

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-82375

(P2021-82375A)

(43) 公開日 令和3年5月27日(2021.5.27)

(51) Int.Cl.

H01M 50/409 (2021.01)

F I

H01M 2/16

P

テーマコード (参考)

5H021

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2018-45793 (P2018-45793)  
 (22) 出願日 平成30年3月13日 (2018.3.13)

(71) 出願人 000001085  
 株式会社クラレ  
 岡山県倉敷市酒津1621番地  
 (74) 代理人 100106518  
 弁理士 松谷 道子  
 (74) 代理人 100104592  
 弁理士 森住 憲一  
 (74) 代理人 100162710  
 弁理士 梶田 真理奈  
 (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】 非水電解質電池用セパレータおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】安全性が高く、かつ、細孔が十分に制御され、非水電解質電池のセパレータとして用いた場合に内部抵抗が低く、高効率、高電池容量等の電池特性を向上させることのできる非水電解質電池用セパレータを提供すること。

【解決手段】エチレン・ビニルアルコール系共重合体から構成される多孔膜からなり、該多孔膜において、水銀圧入法により測定した細孔分布における細孔径0.01~10μmの範囲の細孔容積に対する細孔径0.1~1μmの範囲の細孔容積の割合が80%以上である、非水電解質電池用セパレータ。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エチレン - ビニルアルコール系共重合体から構成される多孔膜からなり、該多孔膜において、水銀圧入法により測定した細孔分布における細孔径  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲の細孔容積に対する細孔径  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲の細孔容積の割合が  $80\%$  以上である、非水電解質電池用セパレータ。

## 【請求項 2】

多孔膜の空隙率は  $20\%$  以上である、請求項 1 に記載の非水電解質電池用セパレータ。

## 【請求項 3】

示差走査熱量計により測定される、多孔膜の結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量と、該多孔膜を構成するエチレン - ビニルアルコール系共重合体の結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量との比（多孔膜の吸熱ピーク熱量 / エチレン - ビニルアルコール系共重合体の吸熱ピーク熱量）は  $1.10 \sim 3.50$  である、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質電池用セパレータ。

10

## 【請求項 4】

多孔膜は  $1 \mu\text{m}$  以上  $50 \mu\text{m}$  未満の厚みを有する平膜状である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

## 【請求項 5】

エチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン含有率は  $20 \sim 60$  モル % であり、かつ、ケン化度は  $80$  モル % 以上である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

20

## 【請求項 6】

エチレン - ビニルアルコール系共重合体は架橋構造を有する、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

## 【請求項 7】

エチレン - ビニルアルコール系共重合体と溶媒とを含有する溶液を湿式凝固させる工程を含む、非水電解質電池用セパレータの製造方法であって、

前記湿式凝固の工程は、基材に塗布されていてもよい、前記エチレン - ビニルアルコール系共重合体と溶媒とを含有する溶液を凝固液中に  $1$  秒  $\sim 30$  分間浸漬することを含み、

前記溶液の温度と前記凝固液の温度との差の絶対値は  $35$  以下であり、かつ、前記溶液を構成する溶媒は、水およびアルコールを含む混合溶媒である、製造方法。

30

## 【請求項 8】

凝固液の温度は  $10 \sim 70$  である、請求項 7 に記載の製造方法。

## 【請求項 9】

凝固液は、凝固液の総質量に対して  $50$  質量 % 以上の水を含む、請求項 7 または 8 に記載の製造方法。

## 【請求項 10】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータを含む非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、非水電解質電池用セパレータおよびその製造方法、並びに、前記非水電解質電池用セパレータ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や電気自動車およびハイブリット自動車等の普及に伴い、種々の非水電解質電池が開発されている。リチウムイオン二次電池などの非水電解質電池はその用途に応じて、形態、容量および性能等において異なるが、一般的に、セパレータ（分離膜）を介して正極と負極を設置し、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiTFSI}$ （リチウム（ビストリフルオロメチルスルホニル

50

イミド))、LiFSI(リチウム(ビスフルオロスルホニルイミド))のようなり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。

#### 【0003】

上記のような構造を有する非水電解質電池では水系電池と比較して、外熱による温度上昇、過充電、内部短絡や外部短絡等による発煙、発火、破裂等の危険性が生じやすく、高い安全性が要求されている。従来、安全性を確保するため、非水電解質電池を構成するセパレータの多くは多孔膜(多孔質フィルム)からなり、電池内部の温度が上昇すると孔の閉塞により電流やイオンの流れを遮断する、いわゆるシャットダウン機能を有する。そのようなセパレータとしてポリオレフィン系樹脂からなる多孔膜が広く採用されており、例えば、より高い安全性の向上を目的としてフィラー粒子およびバインダーを含む被覆層を設けた、ポリオレフィン系樹脂からなる多孔質のセパレータが提案されている(特許文献1)。また、多孔膜としては、湿式凝固法により製造されるエチレン・ビニルアルコール共重合体からなる多孔膜が知られており(特許文献2)、エチレン・ビニルアルコール共重合体多孔膜のセパレータ用途としての使用も提案されている(特許文献3)。

10

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0004】

【特許文献1】特開2007-280911号公報

【特許文献2】特開昭49-113859号公報

20

【特許文献3】特開昭56-49157号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

しかしながら、特許文献1に記載されるような、多孔膜にフィラー粒子やバインダーを含む被覆層を設けたセパレータでは、電気素子の内部抵抗が増加して出力特性の低下が生じやすく、充放電サイクルが進むにつれて容量が急激に低下することによりサイクル寿命が短くなるといった問題がある。また、多孔膜に被覆層を設ける工程が必要となるため、生産コストの上昇や生産性の低下といった問題もある。一方、特許文献2に記載されるような方法においては細孔や空隙率を十分に制御することが難しいため、得られる多孔膜の細孔が不均一となりやすく、細孔径も比較的小さくなる傾向にある。このため、このような多孔膜を非水電解質電池のセパレータとして用いた場合、電解液の通液性が低下するため内部抵抗が高くなるなど電池構成部材としての性能において必ずしも満足のいくものではなかった。さらに、特許文献3に記載されるようなエチレン・ビニルアルコール共重合体多孔膜は、非水電解質電池のセパレータとしての機械強度や電池構成部材としての性能において十分ではなく、また、空隙率や細孔径を制御するために無機粉体を用いることから、不要分の回収などの工程を必要とし、生産性に乏しいといった問題もあった。

