

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5370356号
(P5370356)

(45) 発行日 平成25年12月18日 (2013. 12. 18)

(24) 登録日 平成25年9月27日 (2013. 9. 27)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M 2/16	(2006. 01)	HO 1 M 2/16	P
HO 1 M 4/02	(2006. 01)	HO 1 M 4/02	
HO 1 M 10/00	(2006. 01)	HO 1 M 10/00	
HO 1 G 11/52	(2013. 01)	HO 1 M 2/16	N
		HO 1 G 9/00	3 O 1 C

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2010-505924 (P2010-505924)	(73) 特許権者	000229117
(86) (22) 出願日	平成21年3月31日 (2009. 3. 31)		日本ゼオン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/056606		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(87) 国際公開番号	W02009/123168	(74) 代理人	110001494
(87) 国際公開日	平成21年10月8日 (2009. 10. 8)		前田・鈴木国際特許業務法人
審査請求日	平成23年9月12日 (2011. 9. 12)	(74) 代理人	100097180
(31) 優先権主張番号	特願2008-94153 (P2008-94153)		弁理士 前田 均
(32) 優先日	平成20年3月31日 (2008. 3. 31)	(74) 代理人	100110917
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 鈴木 亨
		(74) 代理人	100147393
			弁理士 堀江 一基
		(72) 発明者	脇坂 康尋
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔膜および二次電池電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性高分子と、

無機フィラーと、

カルボン酸基、水酸基及びスルホン酸基からなる群から選択される親水性基を含有する単量体単位を 0. 5 ～ 40 質量% 含有する非水溶性の粒子状高分子とを含有する組成物から形成されてなる多孔膜。

【請求項 2】

前記水溶性高分子が、増粘多糖類から選択されるものである請求項 1 に記載の多孔膜。

【請求項 3】

前記増粘多糖類が、セルロース系半合成系高分子、そのナトリウム塩及びアンモニウム塩からなる群から選択されるものである請求項 2 に記載の多孔膜。

【請求項 4】

前記粒子状高分子の親水性基が、カルボン酸基である請求項 1 に記載の多孔膜。

【請求項 5】

前記多孔膜中の水溶性高分子の含有割合が、前記無機フィラー 100 質量部に対して 0. 1 ～ 5 質量部であり、非水溶性の粒子状高分子の含有割合が、無機フィラー 100 質量部に対して 0. 1 ～ 15 質量部である請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の多孔膜。

【請求項 6】

バインダーと、電極活物質とを含んでなる電極合剤層が、集電体に付着してなり、かつ

10

20

電極合剤層の表面に、請求項 1 に記載の多孔膜が設けられてなる二次電池電極。

【請求項 7】

水溶性高分子と、無機フィラーと、カルボン酸基、水酸基及びスルホン酸基からなる群から選択される親水性基を含有する単量体単位を 0.5～40 質量%含有する非水溶性の粒子状高分子と、分散媒とを含んでなる多孔膜用スラリーを、バインダーと、電極活物質とを含んでなる電極合剤層上に塗布、乾燥する工程を含む請求項 6 に記載の二次電池電極の製造方法。

【請求項 8】

正極、負極、及び電解液を有してなるリチウムイオン二次電池であって、
正極及び負極の少なくとも一方が、請求項 6 に記載の電極である、
リチウムイオン二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は多孔膜に関し、さらに詳しくはリチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタの電極表面に形成され、膜均一性及び柔軟性及び電池のサイクル特性の改善に寄与しうる多孔膜に関する。また本発明は、かかる多孔膜を備えた二次電池電極に関する。

【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長寿命化と、安全性のさらなる向上が要望されている。

20

【0003】

リチウムイオン二次電池は、一般に集電体に担持された電極合剤層を含む正極および負極、セパレータおよび非水電解液を具備する。電極合剤層は、平均粒径 5～50 μm 程度の電極活物質とバインダーとを含む。電極は集電体上に粉末の電極活物質を含んだ合剤スラリーを塗布して電極合剤層を形成して作製される。また、正極と負極を隔離するためのセパレータとしては、厚さ 10～50 μm 程度の非常に薄いセパレータが使用されている。リチウムイオン二次電池は、電極とセパレータとの積層工程や所定の電極形状に裁断する裁断工程等を経て製造される。しかし、この一連の製造工程を通過する間に、電極合剤層から活物質が脱落し、脱落した活物質の一部が異物として電池内に含まれてしまうことがある。

30

【0004】

このような異物は、粒径が 5～50 μm 程度であり、セパレータの厚みと略同程度であるため、組み立てられた電池内でセパレータを貫通し、短絡を引き起こすという問題を誘発する。また、電池の作動時には、発熱を伴う。この結果、延伸ポリエチレン樹脂などからなるセパレータも加熱される。延伸ポリエチレン樹脂などからなるセパレータは、概して 150℃以下の温度でも収縮しやすく、電池の短絡を導きやすい。また、釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いた時（例えば釘刺し試験時）、瞬時に短絡し、反応熱が発生し、短絡部が拡大する。

40

【0005】

そこで、このような課題を解決するため、電極表面に多孔性保護膜を設けることが提案されている。多孔性保護膜を設けることで、電池の作成過程における活物質の脱落を防止し、また電池作動時の短絡を防止している。さらに保護膜が多孔性であるため、保護膜中に電解液が浸透し、電池反応を阻害することもない。

【0006】

たとえば、特許文献 1 には、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンと、アルミナやシリカ、ポリエチレン樹脂などの微粒子とを含む微粒子スラリーを用いて形成されてなる多孔性保護膜が開示されている。特許文献 2 には、バインダーとしてポリアクリロニトリ

