

(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 2020/054548 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/JP2019/034798

(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 2018-172971 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 has substantial dispersion properties (fluidity, dispersion stability) and can form a uniform gel; a polymer gel electrolyte; 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 dispersion particle size of the particles is no more than 80 μm . The difference found by subtracting the DSC melting point of the particles at second heating from the DCS melting point of the particles at first heating is $-30^\circ\text{C} - 2^\circ\text{C}$, and the absolute value of the height of the melting peak from the first heating is at least 21 mW/g.

(57) 要約: 十分な分散性(流動性、分散安定性)を有し、均質なゲル化が可能な樹脂分散電解液、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、加熱またはプレスを伴う加熱、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。粒子の分散粒径は80 μm 以下であり、粒子のDSCによる一回目の昇温における融点から二回目昇温における融点をひいた差が -30°C 以上 2°C 以下であり、一回目の融解ピークの高さの絶対値が21 mW/g以上である。

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、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形の電池製造工程への適用は難しい。よって、円筒型および角形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形

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の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前記粒子の分散粒径が $80\mu\text{m}$ 以下であり、前記粒子の示差走査熱量計での1回目の $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ での昇温測定による最も吸熱量の多い融解ピークのピーク温度を $a^{\circ}\text{C}$ とし、前記粒子の示差走査熱量計での2回目の $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ での昇温測定による最も吸熱量の多い融解ピークのピーク温度を $b^{\circ}\text{C}$ としたとき、 a から b を引いた値が -30°C 以上 2°C 以下であり、前記1回目の昇温測定による最も吸熱量の多い融解ピークのピーク高さの絶対値が 21mW/g 以上である。

[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を用いたものである。

[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用いる、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し、電池容器を加熱またはプレスを伴う加熱（以下、加熱または加熱を伴う加熱を「加熱（プレス）」ともいう）、冷却して前記樹脂分散電解液をゲル化させる工程を含む、二次電池の製造方法である。

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。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]示差走査熱量計（DSC）における融解ピークを説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0020] ＜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。

[0021] [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。

[0022] (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。

[0023] (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。

[0024] [粒子]

樹脂分散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。

[0025] (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。

[0026] 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（プレス）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。

[0027] 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。

[0028] 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、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（HFP）であることがより好ましい。

[0029] フッ化ビニリデン重合体の融点は、粒子の所望の溶融温度に応じて適宜に決めることが可能であり、例えば85～175℃であることが好ましい。当該融点が低すぎると、後述する粒子への熱処理を行った場合においても、粒子が電解液中で溶融してしまうことがある。また、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当該粒子を溶融し、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当該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がある。融点は、DSCによる融解ピーク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。

[0030] さらに、フッ化ビニリデン重合体が、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む場合では、所定の構成および融解ピークを有することが好ましい。すなわち、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をXとしたときに、Xは0質量%以上35質量%以下であることが好ましい。また、粒子の示差走査熱量計での2回目の昇温測定による融解ピークのピーク温度をYとしたときに、Yは85℃以上175℃以下であることが好ましい。

[0031] このような関係を満たす場合、樹脂分散電解液は十分な分散性（流動性、分散安定性）を呈するとともに、ポリマーゲル電解質形成過程における加熱工程での加熱（プレス）温度が適当な温度条件となるため好ましい。上記の

関係を満たす粒子は、後述するフッ化ビニリデン重合体の粒子の製造条件によって実現させることが可能である。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] (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、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。

[0035] [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。

[0036] [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分散液（樹脂分散液）における当該粒子の分散粒径が $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。粒子の分散粒径は、 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $60\text{ }\mu\text{m}$ 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、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。

[0037] 非水溶媒中の前記粒子の分散粒径は、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。

[0038] (粒子の融解特性)

本実施形態の粒子において、a から b を引いた値が -30°C 以上 2°C 以下である。「a」は、粒子のみの示差走査熱量計での1回目の $5^\circ\text{C}/\text{分}$ での昇

温測定による最も吸熱量の多い融解ピーク（「第一ピーク」とも言う）のピーク温度（℃）である。「b」は、粒子の示差走査熱量計での2回目の5℃/分での昇温測定による最も吸熱量の多い融解ピーク（「第二ピーク」とも言う）のピーク温度（℃）である。aとbの差が-30℃以上2℃以下の場合には、粒子を電解液に分散させた後でも樹脂分散電解液の粘度が上昇しにくく、良好な流動性を示す。aからbを引いた値が2℃よりも大きい場合には、粒子を電解液に分散させた際に粒子の結晶性の低い部分が溶融し、樹脂分散電解液の粘度が上がることもある。上記の流動性の観点から、 $a - b$ が-30℃以上1℃以下であることが好ましく、 $a - b$ が0℃以下であることがより好ましく、 $a - b$ が-3℃以下であることがさらに好ましい。

