセパレーターを用いて製造したリチウム二次電池の長期保存安定性評価

(5-1) 正極シートの作製

カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、アセチレンブラック、正極活物質であるコバルト酸リチウム粉末および水を分散混練し、正極用電極合剤のペーストを得た。このペーストに含有される各成分の重量比としては、カルボキシメチルセルロース：ポリテトラフルオロエチレン：アセチレンブラック：コバルト酸リチウム粉末：水の重量比で0.75：4.55：2.7：92：45であった。該ペーストを正極集電体である厚さ20μm Al箔の両面の所定部分に塗布し、乾燥、ロールプレス、スリットし、正極シートを得た。正極用電極合剤が塗布されていない部分のAl箔の長さは1.5cmであり、その塗布されていない部分にアルミリードを抵抗溶接した。

(5-2) 負極シートの作製

カルボキシメチルセルロース、天然黒鉛、人造黒鉛および水を分散混練し、負極用電極合剤のペーストを得た。このペーストに含有される各成分の重量比としては、カルボキシメチルセルロース：天然黒鉛：人造黒鉛：水の重量比で2.0：58.8：39.2：122.8であった。該ペーストを負極集電体である厚さ12μm Cu箔の両面の所定部分に塗布し、乾燥、ロールプレス、スリットを行って負極シートを得た。負極用電極合剤が塗布されていない部分のCu箔の長さは1.5cmであり、塗布されていない部分にニッケルリードを抵抗溶接した。

(5-3) 円筒電池の作製

上記のようにして作製した正極シート、負極シート（負極用電極合剤未塗布部30cm）とセパレーターとを、正極シート、セパレーター、負極シートの順になるように、また負極の合剤未塗布部が最外周になるように積層し、一端より巻き取って電極群とした。前記の電極素子を電池缶に挿入し、非水電解質溶液としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比16：10：74混合液にLiPF₆

10

20

30

40

50

を 1 モル / リットルとなるように溶解したものを含浸し、正極端子を兼ねる電池蓋を用いて、ガスケットを介して、蓋をして、シールし、18650サイズの円筒型電池を得た。尚、セパレーターとして、本発明の積層多孔質フィルムを用いる場合は、正極シートと本発明の多孔質フィルム側が接するように、かつ負極シートと熱可塑性樹脂を含有する多孔質フィルム側が接するように積層した。

(5-4) 試験方法

上記のようにして得た円筒電池を、初期特性が出るように規定のエージング処理を行った後、1Cでの放電容量を測定し、4.2Vで満充電とした後、60の恒温槽内にて4週間保存を行った。4週間後に取り出した電池を室温まで冷却した後、再度1Cでの放電容量を測定し、この値が保存前の放電容量の何%であるかを回復率と定義し、長期保存安定性の指標とした。

10

(5-5) 正極シートとセパレーターとの密着性評価

正極シートとセパレーターとを積層した状態で、正極シート側から圧力をかけ、セパレーターのみを引き出すことにより発生する最大静止摩擦力(kgf)を測定することにより、正極シートとセパレーターとの密着性を評価した。

【0073】

(6) 得られたセパレーターから製造したリチウム二次電池の安全性評価

(6-1) 電池の作製

上記の長期保存安定性評価に記載した方法と同様の方法で円筒電池を作製した。

(6-2) 試験方法

20

安全性試験として、以下の試験を実施した。定電流定電圧で4.3V、3時間充電した18650円筒電池を、専用の架台に固定した。油圧プレス式の釘刺し、試験機に取り付けた2.5mmの釘を、5mm/secの速度で巻回群の中心部に下ろし、電池缶に釘を貫通させた際の挙動を観察した。

【0074】

実施例1(ポリイミド)

1. 塗工用スラリーの調製

3,3',4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物(不純物含量3.3重量%)と3,3'-ジアミノベンゾフェノン(不純物含量3.8重量%)とを縮重合して得られたもの20gをN-メチル-2-ピロリドン80gに溶解させた溶液に、アルミナ微細粒子(日本アエロジル社製:アルミナC、平均粒子径0.013μm)20gを添加、混合し、ナノマイザーで3回処理し、得られたスラリーを1000メッシュの金網で濾過、減圧下で脱泡後、塗工用スラリーAとした。