50

ルなどの熱架橋性樹脂を使用してなる多孔性保護膜が記載されている。

【0007】

しかし、ポリフッ化ビニリデンや熱架橋性樹脂などの高分子をバインダーとした場合には、多孔膜の柔軟性に劣り捲回時に割れを起こしうる。その為、電極巻取り工程時等において巻取速度を極度に抑えて行う必要がある。また、捲回時に割れが生じると、発生する剥離塊が内部短絡の原因となり、電池の発火等を起こす可能性が高い。

【0008】

また、特許文献3には、上記柔軟性の問題を解決する手段としてカルボキシメチルセルロースなどの水溶性重合体と、アクリロニトリル-アクリレート共重合体からなるゴム粒子とからなる樹脂結着剤に、無機フィラーを分散したスラリーを用いて形成した多孔性保護膜が開示されている。結着剤にゴム粒子を用いることで柔軟性の大幅な向上は見られるが、多孔膜の結着性が足りない為に多孔膜の一部が脱離（粉落ち）という現象が起こり、サイクル性の悪化が見られる。さらに、無機フィラーの分散が不十分なため、膜均一性にも劣る。

【特許文献1】特開平7-220759号公報

【特許文献2】特開2005-332809号公報

【特許文献3】国際特許公開WO2005/011043号

【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、二次電池などに用いられる電極の表面に設けられる多孔性保護膜において、結着性の向上による電池のサイクル特性の改善に寄与しうる多孔膜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】

上記課題を解決すべく、鋭意検討の結果、本発明者らは多孔膜を構成するバインダーとして、水溶性高分子と、親水性基を含有する粒子状高分子とを用いることで、結着性の向上による優れたサイクル特性を示す電池を供給でき得る多孔膜が得られることを見だし、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。

【0012】

(1) 水溶性高分子と、無機フィラーと、

カルボン酸基、水酸基及びスルホン酸基からなる群から選択される親水性基を含有する単量体単位を0.5～40質量%含有する非水溶性の粒子状高分子とを含有してなる多孔膜。

【0013】

(2) 前記水溶性高分子が、増粘多糖類から選択されるものである(1)に記載の多孔膜。

【0014】

(3) 前記増粘多糖類が、セルロース系半合成系高分子、そのナトリウム塩及びアンモニウム塩からなる群から選択されるものである(2)に記載の多孔膜。

【0015】

(4) 前記粒子状高分子の親水性基が、カルボン酸基である(1)に記載の多孔膜。

【0016】

(5) 前記多孔膜中の水溶性高分子の含有割合が、前記無機フィラー100質量部に対して0.1～5質量部であり、非水溶性の粒子状高分子の含有割合が、無機フィラー100質量部に対して0.1～15質量部である(1)～(4)の何れかに記載の多孔膜。

【0017】

(6) バインダーと、電極活物質とを含んでなる電極合剤層が、集電体に付着してなり、

10

20

30

40

50

かつ電極合剤層の表面に、(1)に記載の多孔膜が設けられてなる二次電池電極。

【0018】

(7) 水溶性高分子と、無機フィラーと、カルボン酸基、水酸基及びスルホン酸基からなる群から選択される親水性基を含有する単量体単位を0.5～40質量%含有する非水溶性の粒子状高分子と、分散媒とを含んでなる多孔膜用スラリーを、バインダーと、電極活物質とを含んでなる電極合剤層上に塗布、乾燥する工程を含む(6)に記載の二次電池電極の製造方法。

【0019】

(8) 正極、負極、及び電解液を含むリチウムイオン二次電池であって、
正極及び負極の少なくとも一方が、(6)に記載の電極である、
リチウムイオン二次電池。

10

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、結着性に優れ、電池のサイクル特性の向上に寄与しうる多孔膜が提供される。かかる多孔膜は、二次電池電極の表面に形成され、電極の保護膜として機能し、高い結着性を有し電極表面に密着し活物質の脱落防止、および電池作動時の短絡防止に寄与する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下に本発明を詳述する。

20

本発明の多孔膜は、水溶性高分子と、無機フィラーと、非水溶性の粒子状高分子とを含む。

【0022】

(粒子状高分子)

粒子状高分子は、非水溶性の高分子からなり、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基からなる群から選ばれる親水性基を含有する。

【0023】

本明細書における非水溶性の高分子とは、25℃において、高分子0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が90質量%以上の高分子をいう。一方、水溶性高分子とは、同条件において不溶分が0.5質量%未満の高分子をいう。

30

【0024】

粒子状高分子は、上記親水性基を有することで無機フィラーの分散安定性及び無機フィラー同士の結着性向上を付与することができる。無機フィラーの表面が親水性を示し易いことから粒子状高分子が親水性基を有することで、粒子状高分子が無機フィラーの表面に吸着しやすくなる。そして無機フィラー表面に吸着しやすくなることにより無機フィラーの分散性が高く、電極作製時に強固な結着状態を取りうる。よって無機フィラーとの親和性を向上させ、スラリー化した際に無機フィラーを均一に分散しうる観点と得られた多孔膜の結着性を向上しうる観点から、上記粒子状高分子が親水性基を含有することが必要となる。

【0025】

親水性基は、粒子状高分子の製造時に、親水性基を含有する単量体とこれと共重合可能な他の単量体とを共重合することで、粒子状高分子中に導入することができる。

40

【0026】

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。

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。

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。

50

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。

【0027】

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。

【0028】

水酸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 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COO}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m-\text{H}$ （ 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、（ポリ）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。