[0039] 上記a℃およびb℃は、いずれも、粒子のみをDSCで測定することにより求められる。

[0040] a℃は、分散粒子の粒子構造（結晶部と非晶部の粒子内部における分布、結晶部の安定性）を含めた熱的特性を示しており、当該粒子のみを電解液に分散させない状態で加熱した場合に当該粒子が溶融する温度を表す。a℃は、樹脂分散電解液の良好な分散性（流動性）の発現の観点から、90℃以上であることが好ましく、100℃以上であることがより好ましく、103℃以上であることがさらに好ましい。また、a℃は、樹脂分散電解液からポリマーゲル電解質を形成するための加熱（プレス）による粒子の溶融工程において、加熱（プレス）温度が高くなり電解液が分解し所望の電池容量が得られなくなることを防ぐ観点から、165℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましく、130℃以下であることがさらに好ましい。

[0041] b℃は、当該粒子を一度溶融させ粒子内の構造を均一化させた場合の熱的特性を示しており、粒子を構成するフッ化ビニリデン重合体が有しているシーケンスの熱的特性とも言える。b℃は、樹脂分散電解液の分散性（流動性）の観点から、100℃以上であることが好ましく、110℃以上であることがより好ましく、117℃以上であることがさらに好ましい。また、b℃

は、樹脂分散電解液からポリマーゲル電解質を形成するための加熱（プレス）による粒子の熔融工程において、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防ぐ観点から、165℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましく、130℃以下であることがさらに好ましい。

[0042] 上記の融解ピーク温度とは、DSCにおける一回目または二回目の昇温工程での融解ピークのうち、最も吸熱量の多い融解ピークの温度である。昇温工程は、少なくとも昇温過程において検出される全てのピークが完全に検出される温度まで行われればよいが、上記の粒子が熔融する、十分に高い温度まで行われることが好ましい。

[0043] 当該融解ピークの温度は、例えば、フッ化ビニリデン重合体に由来する最も低温側の融解ピークの低温側のベースと、最も高い温度の融解ピークの高温度側のベースとを結ぶ直線をベースラインとしたときに、吸熱量が最も多くなる温度である。なお、ベースラインは、上記のように設定されてよいが、コンピュータにより自動的に補正されたものであってもよいし、あるいは、融解曲線においてピーク前後の吸熱量が実質的に無視できる点同士を結ぶ線であってもよい。

[0044] 図1は、DSCにおける融解ピークを説明するための図である。実線で示されるC1は、DSCの一回目の昇温－冷却サイクルにおける融解ピーク曲線であり、破線で示されるC2は、DSCの二回目の昇温－冷却サイクルにおける融解曲線である。

[0045] 図中、BLは、a℃を融点とする吸熱ピークのベースラインである。当該ベースラインは、例えば融解曲線の吸熱量が検出される以前の点とピークがすべて検出された後の点を結ぶ一直線である。CAは融解ピークの中心軸であり、融解ピークのピークトップを通っている。a℃は、一回目の融解ピーク曲線C1における最も吸熱量の多い融解ピーク（第一ピーク）のピーク温度である。なお、図1では、a℃が115℃である。また、図示しないが、b℃は、二回目の融解ピーク曲線C2における最も吸熱量の多い融解ピーク

(第二ピーク)のピーク温度である。

[0046] 図1中のC1で示される融解ピーク曲線において、中心軸CAと、融解ピーク曲線C1とベースラインBLとで囲まれた領域のうち、中心軸CAよりも高い温度の部分は、高温領域AHであり、中心軸CAよりも低い温度の部分は、低温領域ALである。ALが多いほど、分散粒子は低温において電解液中で膨潤、溶融しやすくなり、電解液が増粘しやすくなる。これらの領域の比については後述する。

[0047] 前述のa℃は、粒子の加熱処理によって調整することが可能である。たとえば、前述のb℃に対して所定の範囲（例えばb-60℃～0℃）内の任意の温度で粒子を十分な時間加熱処理することによって、b℃を最も吸熱量の多い融解ピーク温度とする粒子の当該融解ピークをa℃に変更させることが可能である。また、a℃をピーク温度とする融解ピークの形状は、上記の加熱処理後の冷却を十分に遅くする（例えば1℃/分以下）ことにより、よりシャープにすることが可能である。

[0048] (粒子の融解ピーク面積)

本実施形態に係る分散粒子は、AL/AHが1.5未満であることが、分散性（流動性）を高める観点から好ましい。「AL」は、示差走査熱量計での1回目の5℃/分での昇温測定において115℃よりも低温側の面積であり、「AH」は、115℃よりも高温側の面積である。分散性（流動性）を高める観点によれば、ALは小さいほど好ましい。

[0049] AL/AHが1.5以上であると、粒子が部分的に、分散温度で溶融することによる樹脂分散電解液の増粘が生じ、流動性が不十分となることがある。

[0050] 融解ピークの面積AL、AHは、分散粒子のDSC測定の1回目の昇温曲線における所定の領域の面積として求めることができる。この所定の領域とは、最も吸熱量の多い融解ピークのベースライン、ベースラインに垂直になるように115℃の位置に引いた軸、および、融解ピーク曲線、によって区切られる領域である。

[0051] (粒子のピーク高さ)

