

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年3月19日(19.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/054546 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/034795

(22) 国際出願日: 2019年9月4日(04.09.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-172969 2018年9月14日(14.09.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社クレハ (**KUREHA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岡田 佳余子 (**OKADA, Kayoko**); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 鈴木 夢乃 (**SUZUKI, Yumeno**); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 小林 正太 (**KOBAYASHI, Shota**);

〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (**HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK**); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) **Title:** RESIN DISPERSION ELECTROLYTE SOLUTION, POLYMER GEL ELECTROLYTE, PRODUCTION METHOD FOR POLYMER GEL ELECTROLYTE, SECONDARY BATTERY, AND PRODUCTION METHOD FOR SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 樹脂分散電解液、ポリマーゲル電解質およびその製造方法、ならびに、二次電池およびその製造方法

(57) **Abstract:** Provided are: a resin dispersion electrolyte solution that makes it possible to form a uniform polymer gel electrolyte and has substantial dispersion properties (fluidity, dispersion stability) that make it possible for the polymer gel electrolyte to be applied to batteries of various shapes; a uniform polymer gel electrolyte that can be applied to batteries of various shapes; a production method for the polymer gel electrolyte; a secondary battery; and a production method for the secondary battery. According to the present invention, a polymer gel electrolyte and a secondary battery are obtained by filling a container with an electrolyte solution that includes vinylidene fluoride polymer particles that are dispersed in a non-aqueous electrolyte solution, heating or pressing and heating the electrolyte solution, and cooling the electrolyte solution to gel the electrolyte solution. The particles have a specific dispersion particle size, a specific melting point, and specific dispersion characteristics.

(57) 要約: 種々の形態の電池へのポリマーゲル電解質の適用を可能とする十分な分散性(流動性、分散安定性)を有するとともに均質なポリマーゲル電解質の形成が可能な樹脂分散電解液、種々の形態の電池への適用が可能な均質なポリマーゲル電解質およびその製造方法、ならびに二次電池およびその製造方法を提供する。非水電解液中に分散しているフッ化ビニリデン重合体の粒子を含む電解液を容器に充填、加熱またはプレスとともに加熱、冷却してゲル化し、ポリマーゲル電解質および二次電池を得る。当該粒子は、特定の分散粒径、融点および分散特性を有する。

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

樹脂分散電解液、ポリマーゲル電解質およびその製造方法、ならびに、二次電池およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂分散電解液、ポリマーゲル電解質およびその製造方法、ならびに、二次電池およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池は、高容量化と小型化とを両立できることから、スマートフォンなどの小型携帯機器、電気自動車またはハイブリッド自動車の電源として利用されている。非水電解質二次電池の電解質としては、非水溶性の有機溶媒にリチウム電解質塩を溶解した非水電解液を用いている。

[0003] 近年では、非水電解液の漏出などを抑制するため、非水電解液をポリマーに含浸させたポリマーゲル電解質が開発されている。このようなポリマーゲル電解質に用いるポリマーとしては、イオン伝導性および耐酸化還元性の観点からフッ化ビニリデン重合体が好適に用いられる。

[0004] ポリマーゲル電解質の製造方法としては、非水電解液とフッ化ビニリデン重合体とを含有するポリマーゲル電解質組成物を加熱あるいは非水溶媒で希釈してゾル化させ、正極および／または負極上に塗布する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0005] また、容器内でポリマーゲル電解質を形成する方法としては、以下の方法が知られている。まず、正極、負極およびセパレータが収納されたラミネートフィルム容器に、フッ化ビニリデン重合体粉末を分散させた非水電解液を注入する。当該容器を封止後、封止した容器に熱および圧力を加えフッ化ビニリデン重合体を溶融させ、冷却することにより固化させる。こうして、容器内でポリマーゲル電解質を形成する（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2000/013252号

特許文献2：日本国公開特許公報 特開2005-56701号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、ポリマーゲル電解質は、ラミネートフィルム等を電池容器とするものへの適用がほとんどである。ポリマーゲル電解質の製造工程はポリマーゲル電解質を形成するために電極へのポリマーゲル電解質組成物の塗布及び加熱・乾燥工程、あるいはポリマーゲル電解質組成物が注入された電池容器への加熱および加圧工程等を有する。そのため、電極等の電池を構成する全ての部品を組み込んだ電池容器に最終段階で非水電解液を単に注液するという簡便な方法で電池を作製する円筒型および角型の電池製造工程への適用は難しい。よって、円筒型および角型の電池では依然として非水電解液の電解質が用いられている。

[0008] 特許文献1に記載の製造方法では、フッ化ビニリデン重合体は溶融したゾル状態であるため粘度が高く、非水電解液のように電池容器に注液する方法で電池を製造することは難しい。さらにゾル化のために希釈剤を用いる場合、希釈材を揮発除去する必要がある点からも、円筒型および角型容器を用いる電池への適用は難しい。

[0009] また、特許文献2の方法では、フッ化ビニリデン重合体の分散安定性が不十分であると正確に所望量のポリマーゲル電解質組成物を電池容器へ注液することが難しい。またポリマーゲル電解質の形成工程を行う前にフッ化ビニリデン重合体の沈降が生じ、均質なポリマーゲル電解質を得ることができない。さらに、特許文献2の方法では、フッ化ビニリデン重合体の電解液中での溶融性制御が不十分であると、フッ化ビニリデン重合体が電解液中で一部溶融することで増粘することがある。したがって、上記の円筒型および角型

容器への注入ならびにその後の均質なポリマーゲル電解質の形成が困難となることがある。また特許文献2の方法は加熱だけでなく加圧を必須としている点からも電解液を単に注液するのみである円筒型または角型容器を用いる電池への適用は難しい。

[0010] このように、従来の技術には、ポリマーゲル電解質組成物の良好な分散性（流動性、分散安定性）と良好なゲル形成能とを両立させることで種々の形態の電池への適用を図る観点において検討の余地が残されている。種々の形態とは、例えば、円筒型および角型をはじめとするラミネートフィルム型に限定されない形態である。

[0011] 本発明は、種々の形態の電池へのポリマーゲル電解質の適用を可能とする十分な分散性（流動性、分散安定性）を有するとともに均質なポリマーゲル電解質の形成が可能な樹脂分散電解液を提供することを課題とする。

[0012] また、本発明は、種々の形態の電池への適用が可能な均質なポリマーゲル電解質および二次電池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] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る樹脂分散電解液は、非水電解液と、前記非水電解液に分散しているフッ化ビニリデン重合体の粒子と、を含む樹脂分散電解液であって、当該粒子の非水溶媒を分散媒とする樹脂分散液での分散粒子径が $80\mu\text{m}$ 以下であり、前記フッ化ビニリデン重合体の融点が $117\sim 175^{\circ}\text{C}$ であり、当該樹脂分散液を容器に収容して攪拌したときに、攪拌状態にある当該樹脂分散液の固形分率と、攪拌停止後の静置時における当該樹脂分散液の上層部の固形分率との変化率が90%以下である。

[0014] さらに、上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係るポリマーゲル電解質は、前述の樹脂分散電解液から形成されている。

[0015] さらに、上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係るポリマーゲル電解質の製造方法は、前述の樹脂分散電解液を加熱またはプレスを伴う加熱（以下、加熱またはプレスを伴う加熱を「加熱（プレス）」ともいう）、

冷却することによりゲル化させるポリマーゲル電解質の製造方法である。

[0016] さらに、上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る二次電池は、正極と、負極と、これらの間に一体的に介在する前述のポリマーゲル電解質を有する二次電池である。

[0017] さらに、上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る二次電池の製造方法は、正極、負極およびこれらの間に配置されるセパレータを含む電池要素が収容された電池容器に前述の樹脂分散電解液を注入する工程と、前記電池容器を加熱（プレス）、冷却して前記樹脂分散電解液をゲル化させてポリマーゲル電解質を形成する工程と、を含む二次電池の製造方法である。前記ポリマーゲル電解質は、正極、負極およびセパレータのそれぞれの間に一体的に介在する。

発明の効果

[0018] 本発明の一態様によれば、十分な分散性（流動性、分散安定性）を有するとともに均質なポリマーゲル電解質の形成が可能な樹脂分散電解液を提供することができる。本発明の樹脂分散電解液は各種電池容器へ注液後、容器の加熱（プレス）、冷却により均質なポリマーゲル電解質が形成できることから、ラミネートフィルム等を電池容器とするものに限らない種々の形態の電池へポリマーゲル電解質を適用することが可能である。

発明を実施するための形態

[0019] <樹脂分散電解液>

本実施形態に係る樹脂分散電解液は、非水電解液と、非水電解液に分散しているフッ化ビニリデン重合体の粒子とを含む。樹脂分散液電解液は、後述する粒子を有する以外は、通常の二次電池用非水電解液と同様に構成することが可能である。

[0020] [非水電解液]

非水電解液は、非水溶媒と、溶媒に溶解された電解質とを含む。非水電解液には、例えば、二次電池用の公知の非水電解液を用いることができる。非水電解液における非水溶媒および電解質の含有量は、樹脂分散電解液の用途

に応じて適宜に決めることが可能である。

[0021] (非水溶媒)

非水溶媒は、後述の電解質を溶解する溶媒である。非水溶媒は一種でもそれ以上でもよい。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、フロロエチレンカーボネートおよびジフロロエチレンカーボネート等の環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびそのフッ素置換体等の鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトン等の環状エステル；ならびにこれらの混合溶媒等が挙げられる。フッ化ビニリデン重合体の分散安定性の観点から、非水溶媒は、プロピレンカーボネート、エ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、およびメチルエチルカーボネートからなる群から選択される一以上の化合物であることが好ましい。