【0029】

また、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。

なお、本発明において、「（メタ）アクリロイル」は「アクリロイル」又は「メタアクリロイル」を、「（メタ）アリル」は「アリル」又は「メタアリル」を、「（メタ）アクリル」は「アクリル」又は「メタアクリル」を、それぞれ意味する。

【0030】

これらの中でも、親水性基としては、無機フィラーの分散性や結着性をさらに向上できる観点から、カルボン酸基が好ましく、カルボン酸基の中でも2つの親水性基が隣接して存在することで無機フィラー粒子表面に効率的に吸着し易いジカルボン酸がより好ましく、中でもイタコン酸が最も好ましい。

【0031】

粒子状高分子中の親水性基含有量は、重合時の親水性基含有単量体量として単量体全量100質量%に対して好ましくは0.5～40質量%、更に好ましくは3～20質量%の範囲である。粒子状高分子中の親水性基含有量は、高分子製造時の単量体仕込み比により制御できる。親水性基含有単量体の量が少なすぎると粒子状高分子中の親水性基が少ないことで上述した効果を出すことができない。逆に、親水性基含有単量体が多すぎると水への溶解性が高くなり、無機フィラーの分散性がかえって悪化することがある。

【0032】

親水性基を含有する粒子状高分子は、GPCにより求められるポリスチレン換算の重量平均分子量が好ましくは10,000～500,000、さらに好ましくは20,000～200,000の範囲にある。粒子状高分子の重量平均分子量が上記範囲にあると、強度に優れ且つ無機フィラーの分散性が高い多孔膜が得られる。

10

【0033】

また、親水性基を含有する粒子状高分子の平均粒径（体積平均のD50平均粒径）は、0.01～0.5 μm であることが好ましく、さらには0.01～0.2 μm であることがより好ましい。粒子状高分子の粒径が大きすぎると、フィラーとの接合点が少なくなり結着性の低下を引き起こし、また粒径が小さすぎると、多孔性が低下し、膜の抵抗が上がり電池物性が低下するおそれがある。

【0034】

さらに、親水性基を含有する粒子状高分子のガラス転移温度（ T_g ）は、20℃以下であることが好ましく、さらには5℃以下であることがより好ましい。前記ガラス転移温度（ T_g ）が前記範囲であることにより、多孔膜の柔軟性が上がり、電極の耐屈曲性が向上し多孔膜が割れることによる不良率を下げるができる。

20

【0035】

上記親水性基を含有する粒子状高分子は、親水性基を含有する単量体と、その他の共重合可能な単量体と共重合することにより得られる。

【0036】

その他の共重合可能な単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α 、 β -不飽和ニトリル化合物；スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、 α -ブチルスチレン、ビニル安息香酸、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；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸-2エチルヘキシルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；エチレングリコールジメタクリレート、ジ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アクリレートなどの2つ以上の炭素-炭素二重結合を有するカルボン酸エステル類；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。

30

40

【0037】

また、粒子状高分子は、架橋性基を含有することが好ましい。架橋性基を導入すると、多孔膜形成後の加熱処理によって、多孔膜を架橋させることができ、電解液への溶解や膨潤を抑制できるので、強靱で柔軟な多孔膜が得られる。架橋性基としては、エポキシ基、親水性基である水酸基も含まれるが更に、N-メチロールアミド基、オキサゾリン基などがあげられ、エポキシ基および／または水酸基が好ましい。すなわち、水酸基は、無機フィラーの分散時にはフィラーを均一に分散する機能を果たし、膜形成時には架橋性基とし

50

ての作用を発現する。架橋性基は、粒子状高分子の製造時に、架橋性基を含有する重合性化合物を同時に共重合することで、粒子状高分子中に導入してもよく、また架橋性基含有化合物を用いた慣用の変性手段により粒子状高分子中に導入してもよい。

【0038】

粒子状高分子の製造方法は特に限定はされず、溶液重合法、懸濁重合法、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。

10

特に、水中で重合をすることが出来、そのまま多孔膜スラリー作製時に添加できるという観点から、乳化重合法、懸濁重合法が好ましい。

【0039】

(水溶性高分子)

本発明に用いる水溶性高分子の、ウベローデ粘度計より求められる極限粘度から算出される平均重合度は、好ましくは500~2500、さらに好ましくは1000~2000、特に好ましくは1000~1500の範囲にある。

【0040】

水系のスラリーにおいて、水溶性高分子の一部が水中に存在し、一部が無機フィラー表面に吸着することで無機フィラーの水中での分散安定化が行われているものと考えられる。そして、水溶性高分子の平均重合度は無機フィラーへの吸着安定性に影響を与えることがある。

20

【0041】

たとえば、水溶性高分子の平均重合度が前記範囲よりも小さい場合は、水溶性高分子の水への溶解性が高く運動性も高くなる為に、水溶性高分子が無機フィラー表面に吸着しても、高分子の運動性及び水への溶解性の高さから無機フィラーから脱離を起こしやすい。このため、無機フィラー表面の水溶性高分子による分散安定層が疎な状態になり、その結果、無機フィラーを安定的に分散させることができず、均一な膜を得ることが困難になることがある。逆に水溶性高分子の平均重合度が前記範囲よりも大きい場合は、複数の無機フィラー間で吸着をし、橋架け凝集が起きることがある。加えて、スラリーの粘度も大幅に上がることになり、スラリーの流動性の低下が見られる。その結果、塗工時に塗膜表面における表面の平滑化(レベリング)が起こりにくくなり、得られた電極にムラが生じるおそれがある。

30

【0042】

このように、水溶性高分子の平均重合度はスラリーの流動性・得られた多孔膜の膜均一性及び工程上のプロセスへ影響することがあるため、最適な平均重合度の水溶性高分子を選択することが好ましい。

