

(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2021-96985

(P2021-96985A)

(43) 公開日 令和3年6月24日(2021.6.24)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 50/409	(2021.01)	HO 1 M	2/16	P	5 E 0 7 8
HO 1 M 4/13	(2010.01)	HO 1 M	4/13		5 H 0 2 1
HO 1 G 11/06	(2013.01)	HO 1 G	11/06		5 H 0 5 0
HO 1 G 11/52	(2013.01)	HO 1 G	11/52		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2019-228480 (P2019-228480)	(71) 出願人	000001085
(22) 出願日	令和1年12月18日 (2019.12.18)		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	100172605
			弁理士 岩木 郁子
		(72) 発明者	▲高▼山 真緒
			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	田中 俊充
			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】 高分子膜及び非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】高い力学強度及び耐電解液性を兼ね備えた、例えば非水電解質において電解質として使用することが可能な、非水電解質電池用の高分子膜を提供する。

【解決手段】水酸基量が56～90モル%であり、架橋構造を有する、ポリビニルアセタール系樹脂を含有する、非水電解質電池用の高分子膜。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸基量が 56 ～ 90 モル % であり、架橋構造を有する、ポリビニルアセタール系樹脂を含有する、非水電解質電池用の高分子膜。

【請求項 2】

60 で 1 時間、ジエチルカーボネートに浸漬させたとき、次の式：

【数 1】

$$\text{溶出率 (\%)} = \{ (A - B) / A \} \times 100$$

[式中、A は高分子膜の浸漬前の質量 (g) を表し、B は高分子膜の浸漬後の質量 (g) を表す] 10

により算出される溶出率が 2 % 以下である、請求項 1 に記載の高分子膜。

【請求項 3】

25 で 24 時間、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミドが 1 mol / L の濃度で 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド中に溶解した溶液に浸漬させたとき、次の式：

【数 2】

$$\text{膨潤率 (\%)} = \{ (D - C) / C \} \times 100$$

[式中、C は高分子膜の浸漬前の質量 (g) を表し、D は高分子膜の浸漬後の質量 (g) を表す] 20

により算出される膨潤率が 25 % 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の高分子膜。

【請求項 4】

ポリビニルアセタール系樹脂は、ポリビニルブチラール、ポリビニルノナナール及びポリビニルオクタナールからなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の高分子膜。

【請求項 5】

前記架橋構造は、水酸基に対する反応性基を有する架橋剤に由来する構造である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の高分子膜。

【請求項 6】

ポリビニルアセタール系樹脂の重合度は 250 ～ 5,000 である、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の高分子膜。

【請求項 7】

ポリビニルアセタール系樹脂のけん化度は 90 モル % 以上である、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の高分子膜。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の高分子膜を含む、非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子膜及び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及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おり、特に現在は電池の高出力化、高容量化を重視した開発が行われている。

【0003】

例えば、負極活物質として、従来の炭素系負極活物質よりも質量当たりの理論容量が大きいシリコン系負極活物質を用い、エネルギー密度を高めることが検討されている(特許文献 1)。また、負極活物質として、理論容量が 3861.7 mAh / g となる金属リチ

10

20

30

40

50

ウムを用いる検討もなされている（特許文献２）。

【０００４】

さらに、正極活物質としては理論容量が 1672mAh/g となる硫黄を用いたリチウム硫黄二次電池の開発が行われている（特許文献３）。

【０００５】

電池の高出力化及び高容量化に伴い、より高い安全性もまた求められている。

【０００６】

安全性の向上に関し、固体電解質を用いた全固体電池が検討されている。例えば特許文献４には、有機固体電解質として、ポリビニルアセタール及びイオン解離性塩を主成分とする、実質的に固形分だけから構成される高分子電解質が開示されている（特許文献４）

10

【０００７】

さらに、非水電解質電池において、高分子化合物に電解液を保持させたゲル状の高分子電解質を用いた電池も検討されている。例えば特許文献５には、ポリビニルアセタールと溶媒と電解質塩とを含む高分子電解質を備える二次電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開２０１８－２０６６０２号公報

【特許文献２】国際公開第２０１８／０１２３７６号

【特許文献３】国際公開第２０１６／０６８０４３号

【特許文献４】特許第３６２３０５０号公報

【特許文献５】特許第４４６６４１６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

高出力化及び高容量化を目指しシリコン系負極活物質を用いる場合、シリコン系負極活物質は充放電時の膨張収縮が大きいいため、充放電に伴い電極の割れや欠陥が生じやすく、電池の寿命及び安定性が低下する場合がある。また、金属リチウムを用いる場合、リチウム負極薄膜上に充電時デンドライト（樹枝状 Li ）が形成され、それによって内部短絡し発火が生じる場合がある。さらに、正極活物質として硫黄を用いる場合、反応中間生成物が溶出し、電池の寿命が短くなる場合がある。

30

【００１０】

全固体電池は、電解質に難燃性及び熱的・化学的安定性を付与することができるため、安全性及び耐久性を確保し易いものの、高出力化及び高容量化と安全性はトレードオフの関係にあり、全固体電池は液系電池と比較して、イオン伝導性が十分高いとはいえない。

【００１１】

また、特許文献５に記載されるような高いアセタール基量を有するポリビニルアセタールを電解質において用いる場合、得られる電解質の安定性を十分に高めることが難しい場合がある。

40

【００１２】

従って、本発明は、高い力学強度及び耐電解液性を有する、非水電解質電池用の高分子膜を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

本発明者らは、前記課題を解決するため詳細に検討を重ね、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、以下の好適な態様を包含する。

〔１〕水酸基量が $56\sim90$ モル％であり、架橋構造を有する、ポリビニルアセタール系樹脂を含有する、非水電解質電池用の高分子膜。

〔２〕 60 で１時間、ジエチルカーボネートに浸漬させたとき、次の式：

50

【数 1】

$$\text{溶出率 (\%)} = \{ (A - B) / A \} \times 100$$

[式中、A は高分子膜の浸漬前の質量 (g) を表し、B は高分子膜の浸漬後の質量 (g) を表す]

により算出される溶出率が 2 % 以下である、前記 [1] に記載の高分子膜。

[3] 25 で 24 時間、リチウムビス (フルオロスルホニル) イミドが 1 mol / L の濃度で 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) イミド中に溶解した溶液に浸漬させたとき、次の式：

【数 2】

10

$$\text{膨潤率 (\%)} = \{ (D - C) / C \} \times 100$$

[式中、C は高分子膜の浸漬前の質量 (g) を表し、D は高分子膜の浸漬後の質量 (g) を表す]

により算出される膨潤率が 25 % 以上である、前記 [1] 又は [2] に記載の高分子膜。

[4] ポリビニルアセタール系樹脂は、ポリビニルブチラール、ポリビニルノナナール及びポリビニルオクタナールからなる群から選択される少なくとも 1 種である、前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の高分子膜。

[5] 前記架橋構造は、水酸基に対する反応性基を有する架橋剤に由来する、前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の高分子膜。

20

[6] ポリビニルアセタール系樹脂の重合度は 250 ~ 5,000 である、前記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の高分子膜。

[7] ポリビニルアセタール系樹脂のけん化度は 90 モル % 以上である、前記 [1] ~ [6] のいずれかに記載の高分子膜。

[8] 前記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の高分子膜を含む、非水電解質電池。

【発明の効果】

【0014】

本発明の高分子膜によれば、高い力学強度及び耐電解液性を有する、非水電解質電池用の高分子膜を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

30

【0015】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明の範囲はここで説明する実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更をすることができる。

【0016】

本発明の高分子膜は非水電解質電池用の高分子膜であって、水酸基量が 56 ~ 90 モル % であり、架橋構造を有する、ポリビニルアセタール系樹脂を含有する。

【0017】

(ポリビニルアセタール系樹脂)

本発明の高分子膜に含まれるポリビニルアセタール系樹脂は、56 ~ 90 モル % の水酸基量を有する。ポリビニルアセタール系樹脂の水酸基量が 56 モル % 未満である場合、電解液に対するポリビニルアセタール系樹脂の溶解度が高くなり、ポリビニルアセタール系樹脂が電解液中へ溶解しやすくなる。その結果、高分子膜が電解液による影響を受けやすくなり、高分子膜の力学強度が低下し、該高分子膜を含む電池の寿命が低下しやすくなる。さらに、高分子膜が電解液中へ溶解しやすいことにより、電池の安全性の低下を引き起こす場合がある。また、ポリビニルアセタール系樹脂の水酸基量が 90 モル % を超える場合、工業的に合成が困難となることに加えて、ポリビニルアセタール系樹脂の有機溶媒への溶解性が低下し、高分子膜の成膜性が低下する。