[0022] (電解質)

電解質は、非水溶媒に溶解して電荷の授受に供する物質である。電解質には、二次電池に用いられる電解質を好適に用いることが可能である。電解質は、一種でもそれ以上でもよい。電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiBPh_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等が挙げられる。これらのうち LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選択される一以上の化合物であることが好ましい。

[0023] [粒子]

樹脂分散液電解液に含有される粒子は、フッ化ビニリデン重合体で構成されている。

[0024] (フッ化ビニリデン重合体)

本実施形態に係るフッ化ビニリデン重合体は、フッ化ビニリデン由来の構

成単位を主成分としている。ここで、「主成分としている」とは、フッ化ビニリデン重合体におけるフッ化ビニリデン由来の構成単位の含有率が50モル%以上であることを言う。フッ化ビニリデン重合体は、フッ化ビニリデン単独重合体であってもよいし、フッ化ビニリデンに由来する構成単位と、フッ化ビニリデンに共重合可能な他のモノマーに由来する構成単位との共重合体であってもよい。樹脂分散電解液の分散安定性およびポリマーゲル電解質の形成過程における樹脂分散電解液の加熱（プレス）工程の加熱温度を適宜に設定する観点から、共重合体であることが好ましい。

[0025] 当該共重合体におけるフッ化ビニリデンと共重合可能な他のモノマーは一種でもそれ以上でもよい。他のモノマーの具体例としては、フッ化ビニリデン以外の含フッ素モノマー、エチレンおよびプロピレンなどの炭化水素系モノマー、（メタ）アクリル酸アルキル化合物およびカルボキシ基含有アクリレート化合物などのアクリル酸系モノマー、マレイン酸、マレイン酸モノメチルおよびマレイン酸ジメチルなどの不飽和二塩基酸誘導体モノマー、および、カルボン酸無水物基含有モノマーなどが挙げられる。例えばアクリロイロキシエチルコハク酸、メタクリロイロキシエチルコハク酸、アクリロイロキシプロピルコハク酸、メタクリロイロキシプロピルコハク酸、アクリロイロキシエチルフタル酸、メタクリロイロキシエチルフタル酸、2-カルボキシエチルアクリレート、および2-カルボキシエチルメタクリレート等を用いてもよい。

[0026] 含フッ素モノマーとしては、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロエチレン、フルオロアルキルビニルエーテル、ペルフルオロメチルビニルエーテルに代表されるペルフルオロアルキルビニルエーテルなどが挙げられる。粒子の電解液中での分散安定性およびポリマーゲル電解質の形成過程における樹脂分散電解液の加熱（プレス）工程の温度を容易に制御する観点から、含フッ素モノマーは、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチ

レン、ヘキサフルオロエチレンおよびフルオロアルキルビニルエーテルからなる群から選ばれる一以上の化合物であることが好ましい。中でも、上記の観点から、ヘキサフルオロプロピレン（HF P）であることがより好ましい。

[0027] フッ化ビニリデン重合体の融点は、117～175℃である。好ましくは、125～170℃であり、より好ましくは135～165℃、さらに好ましくは145～165℃である。当該融点が低すぎると、粒子が電解液中で溶融してしまい、樹脂分散電解液の流動性が不十分となることがある。当該融点が高すぎると、加熱（プレス）により電解液分散液中の樹脂粒子を溶融し、冷却により固化することによるポリマーゲル電解質形成における樹脂粒子を溶融させるための加熱（プレス）温度が高温になり、電解液が劣化するおそれがある。融点は、示差走査熱量計（DSC）により、二回の昇温－降温サイクルを実施したときの二回目の昇温過程におけるDSC曲線の最大ピークの温度から求めることが可能である。また、融点は、共重合体における他のモノマー由来の構成単位の種類または含有量によって調整することが可能である。

[0028] なお、上記の他のモノマーは、本実施形態の効果を奏する範囲において、架橋に供される多官能性モノマーをさらに含んでもよい。多官能性モノマーは、一種でもそれ以上でもよい。本実施形態に用いられるフッ化ビニリデン重合体としては、架橋された共重合体を用いてもよい。フッ化ビニリデン重合体の製造において、他のモノマーとして多官能性モノマーを含有することで、架橋構造を有するフッ化ビニリデン重合体を得ることが可能である。

[0029] 多官能性モノマーには、種々の公知の化合物を用いることができる。多官能性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸1，3－ブチルグリコール、ジメタクリル酸プロピレングリコール、1，4－ブタンジオールジメタクリレート、1，

6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、2-ヒドロキシ1,3-ジメタクリロキシプロパン、ビスフェノール系ジメタクリレート、ビスフェノール系ジアクリレート、環状脂肪族ジアクリレート、ジアクリル化イソシアヌレート、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、トリアクリルホルマール、トリアクリルイソシアヌネート、トリアリルシアヌネート、脂肪族トリアクリレート、テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、テトラアクリル酸ペンタエリスリトール、脂肪族テトラアクリレート、等が好適に用いられる。

[0030] (粒子の製造法)

本実施形態における粒子は、フッ化ビニリデン重合体を合成する公知の重合方法によって得ることが可能である。当該重合方法には、例えば、乳化重合、ソープフリー乳化重合、ミニエマルジョン重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合等が挙げられる。これらの中でも、十分に小さな粒子を得る観点から、乳化重合、ソープフリー乳化重合またはミニエマルジョン重合または懸濁重合が好ましく、乳化重合および懸濁重合が特に好ましい。その他に、上記の粒子は、フッ化ビニリデン重合体の塊の破碎と分級によって製造されてもよい。

[0031] [樹脂分散電解液の任意成分]

また、樹脂分散電解液は、本実施形態の効果が得られる範囲において、前述した粒子、非水溶媒および電解質以外の他の成分をさらに含有していてもよい。このような他の成分は、公知の二次電池における電解液の材料、および、樹脂がゲル化した際にゲルの強度または耐熱性を向上させるための材料から適宜に選択することが可能である。当該他の成分の例には、アルミナ (Al_2O_3) および二酸化ケイ素 (SiO_2) などの無機フィラーが含まれる。

[0032] [樹脂分散電解液に係る物性]

(粒子の分散粒径)

樹脂分散電解液における粒子の分散粒径は、樹脂分散電解液における粒子

の良好な分散状態を実現させる観点から、非水溶媒を分散媒とする当該粒子の分散液（樹脂分散液）における粒子の分散粒径が $80\mu\text{m}$ 以下である。粒子の分散粒径は、 $70\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $60\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。粒子の分散粒径の下限は、限定されないが、粒子の生産性の観点、あるいは、樹脂分散液電解液の製造時における粒子の取り扱い性の観点から、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。

[0033] 非水溶媒中の粒子の分散粒径は、レーザー回折・散乱法によって測定することが可能である。また、粒子の分散粒径は、樹脂材料の粉碎または分級、あるいはフッ化ビニリデン重合体の粒子の重合方法または当該粒子の造粒方法、によって調整することが可能である。

[0034] （粒子の分散性（分散安定性））

本実施形態に係る樹脂分散電解液では、非水溶媒を分散媒として上記の粒子を分散させ、攪拌状態にある当該樹脂分散液の固形分率と、その後の静置時における固形分率との変化率が 90% 以下であることが、分散性（分散安定性）の観点から好ましい。上記の固形分率の変化率は、上記の均質なポリマーゲル電解質を形成させる観点から小さいほど好ましく、例えば 50% 以下であることが好ましく、 30% 以下であることがより好ましく、 13% 以下であることがさらに好ましい。

[0035] ここで「上層部」とは、容器に収容されている樹脂分散液のうちの、当該容器の深さ方向における半分よりも上側に位置する部分である。また、「攪拌状態にある樹脂分散液」は、攪拌処理を行っている状態にある樹脂分散液を指す。攪拌を停止した直後に沈降する粒子を考慮して、攪拌を続けたまま樹脂分散液の一部を採取して、固形分率を測定するためである。なお、攪拌以外の影響が及ぶことを考慮し、例えば、攪拌に加温を伴う場合には、攪拌を続けたまま樹脂分散液の温度を室温まで戻し、室温に戻った時に採取する。「静置時」とは、樹脂分散液に対して粒子の分散のための外力が加えられていない状態が一定時間連続して維持された状態である。たとえば、攪拌停

止直後から15分間経過後であってよい。

[0036] また、固形分率とは、一定量のサンプルにおける乾燥前の重量と、当該サンプルを乾燥させた後の重量との比であり、式(1)によって表される値である。

[0037] [数1]

$$\text{固形分率(\%)} = \frac{\text{乾燥後のサンプル重量(g)}}{\text{乾燥前のサンプル重量(g)}} \times 100 \quad (1)$$

[0038] また、上記の固形分率の変化率（以下、「固形分変化率」という場合がある）は、例えば、以下のように求めることができる。まず、5質量%の粒子をプロピレンカーボネート（PC）に分散させた分散液を40℃で攪拌する。攪拌した状態で温度を室温に戻した分散液から採取した一定量のサンプル（以下、「分散直後サンプル」という場合がある）と、攪拌停止直後から15分間静置して採取した一定量のサンプル（以下、「静置後サンプル」という場合がある）とのそれぞれについて重量測定を行う。その後、それぞれのサンプルを乾燥させ、サンプル中の固形分の重量測定を行い、式(1)により分散後サンプルおよび静置後サンプルの固形分率を算出する。固形分変化率は、式(2)により求めることができる。なお、式(2)中、攪拌中の分散液から採取したサンプルにおける固形分率をW1とし、15分間静置して採取したサンプルにおける固形分率をW2として表している。