【0043】

水溶性高分子としては、例えば、天然系高分子、半合成系高分子及び合成系高分子を例示できる。

40

【0044】

電池内部で使用されるにあたっては高い電位での安定性が必要とされる。多孔膜用途として使用するにあたってはフィラーの分散性を有することが求められる。また、電極表面やセパレーター表面に塗工させる必要性からスラリーがある程度の粘度を持ち流動性を示すことが必要となってくる。このように多数の観点から材料の選定が必要となる。これらの水溶性高分子の中でも、特に、粘度を与える観点から増粘多糖類が好ましい。増粘多糖類としては、天然系高分子やセルロース系半合成系高分子が含まれる。

【0045】

天然系高分子として、例えば、植物もしくは動物由来の多糖類及びたんぱく質等を例示することができ、また、場合により微生物等による発酵処理や、熱による処理がされた天

50

然系高分子を例示できる。これらの天然系高分子は、植物系天然系高分子、動物系天然系高分子及び微生物系天然系高分子等として分類することができる。

【0046】

植物系天然系高分子として、例えば、アラビアガム、トラガカントガム、ガラクトン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、カンナン、クインスシード（マルメロ）、アルケコロイド（ガッソウエキス）、澱粉（コメ、トウモロコシ、馬鈴薯、小麦等に由来するもの）、グリチルリチン等を例示できる。動物系天然系高分子として、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等を例示できる。微生物系天然系高分子として、キサントガム、デキストラン、サクシノグルカン、ブルラン等を例示できる。

10

【0047】

セルロース系半合成系高分子は、ノニオン性、アニオン性及びカチオン性に分類することができる。

【0048】

ノニオン性セルロース系半合成系高分子として、例えば、メチルセルロース、メチルエチルセルロース、エチルセルロース、マイクロクリスタリンセルロース、等のアルキルセルロース、並びにヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースステアロキシエーテル、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、アルキルヒドロキシエチルセルロース、ノノキシニルヒドロキシエチルセルロース等のヒドロキシアルキルセルロースを例示できる。

20

【0049】

アニオン性セルロース系半合成系高分子としては上記のノニオン性セルロース系半合成系高分子を各種誘導基により置換されたアルキルセルロース及びそのナトリウム塩やアンモニウム塩が挙げられる。例えば、セルロース硫酸ナトリウム、メチルセルロース、メチルエチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）及びそれらの塩等を例示することができる。

【0050】

カチオン性セルロース系半合成系高分子として、例えば、低窒素ヒドロキシエチルセルロースジメチルジアリルアンモニウムクロリド（ポリクオタニウム-4）、塩化O-[2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]ヒドロキシエチルセルロース（ポリクオタニウム-10）、塩化O-[2-ヒドロキシ-3-(ラウリルジメチルアンモニオ)プロピル]ヒドロキシエチルセルロース（ポリクオタニウム-24）等を例示できる。

30

【0051】

これらの中でもカチオン性、アニオン性また両性の特性を取りうることから特にセルロース系半合成系高分子、そのナトリウム塩、又はそのアンモニウム塩が、特に好ましい。その中でも特に無機フィラーの分散性の観点からアニオン性のセルロース系半合成系高分子が好ましい。

【0052】

また、セルロース系半合成系高分子のエーテル化度は、好ましくは0.5~1.0、さらに好ましくは0.6~0.8の範囲にある。セルロース中の無水グルコース単位1個当たりの水酸基（3個）のカルボキシメチル基等への置換体への置換度をエーテル化度という。理論的に0~3までの値を取りうる。エーテル化度が上記範囲にある場合は無機フィラー表面に吸着しつつ水への相溶性も見られることから分散性に優れ、無機フィラーを一次粒子レベルまで微分散できる。加えて最適な平均重合度も持たせることで経時の安定性も向上し、凝集物がなく厚みムラのない塗工が可能になる。

40

【0053】

（無機フィラー）

無機フィラーは、二次電池の使用環境下で、電気化学的にも安定であることが望まれる

50

。また、無機フィラーは、前記水溶性高分子や粒子状高分子と混合してスラリーを調製するのに適した材料であることが望まれる。

【0054】

無機フィラーのBET比表面積は、例えば $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらには $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。また、無機フィラーの凝集を抑制し、スラリーの流動性を好適化する観点から、BET比表面積は大き過ぎず、例えば $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。また、無機フィラーの平均粒径（体積平均のD50平均粒子径）は、 $0.1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、さらには $0.2\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0055】

以上のような観点から、無機フィラーとしては、無機酸化物フィラーが好ましく、例えばアルミナ（酸化アルミニウム）、マグネシア（酸化マグネシウム）、酸化カルシウム、チタニア（酸化チタン）、ジルコニア（酸化ジルコニウム）、タルク、珪石等を材料とする無機酸化物フィラーを好ましく用いることができる。

このような無機フィラーは、分散安定性に優れ、多孔膜用スラリーを調製した際にも沈降することなく、均一なスラリー状態を長時間維持する。

【0056】

（多孔膜）

本発明の多孔膜は、上記水溶性高分子と、粒子状高分子と、無機フィラーと、分散剤とを含んでなるスラリー（多孔膜用スラリー）を所定の基材上に塗布・乾燥して得られる。基材は、特に限定はされないが、本発明の多孔膜は特に二次電池電極や電気二重層キャパシタの電極の表面に形成されることが好ましい。