40

【0018】

ポリビニルアセタール系樹脂の水酸基量は、高分子膜の化学的安定性を向上させやすい

50

観点から、好ましくは 58 モル % 以上、より好ましくは 60 モル % 以上、さらに好ましくは 62 モル % 以上、さらにより好ましくは 65 モル % 以上である。また、該水酸基量は、高分子膜の膨潤率を高めやすく、イオン伝導性を向上させやすい観点、及び、高分子膜の製造効率を向上させやすい観点から、好ましくは 89 モル % 以下、より好ましくは 88 モル % 以下、さらに好ましくは 85 モル % 以下、さらにより好ましくは 82 モル % 以下である。なお、本発明の高分子膜に含まれるポリビニルアセタール系樹脂の水酸基量は、NMR 測定用溶剤に高分子膜に含まれるポリビニルアセタール系樹脂が溶解する場合、該樹脂を含む溶液を測定試料とし、核磁気共鳴分光装置を用いて算出することができる。また、溶液を用いない場合でも、IR 分光光度計を用いて相対的に算出するか、架橋前のポリビニルアセタール系樹脂について水酸基量を算出し、架橋剤の添加量と反応率から架橋後のポリビニルアセタール系樹脂の水酸基量を算出することもできる。例えば、実施例に記載の方法により、高分子膜に含まれるポリビニルアセタール系樹脂の水酸基量を算出してよい。

10

【0019】

ここで、ポリビニルアセタール系樹脂の水酸基量は、ポリビニルアセタール系樹脂を合成する際の原料ポリビニルアルコール樹脂のアルデヒドに対する量を調整する方法、原料ポリビニルアルコールのけん化度を調整する方法等により、上記所望の範囲に調整することができる。

【0020】

ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は、単独アルデヒド、混合アルデヒドのいずれのアセタール化を用いる場合でも、全アセタール化度で、好ましくは 10 ~ 38 モル %、より好ましくは 10 ~ 35 モル %、さらに好ましくは 10 ~ 34 モル %、特に好ましくは 11 ~ 32 モル %、最も好ましくは 12 ~ 30 モル % である。アセタール化度が上記の下限以上であると、高分子膜の電解液に対する低い溶解性と、電気化学安定性（耐酸化還元性）を向上させやすい。アセタール化度が上記の上限以下であると、ポリビニルアセタール系樹脂を含む高分子膜の電解液による膨潤を適度に高め、高分子膜を含む非水電解質電池のイオン伝導性を向上させやすい。なお、アセタール化度は、例えば実施例に記載の方法により算出できる。ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は、ポリビニルアセタール系樹脂を合成する際の原料ポリビニルアルコール樹脂に対するアルデヒドの量を調整する方法、原料ポリビニルアルコールのけん化度を調整する方法等により上記所望の範囲に調整することができる。

20

30

【0021】

ポリビニルアセタール系樹脂のアセチル基量は、好ましくは 10 モル % 以下、より好ましくは 5 モル % 以下、さらに好ましくは 1 モル % 以下である。また、該アセチル基量は、好ましくは 0.1 モル % 以上である。アセチル基量が上記の上限以下であると、ポリビニルアセタール系樹脂の電解液への溶解を防止しやすく、電気化学安定性（耐酸化還元性）及び力学強度を向上させやすい。また、上記の下限以上であれば、樹脂の製造工程に由来する残留エステル基による有機溶媒への親和性を低下させやすく、有機溶媒への溶解度及び膨潤度を低下させやすいため、樹脂製造過程のスラリーを安定化させやすい。なお、アセチル基量は、例えば実施例に記載の方法により算出できる。ポリビニルアセタール系樹脂のアセチル基量は、原料ポリビニルアルコールのけん化度を調整する方法により上記所望の範囲に調整することができる。

40

【0022】

本発明の高分子膜に含まれるポリビニルアセタール系樹脂は、架橋構造を有する。該架橋構造は、ポリビニルアセタール系樹脂同士を架橋する構造である限り特に限定されないが、好ましくは水酸基に対する反応性基を有する架橋剤に由来する構造であり、より好ましくは水酸基と付加反応及び / 又は開環反応する架橋剤に由来する構造である。架橋剤として、水酸基と付加反応又は開環反応する架橋剤を使用する場合、これらの架橋剤は架橋反応時に水等の脱離物を生じないため、水等の脱離物が高分子膜及び非水電解質電池内部に混入することを防止しやすいため好ましい。ポリビニルアセタール系樹脂は、1 種類の

50

架橋剤に由来する架橋構造を有していてもよいし、２種以上の架橋剤に由来する架橋構造を有していてもよい。

【００２３】

水酸基に対する反応性基（以下、「水酸基反応性基」とも称する）を有する架橋剤は、水酸基に対する反応性基を少なくとも１つ有する架橋剤であれば特に限定されないが、例えば２個以上の水酸基反応性基を有する化合物、少なくとも１個の水酸基反応性基と少なくとも１個のエチレン性不飽和基を有する化合物等が挙げられる。水酸基反応性基としては、例えば、イソシアネート基、エポキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アルデヒド基、アシル基等が挙げられる。水酸基反応性基は、水酸基との反応時に水等の脱離物を発生させない基であることが好ましい。このような水酸基反応性基を有する架橋剤は、未架橋のポリビニルアセタール系樹脂との反応時に脱離生成物を生成しないため、得られる高分子膜中にも不純物が含有されない。不純物が含有される場合には、該不純物が非水電解質電池において、電解液や活物質等と反応し電池に影響を及ぼす場合があるが、反応時に脱離物を発生させない水酸基反応性基を有する架橋剤を用いる場合には、このような影響が低減される。このような観点から、架橋剤は、好ましくは、水酸基と付加反応及び／又は開環反応する架橋剤であり、より好ましくは、イソシアネート基、エポキシ基及び酸無水物基からなる群から選択される少なくとも１つの水酸基反応性基を有する架橋剤である。

10

【００２４】

架橋剤が、例えばイソシアネート基及び酸無水物基からなる群から選択される少なくとも１つの水酸基反応性基を有する場合、該架橋剤は、水酸基と付加反応する架橋剤であるといえる。なお、水酸基と付加反応する架橋剤とは、架橋剤が水等の脱離反応を伴うことなく、未架橋のポリビニルアセタール系樹脂に付加する架橋剤を指す。また、架橋剤が、例えば水酸基反応性基として少なくとも１つのエポキシ基を有する場合、該架橋剤は、水酸基と開環（開環付加）反応する架橋剤であるといえる。

20

【００２５】

架橋剤は、好ましくは２個以上の水酸基反応性基を有する化合物及び／又は少なくとも１個の水酸基反応性基と少なくとも１個のエチレン性不飽和基とを有する化合物である。架橋剤が、２個以上の水酸基反応性基を有する化合物である場合、架橋剤の一方の水酸基反応性基が架橋前のポリビニルアセタール系樹脂の水酸基と反応し、別の一方の水酸基反応性基が別のポリビニルアセタール系樹脂の別の水酸基と反応し、それによって、ポリビニルアセタール系樹脂が架橋構造を含むことになる。このような架橋剤としては、好ましくは多官能性イソシアネート、イソシアヌル酸誘導体、多官能性エポキシド、酸無水物等が挙げられる。多官能性エポキシドとしては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル及びそれらのポリマー、イソシアヌル酸トリグリシジルなどが挙げられる。多官能性イソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、２，４－ジイソシアヌ酸トルエン、１，６－ジイソシアネートヘキサン、イソフォルニルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートなどが挙げられる。酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水グルタン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物及びフェニルコハク酸無水物などが挙げられる。

30

40

【００２６】

架橋剤が、少なくとも１個の水酸基反応性基と少なくとも１個のエチレン性不飽和基を有する化合物である場合、架橋剤の少なくとも１個の水酸基反応性基が架橋前のポリビニ

50

ルアセタール系樹脂の水酸基と反応し、エチレン性不飽和基を有する架橋剤がポリビニルアセタール系樹脂に組み込まれる。次いで、光架橋により、該エチレン性不飽和基同士を光架橋（光重合）させることにより、ポリビニルアセタール系樹脂に架橋構造を導入することができる。エチレン性不飽和基としては、光架橋可能な基である限り特に限定されないが、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基、プロパギル基、ブテニル基、エチニル基、マレイミド基、ナジイミド基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルアミド基等が挙げられ、光架橋における反応性の観点から、好ましくは（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、（メタ）アクリロイルアミド基である。

【0027】

本発明の高分子膜は架橋促進剤を含んでいてもよい。架橋促進剤としては、例えば硫酸、塩酸、酢酸などの酸触媒、水素化ナトリウムなどの金属水素化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどの金属アルコキシドなどの塩基を使用することができる。

【0028】

高分子膜が架橋促進剤を含有する場合、その含有量は、高分子膜に含有される架橋剤の種類およびその量に応じて適宜調節できるが、架橋剤100質量部に対して、0.1～30質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましく、0.5～8質量部がさらに好ましい。重合開始剤の含有量が、この範囲内であれば、高分子膜の耐電解液溶出性をより高めることができる。