[0039] [数2]

$$\text{固形分変化率(\%)} = \left(1 - \frac{W2}{W1}\right) \times 100 \quad (2)$$

[0040] 固形分率の変化率は、例えば粒子の分散粒径によって調整することが可能である。

[0041] 粒子の分散性（分散安定性）は、より具体的には以下の方法によって確認することが可能である。すなわち、プロピレンカーボネートに5質量%の濃度で、かつ40℃で攪拌しながら分散させた分散液において、攪拌した状態で温度を室温に戻し、攪拌中の当該分散液の固形分率W1を求める。攪拌を停止した後に15分間静置させた時点の当該分散液の上層部の固形分率W2

を求め変化率を求める。変化率が60%以下であることは、樹脂分散液において粒子が均一分散をしており、均質なポリマーゲル電解質を形成させる観点から好ましい。上記の固形分率の変化率も、上記の均質なポリマーゲル電解質を形成させる観点から小さいほど好ましく、50%以下であることがより好ましく、30%以下であることがさらに好ましい。

[0042] (粘度)

本実施形態に係る樹脂分散電解液の粘度は、非水溶媒を分散媒とする上記の粒子の分散液の25℃における粘度を V_D 、非水溶媒の粘度を V_E としたときに V_D/V_E が200以下であることが、樹脂分散電解液における分散性（流動性）の向上の観点から好ましい。 V_D/V_E は、上記の観点から、好ましくは150以下で、さらに好ましくは100以下である。200を超えると、粒子が部分的に溶融し、樹脂分散電解液が増粘し、流動性が不十分となることがある。

[0043] 上記の粘度は、例えば回転レオメータなどの公知の粘度計を用いて求めることが可能である。また、 V_D/V_E は、共重合量および重合方法等の粒子の電解液中での溶融性に係るパラメータによって適宜に調整することが可能である。

[0044] (一次粒径)

本実施形態の樹脂分散電解液において、粒子の一次粒径が10nm～1μmであることが、樹脂分散電解液の分散安定性を高める観点および均一かつ迅速なゲル化の観点から好ましい。当該一次粒径は、一次粒径の平均値であってもよい。一次粒径は、上記の観点から小さいほど好ましいが、粒子の取り扱い性を考慮して、本実施形態の効果が得られる範囲から適宜に決めることが可能である。たとえば、一次粒径は、10nm以上であることが好ましく、30nm以上であることがより好ましく、50nm以上ことがさらに好ましい。また、一次粒径の上限は、やはり上記の観点から700nm以下であることが好ましく、600nm以下であることがより好ましく、500nm以下であることがさらに好ましい。粒子の一次粒径は、50%以上が上記

範囲内に入っていることが、前述の観点から好ましく、70%以上が含まれていることがより好ましい。一次粒径が大きすぎると樹脂分散電解液中で粒子が沈降しやすく、樹脂分散電解液の分散安定性が不十分になることがある。

[0045] 一次粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）により粉体化した粒子を撮影し画像解析で一次粒径を算出する方法またはレーザー回折・散乱法などの公知の方法によって求めることが可能である。

[0046] （濁度）

本実施形態に係る樹脂分散電解液は、分散質が粒子のみである場合では、前述の樹脂分散液における60℃に加熱した場合の濁度が2以上であることが好ましい。この濁度が高い場合には、樹脂分散電解液を加熱した際に、樹脂の拡散が適度に抑制され、冷却後に部材間にポリマーゲル電解質が適度にとどまることで部材間を好適に固定することができる。当該観点から、濁度は8以上であることがより好ましく、15以上であることがさらに好ましい。

[0047] 樹脂分散電解液の濁度は、濁度を測定する公知の方法によって求めることができる。濁度の測定には、粒子の含有量が1質量%となるように60℃で非水溶媒中にて分散または溶融させた溶液を用いることができる。また、濁度は、例えば重合方法によって調整することが可能である。当該濁度が2以上であることは、十分量の粒子を良好な状態で分散させ、ポリマーゲル電解質形成工程において分散液中の粒子を溶融させた場合に所望の物性のゲルを形成可能な観点からより一層効果的である。

[0048] [樹脂分散電解液の製造方法]

本実施形態に係る樹脂分散電解液は、前述した分散粒径と融点を有し、かつ攪拌状態での固形分率と、攪拌停止後の静置時における当該樹脂分散液の上層部の固形分率との変化率が90%以下となる粒子を非水電解液に分散させる以外は、樹脂分散液の公知の製造方法を利用して製造することが可能である。上記の特性を有する粒子は、重合方法、あるいはフッ化ビニリデンに

共重合可能な他のモノマーに由来する構成単位の種類または含有量を調整することで得ることが可能である。

[0049] 非水電解液への粒子の分散を含む樹脂分散電解液の調製は、粒子の溶融が抑制される温度で行われればよい。

[0050] [樹脂分散電解液の作用効果]

本実施形態に係る樹脂分散電解液は、昇温により粒子の、部分的な溶融が生じ、樹脂分散電解液の粘度は上昇し始める。そして、粘度がピークとなる温度を境界として、迅速な溶融が進む。そして、粒子の溶融後、冷却することでゲル化しポリマーゲル電解質を形成する。このように、本実施形態に係る樹脂分散電解液は、粒子が十分に小さいことから樹脂分散電解液中での分散安定性に優れ、粘度ピーク温度よりも低い温度では、粒子を構成するフッ化ビニリデン重合体は溶融せず増粘が抑制されるので、高い流動性を有する。また、粘度ピーク温度よりも高い温度では粒子が迅速に溶融し、冷却により樹脂分散電解液がゲル化する。粘度ピーク温度とは、非水溶媒中で樹脂粒子が溶融する温度であり、非水溶媒中での粒子の融点とも言える。また、電池容器内でセパレータと電極を接着するという効果は、粒子が一旦溶融し、その後粒子が溶融した樹脂分散電解液がゲル化することによりもたらされていると考えられる。

[0051] 例えば、本実施形態に係る樹脂分散電解液を用いてセパレータと電極とを接着させた場合、後述する実施例における「(7) 接着性」の評価方法において、剥離強度 0.1 g f / mm 以上を実現でき、さらには 0.4 g f / mm 以上を実現でき、さらには 0.8 g f / mm 以上も実現できる。

[0052] 本実施形態における粒子は、粒径と構成単位が制御されたフッ化ビニリデン重合体で構成されている。粒径の制御、およびフッ化ビニリデン重合体の二種以上の構成単位の粒子中での偏在により、良好な分散性（流動性、分散安定性）がもたらされることが考えられる。

[0053] たとえば、フッ化ビニリデン重合体粒子の粒径を微細に制御すると、粒子の沈降速度が低下するため分散安定性に優れると考えられる。また、例えば

、当該共重合体の構成単位の由来となるモノマーのうち、非水溶媒中での溶融性がより高いモノマーに由来する構成単位が粒子の表面側に適量偏在すると、分散性（流動性、分散安定性）に優れると考えられる。これは、上記の偏在により、当該構成単位の部分が膨潤し、立体障害効果あるいは浸透圧効果などの、高分子吸着剤における分散安定化機構と同様の機構が、流動性を損なわずにもたらされるため、と考えられる。

[0054] また、比較的溶融性が高いコア粒子と溶融性が低いシェルを有するコアシェル型の粒子であれば、コアの一部が適度に露出して非水溶媒中で膨潤し、前述の流動性を損なわない分散安定化機構と同様の機構をもたらすと考えられる。このような構成単位の分布は、重合圧力の制御あるいは重合反応におけるモノマーの添加のタイミングによって実現されることが考えられる。

[0055] このようにフッ化ビニリデン重合体の構成単位が適当に分布することにより、これらの構成単位が均一に分布している場合には非水溶媒中で溶融しやすい粒子であっても非水溶媒中での溶融が抑制され、良好な分散性（流動性、分散安定性）を発現する。そして、分散性（流動性、分散安定性）に抗して粒子を溶融させる要因（例えば加熱）が加えられると、粒子は溶融する。特に粒子が微細であると、樹脂分散電解液中における粒子の分散はより均一かつ安定になるため、樹脂分散電解液から形成されるポリマーゲル電解質はより均質になる。よって、本実施形態によれば良好な分散性（流動性、分散安定性）と均質なポリマーゲル電解質の形成とが両立すると考えられる。

[0056] ＜ポリマーゲル電解質およびその製造方法＞

前述した本実施形態の樹脂分散電解液は、ポリマーゲル電解質の製造に好適に用いられる。このようなポリマーゲル電解質は、前述の樹脂分散電解液を加熱（プレス）、冷却することによりゲル化させることにより製造される。ポリマーゲル電解質の製造において加熱（プレス）される樹脂分散電解液の温度は、フッ化ビニリデン重合体の非水電解液中での融点に応じて適宜に決めることができ、例えば50～150℃である。

[0057] 加熱（プレス）時間は、加熱（プレス）時における樹脂分散電解液を取り

巻く環境に応じて、例えば1秒間から8時間までの範囲から適宜に決定してよい。本実施形態の樹脂分散液は、樹脂の粒径とフッ化ビニリデン重合体の組成を調整することにより、加熱（プレス）温度及び時間を制御できる。したがって、上記の加熱時間の調整により、電解液の分解によるポリマーゲル電解質の劣化を抑制することができ、二次電池に適用することにより、製造時における劣化の影響が少ない、高品質および高信頼性の二次電池の実現が期待される。

[0058] ポリマーゲル電解質の製造において、前述の粘度 V_D の、非水溶媒の粘度 V_E に対する比 V_D/V_E が200以下であると、樹脂分散電解液が十分に高い流動性を有し、各種電池容器への注液が容易であることから好ましい。