第一ピークのピーク高さの絶対値は、 21 mW/g 以上である。ここで、上記の「ピーク高さ」とは、ベースラインから第一のピークのピークトップまでの距離（図中のHP）である。当該ピーク高さの絶対値は、低すぎると粒子の結晶性が低くなり、非水電解液に分散させた場合に粒子が溶融して非水電解液の粘度が増加するため流動性が不十分となることがある。分散粒子の非水電解液中での溶融を抑制する観点から、第一ピークのピーク高さの絶対値は、 21 mW/g 以上であることが好ましく、 30 mW/g 以上であることがより好ましい。

[0052] 第一ピークのピーク高さの絶対値は、示差走査熱量計（DSC）における $5^\circ\text{C}/\text{分}$ での昇温測定によって求めることが可能である。

[0053] (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樹脂粒子を分散させた樹脂分散液を、容器に収容して室温で攪拌したときに、固形分率Aと固形分率B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。ここで言う固形分率Aとは、攪拌状態にある当該樹脂分散液の固形分率であり、固形分率Bとは、その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である。上記の固形分率の変化率は、上記の観点から小さいほど好ましく、例えば80%以下であることがより好ましく、50%以下であることがさらに好ましい。

[0054] ここで「上層部」とは、容器に収容された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。

[0055] 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。

[0056] [数1]

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

[0057] また、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、攪拌中の樹脂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、樹脂分散液を15分間静置後に採取したサンプルにおける固形分率をW2として表し、式（2）により求めることができる。

[0058] [数2]

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

[0059] より具体的には、上記の固形分変化率は、以下のようにして求めることができる。例えば、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室温で攪拌する。攪拌中の一定量のサンプル（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）により分散直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）によって求めることができる。

[0060] 固形分変化率は、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。

[0061] (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前述の粒子の分散液の25℃での粘度をC、非水溶媒の粘度をDとしたときにC/D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。C/Dは、上記の観点から、好ましくは100以下で、さらに好ましくは70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、分散性（流動性）が不十分となることがある。

[0062] 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、C/Dは、例えば前述したa℃とb℃との差のような、分散性（流動性）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。

[0063] (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以上である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。

[0064] 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。

[0065] （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には、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（プレス）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。

[0066] 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、かつ非水溶媒中で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。

[0067] [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解ピーク高さの絶対値を有し、かつaからbを引いた値が-30℃以上2℃以下であ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。上記の熱特性を有する粒子は、当該粒子の加熱処理によって得ることが可能である。

[0068] 当該加熱処理は、粒子を所定の温度に加熱する加熱工程と、加熱した粒子を徐冷する冷却工程とを含む。加熱処理が施される粒子の形態は、粒子そのままであってもよいし、例えば水等の溶媒を含んだ粒子、あるいは溶媒中に分散させた粒子でもよい。液中での重合後、脱水工程前の粒子あるいは粉体

化する前のラテックスであってもよい。

[0069] 加熱工程における所定の温度は、粒子においてより融けやすい部分のみを融かす温度であればよい。たとえば、 $b - 60 \sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲から選ばれる任意の温度であってよい。

[0070] 冷却工程は、粒子における加熱工程で融けた部分を再び固化させる。その際、十分にゆっくり冷却することにより、より密な結晶構造が再構築される。冷却工程における冷却の終点温度は、当該粒子が再度結晶化するのに十分に低い温度であればよく、例えば室温 (25°C) であってよい。また、冷却工程における冷却速度は、加熱工程で融解した部分が、加熱前に比べてより密な結晶構造となるように固化するのに十分長い時間となる速度であればよく、例えば $0.1 \sim 1.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ であってよい。

[0071] 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十分に低い温度で行われればよい。

[0072] [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。なお、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。

[0073] 前述した第一ピーク（融解ピーク）のピーク温度 a は、前述の粒子を分散させていない場合の粒子のみ（フッ化ビニリデン重合体）の融点に相当する。たとえば、当該粒子において a から b を引いた値が -30°C 以上 2°C 以下であると、樹脂の結晶構造が緻密になり、樹脂分散電解液の粘度を低く抑え

、昇温による粘度の増加開始温度を高めることができる。このため、より広い温度範囲において粒子の流動性に優れた樹脂分散電解液となる。

[0074] <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定めることができ、例えば50℃～150℃である。粒子が樹脂分散電解液中に分散している場合、分散粒子は電解液中の非水溶媒に適度に膨潤しているため、非水電解液中での粒子の融点は粒子のみの融点よりも低くなる。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秒から8時間までの範囲から適宜に決定してよい。

[0075] ポリマーゲル電解質の製造において、前述した比C/D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。

[0076] <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。

[0077] <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と有する二次電池は、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、一度に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。

[0078] 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と、電池容器を加熱（プレス）、冷却して樹脂分散電解液中の粒子を溶融、ゲル化させる工程（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。

[0079] 上記の注入工程は、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。

[0080] 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。

[0081] 上記の加熱（プレス）工程では、電池容器内の樹脂分散電解液の粒子が溶融し、上記の冷却工程では、粒子が溶融した樹脂分散電解液がゲル化される。

[0082] 加熱工程は、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）を伴う工程（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。

[0083] 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、加熱工程、冷却工程以外の他の工程をさらに含んでよい。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。

[0084] [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。樹脂分散電解液中の粒子は、前述した $a^{\circ}\text{C}$ と $b^{\circ}\text{C}$ との差が -30°C 以上 2°C 以下であることから、良好な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（プレス）温度を十分に低くすることが可能であり、また、加熱（プレス）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（プレス）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。