【0029】

本発明の高分子膜は重合開始剤を含んでいてもよい。重合開始剤としては、例えば活性エネルギー線として紫外線を使用する場合、ベンゾイン系、アセトフェノン系、チオキサントン系、フォスフィンオキシド系及びパーオキシド系、スルホニウム塩系、ヨードニウム塩系等の光重合開始剤を使用することができる。

【0030】

高分子膜が重合開始剤を含有する場合、その含有量は、高分子膜に含有される架橋剤の種類およびその量に応じて適宜調節できるが、架橋剤100質量部に対して、0.1～30質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましく、0.5～8質量部がさらに好ましい。重合開始剤の含有量が、この範囲内であれば、高分子膜の耐電解液溶出性をより高めることができる。

【0031】

高分子膜が光重合開始剤を含有する場合、高分子膜は光増感剤をさらに含有していてもよい。光増感剤としては、キサントン、チオキサントンなどのキサントン化合物（例えば、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなど）；アントラセン、アルコキシ基含有アントラセン（例えば、ジブトキシアントラセンなど）などのアントラセン化合物；フェノチアジンおよびルブレンが挙げられる。

【0032】

高分子膜が光重合開始剤および光増感剤を含有する場合、該組成物に含有される重合性液晶の重合反応をより促進することができる。光増感剤の添加量は、光重合開始剤および架橋剤の種類およびその量に応じて適宜調節できるが、架橋剤100質量部に対して、0.1～30質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましく、0.5～8質量部がさらに好ましい。

【0033】

高分子膜に含まれるポリビニルアセタール系樹脂が、架橋構造を有すること、例えば、架橋反応時に脱離物を発生させない水酸基反応性基を有する架橋剤に由来する架橋構造を有することは、例えばフーリエ変換赤外分光光度計等を用いて、架橋に関与する官能基（例えばイソシアネート基又はエポキシ基等）に由来するピークの消失と、架橋後に形成される基（例えばアミド基又はエーテル基）に由来するピークの出現により確認することができる。

【0034】

10

20

30

40

50

本発明の高分子膜に含まれるポリビニルアセタール系樹脂における架橋剤の添加量は、高分子膜の耐電解液溶出性及び力学的安定性の観点から、架橋後の高分子膜に含まれる、架橋構造を有するポリビニルアセタール系樹脂の総量に基づいて、好ましくは2質量%以上、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上である。また、該架橋剤の添加量は、高分子膜の膨潤性及びイオン伝導性の観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下、さらにより好ましくは15質量%以下である。架橋剤の添加量は、高分子膜に含まれるポリビニルアセタール系樹脂における架橋構造の量を測定することにより算出してもよいし、架橋構造を有するポリビニルアセタール系樹脂を製造する際の仕込み比から算出してもよい。

【0035】

上記の範囲内の水酸基量を有し、架橋構造を有するポリビニルアセタール系樹脂を含有する高分子膜が、高い耐電解液性、膨潤性、及び力学強度、を有する理由は明らかではなく、本発明は後述するメカニズムに何ら限定されるものではないが、次の理由が考えられる。高分子膜に含まれるポリビニルアセタール系樹脂が多くの水酸基を有すると共に、架橋構造を有しているため、電解液で膨潤したゲル状態の高分子膜の強度を高めることができ、力学的安定性を向上させることができると考えられる。また、水酸基が多いこと及び架橋構造を有することにより、有機溶媒に対する溶解性を低減させることができる。さらに、水酸基が多いことにより、非水電解質電池においてリチウム塩の解離を促進しやすく、イオン伝導性を高めやすいと考えられる。さらに、樹脂がアセタール化された構造を有することにより、水酸基が多い場合であっても、アセタール基による立体障害により、アセタール基が高分子鎖間でスペーサーとして働き、電解液による高分子膜の膨潤を促進することができる。その結果、上記の安定性を高めつつ、イオン伝導性も付与することができる。

【0036】

ポリビニルアセタール系樹脂の重合度は、好ましくは250以上、より好ましくは300以上、さらに好ましくは1,000以上、特に好ましくは1,500以上である。また、該重合度は、好ましくは5,000以下、より好ましくは4,000以下、さらに好ましくは3,000以下、さらにより好ましくは2,000以下である。重合度が上記の上限以下であると、樹脂の溶媒への溶解性が良く、均質な膜を得やすい。また、上記の下限以上であれば、成膜性が良く、耐電解液性を得やすい。なお、重合度は、JIS-K6726に従って測定することができる。ポリビニルアセタール系樹脂の重合度は、原料ポリビニルアルコール樹脂（あるいはその原料のポリ酢酸ビニル樹脂）の重合度を調整する方法により上記所望の範囲に調整することができる。

【0037】

ポリビニルアセタール系樹脂のけん化度は、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは99モル%以上である。けん化度が上記の下限以上であると、樹脂製造工程に由来する残留エステル基による有機溶媒への親和性を低下させやすく、有機溶媒への溶解度及び膨潤度を低下させやすいため、樹脂製造過程のスラリーを安定化させやすい。けん化度の上限は好ましくは99.9モル%以下である。なお、本明細書において、ポリビニルアセタール系樹脂のけん化度は、アセタール化する前のポリビニルアルコール系樹脂のけん化度を意味し、JIS-K6726に従って測定することができる。

【0038】

本発明の高分子膜に含まれる架橋構造を有するポリビニルアセタール系樹脂に関し、架橋前のポリビニルアセタール系樹脂としては、例えばポリビニルアルコール系樹脂をアセタール化した樹脂が挙げられる。

【0039】

ポリビニルアルコール系樹脂は、主にビニルアルコール由来の構成単位とビニルエステル由来の構成単位を有するが、本発明の効果を損なわない範囲で、これらの構成単位以外の他の単量体に由来する構成単位を含んでいてもよい。他の単量体としては、例えばエチ

レン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセンなどの - オレフィン類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フタル酸、無水フタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸などの不飽和酸類及びその塩又はその炭素数1～18のアルキルエステル類；アクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその酸塩又はその4級塩などのアクリルアミド類；メタクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその酸塩又はその4級塩などのメタクリルアミド類；N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどのN-ビニルアミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アリルアセテート；プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル類；塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン類；トリメトキシビニルシランなどのビニルシラン類；ポリオキシアルキレンアリルエーテルなどのオキシアルキレン基を有する化合物；酢酸イソプロペニル；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オールなどのヒドロキシ基含有の - オレフィン類；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸などに由来するカルボキシル基を有する化合物；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、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などに由来するスルホン酸基を有する単量体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロリド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロリド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロリド、N-アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロリド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロリド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミンなどに由来するカチオン基を有する化合物などが挙げられる。これらの中でも、入手のしやすさや共重合性の観点から、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセンなどの - オレフィン類；N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどのN-ビニルアミド類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アリルアセテート；プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテルなどのアリルエーテル類；ポリオキシアルキレンアリルエーテルなどのオキシアルキレン基を有する単量体；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オールなどのヒドロキシ基含有の - オレフィン類などが好ましい。これらの単量体は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0040】

ビニルアルコール由来の構成単位及びビニルエステル由来の構成単位以外の、他の単量体に由来する構成単位の含有量は、ポリビニルアルコール系樹脂を構成する構成単位の総モル数に対して、通常20モル%以下、好ましくは10モル%以下、より好ましくは5モル%以下である。

【0041】

ポリビニルアルコール系樹脂は、ビニルアルコールと必要に応じて前記単量体とを重合した樹脂を、公知の方法、例えばアルコール等の溶媒に溶解した状態でけん化する方法により製造できる。この方法で使用される溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等の低級アルコールが挙げられ、メタノールを好適に使用できる。けん化反応に使用される

溶媒は、上記の低級アルコールに加えて、使用する溶媒の全量に基づいて例えば40質量%以下の量で、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチル、ベンゼンなどの溶媒を含有していてもよい。けん化反応に用いられる触媒としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメトキシドなどのアルカリ触媒、又は鉍酸などの酸触媒が使用される。けん化反応の温度について特に制限はないが、20～60の範囲が好ましい。けん化反応によって得られるビニルアルコール系樹脂は、洗浄後、乾燥に付される。

【0042】

ポリビニルアルコール系樹脂のけん化度は、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは99モル%以上である。けん化度が上記の下限以上であると、樹脂製造工程に由来する残留エステル基による有機溶媒への親和性を低下させやすく、有機溶媒への溶解度及び膨潤度を低下させやすく、樹脂製造時のスラリーを安定化させやすい。けん化度の上限は好ましくは99.9モル%以下である。上記に述べた通り、本明細書におけるポリビニルアセタール系樹脂のけん化度は、アセタール化する前のポリビニルアルコール系樹脂のけん化度である。