【0057】

得られる多孔膜中の固形分組成は、多孔膜用スラリーの固形分組成と等しく、前記無機フィラー100質量部に対し、水溶性高分子を好ましくは $0.1\sim 5$ 質量部、さらに好ましくは $0.2\sim 4$ 質量部含む、また粒子状高分子を好ましくは $0.1\sim 15$ 質量部、さらに好ましくは $0.5\sim 10$ 質量部含む。水溶性高分子及び粒子状高分子の含有量が前記範囲よりも少ないと無機フィラーの分散性が劣り、凝集又は多孔性の低下が起こる恐れがある。さらに無機フィラー同士及び電極への結着性も低下し、粉落ち及び柔軟性の低下の恐れがある。水溶性高分子及び粒子状高分子の含有量が、前記範囲よりも多いと空孔を覆いLiの移動が阻害されて抵抗が増大する恐れがある。

【0058】

また、多孔膜には、上記水溶性高分子、粒子状高分子、および無機フィラーのほかに、さらに分散剤や電解液分解抑制等の機能を有する電解液添加剤等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。

【0059】

本発明の多孔膜は、適度な多孔性を有し、電解液を吸液するため、膜中に電解液が浸透し、二次電池電極の表面に形成されても電池反応を阻害することなく、従来の多孔性保護膜に比して、レート特性等に対し悪影響を及ぼすことも無い。また、本発明の多孔膜は、適度な柔軟性を有するため、二次電池電極の表面に形成され、電極の保護膜として機能し、電池の作成過程における活物質の脱落防止、および電池作動時の短絡防止に寄与する。

【0060】

このような多孔膜は、空隙率と柔軟性とのバランスに優れ、また無機フィラーの保持性が高く、電池の作成過程におけるフィラーの脱落が低減される。

【0061】

多孔膜の膜厚は、特に限定はされず、膜の用途あるいは適用分野に応じて適宜に設定されるが、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（重量）あたりの容量（capacity）が減ることから、好ましくは $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、更に電極表面に保護膜として形成する際は $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

【0062】

(多孔膜用スラリー)

本発明の多孔膜は、上記した所定の固形分組成を有する多孔膜用スラリーを、後述する二次電池電極の電極合剤層上に塗布、乾燥して作製される。また、該スラリーに電極を浸漬後、これを乾燥して多孔膜を形成することもできる。あるいは、スラリーを剥離フィルム上に塗布、成膜し、得られた多孔膜を所定の電極合剤層上に転写してもよい。

【0063】

本発明の多孔膜付二次電池電極は、上記の電極合剤層上に多孔膜を成膜してなる。多孔膜は、二次電池の正極、負極の何れの表面に成膜されてもよく、正極、負極の両者に成膜されてもよい。

【0064】

多孔膜用スラリーの固形分濃度は、上記の塗布、浸漬が可能な程度の粘度、流動性を有す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。また、多孔膜用スラリーの分散媒としては、上記固形分を均一に分散しうるものであれば特に限定はされないが、一般的には、水、アセトン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、シクロヘキサン、キシレン、シクロヘキサノンまたはこれらの混合溶媒が用いられる。これらの中でも、特に水を用いることが好ましい。水を用いることで、水溶性高分子が溶解し、この溶液中に粒子状高分子、無機フィラーが均一に分散したスラリーが得られる。また、有機溶媒を使用しないため、作業衛生上、環境保全の観点から水を使用することが好ましい。

【0065】

多孔膜用スラリーの製法は、特に限定はされず、上記水溶性高分子、粒子状高分子、および無機フィラーならびに必要な応じ添加される他の成分、分散媒を混合して得られる。混合方法や混合順序によらず、上記成分を用いることで、無機フィラーが高度に分散された多孔膜用スラリーを得ることができる。他の成分としては、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：アルキル系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、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。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。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、高い分散シェ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。

【0066】

多孔膜用スラリーを電極合剤層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、リバースロール法、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、使用する溶剤の種類によってかわる。溶剤を完全に除去するために、例えば溶剤にN-メチルピロリドン等の揮発性の低い溶剤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。

【0067】

次いで、必要に応じ、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合剤層と多孔膜との密着性を向上させることもできる。ただし、この際、過度に加圧処理を行うと、多孔膜の空隙率が損なわれることがあるため、圧力および加圧時間を適宜に制御する。

【0068】

本発明の多孔膜は、二次電池電極の表面に成膜され、電極合剤層の保護膜あるいはセパレータとして特に好ましく用いられる。多孔膜が成膜される二次電池電極は特に限定はされず、各種の構成の電極に対して、本発明の多孔膜は成膜されうる。また、多孔膜は、二次電池の正極、負極の何れの表面に成膜されてもよく、正極、負極の両者に成膜されてもよい。さらに、多孔膜は電気二重層キャパシタの電極用保護膜としても用いられる。

【0069】

(電極)

このような二次電池電極や電気二重層キャパシタの電極は、一般にバインダーと、電極活物質とを含んでなるスラリー（以下、「合剤スラリー」と呼ぶことがある）から形成された電極合剤層が、集電体に付着してなる。

10

【0070】

二次電池用電極活物質は、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良く、無機化合物でも有機化合物でも用いることが出来る。

【0071】

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 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 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。

20

【0072】

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。

30

【0073】

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-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 μm 、好ましくは15～30 μm である。

40

【0074】

電気二重層キャパシタ用の電極活物質としては、活性炭、ポリアセン、カーボンウィスカ、グラファイト等の炭素質物質の粉末または繊維を使用することができる。電極活物質は好ましくは活性炭であり、活性炭としてはフェノール系、レーヨン系、アクリル系、ピ