[0085] <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。非水溶媒を分散媒とする（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。そして、粒子の示差走査熱量計での 1 回目の $5^\circ\text{C}/\text{分}$ での昇温測定による最も吸熱量の多い第一ピークのピーク温度を $a^\circ\text{C}$ とし、粒子の示差走査熱量計での 2 回目の $5^\circ\text{C}/\text{分}$ での昇温測定による最も吸熱量の多い第二ピークのピーク温度を $b^\circ\text{C}$ としたとき、 a から b をひいた値が -30°C 以上 2°C 以下であり、第一ピークのピーク高さの絶対値が $21\ \text{mW}/\text{g}$ 以上である。

[0086] 樹脂分散電解液において、電解液中の分散粒子の融点は粒子のみの融点よりも低い。樹脂分散電解液の粘度は昇温による粒子の溶融開始により上昇を始め、実質的に粘度が最大となる温度（「粘度ピーク温度」とも称する）よりも高い温度で粒子は迅速に溶融する。 a から b をひいた値が -30°C 以上 2°C 以下であり、第一ピークのピーク高さの絶対値が $21\ \text{mW}/\text{g}$ 以上である分散粒子は、少なくとも粘度増加開始温度以下では粒子の溶融が抑制され、樹脂分散電解液は、良好な流動性を示す。また、粒子は十分に小さいことから樹脂分散電解液中に安定して均一に分散し、また粘度ピーク温度以上で加熱（プレス）し、冷却することで迅速にゲル化する。よって、上記の構成によれば、分散性（流動性、分散安定性）とゲル化性能とに優れる樹脂分散電解液を提供することができる。

[0087] 本実施形態に係る樹脂分散電解液において、第一ピークにおける 115°C よりも低温側の面積を A_L とし、 115°C よりも高温側の面積を A_H としたとき、 A_L/A_H が 1.5 未満であると、より高温で溶ける成分が相対的に十分に多くなる。よって、上記の構成によれば、所定の温度よりも低い温度での分散性（流動性）を維持する観点からより一層効果的である。

[0088] また、本実施形態に係る樹脂分散電解液において、樹脂分散液として、粒子の含有量が 5 質量%になるように非水溶媒に分散させた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% 以下であることも、十分量の粒子を安定に分散させる観点からより一層効果的である。したがって、所望量のポリマーゲル電解質組成物を注入できる。

よって、ポリマーゲル電解質形成過程において、加熱により粒子を溶融し、粒子が溶融した樹脂分散電解液を冷却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。

[0089] また、本実施形態に係る樹脂分散電解液において、非水溶媒を分散媒とする上記の粒子の分散液（樹脂分散液）の25℃における粘度をC、非水溶媒の粘度をDとしたときにC/D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、樹脂分散電解液の良好な分散性（流動性）を実現する観点からより一層効果的である。

[0090] 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に由来する構成単位のみ、また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み、当該フッ化ビニリデン重合体の融点が85～175℃であってもよい。この構成によれば、ポリマーゲル電解質の形成過程における加熱（プレス）工程での加熱（プレス）温度が所望の特性を有するポリマーゲル電解質を得るために適当な温度に設定される。よって、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。

[0091] また、本実施形態に係る樹脂分散電解液において、フッ化ビニリデンと共重合可能な単量体が、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ことは、樹脂分散電解液の分散安定性および樹脂分散電解液から形成されるゲル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。

[0092] 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に由来する構成単位とヘキサフルオロプロピレン（HFP）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HF

Pに由来する構成単位の含有量をX、粒子におけるb℃をYとしたときに、Xが0質量%以上35質量%以下であり、Yが85℃以上175℃以下であってもよい。この構成は、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）を実現するとともにポリマーゲル電解質形成過程における加熱（プレス）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。

[0093] 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であってもよい。この構成によれば、粒子が樹脂分散電解液中でより微細に分散することから、上記の構成は、樹脂分散電解液の分散安定性およびゲル形成過程における加熱（プレス）工程での迅速な溶融の観点からより一層効果的である。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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）後に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満し得るポリマーゲル

電解質を提供することができる。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 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（プレス）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。

[0100] 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 C/D が 200 以下であると、樹脂分散電解液における良好な分散状態が実現されており、樹脂分散電解液が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。

[0101] 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（プレス）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填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。

[0102] 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る工程とを含む。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）し、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。

[0103] 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

[0104] <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 ～ 30 を準備した。

[0105] [樹脂粒子の製造例 1]

オートクレーブに 330 質量部の水をいれた。脱気後、0.7 質量部のパーフルオロオクタン酸アンモニウム塩（PFOA）と 0.1 質量部の酢酸エチルとを入れ、次いで 14.7 質量部のフッ化ビニリデン（VDF）と 22 質量部のヘキサフルオロプロピレン（HFP）とを入れた。

[0106] オートクレーブ中の液体を攪拌下で 80℃ に昇温後、オートクレーブ内に、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 63.3 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。

[0107] [樹脂粒子の製造例2]

