

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5598472号
(P5598472)

(45) 発行日 平成26年10月1日(2014.10.1)

(24) 登録日 平成26年8月22日(2014.8.22)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 2/16 M
	HO 1 M 10/0566

請求項の数 8 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2011-524761 (P2011-524761)	(73) 特許権者	000229117
(86) (22) 出願日	平成22年7月26日 (2010.7.26)		日本ゼオン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/062499		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(87) 国際公開番号	W02011/013604	(74) 代理人	100089118
(87) 国際公開日	平成23年2月3日 (2011.2.3)		弁理士 酒井 宏明
審査請求日	平成25年3月12日 (2013.3.12)	(72) 発明者	脇坂 康尋
(31) 優先権主張番号	特願2009-176641 (P2009-176641)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
(32) 優先日	平成21年7月29日 (2009.7.29)		本ゼオン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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
		(72) 発明者	早野 重孝
			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】 二次電池用多孔膜及び二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非導電性粒子及びブロックポリマーを含む二次電池用多孔膜であって、
前記ブロックポリマーが、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを含有する二次電池用電解液に対する相溶性を示すセグメントと前記二次電池用電解液に対する相溶性を示さないセグメントとである2つのセグメントを有し、
前記二次電池用電解液に対する相溶性を示すセグメントが、溶解度パラメーター（SP）が8.0以上11未満である単量体成分、及び/または、親水性基を有する単量体成分を含み、
前記二次電池用電解液に対する相溶性を示さないセグメントが、溶解度パラメーターが8.0未満もしくは11以上である単量体成分、及び/または、疎水性部を有する単量体成分を含み、
前記二次電池用電解液に対する相溶性を示すセグメントと前記二次電池用電解液に対する相溶性を示さないセグメントとの比率が、10：90～90：10（重量比）である、
 二次電池用多孔膜。

【請求項2】

前記ブロックポリマーの重量平均分子量が、1,000～500,000の範囲にある請求項1に記載の二次電池用多孔膜。

【請求項3】

前記ブロックポリマーが、ガラス転移温度15 以下の軟質重合体のセグメントを含む

請求項 1 に記載の二次電池用多孔膜。

【請求項 4】

非導電性粒子、ブロックポリマー及び溶媒を含む二次電池多孔膜用スラリーであって、前記ブロックポリマーが、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを含有する二次電池用電解液に対する相溶性を示すセグメントと前記二次電池用電解液に対する相溶性を示さないセグメントとである 2 つのセグメントを有し、

前記二次電池用電解液に対する相溶性を示すセグメントが、溶解度パラメーター (S P) が 8 . 0 以上 1 1 未満である単量体成分、及び / または、親水性基を有する単量体成分を含み、

前記二次電池用電解液に対する相溶性を示さないセグメントが、溶解度パラメーターが 8 . 0 未満もしくは 1 1 以上である単量体成分、及び / または、疎水性部を有する単量体成分を含み、

前記二次電池用電解液に対する相溶性を示すセグメントと前記二次電池用電解液に対する相溶性を示さないセグメントとの比率が、1 0 : 9 0 ~ 9 0 : 1 0 (重量比) である、二次電池多孔膜用スラリー。

10

【請求項 5】

請求項 4 に記載の二次電池多孔膜用スラリーを基材に塗布し、次いで乾燥する工程を含む二次電池用多孔膜の製造方法。

【請求項 6】

集電体、

前記集電体上に設けられた、結着剤及び電極活物質を含む電極合剤層、及び前記電極合剤層上に設けられた、請求項 1 に記載の二次電池用多孔膜の層を含む二次電池用電極。

20

【請求項 7】

有機セパレーター層、及び

前記有機セパレーター層上に設けられた、請求項 1 に記載の二次電池用多孔膜を含む二次電池用セパレーター。

【請求項 8】

正極、負極、セパレーター及び電解液を含む二次電池であって、前記正極、負極及びセパレーターの少なくともいずれかが、請求項 1 に記載の二次電池用多孔膜を含む、二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用多孔膜に関し、さらに詳しくはリチウムイオン二次電池などに用いられる、高い出力特性及び長期サイクル特性を有する二次電池用多孔膜に関する。また本発明は、かかる二次電池用多孔膜を得るためのスラリー及び製造方法、並びにかかる二次電池用多孔膜を有する二次電池及びその他の用途に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、実用化電池の中で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用されている。また、自動車用途への展開も期待され、高容量化、長寿命化及び安全性の更なる向上が要望されている。

40

【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の有機セパレーターが用いられている。ポリオレフィンの有機セパレーターは 2 0 0 以下で熔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には、収縮や熔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。

50

【 0 0 0 4 】

そこで、このような問題を解決するため、ポリオレフィン有機セパレーター上又は電極（正極や負極）上に無機粒子などの非導電性粒子を含有する層を積層することが提案されている。

例えば、特許文献 1 には、電極上にアルミナ、シリカ、ポリエチレン樹脂などの微粒子と、ポリフッ化ビニリデン等の耐電解液性の高い結着剤とを含む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。これらの多孔膜保護膜の場合は、例えば 150

以上で有機セパレーターの熱収縮が起こっても、電極上に微粒子があることにより内部短絡率が低下し安全性が向上する。

さらに、特許文献 2 には、アルミナや有機化合物等の微粒子と、スチレン-ブタジエン共重合体等の結着剤とが、離型性を有するライナー上に形成されてなる多孔質膜が開示されている。これらの多孔質膜の場合は、熱収縮が起こらないことによる内部短絡率の低下に加え、多孔質膜が熱膨潤することによりシャットダウンが起こり、信頼性や安全性が更に向上している。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開平 7 - 2 2 0 7 5 9 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 8 - 0 2 7 8 3 9 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、本発明者らの検討によれば、特許文献 1 及び 2 に記載の方法では、多孔膜層を電極上に形成する際に、微粒子が脱落しないようにして電極上にスラリーを塗工すると、前記結着剤が電極表面を被覆してしまい、その結果リチウムの移動が阻害され出力特性が低下することがわかった。

また、長期サイクル特性も向上させるためには、多孔膜の電解液保持性や電解液含浸性を更に向上させる必要であることがわかった。

従って、本発明の目的は、出力特性及び長期サイクル特性が更に向上した、リチウムイオン二次電池などに使用される多孔膜、かかる多孔膜を得るためのスラリー及び製造方法、並びに、出力特性及び長期サイクル特性が更に向上した、リチウムイオン二次電池及びその構成要素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 7 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、前記無機粒子などの非導電性粒子を多孔膜に含ませるとともに、結着剤（バインダー）としてブロックポリマーを用いることにより、非導電性粒子への高い吸着安定性により分散性が向上し、また多孔膜が適度な電解液保持性を有することから、その多孔膜を有する二次電池の出力特性が向上することを見出した。更に、多孔膜が長期に渡り高い電解液含浸性・電解液保持性を有することにより、高い出力特性に加えて長期サイクル特性もより向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

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) 非導電性粒子及びブロックポリマーを含む二次電池用多孔膜。
- (2) 前記ブロックポリマーが、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを含有する二次電池用電解液に対する相溶性を示すセグメントと前記二次電池用電解液に対する相溶性を示さないセグメントである 2 つのセグメントを有する (1) に記載の二次電池用多孔膜。
- (3) 前記ブロックポリマーの重量平均分子量が、 1 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 の範囲にある (1) ~ (2) のいずれかに記載の二次電池用多孔膜。

10

20

30

40

50

(4) 前記ブロックポリマーが、ガラス転移温度15 以下の軟質重合体のセグメントを含む(1)~(3)のいずれかに記載の二次電池用多孔膜。

(5) 前記ブロックポリマーが、前記二次電池用電解液に対する相溶性を示すセグメントを有し、前記二次電池用電解液に対する相溶性を示すセグメントが、溶解度パラメーター(SP)が8.0以上11未満である単量体成分、及び/または、親水性基を有する単量体成分を含む(1)~(4)のいずれかに記載の二次電池用多孔膜。

(6) 前記ブロックポリマーが、前記二次電池用電解液に対する相溶性を示さないセグメントを有し、前記二次電池用電解液に対する相溶性を示さないセグメントが、溶解度パラメーターが8.0未満もしくは11以上である単量体成分、及び/または、疎水性部を有する単量体成分を含む(1)~(4)のいずれかに記載の二次電池用多孔膜。

10

(7) 非導電性粒子、ブロックポリマー及び溶媒を含む二次電池多孔膜用スラリー。

(8) 請求項7に記載の二次電池多孔膜用スラリーを基材に塗布し、次いで乾燥する工程を含む二次電池用多孔膜の製造方法。

(9) 集電体、前記集電体上に設けられた、結着剤及び電極活物質を含む電極合剤層、及び前記電極合剤層上に設けられた、(1)~(6)のいずれかに記載の二次電池用多孔膜の層を含む二次電池用電極。

(10) 有機セパレーター層、前記有機セパレーター層上に設けられた、(1)~(6)のいずれかに記載の二次電池用多孔膜を含む二次電池用セパレーター。

(11) 正極、負極、セパレーター及びエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを含有する二次電池用電解液を含む二次電池であって、前記正極、負極及びセパレーターの少なくともいずれかが、(1)~(6)のいずれかに記載の二次電池用多孔膜を含む、二次電池。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、多孔膜が特定の結着剤を含有することにより、該多孔膜における、非導電性粒子の高度な分散性及び高度な電解液保持性が達成される。その結果、本発明の二次電池用多孔膜、電極又はセパレータを用いて得られる本発明の二次電池においては、その出力特性及び長期サイクル特性がより向上する。本発明の製造方法及び二次電池多孔膜用スラリーによれば、かかる二次電池用多孔膜を容易に形成することができる。

【発明を実施するための形態】

30

【0010】

以下に本発明を詳述する。

本発明の二次電池用多孔膜は、非導電性粒子及びブロックポリマーを含む。

【0011】

(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やニッケル水素二次電池など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。例えば各種の無機粒子や有機粒子を使用することができる。電池の性能に悪影響を及ぼす金属のコンタミネーションが少ない粒子を低コストで製造できる点からは、有機粒子が好ましい。

無機粒子としては、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化チタン、BaTiO₂、ZrO₂、アルミナ-シリカ複合酸化物等の酸化物粒子；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；タルク、モンモリロナイトなどの粘土微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、固溶体化等されていてもよく、また単独でも2種以上の組合せからなるものでもよい。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。

40

有機粒子としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリアミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂など各種高分子化合物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化合物は、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

50

体、ブロック共重合体、架橋体等であっても使用できる。有機粒子を形成する高分子化合物は、2種以上の高分子化合物の混合物であってもよい。

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、非電気伝導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。これらの非電気伝導性粒子は、2種以上併用して用いてもよい。