50

ッチ系、又はヤシガラ系等を使用することができる。活性炭の比表面積は、通常500～5,000 m^2/g 、好ましくは1,000～3,000 m^2/g である。また、特開平11-317333号公報や特開2002-25867号公報などに記載される、黒鉛類似の微結晶炭素を有しその微結晶炭素の相間距離が拡大された非多孔性炭素も電極活物質として用いることができる。これらの非多孔性炭素の比表面積は、通常10～1,000 m^2/g 、好ましくは130～300 m^2/g である。電極活物質の粒子径は0.1～100 μm 、さらに好ましくは1～20 μm であると、キャパシタ用電極の薄膜化が容易で、容量密度も高くできるので好ましい。さらに、レドックスキャパシタにおいては、酸化ルテニウム(RuO_2)などの金属酸化物が電極活物質として用いられる。

【0075】

導電性付与材は、前記電極活物質に付着させる他、合剤スラリーに添加しておくこともできる。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気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、電気二重層キャパシタに用いる場合の内部抵抗を低減し、かつ容量密度を高くすることができる。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0～20質量部、好ましくは1～10質量部である。

【0076】

電極合剤層は、バインダーおよび電極活物質を含む。通常、合剤は溶媒に分散させた合剤スラリーとして調製される。溶媒としては、前記バインダーを溶解または粒子状に分散するものであればよいが、バインダーを溶解するものが好ましい。バインダーを溶解する溶媒を用いると、バインダー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。

【0077】

バインダー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用いてもよい。

【0078】

更に、下に例示する軟質重合体もバインダーとして使用することができる。

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

10

20

30

40

50

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、エポクロロ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。

【0079】

バインダーの量は、リチウムイオン二次電池に用いる場合は電極活物質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。また、電気二重層キャパシタに用いる場合は電極活物質100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.5～10質量部である。バインダー量が少なすぎると電極から活物質が脱落しやすくなるおそれがあり、逆に多すぎると活物質がバインダーに覆い隠されて電池反応が阻害されたり、内部抵抗が増大したりするおそれがある。

【0080】

バインダーは、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1mPa・S～300,000mPa・Sの範囲、好ましくは50mPa・S～10,000mPa・Sである。前記粘度は、B型粘度計を用いて25℃、回転数60rpmで測定した時の値である。

【0081】

合剤スラリーは、通常、溶媒を含有し、電極活物質や導電性付与材を分散させる。溶媒としては、前記バインダー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。バインダーが溶媒に溶解した状態で用いることにより、バインダー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。

【0082】

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。

【0083】

合剤スラリーには、さらに増粘剤、導電材、補強材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な重合体を用いられる。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。

【0084】

10

20

30

40

50

さらに、合剤スラリーには、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。

【0085】

合剤スラリーにおける有機溶媒の量は、電極活物質やバインダーなどの種類に応じ、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、電極活物質、バインダー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。

【0086】

合剤スラリーは、バインダー、電極活物質、必要に応じ添加される添加剤、およびその他の有機溶媒を、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、混合してもよいが、導電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、次いでバインダー、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材、電極活物質の凝集を抑制できるので好ましい。

【0087】

合剤スラリーの粒度は、好ましくは35 μm 以下であり、さらに好ましくは25 μm 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。

【0088】

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0.001～0.5mm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。

【0089】

二次電池電極の製造方法は、前記集電体の少なくとも片面、好ましくは両面に電極合剤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℃以上で1時間以上加熱処理して合剤電極層を形成する。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、リバースロール法、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。

【0090】

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。

【0091】

電極合剤層の厚みは、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。

【0092】

本発明の多孔膜付二次電池電極は、リチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタの電極として用いられる。中でも、リチウムイオン二次電池の電極として用いるのが好ましい。

【0093】

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、及び電解液を含み、正極及び負極の少なくとも一方が、本発明の多孔膜付二次電池電極である。

【0094】

正極及び負極に、本発明の多孔膜付二次電池電極を用いた例について説明する。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、多孔膜付正極と多孔膜付負極とをセパレータ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。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事もできる。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。

【0095】

前記セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂からなるセパレータなどの公知のものが用いられる。なお、本発明の多孔膜は、セパレータとしての機能も有するため、セパレータの使用を省略することもできる。

【0096】

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。

【0097】

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(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。

【0098】

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。

【0099】

(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した。

【0100】

(評価方法)

<1. 多孔膜電極特性>

<1. 1 粉落ち性>

多孔膜付電極を5cm角で切り出して、500mlのガラス瓶に入れ、しんとう機で200rpmにて2時間しんとうさせる。

落ちた粉の質量をa、しんとう前の電極の質量をb、多孔膜を塗布前の電極の質量をc、多孔膜を塗布していない電極のみをしんとうさせた際の落ちた粉の質量をdと置いた際、落ちた粉の比率Xは下記のように計算され、以下の基準で評価した。

$$X = (a - d) / (b - c - a) \times 100 \quad (\text{質量}\%)$$

10

(評価基準)

A：2%未満

B：2%以上5%未満

C：5%以上10%未満

D：10%以上

【0101】

<1. 2 膜均一性>

多孔膜付電極を、幅6cm×長さ1mに切り出して、切り出した電極において幅方向に3点、長さ方向は5cmおきに厚みを測定し、膜厚の標準偏差と平均値から、下記式に基づきバラつきを計算し、以下の基準で評価した。

20

【0102】

【数1】

$$\text{膜厚の標準偏差 } \sigma = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n^2}}$$

$$\text{膜厚のばらつき} = \sigma / \bar{x} \times 100 \quad (\%)$$

ここで、 $\bar{x}$ は膜厚の平均値、 n は測定数を示す。

(評価基準)

