(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
2016 年 1 月 28 日(28.01.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/013223 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/003694

(22) 国際出願日: 2015 年 7 月 23 日(23.07.2015)

(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 2014-152017 2014 年 7 月 25 日(25.07.2014) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 豊田　裕次郎(TOYODA, Yujiro); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村　憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号　霞が関コモンゲート西館３６階 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POROUS MEMBRANE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : リチウムイオン二次電池用多孔膜およびリチウムイオン二次電池

(57) **Abstract**: The objective of the present invention is to provide a technique for capturing, in a secondary battery, transition metal ions such as cobalt ions eluted from a positive electrode active material into an electrolyte solution. This porous membrane for a lithium ion secondary battery contains non-conductive particles and a particulate polymer, wherein said particulate polymer includes an aliphatic conjugated diene monomer unit in a proportion exceeding 85 mass%, and the cobalt concentration of a film, which has a thickness of 500 μm and a diameter of 12 mm and is formed from the particulate polymer, after being immersed in a prescribed cobalt chloride solution at 25 °C for five days is 300 mass ppm or more.

(57) 要約: 本発明は、正極活物質から電解液中に溶出したコバルトイオン等の遷移金属イオンを二次電池中で捕捉する技術を提供することを目的とする。本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、非導電性粒子と、粒子状重合体とを含有するリチウムイオン二次電池用多孔膜であって、前記粒子状重合体は、脂肪族共役ジエン単量体単位を８５質量%超の割合で含み、前記粒子状重合体から形成される厚さ５００μｍ、直径１２ｍｍのフィルムを所定の塩化コバルト溶液に２５℃で５日間浸漬した後の、該フィルム中のコバルト濃度が、３００質量ｐｐｍ以上である。

WO 2016/013223 A1

明　細　書

発明の名称 ：

リチウムイオン二次電池用多孔膜およびリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用多孔膜およびリチウムイオン二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。そしてリチウムイオン二次電池は、一般に、正極、負極、および、正極と負極とを隔離して正極と負極との間の短絡を防ぐセパレータなどの電池部材を備えている。

[0003] ここで、近年、リチウムイオン二次電池においては、耐熱性や強度を向上させた電池部材として、非導電性粒子と結着材とを含む多孔膜を有する電池部材が使用されている。具体的には、集電体上に設けた電極合材層上に更に多孔膜を形成してなる電極や、セパレータ基材上に多孔膜を形成してなるセパレータや、多孔膜のみからなるセパレータが電池部材として使用されている。そして、それらの多孔膜を有する電池部材を使用したリチウムイオン二次電池の更なる高性能化を目的として、多孔膜の改良が盛んに行われている（例えば、特許文献１、２参照）。

具体的には、例えば特許文献１では、脂肪族共役ジエン系単量体単位を５～８５質量％含有するカルボキシ変性ジエン系重合体を結着材として使用することで、結着材の凝集を抑制しつつ多孔膜の結着性を向上させる技術が提案されている。

また、特許文献２では、スチレン樹脂およびガラス転移温度が１５℃以下の重合体を結着材として使用することで、多孔膜の柔軟性を向上させると共に、二次電池のサイクル特性を向上させる技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１１－１６５４３０号公報

特許文献2：国際公開第２０１０／０２４３２８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、近年、電池容量の大容量化などの観点から、リチウムイオン二次電池の正極の電極合材層（正極合材層）として、遷移金属を含有する正極活物質（例えば、ＬｉＣｏO_2等）を含む正極合材層が使用されている。しかし、遷移金属を含有する正極活物質を使用したリチウムイオン二次電池では、その使用に伴う副反応等により、正極活物質中の遷移金属（例えば、ＬｉＣｏO_2の場合にはコバルト）が電解液中に遷移金属イオンとして溶出する場合がある。そして、正極から電解液中に溶出した遷移金属は、負極上で析出し、二次電池の耐膨らみ性やサイクル特性などの寿命特性の悪化を招く虞がある。

[0006] しかしながら、従来、リチウムイオン二次電池においては、多孔膜などの部材自体の物性を向上させることで二次電池の性能を向上させる技術が着目されており、上述した遷移金属の溶出の問題については、十分な検討がなされていなかった。そのため、遷移金属を含有する正極活物質を使用したリチウムイオン二次電池においては、正極活物質から溶出したコバルトイオン等の遷移金属イオンを当該遷移金属イオンが負極付近へと移動する前に二次電池中で捕捉し、負極での遷移金属の析出を防止する技術を提供することが求められている。

[0007] そこで、本発明は、正極活物質から電解液中に溶出したコバルトイオン等の遷移金属イオンを二次電池中で捕捉する技術を提供することで、耐膨らみ性やサイクル特性などの寿命特性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、電池部材を構成する多孔膜に遷移金属イオンの捕捉機能を持たせることにより、正極合材層の正極活物質から電解液中に溶出したコバルトイオン等の遷移金属イオンを二次電池中で捕捉することに着想した。そこで、本発明者は更に検討を重ね、従来は結着性や柔軟性の観点から改良および選択がされていた多孔膜の結着材として、脂肪族共役ジエン単量体単位を特定の割合で含み、且つ所定の性状を有する粒子状重合体を用いることで、多孔膜に非常に高い遷移金属イオン捕捉力を持たせることができることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、非導電性粒子と、粒子状重合体とを含有するリチウムイオン二次電池用多孔膜であって、前記粒子状重合体は、脂肪族共役ジエン単量体単位を８５質量％超の割合で含み、前記粒子状重合体から形成される厚さ５００μｍ、直径１２ｍｍのフィルムを塩化コバルト（$CoCl_2$）溶液に２５℃で５日間浸漬した後の、該フィルム中のコバルト濃度（以下、「遷移金属捕捉能」と称することがある。）が、３００質量ｐｐｍ以上であることを特徴とする。ここで、前記塩化コバルト（$CoCl_2$）溶液は、エチルメチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合物を溶媒（エチルメチルカーボネート：エチレンカーボネート＝７０：３０（質量比））とした、コバルト濃度が１８質量ｐｐｍである溶液と定義される。このように、脂肪族共役ジエン単量体単位を特定の割合で含み、且つ所定の遷移金属捕捉能を有する粒子状重合体を用いれば、正極活物質から溶出した遷移金属イオンを捕捉する能力に優れるリチウムイオン二次電池用多孔膜を得ることができる。

なお、本発明において、「フィルム中のコバルト濃度」は、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）質量分析計を用いて測定することができる。

[0010] ここで、本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、前記粒子状重合体

が、酸基含有単量体単位を０．１質量％以上１５質量％未満の割合で含むことが好ましい。粒子状重合体における酸基含有単量体単位の割合が上述の範囲内であれば、粒子状重合体の形状安定性を十分に向上させることができるとともに、多孔膜の遷移金属捕捉力を更に向上させることができるからである。

[0011] また、本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、前記粒子状重合体の脂肪族共役ジエン単量体単位におけるトランス－１，４結合の割合が、５０モル％以上８０モル％以下であることが好ましい。脂肪族共役ジエン単量体単位におけるトランス－１，４結合の割合が上述の範囲内であれば、より容易な重合条件で粒子状重合体を得ることができる上、多孔膜の柔軟性を向上させることができるとともに、多孔膜の遷移金属捕捉力を更に向上させることができるからである。

なお、本発明において「粒子状重合体の脂肪族共役ジエン単量体単位におけるトランス－１，４結合の割合」とは、粒子状重合体中に存在する全ての脂肪族共役ジエン単量体単位のうちのトランス－１，４結合である単位の割合を意味し、後述するシス－１，４結合およびビニル結合に関しても同様である。

[0012] 更に、本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、前記粒子状重合体の体積平均粒子径Ｄ５０が、２５０ｎｍ以上４００ｎｍ以下であることが好ましい。粒子状重合体の体積平均粒子径Ｄ５０が上述の範囲内であれば、多孔膜のリチウムイオン透過性の悪化、ひいては該多孔膜を備えるリチウムイオン二次電池の寿命特性やレート特性の悪化を抑制することができるとともに、多孔膜の遷移金属捕捉力および耐熱収縮性を十分に向上させることができるからである。

ここで、本発明において粒子状重合体の「体積平均粒子径Ｄ５０」は、レーザー回折法で測定された粒度分布（体積基準）において、小径側から計算した累積体積が５０％となる粒子径を表す。

[0013] なお、上述した本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、遷移金属捕

捉能に優れており、コバルト最大捕捉量が例えば５００質量ｐｐｍ以上３０００質量ｐｐｍ以下となる。

なお、本発明において、「コバルト最大捕捉量」は、高温サイクル試験を行った後の多孔膜中のコバルト濃度から、高温サイクル試験前の多孔膜中のコバルト濃度を差し引いて求められる値である。ここで、高温サイクル試験は、本明細書の実施例に記載の通りに行うことができる。

[0014] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のリチウムイオン二次電池は、遷移金属を含有する正極活物質を含む正極合材層と、上述したリチウムイオン二次電池用多孔膜とを備えることを特徴とする。このように、上述したリチウムイオン二次電池用多孔膜を用いれば、正極活物質から電解液中に溶出した遷移金属イオンを二次電池中で捕捉し、耐膨らみ性やサイクル特性などの寿命特性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

[0015] そして、本発明のリチウムイオン二次電池は、前記正極活物質１００質量部当たり、前記粒子状重合体を０．０５質量部以上２質量部以下の割合で含むことが好ましい。正極活物質１００質量部当たり、粒子状重合体を０．０５質量部以上の割合で含有させれば、正極活物質から電解液中に溶出した遷移金属イオンを二次電池中で十分に捕捉することができる。一方、正極活物質１００質量部当たり、粒子状重合体を２質量部以下の割合で含有させれば、二次電池の内部抵抗の上昇を抑制することができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、正極活物質由来の遷移金属イオンを捕捉する能力に優れるリチウムイオン二次電池用多孔膜を提供することができる。また、本発明によれば、耐膨らみ性やサイクル特性などの寿命特性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] （リチウムイオン二次電池用多孔膜）