30

#### 【0006】

そこで、本発明は、安全性が高く、かつ、細孔が十分に制御され、非水電解質電池のセパレータとして用いた場合に内部抵抗が低く、高効率、高電池容量等の電池特性を向上させることのできる非水電解質電池用セパレータを提供することを目的とする。また、本発明は、細孔や空隙率を制御しやすく、電池特性を向上させ得る非水電解質電池用セパレータを効率よく製造することのできる非水電解質電池用セパレータの製造方法を提供することを目的とする。

40

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、以下の好適な態様を提供するものである。

[1] エチレン・ビニルアルコール系共重合体から構成される多孔膜からなり、該多孔膜において、水銀圧入法により測定した細孔分布における細孔径0.01~10 $\mu$ mの範囲

50

の細孔容積に対する細孔径  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲の細孔容積の割合が  $80\%$  以上である、非水電解質電池用セパレータ。

[ 2 ] 多孔膜の空隙率は  $20\%$  以上である、前記 [ 1 ] に記載の非水電解質電池用セパレータ。

[ 3 ] 示差走査熱量計により測定される、多孔膜の結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量と、該多孔膜を構成するエチレン - ビニルアルコール系共重合体の結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量との比（多孔膜の吸熱ピーク熱量 / エチレン - ビニルアルコール系共重合体の吸熱ピーク熱量）は  $1.10 \sim 3.50$  である、前記 [ 1 ] または [ 2 ] に記載の非水電解質電池用セパレータ。

[ 4 ] 多孔膜は  $1 \mu\text{m}$  以上  $50 \mu\text{m}$  未満の厚みを有する平膜状である、前記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[ 5 ] エチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン含有率は  $20 \sim 60 \text{mol}\%$  であり、かつ、ケン化度は  $80 \text{mol}\%$  以上である、前記 [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[ 6 ] エチレン - ビニルアルコール系共重合体は架橋構造を有する、前記 [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータ。

[ 7 ] エチレン - ビニルアルコール系共重合体と溶媒とを含有する溶液を湿式凝固させる工程を含む、非水電解質電池用セパレータの製造方法であって、

前記湿式凝固の工程は、基材に塗布されていてもよい、前記エチレン - ビニルアルコール系共重合体と溶媒とを含有する溶液を凝固液中に  $1 \text{秒} \sim 30 \text{分間}$  浸漬することを含み、

前記溶液の温度と前記凝固液の温度との差の絶対値は  $35$  以下であり、かつ、前記溶液を構成する溶媒は、水およびアルコールを含む混合溶媒である、製造方法。

[ 8 ] 凝固液の温度は  $10 \sim 70$  である、前記 [ 7 ] に記載の製造方法。

[ 9 ] 凝固液は、凝固液の総質量に対して  $50 \text{質量}\%$  以上の水を含む、前記 [ 7 ] または [ 8 ] に記載の製造方法。

[ 10 ] 前記 [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載の非水電解質電池用セパレータを含む非水電解質電池。

【発明の効果】

【 0008 】

本発明によれば、安全性が高く、かつ、細孔が十分に制御され、非水電解質電池のセパレータとして用いた場合に内部抵抗が低く、高効率、高電池容量等の電池特性を向上させることのできる非水電解質電池用セパレータを提供することができる。また、本発明は、細孔や空隙率を制御しやすく、電池特性を向上させ得る非水電解質電池用セパレータを効率よく製造することのできる非水電解質電池用セパレータの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0009 】

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。

【 0010 】

本発明の非水電解質電池用セパレータ（以下、「本発明のセパレータ」ともいう）は、エチレン - ビニルアルコール系共重合体から構成される多孔膜からなり、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。

【 0011 】

本発明において、セパレータを形成するためのエチレン - ビニルアルコール系共重合体としては、例えば、エチレン - 酢酸ビニル共重合体などのエチレン - ビニルエステル共重合体をケン化して得られるものを用いることができる。本発明において、エチレン - ビニルアルコール系共重合体のエチレン含有率（エチレン変性量）は、好ましくは  $20 \sim 60 \text{mol}\%$  である。エチレン含有率が上記下限値以上であると、得られる多孔膜の耐水性を向

10

20

30

40

50

上させることができ、また、エチレン含有率が上記上限値以下であると、エチレン・ビニルアルコール系共重合体が適度な親水性を有するため、多孔膜への加工がしやすくなる。本発明において、エチレン・ビニルアルコール系共重合体のエチレン含有率は、より好ましくは25モル%以上であり、さらに好ましくは30モル%以上であり、また、より好ましくは55モル%以下であり、さらに好ましくは50モル%以下である。

#### 【0012】

エチレン・ビニルアルコール系共重合体におけるケン化度は、好ましくは80モル%以上であり、より好ましくは90モル%以上であり、さらに好ましくは95モル%以上である。ケン化度が上記下限値以上であると、成形性が良好であり、高い機械的強度を有するセパレータを得ることができる。ケン化度の上限は特に限定されるものではないが、100モル%以下であり、完全ケン化（すなわち、ケン化度100モル%）のものをを用いることが特に好ましい。なお、通常、ケン化度が99モル%以上であれば、完全ケン化であると判断される。本発明の一実施態様において、本発明のセパレータを形成するためのエチレン・ビニルアルコール系共重合体としては、エチレン含有率が20～60モル%であり、かつ、ケン化度が80モル%以上のものが好ましい。

10

#### 【0013】

エチレン・ビニルアルコール系共重合体の共重合形態は特に限定されず、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれであってもよい。

#### 【0014】

本発明において、エチレン・ビニルアルコール系共重合体には、本発明の効果を損なわない範囲で、エチレン単位およびビニルアルコール単位以外に、これらの単位と共重合し得る単量体に由来する構造単位（以下、「他の構造単位」ともいう）が含まれていてもよい。そのような他の構造単位としては、例えば、プロピレン、イソブチレン、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -ドデセン等の $\alpha$ -オレフィン；アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸またはその無水物、塩、あるいはモノまたはジアルキルエステル等；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸またはその塩；アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。エチレン・ビニルアルコール系共重合体が、他の単量体に由来する構造単位を含む場合、その含有量は15モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。