30

A：5%未満

B：5%以上～10%未満

C：10%以上～20%未満

D：20%以上～50%未満

E：50%以上

【0103】

<2. 電池特性>

<2. 1 充放電サイクル特性>

得られたコイン型電池を用いて、20℃で0.2Cの定電流で0.02Vまで充電し、0.2Cの定電流で1.5Vまで放電する充放電サイクルを行った。2サイクル目における放電容量に対する100サイクル目における放電容量の割合を百分率で算出して充放電サイクル特性とし、下記の基準で判定した。この値が大きいくほど、サイクルによる容量劣化が大きく寿命が短いことを示す。

40

(評価基準)

A：90%以上

B：85%以上90%未満

C：80%以上85%未満

D：80%未満

【0104】

また、実施例および比較例における保護膜（多孔膜）形成用スラリーには、下記成分を

50

用いた。

<水溶性高分子>

水溶性高分子として、平均重合度1200～1300、エーテル化度0.65～0.75のカルボキシメチルセルロースを用いた。

【0105】

<粒子状高分子>

(粒子状高分子Aの調製)

攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水70部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部および過硫酸カリウム0.3部をそれぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、60℃に昇温した。一方、別の容器でイオン交換水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、および重合性単量体として、エチルアクリレート（アクリル酸エチル）80部、アクリロニトリル15部、イタコン酸5部を混合して単量体混合物を得た。この単量体混合物を4時間かけて前記反応器に連続的に添加して重合を行った。添加中は、60℃で反応を行った。添加終了後、さらに70℃で3時間攪拌して反応を終了した。重合転化率は99.5%以上であった。得られた重合反応液を25℃に冷却後、アンモニア水を添加してpHを7に調整し、その後スチームを導入して未反応の単量体を除去して、粒子状高分子Aの40%水分散体を得た。得られた粒子状高分子Aは、親水性基を含有する単量体（イタコン酸）単位の割合が5%であり、ガラス転移温度は10℃、平均粒子径は約100nmであった。

【0106】

(粒子状高分子Bの調製)

粒子状高分子Aにおけるイタコン酸をアクリル酸に変更した以外は、粒子状高分子Aと同様に重合して、粒子状高分子Bの40%水分散体を得た。得られた粒子状高分子Bは、親水性基を含有する単量体（アクリル酸）単位の割合が5%であり、ガラス転移温度は5℃、平均粒子径は約100nmであった。

【0107】

(粒子状高分子Cの調製)

粒子状高分子Aにおけるイタコン酸をアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸に変更した以外は、粒子状高分子Aと同様に重合して、粒子状高分子Cの40%水分散体を得た。得られた粒子状高分子Cは、親水性基を含有する単量体（アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）単位の割合が5%であり、ガラス転移温度は3℃、平均粒子径は約100nmであった。

【0108】

(粒子状高分子Dの調製)

粒子状高分子Aにおけるイタコン酸を2-ヒドロキシエチルメタクリレート（メタクリル酸2-ヒドロキシエチル）に変更した以外は、粒子状高分子Aと同様に重合して、粒子状高分子Dの40%水分散体を得た。得られた粒子状高分子Dは、親水性基を含有する単量体（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）単位の割合が5%であり、ガラス転移温度は3℃、平均粒子径は約100nmであった。

【0109】

(粒子状高分子Eの調製)

粒子状高分子Aにおけるイタコン酸5部を2部に変更した以外は、粒子状高分子Aと同様に重合して、粒子状高分子Eの40%水分散体を得た。得られた粒子状高分子Eは、親水性基を含有する単量体（イタコン酸）単位の割合が2%であり、ガラス転移温度は0℃、平均粒子径は約100nmであった。

【0110】

(粒子状高分子Fの調製)

粒子状高分子Aにおけるイタコン酸5部を0.1部に変更した以外は、粒子状高分子Aと同様に重合して、粒子状高分子Fの40%水分散体を得た。得られた粒子状高分子Fは、親水性基を含有する単量体（イタコン酸）単位の割合が0.1%であり、ガラス転移温

度は -5°C 、平均粒子径は約 100 nm であった。

【0111】

(溶解型高分子Gの調製)

攪拌機のオートクレーブに、イオン交換水300部、2-エチルヘキシルアクリレート(アクリル酸2-エチルヘキシル)80部、アクリロニトリル15部、メタアクリル酸3部、グリシジルメタアクリレート2部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3部および過硫酸カリウム0.7部を入れ、充分に攪拌した後、 70°C に加温して重合し、粒子状高分子を得た。固形分濃度から求めた重合転化率は99%であった。この粒子状高分子100部にNMP320部を加え、減圧下に水を溜出させて溶解型高分子GのNMP溶液を調製した。

10

【0112】

<無機フィラー>

無機フィラーには平均粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナを用いた。

【0113】

(実施例1)

<多孔膜用スラリーの作成>

無機フィラー：水溶性高分子：粒子状高分子の固形分質量比が $100:4:5$ になるように混合し、水中にビーズミルを用いて分散させ多孔膜用スラリー1を調製した。なお、粒子状高分子として粒子状高分子Aを用いた。また、スラリーにおける水以外の原料(固形分の合計)の含有量は、50質量%となるようにした。

20

【0114】

<正極用電極組成物および正極の製造>

正極活物質としてスピネル構造を有する LiCoO_2 95部にバインダーとしてPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を固形分量が3部となるように加え、さらに、アセチレンブラック2部、N-メチルピロリドン20部を加えて、プラネタリーミキサーで混合してスラリー状の正極用電極組成物を得た。この電極組成物を厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布し、 120°C で3時間乾燥した後、ロールプレスして厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の正極を得た。

