

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/021810

発行日 令和2年5月28日(2020.5.28)

(43) 国際公開日 平成31年1月31日(2019.1.31)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
**H 0 1 M 2/16 (2006.01)** H 0 1 M 2/16 P 5 H 0 2 1

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

出願番号	特願2019-532491 (P2019-532491)	(71) 出願人	000001085
(21) 国際出願番号	PCT/JP2018/026024		株式会社クラレ
(22) 国際出願日	平成30年7月10日(2018.7.10)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(31) 優先権主張番号	特願2017-142571 (P2017-142571)	(74) 代理人	100067828
(32) 優先日	平成29年7月24日(2017.7.24)		弁理士 小谷 悦司
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74) 代理人	100115381
			弁理士 小谷 昌崇
		(74) 代理人	100162765
			弁理士 宇佐美 綾
		(72) 発明者	太田 有紀
			岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
			会社クラレ内
		(72) 発明者	岩崎 秀治
			岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
			会社クラレ内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池用分離膜及びそれを用いた非水電解質電池

## (57) 【要約】

本発明の一局面は、分子内にカルボン酸塩基を有する高分子化合物を含むことを特徴とする、非水電解質電池用分離膜及びそれを用いた非水電解質電池に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

分子内にカルボン酸塩基を有する高分子化合物から構成される、非水電解質電池用分離膜。

## 【請求項 2】

前記高分子化合物が、ビニルアルコール、ビニルアセタール、及びビニルエステルからなる群より選択される少なくとも 1 種を含む共重合体を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解質電池用分離膜。

## 【請求項 3】

前記非水電解質電池用分離膜が多孔質膜である、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質電池用分離膜。

## 【請求項 4】

前記非水電解質電池用分離膜の空隙率が 10 % 以上である、請求項 3 に記載の非水電解質電池用分離膜。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の非水電解質電池用分離膜を含む、非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水電解質電池用分離膜及びそれを用いた非水電解質電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、携帯電話、ノート型パソコン、パッド型情報端末機器などの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源に用いられている二次電池には、リチウムイオン二次電池が多用されている。携帯端末は、より快適な携帯性が求められるため、小型化、薄型化、軽量化、高性能化が急速に進み、様々な場で利用されるようになった。この動向は現在も続いており、携帯端末に使用される電池にも、小型化、薄型化、軽量化、高性能化がさらに要求されている。

## 【0003】

さらに、電気自動車、ハイブリット自動車、電気自動車等の大型機器にも、非水電解質電池を利用する動きが広がっている。そのため、高容量化、大電流での充放電特性といった性能が求められているが、非水電解質電池であるため、水系電池と比較して、発煙、発火、破裂等の危険性が高いことが知られており、安全性の向上が要求されている。

## 【0004】

リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池は、正極と負極とを分離膜（セパレータ）を介して設置し、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiTFSI}$ （リチウム（ビストリフルオロメチルスルホニルイミド））、 $\text{LiFSI}$ （リチウム（ビスフルオロスルホニルイミド））のようなリチウム塩をエチレンカーボネート等の有機液体に溶解させた電解液と共に容器内に収納した構造を有する。

## 【0005】

そのため外熱による温度上昇、過充電、内部短絡、外部短絡等によって発煙等の危険性が高まる。これらは、外部保護回路によってある程度防ぐことが可能である。また、セパレータのシャットダウン機能によっても電池の温度上昇を抑制することが可能である。

## 【0006】

これまで、通常、非水電解質電池分離膜としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂の多孔質フィルムが使用されていることが多かった。この多孔質フィルムは、電池内部の温度が 120 付近になると、溶融し、孔が閉塞して電流やイオンの流れを遮断することによって、安全性を保持する役割（シャットダウン機能）を担っている。しかし、外熱によって温度が上昇した場合や温度上昇によって電池内部で化学反応が起きた場合には、シャットダウン機能が働いても電池温度は更に上昇し、電池温度が 150 以上にまで達するこ

10

20

30

40

50

とがある。そのような場合、多孔質フィルムが収縮して内部短絡が起こり、発火等が起きることがあった。

【 0 0 0 7 】

このような問題に対し、ポリオレフィン系樹脂の多孔質フィルム上に、無機フィラーを高充填させたコート層を設けることで、異常発熱を起こし、シャットダウン温度を超え、温度が上昇し続けた際においても、両極の短絡を防ぐことができることが報告されている（例えば、特許文献 1）。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、多孔質膜に粒子やバインダー物質を積層した場合、電気素子の内部抵抗を増加させ、出力特性の低下や、充放電サイクルが進むにつれて容量が急激に低下し、サイクル寿命が短くなってしまうという問題があった。さらに積層することで、生産コストの上昇や、生産性の低下が生じる。

【 0 0 0 9 】

また、その他にも、安全性の観点から、高分子中に電解質が均一固溶した形態をとった高分子固体電解質が提案されているが（例えば、特許文献 2）、該高分子固体電解質はイオン電導度が液状添加電解質に比較して低く、改善は進んでいるものの、実用上問題がある。

【 0 0 1 0 】

このように、これまで安全性が高く、セパレータによる内部抵抗の上昇を抑制して電池容量などの電池特性の向上、特に低抵抗化を図り、且つ生産性の高い分離膜を作製することは困難であった。

【 0 0 1 1 】

本発明は上記課題事情に鑑みてなされたものであり、耐熱性が高く且つ抵抗が低い、生産性に優れた非水電解質電池用分離膜及びそれを用いた電気素子（非水電解質電池）を提供することを目的とする。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 2 8 0 9 1 1 号 公 報

【 特許文献 2 】 特許 4 8 8 8 3 6 6 号 公 報

【 発明の概要 】

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、下記構成の分離膜を使用することで、上記目的を達することを見出し、この知見に基づいて更に検討を重ねることによって本発明を完成した。

【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明の一局面に係る電池用分離膜は、分子内にカルボン酸塩基を有する高分子化合物を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、安全で且つ抵抗が低い非水電解質電池用分離膜及びそれを用いた電気素子（非水電解質電池）を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 1 7 】

本実施形態において非水電解質電池用分離膜（以下、単に分離膜とも称す）とは、非水電解質電池における正極と負極を隔離し、かつ電解液を通液もしくは保持して正極と負極との間でイオンを通す、イオン輸送性を有する膜のことをいう。

【 0 0 1 8 】

( 高分子化合物 )

本実施形態の分離膜は、分子内にカルボン酸塩基を有する高分子化合物を分離膜中全体に含む、すなわち分子内にカルボン酸塩基を有する高分子化合物から構成されることを特徴とする。該高分子化合物は、分子内にカルボン酸塩基を有することによってイオン輸送性を発揮する。