樹脂粒子1の粉末をオープン中にて100℃で60分間加熱し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子2を得た。冷却速度は0.6℃/分であった。

[0108] [樹脂粒子の製造例3]

樹脂粒子1の粉末をオープン中にて100℃で120分間加熱し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子3を得た。冷却速度は0.6℃/分であった。

[0109] [樹脂粒子の製造例4]

樹脂粒子1の粉末をオープン中にて100℃で180分間加熱し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子4を得た。冷却速度は0.6℃/分であった。

[0110] [樹脂粒子の製造例5]

樹脂粒子1の粉末をオープン中にて110℃で60分間加熱し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子5を得た。冷却速度は0.8℃/分であった。

[0111] [樹脂粒子の製造例6]

樹脂粒子1の粉末をオープン中にて110℃で120分間加熱し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子6を得た。冷却速度は0.8℃/分であった。

[0112] [樹脂粒子の製造例7]

樹脂粒子1の粉末をオープン中にて110℃で180分間加熱し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子7を得た。冷却速度は0.8℃/分であった。

[0113] [樹脂粒子の製造例 8]

樹脂粒子 1 の粉末をオーブン中にて 110℃で 60 分間加温し、その後直ちにオーブンから取り出して急冷して樹脂粒子 8 を得た。冷却速度は 15℃／分以上であった。

[0114] [樹脂粒子の製造例 9]

樹脂粒子 1 の粉末をオーブン中にて 115℃で 60 分間加温し、その後 60 分間かけて 65℃まで冷却して樹脂粒子 9 を得た。冷却速度は 0.8℃／分であった。

[0115] [樹脂粒子の製造例 10]

樹脂粒子 1 の粉末をオーブン中にて 120℃で 10 分間加温し、その後 60 分間かけて 65℃まで冷却して樹脂粒子 10 を得た。冷却速度は 0.9℃／分であった。

[0116] [樹脂粒子の製造例 11]

樹脂粒子 1 の粉末をオーブン中にて 120℃で 15 分間加温し、その後 60 分間かけて 65℃まで冷却して樹脂粒子 11 を得た。冷却速度は 0.9℃／分であった。

[0117] [樹脂粒子の製造例 12]

樹脂粒子 1 の粉末をオーブン中にて 120℃で 60 分間加温し、その後 60 分間かけて 65℃まで冷却して樹脂粒子 12 を得た。冷却速度は 0.9℃／分であった。

[0118] [樹脂粒子の製造例 13]

樹脂粒子 1 のラテックスをオーブン中にて 110℃で 60 分間加温し、次いで 110℃を、60 分間維持し、その後一晩かけて室温（RT、20℃）まで冷却した。得られた樹脂粒子 1 のラテックスを、凍結乾燥機にて室温で 8 時間乾燥し、樹脂粒子 13 を得た。

[0119] [樹脂粒子の製造例 14]

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 V D F を入れた。

[0120] オートクレーブ内の液体を攪拌下で 8 0 ° C に昇温後、オートクレーブ内に、 0 . 0 6 質量部の過硫酸アンモニウム (A P S) を入れ、重合開始した。缶内圧力が 2 . 5 M P a になったところで残りの V D F 6 9 . 4 質量部を缶内圧力が 2 . 5 M P a を維持するように連続添加し、添加終了後、缶内圧力が 1 . 5 M P a に下がった時点で重合反応を終了し、 P V D F ラテックスを得た。得られた P V D F ラテックスを粉体化し、樹脂粒子を得た。なお、ホモポリマーの重合方法を重合方法 B とする。

[0121] 得られた樹脂粒子の粉末をオープン中にて 1 1 0 ° C で 6 0 分間加熱し、その後 6 0 分間かけて 6 5 ° C まで冷却して樹脂粒子 1 4 を得た。

[0122] [樹脂粒子の製造例 1 5]

オートクレーブに 3 3 0 質量部の水をいれ、脱気後、 0 . 5 質量部の P F O A を仕込み、 0 . 1 5 質量部の酢酸エチルと 3 3 . 7 質量部の V D F と 3 質量部の H F P とを前記オートクレーブに入れた。

[0123] オートクレーブ中の液体を攪拌下で 8 0 ° C に昇温後、オートクレーブに、 0 . 0 5 質量部の A P S を入れ、重合を開始した。缶内圧力が 2 . 5 M P a に下がった時点でオートクレーブに更に 6 3 . 3 質量部の V D F を連続して添加 (後添加) して、缶内圧力を 2 . 5 M P a に維持した。後添加終了後、缶内圧力が 1 . 5 M P a に下がった時点で重合反応を終了し、 V D F - H F P 共重合体ラテックスを得た。得られた V D F - H F P 共重合体ラテックスを、粉体化し樹脂粒子を得た。なお、昇温後かつ降圧後に V D F を連続添加する重合方法を重合方法 C とする。

[0124] 得られた樹脂粒子の粉末をオープン中にて 1 1 0 ° C で 6 0 分間加熱し、その後 6 0 分間かけて 6 5 ° C まで冷却して樹脂粒子 1 5 を得た。

[0125] [樹脂粒子の製造例 1 6]