20

30

#### 【0015】

本発明において、エチレン・ビニルアルコール系共重合体は架橋構造を有することが好ましい。エチレン・ビニルアルコール共重合体が架橋構造を有すると、該共重合体から構成される多孔膜（セパレータ）の機械的強度を向上させることができ、また、保液性を高めることもできる。架橋構造は、エチレン・ビニルアルコール系共重合体中のビニルアルコール単位に含まれる水酸基と反応し得る少なくとも2つの官能基を有する化合物（以下、「架橋剤」ともいう）に由来する構造であり、エチレン・ビニルアルコール系共重合体と架橋剤とを反応させることにより、ビニルアルコール単位中の水酸基を架橋点として形成される架橋構造として導入し得る。本発明において、エチレン・ビニルアルコール系共重合体に架橋構造を導入し得る架橋剤としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、スクシン酸、メチルスクシン酸、ジメチルスクシン酸、2,3-ジメチルスクシン酸、グルタミン酸、3-メチルグルタミン酸、アジピン酸、3-メチルアジピン酸、ピメリック酸、セバチン酸、アゼライン酸、酒石酸、シクロヘキサジカルボン酸などの飽和ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、アコニティック酸などの不飽和ジカルボン酸；テレフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；クエン酸などのトリカルボン酸；ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸などのポリカルボン酸；ジイソシアナート、ジアルデヒドなどの有機架橋剤、および、硼素化合物などの無機架橋剤などが挙げら

40

50

れる。中でも、適度な細孔構造を維持したまま架橋構造を導入できる観点から、クエン酸、ホウ酸、グリオキシル酸が好ましい。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。

【0016】

エチレン・ビニルアルコール系共重合体において、上記架橋構造を導入する架橋剤に由来する構造単位の含有量は、好ましくは0.01モル%以上、より好ましくは0.1モル%以上であり、また、好ましくは15モル%以下、より好ましくは10モル%以下である。架橋構造を導入する架橋剤に由来する構造単位の含有量が上記範囲内であると、エチレン・ビニルアルコール系共重合体と架橋剤との分子間で適度な架橋構造が形成され、得られるセパレータの電解質に対する通液性は保持したまま、機械的強度や保液性を高めることができる。

10

【0017】

エチレン・ビニルアルコール系共重合体への架橋構造の導入は、該共重合体から多孔膜を形成するための製膜工程前または成膜工程後に、エチレン・ビニルアルコール系共重合体と上述したような架橋剤とを反応させることにより行うことができる。この場合、架橋剤の添加量は、エチレン・ビニルアルコール系共重合体の総質量に対して、好ましくは0.001~5質量%、より好ましくは0.01~3質量%、さらに好ましくは0.05~2質量%である。また、エチレン・ビニルアルコール系共重合体への架橋構造の導入は、凝固液に架橋剤を添加して行ってもよく、この場合、架橋剤の添加量は、本発明のセパレータを形成するためのエチレン・ビニルアルコール系共重合体と溶媒とを含有する溶液（以下、「多孔膜形成用混合液」ともいう）の総重量に対し、好ましくは0.001~5質量%、より好ましくは0.01~4質量%、さらに好ましくは0.05~3質量%である。なお、架橋構造が導入されているか否かは、例えば赤外分光法や元素分析等で得られた膜の架橋剤由来のピークが観測されるか否かで確認することができる。

20

【0018】

本発明において、エチレン・ビニルアルコール系共重合体の製造方法は特に限定されず、従来公知の方法により調製することができる。

【0019】

本発明のセパレータは、エチレン・ビニルアルコール系共重合から構成される多孔膜からなる。本発明のセパレータ（多孔膜）におけるエチレン・ビニルアルコール系共重合体の含有量は、セパレータの総質量に対して、通常、90質量%以上であり、好ましくは95質量%以上であり、さらに好ましくは97質量%以上であり、セパレータが、実質的にエチレン・ビニルアルコール系共重合体からなる多孔膜（すなわち、セパレータの総質量に対するエチレン・ビニルアルコール系共重合体の含有量が100質量%）からなっているともよい。

30

【0020】

本発明のセパレータを構成する多孔膜において、水銀圧入法により測定した細孔分布における細孔径0.01~10 $\mu$ mの範囲の細孔容積に対する細孔径0.1~1 $\mu$ mの範囲の細孔容積の割合は80%以上である。本発明のセパレータを構成する多孔膜は、上記のようなシャープな細孔分布を示す多孔膜からなり、均一な細孔を有しているため、充放電時に均一な電流分布を形成することができ、デンドライドが析出し難い。このようなセパレータを用いることにより、内部短絡が生じ難く、安全性に優れ、かつ、電池寿命が長く、電池特性に優れた非水電解質電池を得ることができる。これに対して、水銀圧入法により測定した細孔分布における細孔径0.01~10 $\mu$ mの範囲の細孔容積に対する細孔径0.1~1 $\mu$ mの範囲の細孔容積の割合が80%未満であると、細孔が不均一となり、非水電解質電池用セパレータとしての性能に劣る傾向にある。本発明において、上記細孔分布における細孔径0.01~10 $\mu$ mの範囲の細孔容積に対する細孔径0.1~1 $\mu$ mの範囲の細孔容積の割合は、好ましくは82%以上、より好ましくは85%以上、さらに好ましくは88%以上である。上記細孔容積の割合の上限は特に限定されるものではないが、通常、99%以下であり、好ましくは98%以下である。なお、上記水銀圧入法による

40

50

細孔分布の測定は、後述する実施例に記載する方法に従い行うことができる。

【0021】

本発明のセパレータを構成する多孔膜の空隙率は、好ましくは20%以上であり、より好ましくは25%以上であり、さらに好ましくは30%以上であり、特に好ましくは40%以上である。空隙率が上記下限値以上であると、電解液の通液性に優れ、イオンパスがしやすくなるため、抵抗を下げることができる。また、空隙率は、好ましくは80%以下であり、より好ましくは75%以下であり、さらに好ましくは70%以下である。空隙率が上記上限値以下であると、多孔膜の強度を向上させることができるため、このようなセパレータを用いることにより内部短絡を生じ難い非水電解質電池を得ることができる。なお、空隙率は、膜の厚み、重量およびポリマーの密度より測定、算出することができる。詳細な測定および算出方法は、後述する実施例に記載の通りである。

10

【0022】

また、本発明のセパレータを構成する多孔膜における平均細孔径は、好ましくは0.01  $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは0.5  $\mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは4  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは3.5  $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは3  $\mu\text{m}$ 以下である。平均細孔径が上記下限値以上であると、電解液に対する十分な通液性を確保することができ、抵抗を下げることができる。また、平均細孔径が上記上限値以下であると、電極同士の接触を防止し、内部短絡を生じ難い非水電解質電池を得ることができる。なお、上記平均細孔径は、電子顕微鏡 (SEM) 観察により求められるセパレータ (多孔膜) 表面の細孔における値である。