本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、非導電性粒子と、特定の粒

子状重合体とを含有し、更に、任意のその他の成分を含有する。そして、本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、本発明のリチウムイオン二次電池を製造する際の部材として用いられる。具体的には、本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、セパレータ基材の上に形成されてセパレータの一部を構成してもよいし、そのままセパレータとして用いてもよいし、集電体上に設けられた電極合材層の上に形成されて電極の一部を構成してもよい。

そして、本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、特定の粒子状重合体を使用しているので、二次電池中において遷移金属イオンを良好に捕捉することができる。

[0018] ＜粒子状重合体＞

粒子状重合体は、通常、水溶性の重合体ではなく、水などの分散媒中において粒子状で存在しており、その粒子形状を維持したまま多孔膜に含有される。

そして、粒子状重合体は、脂肪族共役ジエン単量体単位を８５質量％超、１００質量％以下の割合で含むことを必要とし、任意に、酸基含有単量体単位およびその他の単量体単位を含む。更に、粒子状重合体は、所定の遷移金属捕捉能を有することを必要とする。

なお、粒子状重合体は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

また、本発明において「単量体単位を含む」とは、「その単量体を用いて得た重合体中に単量体由来の構造単位が含まれている」ことを意味する。

[0019] ［脂肪族共役ジエン単量体単位］

脂肪族共役ジエン単量体単位を形成し得る脂肪族共役ジエン単量体としては、１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ブタジエン（イソプレン）、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－クロロ－１，３－ブタジエン（クロロプレン）、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換および側鎖共役ヘキサジエン類などが挙げられる。これらの中でも、粒子状重合体を含む多孔膜の遷移金属イオン捕捉力を効果的に高める観点からは、脂肪族共役ジエン

単量体としては、１，３－ブタジエンが好ましい。

なお、これらの脂肪族共役ジエン単量体は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0020] そして、粒子状重合体における脂肪族共役ジエン単量体単位の割合は、８５質量％を超えて１００質量％以下であることが必要であり、９０質量％以上であることが好ましく、９５質量％以上であることがより好ましく、また、９９質量％以下であることが好ましい。脂肪族共役ジエン単量体単位の割合が８５質量％以下であると、十分な遷移金属イオン捕捉力を有する多孔膜が得られない。

[0021] ［［トランス－１，４結合の割合］］

ここで、脂肪族共役ジエン単量体は、通常、重合反応によって少なくともシス－１，４結合、トランス－１，４結合、およびビニル結合の単量体単位を形成し得る。即ち、例えば１，３－ブタジエンは、通常、重合反応によってシス－１，４結合、トランス－１，４結合、および１，２結合（ビニル結合）の単量体単位を形成し得、例えばイソプレンは、通常、重合反応によってシス－１，４結合およびトランス－１，４結合の単量体単位、並びに１，２結合および３，４結合（ビニル結合）の単量体単位を形成し得る。

そして、粒子状重合体の脂肪族共役ジエン単量体単位においては、トランス－１，４結合の割合が、５０モル％以上であることが好ましく、５５モル％以上であることがより好ましく、５８モル％以上であることが更に好ましく、８０モル％以下であることが好ましく、７５モル％以下であることがより好ましく、７１モル％以下であることが特に好ましい。粒子状重合体の脂肪族共役ジエン単量体単位におけるトランス－１，４結合の割合が上記範囲の下限値以上であれば、多孔膜の遷移金属イオン捕捉力を一層向上させることができる。また、粒子状重合体の脂肪族共役ジエン単量体単位におけるトランス－１，４結合の割合が上記範囲の上限値以下であれば、より容易な重合条件で粒子状重合体を得ることができる上、多孔膜の柔軟性を向上させることができる。

[0022] ［［シス－１，４結合の割合］］

また、粒子状重合体の脂肪族共役ジエン単量体単位においては、多孔膜の柔軟性を確保しつつ、多孔膜の遷移金属イオン捕捉力を向上させる観点からは、シス－１，４結合の割合が、５モル％以上であることが好ましく、７モル％以上であることがより好ましく、１０モル％以上であることが特に好ましく、５０モル％以下であることが好ましく、４０モル％以下であることがより好ましく、３０モル％以下であることが特に好ましい。

[0023] ［［ビニル結合の割合］］

更に、粒子状重合体の脂肪族共役ジエン単量体単位においては、多孔膜の柔軟性を確保する観点からは、ビニル結合の割合が、５モル％以上であることが好ましく、１０モル％以上であることがより好ましく、１５モル％以上であることが特に好ましく、５０モル％以下であることが好ましく、３０モル％以下であることがより好ましく、２０モル％以下であることが特に好ましい。

[0024] なお、粒子状重合体の脂肪族共役ジエン単量体単位における各結合の割合は、重合条件を調整することで調節することができる。そして、粒子状重合体の脂肪族共役ジエン単量体単位における各結合の割合は、ＪＩＳ　Ｋ６２３９のＩＲ法に準拠して求めることができる。

[0025] ［酸基含有単量体単位］

酸基含有単量体単位を形成し得る酸基含有単量体としては、カルボン酸基を有する不飽和単量体、スルホン酸基を有する不飽和単量体、リン酸基を有する不飽和単量体、および、水酸基を有する不飽和単量体が挙げられる。

なお、これらの酸基含有単量体は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0026] ここで、カルボン酸基を有する不飽和単量体としては、例えば、エチレン性不飽和モノカルボン酸およびその誘導体、エチレン性不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物並びにそれらの誘導体などが挙げられる。

エチレン性不飽和モノカルボン酸の例としては、（メタ）アクリル酸、ク

ロトン酸などが挙げられる。そして、エチレン性不飽和モノカルボン酸の誘導体の例としては、２－エチルアクリル酸、イソクロトン酸、α－アセトキシアクリル酸、β－ｔｒａｎｓ－アリールオキシアクリル酸、α－クロロ－β－Ｅ－メトキシアクリル酸、β－ジアミノアクリル酸などが挙げられる。

エチレン性不飽和ジカルボン酸の例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。そして、エチレン性不飽和ジカルボン酸の酸無水物の例としては、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。更に、エチレン性不飽和ジカルボン酸の誘導体の例としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキルなどが挙げられる。

なお、本発明において「（メタ）アクリル」とは、アクリルおよび／またはメタクリルを意味する。

[0027] また、スルホン酸基を有する不飽和単量体としては、例えば、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、（メタ）アクリル酸－２－スルホン酸エチル、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、３－アリロキシ－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。

なお、本発明において「（メタ）アリル」とは、アリルおよび／またはメタリルを意味する。

[0028] 更に、リン酸基を有する不飽和単量体としては、例えば、リン酸－２－（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル－２－（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル－（メタ）アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。

なお、本発明において「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイルおよび／またはメタクリロイルを意味する。

[0029] また、水酸基を有する不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸－２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸－２－ヒドロキシプロピルなどが挙げられる。

[0030] そして、これらの中でも、酸基含有単量体としては、粒子状重合体の形状安定性を高める観点からは、カルボン酸基を有する不飽和単量体が好ましく、エチレン性不飽和モノカルボン酸がより好ましく、（メタ）アクリル酸が特に好ましい。

[0031] また、粒子状重合体における酸基含有単量体単位の割合は、０．１質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましく、１質量％以上であることが特に好ましく、１５質量％未満であることが必要であり、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましい。粒子状重合体の酸基含有単量体単位の割合が０．１質量％以上であれば、粒子状重合体の形状安定性を十分に向上させることができる。また、粒子状重合体の酸基含有単量体単位の割合が１５質量％未満であれば、脂肪族共役ジエン単量体単位の存在により、多孔膜の遷移金属イオン捕捉力を向上させることができる。

[0032] ［その他の単量体単位］

更に、粒子状重合体は、上述した脂肪族共役ジエン単量体単位および酸基含有単量体単位以外のその他の単量体単位を含んでいてもよい。そのようなその他の単量体単位としては、芳香族ビニル単量体単位、ニトリル基含有単量体などが挙げられる。

[0033] ［［芳香族ビニル単量体単位］］

芳香族ビニル単量体単位を形成し得る芳香族ビニル単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。これらの中でも、芳香族ビニル単量体としては、スチレンが好ましい。なお、これらの芳香族ビニル単量体は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0034] ［［ニトリル基含有単量体単位］］

ニトリル基含有単量体単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、α，β－エチレン性不飽和ニトリル単量体が挙げられる。そして、α，β－エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有するα，β－エチレン性不飽和化合物であれば特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル；α－クロロアクリロニトリル、α－ブロモアクリロニトリルなどのα－ハロゲノアクリロニトリル；メタクリロニトリル、α－エチルアクリロニトリルなどのα－アルキルアクリロニトリル；などが挙げられる。これらの中でも、ニトリル基含有単量体としては、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが好ましく、アクリロニトリルがより好ましい。なお、これらのニトリル基含有単量体は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0035] なお、粒子状重合体におけるその他の単量体単位の割合は、１５質量％未満であることが必要である。粒子状重合体のその他の単量体単位の割合が１５質量％未満であれば、脂肪族共役ジエン単量体単位の存在により、多孔膜の遷移金属イオン捕捉力を向上させることができる。

[0036] ［非導電性粒子に対する粒子状重合体の配合比］

また、リチウムイオン二次電池用多孔膜における、非導電性粒子に対する粒子状重合体の配合比は、特に制限されないが、粒子状重合体の配合量が、非導電性粒子１００質量部に対して１質量部以上であることが好ましく、２質量部以上であることがより好ましく、３質量部以上であることが更に好ましく、また、２５質量部以下であることが好ましく、１５質量部以下であることがより好ましく、１０質量部以下であることが更に好ましい。非導電性粒子１００質量部に対する粒子状重合体の配合量が前記範囲の下限値以上であれば、非導電性粒子同士や、非導電性粒子と基材とを接着して、二次電池の耐膨らみ性および高温サイクル特性の悪化を効果的に抑制することができる。また、非導電性粒子１００質量部に対する粒子状重合体の配合量が前記範囲の上限値以下であれば、リチウムイオン透過性の悪化や二次電池のレー

ト特性の悪化を抑制することができる。また、耐熱収縮性の低下を抑制することもできる。

[0037] ［粒子状重合体の調製］

そして、粒子状重合体は、上述した単量体を含む単量体組成物を重合することにより調製される。ここで、単量体組成物中の各単量体の割合は、通常、所望の粒子状重合体における各単量体単位の割合と同様にする。