【0012】

本発明においては、非導電性粒子として、金属異物の含有量が100ppm以下のものを用いることが好ましい。金属異物または金属イオンが多く含まれる非導電性粒子を用いると、後述する多孔膜用スラリー中において、前記金属異物又は金属イオンが溶出し、これが多孔膜用スラリー中のポリマーとイオン架橋を起こし、多孔膜用スラリーが凝集し結果として多孔膜の多孔性が下がり出力特性が悪化する恐れがある。前記金属としては、特にイオン化しやすいFe、NiおよびCr等の含有が最も好ましくない。従って、非導電性粒子中の金属含有量としては好ましくは100ppm以下、更に好ましくは50ppm以下である。上記含有量が少ないほど電池特性の劣化が起こりにくくなる。ここでいう「金属異物」とは、非導電性粒子以外の金属単体を意味する。非導電性粒子中の金属異物の含有量は、ICP(Inductively Coupled Plasma)を用いて測定することができる。金属異物の含有量の下限は、特に限定されないが、好ましくは0ppmである。

【0013】

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。

また、これらの粒子のBET比表面積は、粒子の凝集を抑制し、後述する多孔膜用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。

非導電性粒子が有機粒子である場合、該有機微粒子は高い耐熱性を有することが、多孔膜に耐熱性を賦与し電池の安定性を向上させる観点から好ましい。具体的には、熱天秤分析において昇温速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱したときに10重量%減量する温度が、好ましくは250 $^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは300 $^{\circ}\text{C}$ 以上、さらにより好ましくは350 $^{\circ}\text{C}$ 以上である。一方当該温度の上限は特に制限されないが、例えば450 $^{\circ}\text{C}$ 以下とすることができる。

非導電性粒子の粒子径分布(CV値)の下限は好ましくは0.5%以上であり、その上限は好ましくは40%以下であり、より好ましくは30%以下であり、さらにより好ましくは20%以下である。当該範囲内とすることにより、非導電性粒子層の空隙を埋めず、リチウムの移動を阻害し抵抗が増大することを抑制することができる。

【0014】

本発明に用いる非導電性粉子の形状は、球状、針状、棒状、紡錘状、板状等特に限定されないが、球状、針状、紡錘状が好ましい。また、非導電性粒子として、多孔性粒子を使用することもできる。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重量%、より好ましくは50~98重量%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を得ることができる。

【0015】

(ブロックポリマー)

本発明に用いるブロックポリマーは、2種のセグメントを有するブロック型ポリマーである。ブロックポリマーは、これら2種のセグメントを有するのに加え、さらに他の1種以上の任意のセグメントを有しうる。

【0016】

本発明に用いるブロックポリマーが有する前記2種のセグメントは、様々な成分から構

10

20

30

40

50

成することができるが、多孔膜に電解液含浸性・電解液保持性を有することが可能となり、さらに非導電性粒子の分散性を向上させるように、2種のセグメントのうち、1種のセグメント（便宜上「セグメントA」とする）が、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを含有する二次電池用電解液（以下、「前記二次電池用電解液」という。）に対する相溶性を示し、かつ、他のセグメント（便宜上「セグメントB」とする）が前記二次電池用電解液に対する相溶性を示さないことが好ましい。

好ましくは、ブロックポリマーは、前記二次電池用電解液に対する相溶性を示すセグメントと前記二次電池用電解液に対する相溶性を示さないセグメントとから構成される。より具体的なブロックポリマーの例としては、前記二次電池用電解液に対する相溶性を示すセグメントと前記二次電池用電解液に対する相溶性を示さないセグメントとから実質的に
10

【0017】

セグメントが前記二次電池用電解液に対し相溶性を示すとは、前記二次電池用電解液中にてセグメントが一定以上の広がりを示すことを指し、前記二次電池用電解液に対するセグメントの膨潤度が判断することができる。ここでは、相溶性を示すとは、前記二次電池用電解液に対するセグメントの膨潤度が500%以上であるかまたは前記二次電池用電解液に溶解することを指す。

一方、セグメントが前記二次電池用電解液に対し相溶性を示さないとは、電解液中にてセグメントが広がりを示さないことを指し、前記二次電池用電解液に対するセグメントの
20

【0018】

（膨潤度）

本発明において、各セグメントの膨潤度は以下の方法で測定する。

セグメントAの構成成分からなる重合体及びセグメントBの構成成分からなる重合体をそれぞれ約0.1mm厚のフィルムに成形し、これを約2センチ角に切り取って重量（浸漬前重量）を測定する。その後、温度60℃の前記二次電池用電解液中で72時間浸漬する。浸漬したフィルムを引き上げ、前記二次電池用電解液をふき取った直後の重量（浸漬後重量）を測定し、（浸漬後重量）/（浸漬前重量）×100（%）の値を前記膨潤度とする。
30

前記二次電池用電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とをEC：DEC＝1：2（容積比、ただしECは40℃での容積、DECは20℃での容積）で混合してなる混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットルの濃度で溶解させた溶液を用いる。

【0019】

ブロックポリマーが、上記構造を有することにより、後述する多孔膜用スラリーにおいて、非導電性粒子を溶媒中に高度に分散させることができる。加えて上記構造を有するブロックポリマーを含んでなる多孔膜を電池内部で使用した時に、多孔膜が長期間にわたる高い電解液保持性を有することと、更に多孔膜からの金属イオンやオリゴマー成分の溶出が抑えられ、その多孔膜を有する二次電池が高い長期サイクル特性を示す。更に、セグメントAとセグメントBとにより海島構造を形成し、電解液への適度な膨潤性を有することから多孔膜が高いリチウム伝導性を示し、その多孔膜を有する二次電池が高い出力特性を示す。
40

本発明に用いるブロックポリマーは、前記セグメントAとセグメントBからのみ構成されるABブロック構造（ABA型、BAB型）でも、他の任意成分を含有する構造でもよい。他の任意成分を含有する場合は、かかる任意成分がABブロック構造の末端に配位していても、ABブロック構造中に配位していても、いずれでもよい。

その中でも、特に末端の構造が電解液に対し相溶性を示す成分であるほうが、多孔膜が高い電解液含浸性と電解液保持性を有し、その多孔膜を有する二次電池が高い長期サイクル特性を示すことから好ましい。
50

【 0 0 2 0 】

(セグメントA)

セグメントAは、溶解度パラメーターが 8.0 以上 11 (cal/cm^3)^{1/2}未満である単量体成分、及び/または親水性基を有する単量体成分の単位を含むことが好ましい。かかる単量体成分を含むことにより、セグメントAの電解液に対する膨潤度を、組成により制御して、電解液に対する相溶性を示すセグメントとすることができる。

本願において、「単量体」又は「単量体成分」の文言は、その文脈に応じて、単量体組成物を構成する単量体であると解されるか、または、重合体を構成する、単量体に基づく重合単位であると解される。

【 0 0 2 1 】

上記溶解度パラメーターが 8.0 以上 11 未満である単量体としては、エチレンやプロピレンなどのアルケン類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレートなどのエステル中のアルキル基の炭素数が $1 \sim 5$ のメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレートなどのエステル中のアルキル基の炭素数が $1 \sim 5$ のアクリル酸アルキルエステル；ブタジエン、イソプレンなどのジエン単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類などが挙げられる。これらの中でも、電解液との相溶性が高く、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、エステル中のアルキル基の炭素数が $1 \sim 5$ のアクリル酸アルキルエステル又はエステル中のアルキル基の炭素数が $1 \sim 5$ のメタクリル酸アルキルエステルがより好ましい。

【 0 0 2 2 】

アクリル酸アルキルエステル又はメタ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、アクリル酸 t -ブチル、及びアクリル酸ペンチルなどのエステル中のアルキル基の炭素数が $1 \sim 5$ のアクリル酸アルキルエステル；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、メタクリル酸 t -ブチル、及びメタクリル酸ペンチルなどのエステル中のアルキル基の炭素数が $1 \sim 5$ のメタクリル酸アルキルエステル；が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

電解液に対する相溶性を示すセグメントAが、溶解度パラメーター(SP)が 8.0 以上 11 未満である単量体成分を有するものである場合における、セグメントA中の溶解度パラメーター(SP)が 8.0 以上 11 未満である単量体成分の含有量は、用いる単量体全量 100 重量%に対して好ましくは 30 重量%以上、更に好ましくは $50 \sim 90$ 重量%の範囲である。セグメントA中の溶解度パラメーター(SP)が 8.0 以上 11 未満である単量体成分の含有量は、ブロックポリマー製造時の単量体仕込み比により制御できる。溶解度パラメーター(SP)が 8.0 以上 11 未満である単量体成分の含有量が適切な範囲にあることで、電解液への相溶性を示しつつも溶解せず、電池内部での溶出を起こさず、高い長期サイクル特性を示す。

【 0 0 2 4 】

ポリマーの溶解度パラメータは、Polymer Handbookに記載される方法に従って求めることができるが、この刊行物に記載のないものについてはSmallが提案した「分子引力定数法」に従って求めることができる。この方法は、化合物分子を構成する官能基(原子団)の特性値、すなわち、分子引力定数(G)の統計と分子容とから次式に従ってSP値(cal/cm^3)^{1/2}を求める方法である。

$$= G/V = d \quad G/M$$

G：分子引力定数 G の総計

V：比容

M：分子量

d：比重

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

親水性基を有する単量体成分としては、 $-COOH$ 基（カルボン酸基）を有する単量体、 $-OH$ 基（水酸基）を有する単量体、 $-SO_3H$ 基（スルホン酸基）を有する単量体、 $-PO_3H_2$ 基を有する単量体、 $-PO(OH)(OR)$ 基（Rは炭化水素基を表す）を有する単量体、及び低級ポリオキシアルキレン基を有する単量体が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

カルボン酸基を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、 $-アセトキシアクリル酸$ 、 $-trans-アリアルオキシアクリル酸$ 、 $-クロロ-$ $-E-メトキシアクリル酸$ 、 $-ジアミノアクリル酸$ 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。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。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。

【 0 0 2 7 】

水酸基を有する単量体としては、(メタ)アリアルアルコール、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 $CH_2=C(R^1)-COO-(C_nH_{2n}O)_m-H$ （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。

【 0 0 2 8 】

また、スルホン酸基を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-

10

20

30

40

50

2 - ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。

【0029】

- PO_3H_2 基及び/又は - $\text{PO}(\text{OH})(\text{OR})$ 基 (Rは炭化水素基を表す) を有する単量体としては、リン酸-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-(メタ)アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。