20

【0023】

多孔膜における細孔の形状は、特に制限されるものではなく、例えば、モノリス形状、ハニカム形状、円板状、多角形板状などが挙げられる。中でも、高い電解液輸送性を有しながら、短絡しにくい三次元網目構造の骨格と空隙をそれぞれ連続に有する形状を含むモノリス形状が好ましい。

【0024】

本発明のセパレータにおいて、示差走査熱量計により測定される、多孔膜の結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量と、該多孔膜を構成するエチレン・ビニルアルコール系共重合体の結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量との比 (多孔膜の吸熱ピーク熱量 / エチレン・ビニルアルコール系共重合体の吸熱ピーク熱量) は、好ましくは1.10 ~ 3.50であり、より好ましくは1.20 ~ 3.00であり、さらに好ましくは1.30 ~ 2.00である。多孔膜と該多孔膜を構成するエチレン・ビニルアルコール系共重合体の前記吸熱ピーク熱量の比が高いほど、原料となるエチレン・ビニルアルコール系共重合体と比較して高い結晶性を有する多孔膜が得られることを意味する。原料となるエチレン・ビニルアルコール系共重合体のエチレン含有量が同じである場合には、前記吸熱ピーク量の比が高いほど結晶性が高いといえ、通常、該吸熱ピーク熱量の比が上記範囲内にあると、多孔膜の結晶化度が高く、非水電解質電池のセパレータとして用いた場合にイオンパスがスムーズに進みやすく、導電性を向上させることができる。これにより、抵抗を下げることができ、高効率の非水電解質電池を得ることができる。なお、「結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量」は、多孔膜または該多孔膜を構成するエチレン・ビニルアルコール系共重合体を加熱した場合において、示差走査熱量計により測定される2サイクル目の吸熱ピークにおける吸熱量を意味する。詳細な測定方法は、後述する実施例に記載する。

30

40

【0025】

本発明のセパレータを構成する多孔膜は、特に限定されるものではないが、平膜状であることが好ましい。その厚みは、好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以上50  $\mu\text{m}$ 未満であり、より好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以上であり、また、より好ましくは40  $\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは35  $\mu\text{m}$ 以下である。多孔膜の厚みが上記下限値以上であると、多孔膜の強度が十分に高く、割れの発生を抑えて短絡を生じ難いセパレータを得ることができる。また、多孔膜の厚みが上記上限値以下であると、電解液の通液性が良好であり、電池抵抗を低くすることができる。

50

## 【 0 0 2 6 】

本発明のセパレータは、例えば、

エチレン - ビニルアルコール系共重合体と溶媒とを含有する溶液を湿式凝固させる工程を含み、

前記湿式凝固の工程が、基材に塗布されていてもよい、前記エチレン - ビニルアルコール系共重合体と溶媒とを含有する溶液を凝固液中に 1 秒 ~ 3 0 分間浸漬することを含み、

前記溶液の温度と前記凝固液の温度との差の絶対値が 3 5 以下であり、かつ、前記溶液を構成する溶媒が、水およびアルコールを含む混合溶媒である、方法

により製造することができる。したがって、本発明は、

エチレン - ビニルアルコール系共重合体と溶媒とを含有する溶液を湿式凝固させる工程を含む、非水電解質電池用セパレータの製造方法であって、

前記湿式凝固の工程は、基材に塗布されていてもよい、前記エチレン - ビニルアルコール系共重合体と溶媒とを含有する溶液を凝固液中に 1 秒 ~ 3 0 分間浸漬することを含み、

前記溶液の温度と前記凝固液の温度との差の絶対値は 3 5 以下であり、かつ、前記溶液を構成する溶媒は、水およびアルコールを含む混合溶媒である、製造方法（以下、「本発明の製造方法」ともいう）も対象とする。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の製造方法は、エチレン - ビニルアルコール系共重合体と溶媒とを含有する溶液（多孔膜形成用混合液）を湿式凝固させる工程（以下、「凝固工程」ともいう）を含む。多孔膜形成用混合液を構成するエチレン - ビニルアルコール系共重合体としては、本発明のセパレータに関して先に記載したようなエチレン - ビニルアルコール系共重合体と同様のものをを用いることができる。

## 【 0 0 2 8 】

多孔膜形成用混合液に用いる溶媒は、エチレン - ビニルアルコール系共重合体の溶解性の観点から、水およびアルコールを含む混合溶媒である。前記混合溶媒において、水と混合し得るアルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、1 - プロパノール、1 - ブタノール、エチレングリコールなどが挙げられる。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。中でも、エチレン - ビニルアルコール系共重合体の溶解性、細孔形成の観点から、多孔膜形成用混合液に用いる溶媒は、水と、メタノール、エタノール、イソプロパノールおよび 1 - プロパノールからなる群から選択される 1 種以上のアルコールとの混合溶媒であることが好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

水およびアルコールを含む混合溶媒において、水とアルコールとの混合比率（水 / アルコール）は、体積比で好ましくは 2 0 / 8 0 ~ 7 0 / 3 0 であり、より好ましくは 2 5 / 7 5 ~ 6 5 / 3 5 である。上記範囲の比率で水およびアルコールを含む混合溶媒を用いることにより、多孔膜の形成に適する固形分濃度のエチレン - ビニルアルコール系共重合体を含む多孔膜形成用混合液を容易に調製することができる。本発明の製造方法において、多孔膜形成用混合液に用いる混合溶媒は、エチレン - ビニルアルコール系共重合体を溶解し得るものである限り、水およびアルコール以外の溶媒を少量含んでいてもよいが、水およびアルコールからなる混合溶媒であることが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

多孔膜形成用混合液におけるエチレン - ビニルアルコール系共重合体の固形分濃度は、好ましくは 3 ~ 5 0 質量 % であり、より好ましくは 5 ~ 4 5 質量 % である。エチレン - ビニルアルコール系共重合体の固形分濃度が上記範囲であると、多孔膜形成用混合液の取扱性が良好であり、湿式凝固による多孔膜の形成を行いやすい。

## 【 0 0 3 1 】

また、多孔膜形成用混合液は、本発明のセパレータを構成するエチレン - ビニルアルコール系共重合体中に架橋構造を導入するための架橋剤を含んでいてもよい。この場合、架橋剤の添加量は、エチレン - ビニルアルコール系共重合体の総質量に対して、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 5 質量 %、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 3 質量 %、さらに好ましくは 0 . 0 5