【 0 0 1 9 】

該高分子化合物として具体的には、ビニルアルコール、ビニルアセタール、及びビニルエステルからなる群より選択された少なくとも 1 種を含む共重合体を有する高分子化合物であることが好ましい。ここで、ビニルアルコール、ビニルアセタール、及びビニルエステルからなる群より選択された少なくとも 1 種を含む共重合体とは、ビニルアルコール単量体、ビニルアセタール単量体及びビニルエステル単量体から選択された少なくとも 1 種を付加重合した場合の単量体由来構造を有する共重合体を意味する。

10

【 0 0 2 0 】

本実施形態において、前記高分子化合物にビニルアルコールを含む共重合体を使用する場合、当該ビニルアルコールを含む共重合体のけん化度は、特に限定されるものでなく、通常 5 0 % 以上、より好ましくは 8 0 % 以上、更に好ましくは 9 5 % 以上である。けん化度が低い場合、分離膜中に含まれるアルカリ金属により、加水分解され、安定性が定まらないことがあり好ましくない。

【 0 0 2 1 】

また、本実施形態において使用できるビニルエステルの例としては、市場入手性や製造時の不純物処理効率が良い点から、代表的には酢酸ビニルが用いられる。この他、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、バレリン酸ビニル、イソバレリン酸ビニル、ピパリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなどの脂肪族ビニルエステル；安息香酸ビニルなどの芳香族ビニルエステルなどが挙げられる。

20

【 0 0 2 2 】

本実施形態のビニルアセタールの例としては、ビニルホルマール、ビニルブチラール、およびビニルグリオキシル酸などが挙げられるが、安価にかつ簡便に製造できるビニルグリオキシル酸が好ましい。

【 0 0 2 3 】

本実施形態の共重合体の共重合形態は特に限定されず、ランダム共重合、交互共重合、ブロック共重合、グラフト共重合等が挙げられる。

30

【 0 0 2 4 】

本実施形態の共重合体を製造する方法もまた、特に制限されることはなく、アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合など、いずれの重合開始方法でも良く、重合体の製造方法としても、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、分散重合、またはエマルジョン重合など、いずれの方法であってもよい。

【 0 0 2 5 】

本実施形態の高分子化合物は、上述したようなビニルアルコール、ビニルアセタール、及び / 又はビニルエステルと、その他の化合物との共重合体であってもよい。その場合、その相手方の化合物としては、本発明の効果を妨げない限り特に限定はされないが、エチレン、1 - ヘキセン、1 - ドデケンなどのアルキル基などを含む - オレフィン、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、( 3 - アクリルアミドプロピル ) トリメチルアンモニウムクロリド、6 - アクリルアミドヘキサ酸などのアクリルアミド、N - ビニル - - カプロラクタム、1 - ビニル - 2 - ピロリドンなどの環状化合物、2 - メチル - 3 - ブテン - 2 - オール、3 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 1 - ブテンなどのアルコールを含む - オレフィン、トリメトキシビニルシランなどのシランを含む - オレフィン等が挙げられる。

40

【 0 0 2 6 】

本実施形態の共重合体の平均分子量は、数平均分子量が 5 , 0 0 0 ~ 2 5 0 , 0 0 0 で

50

あることが好ましい。共重合体の数平均分子量が 5,000 未満の場合、非水電解質電池用分離膜の機械的強度が低下するおそれがある。数平均分子量が 10,000 以上であることがより好ましく、15,000 以上であることがさらに好ましい。一方、共重合体の数平均分子量が 250,000 を超える場合、塗工水溶液中で該共重合体がポリマー凝集を引き起こしたり、塗工水溶液の粘度安定性を低下する場合があります。非水電解質電池用分離膜の均質性、生産性が不十分になるおそれがある。数平均分子量が 200,000 以下であることがより好ましく、150,000 以下であることがさらに好ましい。なお、本発明における共重合体の数平均分子量は、標準物質としてポリエチレンオキシド及びポリエチレングリコールを用い、カラムとして水系カラムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した値を意味する。

10

#### 【0027】

本実施形態の分離膜に含まれる高分子化合物は、分子内にカルボン酸塩基を含むことを特徴とする。

#### 【0028】

本実施形態のカルボン酸塩基を有する高分子化合物において、分離膜の物性が大きく変化する融点が 180 以上であることが望ましい。本実施形態の分離膜は、シャットダウン機能は持たないものの、分離膜自身に耐熱性があるため、セル内温 180 以上でも形状や物性が変化せず、短絡することなく安全性が高く、耐熱性付与のコート剤が必要ないため生産性の向上が図ることができる。より好ましくは、融点が 200 以上のカルボン酸塩基を有する高分子化合物を用いることが望ましい。該融点の上限について特に限定はないが、分離膜の柔軟性・強度、高分子化合物を作製する生産性の観点から、300 以下であることが好ましい。

20

#### 【0029】

本実施形態において、前記融点は、例えば、カルボン酸塩基を有する高分子化合物に含有される共重合体の分子量、結晶化度、けん化度、中和度を調整することによって、前記範囲に調整することが可能であるが、前記融点の調整方法はそれに限定はされない。

#### 【0030】

本実施形態において、前記融点の測定方法は、特に限定はされないが、例えば、後述の実施例に記載の方法等によって、測定することができる。

#### 【0031】

本実施形態において、高分子化合物中にはカルボン酸塩基を形成するカルボン酸が含有される。該カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸；フマル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸；グリオキシル酸などが挙げられ、これらに由来する単量体単位として高分子化合物中にカルボン酸が存在する。この中でも特に、入手性、重合性、生成物の安定性という観点から、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、グリオキシル酸が好ましい。これらのカルボン酸（単量体）は、1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

#### 【0032】

本実施形態の高分子化合物において、前記共重合体とカルボン酸との含有割合（共重合体を構成する全ての単量体単位に対するカルボン酸の量（カルボン酸塩基とカルボン酸の合計量））は、モル比で 100 / 1 ~ 1 / 100 の範囲内にあるのが望ましい。より好ましくは、50 / 100 以下であり、さらに好ましくは 80 / 100 以下である。また、より好ましくは 100 / 3 以上であり、さらに好ましくは 100 / 8 以上である。水に溶解する高分子量体としての親水性、水溶性、金属やイオンへの親和性という利点が得られるからである。カルボン酸の量が少なすぎるとイオン移送性が低下し、多すぎると、分離膜としての柔軟性が低下し、割れやすくなるだけでなく、熱・電気安定性が低下する。

40

#### 【0033】

本実施形態の高分子化合物において、カルボン酸は、カルボン酸から生成するカルボニル酸の活性水素が、塩基性物質と反応し、塩を形成して中和物となっている。本実施形態

50

で使用する中和塩においては、分離膜のイオン輸送性の観点から前記塩基性物質として、一価もしくは二価の金属を含む塩基性物質および／またはアンモニアを使用することが好ましい。