低級ポリオキシアルキレン基含基を含有する単量体としては、ポリ(エチレンオキシド)等のポリ(アルキレンオキシド)などが挙げられる。

【0030】

電解液に対する相溶性を示すセグメントAとして、前記親水性基を有する単量体成分を有するものから構成される場合において、これらの親水性基を有する単量体の中でも、非導電性粒子の分散性をさらに向上させられる観点から、カルボン酸基を有する単量体が好ましい。

10

【0031】

電解液に対する相溶性を示すセグメントAが、前記親水性基を有する単量体成分を有するものから構成される場合における、セグメントA中の親水性基を有する単量体の含有量は、用いる単量体全量100重量%に対して好ましくは0.5~40重量%、更に好ましくは3~20重量%の範囲である。セグメントA中の親水性基を有する単量体の含有量は、ブロックポリマー製造時の単量体仕込み比により制御できる。セグメントAの親水性基を有する単量体の含有量が所定の範囲にあることにより適正な電解液への膨潤性を示し、電池内部での溶出等も起こらない。

20

【0032】

セグメントAはこれらの単量体成分のうち1種類を単独で有するものであってもよく、2種類以上を組み合わせるものであってもよい。

【0033】

(セグメントB)

セグメントBは、溶解度パラメーターが8.0未満もしくは11以上である単量体成分、及び/または親水性基を有する単量体成分の単位を含んでなるものが好ましい。かかる単量体成分を含むことにより、セグメントBの電解液に対する膨潤度を、組成により制御して、電解液に対する相溶性を示さないセグメントとすることができる。膨潤度を、架橋により制御して、電解液に対する相溶性を示さないものにするためには、セグメントBは、後述する架橋性基を有する単量体成分の単位を含むことが好ましい。

30

【0034】

溶解度パラメーターが8.0未満あるいは11以上である単量体成分としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの、-不飽和ニトリル化合物；アクリル酸フルオロアルキル、アクリル酸2-(フルオロアルキル)メチル、アクリル酸2-(フルオロアルキル)エチル、などの含フッ素アクリル酸エステル；メタアクリル酸フルオロアルキル、メタアクリル酸2-(フルオロアルキル)メチル、メタアクリル酸2-(フルオロアルキル)エチル、などの含フッ素アクリル酸エステルなどが挙げられる。

【0035】

セグメントBが、溶解度パラメーター(SP)が8.0未満あるいは11以上である単量体成分を含むものである場合の、セグメントB中の溶解度パラメーターが8.0未満あるいは11以上である単量体成分の含有量は、用いる単量体全量100重量%に対して好ましくは30重量%以上100重量%以下、更に好ましくは50重量%以上100重量%以下の範囲である。セグメントB中の溶解度パラメーター(SP)が8.0未満あるいは11以上である単量体成分の含有量は、ブロックポリマー製造時の単量体仕込み比により制御できる。セグメントB中の、溶解度パラメーター(SP)が8.0未満、11以上である単量体成分の含有割合が、上記範囲にあることにより、より高い耐電解液性及び長期サイクル特性を示す。

40

【0036】

50

疎水性部を有する単量体成分としては、スチレン、 α -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、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単量体；アクリル酸-ヘキシル、アクリル酸-ヘプチル、アクリル酸-オクチル、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-デシル、アクリル酸-ラウリル、アクリル酸-*n*-テトラデシル、アクリル酸-ステアリルなどのエステル中のアルキル基の炭素数が6以上のアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸-ヘキシル、メタクリル酸-ヘプチル、メタクリル酸-オクチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-ノニル、メタクリル酸-デシル、メタクリル酸-ラウリル、メタクリル酸-*n*-テトラデシル、メタクリル酸-ステアリルなどのエステル中のアルキル基の炭素数が6以上のメタクリル酸アルキルエステル；が挙げられる。中でも、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-デシル、アクリル酸-ラウリル、アクリル酸-*n*-テトラデシル、アクリル酸-ステアリルなどのエステル中のアルキル基の炭素数が9以上のアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-ノニル、メタクリル酸-デシル、メタクリル酸-ラウリル、メタクリル酸-*n*-テトラデシル、メタクリル酸-ステアリルなどのエステル中のアルキル基の炭素数が9以上のメタクリル酸アルキルエステルが電解液に対する相溶性が低いことから好ましい。

【0037】

本発明においては、電解液に対する相溶性を示さないセグメントBを構成する単量体成分として、電解液に対する相溶性が低いことからアルキル基の炭素数が9以上のアクリル酸アルキルエステル、エステル中のアルキル基の炭素数が9以上のメタクリル酸アルキルエステル、 α -不飽和ニトリル化合物及びスチレン単量体が好ましく、電解液への膨潤性を全く示さないことから、 α -不飽和ニトリル化合物及びスチレン単量体がより好ましく、スチレン単量体が最も好ましい。

【0038】

セグメントBが、疎水性部を有する単量体成分から構成される場合における、セグメントB中の疎水性部を有する単量体成分の含有量は、用いる単量体全量100重量%に対して好ましくは10重量%以上100重量%以下、更に好ましくは20重量%以上100重量%以下である。セグメントB中の疎水性部を有する単量体成分の含有量は、ブロックポリマー製造時の単量体仕込み比により制御できる。セグメントB中の疎水性部を有する単量体成分の含有量が上記範囲にあることにより、より高い耐電解液性及び長期サイクル特性を示す。

【0039】

セグメントBはこれらの単量体成分のうち1種類を単独で有するものであってもよく、2種類以上を組み合わせ有するものであってもよい。

【0040】

セグメントBが、後述する架橋性基を有する単量体成分の単位をセグメント中に含むものである場合の、架橋性基の含有割合は、重合時セグメントB中の熱架橋性の架橋性基を含有する単量体量として、セグメントB中の単量体全量100重量%に対して、好ましくは0.1~10重量%、更に好ましくは0.1~5重量%の範囲である。セグメントB中の熱架橋性の架橋性基の含有割合は、ブロックポリマー中のセグメントBを製造する時の単量体仕込み比により制御できる。ブロックポリマー中の架橋基の含有割合が上記範囲内にあることで、後述する多孔膜用スラリーにおいて、非導電性粒子を溶媒中に高度に分散させることができ、更にその多孔膜を有する二次電池において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。

【0041】

本発明においては、ブロックポリマーがガラス転移温度15℃以下の軟質重合体のセグメントを含むことが好ましい。「ブロックポリマーがガラス転移温度15℃以下の軟質重合体のセグメントを含む」とは、ガラス転移温度が15℃以下である軟質重合体を構成するセグメントを、本発明のブロックポリマーが含んでいるということを意味する。具体的

10

20

30

40

50

には、セグメントAとセグメントBの少なくとも一方が、ガラス転移温度が15以下である軟質重合体を構成するセグメントと同一のセグメントであることが、高い柔軟性を有する電極が得られる為に好ましい。

中でもセグメントAが電解液に対する相溶性を示し、セグメントBが電解液に対する相溶性を示さない場合においては、セグメントAが、ガラス転移温度15以下の軟質重合体を構成するセグメントと同一のセグメントであることが好ましく、更に好ましくは、ガラス転移温度-5以下の軟質重合体を構成するセグメントと同一のセグメントであり、特に好ましくは、ガラス転移温度-40以下の軟質重合体を構成するセグメントと同一のセグメントである。セグメントAが、ガラス転移温度が上記範囲内である軟質重合体を構成するセグメントと同一のセグメントであることにより、ブロックポリマー中のセグメントBが活物質表面に吸着した状態で、セグメントAの可動性が増すため、低温でのリチウム受け入れ性が向上する。

なお、セグメントのガラス転移温度は、前記に例示した単量体の組み合わせ及び後述する共重合可能な単量体を更に組み合わせることによって調整可能である。

【0042】

ブロックポリマーにおけるセグメントAとセグメントBとの比率は、ブロックポリマーの電解液への膨潤度を所定の範囲内に制御し長期サイクル特性を有しつつも、高い出力特性を有する為に、その組成、架橋度などにより異なるが、セグメントAとセグメントB以外の共重合成分を有さない場合では、セグメントAとセグメントBとの比率が、10:90~90:10(重量比)、更に好ましくは30:70~70:30(重量比)である。

【0043】

ブロックポリマーにおけるセグメントAとセグメントBの組み合わせとしては、上述したセグメントAの好ましいものと、セグメントBの好ましいものを組み合わせることが好ましい。これらの中でも、セグメントAとしてはエステル中のアルキル基の炭素数が1~5の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが、セグメントBとしては、不飽和ニトリル化合物またはスチレン単量体の組み合わせが好ましく、セグメントAとしてエステル中のアルキル基の炭素数が1~5の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、セグメントBとしてはスチレン単量体の組み合わせが分散性、負荷特性、サイクル特性が優れる点からもっとも好ましい。

【0044】

ブロックポリマーの電解液に対する膨潤度は、分子量が大きいほど小さくなり、分子量が小さいほど大きくなる傾向にある。分子量が小さすぎると電解液への溶解も起こりやすくなる傾向にある。従って、好適な膨潤度とするためのブロックポリマーの重量平均分子量の範囲は、その構造、架橋度などにより異なるが、例えばセグメントAとセグメントB以外の共重合成分を有さない場合では、テトラヒドロフラン(THF)を展開溶媒としたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定した標準ポリスチレン換算値で1,000~500,000、更に好ましくは5,000~100,000である。ブロックポリマーの重量平均分子量が上記範囲にあることにより、非導電性粒子へのポリマーの吸着安定性が高くポリマーによる橋かけ凝集も起こらず、優れた分散性を示す。

【0045】

前記ブロックポリマーの電解液への膨潤度を、ブロックポリマーの架橋度で制御する場合は、好適な架橋度の範囲は、例えば、テトラヒドロフラン等の極性溶剤に24時間浸漬した時、溶解または400%以上に膨潤する程度の架橋度が好ましい。

ブロックポリマーの架橋方法としては、加熱またはエネルギー線照射により架橋させる方法が挙げられる。加熱またはエネルギー線照射により架橋可能なブロックポリマーを架橋して用いることで、加熱条件やエネルギー線照射の照射条件(強度など)により架橋度を調節できる。また、架橋度が高いほど膨潤度が小さくなる傾向にあるので、架橋度を変えることにより膨潤度を調節することができる。

加熱またはエネルギー線照射により架橋可能なブロックポリマーとする方法としては、ブロックポリマー中に架橋性基を導入する方法や、架橋剤を併用する方法が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

前記ブロックポリマー中に架橋性基を導入する方法としては、ブロックポリマー中に光架橋性の架橋性基を導入する方法や熱架橋性の架橋性基を導入する方法が挙げられる。これら中でも、ブロックポリマー中に熱架橋性の架橋性基を導入する方法は、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、強靱で柔軟な多孔膜が得られるので好ましい。ブロックポリマー中に熱架橋性の架橋性基を導入する場合において、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、オキセタニル基、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。