粒子状重合体の重合様式は、特に限定はされず、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法を用いてもよい。重合反応としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などの付加重合を用いることができる。そして、重合に使用される乳化剤、分散剤、重合開始剤、無機電解質等の助剤などは、一般に用いられるものを使用することができ、その使用量も、一般に使用される量とする。

[0038] ここで、粒子状重合体の重合時の温度としては、特に制限はされないが、脂肪族共役ジエン単量体単位におけるトランス－１，４結合の割合を上述の範囲内とする観点からは、８０℃以下であることが好ましく、７０℃以下であることがより好ましく、また、より容易に重合反応を行う観点からは、－１０℃以上であることが好ましく、０℃以上であることがより好ましい。

[0039] ＜粒子状重合体の性状＞

そして、上述した方法で調製した粒子状重合体は、以下の性状を有することが好ましい。

[0040] ［電解液膨潤度］

本発明において、粒子状重合体の「電解液膨潤度」は、粒子状重合体をキャストしてなるフィルム（キャストフィルム）を特定の電解液に所定条件で浸漬した場合の浸漬後の重量を浸漬前の重量で除した値（倍）として求めることができ、具体的には、本明細書の実施例に記載の方法を用いてキャストフィルムを得て、同実施例に記載の測定方法を用いて測定する。

そして、粒子状重合体の電解液膨潤度は、好ましくは１倍超であり、また、好ましくは２．５倍以下であり、より好ましくは２．０倍以下であり、特

に好ましくは１．５倍以下である。粒子状重合体の電解液膨潤度が２．５倍以下であると、粒子状重合体の電解液への溶出が抑制され、電解液中での多孔膜の耐久性を確保することができ、一方１倍超であることで、二次電池中のリチウムイオン透過性を確保することができると共に、電解液中に溶出した遷移金属イオンを効果的に捕捉することができる。

なお、粒子状重合体の電解液膨潤度は、使用する単量体の種類および量を変更することにより調整することができ、例えば、スチレンなどの芳香族ビニル単量体単位の割合を増加させることや、重合温度を上げたり、重合反応時間を長くすることにより重合分子量を大きくすることで電解液膨潤度を調整することができる。

[0041] ［体積平均粒子径Ｄ５０］

粒子状重合体の体積平均粒子径Ｄ５０は、１００ｎｍ以上であることが好ましく、１５０ｎｍ以上であることがより好ましく、２５０ｎｍ以上であることが更に好ましく、２６０ｎｍ以上が特に好ましく、７００ｎｍ以下であることが好ましく、５００ｎｍ以下であることがより好ましく、４００ｎｍ以下であることが更に好ましく、３６０ｎｍ以下が特に好ましい。粒子状重合体の体積平均粒子径Ｄ５０が上記範囲の下限値以上であれば、多孔膜のリチウムイオン透過性の悪化、ひいては該多孔膜を備えるリチウムイオン二次電池の寿命特性やレート特性の悪化を抑制することができる。また、粒子状重合体の体積平均粒子径Ｄ５０が上記範囲の上限値以下であれば、多孔膜の遷移金属イオン捕捉力および耐熱収縮性を十分に向上させることができる。

なお、粒子状重合体の体積平均粒子径Ｄ５０は、粒子状重合体の調製条件を変更することにより調整することができる。具体的には、粒子状重合体の体積平均粒子径Ｄ５０は、例えば、重合時に配合する乳化剤や分散剤や無機電解質などの助剤の種類や量を適宜変更することにより調整することができる。

[0042] ［遷移金属捕捉能］

本発明において、粒子状重合体の「遷移金属捕捉能」は、上述の通り、「

粒子状重合体から形成される厚さ５００μｍ、直径１２ｍｍのフィルムを塩化コバルト（$CoCl_2$）溶液に２５℃で５日間浸漬した後の、該フィルム中のコバルト濃度（質量ｐｐｍ）」で定義される。また、「塩化コバルト（$CoCl_2$）溶液」は、上述の通り、エチルメチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合物を溶媒（エチルメチルカーボネート：エチレンカーボネート＝７０：３０（質量比））とした、コバルト濃度が１８質量ｐｐｍである溶液と定義される。

なお、厚さ５００μｍ、直径１２ｍｍのフィルムは、粒子状重合体の水溶液をシャーレ等の平底の容器に乾燥後の厚さが５００μｍとなるように注ぎ、２５℃で５日間乾燥させた後に、直径１２ｍｍの大きさに打ち抜いて作製することができる。また、塩化コバルト溶液は、上記溶媒および塩化コバルトを既知の方法で混合して調製することができる。更に、フィルムを浸漬する塩化コバルト溶液の量は、特に制限されないが、通常は１０ｇとする。

ここで、「粒子状重合体の遷移金属捕捉能」は、代表的な遷移金属としてコバルトを使用し、遷移金属イオンの捕捉能力を評価した指標である。そして、通常、粒子状重合体では、コバルトを用いて求めた遷移金属捕捉能の大小関係は、他の遷移金属に対しても適用可能である。即ち、コバルトを用いて求めた遷移金属捕捉能が大きい粒子状重合体は、他の遷移金属（例えば、ニッケルやマンガンなど）を捕捉する能力も相対的に高く、また、コバルトを用いて求めた遷移金属捕捉能が低い粒子状重合体は、他の遷移金属を捕捉する能力も相対的に低い。

[0043] そして、粒子状重合体の遷移金属捕捉能は、３００質量ｐｐｍ以上である必要がある。また、粒子状重合体の遷移金属捕捉能は、好ましくは４００質量ｐｐｍ以上であり、より好ましくは４５０ｐｐｍ以上であり、特に好ましくは４９０ｐｐｍ以上である。粒子状重合体の遷移金属捕捉能が３００質量ｐｐｍ未満であると、該粒子状重合体を含有する多孔膜が遷移金属イオンを十分に捕捉することができず、二次電池の耐膨らみ性やサイクル特性などの寿命特性を優れたものとすることができない。ここで、粒子状重合体の遷移

金属捕捉能は、高ければ高いほどよいが、粒子状重合体の重合性の観点からは、通常、１０００質量ｐｐｍ以下である。

[0044] なお、粒子状重合体の遷移金属捕捉能は、使用する単量体の種類および量、並びに、重合条件を変更することにより調整することができる。例えば、粒子状重合体の遷移金属捕捉能は、粒子状重合体における１，３－ブタジエン等の脂肪族共役ジエン単量体単位の割合を増加させたり、重合温度を下げて粒子状重合体の脂肪族共役ジエン単量体単位におけるトランス－１，４結合の割合を高めたり、電解液膨潤度を高めたり、重合反応時間を長くして粒子状重合体の分子量を大きくしたりするなどして、遷移金属捕捉能に影響し得る様々な因子を適宜調節することにより、調整することができる。

[0045] ＜非導電性粒子＞

非導電性粒子は、非導電性であり、水などの分散媒および二次電池の電解液に溶解せず、それらの中においても、その形状が維持される粒子である。そして非導電性粒子は、電気化学的にも安定であるため、二次電池の使用環境下で、多孔膜中に安定に存在する。多孔膜に非導電性粒子を用いることで、網目状構造が適度に目詰めされ、リチウムデンドライトなどが多孔膜を貫通するのを防止し、多孔膜に十分な強度および耐熱性を付与することができる。非導電性粒子としては、例えば各種の無機粒子や有機粒子を使用することができる。

[0046] 無機粒子としては、例えば、酸化アルミニウム（アルミナ）、水和アルミニウム酸化物（ベーマイト）、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化チタン、$BaTiO_2$、ＺｒＯ、アルミナ－シリカ複合酸化物等の酸化物粒子、窒化アルミニウム、窒化硼素等の窒化物粒子、シリコン、ダイヤモンド等の共有結合性結晶粒子、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等の難溶性イオン結晶粒子、タルク、モンモリロナイトなどの粘土微粒子などを挙げることができる。これらの粒子は、必要に応じて元素置換、表面処理、固溶体化等が施されていてもよい。

有機粒子としては、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリジビニル

ベンゼン、スチレン－ジビニルベンゼン共重合体架橋物、そして、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン－ホルムアルデヒド縮合物などの各種架橋高分子粒子や、ポリスルフォン、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド、ポリアセタール、熱可塑性ポリイミドなどの耐熱性高分子粒子などを挙げることができる。

なお、上述した非導電性粒子は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0047] これらの中でも、多孔膜の耐久性および当該多孔膜を備える二次電池の電池特性を向上させる観点からは、非導電性粒子としては無機粒子が好ましく、酸化アルミニウム（アルミナ）、水和アルミニウム酸化物（ベーマイト）および硫酸バリウムがより好ましく、酸化アルミニウム（アルミナ）および硫酸バリウムが更に好ましい。

[0048] また、非導電性粒子の体積平均粒子径Ｄ５０は、好ましくは０．０１μｍ以上、より好ましくは０．１μｍ以上、更に好ましくは０．２μｍ以上であり、好ましくは５μｍ以下、より好ましくは３μｍ以下、更に好ましくは１μｍ以下である。このような体積平均粒子径Ｄ５０の非導電性粒子を用いることにより、得られる多孔膜における非導電性粒子の充填率が適正化され、多孔膜の耐熱収縮性を確保することができる。

なお、非導電性粒子の「体積平均粒子径Ｄ５０」は、レーザー回折法で測定された粒度分布（体積基準）において小径側から計算した累積体積が５０％となる粒子径を表す。

[0049] 更に、非導電性粒子の比表面積は、好ましくは１．０m^2／ｇ以上、より好ましくは２．０m^2／ｇ以上、更に好ましくは３．０m^2／ｇ以上であり、好ましくは１０m^2／ｇ以下、より好ましくは７．５m^2／ｇ以下、更に好ましくは６．３m^2／ｇ以下である。比表面積が上記下限値以上の非導電性粒子を用いることにより、得られる多孔膜における非導電性粒子の充填率が適正化され、多孔膜の耐熱収縮性の低下を抑制することができる。また、比表面積が上記上限値以下の非導電性粒子を用いることにより、多孔膜の水分含有量が増