#### 【0034】

本実施形態において使用可能な塩基性物質としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウムなどのアルカリ金属の酢酸塩；リン酸三ナトリウムなどのアルカリ金属のリン酸塩等が挙げられる。これらの中でもアンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。特に、リチウムイオン二次電池用のバインダーとしては、アンモニア、水酸化リチウム、炭酸カルシウムの使用が好ましい。一価もしくは二価の金属を含む塩基性物質および／またはアンモニアは単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。また電池性能に悪影響を及ぼさない範囲内であれば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物などを含有する塩基性物質を併用して、中和物を調製してもよい。

10

#### 【0035】

中和度としては特に限定されるものではないが、分離膜のイオン輸送性を考慮して、通常、カルボン酸1モルに対し、0.1～1モルの範囲にあることが好ましく、より好ましくは、0.3～1モルの範囲で、中和されたものを用いることが好ましい。このような中和度であれば、イオン輸送性に優れ、抵抗が低く抑えられるため、電池の低温特性向上の寄与が期待される。また、分離膜の柔軟性も維持できる。すなわち、上述の高分子化合物（共重合体）を構成する全ての単量体単位に対するカルボン酸塩基の量はモル比で100/0.1～1/100であることが好ましい。またより好ましくは5/100以下であり、さらに好ましくは8/100以下である。またより好ましくは100/0.3以上であり、さらに好ましくは100/0.5以上である。

20

#### 【0036】

本実施形態において、カルボン酸塩の中和度は、塩基による適定、赤外線スペクトル、NMRスペクトルなどの方法を用いることができるが、簡便且つ正確に中和度を測定するには、塩基による滴定を行うことが好ましい。具体的な滴定の方法としては、特に限定されるものではないが、イオン交換水等の不純物の少ない水に溶解して、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性物質により、中和を行うことによって実施できる。中和点の指示薬としては、特に限定するものではないが、塩基によりpH指示するフェノールフタレインなどの指示薬を使用することが出来る。

30

#### 【0037】

本実施形態の高分子化合物におけるカルボン酸塩基の導入は、例えば、カルボン酸を含むビニルアルコール、ビニルアセタール、及びビニルエステル群から選択された少なくとも1種を含む共重合体と、上述したような塩基性物質（一価もしくは二価の金属を含む塩基性物質および／またはアンモニア）とを反応させることによって行うことができる。この反応は常法に従って実施できるが、水の存在下に前記反応を実施し、中和物を水溶液として得る方法が簡便であり、好ましい。

40

#### 【0038】

また、本実施形態の高分子化合物において、カルボン酸変性量は、1～35mol%程度であることが好ましく、5～20mol%程度であることがより好ましい。このようなカルボン酸変性量の範囲であれば、イオン輸送性に優れ、抵抗が低く抑えられるため、電池の低温特性向上の寄与が期待される。また、分離膜の柔軟性も維持できる。なお、カルボン酸変性量は塩基による適定、赤外線スペクトル、NMRスペクトルなどの方法を用いることによって測定することができる。

#### 【0039】

（非水電解質電池用分離膜）

50

本実施形態の非水電解質電池用分離膜は、上述したような高分子化合物を主成分とする（高分子化合物から構成される）膜であり、本発明の効果を妨げない限り、その他の成分や添加剤等を多少含んでいてもよいが、前記高分子化合物からなる膜であることが好ましい。本実施形態の非水電解質電池用分離膜は、非水電解質電池用分離膜を構成する成分全体に対して上述したような高分子化合物を、好ましくは70質量%以上、より好ましくは75質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上含有する。なお、上記添加剤としては、本発明の効果を大きく阻害しない範囲で（例えば5質量%以下）、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤などの各種添加剤を添加することができる。

#### 【0040】

また、本実施形態の分離膜は、非水電荷質電池においてイオンを通す孔を有する多孔質膜である。その平均孔径は、通常0.01～5μm、好ましくは0.02～3μm、さらに好ましくは0.05～1μmである。孔径が小さすぎると電解液の通液性が悪く、イオンの輸送がしにくくなり、抵抗が高くなる。一方、大きすぎると電極同士が接触しやすくなり、短絡の原因となる。なお、平均孔径は実施例に記載の方法で測定できる。本実施形態においては、平均孔径は多孔質膜の広口面のいずれかの面が上記範囲であることが好ましく、いずれの広口面も上記範囲を満たすことがより好ましい。

#### 【0041】

さらに本実施形態の分離膜は、空隙率が、通常10～90重量%、好ましくは20～80重量%、特に好ましくは30～70重量%である。空隙率が低すぎると、電解液の通液性が悪く、イオンの輸送がしにくくなり、抵抗が高くなる。一方、空隙率が高すぎると、膜自身の強度が低下し、割れが生じやすくなり短絡の原因となる。なお、空隙率は実施例に記載の方法で測定できる。

#### 【0042】

膜厚については、特に制限はないが、通常、1～100μmであり、好ましくは3～80μm、さらに好ましくは5～50μmである。厚すぎると、電解液の通液性が悪く、イオンの輸送がしにくくなり、抵抗が高くなる。一方、薄すぎると膜自身の強度が低下し、割れが生じやすくなり短絡の原因となる。

#### 【0043】

##### （分離膜の製法）

本実施形態において、カルボン酸塩基を有する高分子化合物を含む分離膜を製造する方法は、製膜できるのであれば特に製法を限定するものではないが、例えば、下記（1）～（5）のような工程によって製造することができる。

（1）カルボン酸塩基を有する高分子化合物の水溶液を、無機粉体、有機物、及び/又は添加剤などと共に混合する工程。

（2）前記（1）工程で得た水溶液を基材に塗布しシート状の膜を作る工程。

（3）前記（2）工程で得たシート状の膜から無機粉体や有機物を抽出除去する工程。

（4）前記（3）工程で得た膜を必要に応じて圧延、乾燥する工程。

（5）前記（4）工程で得た膜を基材から剥離する工程。

#### 【0044】

上記（1）工程においては、まず、本実施形態の高分子籠物を含む水溶液（例えば、10重量%水溶液）を準備する。そして、カルボン酸塩基を有する高分子化合物に対する、無機粉体、有機物、添加剤などの含有量は、好ましくは10～90重量%、さらに好ましくは20～80重量%、特に好ましくは30～70重量%である。少なすぎると、イオン輸送性が低下するために抵抗が高くなり、多すぎると膜自身の強度が低下し、割れが生じやすくなり分離膜として機能しない可能性がある。