[0059] <セパレータおよび電極>

前述の樹脂分散電解液は、所定の部材の存在下でゲル化させることにより、ポリマーゲル電解質を備える部材を提供し得る。このような所定の部材は、ポリマーゲル電解質を有している状態で使用される部材が好ましく、その例には、二次電池用のセパレータおよび電極が含まれる。このようなポリマーゲル電解質を備えたセパレータ、あるいは、ポリマーゲル電解質を備えた電極は、その最終製品である二次電池のための一部品として有用となり得る。

[0060] <二次電池およびその製造方法>

前述の樹脂分散電解液は、二次電池の電解質に有用である。樹脂分散電解液から形成されたポリマーゲル電解質を有する二次電池は、例えば、正極と、負極と、両極間に配置されるセパレータと、これらの間に一体的に介在するポリマーゲル電解質とを有する。「ポリマーゲルが一体的に介在する」とは、例えば、ゲル化したポリマーゲルのみによって、電極とセパレータなどの接着されるべき部材が接着されていることを意味する。ポリマーゲルが一体的に介在することにより、部材同士のずれを防止でき、また部材間に隙間ができることを防止することができる。

[0061] 当該二次電池は、正極、負極およびこれらの間に配置されるセパレータを

含む電池要素が収容された電池容器に前述の樹脂分散電解液を注入する工程（注入工程）と、電池容器を加熱（プレス）、冷却して樹脂分散電解液をゲル化させることによりポリマーゲル電解質を形成する工程（加熱（プレス）工程、冷却工程）とを含む製造方法によって製造することが可能である。

[0062] 上記注入工程では、電池要素を収容してなる電池容器に、粘度増加開始温度よりも低い温度で樹脂分散電解液を注入する。これにより、高い流動性を有する樹脂分散電解液が電池容器の内の隅々まで到達する。なお、粘度増加開始温度は、非水溶媒を分散媒とする前述の粒子の分散液の、測定温度を変えて測定したときの粘度から求めることが可能である。当該分散液の粘度は、ある温度を境に急激に増加する傾向にある。この急激に増加する直前の温度として、粘度増加開始温度を求めることができる。

[0063] 注入工程における樹脂分散電解液中の粒子の含有量は、用途に応じて適宜に決めることが可能である。たとえば、二次電池の用途であれば、ポリマーゲル電解質に求められる強度および電池要素同士を接着するポリマーゲル電解質に求められる接着強度に応じて、例えば1～10質量%の範囲から適宜に決定されてよい。

[0064] 上記加熱（プレス）工程では、電池容器内の樹脂分散電解液の粒子が熔融され、冷却工程では、粒子が熔融した樹脂分散電解液がゲル化される。加熱（プレス）工程は、加熱のみを行う工程であってもよいが、電池容器内における電池要素間の接着を強める観点から、加圧（プレス）を伴う加熱加圧工程であることが好ましい。加熱加圧工程における加圧力は、電池要素を変形、破損することなく電池要素同士を、樹脂分散電解液のゲル化時に相対的に固定可能な範囲から適宜に決めることが可能である。

[0065] 本実施形態に係る二次電池の製造方法は、本実施形態の効果が得られる範囲において、前述した注入、加熱（プレス）工程、冷却工程以外の他の工程をさらに含んでいてよい。このような他の工程の例には、電池要素が収容され、樹脂分散電解液が注入された電池容器の開口部を密閉する工程、が含まれる。

[0066] [ポリマーゲル電解質の作用]

ポリマーゲル電解質は、前述した樹脂分散電解液の注入、加熱（プレス）および冷却によって形成される。樹脂分散電解液は、良好な分散安定性と流動性を有している。よって、二次電池における電池要素が有するような細かな構造にも迅速に流入する。また、樹脂分散電解液の粒子は、前述したような十分に小さな分散粒径を有している。よって、上記の細かな構造においても十分に均一な状態で充満する。そして、樹脂分散電解液中の粒子は、実質的に粘度ピーク温度よりも高い温度で加熱（プレス）することにより迅速に融解する。よって、従来のポリマーゲル電解質におけるポリマー化（ゲル化）に比べて、ゲル化のための加熱温度を十分に低くすることが可能であり、また、加熱時間を十分に短くすることが可能である。よって、従来のポリマーゲル電解質におけるポリマー化（ゲル化）に比べて、ポリマーゲル電解質およびそれに接する部材（前述の電池要素など）に対する、樹脂を溶融させゲル化するための加熱による熱劣化を抑制することが可能となる。さらに本実施形態の樹脂分散液は、樹脂の粒径とフッ化ビニリデン重合体の組成を調整することにより、加熱（プレス）温度及び時間も調整できることから、均質かつ電解液の分解が抑制されたポリマーゲル電解質の形成が期待される。

[0067] <まとめ>

以上の説明から明らかなように、本実施形態に係る樹脂分散電解液は、非水電解液と、前記非水電解液に分散しているフッ化ビニリデン重合体の粒子とを含む。当該粒子の非水溶媒を分散媒とする樹脂分散液での分散粒径が $80\mu\text{m}$ 以下である。当該フッ化ビニリデン重合体の融点は $117\sim 175^{\circ}\text{C}$ である。そして、当該樹脂分散液を容器に収容して攪拌したときに、攪拌状態にある当該樹脂分散液の固形分率と、攪拌停止後の静置時における当該樹脂分散液の上層部の固形分率との変化率が 90% 以下である。

[0068] 樹脂分散電解液は、粒子が十分に小さいことから沈降せず安定して均一に分散し、樹脂粒子の電解液中での溶融性が制御されていることから良好な流動性と分散安定性を示す。また粘度ピーク温度以上の温度で迅速に溶融し、

その後冷却によりゲル化する。よって、上記の構成によれば、分散性（分散安定性、流動性）、ゲル化性能とに優れる樹脂分散電解液を提供することができる。

[0069] 本実施形態に係る樹脂分散電解液は、粒子を、容器内で、5質量%の濃度でプロピレンカーボネートに40℃で攪拌しながら分散させた分散液において、攪拌しながら分散液を室温に戻し、室温に戻った時点における当該分散液の固形分率と、攪拌停止後に15分間静置させた時点の当該分散液の上層部の固形分率との変化率が60%以下であってよい。

[0070] このような樹脂分散電解液は良好な分散性（流動性、分散安定性）を示し、加熱（プレス）後、冷却を経て、均質なポリマーゲル電解質を形成する。よって、上記の構成によれば、分散性（流動性、分散安定性）とゲル化性能ともに優れる樹脂分散電解液を提供することができる。

[0071] また、本実施形態に係る樹脂分散電解液において、前述の樹脂分散液の25℃における粘度を V_D 、非水溶媒の粘度を V_E としたときに V_D/V_E が200以下であると、樹脂分散電解液中での粒子の溶融が十分に抑制されている。よって、上記の構成によれば、樹脂分散電解液の流動性を高める観点からより一層効果的である。

[0072] また、本実施形態に係る樹脂分散電解液において、フッ化ビニリデン重合体はフッ化ビニリデンの単独重合体あるいはフッ化ビニリデンに由来する構成単位と、前記フッ化ビニリデンと共重合可能な単量体に由来する構成単位とを含む共重合体である。上記の構成によれば、樹脂分散電解液から形成されるポリマーゲル電解質の性能および生産性を高める観点からより効果的である。

[0073] また、本実施形態に係る樹脂分散電解液において、フッ化ビニリデン重合体がフッ化ビニリデンと共重合可能な単量体に由来する構成単位を含み、当該単量体がヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレンおよびフルオロアルキルビニルエーテル、からなる群から選ばれる一以上の化合

物であると、ポリマーゲル電解質の形成過程における加熱工程の加熱温度を低下、または加熱時間を短縮させることができ、電解液の分解を抑制することができる。よって上記構成によれば、樹脂分散電解液から形成されるポリマーゲル電解質の性能および生産性を高める観点からより効果的である。

[0074] また、本実施形態に係る樹脂分散電解液において、フッ化ビニリデン重合体は、フッ化ビニリデンに由来する構成単位とヘキサフルオロプロピレンに由来する構成単位とを含み、フッ化ビニリデン重合体におけるヘキサフルオロプロピレンに由来する構成単位の含有量が35質量%未満、フッ化ビニリデン重合体の融点が117℃以上であることが好ましい。前記の構成によれば、HFP由来のフッ化ビニリデン重合体の粒子を含有する樹脂分散電解液において、所望の温度範囲において良好な分散性（流動性、分散安定性）を実現する観点からより一層効果的である。また、前記の構成によれば、ポリマーゲル電解質形成過程における加熱温度が適当な温度条件となる観点からより一層効果的である。

[0075] また、本実施形態に係る樹脂分散電解液において、粒子の一次粒径が10nm～1μmであることによれば、粒子が樹脂分散電解液中でより微細に分散する。よって、上記の構成は、分散安定性に優れ、均質なポリマーゲル電解質を形成できる観点からより一層効果的である。

[0076] また、本実施形態に係る樹脂分散電解液において、非水電解液が非水溶媒と電解質とを含有し、非水溶媒が、プロピレンカーボネート、エ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、およびメチルエチルカーボネートからなる群から選択される一以上の化合物であることは、フッ化ビニリデン重合体の分散安定性の観点からより一層効果的である。

[0077] また、本実施形態に係る樹脂分散電解液において、電解質が、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選択される一以上の化合物であることは、樹脂分散電解液を二次電池のポリマーゲル電解質の製造に適用する観点からより一層効果的