加して二次電池の電池特性が悪化することを抑制することができる。

なお、「比表面積」とは、ＢＥＴ法を用いて測定した窒素吸着比表面積を指す。

[0050] ＜その他の成分＞

上記粒子状重合体および非導電性粒子以外に多孔膜に含まれ得るその他の成分としては、分散剤、粘度調整剤、湿潤剤、電解液添加剤などの既知の添加剤が挙げられる。また、多孔膜には、上述した遷移金属吸着能を有する粒子状重合体以外の、上述した遷移金属吸着能を有さない粒子状重合体（その他の粒子状重合体）が結着材として含まれていてもよい。これらは、電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に制限されず、公知のものを使用することができる。また、これらの添加剤は、１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を任意の比率で組み合わせて使用してもよい。

[0051] ［分散剤］

分散剤としては、特に限定されず既知の分散剤を使用することができるが、酸性基含有単量体単位を含む水溶性重合体、及びそのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩が好ましい。ここで、酸性基含有単量体単位とは、酸性基含有単量体を重合して形成される構造単位を示す。また、酸性基含有単量体とは、酸性基を含む単量体を示す。なお、本発明において、重合体が「水溶性」であるとは、２５℃において重合体０．５ｇを１００ｇの水に溶解した際に、不溶分が０．５質量％未満であることをいう。

ここで、酸性基含有単量体としては、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、リン酸基を有する単量体が挙げられる。

[0052] ［粘度調整剤］

粘度調整剤としては、特に限定されず既知の粘度調整剤を使用することができるが、多孔膜の耐熱収縮性を高める観点から、例えば、カルボキシメチルセルロースおよびその塩、並びに、ポリアクリルアミド等の水溶性重合体が好ましい。

そして、粘度調整剤の配合量は、非導電性粒子１００質量部当たり、０．

１質量部以上とすることが好ましく、０．５質量部以上とすることがより好ましく、１質量部以上とすることが更に好ましく、１０質量部以下とすることが好ましく、３質量部以下とすることがより好ましく、２質量部以下とすることが更に好ましい。

[0053] ［湿潤剤］

更に、湿潤剤としては、特に限定されず既知の濡れ剤を使用することができるが、多孔膜用組成物を基材上に塗布する際に、適切な厚みでの塗布を容易とする観点から、ノニオン性界面活性剤やアニオン性界面活性剤が好ましく、中でも、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体などのノニオン性界面活性剤が好ましい。

そして、湿潤剤の配合量は、非導電性粒子１００質量部当たり、０．０５質量部以上とすることが好ましく、０．１質量部以上とすることがより好ましく、０．１５質量部以上とすることが更に好ましく、２質量部以下とすることが好ましく、１．５質量部以下とすることがより好ましく、１質量部以下とすることが更に好ましい。

[0054] ＜リチウムイオン二次電池用多孔膜の形成＞

上述した成分を含む多孔膜は、上記各成分を分散媒としての水などの親水性溶媒中に溶解または分散させてなる多孔膜用スラリー組成物を用いて形成することができる。具体的には、多孔膜は、例えば、上述した多孔膜用スラリー組成物を適切な基材上に塗布して塗膜を形成し、形成した塗膜を乾燥することにより形成することができる。この多孔膜は、正極活物質を構成する遷移金属を捕捉する能力に優れる。従って、当該多孔膜を備える二次電池は、例えば$LiCoO_2$などの遷移金属を含有する正極活物質を含む正極合材層を使用した場合であっても、正極活物質から電解液中に溶出したコバルトイオン等の遷移金属イオンを多孔膜で良好に捕捉することができる。そして、その結果、遷移金属イオンが負極において析出するのを抑制して、優れた寿命特性を発揮することができる。

[0055] ［多孔膜用スラリー組成物の調製］

ここで、多孔膜用スラリー組成物は、上述の通り、上記各成分を分散媒としての水などの親水性溶媒中に溶解または分散させることにより調製することができる。具体的には、上記各成分と親水性溶媒とを、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどの混合機を用いて混合することにより、多孔膜用スラリー組成物を調製することができる。

[0056] －親水性溶媒－

ここで、親水性溶媒としては、例えば、水；ダイアセトンアルコール、γ－ブチロラクトン等のケトン類；エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールターシャリーブチルエーテル、ブチルセロソルブ、３－メトキシ－３－メチル－１－ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；１，３－ジオキソラン、１，４－ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；などが挙げられる。なお、主溶媒として水を使用し、上記各成分の溶解または分散状態が確保可能な範囲において上記の水以外の親水性溶媒を混合して用いてもよい。

[0057] ［基材］

多孔膜用スラリー組成物を塗布する基材としては、特に限定されず、例えば多孔膜をそのままセパレータとして使用する場合には、離型基材を用いることができる。基材として離型基材を使用する場合には、離型基材の表面に多孔膜用スラリー組成物の塗膜を形成し、その塗膜を乾燥して多孔膜を形成し、多孔膜から離型基材を剥がすことにより、セパレータとして使用し得る多孔膜が自立膜として得られる。そして、この自立膜は、正極活物質から電解液中に溶出した遷移金属イオンを捕捉する機能を有するセパレータとして好適に使用することができる。

更に、セパレータの一部を構成する部材として多孔膜を使用する場合には、基材としてはセパレータ基材を用いることができ、また、電極の一部を構成する部材として多孔膜を使用する場合には、基材としては集電体上に電極合材層を形成してなる電極基材を用いることができる。そして、これらの場合には、セパレータ基材または電極基材の表面に多孔膜用スラリー組成物の塗膜を形成し、その塗膜を乾燥して多孔膜を形成することにより、多孔膜を備えるセパレータまたは電極を容易に製造することができる。そして、セパレータ基材または電極基材上に設けられた多孔膜は、これらの耐熱性や強度などを向上させる保護機能と、正極活物質から電解液中に溶出した遷移金属イオンを捕捉する機能とを有する層として、好適に使用することができる。

なお、正極合材層の正極活物質から溶出した遷移金属イオンが負極付近へと到達する前に確実に遷移金属イオンを捕捉するという観点からは、多孔膜は正極と負極との間に配置する、即ち、セパレータ基材上に設けてセパレータの一部を構成させることが好ましい。

[0058] －セパレータ基材－

ここで、多孔膜を形成するセパレータ基材としては、特に限定されないが、有機セパレータなどの既知のセパレータ基材が挙げられる。ここで有機セパレータは、有機材料からなる多孔性部材であり、有機セパレータの例を挙げると、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂などを含む微孔膜または不織布などが挙げられる。中でも、強度に優れることからポリエチレン製の微多孔膜や不織布が好ましい。なお、有機セパレータの厚さは、任意の厚さとすることができ、通常０．５μｍ以上、好ましくは５μｍ以上であり、通常４０μｍ以下、好ましくは３０μｍ以下、より好ましくは２０μｍ以下である。

[0059] －電極基材－

多孔膜を形成する電極基材（正極基材および負極基材）としては、特に限定されないが、集電体上に電極合材層が形成された電極基材が挙げられる。

ここで、集電体、電極合材層中の成分（例えば、電極活物質（正極活物質

、負極活物質）および電極合材層用結着材（正極合材層用結着材、負極合材層用結着材）など）、並びに、集電体上への電極合材層の形成方法は、既知のものを用いることができ、例えば特開２０１３－１４５７６３号公報に記載のものを挙げられる。

特に、電池容量向上の観点からは、正極活物質としては、具体的には、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属との複合金属酸化物などの遷移金属を含有する化合物が用いられる。なお、遷移金属としては、例えば、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｍｏ等が挙げられる。

ここで、遷移金属酸化物としては、例えばMnO、MnO_2、V_2O_5、V_6O_{13}、TiO_2、$Cu_2V_2O_3$、非晶質$V_2O-P_2O_5$、非晶質MoO_3、非晶質V_2O_5、非晶質V_6O_{13}等が挙げられる。

また、遷移金属硫化物としては、TiS_2、TiS_3、非晶質MoS_2、ＦｅＳなどが挙げられる。

更に、リチウムと遷移金属との複合金属酸化物としては、層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、スピネル型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。

[0060] 層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、リチウム含有コバルト酸化物（$LiCoO_2$）、リチウム含有ニッケル酸化物（$LiNiO_2$）、Ｃｏ－Ｎｉ－Ｍｎのリチウム含有複合酸化物（Ｌｉ（Ｃｏ Ｍｎ Ｎｉ）O_2）、Ｎｉ－Ｍｎ－Ａｌのリチウム含有複合酸化物、Ｎｉ－Ｃｏ－Ａｌのリチウム含有複合酸化物、$LiMaO_2$とLi_2MbO_3との固溶体などが挙げられる。

また、スピネル型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、マンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）や、マンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）のＭｎの一部を他の遷移金属で置換した化合物が挙げられる。

更に、オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例

えば、オリビン型リン酸鉄リチウム（ＬｉＦｅＰＯ$_4$）、オリビン型リン酸マンガンリチウム（ＬｉＭｎＰＯ$_4$）などのＬｉ$_y$ＭｄＰＯ$_4$で表されるオリビン型リン酸リチウム化合物が挙げられる。ここで、Ｍｄは平均酸化状態が３＋である１種類以上の遷移金属を表し、例えばＭｎ、Ｆｅ、Ｃｏ等が挙げられる。また、ｙは０≦ｙ≦２を満たす数を表す。更に、Ｌｉ$_y$ＭｄＰＯ$_4$で表されるオリビン型リン酸リチウム化合物は、Ｍｄが他の金属で一部置換されていてもよい。置換しうる金属としては、例えば、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｖ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｓｉ、ＢおよびＭｏなどが挙げられる。

[0061] これらの中でも、リチウムイオン二次電池の高容量化に加えて、リチウムイオン二次電池の出力特性および高温サイクル特性の観点から、リチウムと遷移金属との複合金属酸化物が好ましく、これらの中でも層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物がより好ましく、これらの中でもリチウム含有コバルト酸化物（ＬｉＣｏＯ$_2$）が特に好ましい。