P F O A の量を 1 . 2 質量部、酢酸エチルの量を 0 . 0 5 質量部、 V D F の量を 3 1 . 7 質量部、 H F P の量を 5 質量部とした以外は樹脂粒子の製造例 1 5 と同じ方法で樹脂粒子を得た。

[0126] 得られた樹脂粒子の粉末をオーブン中にて110℃で60分間加熱し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子16を得た。

[0127] [樹脂粒子の製造例17]

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15と同様にして樹脂粒子を得た。

[0128] 得られた樹脂粒子の粉末をオーブン中にて110℃で60分間加熱し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子17を得た。

[0129] [樹脂粒子の製造例18]

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-n-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18として用いた。このような懸濁重合を重合方法Dとする。

[0130] [樹脂粒子の製造例19]

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。

[0131] 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、0.1質量部の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、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(PFDVE)を加え、更に60質量部のVDFを連続して添加し、缶内圧力を2.5MPaに維持した。VDFの後添加終了後、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-HFP共重合体ラテックスを得た。

[0132] 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、PFOA0.5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。攪拌下で80℃に昇温後、APSを入れて重合を開始した。この時の缶内圧力は4.09MPaであった。反応開始後、1.5MPa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共重合体粒子をコア粒子とし、PVDFのシェルを有するコアシェル型粒子のラテックスを得た。得られたコアシェル型粒子ラテックスを粉体化し、樹脂粒子19を得た。なお、このようなコア-シェル粒子の重合方法を重合方法Eとする。

[0133] [樹脂粒子の製造例20]

樹脂粒子19の粉末をオープン中にて110℃で60分間加温し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子20を得た。冷却速度は0.8℃/分であった。

[0134] [樹脂粒子の製造例21]

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15と同様にして樹脂粒子21を得た。

[0135] [樹脂粒子の製造例22]

樹脂粒子21の粉末をオープン中にて100℃で60分間加温し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子22を得た。冷却速度は0.6℃/分であった。

[0136] [樹脂粒子の製造例23]

樹脂粒子21の粉末をオープン中にて110℃で60分間加温し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子23を得た。冷却速度は0.8℃/分であった。

[0137] [樹脂粒子の製造例24]

樹脂粒子21の粉末をオープン中にて115℃で60分間加温し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子24を得た。冷却速度は0.8℃/分であった。

[0138] [樹脂粒子の製造例25]

樹脂粒子21の粉末をオープン中にて120℃で60分間加温し、その後

60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子25を得た。冷却速度は0.9℃/分であった。

[0139] [樹脂粒子の製造例26]

樹脂粒子21の粉末をオープン中にて134℃で60分間加温し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子26を得た。冷却速度は1.2℃/分であった。

[0140] [樹脂粒子の製造例27]

樹脂粒子21の粉末をオープン中にて139℃で60分間加温し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子27を得た。冷却速度は1.3℃/分であった。

[0141] [樹脂粒子の製造例28]

樹脂粒子21の粉末をオープン中にて144℃で60分間加温し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子28を得た。冷却速度は1.3℃/分であった。

[0142] [樹脂粒子の製造例29]

VDFの量を9.0質量部、HFPの量を37.0質量部、連続添加するVDFの量を54.0質量部、昇温後の圧力を3.2MPaとした以外は樹脂粒子の製造例1と同様にして樹脂粒子29を得た。

[0143] [樹脂粒子の製造例30]

樹脂粒子29の粉末をオープン中にて110℃で60分間加温し、その後60分間かけて65℃まで冷却して樹脂粒子30を得た。冷却速度は0.8℃/分であった。

[0144] 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。

[0145] 樹脂粒子1～30のそれぞれについて、原料の組成、重合方法および熱処理条件を表1および表2に示す。表1、2中、括弧内の数値は、HFPのポリマー中への導入量（得られたポリマーにおけるHFP由来の構成単位の含

有量)を表す。また、表 1 中の樹脂粒子 19、20 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 19、20 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 50/50 である。

[0146]

[表1]

表 1

樹脂粒子 No.	組成 [質量部]			重合方法	熱処理				
	VDF	HFP	架橋剤		形態	温度 [°C]	時間 [分]	冷却 到達温度 [°C]	冷却速度 [°C/分]
1	78	22(19.9)	—	A	粉体	—	—	—	—
2	78	22(19.9)	—	A	粉体	100	60	65	0.6
3	78	22(19.9)	—	A	粉体	100	120	65	0.6
4	78	22(19.9)	—	A	粉体	100	180	65	0.6
5	78	22(19.9)	—	A	粉体	110	60	65	0.8
6	78	22(19.9)	—	A	粉体	110	120	65	0.8
7	78	22(19.9)	—	A	粉体	110	180	65	0.8
8	78	22(19.9)	—	A	粉体	110	60	室温	15<
9	78	22(19.9)	—	A	粉体	115	60	65	0.8
10	78	22(19.9)	—	A	粉体	120	10	65	0.9
11	78	22(19.9)	—	A	粉体	120	15	65	0.9
12	78	22(19.9)	—	A	粉体	120	60	65	0.9
13	78	22(19.9)	—	A	ラテックス	110	60	室温	<0.9
14	100	0	—	B	粉体	110	60	65	0.8
15	97	3(1.4)	—	C	粉体	110	60	65	0.8