である。

[0078] また、本実施形態に係るポリマーゲル電解質は、前述の樹脂分散電解液から形成されている。当該ポリマーゲル電解質は、ポリマーゲル電解質が形成されるべき部分に樹脂分散電解液を流し込み、所望の温度で加熱（プレス）および冷却することで形成される。よって、上記の構成によれば、粘性の高い流体では十分に均一に充填されない部分にも十分に充填し得るポリマーゲル電解質を提供することができる。

[0079] また、本実施形態に係るセパレータは、上記のポリマーゲル電解質を備える。上記の構成によれば、ポリマーゲル電解質が内部に十分均一に充填しており、また必要に応じて十分な厚さで表面をポリマーゲル電解質で覆われた、二次電池に適用されるセパレータを提供することができる。

[0080] また、本実施形態に係る電極は、上記のポリマーゲル電解質を備えている。上記の構成によれば、十分にポリマーゲル電解質で覆われた、二次電池に適用される電極を提供することができる。

[0081] また、本実施形態に係るポリマーゲル電解質の製造方法は、前述の樹脂分散電解液を所望の温度で加熱（プレス）、冷却することによりゲル化させるポリマーゲル電解質の製造方法である。上記の構成によれば、所望の加熱温度で分散粒子を溶融、冷却後ポリマーゲル電解質を形成することが可能である。よって、上記の構成によれば、樹脂分散電解液中の電解液の分解により、所望の電池容量が得られなくなることを抑制することができる。

[0082] また、本実施形態に係るポリマーゲル電解質の製造方法において、前述の粘度を V_D 、非水溶媒の粘度を V_E としたときに V_D/V_E が200以下であると、樹脂分散電解液における十分な流動性を有することから、細部にも均一に充填するポリマーゲル電解質を形成する観点からより一層効果的である。

[0083] また、本実施形態に係る二次電池は、正極と、負極と、両極間に配置されるセパレータと、これらの間に一体的に介在する前述のポリマーゲル電解質とを有する。上記の構成によれば、電池要素を収容した電池容器に注入された樹脂分散電解液を所望の加熱温度で短時間加熱（プレス）後冷却すること

によって、電池要素の細部にまで十分に充満したポリマーゲル電解質が形成され得る。したがって、上記の構成によれば、ラミネートフィルム型に限定されない円筒型および角型をはじめとする種々の形態の電池に適用可能な、高性能かつ長寿命の、より高い信頼性を有する二次電池を提供することができる。また、上記の構成によれば、熱劣化が抑制されたポリマーゲル電解質および二次電池を提供することができる。

[0084] また、本実施形態に係る二次電池の製造方法は、正極、負極およびこれらの間に配置されるセパレータを含む電池要素が収容された電池容器に、前述の樹脂分散電解液を注入する工程と、電池容器を加熱（プレス）、冷却して樹脂分散電解液をゲル化させてポリマーゲル電解質を形成する工程とを含む。そして、ポリマーゲル電解質は、正極、負極およびセパレータのそれぞれの間に一体的に介在する。上記の構成によれば、電池要素を収容した電池容器に注入された樹脂分散電解液を所望の温度で短時間加熱（プレス）することによって、電池要素の細部にまで十分に充満したポリマーゲル電解質を形成することが可能である。したがって、上記の構成によれば、ラミネートフィルム型に限定されない円筒型および角型をはじめとする種々の形態の電池に適用可能な高性能かつ長寿命の、より高い信頼性を有する二次電池を製造することができる。

[0085] また、本実施形態に係る二次電池の製造方法において、前述の粘度を V_D 、非水溶媒の粘度を V_E としたときに V_D/V_E が 200 以下であると、樹脂分散電解液における十分な流動性を有することから、細部にも均一に充満するポリマーゲル電解質を形成する観点からより一層効果的である。

[0086] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0087] <樹脂粒子の準備>

フッ化ビニリデン重合体の樹脂粒子として以下の樹脂粒子 1 ～ 18 を準備した。

[0088] [樹脂粒子の製造例 1]

オートクレーブに 330 質量部の水をいれ、脱気後、1 質量部のパーフルオロオクタン酸アンモニウム塩（PFOA）を入れ、次いで 18 質量部のフッ化ビニリデン（VDF）と 7 質量部のヘキサフルオロプロピレン（HFP）とを入れた。

[0089] オートクレーブ中の液体を攪拌下で 80℃ に昇温後、オートクレーブに、0.06 質量部の過硫酸アンモニウム（APS）を入れ、圧力が 2.5 MPa を維持するように更に 75 質量部の VDF を連続添加した。缶内圧力が 1.5 MPa に下がった時点で重合反応を終了し、VDF-HFP 共重合体ラテックスを得た。得られた VDF-HFP 共重合体ラテックスを粉体化し、樹脂粒子 1 を得た。なお、昇温後かつ降圧前に VDF の連続添加を開始する重合方法を重合方法 A とする。

[0090] [樹脂粒子の製造例 2]

オートクレーブに 330 質量部の水をいれ、脱気後、0.7 質量部の PFOA を仕込み、0.1 質量部の酢酸エチルと 29.7 質量部の VDF と 7 質量部の HFP とを前記オートクレーブに入れた。

[0091] オートクレーブ中の液体を攪拌下で 80℃ に昇温後、オートクレーブに、0.06 質量部の APS を入れ、重合を開始した。缶内圧力が 2.5 MPa に下がった時点でオートクレーブに更に 63.3 質量部の VDF を連続して添加（後添加）して、缶内圧力を 2.5 MPa に維持した。後添加終了後、缶内圧力が 1.5 MPa に下がった時点で重合反応を終了し、VDF-HFP 共重合体ラテックスを得た。得られた VDF-HFP 共重合体ラテックスを、粉体化し樹脂粒子 2 を得た。なお、昇温後かつ降圧後に VDF を連続添加する重合方法を重合方法 B とする。

[0092] [樹脂粒子の製造例 3]

PFOA の量を 0.7 質量部、VDF の量を 29.7 質量部、後から添加

するVDFの量を63.3質量部とし、PFOAとともに0.1質量部の酢酸エチルを添加したこと以外は樹脂粒子の製造例1と同様にして樹脂粒子3を得た。

[0093] [樹脂粒子の製造例4]

初めに仕込むVDFの量を24.7質量部、HFPの量を12質量部とした以外は樹脂粒子の製造例2と同様にして樹脂粒子4を得た。

[0094] [樹脂粒子の製造例5]

PFOAの量を0.5質量部、酢酸エチルの量を0.15質量部、初めに仕込むVDFの量を33.7質量部、HFPの量を3質量部、APSの量を0.05質量部とした以外は樹脂粒子の製造例2と同じ方法で樹脂粒子5を得た。

[0095] [樹脂粒子の製造例6]

PFOAの量を1.2質量部、酢酸エチルの量を0.05質量部、VDFの量を31.7質量部、HFPの量を5質量部とした以外は樹脂粒子の製造例2と同じ方法で樹脂粒子6を得た。

[0096] [樹脂粒子の製造例7]

PFOAの量を0.7質量部、VDFの量を24.7質量部、HFPの量を12質量部、後から添加するVDFの量を63.3質量部とし、PFOAとともに0.1質量部の酢酸エチルを添加した以外は樹脂粒子の製造例1と同じ方法で樹脂粒子7を得た。

[0097] [樹脂粒子の製造例8]

オートクレーブに330質量部の水をいれ、脱気後、1質量部のPFOAと0.25質量部の酢酸エチルとを入れ、次いで25.7質量部のVDFと8質量部のHFPを入れた。

[0098] 攪拌下で80℃に昇温後、0.06質量部の過硫酸アンモニウム（APS）を入れ、重合を開始した。缶内圧力が2.5MPaに下がった時点で、更に架橋剤として3質量部のパーフルオロジビニルエーテル（PFDE）を加えた後、63.3質量部のVDFを連続して添加（後添加）し、缶内圧力

を 2.5 MPa に維持した。後添加終了後、缶内圧力が 1.5 MPa に下がった時点で重合反応を終了し、VDF-HFP 共重合体ラテックスを得た。得られた VDF-HFP 共重合体ラテックスを粉体化し、樹脂粒子 8 を得た。

[0099] [樹脂粒子の製造例 9]

オートクレーブに 330 質量部の水をいれ、脱気後、1 質量部の PFOA を仕込み、0.05 質量部の酢酸エチル、9 質量部の VDF、30 質量部の HFP をオートクレーブにさらに入れた。

[0100] オートクレーブ内の液体を攪拌下で 80℃ に昇温後、オートクレーブに、0.1 質量部の APS を入れ、重合を開始した。缶内圧力が 2.5 MPa に下がった時点で、架橋剤として 1 質量部のパーフルオロジビニルエーテル (PFDE) を加え、更に 60 質量部の VDF を連続して添加し、缶内圧力を 2.5 MPa に維持した。添加終了後、缶内圧力が 1.5 MPa に下がった時点で重合反応を終了し、コア粒子の分散液として、VDF-HFP 共重合体ラテックスを得た。

[0101] 次いで、オートクレーブにイオン交換水 700 質量部を入れ、脱気後、コア粒子の分散液 100 質量部、PFOA 0.5 質量部を仕込み、酢酸エチル 0.05 質量部、VDF 100 質量部を上記オートクレーブ中に添加した。オートクレーブ内の液体を攪拌下で 80℃ に昇温後、オートクレーブ内に APS を入れて重合を開始した。この時の缶内圧力は 4.09 MPa であった。反応開始後、1.5 MPa まで圧力が低下した時点でシェル部の重合を完了とし、VDF-HFP 共重合体のコア粒子と、PVDF のシェルとを有するコアシェル型の粒子を含むラテックスを得た。得られたコアシェル型粒子のラテックスを粉体化し、樹脂粒子 9 を得た。

[0102] [樹脂粒子の製造例 10]