10

【 0 0 4 7 】

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。

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、クロロブ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。

20

【 0 0 4 8 】

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、-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。

30

【 0 0 4 9 】

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。

【 0 0 5 0 】

オキセタニル基を含有する単量体としては、3-((メタ)アクリロイルオキシメチル)オキセタン、3-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-トリフロロメチルオキセタン、3-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-フェニルオキセタン、2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)オキセタン、2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-4-トリフロロメチルオキセタンなどが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

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。

40

【 0 0 5 2 】

ブロックポリマー中の熱架橋性の架橋性基の含有割合は、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重量%に対して、好ましくは0.1~10重量%、更に好ましくは0.1~5重量%の範囲である。ブロックポリマー中の熱架橋性の架橋性基の含有割合は、ブロックポリマーを製造する時の単量体仕込み比により制御で

50

きる。ブロックポリマー中の熱架橋性の架橋基の含有割合が、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。

【0053】

熱架橋性の架橋性基は、前記ブロックポリマーを製造する際に、上述の単量体に加えて熱架橋性の架橋基を含有する単量体、並びに/又は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ブロックポリマー中に導入することができる。

【0054】

本発明に用いるブロックポリマーは、セグメントA及びセグメントB以外の成分として、上述した単量体成分以外に、これらと共重合可能な単量体を含んでいてもよい。これらと共重合可能な単量体としては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリ
10
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；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；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などのアミド単量体；が挙げられる。これらの単量体を、適宜の手法により、共重合させることにより、前記構成のブロックポリマーが得られる。

【0055】

本発明に用いるブロックポリマーは、セグメントA及びセグメントBを有するブロックポリマーが得られればその重合方法について特に限定されることはなく、1)連鎖重合による、セグメントAを構成するためのモノマーAと、セグメントBを構成するためのモノマーBの逐次成長法、2)それぞれ分布の規制された、セグメントAに相当するポリマーAと、セグメントBに相当するポリマーBとのカップリング法や、末端官能基を利用した重付加、重縮合法、3)末端官能基を有するセグメントAに相当するポリマーAをマクロ開始剤とした連鎖重合法、などにより合成される。

【0056】

上記1)の手法では、モノマーAをリビング重合法にて重合し、次いで、得られた重合体の成長末端を停止させずに、モノマーBを添加し、重合することにより、ブロックポリ
30
マーを得ることができる。

【0057】

上記2)の手法では、モノマーA及びモノマーBをそれぞれ別々にリビング重合法にて合成し、ポリマーAとポリマーBとが好ましくは末端同士で反応し結合し得るように、それぞれの末端に官能基を導入する。その後AとBとを混合することでカップリング反応、重付加、重縮合させることでブロックポリマーを得ることができる。例えば、酸塩化物とアミンとを界面重縮合または溶液重縮合させる方法や、アミン末端のポリアミドとカルボン酸末端のポリアミドとを熔融状態で重縮合させる方法などが挙げられる。

【0058】

上記3)の手法では、モノマーAをリビング重合法にて重合した後、リビング末端に官能基を導入し、末端官能基を有するポリマーAを得る。得られたポリマーAを末端基反応によりラジカル開始剤を導入し、マクロ開始剤としてモノマーBと連鎖重合させることでブロックポリマーを得ることができる。例えば、ポリマー末端にOH基を持つ場合、過剰のジイソシアナートでNCO化し、t-ブチルヒドロペルオキシドを末端に結合させ、その後ラジカル重合させる方法が挙げられる。

【0059】

リビング重合法には、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合、リビング配位重合、リビングラジカル重合等の様々な重合法がある。このような重合法を用いることにより、種々のビニルモノマーを重合することが可能である。中でも、リビングラジカル重合がブロック共重合体の分子量および構造制御の点ならびに架橋性官能基を有する単量体を
50

共重合できる点から好ましい。

【0060】

リビング重合とは、狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。本発明におけるリビングラジカル重合は、重合末端が活性化されたものと不活性化されたものが平衡状態で維持されるラジカル重合であり、近年様々なグループで積極的に研究がなされている。

【0061】

その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポルフィリン錯体 (Journal of American Chemical Society, 1994年, 第116巻, 7943頁) やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの (Macromolecules, 1994年, 第27巻, 7228頁)、大津らによるジチオカーバメートに光照射しラジカル開裂させるイニフーター重合 (Macromol. Chem. Rapid Commun., 3, 133 (1982))、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)、チオカルボニルチオ (チオエステル) 構造を有する化合物を連鎖移動剤として用いる可逆的付加脱離連鎖移動 (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: RAFT) 重合などを挙げることができる。本発明において、これらのうちいずれの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどからラジカル補足剤を用いるものや可逆的付加脱離連鎖移動重合が好ましい。

【0062】

リビング重合としてラジカル補足剤を用いる場合は、ラジカル補足剤としては安定ニトロキシラジカル化合物を用いる。上記安定ニトロキシラジカル化合物としては、特に限定されず、公知の安定フリーラジカル剤が挙げられ、2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-t-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。なかでも、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシが好ましい。これらは単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。

【0063】

上記安定ニトロキシラジカル化合物を用いる場合には、通常ラジカル発生剤が使用される。上記ラジカル発生剤としては、重合温度下でラジカルを発生させるものであれば特に限定されず、一般的な熱分解型の重合開始剤を使用することができ、例えば、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、アゾビスイソ酪酸エステル、次亜硝酸エステル等のアゾ化合物；過酸化ベンゾイル (BPO)、過酸化ラウロイル、ジクミルパーオキシサイド、ジベンゾイルパーオキシサイド等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。

【0064】

安定ニトロキシラジカル化合物とラジカル発生剤とを併用する代わりに、アルコキシアミン化合物を開始剤として用いてもよい。アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、アルコキシ基に官能基を持つようなアルコキシアミンを用いることで、末端官能基を導入することが出来る。

【0065】

10

20

30

40

50

上記安定ニトロキシラジカル化合物またはアルコキシアミン化合物を用いる場合には、重合温度は、50～170 ぐらいで重合することが一般的である。好ましい温度範囲としては、70～160 である。反応圧力は通常、常圧で行われるが、加圧して行うことも可能である。

【0066】

上記安定ニトロキシラジカル化合物を用いる方法の場合、重合されたビニル共重合体の末端に官能基を導入する方法としては、例えば、目的とする官能基を分子内に有する連鎖移動剤や停止剤を用いる方法等が挙げられる。上記官能基を分子内に有する連鎖移動剤や停止剤としては特に限定されず、例えば、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトブタノール、2, 2'-ジチオエタノール等により水酸基が導入され、2-メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、ジチオグリコール酸、3, 3'-ジチオプロピオン酸、2, 2'-ジチオ安息香酸等によりカルボキシル基が導入され、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等によりシリル基が導入される。

10

【0067】

リビング重合として可逆的付加脱離連鎖移動重合(RAFT重合)を用いる場合には、連鎖移動剤(さらに開始剤の役目もする)としてジチオエステル、トリチオカルバメート、ザンテートまたはジチオカルバメートなどの硫黄化合物を開始剤として重合が行われる。(例えば、WO98/01478 A1およびWO99/31144 A1など)これらは単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。

【0068】

リビング重合としてRAFT重合を用いる場合には、重合用の追加的ラジカル開始剤、特に熱で分解してラジカルを発生するアゾもしくはパーオキシ開始剤を更に含んで成る開始剤を用いる方が好適である。例えば、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビスイソ酪酸エステル、次亜硝酸エステル等のアゾ化合物;過酸化ベンゾイル(BPO)、過酸化ラウロイル、ジクミルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。

20

【0069】

本発明におけるリビング重合は、無溶媒(塊状重合)、有機溶媒(例えばトルエン)中の溶液重合、乳化重合または懸濁重合法で行うことができる。重合方法の各段階は同じ反応器で「バッチ」法(すなわち不連続法)で行うか、別々の反応器で半連続または連続法で行うことができる。

30

【0070】

溶液重合させる場合、使用される溶剤としては、以下の溶剤が挙げられるが、それらに限定されない。例えば、ヘキサン、オクタンなどの炭化水素溶剤;酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどのエステル溶剤;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン溶剤;メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール溶剤;テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル溶剤;ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶媒;トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族石油溶剤などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。使用する溶剤の種類や量は、使用する単量体の溶解度、得られる重合体の溶解度、十分な反応速度を達成するために適切な重合開始剤濃度や単量体濃度、硫黄化合物の溶解度、人体や環境に与える影響、入手性、価格などを考慮して決定すればよく、特に限定されない。中でも、溶解度、入手性、価格の点で、工業的には、トルエン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、およびアセトンが好ましく、トルエンおよびジメチルホルムアミドがより好ましい。

40

【0071】

乳化重合させる場合、使用される乳化剤としては、以下の乳化剤が挙げられるが、それらに限定されない。例えば、脂肪酸石けん、ロジン酸石けん、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸アンモニウム、アルキル硫酸トリエ

50

タノールアミン、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのアニオン界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドなどの非イオン界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウムクロライドなどのカチオン界面活性剤などが挙げられる。これらの乳化剤は単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。必要に応じて、後述する懸濁重合の分散剤を添加してもよい。乳化剤の使用量は、特に限定されないが、乳化状態が良好で重合がスムーズに進行する点で、単量体100重量部に対して0.1～20重量部が好ましい。これらの乳化剤のうち、乳化状態の安定性の点で、アニオン界面活性剤および非イオン界面活性剤が好ましい。

10

【0072】

懸濁重合させる場合、使用される分散剤としては、通常用いられる分散剤のいずれをも利用することが可能である。例えば、以下の分散剤が挙げられるが、それらに限定されない。例えば、部分けん化ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリアルキレンオキサイドなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。必要に応じて、上記乳化重合の際に用いられる乳化剤を併用してもよい。分散剤の使用量は、特に限定されないが、重合がスムーズに進行する点で、使用される単量体100重量部に対して0.1～20重量部が好ましい。

20

【0073】

本発明に用いるブロックポリマーは、ブロックポリマーの製造工程において、ポリマー溶液もしくはポリマー分散液に含まれる粒子状の金属を除去する粒子状金属除去工程を経て得られたものであることが好ましい。ポリマー溶液もしくはポリマー分散液に含まれる粒子状金属成分の含有量が10ppm以下であることにより、後述する多孔膜用スラリー中のポリマー間の経時での金属イオン架橋を防止し、粘度上昇を防ぐことができる。さらに二次電池の内部短絡や充電時の溶解・析出による自己放電増大の懸念が少なく、電池のサイクル特性や安全性が向上する。