[0062] －離型基材－

多孔膜を形成する離型基材としては、特に限定されず、既知の離型基材を用いることができる。

[0063] そして、上記多孔膜用スラリー組成物の塗膜を基材上に形成する方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。具体的には、塗膜を形成する方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。ここで、塗布後乾燥前の基材上のスラリー膜の厚みは、乾燥して得られる多孔膜の厚さに応じて適宜に設定することができる。

また、基材上の多孔膜用スラリー組成物の塗膜を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。

なお、多孔膜用スラリー組成物の乾燥後、金型プレスまたはロールプレス

などを用い、多孔膜に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、多孔膜と基材との密着性を向上させることができる。

[0064] ＜リチウムイオン二次電池用多孔膜の多孔膜の性状＞

そして、上述した方法で形成した多孔膜は、以下の性状を有することが好ましい。

[0065] ［厚さ］

多孔膜の厚さは、好ましくは０．５μｍ以上であり、より好ましくは０．７５μｍ以上であり、更に好ましくは１μｍ以上であり、また、好ましくは１０μｍ以下であり、より好ましくは７μｍ以下であり、更に好ましくは５μｍ以下である。多孔膜の厚さが上記範囲の下限値以上であれば、多孔膜の強度を十分に確保するとともに、正極活物質由来の遷移金属をより十分に捕捉して該多孔膜を用いた二次電池の電池特性を向上させることができる。また、多孔膜の厚さが上記範囲の上限値以下であれば、電解液の拡散性を確保することができるとともに、二次電池を十分に小型化することができる。

[0066] ［粒子状重合体の含有量］

更に、上記遷移金属捕捉能を有する粒子状重合体の多孔膜中の含有量（目付量）は、０．０１ｇ／m^2以上であることが好ましく、０．０３ｇ／m^2以上であることがより好ましく、０．０５ｇ／m^2以上であることが更に好ましく、０．１ｇ／m^2以上であることが特に好ましい。また、粒子状重合体の含有量（目付量）は、１．０ｇ／m^2以下であることが好ましく、０．９ｇ／m^2以下であることがより好ましく、０．８ｇ／m^2以下であることが更に好ましい。多孔膜における粒子状重合体の含有量が上記範囲の下限値以上であれば、非導電性粒子同士や、非導電性粒子と基材とを接着して、二次電池の膨れおよびこれに伴う高温サイクル特性の悪化を効果的に抑制することができる。また、正極活物質由来の遷移金属をより十分に捕捉して、該多孔膜を用いた二次電池の電池特性を向上させることができる。更に、多孔膜における粒子状重合体の含有量が上記範囲の上限以下であれば、多孔膜のリチウムイオン透過性や二次電池のレート特性が悪化することを抑制することができる。

[0067] なお、多孔膜中の粒子状重合体の含有量は、リチウムイオン二次電池とした際に、遷移金属を含む正極活物質１００質量部当たり、０．０５質量部以上２質量部以下の割合であることが好ましい。多孔膜における粒子状重合体の含有量が上記範囲の下限値以上であれば、非導電性粒子同士や、非導電性粒子と基材とを強固に接着して、二次電池の膨れおよびこれに伴う高温サイクル特性の悪化を効果的に抑制することができる。また、正極活物質由来の遷移金属をより十分に捕捉して該多孔膜を用いた二次電池の電池特性を向上させることができる。更に、多孔膜における粒子状重合体の含有量が上記範囲の上限以下であれば、多孔膜のリチウムイオン透過性の悪化や、内部抵抗の増加による二次電池のレート特性の悪化を抑制することができる。

[0068] ［コバルト最大捕捉量］

そして、正極活物質から電解液中に溶出した遷移金属イオンを二次電池中で捕捉し、耐膨らみ性やサイクル特性などの寿命特性に優れる二次電池を提供する観点からは、上述した多孔膜は、コバルト最大捕捉量が、好ましくは５００質量ｐｐｍ以上、より好ましくは６００質量ｐｐｍ以上、更に好ましくは７００質量ｐｐｍ以上、特に好ましくは８００質量ｐｐｍ以上、最も好ましくは９９０質量ｐｐｍ以上であり、好ましくは３０００質量ｐｐｍ以下である。

なお、多孔膜のコバルト最大捕捉量は、高温サイクル試験を行った後の多孔膜中のコバルト濃度から、高温サイクル試験前の多孔膜中のコバルト濃度を差し引いて求められる値である。ここで、高温サイクル試験は、本明細書の実施例に記載の通りに行うことができる。

また、多孔膜のコバルト最大捕捉量は、使用する粒子状重合体の組成および性状、並びに、多孔膜中に含有させる粒子状重合体の量などを調整することにより制御することができる。

[0069] （リチウムイオン二次電池）

本発明のリチウムイオン二次電池は、少なくとも、遷移金属を含有する正極活物質を含む正極合材層と、上述したリチウムイオン二次電池用多孔膜と

を備えることを特徴とする。具体的には、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、セパレータと、電解液とを備え、上述したリチウムイオン二次電池用多孔膜が、正極の正極合材層と負極の負極合材層との間に配置されている。そして、本発明のリチウムイオン二次電池では、正極活物質から電解液中に溶出した遷移金属イオンを本発明の多孔膜が効果的に捕捉して、当該遷移金属イオンが負極上で析出するのを抑制することができる。そのため、本発明のリチウムイオン二次電池は、耐膨らみ性やサイクル特性などの寿命特性に優れる。

[0070] ＜正極、負極およびセパレータ＞

本発明のリチウムイオン二次電池に用いる正極、負極およびセパレータは、少なくとも一つが多孔膜を有している。具体的には、多孔膜を有する正極および負極としては、集電体上に電極合材層を形成してなる電極基材の上に多孔膜を設けてなる電極を用いることができる。また、多孔膜を有するセパレータとしては、セパレータ基材の上に多孔膜を設けてなるセパレータや、多孔膜よりなるセパレータを用いることができる。なお、電極基材およびセパレータ基材としては、［基材］の項で挙げたものと同様のものを用いることができる。

また、多孔膜を有さない正極、負極およびセパレータとしては、特に限定されることなく、上述した電極基材よりなる電極および上述したセパレータ基材よりなるセパレータを用いることができる。

なお、正極、負極、およびセパレータは、本発明の効果を著しく損なわない限り、多孔膜以外の構成要素（例えば、接着層など）を備えていてもよい。

[0071] ＜電解液＞

電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。支持電解質としては、例えば、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、$LiClO_4$、CF_3SO_3Li、$C_4F_9SO_3Li$、CF_3COO

Ｌｉ、（$CF_3CO)_2NLi$、（$CF_3SO_2)_2NLi$、（$C_2F_5SO_2$）ＮＬｉなどが挙げられる。中でも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示すので、ＬｉPF_6、ＬｉClO_4、CF_3SO_3Ｌｉが好ましい。なお、電解質は１種類を単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0072] 電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）等のカーボネート類；γ－ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが好適に用いられる。またこれらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いのでカーボネート類が好ましい。通常、用いる溶媒の粘度が低いほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、溶媒の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

なお、電解液中の電解質の濃度は適宜調整することができる。また、電解液には、例えばビニレンカーボネート（ＶＣ）等の既知の添加剤を添加してもよい。

[0073] ＜リチウムイオン二次電池の製造＞

本発明のリチウムイオン二次電池は、例えば、正極と、負極とを、セパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することにより製造することができる。リチウムイオン二次電池の内部の圧力上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、ＰＴＣ素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。二次電

池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

実施例

[0074] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

また、複数種類の単量体を共重合して製造される重合体において、ある単量体を重合して形成される構造単位の前記重合体における割合は、別に断らない限り、通常は、その重合体の重合に用いる全単量体に占める当該ある単量体の比率(仕込み比)と一致する。

実施例および比較例において、粒子状重合体のミクロ構造、遷移金属捕捉能、電解液膨潤度および体積平均粒子径Ｄ５０、多孔膜用スラリー組成物のスラリー安定性、セパレータのリチウムイオン透過性、耐熱収縮性および多孔膜のコバルト最大捕捉量、並びにリチウムイオン二次電池の高温サイクル特性、レート特性および耐膨らみ性は、下記の方法で測定および評価した。

[0075] ＜粒子状重合体のミクロ構造＞

粒子状重合体のミクロ構造（トランス－１，４結合、シス－１，４結合、およびビニル結合の割合）は、ＪＩＳ　Ｋ６２３９のＩＲ法に準拠して求めた。

[0076] ＜粒子状重合体の遷移金属捕捉能＞

粒子状重合体の水分散液（固形分濃度：１５質量%）をテフロン（登録商標）シャーレに注ぎ、２５℃で５日間乾燥させた後、直径１２ｍｍの大きさに打ち抜き、厚さ５００μｍ、直径１２ｍｍのフィルムを試験片として得て、重量を測定した。次いで、溶媒（エチルメチルカーボネート：エチレンカーボネート＝７０：３０（質量比））に塩化コバルト（無水）（$CoCl_2$）を溶解し、コバルト濃度が１８質量ｐｐｍである（塩化コバルト濃度が４０質量ｐｐｍである）塩化コバルト溶液を調製した。次に、ガラス容器に前述の塩化コバルト溶液１０ｇを入れ、試験片を塩化コバルト溶液に浸漬させ、

２５℃で５日間静置した。その後、試験片を取り出し、ジエチルカーボネートで試験片を十分に洗浄し、試験片表面に付着したジエチルカーボネートを十分に拭き取った後、その試験片の重量を測定した。その後、試験片をテフロン（登録商標）性ビーカーに入れ、硫酸および硝酸（硫酸：硝酸＝０．１：２（体積比））を添加し、ホットプレートで加温して、試験片が炭化するまで濃縮した。更に、硝酸および過塩素酸（硝酸：過塩素酸＝２：０．２（体積比））を添加した後、過塩素酸およびフッ化水素酸（過塩素酸：フッ化水素酸＝２：０．２（体積比））を添加し、白煙が出るまで濃縮した。次いで、硝酸および超純水（硝酸：超純水＝０．５：１０（体積比））を添加し、加温した。放冷後、定容し定容溶液とした。この定容溶液を用い、ＩＣＰ質量分析計（ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ社製「ＥＬＡＮ　ＤＲＳII」）で、前記定容溶液中のコバルト量を測定した。そして、前記定容溶液中のコバルト量を前記試験片の重量で割ることで、遷移金属捕捉能としての試験片中のコバルト濃度（質量ｐｐｍ）を求めた。このコバルト濃度が高いほど、粒子状重合体の遷移金属捕捉能が高いことを示す。