【0115】

<負極用電極組成物および負極の製造>

負極活物質として粒子径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $4.2\text{ m}^2/\text{g}$ のグラファイトを98部と、バインダーとしてPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を固形分相当で5部とを混合し、更にNMPを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を調製した。この負極用組成物を厚さ 0.1 mm の銅箔の片面に塗布し、 110°C で3時間乾燥した後、ロールプレスして厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ の負極を得た。

30

【0116】

<多孔膜付電極の作成>

前記多孔膜用スラリー1を、負極表面に負極合剤層が完全に覆われるように、乾燥後の厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗工し、 110°C で20分間乾燥し、多孔膜を形成し、多孔膜付二次電池電極多孔膜付電極を得た。

得られた多孔膜付電極の粉落ち性、膜均一性を評価した。結果を表1に示す。

40

【0117】

<二次電池の作製>

得られた正極を直径 13 mm 、多孔膜付負極を直径 14 mm の円形に切り抜いた。正極の活物質層面側に直径 18 mm 、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーター、負極を順に積層し、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。この容器中に電解液($\text{EC}/\text{DEC}=1/2$ 、 1 M LiPF_6)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 0.2 mm 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 20 mm 、厚さ約 3.2 mm のリチウムイオン二次電池を製造した(コインセルCR2032)。得られた電池の充放電サイクル特性を測定した。その結果を表2に示す。

50

【0118】

【表1】

	高分子種	粉落ち性	膜均一性	サイクル特性
実施例1	粒子状A	A	A	A
実施例2	粒子状A	A	A	B
実施例3	粒子状B	B	B	A
実施例4	粒子状C	B	C	A
実施例5	粒子状D	B	C	A
実施例6	粒子状E	B	B	B
比較例1	-	D	E	C
比較例2	粒子状F	C	C	B
比較例3	溶解型G	B	B	D
比較例4	PVDF	C	C	E

10

【0119】

(実施例2)

実施例1において、多孔膜用スラリーを正極上に塗工し、負極は多孔膜を塗工していないものを用いた以外は、実施例1と同様にして、多孔膜付電極、及び二次電池を作製し、これらの評価を行った。結果を表1に示す。

20

【0120】

(実施例3)

実施例1において、粒子状高分子Aを粒子状高分子Bに変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔膜用スラリー3を調製した。実施例1において、多孔膜用スラリー1を多孔膜用スラリー3に変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔膜付電極、及び二次電池を作製し、これらの評価を行った。結果を表1に示す。

【0121】

(実施例4)

実施例1において、粒子状高分子Aを粒子状高分子Cに変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔膜用スラリー4を調製した。実施例1において、多孔膜用スラリー1を多孔膜用スラリー4に変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔膜付電極、及び二次電池を作製し、これらの評価を行った。結果を表1に示す。

30

【0122】

(実施例5)

実施例1において、粒子状高分子Aを粒子状高分子Dに変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔膜用スラリー5を調製した。実施例1において、多孔膜用スラリー1を多孔膜用スラリー5に変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔膜付電極、及び二次電池を作製し、これらの評価を行った。結果を表1に示す。

【0123】

(実施例6)

実施例1において、粒子状高分子Aを粒子状高分子Eに変更し、無機フィラー：水溶性高分子：粒子状高分子の固形分質量比を100：4：2になるように混合した以外は、実施例1と同様にして、多孔膜用スラリー6を調製した。実施例1において、多孔膜用スラリー1を多孔膜用スラリー6に変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔膜付電極、及び二次電池を作製し、これらの評価を行った。結果を表1に示す。

40

【0124】

(比較例1)

実施例1において、粒子状高分子Aを用いなかった以外は、実施例1と同様にして、多孔膜用スラリー7を調製した。実施例1において、多孔膜用スラリー1を多孔膜用スラリー7に変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔膜付電極、及び二次電池を作製し、これらの評価を行った。結果を表1に示す。

50

【0125】

(比較例2)

実施例1において、粒子状高分子Aを粒子状高分子Fに変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔膜用スラリー8を調製した。実施例1において、多孔膜用スラリー1を多孔膜用スラリー8に変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔膜付電極、及び二次電池を作製し、これらの評価を行った。結果を表1に示す。

【0126】

(比較例3)

実施例1において、粒子状高分子Aを液状高分子Gに変更し、無機フィラー：水溶性高分子：粒子状高分子の固形分質量比を100：4：0.1になるように混合した以外は、実施例1と同様にして、多孔膜用スラリー9を調製した。得られた多孔膜用スラリー8について実施例1と同様に凝集性を測定した。その結果を表1に示す。実施例1において、多孔膜用スラリー1を多孔膜用スラリー9に変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔膜付電極、及び二次電池を作製し、これらの評価を行った。結果を表1に示す。

10

【0127】

(比較例4)

無機フィラー：ポリフッ化ビニリデン(PVDF)の固形分質量比が100：10となるように混合し、N-メチルピロリドン(NMP)中にビーズミルを用いて分散させ多孔膜用スラリー10を調製した。また、スラリーにおける原料(固形分の合計)の含有量は、40質量%となるようにした。

20

実施例1において、多孔膜用スラリー1を多孔膜用スラリー10に変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔膜付電極、及び二次電池を作製し、これらの評価を行った。結果を表1に示す。

【0128】

以上のように、非水溶性の粒子状ポリマー中に特定の親水性基を特定量含有させることにより、無機フィラーの結着性や分散性が向上し、均一な多孔膜を得ることができる。その結果、得られた多孔膜を用いて作製した二次電池も、良好な電池特性(サイクル特性)を示すことがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 福峯 真弓
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

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特表2008-521964 (JP, A)
特開2007-012598 (JP, A)
国際公開第2007/108426 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/16
H01M 4/02
H01M 10/00
H01G 11/52