オートクレーブに 333 質量部の水をいれた。脱気後、1.3 質量部の PFOA を仕込み、次いで、0.25 質量部の酢酸エチル、20 質量部の VDF、30 質量部の CTFE、および架橋剤として 0.5 質量部のパーフルオ

ロジビニルエーテル（PFDVE）をチャージポットに入れた。

[0103] このモノマー混合物の一部（27質量部相当）をオートクレーブ中に一括添加した。オートクレーブ中の液体を攪拌下で80℃に昇温後、オートクレーブに、0.06質量部のAPSを入れ、重合開始した。缶内圧力が2.5MPaに下がった時点で更にモノマー混合物の残りの部分（23質量部相当）を連続して添加し、缶内圧力を2.5MPaに維持した。添加終了後、缶内圧力が1.5MPaに下がった時点で重合反応を終了し、コア粒子の分散液としてVDF-CFTE共重合体ラテックスを得た。

[0104] 予めチャージポットにVDF50質量部および酢酸エチル0.25質量部を入れ、モノマー混合物を準備した。上記コア粒子の重合に続けて、オートクレーブ内の液体を攪拌下で80℃に昇温後、オートクレーブ内の圧力が一定に保たれるようにモノマー混合物を連続添加した。缶内圧力が2.5MPaに高圧したところでシェル部の重合を完了とし、VDF-CFTE共重合体のコア粒子と、PVDFのシェルとを有するコアシェル型の粒子を含むラテックスを得た。得られたコアシェル型粒子のラテックスを粉体化し、樹脂粒子10を得た。

[0105] [樹脂粒子の製造例11]

容積2Lのオートクレーブに、イオン交換水256質量部、メチルセルロース0.15質量部、VDF90質量部、HFP10質量部、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート0.4質量部を入れ、29℃で重合した。得られたVDF-HFP共重合体を、95℃で60分間熱処理した後、脱水、水洗し、さらに80℃で20時間乾燥して、VDF-HFP共重合体粒子を得た。この粒子を樹脂粒子11として用いた。

[0106] なお、このような懸濁重合法を重合方法Cとする。

[0107] [樹脂粒子の製造例12]

樹脂粒子の製造例11で得られたフッ化ビニリデン樹脂粉末を篩で篩分し、#140のメッシュを通過し#200のメッシュ上に残った粒子を、樹脂粒子12として得た。

[0108] [樹脂粒子の製造例 1 3]

VDFの量を9.7質量部、HFPの量を27.0質量部とした以外は樹脂粒子の製造例2と同じ方法で樹脂粒子13を得た。なお、後述する固形分変化率に関しては、測定条件において樹脂粒子13が分散せず溶融したため、求められなかった。

[0109] [樹脂粒子の製造例 1 4]

VDFの量を9質量部、HFPの量を37質量部、後から添加するVDFの量を54質量部とした以外は樹脂粒子の製造例2と同じ方法で樹脂粒子14を得た。なお、固形分変化率は、測定条件において樹脂粒子14が分散せず溶融したため、求められなかった。

[0110] [樹脂粒子の製造例 1 5]

PFOAの量を0.7質量部、VDFの量を14.7質量部、HFPの量を22質量部、後から添加するVDFの量を63.3質量部とし、PFOAとともに0.1質量部の酢酸エチルを添加したこと以外は樹脂粒子の製造例1と同じ方法で樹脂粒子15を得た。なお、固形分変化率は、測定条件において樹脂粒子15が分散せず溶融したため、求められなかった。

[0111] [樹脂粒子の製造例 1 6]

PFOAの量を0.7質量部、VDFの量を9.5質量部、HFPの量を27.3質量部、後から添加するVDFの量を63.4質量部とし、PFOAとともに0.1質量部の酢酸エチルを添加したこと以外は樹脂粒子の製造例1と同じ方法で樹脂粒子16を得た。なお、固形分変化率は、測定条件において樹脂粒子16が分散せず溶融したため、求められなかった。

[0112] [樹脂粒子の製造例 1 7]

オートクレーブに275質量部の水をいれ、脱気後、1質量部のPFOAを仕込み、さらにオートクレーブ内に、0.25質量部の酢酸エチル、30.6質量部のVDFを入れた。そして、後から添加するVDFの量を69.4質量部とする以外は樹脂粒子の製造例2と同じ方法で樹脂粒子17を得た。

[0113] [樹脂粒子の製造例 18]

重合時の P F O A の量を 1 質量部、酢酸エチルの量を 0.5 質量部、V D F の量を 80 質量部、C T F E の量を 20 質量部、P F D V E の量を 1 質量部、A P S の量を 0.08 質量部とした以外は樹脂粒子の製造例 10 のコアと同様にして樹脂粒子 18 を得た。なお、固形分変化率は、測定条件において樹脂粒子 18 が分散せず溶融したため、求められなかった。

[0114] なお、上述の製造例のうち、乳化重合によって得られた樹脂粒子の粉体化は、塩析または凍結乾燥による粉体化処理により行った。また、粉体化処理後の乾燥温度は 50℃以下とした。

[0115] 樹脂粒子 1 ～ 18 のそれぞれについて、原料の組成および重合方法を表 1 に示す。表 1 中、括弧内の数値は、H F P のポリマー中への導入量（得られたポリマーにおける H F P 由来の構成単位の含有量）を表す。また、表 1 中の樹脂粒子 9、10 において、上段はコア粒子のモノマーの量を表し、下段はシェルのモノマーの量を表す。なお、樹脂粒子 9、10 におけるコア粒子とシェルとの重量比（コア粒子／シェル）は、いずれも 50／50 である。

[0116]

[表1]

表 1

樹脂粒子 No.	組成 [質量部]				重合方法
	VDF	HFP	CTFE	架橋剤	
1	93	7 (4.7)	—	—	A
2	93	7(4.5)	—	—	B
3	93	7(4.6)	—	—	A
4	88	12 (8.9)	—	—	B
5	97	3(1.4)	—	—	B
6	95	5(2.8)	—	—	B
7	88	12(8.4)	—	—	A
8	89	8	—	3	B
9	69	30	—	1	—
	100	0		—	
10	40	—	60	1	—
	100		0	—	
11	90	10 (7)	—	—	C
12	90	10(7)	—	—	C
13	73	27(25.5)	—	—	B
14	63	37(36.7)	—	—	B
15	78	22(19.9)	—	—	A
16	73	27 (25)	—	—	A
17	100	—	—	—	B
18	80	—	20	1	—

[0117] 樹脂粒子 1 ～ 18 のそれぞれについて、下記の物性を測定した。

(1) 一次粒径

乳化重合で得られた樹脂粒子（樹脂粒子 1 ～ 10、13 ～ 18）について、平均粒子径を動的光散乱法の正則化解析によって算出した。具体的には、BECKMAN COULTER 社製「DelsaMax CORE」を使用し、JIS Z 8828 に準拠してラテックス中の樹脂粒子の粒子径を測定し、正則化解析によって得られる最も大きいピークの値を一次粒子径とした。一方、懸濁重合によって得た樹脂粒子（樹脂粒子 11、12）の一次粒子径は、以下のようにして求めた。すなわち、粉体化した VDF-HFP 共重合体粒子 3000 個の画像を撮影し、画像から長さを測定可能な任意の画像解析ソフトを用いて撮影された各粒子が円形と仮定した場合の樹脂粒子の粒径の平均値を算出し、一次粒子径とした。

[0118] (2) 分散粒径

樹脂粒子 1～18 のそれぞれを、プロピレンカーボネートに 5 質量%になるように 40℃で分散させた後、攪拌した状態で室温に戻して分散液 A を作製した。分散液 A 中の粒子の分散粒径を、粒度分析計 Microtrac MT3300EXII (Microtrac BELL 社製) を用いて湿式方にて測定した。サンプル循環ラインおよび混合槽にエタノールを入れ、分散液を混合槽内 (容積約 200 mL) に適量滴下したのち、超音波を 180 秒間照射して粒径を測定し、体積基準の粒度分布における積算値 50% の粒径 (D_{v50}) を分散粒径とした。

[0119] (3) 融点

得られた樹脂粒子の融点は、樹脂粒子を粉体化したのちフィルムを作製し、このフィルムを用いて測定を行った。フィルムは、剥離剤を噴霧した 2 枚のアルミ箔の間に、縦 5 cm × 横 5 cm × 厚み 150 μ m の鋳型と樹脂粒子約 1 g を挟み、230℃でプレスして作製した。得られたフィルムを用いて、樹脂の融点を、DSC (METTLER 社製 DSC-1) を用いて ASTM D 3418 に準拠して測定した。DSC 曲線における最大ピークの温度を樹脂粒子 1～18 のそれぞれの融点 T_m (℃) とした。

[0120] (4) 固形分変化率

樹脂粒子 1～18 のそれぞれについて、容器内においてプロピレンカーボネートに 5 質量%になるように 40℃で分散させた後、攪拌した状態で室温に戻して分散液 B を作製した。攪拌した状態で分散液を室温に戻し、攪拌した状態で分散液から約 2 g を分取し、これを分散直後サンプルとした。残りの分散液 5 mL を 10 mL 試験管に入れ、15 分間静置し、上澄み 2 mL を分取し、15 分後サンプルとした。分散直後サンプルと 15 分後サンプルを 150℃で 3 時間乾燥させ、分散直後サンプルの固形分率 W_1 と 15 分後サンプルの固形分率 W_2 とを算出し、静置前後における固形分率の変化率を下記式 (2) より算出した。

[0121]