#### 【0045】

本実施形態の高分子化合物を含む分離膜の製造に使用される無機粉体としては、無機微粉体であることが好ましく、具体的には、シリカ、マイカ、タルク、酸化チタン、酸化アルミニウム、セラミック、硫酸バリウム、合成ゼオライトなどが挙げられ、これらは、1

10

20

30

40

50

種単独でも２種以上併用して用いても良い。無機粉体の大きさは、分離膜における孔の平均孔径が上述した範囲となるような粒径を有するものであればよい。

【００４６】

また、本実施形態の高分子化合物を含む分離膜の製造に使用される有機物としては、水に可溶で、かつ、アルコ－ル類、ハロゲン化炭化水素、脂肪族炭化水素等の有機溶剤にも可溶なものであれば特に制限なく使用できるが、価格、入手性の観点から、ポリエチレングリコールが好ましい。

【００４７】

なお、本実施形態の高分子化合物を有する共重合体、無機微粉体や有機物の他に、本発明の効果を大きく阻害しない範囲で、上述したような添加剤も一緒に添加することができる。

10

【００４８】

塗工に用いる基材は、特に制限なく、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PVC（ポリ塩化ビニル）、PE（ポリエチレン）などが挙げられる。また剥離性を向上させるために離型剤などを用いても良い。

【００４９】

（２）工程では、上述の（１）工程で得られた水溶液を用いて、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、浸漬法、ハケ塗り法などの方法でシート状の膜を成型する。塗工量としては、得られる分離膜の膜厚が上述したような範囲となる量が挙げられる。

20

【００５０】

（３）工程では、上述の（２）工程で得られたシート状の膜から、上述の（１）工程で添加した有機物あるいは無機粉体を抽出除去する。具体的には、該有機物あるいは無機粉体が溶解し、本実施形態の高分子化合物が溶解しない溶剤を用いて抽出除去する方法が挙げられる。かかる溶剤としては、無機粉体や有機物の種類によって適宜選択することができ、例えば、アルコ－ル類、ハロゲン化炭化水素、脂肪族炭化水素等が挙げられる。

【００５１】

（４）工程では、上述の（３）工程で得られた、抽出除去後のシート状の膜に、必要に応じて圧延や溶剤・溶媒の乾燥除去などを行ってもよい。溶媒（水）の乾燥方法は特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による通気乾燥；真空乾燥；赤外線、遠赤外線、電子線などの照射線乾燥などが挙げられる。乾燥条件は、応力集中によって膜に亀裂が入ったりしない程度の速度範囲となる中で、できるだけ早く溶媒が除去できるように調整するとよい。更に、表面の平滑性を上げるために、乾燥後の膜を圧延してもよい。圧延方法としては、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

30

【００５２】

（５）工程では、基材から膜を剥離する。この（５）工程および前記（４）工程はどちらの工程を先にしてもかまわない。

【００５３】

（非水電解質電池）

本実施形態の非水電解質電池は、上述した分離膜を含むことを特徴とする。

40

【００５４】

非水電解質電池としては、例えば、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、リチウム硫黄電池、全固体電池等が挙げられる。

【００５５】

非水電解質電池には、上述した分離膜以外に、通常、負極と、正極と、電解液が含まれる。

【００５６】

負極としては、リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池に通常使用される負極が特に制限なく使用される。例えば、負極活物質としては、黒鉛、ハードカーボン、Si系酸化物などが使用される。また、負極活物質を、上記に示す導電助剤と、SBR、NBR、

50



アクリルゴム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルコールなどのバインダーとを、水や上記の常圧における沸点が100以上300以下の溶媒などに混合して調製した負極用スラリーを、例えば、銅箔等の負極集電体に塗布して溶媒を乾燥させて負極とすることができる。

#### 【0057】

正極は、リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池に通常使用される正極が特に制限なく使用される。例えば、正極活物質としては、 $TiS_2$ 、 $TiS_3$ 、非晶質 $MoS_3$ 、 $Cu_2V_2O_3$ 、非晶質 $V_2O-P_2O_5$ 、 $MoO_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ などの遷移金属酸化物や $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などのリチウム含有複合金属酸化物などが使用される。また、正極活物質を、上記に示す導電助剤と、SBR、NBR、アクリルゴム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルコールなどのバインダーとを、水や上記の常圧における沸点が100以上300以下の溶媒などに混合して調製した正極用スラリーを、例えば、アルミニウム等の正極集電体に塗布して溶媒を乾燥させて正極とすることができる。

10

#### 【0058】

また、本実施形態の非水電解質電池には、電解質を溶媒に溶解させた電解液を使用することができる。電解液は、通常のリチウムイオン二次電池等の非水電解質電池に用いられるものであれば、液状でもゲル状でもよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを適宜選択すればよい。具体的な電解質としては、例えば、従来より公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiB(C_2H_5)_4$ 、 $CF_3SO_3Li$ 、 $CH_3SO_3Li$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

20

#### 【0059】

このような電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）は特に限定されるものではない。具体例として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、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類；γ-ブチラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、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；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソランなどのオキソラン類；アセトニトリルやニトロメタンなどの含窒素化合物類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの有機酸エステル類；リン酸トリエチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルなどの無機酸エステル類；ジグリム類；トリグリム類；スルホラン類；3-メチル-2-オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン類；1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、ナフタンスルトンなどのスルトン類などが挙げられ、これらは単独もしくは二種以上混合して使用できる。ゲル状の電解液を用いるときは、ゲル化剤としてニトリル系重合体、アクリル系重合体、フッ素系重合体、アルキレンオキサイド系重合体などを加えることができる。

30

40

#### 【0060】

特に、負極や正極に用いるバインダーとして、本実施形態の分離膜と同種の材料である、ビニルアルコール、ビニルアセタール及び/又はビニルエステルを含む共重合体を有する高分子化合物を用いることで、前記分離膜との電極位置ずれや、活物質脱落防止による、生産性向上が期待されることから、バインダーとして分離膜と同種の材料用いると、さらに好ましい。

#### 【0061】

本実施形態の非水電解質電池を製造する方法としては、特に限定はないが、例えば、次の製造方法が例示される。すなわち、負極と正極とを、当該発明の離膜を介して重ね合

50

わせ、電池形状に応じて巻く、折るなどして、電池容器に入れ、電解液を注入して封口する。電池の形状は、公知のコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角型、扁平型など何れであってもよい。

#### 【0062】

本実施形態の非水電解質電池は、耐熱性（安全性）と電池特性の向上を両立させた電池であり、様々な用途に有用である。例えば、小型化、薄型化、軽量化、高性能化の要求される携帯端末に使用される電池としても非常に有用である。