10

【0043】

ポリビニルアセタール系樹脂は、例えば、前記ポリビニルアルコール系樹脂をアルデヒドにより、アセタール化することにより製造できる。アセタール化の方法としては、特に限定されず、例えば沈殿法や固液反応法等が挙げられる。沈殿法は、溶媒として例えば水やアセトンを用い、原料であるポリビニルアルコール系樹脂を水やアセトンに溶解しておいて、酸などの触媒を加えてアセタール化反応を行い、生成したポリビニルアセタール系樹脂を沈澱させ、触媒として用いた酸を中和し、固体粉末として得る方法である。固液反応法は、原料であるポリビニルアルコール系樹脂が溶解しない溶媒を使用する点が異なるだけで、その他は、沈殿法と同様に反応を行い得る方法である。いずれの方法による場合でも、得られるポリビニルアセタール系樹脂の粉末の中には、未反応のアルデヒド及び中和によって生じた塩等の不純物が含まれるため、この不純物を除くために、不純物が可溶な溶媒を用いて抽出又は蒸発除去することで純度の高いポリビニルアセタール系樹脂を得ることができる。

20

【0044】

アセタール化に使用するアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド(1-ブタノール)、*sec*-ブチルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ドデシルアルデヒド、ノニルアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；シクロヘキサンカルボアルデヒド、シクロオクタンカルボアルデヒド、トリメチルシクロヘキサンカルボアルデヒド、シクロペンチルアルデヒド、ジメチルシクロヘキサンカルボアルデヒド、メチルシクロヘキサンカルボアルデヒド、メチルシクロペンチルアルデヒドなどの脂肪脂環式アルデヒド； α -カンフォレンアルデヒド、フェランドラル、シクロシトラール、トリメチルテトラヒドロベンズアルデヒド、 β -ピロネンアルデヒド、ミルテナール、ジヒドロミルテナール、カンフェニランアルデヒドなどのテルペン系アルデヒド；ベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、トルアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、クミンアルデヒド、ベンジルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド；シクロヘキセンアルデヒド、ジメチルシクロヘキセンアルデヒド、アクロレインなどの不飽和アルデヒド；フルフラール、5-メチルフルフラールなどの複素環を有するアルデヒド；グルコース、グルコサミンなどのヘミアセタール；4-アミノブチルアルデヒドなどのアミノ基を有するアルデヒド等が挙げられる。これらのアルデヒドは単独又は二種以上組み合わせて使用できる。また、アルデヒドの代わり又はアルデヒドと併用して、2-プロパノン、メチルエチルケトン、3-ペントノン、2-ヘキサノンなどの脂肪族ケトン；シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどの脂肪脂環式ケトン；及び、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの芳香族ケトンなどを用いることもできる。アセタール化に使用するアルデヒドは、アセタール基の立体障害により高分子鎖間における自由体積を高めやすく、その結果、電解液による膨潤性を向上

30

40

50

させ、イオン伝導性を向上させやすい観点から、好ましくは脂肪族アルデヒド、より好ましくは炭素数4～12の脂肪族アルデヒド、さらに好ましくは炭素数4～9の脂肪族アルデヒド、さらにより好ましくはブチルアルデヒド（ブチラール）、ノニルアルデヒド（ノナナール）、及びオクチルアルデヒド（オクタナール）である。したがって、ポリビニルアセタール系樹脂も同様に、好ましくは脂肪族アルデヒドでアセタール化されたポリビニルアセタール系樹脂であり、より好ましくは炭素数4～12の脂肪族アルデヒドでアセタール化されたポリビニルアセタール系樹脂であり、さらに好ましくは炭素数4～9の脂肪族アルデヒドでアセタール化されたポリビニルアセタール系樹脂である。ポリビニルアセタール系樹脂は、さらにより好ましくはポリビニルブチラール、ポリビニルノナナール及びポリビニルオクタナールからなる群から選択される少なくとも1種であり、特に好ましくはポリビニルブチラールである。

10

【0045】

酸触媒としては、公知の酸を用いることができ、その例としては、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、及びパラトルエンスルホン酸などの有機酸が挙げられる。酸触媒は、アセタール化反応の最終系における酸濃度が0.5～5.0質量%となる量で通常用いられるが、この濃度に限定されるものではない。これらの酸触媒は、所定量を1度に添加してもよいが、沈殿法の場合、比較的細かい粒子のポリビニルアセタール系樹脂を析出沈澱させるために、適当な回数に分割して添加するのが好ましい。一方、固液反応法の場合は、所定量を反応のはじめに一括して添加するのが反応効率の点から好ましい。

20

【0046】

（高分子膜）

本発明の高分子膜は、上記の架橋構造を有するポリビニルアセタール系樹脂を含む膜である。本発明の高分子膜は、1種類のポリビニルアセタール系樹脂を含んでいてもよいし、2種以上のポリビニルアセタール系樹脂を含んでいてもよい。高分子膜が2種以上のポリビニルアセタール系樹脂を含む場合、アセタール化度、アセチル基量、水酸基量、重合度、単量体成分、及び/又は架橋構造等において互いに異なるポリビニルアセタール系樹脂を含んでよい。高分子膜の厚さは、高分子膜を使用する目的に応じて適宜設定してよいが、力学強度の観点から、電解液により膨潤する前の状態で、好ましくは0.01μm以上、より好ましくは0.08μm以上、さらに好ましくは0.3μm以上である。また、イオン伝導性の観点から、好ましくは60μm以下、より好ましくは40μm以下、さら

30

【0047】

本発明の高分子膜は、高い耐電解液性を有する。本明細書において、耐電解液性を有するとは、電解液に含まれる有機溶媒に対する溶解性が低く、該有機溶媒との接触により高分子膜に含まれるポリビニルアセタール系樹脂が溶出しにくいことを表す。耐電解液性の評価は、例えば有機溶媒としてジエチルカーボネートを用い、該溶媒に対する溶出率を測定することにより行うことができる。具体的には、本発明の高分子膜は、60で1時間

40

、ジエチルカーボネートに浸漬させたとき、次の式：

【数3】

$$\text{溶出率 (\%)} = \{ (A - B) / A \} \times 100$$

[式中、Aは高分子膜の浸漬前の質量（g）を表し、Bは高分子膜の浸漬後の質量（g）を表す]

により算出される溶出率が、好ましくは2%以下、より好ましくは1.5%以下、さらに好ましくは1.2%以下、さらにより好ましくは1.0%以下、特に好ましくは0.8%以下である。上記の溶出率の下限は、ジエチルカーボネートに実質的に溶出しないことが好ましいため、0%以上であってよい。ジエチルカーボネートに浸漬させたときの溶出率

50

が上記の上限以下である場合、高分子膜の耐電解液性を高めやすい。ここで、Bの高分子膜の浸漬後の質量は、浸漬後の高分子膜の乾燥質量である。そのため、例えば高分子膜が上記の条件下でジエチルカーボネートに膨潤する場合、乾燥によりジエチルカーボネートを除去後、高分子膜の浸漬後の乾燥質量を測定し、溶出率を算出する。

【0048】

本発明の高分子膜は、電解液に対して適度な膨潤性を有する。高分子膜が電解液に膨潤し、電解液を保持することにより、電解液の漏液を抑制しやすく、また、イオン伝導性も向上させやすくなる。具体的には、本発明の高分子膜を、25で24時間、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミドが1mol/Lの濃度で1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド中に溶解した溶液に浸漬させたとき、次の式

10

【数4】

$$\text{膨潤率}(\%) = \{(D - C) / C\} \times 100$$

[式中、Cは高分子膜の浸漬前の質量(g)を表し、Dは高分子膜の浸漬後の質量(g)を表す]

により算出される膨潤率が、好ましくは20%以上、より好ましくは25%以上、さらに好ましくは30%以上である。ここで、Dの高分子膜の浸漬後の質量は、浸漬後の膨潤した高分子膜の質量であり、高分子膜中に取り込まれた上記の溶液を含む膨潤した状態の高分子膜の質量である。膨潤率が上記の下限以上である場合、高分子膜のリチウムイオン伝導性をより向上させやすい。該膨潤率の上限は特に限定されないが、電池を設計する観点からは、好ましくは125%以下、より好ましくは100%以下、さらに好ましくは75%以下、さらにより好ましくは60%以下である。

20

【0049】

本発明の高分子膜に含まれる上記の特定のポリビニルアセタール系樹脂の量は、電解液への膨潤性の観点から、高分子膜の全質量に基づいて、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、さらにより好ましくは90質量%以上である。本発明の高分子膜に含まれる上記の特定のポリビニルアセタール系樹脂の量の上限は特に限定されず、100質量%以下であればよい。

【0050】

30

本発明の高分子膜は、上記のポリビニルアセタール系樹脂以外に、他の成分を含有していてもよいし、他の成分を含有しなくてもよい。本発明の高分子膜が含有し得る他の成分としては、例えば、界面活性剤、脱泡剤、離形剤、ブロッキング防止剤、接着剤、金属捕捉剤等が挙げられる。他の成分の含有量は、該成分の配合目的に応じて適宜選択してよいが、イオン伝導性の観点からは、高分子膜の全質量に基づいて、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0051】