10

20

30

40

50



～ 2 質量 % である。

【 0 0 3 2 】

さらに、多孔膜形成用混合液は、本発明の効果を損なわない範囲において、エチレン - ビニルアルコール系共重合体以外的高分子化合物（共重合体）、並びに、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、消泡剤およびアンチブロッキング剤などの無機微粉体や有機物等の添加剤を含んでいてもよい。この場合、エチレン - ビニルアルコール系共重合体以外の上記成分の含有量は、多孔膜形成用混合液の固形分に対して、通常、10 質量 % 以下であり、好ましくは5 質量 % 以下である。なお、多孔膜形成用混合液の固形分とは、多孔膜形成用混合液から溶媒を除いた成分の合計量のことをいう。

【 0 0 3 3 】

多孔膜形成用混合液は、エチレン - ビニルアルコール系共重合体、並びに、必要に応じて架橋剤や添加剤等の他の成分を、水およびアルコールを含む混合溶媒と混合、撹拌して、エチレン - ビニルアルコール系共重合体を溶解させることにより得ることができる。得られた多孔膜形成用混合液を、凝固液中に浸漬することにより凝固させ、湿潤膜を得ることができる。

【 0 0 3 4 】

凝固液中への多孔膜形成用混合液の浸漬は、凝固後に所望の形状および膜厚を有する湿潤膜を得られる限り、特に限定されるものではなく、例えば、多孔膜形成用混合液を基材に塗布した後、該基材とともに多孔膜形成用混合液を凝固液中に浸漬してもよいし、スリットを通して多孔膜形成用混合液を凝固液中に直接投入して行ってもよい。多孔膜形成用混合液を基材に塗布する方法としては、具体的に、例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。また、多孔膜形成用混合液を凝固液中に直接投入する方法としては、例えば、Ｔダイ法、インフレーション法などによる押し出しが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

多孔膜形成用混合液を塗布し得る基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ガラス等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

凝固液としては、多孔膜形成用混合液を凝固させ得る溶液であれば特に限定されず、例えば、水、水および有機溶媒の混合溶液などが挙げられる。水と混合し得る有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1 - プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類等が挙げられる。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。多孔膜形成用混合液に対する凝固能力が高く、均一な細孔を得やすくなることから、凝固液としては、水または水および有機溶媒の混合溶液が好ましく、さらに溶媒の調製や廃棄が容易であることから、水または水およびアルコールの混合溶液がより好ましい。

【 0 0 3 7 】

本発明のセパレータを構成するエチレン - ビニルアルコール系共重合体中に架橋構造を導入する場合、凝固液に架橋剤を添加してもよい。この場合、架橋剤の添加量は、本発明のセパレータを形成するための多孔膜形成用混合液の総重量に対して好ましくは0.001 ~ 5 質量 %、より好ましくは0.01 ~ 4 質量 %、さらに好ましくは0.05 ~ 3 質量 % である。

【 0 0 3 8 】

凝固液中の水の含有量は、凝固液の総質量に対して、好ましくは50 質量 % 以上であり、より好ましくは60 質量 % 以上であり、さらに好ましくは70 質量 % 以上である。言い換えると、凝固液が水と有機溶媒（好ましくはアルコール）とからなる場合、凝固液中の有機溶媒の含有量は、凝固液の総質量に対して、好ましくは50 質量 % 未満であり、より好ましくは40 質量 % 未満であり、さらに好ましくは30 質量 % 未満である。凝固液中の

10

20

30

40

50

水の含有量の上限値は特に限定されるものではなく、水のみからなるもの（すなわち、100質量%）であってもよい。水の含有量が高いほど凝固速度が速くなる傾向にあるため、凝固液中の水の含有量が多いほど好ましいが、セパレータの連続生産を行う場合、多孔膜形成用混合液から持ち込まれるアルコールが存在するため、通常、水の含有量の上限値は98%程度である。

#### 【0039】

本発明の製造方法において、多孔膜形成用混合液の温度と凝固液の温度との差の絶対値は35以下である。多孔膜形成用混合液の温度と凝固液の温度との差を、絶対値で35以下とすることにより、得られる多孔膜の細孔や空隙率を効果的かつ容易に制御することができ、非水電解質電池用セパレータとして適する細孔径を有し、かつ、均一な細孔を有する多孔膜を得ることができる。一方、多孔膜形成用混合液の温度と凝固液の温度との差が大きくなり過ぎると、エチレン・ビニルアルコール系共重合体の凝固速度が細孔形成速度よりも速くなり、共重合体が凝固してしまうことにより十分な細孔形成がなされず、所望の細孔径を得ることが困難となる。また、本発明の製造方法は、多孔膜形成用混合液の温度と凝固液の温度を調整することにより細孔や空隙率を制御することができ、細孔や空隙率を制御するためのさらなる工程や複雑な工程を必要としないため、生産性が高く、生産コストを下げることもできるといった利点も有する。また、多孔膜形成用混合液の温度と凝固液の温度との差を小さくし、上記温度範囲内の条件下、凝固工程を行うことにより、得られる多孔膜と、該多孔膜を構成するエチレン・ビニルアルコール共重合体との結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量の比を所望の範囲に制御しやすくなる。本発明の製造方法において、多孔膜形成用混合液の温度と凝固液の温度との差の絶対値は、好ましくは20以下、より好ましくは15以下、さらに好ましくは12以下である。多孔膜形成用混合液の温度と凝固液の温度との差の下限は特に限定されるものではなく、通常10程度であり、多孔膜形成用混合液の温度と凝固液の温度とが同じ（すなわち、0）であってもよい。なお、本発明において、多孔膜形成用混合液の温度とは、多孔膜形成用混合液を凝固液へ投入する際の混合液の温度を意味し、基材等へ塗布した直後に凝固液へ浸漬する場合には、多孔膜形成用混合液の塗布時の温度を多孔膜形成用混合液の温度とみなすことができる。

#### 【0040】

凝固液の温度は、好ましくは10～70であり、より好ましくは15以上、さらに好ましくは20以上、特に好ましくは30以上であり、とりわけ好ましくは30を超え、また、より好ましくは65以下である。凝固液の温度が上記範囲内であると、エチレン・ビニルアルコール系共重合体の凝固による膜形成と細孔形成とがバランスよく進行するため、所望の細孔および空隙率を有する多孔膜を得ることができる。また、多孔膜形成用混合液の温度と凝固液の温度との差を小さくし、上記温度範囲内の条件下、凝固工程を行うことにより、得られる多孔膜と、該多孔膜を構成するエチレン・ビニルアルコール共重合体との結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量の比を所望の範囲に制御しやすくなる。一方、凝固液の温度が低すぎると、細孔形成よりも先に相分離が進むため、十分な細孔形成を行うことが難しくなり、所望の細孔径や空隙率を有する多孔膜を得ることが困難となる。また、凝固液の温度が高すぎると、スピノーダル分解が十分に起こらず、多孔膜を形成することが困難となる。