#### 【0063】

本明細書は、上述したように様々な態様の技術を開示しているが、そのうち主な技術を以下に纏める。

#### 【0064】

すなわち、本発明の一局面に係る電池用分離膜は、分子内にカルボン酸塩基を有する高分子化合物を含むことを特徴とする。

#### 【0065】

このような構成により、イオン輸送性をもつ非水電解質電池用分離膜を提供し、電池特性の向上を図ることができると考えられる。

#### 【0066】

上記非水電解質電池用分離膜において、前記高分子化合物が、ビニルアルコール、ビニルアセタール、ビニルエステルからなる群より選択された少なくとも１種を含む共重合体を有することが好ましい。

#### 【0067】

また、上記非水電解質電池用分離膜において、前記非水電解質電池用分離膜が多孔質膜であることが好ましく、さらに、前記非水電解質電池用分離膜の空隙率が１０％以上であることが好ましい。それにより、分離膜における電解液の通液性が良好となり、イオンの輸送がしやすくなり、抵抗を抑えることができると考えられる。

#### 【0068】

本発明のさらに他の局面に係る非水電解質電池は、前記非水電解質電池用分離膜を含むことを特徴とする。このような構成により、安全で長寿命であり、電池特性に優れる非水電解質電池を提供することができる。

#### 【実施例】

#### 【0069】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0070】

##### （実施例１）

攪拌機、還流冷却管、アルゴン導入管、開始剤の添加口を備えた反応器に、酢酸ビニル 640 g、メタノール 240 . 4 g、アクリル酸 0 . 88 g を仕込み、窒素バブリングをしながら 30 分間系内を窒素置換した。これとは別に、モノマーの逐次添加溶液（以降ディレー溶液と表記する）としてアクリル酸のメタノール溶液（濃度 20 重量％）を調製し、30 分間アルゴンをバブリングした。反応器の昇温を開始し、内温が 60 となったところで、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 0 . 15 g を添加し重合を開始した。重合反応の進行中は、調製したディレー溶液を系内に滴下することで、重合溶液におけるモノマー組成（酢酸ビニルとアクリル酸のモル比率）が一定となるようにした。60 で 210 分重合した後、冷却して重合を停止した。続いて、30 、減圧下でメタノールを時々添加しながら未反応のモノマーの除去を行い、アクリル酸で変性されたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を得た。次に、当該ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液にメタノールを追加して濃度を 25 重量％に調製したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液 400 g に、20 . 4 g の水酸化ナトリウムメタノール溶液（濃度 18 . 0 重量％）、メタノール 79 . 6 g を添加して、40 でけん化を行った。水酸化ナトリウムメタノール溶液を添加後数分でゲル化物が生成したので、これを粉砕機にて粉砕し、40 のまま 60 分間放置してけ

10

20

30

40

50

ん化を進行させた。得られた粉碎ゲルをメタノールで繰り返し洗浄した後、40℃で終夜真空乾燥することにより、目的の共重合体を合成した。共重合の形態はランダム重合とした。得られた共重合体のカルボン酸変性量は5.0モル%であった。さらに、水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し0.5当量添加して、前記共重合体の中和塩の調製を行った。

#### 【0071】

<カルボン酸塩基を有する高分子化合物の融点の測定>

熱分析計（ヤマト科学社製）を用いて示差走査熱量測定を行った。測定温度範囲50～1000℃、昇温速度10℃/分にて測定を行った結果、融点は220℃であった。結果を下記表1に示す。

10

#### 【0072】

<分離膜塗工液の調製>

上記で得られたビニルアルコールとアクリル酸共重合体10重量%水溶液100gに水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し0.5当量添加し、80℃、2時間加熱撹拌した。その後、室温まで冷却し、ポリエチレングリコール（分子量600、和光純薬工業株式会社）を固形分として50重量%添加し、水溶液の固形分濃度として10重量%とした分離膜塗工溶液（ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体の中和塩の塗工液）を作製した。

#### 【0073】

<分離膜の作製>

フッ素樹脂フィルム（株式会社エスコ製）を基材として、バーコーター（T101、松尾産業株式会社製）を用いて、その上に前記で作製した分離膜塗工溶液を塗布した。乾燥前に、イソプロパノール（IPA）に基材ごと浸漬させてポリエチレングリコールを抽出した。室温で乾燥した分離膜を基材から剥離し、その後、室温で真空乾燥したものを分離膜として用いた。得られた分離膜の厚みは31μmであった。

20

#### 【0074】

得られた分離膜の空隙率と孔径を下記方法で求め、その結果を表1に示す。

#### 【0075】

<空隙率の算出>

多孔質膜の空隙率は、所定のサイズ（17mm）に打ち抜いた試料の厚みおよび質量を測定し、次式に従い算出した。

30

空隙率 =  $\{ 1 - ( \text{セパレータの理論体積} / \text{セパレータの見かけ体積} ) \} \times 100$

セパレータの理論体積 =  $( \text{セパレータの質量} ) / ( \text{理論的な密度} )$

セパレータの見かけ体積 =  $( \text{厚み} ) \times ( \text{セパレータの面積} )$

ここで、理論的な密度とは通常、重合体の比重を意味する。

#### 【0076】

<孔径>

走査型電子顕微鏡写真で観察される開口部100個の直径を平均して算出した。なお、観察する面は、多孔質膜作製の際に基材と接する面と反対側の広口面を観察した。

40

#### 【0077】

<電池用負極の作製>

電極用スラリー作製は、負極用活物質として人造黒鉛（FSN-1、中国杉杉製）96重量部に対して、バインダーとしてSBR系エマルジョン水溶液（TRD2001、JSR株式会社製、48.3重量%）を固形分として2重量部、増粘剤としてCMC-Na（カルボキシメチルセルロースナトリウム；セロゲンBSH-6、第一工業製薬製、10重量%）を固形分として1重量部、および導電助剤（導電付与剤）としてSuper-P（ティムカル株式会社製）を固形分として1重量部を専用容器に投入し、遊星撹拌器（ARE-250、株式会社シンキー製）を用いて混練し、電極塗工用スラリーを作製した。スラリー中の活物質とバインダーの組成比は固形分として、黒鉛粉末：導電助剤：SBR：CMC-Na = 96：1：2：1（重量比）である。

50

## 【 0 0 7 8 】

## &lt; 電池用負極の作製 &gt;

得られたスラリーを、バーコーター（T 1 0 1、松尾産業株式会社製）を用いて集電体の銅箔（C S T 8 G、福田金属箔粉工業株式会社製）上に塗工し、室温（2 4 . 5 ）で一次乾燥後、ロールプレス（宝泉株式会社製）を用いて圧延処理を行なった。その後、電池用電極（1 4 m m）として打ち抜き後、1 4 0 で3時間減圧条件の二次乾燥によってコイン電池用電極を作製した。