30

前記粒子状金属除去工程におけるポリマー溶液もしくはポリマー分散液から粒子状の金属成分を除去する方法は特に限定されず、例えば、濾過フィルターによる濾過により除去する方法、振動ふるいによる除去する方法、遠心分離により除去する方法、磁力により除去する方法等が挙げられる。中でも、除去対象が金属成分であるため磁力により除去する方法が好ましい。磁力により除去する方法としては、金属成分が除去できる方法であれば特に限定はされないが、生産性および除去効率を考慮すると、好ましくはブロックポリマーの製造ライン中に磁気フィルターを配置することで行われる。

【0074】

多孔膜中のブロックポリマーの含有割合は、好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは0.5～5重量%、最も好ましくは0.5～3重量%である。多孔膜中の結着剤の含有割合が、前記範囲にあることで、非導電性粒子同士の結着性、並びに、電極又はセパレーターへの結着性を維持しながらも、リチウムの移動を阻害し抵抗が増大することを抑制することができる。

40

【0075】

多孔膜には、上記成分のほかに、さらに任意の成分が含まれていてもよい。かかる任意の成分としては、分散剤、レベリング剤、酸化防止剤、ブロックポリマー以外の結着剤、増粘剤、電解液分解抑制等の機能を有する電解液添加剤等の成分を挙げることができる。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。

【0076】

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

50

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割合は、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重量%以下である。

【0077】

レベリング剤としてはアルキル界面活性剤、シリコン界面活性剤、フッ素界面活性剤、金属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。

【0078】

酸化防止剤としてはフェノール化合物、ハイドロキノン化合物、有機リン化合物、硫黄化合物、フェニレンジアミン化合物、ポリマー型フェノール化合物等が挙げられる。ポリマー型フェノール化合物は、分子内にフェノール構造を有する重合体であり、重量平均分子量が200~1000、好ましくは600~700のポリマー型フェノール化合物が好ましく用いられる。

【0079】

ブロックポリマー以外の結着剤としては、後述の電極用結着剤に使用される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)、ポリアクリル酸誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体、軟質重合体などを用いることができる。

【0080】

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロースポリマーおよびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；(変性)ポリ(メタ)アクリル酸およびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；(変性)ポリビニルアルコール、アクリル酸又はアクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体、無水マレイン酸又はマレイン酸もしくはフマル酸とビニルアルコールの共重合体などのポリビニルアルコール類；ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、変性ポリアクリル酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体水素化物などが挙げられる。増粘剤の使用量がこの範囲であると、塗工性や、電極合剤層や有機セパレーターとの密着性が良好である。本発明において、「(変性)ポリ」は「未変性ポリ」又は「変性ポリ」を意味し、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」又は「メタクリル」を意味する。

【0081】

電解液添加剤は、後述する電極合剤層スラリー中及び電解液中に使用されるビニレンカーボネートなどを用いることができる。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；アルキル界面活性剤、シリコン界面活性剤、フッ素界面活性剤、金属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。

【0082】

前記任意の成分の多孔膜中の好ましい含有割合は、電池特性に影響が及ばない範囲が好ましく、具体的には各任意成分10重量%以下、任意の成分の含有割合の合計が20重量%以下である。

【0083】

(多孔膜の製造方法)

本発明の二次電池用多孔膜を製造する方法としては、1)非導電性粒子、ブロックポリマー及び溶媒を含む多孔膜用スラリーを所定の基材上に塗布し、次いで乾燥する方法；2)非導電性粒子、ブロックポリマー及び溶媒を含む多孔膜用スラリーに、基材を浸漬後、これを乾燥する方法；3)非導電性粒子、ブロックポリマー及び溶媒を含む多孔膜用スラリーを、剥離フィルム上に塗布、成膜し、得られた多孔膜を所定の基材上に転写する方法；が挙げられる。この中でも、1)非導電性粒子、ブロックポリマー及び溶媒を含む多孔膜用スラリーを基材に塗布し、次いで乾燥する方法が、多孔膜の膜厚を制御しやすいことから最も好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

本発明の二次電池用多孔膜の製造方法は、上記多孔膜用スラリーを基材に塗布し、次いで乾燥することを特徴とする。

【 0 0 8 5 】

(多孔膜用スラリー)

本発明の二次電池多孔膜用スラリーは、非導電性粒子、ブロックポリマー、及び溶媒を含む。非導電性粒子、ブロックポリマーとしては、二次電池用多孔膜で説明したものと同様のものが挙げられる。

【 0 0 8 6 】

溶媒としては、上記固形分(非導電性粒子及びブロックポリマー)、を均一に分散し得るものであれば特に制限されない。

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、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、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、エチルメチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどのケトン類；メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素など塩素脂肪族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチル、 ϵ -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除去できるので好ましい。具体的には、アセトン、トルエン、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。

【 0 0 8 7 】

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10～50重量%程度である。

【 0 0 8 8 】

また、多孔膜用スラリーには、非導電性粒子、ブロックポリマー及び溶媒のほかに、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の任意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。

【 0 0 8 9 】

(多孔膜用スラリー製法)

多孔膜用スラリーの製法は、特に限定はされず、上記非導電性粒子、ブロックポリマー、及び溶媒と必要に応じ添加される任意の成分を混合して得られる。

本発明においては上記成分を用いることにより混合方法や混合順序にかかわらず、非導電性粒子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。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されず、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、播漬機、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、中でも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。

多孔膜用スラリーの粘度は、均一塗工性、スラリー経時安定性の観点から、好ましくは10 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。

【 0 0 9 0 】

本発明の二次電池用多孔膜の製造方法において、基材は、特に限定はされないが、本発

10

20

30

40

50

明の二次電池用多孔膜は、特に二次電池用の電極上もしくは有機セパレーター上に形成されることが好ましい。その中でも、特に二次電池用の電極表面に形成されることがより好ましい。本発明の二次電池用多孔膜を電極表面上に形成することにより、有機セパレーターが熱による収縮を起こしても、正極・負極間の短絡を起こすことなく高い安全性が保たれる。加えて、本発明の二次電池用多孔膜を電極表面上に形成することにより、有機セパレーターがなくても、多孔膜がセパレーターとしての機能を果たすことができ、低コストでの電池作製が可能になる。また、有機セパレーターを用いた場合においても、有機セパレーター表面に形成されている孔を埋めることができなく、より高い出力特性を発現することができる。

本発明の二次電池用多孔膜の製造方法においては、電極や有機セパレーター以外の基材上に形成してもよい。本発明の二次電池用多孔膜を、電極や有機セパレーター以外の基材上に形成した場合は、多孔膜を基材から剥離し、直接電池を組み立てる時に、電極上や有機セパレーター上に積層することにより使用することが出来る。

【0091】

多孔膜用スラリーを基材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、使用する溶媒の種類によってかえることができる。溶媒を完全に除去するために、例えば、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媒を用いる場合には100以下の低温において乾燥させることもできる。多孔膜を後述する有機セパレーター上に形成する際は、有機セパレーターの収縮を起こさずに乾燥させることが必要の為、100以下の低温での乾燥が好ましい。

【0092】

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。

【0093】

多孔膜の膜厚は、特に限定はされず、多孔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、逆に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、0.5~50 μm が好ましく、0.5~10 μm がより好ましい。

【0094】

本発明の二次電池用多孔膜は、二次電池電極の電極合剤層または有機セパレーターの表面に成膜され、電極合剤層の保護膜あるいはセパレーター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、本発明の二次電池用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。

【0095】

(二次電池用電極)

本発明の二次電池用電極は、結着剤及び電極活物質を含んでなる電極合剤層が、集電体に付着してなり、かつ電極合剤層の表面に、前記多孔膜が積層されてなる。即ち、本発明の二次電池用電極は、集電体、前記集電体上に設けられた、結着剤及び電極活物質を含む電極合剤層、及び前記電極合剤層上に設けられた、前記本発明の二次電池用多孔膜の層を含む。

【0096】

(電極活物質)

本発明の二次電池用電極に用いられる電極活物質は、電極が利用される二次電池に応じて選択すればよい。前記二次電池としては、リチウムイオン二次電池やニッケル水素二次電池が挙げられる。

【0097】

本発明の二次電池用電極を、リチウムイオン二次電池正極用に用いる場合、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、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄、LiFeVO₄などのリチウム含有複合金属酸化物; TiS₂、TiS₃、非晶質MoS₂等の遷移金属硫化物; Cu₂V₂O₃、非晶質V₂O-P₂O₅、MoO₃、V₂O₅、V₆O₁₃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化合物を用いることもできる。電気伝導性に乏しい、鉄酸化物は、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。

【0098】

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、出力特性、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0.1~50μm、好ましくは1~20μm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。

【0099】

本発明の二次電池用電極を、リチウムイオン二次電池負極用に用いる場合、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化合物などがあげられる。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、出力特性、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1~50μm、好ましくは15~30μmである。

【0100】

本発明の二次電池用電極を、ニッケル水素二次電池正極用に用いる場合、ニッケル水素二次電池正極用の電極活物質(正極活物質)としては、水酸化ニッケル粒子が挙げられる。水酸化ニッケル粒子は、コバルト、亜鉛、カドミウム等を固溶していてもよく、あるいは表面がアルカリ熱処理されたコバルト化合物で被覆されていてもよい。また、水酸化ニッケル粒子には、酸化イットリウム他に、酸化コバルト、金属コバルト、水酸化コバルト等のコバルト化合物、金属亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛等の亜鉛化合物、酸化エルビウム等の希土類化合物等の添加剤が含まれていてもよい。

【0101】

本発明の二次電池用電極を、ニッケル水素二次電池負極用に用いる場合、ニッケル水素

二次電池負極用の電極活物質（負極活物質）としては、水素吸蔵合金粒子は、電池の充電時にアルカリ電解液中で電気化学的に発生させた水素を吸蔵でき、なおかつ放電時にその吸蔵水素を容易に放出できるものであればよく、特に限定はされないが、AB5型系、TiNi系及びTiFe系の水素吸蔵合金からなる粒子が好ましい。具体的には、例えば、LaNi₅、MmNi₅（Mmはミッシュメタル）、LmNi₅（LmはLaを含む希土類元素から選ばれる少なくとも一種）及びこれらの合金のNiの一部をAl, Mn, Co, Ti, Cu, Zn, Zr, Cr及びB等から選択される1種以上の元素で置換した多元素系の水素吸蔵合金粒子を用いることができる。特に、一般式： $LmNi_wCo_xMn_yAl_z$ （原子比w, x, y, zの合計値は4.80 $w + x + y + z$ 5.40である）で表される組成を有する水素吸蔵合金粒子は、充放電サイクルの進行に伴う微粉化が抑制されて充放電サイクル寿命が向上するので好適である。