本発明の高分子膜は、力学強度を高めやすい観点から、本発明の高分子膜を、25で24時間、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミドが1mol/Lの濃度で1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド中に溶解した溶液に浸漬させて得た、膨潤した高分子膜を測定試料とし、JIS K 7162-1Bに従い、25、500mm/分で測定して、好ましくは580kgf/cm²以上、より好ましくは600kgf/cm²以上、さらに好ましくは620kgf/cm²以上、さらにより好ましくは640kgf/cm²以上、とりわけ好ましくは660kgf/cm²以上の引張強さを有する。引張強さの上限は特に限定されないが、例えば4,000kgf/cm²以下、3,500kgf/cm²以下、2,500kgf/cm²以下等であってよい。

40

【0052】

ポリビニルアセタール系樹脂を含む本発明の高分子膜の製造方法は特に限定されないが、例えば架橋前のポリビニルアセタール系樹脂と、少なくとも1種の溶媒と、架橋剤とを

50

含むポリビニルアセタール系樹脂溶液を、必要に応じて離形処理を施した基材上に塗工し、塗膜を乾燥させ、次いで、加熱及び／又はエネルギー線照射等によりポリビニルアセタール系樹脂を架橋し、基材を剝離除去することにより、本発明の高分子膜を製造することができる。また、架橋剤を後からコート等によって含有させてもよい。さらにポリビニルアセタール系樹脂溶液は重合開始剤や光増感剤を含んでいてもよい。架橋後のポリビニルアセタール系樹脂を含む溶液を用いて高分子膜を製造してもよい。また、電池に用いる正極、負極、セパレータ、集電体などの各部材に、本発明のポリビニルアセタール系樹脂を含む溶液、又は、架橋剤と架橋前のポリビニルアセタール系樹脂を含む溶液を直接コートし、乾燥させると共に必要に応じて加熱及び／又はエネルギー線照射等による架橋反応を行い、膜を作製してもよい。

10

【0053】

ポリビニルアセタール系樹脂を溶解する溶媒は、前記ポリビニルアセタール系樹脂を溶解可能な溶媒であれば特に限定されない。溶媒の例としては、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-メチル-β-メチルピロリドン、N-エチル-β-メチルピロリドン等のN-アルキルピロリドンなどの環状アミド系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、モルホリン、N-メチルモルホリン等の環状エーテル系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；スルホラン等のスルホン系溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は単独又は二種以上を組み合わせ使用できる。これらの中でも、環状アミド系溶媒が好ましい。環状アミド系溶媒を使用すると、ポリビニルアセタール系樹脂を十分に溶解させることができ、得られるポリビニルアセタール系樹脂溶液の粘度を低減させることができるため、ポリビニルアセタール系樹脂溶液の塗工性を向上させやすく、得られる高分子膜の均一性を高めやすい。

20

【0054】

ポリビニルアセタール系樹脂溶液に含まれるポリビニルアセタール系樹脂の含有量は、ポリビニルアセタール系樹脂溶液の総量に基づいて、好ましくは1～30質量%、より好ましくは3～20質量%、特に好ましくは5～10質量%である。ポリビニルアセタール系樹脂の含有量が上記の下限以上であると、塗工性が良く成膜しやすい。また、上記の上限以下であると、ポリビニルアセタール系樹脂溶液を調製しやすい。

【0055】

架橋条件は、使用する架橋剤や基材に応じて適宜調整してよいが、例えば架橋剤としてイソシアネート基、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基などの熱反応性基を有する架橋剤（以下において熱反応性架橋剤とも称する）を用いる場合、好ましくは60～180℃、より好ましくは70～150℃の温度で加熱して、ポリビニルアセタール系樹脂に架橋構造を導入することができる。また、例えば架橋剤として、（メタ）アクリレート基などの光架橋性基を有する架橋剤（以下において光架橋性架橋剤とも称する）を用いる場合、乾燥塗膜に、水銀ランプ等を用いて紫外線照射することにより、ポリビニルアセタール系樹脂に架橋構造を導入することができる。

30

【0056】

（非水電解質電池）

本発明の高分子膜は、非水電解質電池用の高分子膜である。また、本発明は、本発明の高分子膜を含む非水電解質電池も提供する。本発明の高分子膜は、非水電解質電池において、電解液と接触する部分において使用されることにより、高いイオン伝導性を有し、電池の安全性及び高寿命化に寄与することができる。そのため、本発明の高分子膜は、正極、負極、セパレータの少なくとも1つの部材に接触する部品として使用することができる。なお、本発明の高分子膜は、非水電解質電池において使用される限り、その使用目的は特に限定されず、電解質以外の用途においても使用することが可能である。本発明の高分子膜は、非水電解質電池において、好ましくは高分子膜の少なくとも一部が電解液と接触する部品として使用され、より好ましくは電解質として使用され、さらに好ましくはゲル電解質として使用される。なお、本発明の高分子膜は、上記の特定のポリビニルアセター

40

50

ル系樹脂を含む膜である限り、その状態は限定されず、非水電解質電池において使用される際には、電解液等によって膨潤している状態でもよいし、ゲル状態の膜であってもよい。

【0057】

本発明の非水電解質電池（単に「電池」という場合がある）は、本発明の高分子膜と電極（負極及び正極）と電解液とを少なくとも備える。本発明の非水電解質電池は、さらにセパレータを含んでいてもよい。本発明の非水電解質電池は、例えば、リチウムイオン電池、リチウム金属電池、ナトリウムイオン電池、カリウムイオン電池、マグネシウム電池、リチウム硫黄電池、全固体型リチウム電池、金属空気電池、リチウムイオンキャパシタなどが挙げられる。

10

【0058】

非水電解質電池に含まれる正極及び負極は、それぞれ、正極又は負極活物質の硬化体と集電体とを含む。該硬化体は、必要に応じてバインダー（例えばバインダー樹脂）を含有してもよい。

【0059】

負極活物質は、従来から非水電解質電池の負極活物質として用いられている材料を使用することができ、その例としては、アモルファスカーボン、人工グラファイト、天然グラファイト（黒鉛）、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、ピッチ系炭素繊維、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、ハードカーボン、ソフトカーボン、メソポーラスカーボン、ポリアセン等の導電性高分子などの炭素質材料、 SiO_x 、 SnO_x 、 LiTiO_x で表される複合金属酸化物やその他の金属酸化物やリチウム金属、リチウム合金などのリチウム系金属、 TiS_2 、 LiTiS_2 などの金属化合物及び、金属酸化物と炭素質材料との複合材料、マグネシウム、鉄、亜鉛、アルミニウムなどの金属などが挙げられる。

20

【0060】

正極活物質としては、例えば、従来から非水電解質電池の正極活物質として用いられている材料を使用することができ、その例としては、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物や 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、 $\text{P}_2-\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 NaCrO_2 、 $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 、 NaMnO 、 Na_xCoO_2 などのナトリウム含有複合金属酸化物、 $\text{K}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_xMnO_2 、 $\text{K}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 KFeSO_4F などカリウム含有複合金属酸化物、 Mo_3S 、 MgTi_2S_4 、 V_2O_5 、 NVO 、 MgFeSiO_4 、カーボンペーパー、炭素材料、硫黄系などが挙げられる。これらの正極活物質は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

30

【0061】

非水電解質電池に含まれる正極及び負極は、さらに導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤は、非水電解質電池を高出力化するために用いられるものであり、正極又は負極に使用する場合に応じて適宜選択でき、その例としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維等が挙げられる。得られる非水電解質電池が高出力化しやすい観点から、これらの中でも、アセチレンブラックが好ましい。

40

【0062】

正極及び/又は負極が導電助剤を含有する場合、導電助剤の含有量は、活物質100質量部に対して、好ましくは0.1～15質量部、より好ましくは1～10質量部、さらに好ましくは3～10質量部である。導電助剤の含有量が上記範囲であると、電池容量を低下させることなく十分な導電補助効果がある。

【0063】

バインダーとしては、従来から非水電解質電池の負極活物質として用いられている材料を使用することができ、その例としてはSBR、NBR、アクリルゴム、ヒドロキシエチ

50

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、アクリル系、ポリアミド - イミド系、ポリビニルコール系などが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

負極や正極に用いるバインダーは、特に、本発明の高分子膜と同種の材料である、ビニルアルコール系や、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、本発明の高分子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。このため、バインダーとして本発明の高分子膜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、S B R 系エマルションを用いることも好適な態様の 1 つである。

【 0 0 6 5 】

正極及び / 又は負極は、前記バインダー、前記活物質及び前記導電助剤以外にも、必要に応じて、難燃助剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤等の添加剤を含むことができる。

【 0 0 6 6 】

セパレータは、従来から非水電解質電池のセパレータとして用いられている材料を使用することができ、その例としてはポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン類、フッ素樹脂、セルロース、ポリアミド類等からなる多孔質フィルム、不織布などが挙げられ、それらを積層したものをを用いることもできる。

【 0 0 6 7 】

電極は、正極又は負極活物質とバインダー樹脂と、さらに 1 種以上の溶媒とを含む組成物（以下において、スラリー組成物とも称する）を集電体に塗布し、溶媒を乾燥等により除去して得ることができる。また、乾燥後に電極を圧延処理してもよい。