## 【 0 0 7 9 】

## &lt; 電池の作製 &gt;

上記で得られた電池用塗工電極をアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス（株式会社美和製作所製）に移送した。正極には金属リチウム箔（厚さ0 . 2 m m、1 6 m m）を用いた。また、セパレーターとして上記で得られた分離膜を使用して、電解液は六フッ化リン酸リチウム（L i P F 6）のエチレンカーボネート（E C）とエチルメチルカーボネート（E M C）にビニレンカーボネート（V C）を添加した混合溶媒系（1 M - L i P F 6、E C / E M C = 3 / 7 v o l %、V C 2 重量%）を用いて注入し、コイン電池（2 0 3 2 タイプ）を作製した。

10

## 【 0 0 8 0 】

## &lt; 抵抗測定 &gt;

上記で作製したコイン電池を用いて、インピーダンス測定装置（ポテンショ/ガルバナ/スタット（S I 1 2 8 7、ソーラトロン社製）及び周波数応答アナライザ（F R A、ソーラトロン社製））にて交流インピーダンス測定を実施した。コイン電池を2 5 及び- 2 0 の恒温槽に置き、周波数0 . 0 1 - 1 0 6 H z、電圧振幅1 0 m Vにて交流インピーダンス法により、試験電池のインピーダンススペクトルを測定した。測定されたインピーダンススペクトルを抵抗的成分軸（Z 軸、実数軸）及び容量的成分軸（Z 軸、虚数軸）で規定される複素平面（コールコールプロット）上に、円弧状部を含む線図で表したときの円弧状部の直径を分離膜との界面抵抗（R i n）、容量的成分軸（Z 軸、虚数軸）が0のときの抵抗的成分軸（Z 軸、実数軸）の値を溶液抵抗（R s o l）として算出した。結果を表1に示す。

20

## 【 0 0 8 1 】

## （実施例 2）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、開始剤の添加口を備えた反応器に、水3 7 0 g、市販のポリビニルアルコール（株式会社クラレ製、M 1 1 5）1 0 0 gを仕込み、攪拌下9 5 で加熱して該ポリビニルアルコールを溶解した後、室温まで冷却した。該水溶液に0 . 5 規定（N）の硫酸を添加してp Hを3 . 0にした。ここに、攪拌下アクリル酸9 . 9 gを添加した後、該水溶液中に窒素をバブリングしながら7 0 まで加温し、さらに7 0 のまま3 0分窒素をバブリングして窒素置換した。窒素置換後、当該水溶液に過硫酸カリウム水溶液（濃度2 . 5 重量%）8 0 . 7 gを1 . 5時間かけて滴下した。全量添加後、7 5 に昇温してさらに1時間攪拌した後、室温まで冷却した。当該フィルムを液体窒素で凍結した後、遠心粉碎機を用いて粉碎し、さらに4 0 で終夜真空乾燥することにより、目的の共重合体を得た。共重合の形態はブロック重合とした。得られた共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸変性量は6 . 0モル%であった。さらに、水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し0 . 5当量添加して、前記共重合体の中和塩の調製を行った。

30

40

## 【 0 0 8 2 】

実施例1と同様の方法にて融点を測定した。また、前記水溶液の固形分濃度として1 0 重量%とした分離膜塗工溶液を作製し、実施例1と同様に分離膜及び電池の作製を行った。得られた分離膜の厚みは3 0 μ mであった。さらに、実施例1と同様の方法によって、空隙率及び孔径を求め、抵抗測定を行った。結果を下記表1に示す。

## 【 0 0 8 3 】

## （実施例 3）

50

市販のポリビニルアルコール（株式会社クラレ製、28-98s）100gに電子線（30kGy）を照射した。次に、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管及び粒子の添加口を備えた反応器に、アクリル酸33.4g、メタノール466.6gを仕込み、窒素バブリングをしながら30分間系内を窒素置換した。ここに電子線を照射したポリビニルアルコールを100g添加し、攪拌して粒子が溶液中に分散した状態で300分間加熱還流してグラフト重合を行った。その後、ろ別して粒子を回収し、40℃で終夜真空乾燥することにより、目的の共重合体を得た。共重合の形態はグラフト重合とした。得られた共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸変性量は7.3モル％であった。さらに、水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し0.5当量添加し、前記共重合体の中和塩の調製を行った。

10

#### 【0084】

実施例1と同様の方法にて融点を測定した。また、前記水溶液の固形分濃度として10重量％とした分離膜塗工溶液を作製し、実施例1と同様に分離膜及び電池の作製を行った。得られた分離膜の厚みは30μmであった。さらに、実施例1と同様の方法によって、空隙率及び孔径を求め、抵抗測定を行った。結果を下記表1に示す。

#### 【0085】

##### （実施例4）

アクリル酸を20g、過硫酸カリウム水溶液（濃度2.5重量％）150g添加したこと以外は実施例2と同様にして、目的の共重合体を合成した。共重合の形態はブロック重合とした。得られた共重合体のカルボン酸変性量は12.0モル％であった。さらに、水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し0.5当量添加して、前記共重合体の中和塩の調製を行った。

20

#### 【0086】

実施例1と同様の方法にて融点を測定した。また、前記水溶液の固形分濃度として10重量％とした分離膜塗工溶液を作製し、実施例1と同様に分離膜及び電池の作製を行った。得られた分離膜の厚みは31μmであった。さらに、実施例1と同様の方法によって、空隙率及び孔径を求め、抵抗測定を行った。結果を下記表1に示す。

#### 【0087】

##### （実施例5）

実施例4で作製したビニルアルコールとアクリル酸共重合体10重量％水溶液100gに水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し0.2当量、水酸化ナトリウムを0.3当量添加したこと以外は、実施例4と同様の方法で中和塩の調製を行った。

30

#### 【0088】

実施例1と同様の方法にて融点を測定した。また、前記水溶液の固形分濃度として10重量％とした分離膜塗工溶液を作製し、実施例1と同様に分離膜及び電池の作製を行った。得られた分離膜の厚みは29μmであった。さらに、実施例1と同様の方法によって、空隙率及び孔径を求め、抵抗測定を行った。結果を下記表1に示す。

#### 【0089】

##### （実施例6）

水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し1.0当量添加したこと以外は実施例4と同様に方法にて、共重合体の中和塩の調製を行った。

40

#### 【0090】

実施例1と同様の方法にて融点を測定した。また、前記水溶液の固形分濃度として10重量％とした分離膜塗工溶液を作製し、実施例1と同様に分離膜及び電池の作製を行った。得られた分離膜の厚みは30μmであった。さらに、実施例1と同様の方法によって、空隙率及び孔径を求め、抵抗測定を行った。結果を下記表1に示す。

#### 【0091】

##### （実施例7）

水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し0.2当量添加したこと以外は実施例4と同様に方法にて、共重合体の中和塩の調製を行った。