[0077] ＜粒子状重合体の電解液膨潤度＞

粒子状重合体の水分散液を、ポリテトラフルオロエチレン製のシャーレに注ぎ、乾燥して、厚さ１ｍｍのキャストフィルムを得た。このキャストフィルムを２ｃｍ×２ｃｍに切り取り、試験片を得た。この試験片の重量を測定し、Ｗ０とした。その後、前記試験片を温度６０℃の電解液に７２時間浸漬した。浸漬した試験片を引き上げ、タオルペーパーで拭きとって、すぐに浸漬後の試験片の重量Ｗ１を測定した。そして、Ｗ１／Ｗ０を算出し、粒子状重合体の電解液膨潤度を求めた。

なお、電解液としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とをＥＣ：ＤＥＣ＝１：２（２０℃での容積比）で混合してなる混合溶媒に、支持電解質としてのＬｉＰＦ$_6$を１モル／リットルの濃度で溶解させたものを用いた。

[0078] ＜粒子状重合体の体積平均粒子径Ｄ５０＞

粒子状重合体の体積平均粒子径Ｄ５０は、固形分濃度１５重量％に調整した水分散溶液の、レーザー回折式粒子径分布測定装置（島津製作所社製「ＳＡＬＤ－７１００」）により測定された粒度分布（体積基準）において、小径側から計算した累積体積が５０％となる粒子径として求めた。

[0079] ＜多孔膜用スラリー組成物のスラリー安定性＞

調製した多孔膜用スラリー組成物２００ｇを秤量し、ナイロン製の目開き１０μｍのろ紙でろ過した。次いで、直径１３０ｍｍ、高さ１００ｍｍのカップに入れ、ディスパー（羽径：６０ｍｍ）を用い、３０００ｒｐｍで２０分間撹拌した。撹拌後、目開き５μｍのろ紙でろ過し、得られた残渣物の量を測定し、以下の基準で評価した。残渣物量が少ない程、粗大な凝集物が少なく、多孔膜用スラリー組成物のスラリー安定性に優れていることを示す。

Ａ：残渣物量が５０ｐｐｍ未満

Ｂ：残渣物量が５０ｐｐｍ以上、１００ｐｐｍ未満

[0080] ＜セパレータのリチウムイオン透過性＞

作製したセパレータ（多孔膜用スラリー組成物をセパレータ基材に塗布し、これを乾燥させてなるセパレータ）と、多孔膜用スラリー組成物を塗布していないセパレータ基材とについて、ガーレー測定器（熊谷理機工業製、ＳＭＯＯＴＨ　＆　ＰＯＲＯＳＩＴＹ　ＭＥＴＥＲ（測定径：φ２．９ｃｍ））を用いてガーレー値（ｓｅｃ／１００ｃｃ）を測定した。そして、セパレータ基材のガーレー値Ｇ０と、多孔膜を有するセパレータのガーレー値Ｇ１とから、ガーレー値の増加率ΔＧ（＝｛（Ｇ１－Ｇ０）／Ｇ０｝×１００）（％）を求めて、以下の基準で評価した。ガーレー値の増加率ΔＧが小さいほど、多孔膜を有するセパレータのリチウムイオン透過性が優れていることを示す。

Ａ：ガーレー値の増加率ΔＧが１５％未満

Ｂ：ガーレー値の増加率ΔＧが１５％以上２５％未満

Ｃ：ガーレー値の増加率ΔＧが２５％以上３５％未満

[0081] ＜セパレータの耐熱収縮性＞

作製したセパレータを、幅１２ｃｍ×長さ１２ｃｍの正方形に切り、かかる正方形の内部に１辺が１０ｃｍの正方形を描いて試験片とした。そして、試験片を１３０℃の恒温槽に入れて１時間放置した後、内部に描いた正方形の面積変化（＝｛（放置前の正方形の面積－放置後の正方形の面積）／放置前の正方形の面積｝×１００）（％）を熱収縮率として求め、以下の基準で評価した。この熱収縮率が小さいほど、多孔膜を有するセパレータの耐熱収縮性が優れていることを示す。

Ａ：熱収縮率が１％未満

Ｂ：熱収縮率が１％以上５％未満

[0082] ＜多孔膜のコバルト最大捕捉量＞

多孔膜のコバルト最大捕捉量は、後述する高温サイクル試験終了後の多孔膜中のコバルト濃度から、高温サイクル試験前の多孔膜中のコバルト濃度を差し引いた値（質量ｐｐｍ）として求めた。この値が大きいほど、正極活物質由来の遷移金属を捕捉できる能力が高く、電池の寿命特性の向上やガス発生の抑制に寄与できることを示す。

なお、高温サイクル試験前および高温サイクル試験終了後の多孔膜中のコバルト濃度は、以下のようにして求めた。

＜＜高温サイクル試験前の多孔膜中のコバルト濃度＞＞

まず、高温サイクル試験用のラミネートセルに用いるものと同様のセパレータを３．５ｃｍ×４．５ｃｍの大きさに切り出し、セパレータ試験片Ａとした。次に、このセパレータに用いたのと同様のセパレータ基材を３．５ｃｍ×４．５ｃｍに切り出し、セパレータ基材試験片Ａ’とした。

セパレータ試験片Ａの重量からセパレータ基材試験片Ａ’の重量を差し引くことで、セパレータ試験片Ａに含まれる多孔膜の重量を求めた。

次に、前記セパレータ試験片Ａを、テフロン（登録商標）性ビーカーに入れ、硫酸および硝酸（硫酸：硝酸＝０．１：２（体積比））を添加し、ホットプレートで加温して、セパレータ試験片Ａが炭化するまで濃縮し、更に硫酸および硝酸（硝酸：硝酸＝０．１：２（体積比））を添加し、濃縮した。

更に、硝酸および過塩素酸（硝酸：過塩素酸＝２：０．２（体積比））を添加した後、過塩素酸を添加し、白煙が出るまで濃縮した。次いで、硝酸および超純水（硝酸：超純水＝１：１５（体積比））を添加し、加温した。放冷後、定容し定容溶液Ａを得た。この定容溶液Ａを用い、ＩＣＰ質量分析計（ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ社製「ＥＬＡＮ　ＤＲＳII」）で、前記定容溶液Ａ中のコバルト量を測定した。そして、前記定
容溶液Ａ中のコバルト量を前記多孔膜の重量で割ることで、高温サイクル試験前の多孔膜中のコバルト濃度（質量ｐｐｍ）を求めた。なお、用いたセパレータ基材中のコバルト量は無視できるほど小さかった。

＜＜高温サイクル試験終了後の多孔膜中のコバルト濃度＞＞

後述の高温サイクル試験終了後（高温サイクル特性の評価後）のラミネートセルにおけるセパレータを取り出し、３．５ｃｍ×４．５ｃｍの大きさに切り出し、セパレータ試験片Ｂとした。このセパレータ試験片Ｂをジエチルカーボネートで十分に洗浄し、試験片表面に付着したジエチルカーボネートを十分に拭き取った。次いで、高温サイクル試験前の多孔膜中のコバルト濃度を求めるのと同様にして、セパレータ試験片Ｂから定容溶液Ｂを得、且つ定容溶液Ｂ中のコバルト量を測定した。そして、前記定容溶液Ｂ中のコバルト量を前記多孔膜の重量で割ることで、高温サイクル試験終了後の多孔膜中のコバルト濃度（質量ｐｐｍ）を求めた。なお、高温サイクル試験後におけるセパレータ基材中のコバルト量は無視できるほど小さかった。

[0083] ＜リチウムイオン二次電池の高温サイクル特性＞

製造した放電容量４５ｍＡｈの５セルのラミネートセルについて、４５℃雰囲気下で、０．５Ｃの定電流法によって、４．３５Ｖに充電して３Ｖまで放電する充放電を２００サイクル繰り返す試験（高温サイクル試験）を行った。その際、上記充放電を３サイクル繰り返した後、放電容量Ｃ０を測定し、上記充放電を２００サイクル繰り返した後（高温サイクル試験終了後）、放電容量Ｃ１を測定した。そして、５セルの平均値を測定値として、３サイクル終了時の放電容量Ｃ０に対する２００サイクル終了時の放電容量Ｃ１の

割合（＝Ｃ１／Ｃ０×１００％）を放電容量保持率ΔＣとして求め、以下の基準で評価した。この放電容量保持率ΔＣが高いほど、高温サイクル特性が優れていることを示す。

Ａ：放電容量保持率ΔＣが９０％以上

Ｂ：放電容量保持率ΔＣが８５％以上９０％未満

Ｃ：放電容量保持率ΔＣが８０％以上８５％未満

[0084] ＜リチウムイオン二次電池のレート特性＞

製造した放電容量４５ｍＡｈのラミネートセルについて、２５℃雰囲気下、０．２Ｃの定電流で４．３５Ｖまで充電し、０．２Ｃの定電流で３．０Ｖまで放電する充放電サイクルと、２５℃雰囲気下、０．２Ｃの定電流で４．３５Ｖまで充電し、１．０Ｃの定電流で３．０Ｖまで放電する充放電サイクルとをそれぞれ行った。０．２Ｃにおける放電容量に対する１．０Ｃにおける放電容量の割合（＝（１．０Ｃにおける放電容量）／（０．２Ｃにおける放電容量）×１００％）を容量変化率ΔＣ’として求め、以下の基準で評価した。この容量変化率ΔＣ’が大きいほど、レート特性が優れていることを示す。

Ａ：容量変化率ΔＣ’が８０％以上

Ｂ：容量変化率ΔＣ’が７５％以上８０％未満

Ｃ：容量変化率ΔＣ’が７０％以上７５％未満

[0085] ＜リチウムイオン二次電池の耐膨らみ性＞

製造した放電容量４５ｍＡｈのラミネートセルについて、２５℃の環境下で２４時間静置した。その後、２５℃の環境下で、０．５Ｃで４．３５Ｖまで充電し、０．１Ｃで３．００Ｖまで放電する充放電の操作を行った。その後、東洋精機社製の自動比重計（ＤＳＧ－１）を用いて、ラミネートセルの比重（Ｖ０）を測定した。更に、４５℃環境下で、前記と同様の条件で充放電の操作を２００サイクル繰り返した。その後、前記と同様の方法でラミネートセルの比重（Ｖ１）を測定した。そして、ラミネートセルの単位質量当たりの体積変化量ΔＶ＝（Ｖ１－Ｖ０）／Ｖ０×１００（％）を算出し、以