【 0 0 6 8 】

集電体としては、導電性材料からなるものであれば、特に限定されず、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などが挙げられる。これらの集電体は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。集電体の中でも、活物質の接着性及び放電容量の観点から、正極集電体としてはアルミニウムが好ましく、負極集電体としては銅が好ましい。

【 0 0 6 9 】

スラリー組成物を集電体に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、押出しコーター、リバースローラー、ドクターブレード、アプリケーター等が挙げられる。スラリー組成物の塗布量は、スラリー組成物由来の硬化体の所望とする厚みに応じて、適宜選択される。

【 0 0 7 0 】

電極の圧延方法としては、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。プレス圧としては、電池容量を高めやすい観点から、1 ~ 4 0 M P a が好ましい。

【 0 0 7 1 】

集電体の厚さは、好ましくは 1 ~ 2 0 μm 、より好ましくは 2 ~ 1 5 μm である。また、硬化体の厚さは好ましくは 1 0 ~ 4 0 0 μm であり、より好ましくは 2 0 ~ 3 0 0 μm である。電極の厚さは好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 μm である。

【 0 0 7 2 】

本発明の非水電解質電池に含まれる電解液は、電解質塩、有機溶媒及び / 又は添加剤を含むものであってもよいし、固体電解質やイオン液体及び電解質塩含有イオン液体でもよい。該電解質塩は、通常の非水電解質電池に用いられるものであれば、固体状、液状、ゲル状のいずれでもよく、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。具体的な電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiTFSa 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_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、 NaPF_6 、

10

20

30

40

50

NaTFSA 、 NaFSI 、 KFSI 、 KPF_6 、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ 、 $\text{Mg}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2$ などが挙げられる。

【0073】

電解液に含まれる溶媒は、特に限定されず、その具体例としては、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、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ビニレン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、ジ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；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；ジグライム類；トリグライム類；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、これらは単独又は二種以上組み合わせて使用できる。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。

10

【0074】

電解液に含まれる添加剤は、特に限定されず、VC、VEC、FEC、LiFSIなどが挙げられる。

20

【0075】

固体電解質は特に限定されず、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、LGPS、 LSiPSCl 、 LSiSnPS などの硫化物系、LLTO、LATP、LLZO、LAGP、LIPONなどの酸化物系、PEO-LiTFSIなどの高分子系、 LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4 - \text{LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4 - \text{LiNH}_2$ 、 $\text{LiBH}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ などの錯体系、クロソボラン、カーボランなどの水素化物系などが挙げられる。

【0076】

電解液として使用されるイオン液体は、特に限定されず、例えばアンモニウム系、ピロリジニウム系、ピリジニウム系、イミダゾリウム系、ピペリジニウム系、ピラゾリウム系、オキサゾリウム系、ピリダジニウム系、ホスホニウム系、スルホニウム系、トリアゾリウム系及びその混合物のうちから選択された1以上の陽イオンと BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 $(\text{F}_5\text{O}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 及び $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ の中から選択された少なくとも一つから選択された1種類以上の陰イオンを含む化合物などが挙げられる。

30

【0077】

非水電解質電池を製造する方法としては、特に限定されないが、例えば、次の製造方法が例示される。例えば、本発明の高分子膜を単独で作製し、負極及び/又は正極と接するように重ね合わせた積層体を、電池形状に応じて巻く、折るなどして、電池容器に入れ、電解液を注入して封口する。また、電池に用いる正極、負極、セパレータなどの各部材に本発明のポリビニルアセタール系樹脂溶液を直接コートし、乾燥させて膜にした部材を用いて上述したような方法にて電池を作製してもよい。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

【0078】

本発明の非水電解質電池は、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。また、柔軟性が求められる機器の電池、例えば巻回型乾電池、ラミネート型電池にも好適に用いることができる。

50

【実施例】

【0079】

以下に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の％は特に断らない限り質量に関するものである。まず、測定方法及び評価方法を以下に示す。

【0080】

<ポリビニルアセタール系樹脂の分析>

実施例及び比較例で使用したポリビニルアセタール系樹脂の重合度、けん化度、アセタール化度、アセチル基量、及び水酸基量及び粘度を以下に示す方法に従って測定した。なお、実施例及び比較例で使用したポリビニルアセタール系樹脂に関し、重合度、けん化度、アセタール化度及びアセチル基量は、高分子膜の製造工程により変化しない値であるため、原料として使用した架橋前のポリビニルアセタール系樹脂について測定した値を、高分子膜に含まれる架橋後のポリビニルアセタール系樹脂についての値としてよい。

10

【0081】

(a) 重合度及びけん化度

JIS-K6726に従って、ポリビニルアルコール（ポリビニルアセタール系樹脂をアセタール化する前の樹脂）の重合度及びけん化度を測定し、ポリビニルアセタール系樹脂の重合度及びけん化度とした。

【0082】

(b) アセタール化度

ポリビニルアセタール系樹脂を、標準試料であるテトラメチルシランを0.03体積％含有したジメチルスルホキシド-d6(DMSO-d6)に溶解し、測定機器として、核磁気共鳴分光装置(「AVANCE 600」、Bruker製)を用いて、共鳴周波数1H 600MHz及び温度25℃の条件下で測定した。ビニルアセタール単位のメチル基(0.87ppm)に由来するピーク強度と、ビニルアルコール単位、ビニルエステル単位、及びビニルアセタール単位の主鎖中のメチレン基(1.14~1.94ppm)に由来するピーク強度からアセタール化度を求めた。

20

【0083】

(c) アセチル基量

ポリビニルアセタール系樹脂を、標準試料であるテトラメチルシランを0.03体積％含有したジメチルスルホキシド-d6(DMSO-d6)に溶解し、測定機器として、核磁気共鳴分光装置(「AVANCE 600」、Bruker製)を用いて、共鳴周波数1H 600MHz及び温度25℃の条件下で測定した。ビニルエステル単位のメチル基(1.94ppm)に由来するピーク強度と、ビニルアルコール単位、ビニルエステル単位、及びビニルアセタール単位の主鎖中のメチレン基(0.87~1.70ppm)に由来するピーク強度からアセチル基量を求めた。

30

【0084】

(d) 水酸基量

上記で算出したアセタール化度とアセチル基量から、次の式に従い、架橋前のポリビニルアセタール系樹脂における水酸基量を算出した。

40

水酸基量(架橋前)[モル％] = 100 - アセタール化度[モル％] - アセチル基量[モル％]

【0085】

<高分子膜の分析>

(e) 反応率

離形処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に実施例及び比較例で調製したポリビニルアセタール系樹脂溶液を塗工、乾燥することで、ポリビニルアセタール系樹脂膜を作製した。作製した膜を測定試料とし、フーリエ変換赤外分光光度計(FT/IR 6600、日本分光社製)を用い、ATR法にて測定した。

エチレン性不飽和結合を有する架橋剤を用いる場合、二重結合に由来する810cm⁻¹

50

¹ の吸収ピークの減少率から、反応率を算出する。また、イソシアネート基を有する架橋剤を用いる場合、イソシアネート基に由来する 2300 cm^{-1} の吸収ピークの減少率から、反応率を算出する。エポキシ基を有する架橋剤を用いる場合、エポキシ基に由来する 910 cm^{-1} の吸収ピークの減少率から、反応率を算出する。反応率の算出式は次の通りである。

反応率 [%] = { (架橋前の各波数における吸収強度 - 架橋後の各波数における吸収強度) / 架橋前の各波数における吸収強度 } × 100

【0086】

(f) 架橋後のポリビニルアセタール系樹脂の水酸基量

架橋後のポリビニルアセタール系樹脂の水酸基量は、架橋前のポリビニルアセタール系樹脂について測定したアセタール化度及びアセチル基量と、上記の反応率から、次の式により算出した。

水酸基量 (架橋後) [モル %] = 100 - アセタール化度 [モル %] - アセチル基量 [モル %] - (架橋剤添加量 [モル %] × 反応率 [%] / 100)

【0087】

(g) 溶出率

実施例及び比較例で得た高分子膜を、打ちぬき機を用い 14 mm の円形状に打ち抜き、5 g のジエチルカーボネートに浸漬、60 で1時間静置後、取り出したフィルムを80 3時間の条件で乾燥処理を行った。得られた浸漬乾燥後のフィルム質量を測定し、浸漬乾燥後の質量変化率を次の式より算出し、溶出率とした。

【数5】

溶出率 (%) = { (A - B) / A } × 100

[式中、A は高分子膜の浸漬前の質量 (g) を表し、B は高分子膜の浸漬後の質量 (g) を表す]