[表2]

表 2

樹脂粒子 No.	組成 [質量部]			重合方法	熱処理				
	VDF	HFP	架橋剤		形態	温度 [°C]	時間 [分]	冷却 到達温度 [°C]	冷却速度 [°C/分]
16	95	5(2.8)	—	C	粉末	110	60	65	0.8
17	88	12(8.9)	—	C	粉末	110	60	65	0.8
18	90	10(7)	—	D	粉末	—	—	—	—
19	69 100	30 —	1 —	E	粉末	—	—	—	—
20	69 100	30 —	1 —	E	粉末	110	60	65	0.8
21	73	27(25)	—	C	粉末	—	—	—	—
22	73	27(25)	—	C	粉末	100	60	65	0.6
23	73	27(25)	—	C	粉末	110	60	65	0.8
24	73	27(25)	—	C	粉末	115	60	65	0.8
25	73	27(25)	—	C	粉末	120	60	65	0.9
26	73	27(25)	—	C	粉末	134	60	65	1.2
27	73	27(25)	—	C	粉末	139	60	65	1.3
28	73	27(25)	—	C	粉末	144	60	65	1.3
29	63	37(36.7)	—	A	粉末	—	—	—	—
30	63	37(36.7)	—	A	粉末	110	60	65	0.8

[0148] [樹脂粒子 1 ～ 30 の物性]

(1) 一次粒径

乳化重合で得られた樹脂粒子（樹脂粒子 1～17、19～30）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 18）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。

[0149] （2）固形分変化率

樹脂粒子 1～30 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%になるように室温で分散させ、5%分散液を作製した。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 5%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の重量 W_1 と 15 分後サンプルの固形分の重量 W_2 とを測定し、静置前後における固形分の変化率を下記式より算出した。

[0150] [数3]

$$\text{固形分変化率(\%)} = \left(1 - \frac{W_2}{W_1}\right) \times 100 \quad (2)$$

[0151] （3）融点（融解ピーク温度、融解ピーク温度差、融解ピーク面積比）

10 mg の樹脂粒子 1～30 のそれぞれを、METTLER 社製の示差走査熱量計「DSC-1」の測定セルにセットし、窒素ガス雰囲気中で、二回の昇温－降温サイクルを実施し、各回のサイクルで DSC 曲線を得た。昇温－降温サイクルは、温度 25℃から 5℃/分の昇温速度で 230℃まで一旦

昇温し、230℃から5℃／分の降温速度で25℃まで降温するサイクルである。一回目のサイクルにおけるDSC曲線から、最も吸熱量の多い融解ピーク（第一ピーク）のピーク温度aを求めた。また、二回目のサイクルにおけるDSC曲線から、最も吸熱量の多い融解ピーク（第二ピーク）のピーク温度bを求めた。そして、aからbをひいた値（a－b）を求めた。

[0152] また、第一ピークを含むDSC曲線のベースラインから第一ピークのトップまでの距離HPを求めた。

[0153] さらに、一回目のサイクルにおけるDSC曲線において115℃よりも高い温度の部分の面積AH、115℃よりも低い温度の部分の面積AL、および、AHに対するALの比AL／AH、を求めた。

[0154] （４）分散粒径

樹脂粒子1～30のそれぞれを、プロピレンカーボネートに5質量%になるように室温で分散させ、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（MicrotracBEL社製）を用いて測定した。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200mL）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%での粒径（Dv50）を分散粒径とした。

[0155] （５）濁度

樹脂粒子1～30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、1%分散液を作製した。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 K 7136に準じた方法）で1%分散液の濁度を測定した。

[0156] （６）粘度（粘度、粘度比および粘度ピーク温度）

樹脂粒子1～30のそれぞれについて、プロピレンカーボネートに5質量%になるように室温で分散させ、分散液を作製した。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℃での分散液の粘度をC、プロピレンカーボネートの粘度をDとし、粘度比として粘度Dに対する粘度Cの比 C/D を求めた。

[0157] 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。

[0158] 樹脂粒子1～30について、分散粒子の物性を表3および表4に示す。また、樹脂粒子1～30について、分散液の物性を表5に示す。

[0159]

[表3]

表 3

樹脂粒子 No.	一次粒径 [nm]	固形分 変化率 [%]	分散粒子の物性						
			a [°C]	b [°C]	a·b [°C]	HP [mW/g]	AL [—]	AH [—]	AL/AH [—]
1	180	5.5	115.4	118.0	-2.6	20.5	4.7	3.3	1.4
2	180	15.6	104.5	119.9	-15.4	25.3	7.6	4.4	1.7
3	180	11.7	105.3	119.4	-14.1	60.7	7.5	4.3	1.7
4	180	11.7	104.9	119.2	-14.3	66.0	6.2	3.6	1.7
5	180	26.7	114.5	118.3	-3.8	90.3	7.0	6.5	1.1
6	180	13.1	114.3	120.0	-5.7	91.6	9.6	6.6	1.5
7	180	21.3	114.1	119.0	-4.9	89.7	6.4	5.7	1.1
8	180	2.8	115.0	119.0	-3.9	71.7	4.0	6.0	0.7
9	180	11.8	120.1	119.7	0.4	54.2	0.0	4.1	0.0
10	180	18.7	123.8	119.3	4.6	73.2	9.1	5.1	1.8
11	180	19.6	122.0	119.5	2.6	58.4	3.4	5.6	0.6
12	180	12.0	124.8	118.8	6.0	89.5	7.2	5.4	1.3
13	180	4.5	115.0	119.4	-4.3	46.3	4.0	4.6	0.9
14	125	79.9	163.4	165.8	-2.4	250.0	3.1	46.4	0.1
15	191	83.9	155.7	157.7	-1.9	180.0	0.2	28.4	0.0