10

【0102】

(結着剤)

本発明において、電極合剤層は、電極活物質の他に、結着剤を含む。結着剤を含むことにより電極中の電極合剤層の結着性が向上し、電極の撤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、また電極中の電極合剤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。

【0103】

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用いてもよい。

20

【0104】

更に、下に例示する軟質重合体も結着剤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、アクリル軟質重合体；

30

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軟質重合体；

ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエン・スチレンランダム共重合体、イソブレン・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、イソブレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレン・ブロック共重合体などジエン軟質重合体；

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；

40

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・ - オレフィン共重合体、プロピレン・ - 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軟質重合体；

フッ化ビニリデンゴム、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、ポリエステル熱可塑性エラストマー、塩化ビニル熱

50

可塑性エラストマー、ポリアミド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】

電極合剤層における結着剤の量は、電極活物質100重量部に対して、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.2～4重量部、特に好ましくは0.5～3重量部である。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】

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。

【0107】

本発明において、電極合剤層には、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、特にリチウムイオン二次電池に用いる場合に放電出力特性を改善したりすることができる。導電性付与材や補強剤の使用量は、電極活物質100重量部に対して通常0～20重量部、好ましくは1～10重量部である。

【0108】

電極合剤層は、結着剤、電極活物質及び溶媒を含むスラリー（以下、「電極合剤層形成用スラリー」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。

【0109】

溶媒としては、前記結着剤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。結着剤を溶解する溶媒を用いると、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。

【0110】

電極合剤層形成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、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。

【0111】

電極合剤層形成用スラリーは、増粘剤を含有してもよい。電極合剤層形成用スラリーに用いる溶媒に可溶性重合体を用いられる。増粘剤としては、本発明の二次電池用多孔膜で例示した増粘剤を用いることができる。増粘剤の使用量は、電極活物質100重量部に対して、0.5～1.5重量部が好ましい。増粘剤の使用量がこの範囲であると、塗工性、集電体との密着性が良好である。

【0112】

さらに、電極合剤層形成用スラリーには、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

10

20

30

40

50

ポネート、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。

【0113】

電極合剤層形成用スラリーにおける溶媒の量は、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、電極合剤層形成用スラリー中の、電極活物質、結着剤および導電性付与材などの他の添加剤を合わせた固形分の濃度が、好ましくは30~90重量%、より好ましくは40~80重量%となる量に調整して用いられる。

【0114】

電極合剤層形成用スラリーは、電極活物質、結着剤、必要に応じ添加される導電性付与材などのその他の添加剤、および溶媒を、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。電極合剤層形成用スラリーの構成成分として、電極活物質、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溶媒中で混合して導電付与材を微粒子状に分散させ、次いで結着剤、電極活物質を添加してさらに混合することが、得られるスラリーの分散性が向上できるので好ましい。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や電極活物質の凝集を抑制できるので好ましい。

【0115】

電極合剤層形成用スラリーの粒度は、好ましくは35 μ m以下であり、さらに好ましくは25 μ 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。

【0116】

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、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、リチウムイオン二次電池の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、電極合剤層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。

【0117】

電極合剤層の製造方法は、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、前記電極合剤層形成用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電極合剤層を形成する。電極合剤層形成用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、ハゲ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。

【0118】

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電極合剤層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、電極合剤層が剥がれ易く不良を発生し易いと

10

20

30

40

50

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。

【0119】

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。

【0120】

(二次電池用セパレーター)

本発明の二次電池用セパレーターは、有機セパレーター層上に、前記二次電池用多孔膜が積層されてなる。即ち、本発明の二次電池用セパレーターは、有機セパレーター層、及び前記有機セパレーター層上に設けられた、前記本発明の二次電池用多孔膜を含む。

10

【0121】

有機セパレーター層としては、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や芳香族ポリアミド樹脂を含んでなるセパレータなどの公知のものが用いられる。

本発明に用いる有機セパレーター層としては、電子伝導性がなくイオン伝導性があり、有機溶媒の耐性が高い、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(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、前述の多孔膜用スラリーの塗工性が優れ、セパレーター全体の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、ポリオレフィンの樹脂からなる微多孔膜が好ましい。

20

有機セパレーター層の厚さは、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、また有機セパレーター層への塗工時の作業性が良い。

【0122】

本発明において、有機セパレーター層の材料として用いるポリオレフィンの樹脂としては、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に用いる重合触媒も特に制限はなく、チーグラマー・ナッタ触媒やフィリップス触媒やメタロセン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、チーグラマー・ナッタ触媒やメタロセン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。

30

40

【0123】

ポリオレフィンの有機セパレーター層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

50

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。

【0124】

本発明に用いる有機セパレーター層は、強度や硬度、熱収縮率を制御する目的で、他のフィラーや繊維化合物を含んでも良い。また、前記多孔膜を積層する際に、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前記多孔膜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。

10

【0125】

(二次電池)

本発明の二次電池は、正極、負極、セパレーター及び電解液を含み、前記正極、負極及びセパレーターの少なくともいずれかに、前記多孔膜が積層されてなる。即ち、本発明の二次電池は、正極、負極、セパレーター及び電解液を含む二次電池であって、前記正極、負極及びセパレーターの少なくともいずれかが、前記本発明の二次電池用多孔膜を含む。

【0126】

前記二次電池としては、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池等挙げられるが、安全性向上が最も求められており多孔膜導入効果が最も高いこと、加えて出力特性向上が課題として挙げられていることからリチウムイオン二次電池が好ましい。以下、リチウムイオン二次電池に使用する場合について説明する。

20

【0127】

(電解液)

リチウムイオン二次電池用の電解液としては、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。

30

【0128】

リチウムイオン二次電池用の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； α -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。

40

また前記電解液には添加剤を含有させて用いることも可能である。添加剤としては前述の電極合剤層スラリー中に使用されるビニレンカーボネート(VC)などのカーボネートの化合物が挙げられる。

【0129】

リチウムイオン二次電池用の電解液中における支持電解質の濃度は、通常1~30重量%、好ましくは5重量%~20重量%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

50

オン伝導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。

上記以外の電解液としては、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質や前記ポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質を挙げることができる。

【0130】

セパレーターとしては、上述の二次電池用セパレーターで例示された有機セパレーターが挙げられる。正極及び負極としては、前記二次電池用電極で例示された結着剤及び電極活物質を含んでなる電極合剤層が集電体に付着してなるものが挙げられる。

本発明の二次電池において、多孔膜が積層されてなる正極や負極としては、前記二次電池用電極を正極や負極として用いればよく、多孔膜が積層されてなるセパレーターとしては、前記二次電池用セパレーターをセパレーターとして用いればよい。

【0131】

リチウムイオン二次電池の具体的な製造方法としては、正極と負極とを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。本発明の二次電池用多孔膜は正極又は負極、セパレーターのいずれかに形成されてなる。また独立で多孔膜のみでの積層も可能である。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。

【実施例】

【0132】

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、材料の量比に関する部および%は、特記しない限り重量基準である。

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。

【0133】

<スラリー特性：分散性>

直径1cmの試験管内に深さ5cmまで多孔膜用スラリーを入れ、試験サンプルとする。1種の試料の測定につき5本の試験サンプルを調製する。前記試験サンプルを机上に垂直に設置する。設置した多孔膜用スラリーの状態を10日間観測し、下記の基準により判定する。5本のサンプルでの沈降に有するまでにかかる時間・日数(平均沈降所要時間(日数))というのをそれぞれもとめ、それらの平均沈降所要時間(日数)を沈降が見られた日とする。2相分離が見られないほど分散性に優れることを示す。

A：10日後にも沈降がみられない。

B：6～10日後に沈降がみられる。

C：24時間以上～5日以内に沈降がみられる。

D：10時間以上、24時間未満に沈降がみられる。

E：3時間以上、10時間未満に沈降がみられる。

F：3時間未満に沈降が見られる。

【0134】

<電池特性：出力特性>

得られたフルセルコイン型電池を、25℃で0.1Cの定電流法によって4.3Vまで充電しその後0.1Cにて3.0Vまで放電し、0.1C放電容量を求める。その後、0.1Cにて4.3Vまで充電しその後20℃にて3.0Vまで放電し、20℃放電容量を求める。これらの測定をフルセルコイン型電池10セルについて行う。10セルの0.1C放電容量の平均値、及び10セルの20℃放電容量の平均値を求めそれぞれa及びbとする。20℃放電容量bと0.1C放電容量aの電気容量の比($(b/a) \times 100$ (単位：%))で表される容量保持率を求め、これを出力特性の評価基準とし、以下の基準に

より判定する。この値が高いほど出力特性に優れている。

A : 50%以上

B : 40%以上50%未満

C : 20%以上40%未満

D : 1%以上20%未満

E : 1%未満

【0135】

<電池特性：サイクル特性>

得られたフルセルコイン型電池を、25℃で0.1Cで3Vから4.3Vまで充電し、次いで0.1Cで4.3Vから3Vまで放電する充放電を、100サイクル繰り返し、50サイクル目の0.1C放電容量に対する100サイクル目の0.1C放電容量の割合を百分率で算出した値を容量維持率とし、下記の基準で判断した。この値が大きいほど放電容量減が少なく、サイクル特性に優れている。

A : 70%以上

B : 60%以上70%未満

C : 50%以上60%未満

D : 40%以上50%未満

E : 30%以上40%未満

F : 30%未満

【0136】

<電池特性：低温特性>

得られたラミネートセル型電池を、それぞれ25℃で充放電レートを0.1Cとし、定電流定電圧充電法にて、4.2Vになるまで定電流で充電し、定電圧で充電する。その後0.1Cにて3.0Vまで放電し、25℃での放電容量を求める。その後、-20℃に設定した恒温槽内で0.1Cで定電流定電圧充電を行った。25℃での電池容量をa、-20℃での電池容量をbとする。-20℃での電池容量bと25℃での電池容量aの電気容量の比(b/a (%))で表される低温容量保持率を求め、これを低温特性の指標とした。この値が大きいほど、低温でのリチウム受け入れ性がよい電池であることを示す。

【0137】

(実施例1)