【0088】

(h) 膨潤率

実施例及び比較例で得た高分子膜を、打ちぬき機を用い 14 の円形状に打ち抜き、電解液に25 で24時間浸漬後、高分子膜を取り出し、高分子膜表面に付着した溶液をウェスで拭きとり除去した後、浸漬後の高分子膜の質量を測定し、浸漬後の質量変化率を次の式により算出し、膨潤度 (%) とした。電解液にはリチウム - ビス (フルオロスルホニル) イミド (LiFSI) を1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム ビス (フルオロスルホニル) イミド (EMIMFSI) に溶解させたもの (1 M - LiFSI、EMIMFSI、キシダ化学株式会社製) を用いた。

【数6】

膨潤率 (%) = { (D - C) / C } × 100

[式中、C は高分子膜の浸漬前の質量 (g) を表し、D は高分子膜の浸漬後の質量 (g) を表す]

【0089】

(i) 力学特性

離形処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に実施例及び比較例で調製したポリビニルアセタール系樹脂溶液を塗工、乾燥することで、ポリビニルアセタール系樹脂のシートを作製した。得られたシートから JIS K 7162 - 1 B に準じた試験片を得た後、500 mm / 分、25 の条件下で引張り試験機 (オートグラフ AG5000 B、島津製作所社製) を用い、引張強さを測定した。また、上記同条件にて膨潤させた膜についても同様に引張り試験を実施した。

【0090】

(j) イオン伝導度測定

実施例及び比較例で得た高分子膜に電解液 (mol / L LiFSI EMIMFSI、

10

20

30

40

50

キシダ化学株式会社製)を350 μ L含浸させて得たゲル電解質を用い、作用極に白金を、参照極及び対極にLi金属を用いた三極セルを作製した。インピーダンス測定装置(ポテンショ/ガルバノスタット(SI1287、ソーラトロン社製)及び周波数応答アナライザ(FRA、ソーラトロン社製))を用い、振幅10mV、測定周波数0.01~1MHzの範囲にて交流インピーダンス測定を実施し、得られた抵抗と厚みからイオン伝導度($S\cdot cm^{-1}$)を算出した。

【0091】

(k) サイクル試験
(セルの作製)

実施例及び比較例で得た高分子膜を作製するための調製液(ポリビニルアセタール系樹脂溶液)をセパレータに膜厚1~2 μ mとなるように塗工した。セパレータ付き高分子膜を40~12時間減圧乾燥した後、5.1 \times 5.0cmのサイズに切り出した。次いで、Cu集電箔付き負極(天然黒鉛+SiOフープ10.3mg/ cm^2 、1.45g \cdot cm³、八山製)を4.8 \times 4.5cm、Al集電箔付き正極(LCO正極板25.3mg/ cm^2 片面仕様、八山製)を4.9 \times 4.7cmのサイズに切出してリードタブを付けた後、これら2枚の電極で、上記サイズに切り出したセパレータ付き高分子膜を挟み込んだ。挟み込んだものをアルミラミネートパックの中に、及びリードタブがアルミラミネートパックの外に出るようにして設置した後、電解液(エチレンカーボネート(EC)/エチルメチルカーボネート(EMC)/ジメチルカーボネート(DMC)=1/1/1、1.0M LiPF₆)350 μ Lを減圧封入することによりラミネートセルを作製した。

(サイクル特性の算出方法)

作製したセルを25℃の恒温槽中に入れ、インピーダンス測定装置(ポテンショ/ガルバノスタット(SI1287、ソーラトロン社製)及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、初期5サイクル実施後、セルを再封止し、その後の1サイクル目の放電容量をE、100サイクル目の放電容量をFとしたとき、放電容量維持率を下記式によって算出し、サイクル特性とした。

サイクル特性(%) = $F/E \times 100$

【0092】

(l) 厚さ

高分子膜の厚さは、厚み測定器(定圧厚さ測定器PG-02J、テフロック社製)を用いて測定した。

【0093】

<実施例1>

(ポリビニルアセタール系樹脂溶液(1))

還流冷却管、温度計を備え付けた三口フラスコに、アセトン150g、水100g、1-ブタナール12.3gを加え、マグネティックスターラーで攪拌しながらポリビニルアルコール(けん化度99モル%、平均重合度1700)50gを1分間かけて添加した。水50gと47質量%硫酸21.2gの混合溶液を滴下漏斗から5分間かけて滴下し、30℃に昇温して5時間反応を行った。1モル/L水酸化ナトリウム水溶液をpHが8になるまで加えた後、ろ過により固形物を取り出した。アセトンと水の質量比1:1の混合溶媒で前記固形物の洗浄を5回行った後、120℃、圧力0.005MPaで6時間乾燥させることで、ポリビニルアセタール系樹脂(1)を得た。得られたポリビニルアセタール系樹脂89.7質量部に、光架橋性の架橋剤(a)(2-イソシアナトエチルアクリレート)5質量部、光重合開始剤(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)0.15質量部、及びN-メチルピロリドン(NMP)を加えて混合し、80℃で2時間加熱攪拌することでアクリロイル基を有するポリビニルアセタール系樹脂を含有するポリビニルアセタール系樹脂溶液(1)(固形分:約5質量%)を得た。

【0094】

(高分子膜(1))

上記で得られたポリビニルアセタール系樹脂溶液(1)を、離形処理されたポリエチレ

ンテレフタレートフィルム上にベーカー式アプリケーター（S A - 2 0 1、テスター産業株式会社製）を用いて塗布した後、8 0 で3時間乾燥することにより高分子膜を得た。次に、得られた高分子膜に対し、高圧水銀ランプ（T O S C U R E 4 0 1、東芝社製）を用い、2 4 m Wで6 0秒間紫外光を照射し、架橋を施し、高分子膜（1）を得た。得られた高分子膜（1）の厚さは1 8 μ mであった。

【0 0 9 5】

上記で得られた高分子膜を用いて、I R測定を行いイソシアネート反応率及びアクリレート反応率を算出した。また、架橋後のポリビニルアセタール系樹脂における水酸基量を算出した。さらに、上記で得られた高分子膜を用いて溶出率、膨潤率、引張強さを測定した。結果を表に示す。

10

【0 0 9 6】

上記高分子膜（1）をアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス（美和製作所製）に移送した。作製した高分子膜（1）を用いて、三極セルを作製し、イオン伝導性測定を実施した。結果を表に示す。

【0 0 9 7】

上記高分子膜（1）を用いて、ラミネートセルを作製し、0 . 2 Cのレートにて充放電試験を1 0 0サイクル実施した。結果を表に示す。

【0 0 9 8】

< 実施例 2 >

実施例 1 のポリビニルアセタール系樹脂の調製において、1 - ブタナール 1 2 . 3 g に代えて、ノナナール 2 4 . 3 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール系樹脂（2）を得た。得られたポリビニルアセタール系樹脂（2）を用いて、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール系樹脂溶液（2）を調製し、該樹脂溶液を用いて、実施例 1 と同様にして高分子膜（2）（厚さ 1 8 μ m）を得た。

20

【0 0 9 9】

上記で得られた高分子膜（2）を用いて実施例 1 と同様に、反応率、溶出率、膨潤率、引張強さ、イオン伝導度測定及びサイクル試験を実施した。結果を表に示す。

【0 1 0 0】

< 実施例 3 >

実施例 1 のポリビニルアセタール系樹脂の調製において、1 - ブタナール 1 2 . 3 g に代えて、オクタナール 2 0 . 1 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール系樹脂（3）を得た。得られたポリビニルアセタール系樹脂（3）を用いて、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール系樹脂溶液（3）を調製し、該樹脂溶液を用いて、実施例 1 と同様にして高分子膜（3）（厚さ 1 5 μ m）を得た。

30

【0 1 0 1】

上記で得られた高分子膜（3）を用いて実施例 1 と同様に、反応率、溶出率、膨潤率、引張強さ、イオン伝導度測定及びサイクル試験を実施した。結果を表に示す。

【0 1 0 2】

< 実施例 4 >

実施例 1 のポリビニルアセタール系樹脂溶液の調製において、架橋剤（a）に代えて、熱反応性の架橋剤（b）（ヘキサメチレンジイソシアネート）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルアセタール系樹脂溶液（4）を得た。該樹脂溶液を用いた高分子膜の作製において、UV処理を行っていない以外は実施例 1 と同様にして高分子膜（4）（厚さ 1 6 μ m）を得た。

40

【0 1 0 3】

上記で得られた高分子膜（4）を用いて実施例 1 と同様に、反応率、溶出率、膨潤率、引張強さ、イオン伝導度測定及びサイクル試験を実施した。結果を表に示す。

【0 1 0 4】

< 実施例 5 >

実施例 4 のポリビニルアセタール系樹脂の調製において、1 - ブタナール 1 2 . 3 g に

50

代えて、ノナナル 24.3 g を用いたこと以外は、実施例 4 と同様に、ポリビニルアセタール系樹脂 (5) を得た。得られたポリビニルアセタール系樹脂 (5) を用いて、実施例 4 と同様に、ポリビニルアセタール系樹脂溶液 (5) を調製し、該樹脂溶液を用いて、実施例 4 と同様に、高分子膜 (5) (厚さ 17 μm) を得た。