30

2. 積層多孔質フィルムの作製

直径550mm、長さ350mmのドラム上に厚み100μmのPETフィルム基材を巻いた。PETフィルム基材の上に厚みが16μmのポリエチレン多孔質フィルムを巻いた。ポリエチレン多孔質フィルムの片側をテープでドラムに固定した。もう片方に0.6kgの重りを基材に均等に荷重がかかるように吊り下げた。ドラムの最上部に直径25mmのステンレス製塗工バーをドラムとのクリアランスが0.01mmになるように平行に配置した。ドラムと塗工バーの間にポリエチレン多孔質フィルムのテープで固定した側の端がくるようにドラムを回転させ、止めた。塗工バー手前のポリエチレン多孔質フィルム上に上記で調整した、塗工用スラリーAを供給しながら、ドラムを0.5rpmで回転させて、ポリエチレン多孔質フィルム上に塗工した。ポリエチレン多孔質フィルム上全体を塗工し、さらにドラムを回転させながら、そのまま23で湿度50%の雰囲気中に10分間置き、ポリイミドおよびその原料モノマーを析出させた。100μmのPETフィルム基材とポリエチレン多孔質フィルムに塗工用スラリーAを塗工後、析出させたフィルムとを一体にしたままドラムより取り外してイオン交換水に浸漬し、イオン交換水を流しながら、12時間洗浄した。洗浄後、PETフィルム基材をとり、得られた湿潤塗工膜を、両面からポリエステル布に挟み、さらにアラミド製フェルトで挟んで、厚み3mmのアルミ平板の上に置き、その上から厚み0.1mmのナイロンフィルムを置いて、その回りをシ

40

50

ーリング材でシールし、内部を真空に引きながら、70 で6時間乾燥して積層多孔質フィルムを得た。得られた積層多孔質フィルムの無孔化温度は140 であった。

3. 多孔質フィルムの作製

ポリエチレン多孔質フィルムを巻かずに、PETフィルム基材の上に塗工用スラリーを塗工する以外は、前記2.と同様にして、多孔質フィルムを作製した。得られた多孔質フィルムをジメチルアセトアミドに溶解させ、アルミナを遠心分離除去後、得られた溶液から、原料モノマー量を測定したところ、3重量%であることがわかった。また、得られた多孔質フィルムの熱分解温度は380 であった。

4. セパレーターの評価

得られた積層多孔質フィルムからなるセパレーターは、厚み22 μm 、空孔率45体積%、透気度720秒/100ccであった。また該セパレーターを用いて円筒型リチウム二次電池を作製し、その長期保存安定性を調べたところ、回復率は88.3%であった。また該電池の安全性試験を行ったところ、釘が貫通した際に、最高温度に到達するまで5分以上かかる緩やかな温度上昇であった。

5. 電極との密着性

正極シートとセパレーターとの密着性を調べたところ、最大静止摩擦力で、1.0 kgfであった。

【0075】

実施例2 (ポリアミドイミド)

1. 塗工用スラリーの調製

無水トリメリット酸(不純物含量0.31重量%)と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(不純物含量0.37重量%)とを縮合重合して得られたもの2gをN-メチル-2-ピロリドン98gに溶解させた溶液に、アルミナ微細粒子(日本アエロジル社製:アルミナC、平均粒子径0.013 μm)10gを添加、混合し、ナノマイザーで3回処理し、得られたスラリーを1000メッシュの金網で濾過、減圧下で脱泡後、塗工用スラリーBとした。

2. 積層多孔質フィルムの作製

ステンレス製塗工バーをドラムとのクリアランスが0.015mmになるように平行に配置し、塗工用スラリーBを用いた以外は、実施例1の2.と同様にして積層多孔質フィルムを得た。得られた積層多孔質フィルムの無孔化温度は140 であった。

3. 多孔質フィルムの作製

ポリエチレン多孔質フィルムを巻かずに、PETフィルム基材の上に塗工用スラリーを塗工する以外は、前記2.と同様にして、多孔質フィルムを作製した。得られた多孔質フィルムをジメチルアセトアミドに溶解させ、アルミナを遠心分離除去後、得られた溶液から、原料モノマー量を測定したところ、0.3重量%であることがわかった。また、得られた多孔質フィルムの熱分解温度は380 であった。

4. セパレーターの評価

得られた積層多孔質フィルムからなるセパレーターは、厚み21 μm 、空孔率50体積%、透気度680秒/100ccであった。また該セパレーターを用いて円筒型リチウム二次電池を作製し、その長期保存安定性を調べたところ、回復率は91.0%であった。また該電池の安全性試験を行ったところ、釘が貫通した際に、最高温度に到達するまで5分以上かかる緩やかな温度上昇であった。

5. 電極との密着性

正極シートとセパレーターとの密着性を調べたところ、最大静止摩擦力で、0.9 kgfであった。

【0076】

比較例1 (ポリイミド)

1. 塗工用スラリーの調製

3,3',4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物(不純物含量8.8重量%)と3,3'-ジアミノベンゾフェノン(不純物含量9.2重量%)とを縮合