下の基準で評価した。この体積変化量ΔＶが小さいほど、ガス発生量が少なく、耐膨らみ性に優れていることを示す。

Ａ：体積変化量ΔＶが１０％未満

Ｂ：体積変化量ΔＶが１０％以上１２％未満

Ｃ：体積変化量ΔＶが１２％以上１４％未満

[0086] （実施例１）

＜粒子状重合体の調製＞

攪拌機付き５ＭＰａ耐圧容器に、脂肪族共役ジエン単量体としての１，３－ブタジエン９９部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸１部、乳化剤としての不均化ロジン酸カリウム０．３部、ドデシルメルカプタン０．２部、イオン交換水６０部、および、無機電解質としての炭酸カリウム０．５部、重合開始剤としての過硫酸カリウム０．３部を入れ、十分に攪拌した後、６０℃に加温して重合を開始した。重合開始から５５時間後、単量体の消費量が９７．０％になった時点で冷却して反応を停止し、粒子状重合体を含む水分散液を得た。

そして、得られた粒子状重合体のミクロ構造、遷移金属捕捉能、電解液膨潤度および体積平均粒子径Ｄ５０を測定した。結果を表１に示す。

[0087] ＜多孔膜用スラリー組成物の調製＞

非導電性粒子としての硫酸バリウム（体積平均粒子径Ｄ５０：０．５５μｍ、比表面積：５．５ｇ／ｍ^2）１００部、および分散剤としてのポリカルボン酸アンモニウム塩０．５部に対し、固形分濃度が５０質量％となるように水を添加し、メディアレス分散装置を用いて硫酸バリウムを分散させた。その後、ここに、粘度調整剤としての固形分濃度が１５質量％のポリアクリルアミド水溶液（添加すると溶解する）を、固形分濃度が１．５質量％となるように添加して混合した。次いで、前述の粒子状重合体５部および湿潤剤０．２部を添加し、固形分濃度が４０質量％となるように水を混合し、多孔膜用スラリー組成物を調製した。

そして、得られた多孔膜用スラリー組成物のスラリー安定性を評価した。

結果を表１に示す。

[0088] ＜セパレータの作製＞

湿式法により製造された、幅２５０ｍｍ、長さ１０００ｍ、厚さ１２μｍの単層のポリエチレン製のセパレータ基材上に、前述の多孔膜用スラリー組成物を、乾燥後の厚さが２．０μｍになるようにグラビアコーターを用いて２０ｍ／ｍｉｎの速度で塗布し、次いで５０℃の乾燥炉で乾燥して多孔膜を有するセパレータを作製し、これを巻き取った。作製したセパレータの単位面積当たりの粒子状重合体の含有量は、０．１８ｇ／m^2であった。

そして、得られたセパレータのリチウムイオン透過性および耐熱収縮性を評価した。結果を表１に示す。

[0089] ＜正極の調製＞

正極活物質としての$LiCoO_2$（体積平均粒子径Ｄ５０：１２μｍ）１００部、導電材としてのアセチレンブラック（電気化学工業社製「ＨＳ－１００」）２部、正極合材層用結着材としてのポリフッ化ビニリデン（クレハ社製「＃７２０８」）を固形分相当で２部を、Ｎ－メチルピロリドン中で混合して全固形分濃度が７０％となる量とし、更にこれらをプラネタリーミキサーにより混合し、正極用スラリー組成物を調製した。

そして、得られた正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ２０μｍのアルミ箔の上に、乾燥後の膜厚が１５０μｍ程度になるように塗布し、乾燥した。この乾燥は、アルミ箔を０．５ｍ／分の速度で６０℃のオーブン内を２分間かけて搬送することにより行った。その後、正極原反をロールプレスで圧延して、正極合材層の厚みが９５μｍの正極を得た。

[0090] ＜負極の調製＞

攪拌機付き５ＭＰａ耐圧容器に、１，３－ブタジエン３３．５部、イタコン酸３．５部、スチレン６２部、２－ヒドロキシエチルアクリレート１部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．４部、イオン交換水１５０部および重合開始剤としてのペルオキソ二硫酸カリウム０．５部

を入れ、十分に攪拌した後、５０℃に加温して重合を開始した。重合転化率が９６％になった時点で冷却し反応を停止して、負極合材層用結着材（スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ））を含む混合物を得た。上記負極合材層用結着材を含む混合物に、５％水酸化ナトリウム水溶液を添加して、ｐＨ８に調整した後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。その後、３０℃以下まで冷却し、所望の負極合材層用結着材を含む水分散液を得た。

次に、負極活物質としての人造黒鉛（体積平均粒子径Ｄ５０：１５．６μｍ）１００部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩（日本製紙社製「ＭＡＣ３５０ＨＣ」）の２％水溶液を固形分相当で１部、および、イオン交換水を混合して固形分濃度６８％に調整した後、２５℃で６０分間混合した。更にイオン交換水で固形分濃度６２％に調整した後、２５℃で１５分間混合した。上記混合液に、上記の負極合材層用結着材（ＳＢＲ）を固形分相当で１．５部およびイオン交換水を入れ、最終固形分濃度５２％となるように調整し、更に１０分間混合した。これを減圧下で脱泡処理して流動性の良い負極用スラリー組成物を調製した。

そして、得られた負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ２０μｍの銅箔の上に、乾燥後の膜厚が１５０μｍ程度になるように塗布し、乾燥した。この乾燥は、銅箔を０．５ｍ／分の速度で６０℃のオーブン内を２分間かけて搬送することにより行った。その後、負極原反をロールプレスで圧延して、負極合材層の厚みが１００μｍの負極を得た。

[0091] ＜リチウムイオン二次電池の製造＞

電池の外装として、アルミニウム包材外装を用意した。上記で得られた正極を、集電体を１．５ｃｍ×３．８ｃｍ、正極合材層を２．８ｃｍ×３．８ｃｍとなるように切り出し、集電体側の表面がアルミニウム包材外装に接するように配置した。そして、正極合材層の面上に、上記で得られた３．５ｃｍ×４．５ｃｍに切り出したセパレータを多孔膜が正極側を向くように配置した。更に、上記で得られたプレス後の負極を、集電体を１．５ｃｍ×４．０ｃ

ｍ、負極合材層を３．０ｃｍ×４．０ｃｍとなるように切り出し、これをセパレータ上に、負極合材層側の表面がセパレータに向かい合うよう配置した。そして、電解液（溶媒：エチレンカーボネート（ＥＣ）／エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）／ビニレンカーボネート（ＶＣ）＝６８．５／３０／１．５（体積比）、支持電解質：濃度１ＭのＬｉＰＦ$_6$）を空気が残らないように注入した。更に、アルミニウム包材の開口を密封するために、１５０℃のヒートシールをしてアルミニウム包材外装を閉口し、放電容量４５ｍＡｈのラミネートセルとしてのリチウムイオン二次電池を製造した。なお、このリチウムイオン二次電池における負極活物質１００質量部あたりの粒子状重合体は、０．１質量部であった。

そして、得られたリチウムイオン二次電池について、高温サイクル特性、レート特性および耐膨らみ性、並びに多孔膜のコバルト最大捕捉量の測定・評価を行った。結果を表１に示す。

[0092]（実施例２）

粒子状重合体の調製時に、無機電解質としての炭酸カリウムを使用せず、イオン交換水の量を６０部から１００部とした以外は、実施例１と同様にして、粒子状重合体、多孔膜用スラリー組成物、セパレータ、正極、負極、リチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例１と同様にして各種評価を行った。結果を表１に示す。なお、このリチウムイオン二次電池における負極活物質１００質量部あたりの粒子状重合体は、０．１質量部であった。

[0093]（実施例３）

粒子状重合体の調製時に、無機電解質としての炭酸カリウムの使用量を０．５部から０．１５部に変更した以外は実施例１と同様にして、粒子状重合体、多孔膜用スラリー組成物、セパレータ、正極、負極、リチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例１と同様にして各種評価を行った。結果を表１に示す。なお、このリチウムイオン二次電池における負極活物質１００質量部あたりの粒子状重合体は、０．１質量部であった。

[0094]（実施例４）

粒子状重合体の調製時に、無機電解質としての炭酸カリウムの使用量を０．５部から０．０７部に変更した以外は実施例１と同様にして、粒子状重合体、多孔膜用スラリー組成物、セパレータ、正極、負極、リチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例１と同様にして各種評価を行った。結果を表１に示す。なお、このリチウムイオン二次電池における負極活物質１００質量部あたりの粒子状重合体は、０．１質量部であった。

[0095]（実施例５）

粒子状重合体の調製時に、脂肪族共役ジエン単量体としての１，３－ブタジエンの使用量を１００部とし、酸基含有単量体としてのメタクリル酸を用いなかった（０部とした）こと以外は、実施例１と同様にして、粒子状重合体、多孔膜用スラリー組成物、セパレータ、正極、負極、リチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例１と同様にして各種評価を行った。結果を表１に示す。なお、このリチウムイオン二次電池における負極活物質１００質量部あたりの粒子状重合体は、０．１質量部であった。

[0096]（実施例６）

粒子状重合体の調製時に、脂肪族共役ジエン単量体としての１，３－ブタジエンおよび酸基含有単量体としてのメタクリル酸の使用量を表１に示す通りとしたこと以外は、実施例１と同様にして、粒子状重合体、多孔膜用スラリー組成物、セパレータ、正極、負極、リチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例１と同様にして各種評価を行った。結果を表１に示す。なお、このリチウムイオン二次電池における負極活物質１００質量部あたりの粒子状重合体は、０．１質量部であった。