【0105】

上記で得られた高分子膜 (5) を用いて実施例 1 と同様に、反応率、溶出率、膨潤率、引張強さ、イオン伝導度測定及びサイクル試験を実施した。結果を表に示す。

【0106】

< 実施例 6 >

実施例 4 のポリビニルアセタール系樹脂の調製において、1-ブタナル 12.3 g に代えて、オクタナル 20.1 g を用いたこと以外は、実施例 4 と同様に、ポリビニルアセタール系樹脂 (6) を得た。得られたポリビニルアセタール系樹脂 (6) を用いて、実施例 4 と同様に、ポリビニルアセタール系樹脂溶液 (6) を調製し、該樹脂溶液を用いて、実施例 4 と同様に、高分子膜 (6) (厚さ 21 μm) を得た。

10

【0107】

上記で得られた高分子膜 (6) を用いて実施例 1 と同様に、反応率、溶出率、膨潤率、引張強さ、イオン伝導度測定及びサイクル試験を実施した。結果を表に示す。

【0108】

< 実施例 7 >

実施例 1 のポリビニルアセタール系樹脂溶液の調製において、架橋剤 (a) に代えて、光架橋性の架橋剤 (c) (アクリル酸 (3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル)を用い、重合開始剤としてナトリウムエトキシドを 0.25 質量部用いたこと以外は、実施例 1 と同様に、ポリビニルアセタール系樹脂溶液 (7) を得た。該樹脂溶液を用いた高分子膜の作製においては、乾燥温度を 100 にしたこと以外は実施例 1 と同様に、高分子膜 (7) (厚さ 18 μm) を得た。

20

【0109】

上記で得られた高分子膜 (7) を用いて実施例 1 と同様に、反応率、溶出率、膨潤率、引張強さ、イオン伝導度測定及びサイクル試験を実施した。結果を表に示す。

【0110】

< 比較例 1 >

ポリビニルアセタール系樹脂溶液の調製において、架橋剤 (a) 及び光重合開始剤を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様に、ポリビニルアセタール系樹脂溶液 (7) を調製し、該樹脂溶液を用いて、実施例 1 と同様に、高分子膜 (8) (厚さ 17 μm) を得た。

30

【0111】

上記で得られた高分子膜 (8) を用いて実施例 1 と同様に、溶出率、膨潤率、引張強さ、イオン伝導度測定及びサイクル試験を実施した。結果を表に示す。

【0112】

< 比較例 2 >

実施例 4 のポリビニルアセタール系樹脂の調製において、1-ブチラール 12.3 g に代えて、1-ブチラール 29.2 g を用いたこと以外は、実施例 4 と同様に、高分子膜 (9) (厚さ 18 μm) を得た。

40

【0113】

上記で得られた高分子膜 (9) を用いて実施例 1 と同様に、反応率、溶出率、膨潤率、引張強さ、イオン伝導度測定及びサイクル試験を実施した。結果を表に示す。

【0114】

< 比較例 3 >

実施例 4 のポリビニルアセタール系樹脂の調製において、ポリビニルアセタールの代わりにポリビニルアルコール (PVA-117、クラレ製) を用いたこと以外は実施例 4 と同様に、高分子膜 (10) (厚さ 18 μm) を得た。

50

【 0 1 1 5 】

上記で得られた高分子膜 (1 0) を用いて実施例 1 と同様に、反応率、溶出率、膨潤率、引張強さ、イオン伝導度測定及びサイクル試験を実施した。結果を表に示す。

【 0 1 1 6 】

< 比較例 4 >

実施例 4 の架橋剤 (b) の添加量を 1 0 質量 % にしたこと以外は、実施例 4 と同様にして高分子膜 (1 1) (厚さ 1 8 μ m) を得た。

【 0 1 1 7 】

上記で得られた高分子膜 (1 1) を用いて実施例 1 と同様に、反応率、溶出率、膨潤率、引張強さ、イオン伝導度測定及びサイクル試験を実施した。結果を表に示す。

10

【 0 1 1 8 】

< 比較例 5 >

ポリフッ化ビニリデン (P V D F ; H S V 9 0 0 K y n a r 社製) 5 質量部に、N M P 9 5 質量部を加えて、フッ素系樹脂溶液を得た。該樹脂溶液を用いて、実施例 1 と同様にして高分子膜 (1 2) (厚 1 8 μ m) を得た。

【 0 1 1 9 】

上記で得られた高分子膜 (1 2) を用いて実施例 1 と同様に、溶出率、膨潤率、引張強さ、イオン伝導度測定及びサイクル試験を実施した。結果を表に示す。

【 0 1 2 0 】

【表 1】

	ポリビニルアセタール系樹脂(架橋前)					アセタール種 種類	架橋剤	ポリビニルアセタール系樹脂(架橋後)			
	水酸基量 [mol%]	重合度	けん化度	アセチル基量 [mol%]	アセタール化度 [mol%]			水酸基量 [mol%]	イソシアネート 反応率 [%]	アクリレート反 応率 [%]	エポキシ反応 率 [%]
実施例	1	74	1700	99	1	25	ブチラール	66	100	30	—
	2	70	1700	99	1	29	ノナール	62	100	38	—
	3	77	1700	99	1	21.8	オクタナール	69	100	44	—
	4	74	1700	99	1	25	ブチラール	70	100	—	—
	5	79	1700	99	1	20	ノナール	76	100	—	—
	6	81	1700	99	1	18	オクタナール	78	100	—	—
	7	74	1700	99	1	25	ブチラール	68	—	—	100
比較例	1	74	1700	99	1	25	ブチラール	74	—	—	—
	2	24	1700	99	1	75	ブチラール	24	3	—	—
	3	98	1700	98	2	0	—	95	100	—	—
	4	74	1700	99	1	25	ブチラール	55	100	—	—
5	PVDF					—	—	—	—	—	—

【 0 1 2 1 】

10

20

30

【表 2】

		溶出率 [%]	膨潤率 [%]	引張強さ		Liイオン 伝導度 [$\times 10^{-7} \text{Scm}^{-1}$]	サイクル 特性 [%]
				ドライ 環境下 [kgf/cm ²]	膨潤 環境下 [kgf/cm ²]		
実施例	1	0	30	762	752	3.0	98.9
	2	0	38	728	702	2.8	98.0
	3	0	44	689	722	3.1	98.5
	4	0.4	20	751	738	2.5	97.8
	5	0	42	719	681	3.3	98.0
	6	0	32	653	692	3.2	97.7
	7	0	27	601	616	2.7	97.8
比較例	1	4.1	59	530	541	3.6	95.8
	2	20.7	19	538	231	5.3	65.1
	3	0	0	600	834	—	—
	4	0	23	544	532	2.3	95.8
	5	0	48	411	418	1.4	75.4

10

20

【0122】

水酸基量が56～90モル%であり、架橋構造を有する、ポリビニルアセタール系樹脂を含有する実施例1～7の高分子膜は、溶出率が低いため耐電解液性を有し、電解液中での膜形状維持性が高く、膜の引張強さも高かった。さらに、実施例1～7の高分子膜のイオン伝導度は、未架橋のポリビニルアセタール系樹脂を含有する比較例1の高分子膜と比較して大きく低下せず、かつ実施例1～7の高分子膜を含む電池は、比較例1の高分子膜を含む電池よりも、サイクル特性に優れることが確認された。これは、高分子膜の力学強度及び耐電解液性が高く、活物質の膨張収縮に伴う電極の崩壊が抑制されたことによると考えられる。これに対し、水酸基量が56モル%未満であるポリビニルアセタール系樹脂を含有する比較例2の高分子膜は、溶出率が高く、電解液中で長期的に形状を保持できないことが確認された。また比較例2の高分子膜を含む電池はサイクル特性が十分でないことが確認され、これは、高分子膜の力学強度及び耐電解液性が低く、活物質の膨張収縮に伴う電極の崩壊を抑制できなかったことによると考えられる。さらに、水酸基量が90モル%以上である変性ポリビニルアルコールを含む比較例3の高分子膜は、電解液に対する膨潤性を示さず、イオン伝導度が測定できなかった。水酸基量が低いポリビニルアセタール系樹脂を含有する比較例4の高分子膜は、溶出率が低く耐電解液性は有するものの、膨潤性が低く、かつ力学強度も低いため、該高分子膜を含む電池のサイクル特性も悪い結果となった。比較例5の高分子膜は、架橋構造を有するポリビニルアセタール系樹脂を含有する高分子膜と比較して引張強さが低く、サイクル特性も悪いことが確認された。

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 太田 有紀

岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内

(72)発明者 乾 能久

岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内

F ターム(参考) 5E078 AA08 AA10 AB06 CA06

5H021 EE03 HH00 HH01 HH07

5H050 AA14 BA15 CA01 CA02 CA08 CA09 CA11 CA14 CB02 CB03

CB08 CB09 CB12 CB20 DA19 EA23 HA00 HA02 HA11