50

## 【0092】

実施例1と同様の方法にて融点を測定した。また、前記水溶液の固形分濃度として10重量%とした分離膜塗工溶液を作製し、実施例1と同様に分離膜及び電池の作製を行った。得られた分離膜の厚みは30 $\mu$ mであった。さらに、実施例1と同様の方法によって、空隙率及び孔径を求め、抵抗測定を行った。結果を下記表1に示す。

## 【0093】

(実施例8)

市販のポリビニルアルコール(株式会社クラレ製、Elvanol 71-30)100gに電子線(30kGy)を照射した。次に、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管及び粒子の添加口を備えた反応器に、メタクリル酸25g、メタノール475gを仕込み、窒素バブリングをしながら30分間系内を窒素置換した。ここに電子線を照射したポリビニルアルコールを100g添加し、攪拌して粒子が溶液中に分散した状態で300分間加熱還流してグラフト重合を行った。その後、ろ別して粒子を回収し、40 $^{\circ}$ Cで終夜真空乾燥することにより、目的の共重合体を得た。共重合の形態はグラフト重合とした。得られた共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸変性量は7.0モル%であった。さらに、水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し0.5当量添加して、共重合体の中和塩の調製を行った。

10

## 【0094】

実施例1と同様の方法にて融点を測定した。また、前記水溶液の固形分濃度として10重量%とした分離膜塗工溶液を作製し、実施例1と同様に分離膜及び電池の作製を行った。得られた分離膜の厚みは29 $\mu$ mであった。さらに、実施例1と同様の方法によって、空隙率及び孔径を求め、抵抗測定を行った。結果を下記表1に示す。

20

## 【0095】

(実施例9)

メタクリル酸を100g、メタノールを400g添加したこと以外は実施例5と同様にして、目的の共重合体を合成した。共重合の形態はグラフト重合とした。得られた共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸変性量は34.0モル%であった。さらに、水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し0.5当量添加して、共重合体の中和塩の調製を行った。

30

## 【0096】

実施例1と同様の方法にて融点を測定した。また、前記水溶液の固形分濃度として10重量%とした分離膜塗工溶液を作製し、実施例1と同様に分離膜及び電池の作製を行った。得られた分離膜の厚みは29 $\mu$ mであった。さらに、実施例1と同様の方法によって、空隙率及び孔径を求め、抵抗測定を行った。結果を下記表1に示す。

## 【0097】

(比較例1)

水酸化リチウムを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の方法で共重合体を得た。共重合の形態はランダム重合とした。そして実施例1と同様の方法にて融点を測定した。また、実施例1と同様に前記水溶液の固形分濃度として10重量%とした分離膜塗工溶液を作製し、実施例1と同様に分離膜及び電池の作製を行った。得られた分離膜の厚みは30 $\mu$ mであった。さらに、実施例1と同様の方法によって、空隙率及び孔径を求め、抵抗測定を行った。結果を下記表1に示す。

40

## 【0098】

(比較例2)

水酸化リチウムを添加しなかったこと以外は、実施例2と同様の方法で共重合体を得た。そして実施例1と同様の方法にて融点を測定した。その後、実施例1と同様に前記水溶液の固形分濃度として10重量%とした分離膜塗工溶液を作製し、実施例1と同様に分離膜及び電池の作製を行った。得られた分離膜の厚みは30 $\mu$ mであった。さらに、実施例1と同様の方法によって、空隙率及び孔径を求め、抵抗測定を行った。結果を下記表1に示す。

50

## 【 0 0 9 9 】

## ( 比較例 3 )

水酸化リチウムを添加しなかったこと以外は、実施例 3 と同様の方法で共重合体を得た。共重合の形態はブロック重合とした。そして実施例 1 と同様の方法にて融点を測定した。その後、実施例 1 と同様に前記水溶液の固形分濃度として 1 0 重量%とした分離膜塗工溶液を作製し、実施例 1 と同様に分離膜及び電池の作製を行った。得られた分離膜の厚みは 2 9  $\mu\text{m}$ であった。さらに、実施例 1 と同様の方法によって、空隙率及び孔径を求め、抵抗測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

## 【 0 1 0 0 】

## ( 比較例 4 )

高分子化合物として市販のポリビニルアルコール（株式会社クラレ製、2 8 - 9 8 s、けん化度：9 8、ブロック重合）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に前記水溶液の固形分濃度として 1 0 重量%とした分離膜塗工溶液を作製し、実施例 1 と同様に分離膜及び電池の作製を行った。得られた分離膜の厚みは 3 0  $\mu\text{m}$ であった。さらに、実施例 1 と同様の方法によって、空隙率及び孔径を求め、抵抗測定を行った。また、実施例 1 と同様の方法でポリビニルアルコールの融点を測定した。結果を下記表 1 に示す。

## 【 0 1 0 1 】

## ( 比較例 5 )

分離膜として市販のポリプロピレン系セパレータ（セルガード# 2 4 0 0、膜厚：2 5  $\mu\text{m}$ 、ポリポア製）を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法によって電池の作製を行った。さらに、実施例 1 と同様の方法によって、空隙率及び孔径を求め、抵抗測定を行った。また、実施例 1 と同様の方法でセルガードの融点を測定した。結果を下記表 1 に示す。