#### 【0041】

また、多孔膜形成用混合液の温度は、好ましくは20～90であり、より好ましくは30～80である。多孔膜形成用混合液の温度が上記範囲内であると、凝固液に浸漬した際に、エチレン・ビニルアルコール系共重合体の凝固による膜形成と細孔形成とをバランスよく進行させることができる。また、多孔膜形成用混合液の温度と凝固液の温度との差を小さくし、上記温度範囲内の条件下、凝固工程を行うことにより、得られる多孔膜と、該多孔膜を構成するエチレン・ビニルアルコール共重合体との結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量の比を所望の範囲に制御しやすくなる。

#### 【0042】

10

20

30

40

50

本発明の製造方法において、多孔膜形成用混合液の凝固液中への浸漬時間は１秒～３０分間であり、好ましくは３秒以上、より好ましくは５秒以上であり、また、好ましくは２５分以下、より好ましくは２０分以下である。浸漬時間が短すぎると、エチレン・ビニルアルコール系共重合体が十分に凝固せず、所望の細孔径を有する細孔を得ることが困難となる。また、浸漬時間が長すぎると、凝固液中で過度な膨潤が起こり、極端な場合には空隙率の減少が生じて所望の細孔が得られないだけでなく、生産性の低下も生じる。

#### 【００４３】

本発明の製造方法においては、凝固工程により得られた湿潤膜に対して、溶媒を除去するための乾燥処理を施してもよい。乾燥処理の方法としては、特に限定されず、例えば、自然乾燥；温風、熱風、低湿風による通気乾燥；加熱乾燥；減圧／真空乾燥；赤外線、遠赤外線、電子線などの照射線乾燥、およびこれらの組み合わせにより行ってもよい。凝固工程において形成された細孔および空隙を乱すことなく生産効率を向上させ得る観点からは、通気乾燥が好ましい。乾燥条件は、用いる溶媒の種類や湿潤膜内に含まれる溶媒量等に応じて、得られる多孔膜を損傷（例えば、応力集中による亀裂の発生）しない範囲で、できる限り早く溶媒を除去できるように適宜決定すればよい。例えば、乾燥温度は、通常１０～１５０、好ましくは２５～１１０であり、乾燥時間は、通常１～９０分程度である。

10

#### 【００４４】

さらに、多孔膜の平滑性を向上させるため、溶媒を除去した多孔膜に圧延処理を施してもよい。圧延方法としては、例えば、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

20

#### 【００４５】

本発明の製造方法により得られる非水電解質用セパレータは、シャープな細孔分布を示す多孔膜からなり、均一な細孔を有しているため、充放電時に均一な電流分布を形成することができ、デンドライドが析出し難い。このようなセパレータを用いることにより、内部短絡が生じ難く、安全性に優れ、かつ、電池寿命が長く、電池特性に優れた非水電解質電池を得ることができる。したがって、本発明は、本発明の非水電解質電池用セパレータを含む非水電解質電池も対象とする。

#### 【００４６】

本発明の非水電解質電池は、本発明のセパレータを含む。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、リチウムイオンキャパシタ等が挙げられる。

30

#### 【００４７】

本発明の非水電解質電池には、本発明のセパレータに加えて、一般に、正極と負極と電解液とが含まれる。本発明の非水電解質電池は、公知の材料および技術を用いて製造することができる。

#### 【００４８】

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、金属粉、導電性ポリマー、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電助剤と、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、ポリビニルアルコールなどのバインダーとを、水や常圧における沸点が１００以上３００以下の溶媒（例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなど）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。

40

#### 【００４９】

正極としては、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

50

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、負極において例示した導電助剤と、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。

#### 【0050】

また、本発明の非水電解質電池における電解液として、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、負極活物質および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、従来公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

10

#### 【0051】

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、例えば、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； - 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2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。

20

30

#### 【0052】

特に、負極や正極に用いるバインダーとして、本発明のセパレータと同種の材料である、ビニルアルコール、ビニルアセタールおよび/また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、本発明のセパレータ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。このため、バインダーとして本発明のセパレータと同種の材料を用いることがより好ましい。一方、入手容易性と生産性向上のバランスから、SBR系エマルジョンを用いることも好適な態様の1つである。

#### 【0053】

本発明の非水電解質電池を製造する方法としては、特に限定されず、従来公知の方法に従い製造することができる。例えば、負極と正極とを、本発明のセパレータを介して重ね合わせ、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方法が挙げられる。本発明において、非水電解質電池の形状は、公知のコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角型、扁平型などいずれであってもよい。

40

#### 【0054】

本発明のセパレータを構成部材として含む本発明の非水電解質電池は、安全性が高く、かつ、内部抵抗の上昇を生じ難く、高電池容量等の優れた電池特性を有する。本発明の非水電解質電池は、様々な用途に好適に用いることができ、例えば、小型化、薄型化、軽量化および高性能化の要求される携帯端末や、高容量化および大電流での充放電特性などの

50

性能が要求される電気自動車等の大型機器に用いられる電池として有用である。

【実施例】

【0055】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0056】

1. 実施例 1

(1) 多孔膜形成用混合液の調製

エチレン含有率 44 モル % のエチレン-ビニルアルコール共重合体粉末 (クラレ製、E105B) を、水と 1-プロパノールとの混合溶媒 (水 / 1-プロパノール = 35 / 65 体積比) に、70 3 時間で溶解し、固形分濃度 10 質量 % の多孔膜形成用混合液を調製した。

10

【0057】

(2) セパレータの作製

上記で得られた多孔膜形成用混合液を、水平台の上に置いたガラス板からなる基材上にパーコーター (T101、松尾産業株式会社製) を用いて塗布 (多孔膜形成用混合液の温度: 50 ) した後、多孔膜形成用混合液をガラス板基材ごと 40 の水浴に 10 分間浸漬させ、凝固させた。次いで、エチレン-ビニルアルコール共重合体からなる湿潤膜を取り出し、基材から剥離した後、風乾後、100 で 1 時間乾燥することにより多孔膜からなるセパレータを得た。得られた多孔膜の膜厚は 28  $\mu\text{m}$  であった。