[0097]（実施例７）

粒子状重合体の調製時に、重合温度を表１に示す温度としたこと以外は、実施例１と同様にして、粒子状重合体、多孔膜用スラリー組成物、セパレータ、正極、負極、リチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例１と同様にして各種評価を行った。結果を表１に示す。なお、このリチウムイオン二次電池における負極活物質１００質量部あたりの粒子状重合体は、０．

１質量部であった。

[0098]（実施例８～１０）

多孔膜用スラリー組成物の調製において、非導電性粒子としての硫酸バリウム１００部に対する粒子状重合体の配合量を表１に示す量としたこと以外は、実施例１と同様にして、粒子状重合体、多孔膜用スラリー組成物、セパレータ、正極、負極、リチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例１と同様にして各種評価を行った。結果を表１に示す。なお、これらのリチウムイオン二次電池における負極活物質１００質量部あたりの粒子状重合体は、それぞれ、０．０６質量部、０．２質量部、０．２８質量部であった。

[0099]（比較例１）

以下の通りに調製した粒子状重合体を使用したこと以外は、実施例１と同様にして、多孔膜用スラリー組成物、セパレータ、正極、負極、リチウムイオン二次電池を作製した。そして、粒子状重合体のミクロ構造以外の項目について、実施例１と同様にして各種評価を行った。結果を表１に示す。なお、このリチウムイオン二次電池における負極活物質１００質量部あたりの粒子状重合体は、０．１質量部であった。

＜粒子状重合体の調製＞

撹拌機を備えた反応器に、イオン交換水７０部、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム（花王ケミカル社製、製品名：エマール（登録商標）２Ｆ）０．１５部、並びに重合開始剤としてペルオキソ二硫酸アンモニウム０．５部を、それぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、６０℃に昇温した。

一方、別の容器でイオン交換水５０部、分散剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．５部、並びに、ｎ－ブチルアクリレート９４．８部、メタクリル酸１部、Ｎ－メチロールアクリルアミド１．２部、アクリロニトリル２部、およびアリルグリシジルエーテル１部を混合して単量体混合物を得た。この単量体混合物を４時間かけて前記反応器に連続的に添加して重合を行った。添加中は、６０℃で反応を行った。添加終了後、更に７０℃で３時間撹拌して反応を終了し、粒子状重合体を含む水分散液を得た。

そして、得られた粒子状重合体の遷移金属捕捉能、電解液膨潤度および体積平均粒子径Ｄ５０を測定した。結果を表１に示す。なお、得られた粒子状重合体のガラス転移温度は－４５℃であった。

[0100] （比較例２）

粒子状重合体の調製において、脂肪族共役ジエン単量体としての１，３－ブタジエン９９部に代えて、脂肪族共役ジエン単量体としての１，３－ブタジエン６５部および芳香族ビニル単量体としてのスチレン３４部を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、粒子状重合体、多孔膜用スラリー組成物、セパレータ、正極、負極、リチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例１と同様にして各種評価を行った。結果を表１に示す。なお、このリチウムイオン二次電池における負極活物質１００質量部あたりの粒子状重合体は、０．１質量部であった。

[0101]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2
多孔膜	非導電性粒子	種類	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム
		比表面積 [m^2/g]	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		体積平均粒子径D50 [μm]	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
	粒子状重合体	組成 1,3−ブタジエン [質量部]	99	99	99	99	100	86	99	99	99	99	0	65
		組成 スチレン [質量部]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	34
		組成 メタクリル酸 [質量部]	1	1	1	1	–	14	1	1	1	1	1	1
		組成 アクリル酸 [質量部]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		組成 n−ブチルアクリレート [質量部]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	94.8	–
		組成 アクリロニトリル [質量部]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2	–
		組成 アリルグリシジルエーテル [質量部]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1	–
		組成 N−メチロールアクリルアミド [質量部]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.2	–
		重合温度 [℃]	60	60	60	60	60	60	5	60	60	60	60	60
		1,3−ブタジエン単位におけるトランス−1, 4結合の割合 [モル%]	59	59	58	59	60	58	71	59	59	59	–	63
		1,3−ブタジエン単位におけるシス−1, 4結合の割合 [モル%]	23	23	24	23	24	22	13	23	23	23	–	23
		1,3−ブタジエン単位における1, 2結合の割合 [モル%]	18	18	18	18	16	20	16	18	18	18	–	14
		体積平均粒子径D50 [nm]	360	100	260	450	370	370	360	360	360	360	150	120
		遷移金属捕捉能 [質量ppm]	497	550	513	450	470	350	530	497	497	497	150	250
		電解液膨潤度 [倍]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3	1.5	1.5	1.5	1.5	3.7	1.7
		配合量 [質量部/非導電性粒子100質量部]	5	5	5	5	5	5	5	3	10	15	5	5
	厚さ [μm]		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	粒子状重合体の含有量 [g/m^2]		0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.11	0.35	0.78	0.18	0.18
評価	多孔膜用スラリー組成物	スラリー安定性	A	B	A	A	B	A	A	A	A	B	B	A
	セパレータ	リチウムイオン透過性	A	C	A	A	A	A	A	A	B	B	C	C
		耐熱収縮性	A	A	A	B	B	A	A	A	B	B	A	A
		多孔膜のコバルト最大捕捉量 [質量ppm]	991	1097	1023	897	937	698	1057	595	1503	1755	5	498
	リチウムイオン二次電池	高温サイクル特性	A	B	A	A	B	B	A	B	A	B	C	B
		レート特性	A	C	A	A	A	A	A	A	B	B	C	C
		耐膨らみ性	A	B	A	A	A	B	A	B	A	B	C	B

[0102] 表１より、脂肪族共役ジエン単量体単位を８５質量％超１００質量％以下の割合で含む粒子状重合体であって、遷移金属捕捉能が３００質量ｐｐｍ以上である粒子状重合体を含有する多孔膜を使用した実施例１～１０では、コバルト最大捕捉量が高いことから、多孔膜が遷移金属イオンを捕捉する能力に優れ、良好な寿命特性を有する二次電池を得ることができることが分かる。

また、表１より、脂肪族共役ジエン単量体単位を含まず、遷移金属捕捉能が３００質量ｐｐｍ未満である粒子状重合体を含有する多孔膜を使用した比較例１では、多孔膜のコバルト最大捕捉量が顕著に低く、多孔膜が正極活物質を構成する遷移金属をほとんど捕捉することができないことが分かる。そして、その結果、良好な寿命特性を有する二次電池を得ることができないことが分かる。

また、表１の実施例１～４より、粒子状重合体の体積平均粒子径Ｄ５０を調整すれば、多孔膜のリチウムイオン透過性、遷移金属イオン捕捉力および耐熱収縮性と、二次電池の寿命特性とを高いレベルで並立させえることが分かる。

更に、表１の実施例１および５～６より、酸基含有単量体を特定の割合で含む粒子状重合体を使用することで、スラリー組成物の安定性を向上させ、多孔膜の耐熱収縮性および二次電池の電池特性を良好なものとすることができることが分かる。

また、表１の実施例１および実施例８～１０より、粒子状重合体の配合量を所定の範囲内とすれば、多孔膜のリチウムイオン透過性および二次電池の電池特性を良好なものとすることができることが分かる。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明によれば、正極活物質由来の遷移金属イオンを捕捉する能力に優れるリチウムイオン二次電池用多孔膜を提供することができる。また、本発明によれば、耐膨らみ性やサイクル特性などの寿命特性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 非導電性粒子と、粒子状重合体とを含有するリチウムイオン二次電池用多孔膜であって、

前記粒子状重合体は、脂肪族共役ジエン単量体単位を８５質量％超の割合で含み、前記粒子状重合体から形成される厚さ５００μｍ、直径１２ｍｍのフィルムを塩化コバルト（$CoCl_2$）溶液に２５℃で５日間浸漬した後の、該フィルム中のコバルト濃度が、３００質量ｐｐｍ以上であり、

ここで、前記塩化コバルト（$CoCl_2$）溶液は、エチルメチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合物を溶媒（エチルメチルカーボネート：エチレンカーボネート＝７０：３０（質量比））とした、コバルト濃度が１８質量ｐｐｍである溶液と定義される、リチウムイオン二次電池用多孔膜。

[請求項2] 前記粒子状重合体が、酸基含有単量体単位を０．１質量％以上１５質量％未満の割合で含む、請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜。

[請求項3] 前記粒子状重合体の脂肪族共役ジエン単量体単位におけるトランス－１，４結合の割合が、５０モル％以上８０モル％以下である、請求項１または２に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜。

[請求項4] 前記粒子状重合体の体積平均粒子径Ｄ５０が、２５０ｎｍ以上４００ｎｍ以下である、請求項１～３のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜。

[請求項5] コバルト最大捕捉量が５００質量ｐｐｍ以上３０００質量ｐｐｍ以下である、請求項１～４のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜。

[請求項6] 遷移金属を含有する正極活物質を含む正極合材層と、請求項１～５のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜とを備える、リチウムイオン二次電池。

[請求項7] 前記正極活物質１００質量部当たり、前記粒子状重合体を０．０５質量部以上２質量部以下の割合で含む、請求項６に記載のリチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/003694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M2/16(2006.01)i, *H01M4/13*(2010.01)i, *H01M10/0525*(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)
H01M2/16, H01M4/13, H01M10/0525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2009-238705 A (Mitsubishi Electric Corp.), 15 October 2009 (15.10.2009), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2013-20818 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 31 January 2013 (31.01.2013), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2004-63123 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), entire text (Family: none)	1-7

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 September 2015 (30.09.15)	13 October 2015 (13.10.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/003694

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 2009-266557 A (Nitto Denko Corp.), 12 November 2009 (12.11.2009), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2014-86142 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 12 May 2014 (12.05.2014), entire text (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／００３６９４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/0525(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.　H01M2/16, H01M4/13, H01M10/0525

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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 2009-238705 A（三菱電機株式会社）2009.10.15, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2013-20818 A（日本ゼオン株式会社）2013.01.31, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2004-63123 A（日本電池株式会社）2004.02.26, 全文（ファミリーなし）	1-7

☑　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
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
３０．０９．２０１５	１３．１０．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　４４２８
石井　徹
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 2009-266557 A（日東電工株式会社）2009.11.12, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2014-86142 A（日本バイリーン株式会社）2014.05.12, 全文（ファミリーなし）	1-7