<ブロックポリマーの合成>

メカニカルスターラー、窒素導入口、冷却管およびラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン40部を入れた後、これに2,2'-ビピリジン1.3部を所定量加えてから、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅0.41部を加えた後、反応系を90℃に加熱し、開始剤として、2-プロモ-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチルを0.6部加えて重合を開始させ、溶剤を加えずに、窒素気流下で、90℃で9時間重合させた。重合率(加熱し揮発成分を除去したポリマー重量を、揮発成分を除去する前の重合液そのままのポリマー重量で割った値で定義される割合)が80%以上であることを確認した後、これにアクリル酸n-ブチル60部をラバーセプタムから添加し、これをさらに110℃で12時間加熱した。このようにして、スチレン-アクリル酸ブチルのブロックポリマーを含む混合物が得られた。得られたブロックポリマーを含む混合物を、120℃に加熱して、20000Gの遠心力で1時間遠心処理し、ブロックポリマーの粗精製物(緑色である)を、上澄として得た。このブロックポリマーの粗精製物100部にスルホン酸型カチオン交換樹脂10部を加えて、120℃で2時間攪拌した後、当該イオン交換樹脂を除去し、さらに重合触媒等を除去して、無色透明なスチレンに基づく重合単位含量約40%の重合体-1を得た。得られた重合体-1の組成、比率、重量平均分子量、及びガラス転移温度を表1に示す。ガラス転移温度は、示差走査熱量法(DSC法)により、示差走査熱量分析(セイコーインスツルメンツ社製、製品名「EXSTAR6000」)で-120℃から120℃まで20℃/分の昇温速度で測定した。重量平均分子量は重合体-1をテトラヒドロフランに溶解して、0.2重量%溶液とした後、0.45μ

mのメンブランフィルターで濾過し、測定試料として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）を用いて下記条件にて測定し、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を求めた。

（測定条件）

測定装置：HLC-8220GPC（東ソー社製）

カラム：TSK gel Multipore HXL-M（東ソー社製）

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

溶離速度：0.3ml/分

検知器：RI（極性（+））

カラム温度：40

10

【0138】

<ブロックポリマー溶液の作製>

得られた重合体-1をN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPという。）に溶解し、固形分濃度20%の重合体-1のNMP溶液を得た。

【0139】

<多孔膜用スラリーの作成>

非導電性粒子（酸化アルミニウム、平均粒径0.3 μ m、鉄含有量<20ppm）と、重合体-1の溶液とを、100:2.5の含有割合（固形分相当比）となるように混合し、更にNMPを固形分濃度が30%になるように混合させて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。得られた多孔膜用スラリーの分散性を測定した。結果を表2に示す。

20

【0140】

<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 μ m、比表面積4.2m²/gのグラファイト98部と、結着剤として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N-メチルピロリドン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（負極合剤層形成用スラリー）を調製した。この負極用電極組成物を厚さ10 μ mの銅箔の片面に塗布し、110 $^{\circ}$ Cで3時間乾燥した後、ロールプレスして厚さ60 μ mの負極合剤層を有する負極を得た。

【0141】

<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マンガン酸リチウム92部と、アセチレンブラック5部、結着剤としてPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を固形分相当で3部とを加え、さらにNMPで固形分濃度87%に調整した後にプラネタリーミキサーで60分混合した。さらにNMPで固形分濃度84%に調整した後に10分間混合してスラリー状の正極用電極組成物（正極合剤層形成用スラリー）を調製した。この正極用電極組成物を厚さ18 μ mのアルミニウム箔に塗布し、120 $^{\circ}$ Cで3時間乾燥した後、ロールプレスして厚さ50 μ mの正極合剤層を有する正極を得た。

30

【0142】

<多孔膜付負極の作製>

得られた負極の、負極合剤層側の面上に、前記多孔膜用スラリー-1を乾燥後の多孔膜層の厚さが5 μ mになるようにワイヤーバーを用いて塗工し、次いで90 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥することにより、多孔膜を形成し、（銅箔）/（負極合剤層）/（多孔膜）の層構成を有する多孔膜付負極-1を得た。

40

【0143】

<電池の作製>

次いで、得られた正極を直径13mmの円形に切り抜いた。得られた多孔膜付負極-1を直径14mmの円形に切り抜いた。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（気孔率55%）を直径18mmの円形に切り抜いた。これらを、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（直径20mm

50

m、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.25mm)中に収納した。これらの円形の電極及びセパレーターの配置は、下記の通りとした。円形の正極は、そのアルミニウム箔が外装容器底面に接触するよう配置した。円形のセパレーターは、円形の正極と円形の多孔膜付負極1との間に介在するよう配置した。円形の多孔膜付負極1は、その多孔膜側の面が、円形のセパレーターを介して円形の正極の合剤層側の面に対向するよう配置した。更に負極の銅箔上にエキスパンドメタルを載置し、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のフルセル型コインセルを製造した(コインセルCR2032)。得られた電池について出力特性、サイクル特性を測定した。結果を表2に示す。

10

【0144】

<ラミネートセル電池の作製>

アルミニウムシートと、その両面を被覆するポリプロピレンからなる樹脂とからなるラミネートフィルムを用いて電池容器を作成した。次いで、上記で得た正極および多孔膜付負極それぞれの端部から合剤層及び多孔膜を除去し、銅箔又はアルミニウム箔が露出した箇所を形成した。正極のアルミニウム箔が露出した箇所にNiタブを、負極の銅箔が露出した箇所にCuタブを溶接した。得られたタブ付きの正極及びタブ付きの多孔膜付負極を、ポリエチレン製の微多孔膜からなるセパレータを挟んで重ねた。電極の面は、正極の合剤層側の面と多孔膜付負極の多孔膜側の面とが対向する向きに配置した。重ねた電極及びセパレータを、捲回して上記の電池容器に収納した。続いてここに、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを25で体積比で1:2で混合した混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットルの濃度になるように溶解させた電解液を注入した。次いで、ラミネートフィルムを封止させて本発明のリチウムイオン二次電池であるラミネートセルを作製した。得られた電池について、低温特性を測定した。評価結果を表3に示す。

20

【0145】

(参考例2及び実施例3~4)

多孔膜を構成する結着剤として重合体-1のかわりに表1に示す組成からなる重合体-2~4を用いた(即ち、セグメントAを構成する単量体及びセグメントBを構成する単量体として、アクリル酸n-ブチル及びスチレンに代えて、それぞれ表1において構造「A」及び「B」として示す種類の単量体を用いた他は、実施例1の<ブロックポリマーの合成>と同様にして、重合体-2~4を得、これを用いた)他は、実施例1と同様に多孔膜用スラリー、多孔膜付電極、及び電池を作製した。そして、得られた多孔膜用スラリーの分散性、得られた電池の出力特性、サイクル特性を評価した。結果を表2に示す。

30

【0146】

(実施例5)

<ブロックポリマーの合成>

スチレンを加えた際の重合時間を9時間から36時間に変更し、アクリル酸n-ブチルを加えた際の重合時間を12時間から48時間に変更した他は、実施例1と同様にブロックポリマーを合成し、重合体-5を得た。即ち、フラスコにスチレン及び他の物質(開始剤等)を入れた後の90における重合反応の時間を9時間から36時間に変更した。また、反応混合物にアクリル酸n-ブチル60部を添加した後の110に加熱する時間を12時間から48時間に変更した。得られた重合体-5の組成、比率、重量平均分子量、及びガラス転移温度を表1に示す。

40

実施例1において、多孔膜を構成する結着剤として重合体-1のかわりに重合体-5を用いた他は、実施例1と同様に多孔膜用スラリー、多孔膜付電極、及び電池を作製した。そして、得られた多孔膜用スラリーの分散性、得られた電池の出力特性、サイクル特性を評価した。結果を表2に示す。

【0147】

(実施例6)

50

<ブロックポリマーの合成>

スチレンを加えた際の重合時間を9時間から1時間に変更し、アクリル酸n-ブチルを加えた際の重合時間を12時間から2時間に変更した他は、実施例1と同様にブロックポリマーを合成し、重合体-6を得た。即ち、フラスコにスチレン及び他の物質(開始剤等)を入れた後の90における重合反応の時間を9時間から1時間に変更した。また、反応混合物にアクリル酸n-ブチル60部を添加した後の110に加熱する時間を12時間から2時間に変更した。得られた重合体-6の組成、比率、重量平均分子量、及びガラス転移温度を表1に示す。

実施例1において、多孔膜を構成する結着剤として重合体-1のかわりに重合体-6を用いた他は、実施例1と同様に多孔膜用スラリー、多孔膜付電極、及び電池を作製した。そして、得られた多孔膜用スラリーの分散性、得られた電池の出力特性、サイクル特性を評価した。結果を表2に示す。

【0148】

(実施例7)

<ブロックポリマーの合成>

スチレンの添加量を40部から20部に変更し、アクリル酸n-ブチルの添加量を60部から80部に変更し、スチレンを加えた際の重合時間を9時間から6時間に変更し(即ち、フラスコにスチレン及び他の物質(開始剤等)を入れた後の90における重合反応の時間を9時間から6時間に変更した)、アクリル酸n-ブチルを加えた際の重合時間を12時間から20時間に変更した(即ち、反応混合物にアクリル酸n-ブチル60部を添加した後の110に加熱する時間を12時間から20時間に変更した)他は、実施例1と同様にブロックポリマーを合成し、重合体-7を得た。得られた重合体-7の組成、比率、重量平均分子量、及びガラス転移温度を表1に示す。

実施例1において、多孔膜を構成する結着剤として重合体-1のかわりに重合体-7を用いた他は、実施例1と同様に多孔膜用スラリー、多孔膜付電極、及び電池を作製した。そして、得られた多孔膜用スラリーの分散性、得られた電池の出力特性、サイクル特性を評価した。結果を表2に示す。

【0149】

(実施例8)

<ブロックポリマーの合成>

スチレンの添加量を40部から80部に変更し、アクリル酸n-ブチルの添加量を20部から80部に変更し、スチレンを加えた際の重合時間を9時間から14時間に変更し(即ち、フラスコにスチレン及び他の物質(開始剤等)を入れた後の90における重合反応の時間を9時間から14時間に変更した)、アクリル酸n-ブチルを加えた際の重合時間を12時間から8時間に変更した(即ち、反応混合物にアクリル酸n-ブチル60部を添加した後の110に加熱する時間を12時間から8時間に変更した)他は、実施例1と同様にブロックポリマーを合成し、重合体-8を得た。得られた重合体-8の組成、比率、重量平均分子量、及びガラス転移温度を表1に示す。

実施例1において、多孔膜を構成する結着剤として重合体-1のかわりに重合体-8を用いた他は、実施例1と同様に多孔膜用スラリー、多孔膜付電極、及び電池を作製した。そして、得られた多孔膜用スラリーの分散性、得られた電池の出力特性、サイクル特性を評価した。結果を表2に示す。

【0150】

(実施例9~10)