20

【0058】

(3) セパレータ (多孔膜) の物性測定

得られたセパレータ (多孔膜) の細孔分布、細孔径、空隙率、吸液性、結晶性および引張強度を、それぞれ、以下の方法に従い測定、算出した。結果を表 1 に示す。

【0059】

< 細孔分布 >

細孔容積分布は、以下の条件で水銀圧入法により算出した。

測定条件:

測定装置: カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社製 poremaster 33-P-GT

30

水銀接触角 130.00°、表面張力 485.00  $\text{erg/cm}^2$

圧力範囲: 12.2  $\text{kPa}$  ~ 123  $\text{MPa}$

セル容積: 1  $\text{cc}$

【0060】

< 空隙率の算出 >

多孔膜の空隙率は、所定のサイズ (17 mm) 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。

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 =  $(\text{厚み}) \times (\text{セパレータの面積})$

40

【0061】

< 吸液性 >

エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) の混合溶媒 (EC / EMC = 3 / 7) を容器内に 100 ml 入れた。セパレータを長手方向: 10 mm、幅方向: 60 mm の大きさにカットし、幅方向の先端 1 mm を上記混合溶媒に浸け、1 分経過後に毛細管現象によって吸い上げられた混合溶媒の液面からの高さ (吸液高さ) を測定した。評価は 1 サンプルにつき 10 回測定を行い、その平均値を電解液吸液高さとした。

【0062】

< 細孔径 >

50

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。

【0063】

< 結晶性 >

多孔膜の結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量と、該多孔膜を構成するエチレン・ビニルアルコール系共重合体の結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量との比（多孔膜の吸熱ピーク熱量 / エチレン・ビニルアルコール系共重合体の吸熱ピーク熱量）は、以下の条件で示差走査熱量計（DSC）により、多孔膜およびエチレン・ビニルアルコール系共重合体をそれぞれ測定して得られた 2 サイクル目のピークの値を、それぞれ多孔膜の結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量および該多孔膜を構成するエチレン・ビニルアルコール系共重合体の結晶融解に由来する吸熱ピーク熱量として算出した。

10

測定条件：

測定装置：T A I n s t r u m e n t s J a p a n I n c . D I S C O V E R Y  
D S C / D S C 2 5

サンプル重量 2 m g

昇温速度 1 0 / 分

走査温度 0 ~ 2 0 0

【0064】

< 引張強度 >

引っ張り強度は J I S K 7 1 6 2 - 1 B の試験片にて、以下の条件で引っ張り試験機により算出した。

20

測定条件：

測定装置：オートグラフ AG5000B、島津製作所社製

温度：2 5

チャック間距離：7 0 m m

試験速度：5 0 0 m m / 分

試験片：ダンベル型（試験部の幅 1 0 m m）

【0065】

（4）セパレータの電池特性評価

得られたセパレータを用いた非水電解質電池の電池特性を、以下の方法に従い評価した。

30

【0066】

< 電池用負極の作製 >

負極用活物質として人造黒鉛（F S N - 1、中国杉杉製）9 6 質量部に対して、バインダーとして S B R 系エマルジョン水溶液（T R D 2 0 0 1、J S R 株式会社製、4 8 . 3 質量 %）を固形分として 2 質量部、増粘剤として C M C - N a（カルボキシメチルセルロースナトリウム；セロゲン B S H - 6、第一工業製薬製、1 0 質量 %）を固形分として 1 質量部、および導電助剤（導電付与剤）として S u p e r - P（ティムカル株式会社製）を固形分として 1 質量部を専用容器に投入し、遊星攪拌器（A R E - 2 5 0、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：S B R：C M C - N a = 9 6：1：2：1（質量比）である。

40

【0067】

< 電池用負極の作製 >

得られた電極塗工用スラリーを、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塗工電極を作製した。

【0068】

< コイン電池の作製 >

50

上記で得られたコイン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 mm、16 mm）を用いた。また、セパレータとして上記で得られた多孔膜を使用し、電解液は六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）のエチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）にビニレンカーボネート（VC）を添加した混合溶媒系（1 M - LiPF<sub>6</sub>、EC / EMC = 3 / 7 体積%、VC 2 質量%）を用いて注入し、コイン電池（2032タイプ）を作製した。

#### 【0069】

##### < 抵抗測定 >

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（ポテンショノガルバノスタット（SI1287、ソーラトロン社製）および周波数応答アナライザ（FRA、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25 および - 20 の恒温槽に置き、周波数0.01 - 10<sup>6</sup> Hz、電圧振幅10 mV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）および容量的成分軸（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セパレータとの界面抵抗（R<sub>in</sub>）、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<sub>sol</sub>）として、25 および - 20 における導電率をそれぞれ算出した。結果を表1に示す。

#### 【0070】

##### 2. 実施例2

エチレン含有率32モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体粉末（クラレ製、F101B）を用い、凝固液の温度を30 にしたこと以外は、実施例1と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を評価した。また、実施例1と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0071】

##### 3. 実施例3

エチレン含有27モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体粉末（クラレ製、L171B）を用い、水 / 1 - プロパノール = 45 / 55（体積比）の混合溶媒に、70 3時間で溶解したこと以外は、実施例2と同様の方法でセパレータを作製し、実施例1と同様の方法により各物性を評価した。さらに実施例1と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0072】

##### 4. 実施例4

エチレン含有48モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体粉末（クラレ製、G156B）を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を評価した。さらに実施例1と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0073】

##### 5. 実施例5

多孔膜形成用混合液の混合溶媒として、水 / 1 - プロパノール = 40 / 60（体積比）の混合溶媒を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を評価した。さらに実施例1と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0074】

##### 6. 実施例6

多孔膜形成用混合液の混合溶媒として、水 / 1 - プロパノール = 45 / 55（体積比）の混合溶媒を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を評価した。さらに実施例1と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行った。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 5 】

## 7 . 実施例 7

凝固液の温度を 1 5 にしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を評価した。さらに実施例 1 と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 7 6 】

## 8 . 実施例 8

浸漬時間を 1 分にしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を評価した。さらに実施例 1 と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行った。結果を表 1 に示す。

10

## 【 0 0 7 7 】

## 9 . 比較例 1

浸漬時間を 6 0 分にしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を評価した。さらに実施例 1 と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行おうとしたが、短絡したセルが 2 0 個中 3 個生じてしまい、セル作製安定性が悪かった。

## 【 0 0 7 8 】

## 1 0 . 比較例 2

凝固液の温度を 5 にしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を評価した。さらに実施例 1 と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行った。結果を表 1 に示す。