[数3]

$$\text{固形分変化率(\%)} = \left(1 - \frac{W2}{W1}\right) \times 100 \quad (2)$$

[0122] (5) 濁度

樹脂粒子1～18のそれぞれを、プロピレンカーボネートに1質量%になるように60℃で分散（または溶融）させ、分散液Cを作製した。20±2℃にて、濁度計「NDH2000」（日本電色工業社製）を用いて測定方法3（JIS K71361に準じた方法）で分散液Cの濁度を測定した。

[0123] (6) 粘度（粘度、粘度比および粘度ピーク温度）

樹脂粒子1～18のそれぞれについて、プロピレンカーボネートに5質量%になるように40℃で分散させ、分散液Dを作製した。25℃から80℃の範囲にて、粘弾性測定装置「ARES-G2」（TAインスツルメント社製）を用いて分散液Dの粘度を測定した。同様にプロピレンカーボネートの粘度を測定した。そして、25℃での分散液Dの粘度を V_D 、プロピレンカーボネートの粘度を V_E とし、粘度比として粘度 V_E に対する粘度 V_D の比 V_D/V_E を求めた。

[0124] また、上記の測定温度範囲において上記分散液の粘度が最大となるときの温度を粘度ピーク温度として求めた。

[0125] (7) 接着性

樹脂粒子1～18のそれぞれについて、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）との混合液（EC/EMC=3/7）に1.2M LiPF₆（ビニレンカーボネート（VC）1%）を含む分散媒に、40℃で分散させ、分散液Eを作製した。負極（BTR918/SP/SBR/CMC=95/2/2/1）の塗工面とセパレータ（ポリエチレン製単層セパレータ、厚み20μm）とを対向させた状態で、負極とセパレータとをアルミラミネートフィルム内に入れ、アルミラミネートセルを形成した。このアルミラミネートセル内に分散液Eを180μL注液し、真空封止後、一晩静置した。

[0126] 上記アルミラミネートセルを、50～100℃の範囲で任意の温度に昇温

したプレス機を用いて、面圧約1.7 MPaで3分間熱プレスを行った。このサンプルから負極およびセパレータを取り出し、負極側を固定して、引張試験機（ORIENTEC社製「STA-1150 UNIVERSAL TESTING MACHINE」）を使用し、ヘッド速度200 mm／分で、180°剥離試験を行い、剥離強度を測定した。各プレス温度で得られた剥離強度の中で最も高い剥離強度を、樹脂粒子1～18それぞれの接着性（gf・mm）とした。剥離強度が0.1 gf／mm以上であれば部材間の接着が良好であると判断できる。

[0127] 樹脂粒子1～18の上記物性を表2に示す。

[0128]

[表2]

表 2

樹脂粒子 No.	一次粒径 [nm]	分散粒径 [μm]	融点 [°C]	固形分 変化率 [%]	濁度 [%]	粘度 [mPa・s]	粘度比	粘度 ¹ 温度 [°C]	接着性 [gf/mm]
1	148	20.7	148	44.7	23.0	0.0037	1.9	63.4	0.88
2	153	17.7	145	12.5	11.8	0.0037	1.9	59.7	0.43
3	137	21.0	147	37.2	13.6	0.0035	1.8	61.0	0.52
4	108	29.9	139	20.8	6.5	0.0073	3.7	52.2	0.24
5	191	16.6	156	9.4	16.3	0.0034	1.7	67.0	0.47
6	137	17.0	150	11.2	18.2	0.0033	1.7	64.4	0.24
7	125	26.5	137	11.2	5.5	0.0037	1.9	51.8	0.33
8	170	20.1	140	23.3	11.5	0.0036	1.8	58.5	0.30
9	199	24.9	162	3.5	36.1	0.0063	3.2	76.9	1.00
10	135	33.1	163	2.9	11.0	0.0166	8.5	80 以上	1.50
11	170000	263.6<	155	98.0	—	—	—	—	—
12	90000	220.8<	155	96.4	—	—	—	—	—
13	183	—	134	—	19.7	0.4444	226.2	25.0	—
14	190	—	115	—	54.5	0.5505	280.2	25.0	—
15	180	—	116	—	10.1	0.4744	241.5	25.0	—
16	213	—	110	—	3.0	0.7921	403.1	25.0	—
17	125	17.1	164	18.6	4.3	0.0035	1.8	73.5	0.11
18	154	—	83	—	1.4	0.3750	190.8	25.0	—

[0129] 表 2 から明らかなように、樹脂粒子 1 ～ 10 および 17 は、いずれも、非

水溶媒を分散媒とする非水系分散液において良好な分散性を有している。また、上記の樹脂粒子は、粘度の評価結果から、当該分散液中において、樹脂粒子の融点よりも十分低い室温よりも十分に高い温度に粘度ピーク温度（非水溶媒中で溶融する温度）があることがわかる。そして、上記の樹脂粒子は、いずれも、十分に小さい分散粒径を有することから、十分な分散性（流動性、分散安定性）を有している。

[0130] 一方、樹脂粒子 11～16 および 18 は、いずれも、少なくとも非水系分散液の分散性が不十分である。

[0131] 樹脂粒子 11、12 については、分散粒径が大きく、固形分変化率が大きい。このため、当該分散液中における樹脂粒子の分散性が不十分である。また、沈降速度が著しく速いため、濁度を求めることができなかった。また、同様に沈降速度が速いため測定前に粒子が沈降してしまい均一サンプルを一定量採取することができず、粘度、粘度比および粘度ピーク温度、接着性を求めることができなかった。

[0132] 樹脂粒子 13～16 および 18 については、上記非水系分散液中で粒子が溶融してしまい、当該分散液における粘度が高かった。そのため、アルミラミネートセル内に分散液 E を注液しても当該セル内に十分に非水電解液が浸透せず、接着性を求めることができなかった。

[0133] [二次電池の製造例 1]

樹脂粒子 1 を用い、以下に示す二次電池の製造方法 A によって二次電池 1 を製造した。

[0134] (製造方法 A)

樹脂粒子 1 を 5 質量%となる量で電解液 1 に添加し、40℃で 1 時間攪拌して樹脂分散電解液 1 を調製する。電解液 1 としては、1.2 M LiPF₆。

(ビニレンカーボネート (VC) 1%) を含む、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) との混合液 (EC/EMC = 3/7) を用いる。電解液 1 は非水電解液に相当する。

[0135] 一方で、正極、負極およびセパレータを、セパレータが電極間に位置する

ように積層した電池要素をラミネートセルに收容する。金属箔と樹脂層とのラミネートシートで形成された袋状の容器であり、電池容器に相当する。

[0136] 電池要素を收容したラミネートセルに樹脂分散電解液 1 を注入し、ラミネートセルの開口部をヒートシールにより真空封止する。

[0137] 封止したラミネートセルを 25℃で 24 時間静置し、その後、80℃で 3 分間加熱後、冷却して、ラミネートセル中の樹脂分散電解液 1 をゲル化させる。

[0138] [二次電池の製造例 2～4]

二次電池の製造方法 A に代えて以下に示す二次電池の製造方法 B～D のそれぞれを採用する以外は二次電池の製造例 1 と同様にして、二次電池 2～5 のそれぞれを製造した。

[0139] (製造方法 B)

樹脂粒子 1 を加熱押出成形によりシートに成形して樹脂シート 1 を作製する。

[0140] 正極、負極、セパレータおよび樹脂シート 1 を重ねて電池要素を作製する。電池要素において、セパレータは、正極および負極の間に配置され、樹脂シート 1 は、それらのそれぞれの間に配置される。

[0141] 作製した電池要素をラミネートセルに收容する。

[0142] 電池要素を收容したラミネートセルに電解液 1 を注入し、ラミネートセルの開口部をヒートシールにより真空封止する。

[0143] 封止したラミネートセルを 25℃で 24 時間静置し、その後、100℃で 3 分間加熱後、冷却してラミネートセル中の樹脂シート 1 をゲル化させる。

[0144] (製造方法 C)

樹脂粒子 1 を 5 質量%の濃度となる量でジメチル硫酸 (DMSO) に溶解し、樹脂粒子 1 の DMSO 溶液を調製する。当該 DMSO 溶液をガラス板に塗布する。そして、当該ガラス板を水中に浸漬し、その後乾燥する相分離法によって、多孔樹脂シート 1 を作製する。

[0145] 正極、負極、セパレータおよび多孔樹脂シート 1 を重ねて電池要素を作製

する。電池要素において、セパレータは、正極および負極の間に配置され、多孔樹脂シート 1 は、それらのそれぞれの間に配置される。

[0146] 作製した電池要素をラミネートセルに收容する。

[0147] 電池要素を收容したラミネートセルに電解液 1 を注入し、ラミネートセルの開口部をヒートシールにより真空封止する。

[0148] 封止したラミネートセルを 25℃で 24 時間静置し、その後、100℃で 3 分間加熱後冷却してラミネートセル中の多孔質シート 1 をゲル化させる。

[0149] (製造方法 D)

1 質量部の樹脂粒子 1 を、1 質量部のプロピレンカーボネート (PC) と 10 質量部のテトラヒドロフラン (THF) との混合溶媒中で溶融し、樹脂粒子 1 の混合溶媒溶液を調製する。当該混合溶媒溶液をガラス板に塗布する。次いでガラス板を 150℃で 3 時間加熱してガラス板上の塗膜から THF を留去させる希釈溶媒揮発法によって PC 含有樹脂シート 1 を作製する。PC 含有樹脂シートを電解液 2 (EC/PC=1/1、1.2M LiPF₆) に 2 時間以上浸漬し、浸漬後、余分な電解液 2 を除去する。

[0150] 正極、負極、セパレータおよび電解液 2 に浸漬後の PC 含有樹脂シート 1 を重ねて電池要素を作製する。電池要素において、セパレータは、正極および負極の間に配置され、PC 含有樹脂シート 1 は、それらのそれぞれの間に配置される。