## 【 0 1 0 2 】

10

20

【表 1】

	共重合体	カルボン酸変性量 (mol%)	共重合体 形態	中和度	塩種	けん化度	融点(°C)	空隙率 (%)	孔径 ( $\mu\text{m}$ )	25°C		-20°C	
										抵抗 Rsol( $\Omega$ )	抵抗 Rin( $\Omega$ )	抵抗 Rsol( $\Omega$ )	抵抗 Rin( $\Omega$ )
実施例1	ホ <sup>o</sup> ビ <sup>o</sup> ニルアルコール-ホ <sup>o</sup> リアクリル酸	5.0	ランダム	0.5	Li	99	209	51	1.2	0.88	236	2.43	14873
実施例2	ホ <sup>o</sup> ビ <sup>o</sup> ニルアルコール-ホ <sup>o</sup> リアクリル酸	6.0	ブロック	0.5	Li	97	210	43	1.4	0.90	257	2.44	15266
実施例3	ホ <sup>o</sup> ビ <sup>o</sup> ニルアルコール-ホ <sup>o</sup> リアクリル酸	7.3	グ <sup>o</sup> ラフト	0.5	Li	98	212	46	1.3	0.88	258	2.42	15878
実施例4	ホ <sup>o</sup> ビ <sup>o</sup> ニルアルコール-ホ <sup>o</sup> リアクリル酸	12.0	ブロック	0.5	Li	97	209	49	1.5	0.88	236	2.48	14865
実施例5	ホ <sup>o</sup> ビ <sup>o</sup> ニルアルコール-ホ <sup>o</sup> リアクリル酸	12.0	ブロック	0.5	Li/Na	97	210	45	1.5	0.90	261	2.57	15901
実施例6	ホ <sup>o</sup> ビ <sup>o</sup> ニルアルコール-ホ <sup>o</sup> リアクリル酸	12.0	ブロック	1.0	Li	97	213	48	1.4	0.72	231	2.38	13545
実施例7	ホ <sup>o</sup> ビ <sup>o</sup> ニルアルコール-ホ <sup>o</sup> リアクリル酸	12.0	ブロック	0.2	Li	97	210	49	1.3	0.89	250	2.50	15877
実施例8	ホ <sup>o</sup> ビ <sup>o</sup> ニルアルコール-メタクリル酸	7.0	グ <sup>o</sup> ラフト	0.5	Li	98	225	50	1.6	0.79	240	2.46	14512
実施例9	ホ <sup>o</sup> ビ <sup>o</sup> ニルアルコール-メタクリル酸	34.0	グ <sup>o</sup> ラフト	0.5	Li	98	220	47	1.4	0.73	227	2.35	13982
比較例1	ホ <sup>o</sup> ビ <sup>o</sup> ニルアルコール-ホ <sup>o</sup> リアクリル酸	5.0	ランダム	-	-	99	203	45	1.4	1.61	379	4.68	21810
比較例2	ホ <sup>o</sup> ビ <sup>o</sup> ニルアルコール-ホ <sup>o</sup> リアクリル酸	6.0	ブロック	-	-	97	205	44	1.3	1.60	387	4.72	24121
比較例3	ホ <sup>o</sup> ビ <sup>o</sup> ニルアルコール-ホ <sup>o</sup> リアクリル酸	7.3	グ <sup>o</sup> ラフト	-	-	98	209	46	1.5	1.61	378	4.27	25298
比較例4	ホ <sup>o</sup> ビ <sup>o</sup> ニルアルコール	-	ブロック	-	-	98	228	52	1.2	1.62	373	4.80	27266
比較例5	セルガ <sup>o</sup> ート	-	ブロック	-	-	-	140	41	0.2	1.49	351	4.36	21758

【0103】

(考察)

実施例1～9では、分離膜を構成する高分子化合物がカルボン酸塩基を有することによ

10

20

30

40

50



って、低温でも低抵抗化が実現することが示された。一方で、カルボン酸を含有しているが、塩を含まないポリマー（比較例１～３）及びカルボン酸自身を含まないポリマー（比較例４）では、常温でも低温でも抵抗が高いことが明らかになった。さらに汎用品の一つであるセパレータ（比較例５）と比較しても、当該発明の分離膜を使用した場合の方が、優れた抵抗特性を示すことが明らかになった。これは前記高分子化合物がカルボン酸塩基を含有することで、分離膜でイオン輸送がスムーズに行われたためだと想定される。さらに、比較例５に示す汎用セパレータよりも実施例に示す化合物の方が、耐熱性にも優れていることが示された。

【０１０４】

この出願は、２０１７年７月２４日に出願された日本国特許出願特願２０１７－１４２５７１を基礎とするものであり、その内容は、本願に含まれるものである。

10

【０１０５】

本発明を表現するために、前述において具体例等を参照しながら実施形態を通して本発明を適切かつ十分に説明したが、当業者であれば前述の実施形態を変更及び／又は改良することは容易になし得ることであると認識すべきである。したがって、当業者が実施する変更形態又は改良形態が、請求の範囲に記載された請求項の権利範囲を離脱するレベルのものでない限り、当該変更形態又は当該改良形態は、当該請求項の権利範囲に包括されると解釈される。

【産業上の利用可能性】

【０１０６】

本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池に関する技術分野において、広範な産業上の利用可能性を有する。

20

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/026024									
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. H01M2/16 (2006.01) i											
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01M2/16											
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)											
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2002-25527 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 25 January 2002, claims, paragraphs [0015], [0016], examples (Family: none)</td> <td>1, 3-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2010-521047 A (CHENGDU ZHONGKE LAIFANG POWER SCIENCE &amp; TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 June 2010, claims, paragraph [0011], examples &amp; US 2010/0178545 A1, claims, paragraph [0012], examples &amp; WO 2009/079946 A1 &amp; CN 101212036 A &amp; KR 10-2009-0118089 A</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2002-25527 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 25 January 2002, claims, paragraphs [0015], [0016], examples (Family: none)	1, 3-5	X	JP 2010-521047 A (CHENGDU ZHONGKE LAIFANG POWER SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 June 2010, claims, paragraph [0011], examples & US 2010/0178545 A1, claims, paragraph [0012], examples & WO 2009/079946 A1 & CN 101212036 A & KR 10-2009-0118089 A	1-5
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	JP 2002-25527 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 25 January 2002, claims, paragraphs [0015], [0016], examples (Family: none)	1, 3-5									
X	JP 2010-521047 A (CHENGDU ZHONGKE LAIFANG POWER SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 June 2010, claims, paragraph [0011], examples & US 2010/0178545 A1, claims, paragraph [0012], examples & WO 2009/079946 A1 & CN 101212036 A & KR 10-2009-0118089 A	1-5									
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.											
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family											
Date of the actual completion of the international search 06.08.2018		Date of mailing of the international search report 21.08.2018									
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.									

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/026024

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-173574 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 23 June 2000, claims, paragraphs [0005], [0085] (Family: none)	1-5
A	WO 2015/133154 A1 (ZEON CORPORATION) 11 September 2015, paragraphs [0034], [0049] (Family: none)	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 2 6 0 2 4	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M2/16(2006.01)1			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M2/16			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	JP 2002-25527 A (日本電池株式会社) 2002.01.25, 特許請求の範囲、 [0015][0016]、実施例 (ファミリーなし)	1, 3-5	
X	JP 2010-521047 A (チャンゾウ ゾンケ ライファン パワー サ イエンス アンド テクノロジー カンパニー リミテッド) 2010.06.17, 特許請求の範囲、[0011]、実施例 & US 2010/0178545 A1:Claims, [0012], Examples & WO 2009/079946 A1 & CN 101212036 A & KR 10-2009-0118089 A	1-5	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 06.08.2018		国際調査報告の発送日 21.08.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 知宏 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 3344

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2018/026024
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-173574 A (三菱製紙株式会社) 2000.06.23, 特許請求の範囲、[0005][0085] (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2015/133154 A1 (日本ゼオン株式会社) 2015.09.11, [0034][0049] (ファミリーなし)	1-5

---

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

Fターム(参考) 5H021 BB12 BB13 EE04 EE05 EE08 HH02

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。