多孔膜を構成する結着剤として重合体-1のかわりに表1に示す組成からなる重合体-9~10を用いた(即ち、セグメントAを構成する単量体及びセグメントBを構成する単量体として、アクリル酸n-ブチル及びスチレンに代えて、それぞれ表1において構造「A」及び「B」として示す種類の単量体を用いた他は、実施例1の<ブロックポリマーの合成>と同様にして、重合体-9~10を得、これを用いた)他は、実施例1と同様に多孔膜用スラリー、多孔膜付電極、及び電池を作製した。そして、得られた多孔膜用スラリ

10

20

30

40

50

一の分散性、得られた電池の出力特性、サイクル特性、低温特性を評価した。結果を表2及び表3に示す。

【0151】

(実施例11)

<多孔膜用スラリーの作成>

非導電性粒子(酸化アルミニウム、平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ 、鉄含有量 $<20\ \text{ppm}$)と、重合体-3の溶液とを、 $100:2.5$ の含有割合(固形分相当比)となるように混合し、更にNMPを固形分濃度が30%になるように混合させてビーズミルを用いて分散させ多孔膜用スラリー11を調製した。得られた多孔膜用スラリーの分散性を測定した。結果を表2に示す。

10

【0152】

<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 $20\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $4.2\ \text{m}^2/\text{g}$ のグラファイト98部と、結着剤として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N-メチルピロリドン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(負極合剤層形成用スラリー)を調製した。この負極用電極組成物を厚さ $10\ \mu\text{m}$ 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 $60\ \mu\text{m}$ の負極合剤層を有する負極11を得た。

【0153】

<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マンガン酸リチウム92部と、アセチレンブラック5部、結着剤としてPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を固形分相当で3部とを加え、さらにNMPで固形分濃度87%に調整した後にプラネタリーミキサーで60分混合した。さらにNMPで固形分濃度84%に調整した後に10分間混合してスラリー状の正極用電極組成物(正極合剤層形成用スラリー)を調製した。この正極用電極組成物を厚さ $18\ \mu\text{m}$ 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 $50\ \mu\text{m}$ の正極合剤層を有する正極11を得た。

20

【0154】

<多孔膜付セパレーターの作製>

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%)の一方の面上に、前記多孔膜用スラリー11を乾燥後の多孔膜層の厚さが $5\ \mu\text{m}$ 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10分間乾燥し片面に多孔膜を形成した。さらに、セパレーターのもう一方の面に対しても同様に乾燥後の多孔膜層の厚さが $5\ \mu\text{m}$ 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10分間乾燥することにより、両面に多孔膜を形成し、多孔膜付セパレーターを得た。

30

【0155】

<電池の作製>

次いで、正極11を直径 $13\ \text{mm}$ の円形に切り抜いた。負極11を直径 $14\ \text{mm}$ の円形に切り抜いた。多孔膜付セパレーターを直径 $18\ \text{mm}$ の円形に切り抜いた。これらを、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(直径 $20\ \text{mm}$ 、高さ $1.8\ \text{mm}$ 、ステンレス鋼厚さ $0.25\ \text{mm}$)中に収納した。これらの円形の電極及びセパレーターの配置は、下記の通りとした。円形の正極は、そのアルミニウム箔が外装容器底面に接触するよう配置した。円形のセパレーターは、円形の正極と円形の負極との間に介在するよう配置した。円形の負極は、その合剤層側の面が、円形のセパレーターを介して円形の正極の合剤層側の面に対向するよう配置した。更に負極の銅箔上にエキスパンドメタルを載置し、この容器中に電解液($\text{EC}/\text{DEC} = 1/2$ 、 $1\ \text{M LiPF}_6$)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 $0.2\ \text{mm}$ 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 $20\ \text{mm}$ 、厚さ約 $3.2\ \text{mm}$ のフルセル型コインセルを製造した(コインセルCR2032)。得られた電池について出力特性、サイクル特性を測定した。結果を表2に示す。

40

50

【 0 1 5 6 】

(実施例 1 2)

< 多孔膜用スラリーの作成 >

重合体 - 3 をアセトンに溶解し、固形分濃度 2 0 % の重合体 - 3 のアセトン溶液を得た。

非導電性粒子 (架橋 MMA (積水化成工業社製 S S X - 1 0 1 、平均粒子径 1 . 0 μ m)) と、重合体 - 3 のアセトン溶液とを、1 0 0 : 2 . 5 の含有割合 (固形分相当比) となるように混合し、更にアセトンを固形分濃度が 3 0 % になるように混合させてビーズミルを用いて分散させ多孔膜用スラリー 1 2 を調製した。得られた多孔膜用スラリーの分散性を測定した。結果を表 2 に示す。

10

多孔膜用スラリーとして多孔膜用スラリー 1 のかわりに多孔膜用スラリー 1 2 を用いた他は、実施例 1 と同様に多孔膜用スラリー、多孔膜付電極、及び電池を作製した。そして、得られた多孔膜用スラリーの分散性、得られた電池の出力特性、サイクル特性、低温特性を評価した。結果を表 2 及び表 3 に示す。

【 0 1 5 7 】

(実施例 1 3)

< 多孔膜用スラリーの作成 >

非導電性粒子 (酸化アルミニウム、平均粒径 0 . 3 μ m 、鉄含有量 < 2 0 p p m) と、重合体 - 3 の溶液 (固形分濃度 2 0 % の N M P 溶液) と、ポリフッ化ビニリデンの 1 0 % N M P 溶液とを、1 0 0 : 1 . 2 5 : 1 . 2 5 の含有割合 (固形分相当比) となるように混合し、更に N M P を固形分濃度が 3 0 % になるように混合させてビーズミルを用いて分散させ多孔膜用スラリー 1 3 を調製した。得られた多孔膜用スラリーの分散性を測定した。結果を表 2 に示す。

20

多孔膜用スラリーとして多孔膜用スラリー 1 のかわりに多孔膜用スラリー 1 3 を用いた他は、実施例 1 と同様に多孔膜用スラリー、多孔膜付電極、及び電池を作製した。そして、得られた多孔膜用スラリーの分散性、得られた電池の出力特性、サイクル特性、低温特性を評価した。結果を表 2 及び表 3 に示す。

【 0 1 5 8 】

(比較例 1)

多孔膜を構成する結着剤として重合体 - 1 のかわりにポリフッ化ビニリデン (ガラス転移点温度が - 4 0) を用いた他は、実施例 1 と同様に多孔膜用スラリー、多孔膜付電極、及び電池を作製した。そして、得られた多孔膜用スラリーの分散性、得られた電池の出力特性、サイクル特性を評価した。結果を表 2 に示す。

30

【 0 1 5 9 】

(比較例 2)

多孔膜を構成する結着剤として重合体 - 1 のかわりにスチレン - ブタジエン共重合体 (ガラス転移点温度が - 1 5) を用いた他は、実施例 1 と同様に多孔膜用スラリー、多孔膜付電極、及び電池を作製した。そして、得られた多孔膜用スラリーの分散性、得られた電池の出力特性、サイクル特性を評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 6 0 】

(比較例 2)

多孔膜を構成する結着剤として重合体 - 1 のかわりにアクリル酸 n - ブチル - スチレン共重合体 (ガラス転移点温度が 5) を用いた他は、実施例 1 と同様に多孔膜用スラリー、多孔膜付電極、及び電池を作製した。そして、得られた多孔膜用スラリーの分散性、得られた電池の出力特性、サイクル特性を評価した。結果を表 2 に示す。

40

【 0 1 6 1 】

【表 1】

表 1

結着剤	構造		比率 (重量比)	ガラス転移温度 (°C)		重量平均分子量
	セグメントA	セグメントB		セグメントA	セグメントB	
重合体-1	BA	ST	40/60	-55	100	50,000
重合体-2	AN	ST	40/60	130	100	50,000
重合体-3	BA	AN	40/60	-55	-55	50,000
重合体-4	BA	2EHA	40/60	-55	-70	50,000
重合体-5	BA	ST	40/60	-55	100	200,000
重合体-6	BA	ST	40/60	-55	100	3,000
重合体-7	BA	ST	20/80	-55	100	50,000
重合体-8	BA	ST	80/20	-55	100	50,000
重合体-9	MA	ST	40/60	6	100	50,000
重合体-10	EA	ST	40/60	-24	100	50,000

10

【 0 1 6 2 】

20

【表 2】

表 2

	結着剤	分散性	負荷特性	サイクル特性
実施例1	重合体-1	A	A	A
参考例2	重合体-2	C	C	C
実施例3	重合体-3	B	A	C
実施例4	重合体-4	C	C	C
実施例5	重合体-5	A	C	A
実施例6	重合体-6	C	A	C
実施例7	重合体-7	B	C	B
実施例8	重合体-8	B	B	C
実施例9	重合体-9	A	A	B
実施例10	重合体-10	A	A	A
実施例11	重合体-3	B	A	C
実施例12	重合体-3	B	A	A
実施例13	重合体-3/PVDF=1/1	B	A	B
比較例1	PVDF	F	E	F
比較例2	ST-BD共重合体	F	D	F
比較例3	BA-ST共重合体	E	D	F

30

40

【 0 1 6 3 】

【表 3】

表 3

	結着剤	低温特性
実施例1	重合体-1	30%
実施例9	重合体-8	10%
実施例10	重合体-9	25%

【 0 1 6 4 】

50

なお、表 1 ~ 表 3 中、「B A」はアクリル酸 n - ブチル、「S T」はスチレン、「A N」はアクリロニトリル、「2 E H A」はアクリル酸 2 - エチルヘキシル、「M A」はアクリル酸メチル、「E A」はアクリル酸エチル、「P V D F」はポリフッ化ビニリデン、「B D」はブタジエンを表す。

【 0 1 6 5 】

本発明によれば、実施例 1 及び実施例 3 ~ 実施例 1 3 に示すように、多孔膜の結着剤としてブロックポリマーを用いることにより、分散性に優れた多孔膜用スラリー、出力特性及びサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。また、実施例の中でも、電解液に対して相溶性が高いセグメントと、相溶性が低いセグメントとを有し、重量平均分子量が 5 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の範囲にある実施例 1、3、7 ~ 1 0 は、多孔膜用スラリーの分散性とサイクル特性に優れ、中でも更にガラス転移温度が - 4 0 以下のセグメントを有し、電解液に対して相溶性が高いセグメントとしてスチレンを有する実施例 1 では、多孔膜用スラリーの分散性、電池の出力特性、サイクル特性及び低温特性の全てにおいて優れている。

一方、結着剤としてブロック構造を有さない重合体を用いた比較例 1 ~ 3 は、多孔膜用スラリーの分散性、電池の出力特性、サイクル特性の全てにおいて劣っており、特にサイクル特性が著しく劣る。

フロントページの続き

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 国際公開第2008/108583(WO, A1)
特表2010-520095(JP, A)
特開2008-053206(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/16