[0151] 作製した電池要素をラミネートセルに收容する。

[0152] ラミネートセルの開口部をヒートシールにより封止する。

[0153] 封止したラミネートセルを 25℃で 24 時間静置する。

[0154] [二次電池の製造例 5、6]

樹脂粒子 1 に代えて樹脂粒子 10 を用いる以外は二次電池の製造例 1 と同様にして、二次電池 5 を製造した。また、樹脂粒子 1 に代えて樹脂粒子 10 を用い、二次電池の製造方法 A に代えて以下に示す二次電池の製造方法 A-2 を採用する以外は二次電池の製造例 1 と同様にして、二次電池 6 を製造した。

[0155] (製造方法 A-2)

樹脂粒子 10 を 5 質量%の濃度となる量で電解液 1 に添加し、40℃で 1 時間攪拌して樹脂分散電解液 10 を調製する。

[0156] 以下、ラミネートセルを封止し、25℃で 24 時間静置した後の加熱処理の温度を 100℃に変更する以外は、製造方法 A と同様にして二次電池を製造する。

[0157] [二次電池の製造例 7、8]

樹脂粒子 1 に代えて樹脂粒子 8 を用いる以外は二次電池の製造例 1 と同様にして、二次電池 7 を製造した。また、樹脂粒子 1 に代えて樹脂粒子 8 を用い、二次電池の製造方法 A に代えて二次電池の製造方法 A-2 を採用する以外は二次電池の製造例 1 と同様にして、二次電池 8 を製造した。

[0158] [評価]

二次電池 1～8 のそれぞれについて、ラミネートセルを開き、電池要素を構成する部材間の接着性を測定した。より具体的には、引張試験機 (ORIENTEC 社製「STA-1150 UNIVERSAL TESTING MACHINE」) を使用し、ヘッド速度 200 mm/分で、180° 剥離試験を行い、負極側の剥離強度を測定した。剥離強度が 0.1 gf/mm 以上であれば実用上問題ないと判断できる。二次電池の製造方法および評価結果を表 3 に示す。

[0159] [表 3]

表 3

二次電池 No.	二次電池の 製造方法	接着性 [gf/mm]
1	A	0.88
2	B	検出下限以下
3	C	検出下限以下
4	D	検出下限以下
5	A	1.50
6	A-2	1.00
7	A	0.30
8	A-2	0.14

[0160] 表 3 から明らかなように、二次電池 1 および 5～8 は、いずれも、電池要

素内においても十分に強い接着性を有している。この理由は、以下のように考えられる。すなわち、樹脂分散電解液をラミネートセルに注入したことによって電池要素の間に樹脂分散電解液が十分均一に、かつ細部にまで十分に充満した。その状態で、3分間という比較的短い加熱時間で樹脂分散電解液中の粒子が溶融した。そして、冷却により、粒子が溶融した樹脂分散電解液が十分にゲル化したため、上記の強い接着性が発現した、と考えられる。

[0161] 一方、二次電池2～4では、電池要素内での接着性が不十分である。これは、電極表面に樹脂シートが配置されており、短時間の加熱では樹脂シートが十分に溶融せず電極表面から内部に十分に浸透できないことから、樹脂分散電解液がゲル化しても十分な接着性が発現されなかったため、と考えられる。

産業上の利用可能性

[0162] 本発明は、二次電池の電解質に好適に用いることができ、本発明により、高い信頼性と性能とを有する二次電池の実現が期待される。

請求の範囲

- [請求項1] 非水電解液と、前記非水電解液に分散しているフッ化ビニリデン重合体の粒子と、を含む樹脂分散電解液であって、
前記粒子の非水溶媒を分散媒とする樹脂分散液での分散粒径が $80\ \mu\text{m}$ 以下であり、
前記フッ化ビニリデン重合体の融点が $117\sim 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、
当該樹脂分散液を容器に収容して攪拌したときに、攪拌状態にある当該樹脂分散液の固形分率と、攪拌停止後の静置時における当該樹脂分散液の上層部の固形分率との変化率が 90% 以下である、樹脂分散電解液。
- [請求項2] 前記粒子は、次の条件を満たす粒子である、請求項1記載の樹脂分散電解液：
・前記粒子を、容器内で、 5% の濃度でプロピレンカーボネートに $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で攪拌しながら分散させた分散液において、攪拌しながら分散液を室温に戻し、室温に戻った時点における当該分散液の固形分率と、攪拌停止後に 15 分間静置させた時点の当該分散液の上層部の固形分率との変化率が 60% 以下となる。
- [請求項3] 前記樹脂分散液の $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ における粘度を V_D 、前記非水溶媒の粘度を V_E としたときに V_D/V_E が 200 以下である、請求項1または2に記載の樹脂分散電解液。
- [請求項4] 前記フッ化ビニリデン重合体は、フッ化ビニリデンと共重合可能な単量体に由来する構成単位を含み、当該単量体はヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレンおよびフルオロアルキルビニルエーテル、からなる群から選ばれる一種以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂分散電解液。
- [請求項5] 前記フッ化ビニリデン重合体は、フッ化ビニリデンに由来する構成単位とヘキサフルオロプロピレンに由来する構成単位とを含み、

前記フッ化ビニリデン重合体におけるヘキサフルオロプロピレンに由来する構成単位の含有量が35質量%未満、フッ化ビニリデン重合体の融点が117℃以上である、請求項4に記載の樹脂分散電解液。

[請求項6] 前記粒子の一次粒径が10nm～1μmである、請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂分散電解液。

[請求項7] 前記非水電解液は、非水溶媒と電解質とを含有し、
前記非水溶媒は、プロピレンカーボネート、エ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、およびメチルエチルカーボネートからなる群から選択される一以上の化合物である、請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂分散電解液。

[請求項8] 前記電解質は、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選択される一以上の化合物である、請求項7に記載の樹脂分散電解液。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載された樹脂分散電解液から形成されたポリマーゲル電解質。

[請求項10] 請求項9に記載のポリマーゲル電解質を備えたセパレータ。

[請求項11] 請求項9に記載のポリマーゲル電解質を備えた電極。

[請求項12] 樹脂分散電解液を加熱またはプレスを伴う加熱をし、冷却することによりゲル化させるポリマーゲル電解質の製造方法であって、

前記樹脂分散電解液に、請求項1～8のいずれか一項に記載の樹脂分散電解液を用いる、ポリマーゲル電解質の製造方法。

[請求項13] 前記粒子の非水溶媒を分散媒とする樹脂分散液の25℃における粘度を V_D 、前記非水溶媒の粘度を V_E としたときに V_D/V_E が200以下である、請求項12に記載のポリマーゲル電解質の製造方法。

[請求項14] 正極と、負極と、両電極の間に配置されるセパレータと、これらの間に一体的に介在する請求項9に記載のポリマーゲル電解質と、を有する二次電池。

[請求項15] 正極、負極およびこれらの間に配置されるセパレータを含む電池要素が収容された電池容器に樹脂分散電解液を注入する工程と、前記電池容器を加熱またはプレスを伴う加熱をし、冷却して前記樹脂分散電解液をゲル化させてポリマーゲル電解質を形成する工程と、を含み、前記ポリマーゲル電解質が正極、負極およびセパレータのそれぞれの間に一体的に介在する二次電池の製造方法であって、

前記樹脂分散電解液に、請求項1～8のいずれか一項に記載の樹脂分散電解液を用いる、二次電池の製造方法。

[請求項16] 前記粒子の非水溶媒を分散媒とする樹脂分散液の25℃における粘度を V_D 、前記非水溶媒の粘度を V_E としたときに、 V_D/V_E が200以下である、請求項15に記載の二次電池の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0567 (2010.01) i, H01M2/16 (2006.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0565 (2010.01) i, H01M10/0568 (2010.01) i, H01M10/0569 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M10/0567, H01M2/16, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0565, H01M10/0568, H01M10/0569

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-204136 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 30 July 1999, paragraph [0016] (Family: none)	1-16
A	JP 11-86630 A (GS YUASA CORPORATION) 30 March 1999, paragraph [0009] (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 15.10.2019	Date of mailing of the international search report 21.10.2019
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/JP2019/034795

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 10-261437 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 29 September 1998, paragraph [0041] & EP 0858119 A2, comparative example 1	1-16
A	JP 2006-104391 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 20 April 2006, claims (Family: none)	1-16
A	JP 2003-282061 A (ZEON CORPORATION) 03 October 2003, paragraph [0054] & US 2005/0069769 A1, paragraphs [0100]-[0102] & WO 2003/036744 A1 & CN 1602558 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0567(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0565(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

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. H01M10/0567, H01M2/16, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0565, H01M10/0568, H01M10/0569

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

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
A	JP 11-204136 A(トヨタ自動車株式会社) 1999.07.30, 段落[0016] (ファミリーなし)	1-16
A	JP 11-86630 A(株式会社ユアサコーポレーション) 1999.03.30, 段落[0009] (ファミリーなし)	1-16

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

15.10.2019

国際調査報告の発送日

21.10.2019

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)

近藤 政克

4 X

9 7 3 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 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
A	JP 10-261437 A(松下電器産業株式会社) 1998. 09. 29, 段落[0041] &EP 0858119 A2, Comparative Example 1	1 — 1 6
A	JP 2006-104391 A(ダイキン工業株式会社) 2006. 04. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 — 1 6
A	JP 2003-282061 A(日本ゼオン株式会社) 2003. 10. 03, 段落[0054] &US 2005/0069769 A1, 段落[0100] — [0102] &WO 2003/036744 A1 &CN 1602558 A	1 — 1 6