20

## 【 0 0 7 9 】

## 1 1 . 比較例 3

セパレータ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  $\mu\text{m}$ 、細孔径 0 . 0 4 3  $\mu\text{m}$ 、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コイン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抵抗測定を行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 8 0 】



【表 1】

	エチレン・ビニルアルコール系 共重合体		凝固工程条件				セパレータ(多孔膜)物性					電池特性			
	共重合体	エチレン 含有率 mol%	混合溶媒比 (水/アルコール)	多孔膜形成用 混合液温度 ℃	凝固液 (水)温度 ℃	浸漬時間 分	厚み μm	空隙率 %	細孔径 μm	吸液性 (電解液 吸液高さ) mm	引張強度 kg/cm <sup>2</sup>	結晶性 相対比	細孔分布	導電率	
														@25℃ S/m	@-20℃ S/m
実施例1	EVOH	44.0	35/65	50	40	10	28	48	1.5	3.4	100	2.25	91	4.24×10 <sup>-4</sup>	5.59×10 <sup>-6</sup>
実施例2	EVOH	32.0	35/65	50	30	10	30	51	1.0	3.4	111	1.96	90	4.73×10 <sup>-4</sup>	6.01×10 <sup>-6</sup>
実施例3	EVOH	27.0	45/55	50	30	10	28	52	0.9	4.2	121	1.77	90	5.13×10 <sup>-4</sup>	6.25×10 <sup>-6</sup>
実施例4	EVOH	48.0	35/65	50	40	10	29	57	1.8	3.2	89	2.45	93	4.20×10 <sup>-4</sup>	5.43×10 <sup>-6</sup>
実施例5	EVOH	44.0	40/60	50	40	10	30	51	1.3	3.0	107	1.95	95	5.31×10 <sup>-4</sup>	6.01×10 <sup>-6</sup>
実施例6	EVOH	44.0	45/55	50	40	10	28	55	0.4	3.1	105	2.10	89	4.98×10 <sup>-4</sup>	6.65×10 <sup>-6</sup>
実施例7	EVOH	44.0	35/65	50	15	10	29	60	1.9	3.0	104	1.37	87	5.50×10 <sup>-4</sup>	7.34×10 <sup>-6</sup>
実施例8	EVOH	44.0	35/65	50	40	1	28	45	0.4	2.9	110	2.16	90	4.00×10 <sup>-4</sup>	5.32×10 <sup>-6</sup>
比較例1	EVOH	32.0	35/65	50	40	60	28	81	6.0	2.0	68	1.90	65	短絡	
比較例2	EVOH	32.0	35/65	50	5	10	29	15	0.3	2.0	56	1.04	72	2.73×10 <sup>-4</sup>	4.01×10 <sup>-6</sup>
比較例3	PP (セルカ・ト)	-	-	-	-	-	25	41	-	1.8	-	-	-	3.99×10 <sup>-4</sup>	4.74×10 <sup>-6</sup>

【 0 0 8 1 】

## 1 2 . 実施例 9

凝固液に対し、クエン酸（和光純薬工業（株））を 0 . 0 5 質量 % 添加したこと以外は、

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を評価した。さらに実施例 1 と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行った。結果を表 2 に示す。なお、実施例 9 ~ 12 において、得られたセパレータ中にクエン酸、シュウ酸またはテレフタル酸に由来する構造が存在することを赤外分光法にて確認した。

【 0 0 8 2 】

1 3 . 実施例 1 0

クエン酸の量を 0 . 1 0 質量%にした以外は、実施例 9 と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を評価した。さらに実施例 1 と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 3 】

10

1 4 . 実施例 1 1

クエン酸の量を 1 . 0 0 質量%にした以外は、実施例 9 と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を評価した。さらに実施例 1 と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 4 】

1 5 . 実施例 1 2

エチレン含有率 3 2 モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体粉末（クラレ製、F 1 0 1 B）を用いたこと以外は、実施例 1 0 と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を評価した。また、実施例 1 と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行った。結果を表 2 に示す。

20

【 0 0 8 5 】

1 6 . 実施例 1 3

クエン酸に代えてシュウ酸（和光純薬工業（株））を用いた以外は、実施例 1 0 と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を評価した。さらに実施例 1 と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 6 】

1 7 . 実施例 1 4

クエン酸に代えてテレフタル酸（和光純薬工業（株））を用いた以外は、実施例 1 0 と同様の方法でセパレータを作製し、各物性を評価した。さらに実施例 1 と同様にコイン電池の作製を行い、抵抗測定を行った。結果を表 2 に示す。

30

【 0 0 8 7 】

【表 2】

	エチレン・ビニルアルコール系 共重合体	添加剤	凝固工程条件							セパレータ(多孔膜)物性				電池特性					
			共重合体	エチレン 含有率	種類	添加量	混合溶媒比 (水/アルコール)	多孔膜形成用 混合液温度	凝固液 (水)温度	浸漬時間	厚み	空隙率	細孔径	吸液性 (電解液 吸液高さ)	引張強度	結晶性	細孔分布	導電率@25℃	導電率@-20℃
																		質量%	vol%

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 8 】

本発明に従う実施例 1 ~ 1 4 のセパレータでは、比較例 3 に示す汎用的なセパレータと比較して、電池として有用である低温での導電性の向上が示された。また、吸液性が高く、注液後の電解液浸透時間が十分に短くなり、電池組立工程にて生産性を低下させる要因である電解液注液後のエージング時間を短縮することができ、セパレータ作製工程だけでなく、電池作製工程においても生産性を向上することができると考える。これに対して、浸漬時間が長い比較例 1 により作製されたセパレータでは、細孔分布における細孔径 0 . 0 1 ~ 1 0  $\mu\text{m}$  の範囲の細孔容積に対する細孔径 0 . 1 ~ 1  $\mu\text{m}$  の範囲の細孔容積の割合が 8 0 % 未満となり、細孔径が大きく、空隙率も高くなり、短絡する電池が多くなった。一方、凝固液の温度が低く、多孔膜形成用混合液の温度との差が大きい比較例 2 により作製されたセパレータでは、空隙率および細孔径が小さくなり、抵抗が高いセパレータとなった。さらに、架橋構造を有するエチレン - ビニルアルコール系共重合体を用いた実施例 9 ~ 1 4 のセパレータでは、引張強度および吸液性の向上が確認された。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H021 BB08 BB12 EE05 EE15 EE17 HH01 HH02 HH03 HH04 HH07