10

20

30

40

50

重合して得られたもの 20 g を N - メチル - 2 - ピロリドン 80 g に溶解させた溶液に、アルミナ微細粒子（日本アエロジル社製：アルミナ C、平均粒子径 0.013 μm ）20 g を添加、混合し、ナノマイザーで 3 回処理し、得られたスラリーを 1000 メッシュの金網で濾過、減圧下で脱泡後、塗工用スラリー C とした。

2. 積層多孔質フィルムの作製

塗工用スラリー C を用いた以外は、実施例 1 の 2. と同様にして積層多孔質フィルムを得た。得られた積層多孔質フィルムの無孔化温度は 140 であつた。

3. 多孔質フィルムの作製

ポリエチレン多孔質フィルムを巻かずに、PET フィルム基材の上に塗工用スラリーを塗工する以外は、前記 2. と同様にして、多孔質フィルムを作製した。得られた多孔質フィルムをジメチルアセトアミドに溶解させ、アルミナを遠心分離除去後、得られた溶液から、原料モノマー量を測定したところ、8 重量%であることがわかった。また、得られた多孔質フィルムの熱分解温度は 350 であつた。

10

4. セパレーターの評価

得られた積層多孔質フィルムからなるセパレーターは、厚み 22 μm 、空孔率 50 体積%、透気度 700 秒 / 100 cc であつた。また該セパレーターを用いて円筒型リチウム二次電池を作製し、その長期保存安定性を調べたところ、回復率は 75.5 % であつた。

5. 電極との密着性

正極シートとセパレーターとの密着性を調べたところ、最大静止摩擦力で、1.1 kg f であつた。

20

【0077】

比較例 2（ポリイミド）

1. 塗工用スラリーの調製

3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物（不純物含量 0.04 重量%）と 3, 3' - ジアミノベンゾフェノン（不純物含量 0.02 重量%）とを縮合重合して得られたもの 20 g を N - メチル - 2 - ピロリドン 80 g に溶解させた溶液に、アルミナ微細粒子（日本アエロジル社製：アルミナ C、平均粒子径 0.013 μm ）20 g を添加、混合し、ナノマイザーで 3 回処理し、得られたスラリーを 1000 メッシュの金網で濾過、減圧下で脱泡後、塗工用スラリー D とした。

2. 積層多孔質フィルムの作製

30

塗工用スラリー D を用いた以外は、実施例 1 の 2. と同様にして積層多孔質フィルムを得た。得られた積層多孔質フィルムの無孔化温度は 140 であつた。

3. 多孔質フィルムの作製

ポリエチレン多孔質フィルムを巻かずに、PET フィルム基材の上に塗工用スラリーを塗工する以外は、前記 2. と同様にして、多孔質フィルムを作製した。得られた多孔質フィルムをジメチルアセトアミドに溶解させ、アルミナを遠心分離除去後、得られた溶液から、原料モノマー量を測定したところ、0.01 重量%であることがわかった。また、得られた多孔質フィルムの熱分解温度は 350 であつた。

4. セパレーターの評価

得られた積層多孔質フィルムからなるセパレーターは、厚み 22 μm 、空孔率 50 体積%、透気度 650 秒 / 100 cc であつた。また該セパレーターを用いて円筒型リチウム二次電池を作製し、その長期保存安定性を調べたところ、回復率は 89.0 % であつた。

40

5. 電極との密着性

正極シートとセパレーターとの密着性を調べたところ、最大静止摩擦力で、0.4 kg f であつた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
H 0 1 M 2/16 (2006.01)	B 3 2 B	27/34	
H 0 1 M 10/40 (2006.01)	H 0 1 M	2/16	P
H 0 1 G 9/02 (2006.01)	H 0 1 M	10/40	Z
	H 0 1 G	9/00	3 0 1 C
	H 0 1 G	9/02	3 0 1
	C 0 8 L	79/08	B

(72)発明者 鈴木 豊

茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内

F ターム(参考) 4F074 AA16 AA32 AA39 AA48 AA49 AA63 AA66 AA74 AC17 AC20
AC26 AC32 CB34 DA49
4F100 AA00A AA19A AK01B AK04B AK49A BA02 DE01A DJ00A DJ00B EH46
GB41 JB16B JD02 JJ03
4J002 BB002 BC042 BD152 BG042 BG052 BG092 CC162 CC182 CF061 CF071
CM041 DE136 DE146 DE236 DJ016 FD012 FD016 GQ00
5H021 EE02 EE04 EE07 EE22 EE23 HH00 HH01 HH06 HH07
5H029 AJ04 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07 DJ04 EJ05 EJ12 HJ00
HJ01 HJ02 HJ09 HJ14