[0160]

[表4]

表 4

樹脂粒子 No.	一次粒径 [nm]	固形分 変化率 [%]	分散粒子の物性					
			a [°C]	b [°C]	a-b [°C]	HP [mW/g]	AL [—]	AL/AH [—]
16	137	77.7	147.0	152.0	-5.0	120.0	4.4	35.6
17	108	69.0	114.6	139.4	-24.8	89.8	6.8	22.6
18	170000	99.03	158.8	158.6	0.1	—	—	—
19	199	68.4	165.0	164.2	0.8	140.0	4.1	27.8
20	199	73.4	164.5	163.6	0.9	140.0	1.6	27.6
21	183	36.6	138.6	134.3	4.3	21.6	0.0	4.7
22	183	83.7	104.5	133.3	-28.8	29.3	3.9	7.4
23	183	89.5	114.1	134.3	-20.2	35.8	1.5	7.5
24	183	78.7	120.2	135.3	-15.1	34.8	0.8	7.9
25	183	67.5	125.0	134.4	-9.3	37.2	0.0	6.4
26	183	28.2	138.6	134.4	4.2	72.2	2.8	7.6
27	183	61.9	142.5	135.2	7.2	73.5	11.2	7.7
28	183	97.8	131.5	133.7	-2.2	30.0	2.8	8.3
29	193	4.82	93.8	85.7	8.1	5.3	1.3	0.0
30	193	11.6	87.2	84.4	2.8	5.5	1.6	0.0

[0161]

[表5]

表 5

樹脂粒子 No.	分散液の物性				
	分散粒径 [μm]	濁度 [%]	C [$\text{mPa}\cdot\text{s}$]	C/D [—]	粘度ピーク温度 [$^{\circ}\text{C}$]
1	50.7	10.1	0.474	241.5	25.0
2	52.5	10.2	0.067	34.1	39.3
3	60.7	10.4	0.045	22.9	39.3
4	58.0	10.1	0.087	44.2	39.3
5	50.8	10.0	0.075	38.1	45.1
6	60.4	9.7	0.043	22.0	45.3
7	68.1	9.7	0.045	23.1	45.4
8	58.2	10.6	0.080	40.6	44.4
9	58.7	10.3	0.122	62.3	67.6
10	88.6	10.1	0.156	79.5	51.2
11	123.3	9.6	0.106	54.1	49.4
12	101.0	9.7	0.145	73.8	51.0
13	41.8	46.2	0.010	5.3	53.8
14	19.2	5.3	0.004	2.1	78.1
15	21.4	27.3	0.003	1.7	70.1
16	25.5	43.8	0.004	1.9	67.2
17	36.1	2.5	0.006	2.8	56.9
18	232.5	2.5	—	—	—
19	20.7	36.1	0.006	3.2	76.9
20	28.3	34.5	0.005	2.6	79.0
21	53.6	19.7	0.444	226.2	25.0
22	54.4	18.2	0.015	7.5	50.4
23	58.6	20.2	0.018	9.4	52.9
24	77.0	20.9	0.022	11.1	56.1
25	62.3	32.9	0.009	4.8	60.1
26	447.6<	74.9	0.771	392.4	25.0
27	1000<	81.6	1.447	736.4	25.0
28	1000<	70.2	2.033	1034.7	25.0
29	78.3	11.0	0.086	44.0	25.0
30	58.6	20.7	0.458	232.9	25.0

[0162] [考察]

表 3～5 から明らかなように、樹脂粒子 2～9、14～17、19、20 および 22～25 は、 $a-b$ が 2°C 以下であり、HP が 21 mW/g 以上であり、かつ分散粒径が $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。そして、これらの樹脂粒子は、低い固形分変化率を有する。また、室温から粘度ピーク温度までの温度範囲が広いことから、非水溶媒中で十分に広い温度範囲で良好な分散性（流動性

）を有することがわかる。また非水溶媒中での粘度ピーク温度は、樹脂粒子の融点に比べて十分に低いので、低い温度で短時間の加熱（プレス）で溶融し、その後冷却によりポリマーゲル電解質を形成できる。よって、十分な流動性と均質なゲル化特性とを有する非水系分散液を構成することがわかる。

[0163] あるいは、上記の樹脂粒子は、 $a - b$ が 2°C 以下であるとともに、 C/D が70以下である、とも言える。よって、前述の実施例によれば、上記の二点の特徴を有する樹脂粒子も、十分な流動性と均質なゲル化特性とを有する非水系分散液を構成する、と考えられる。

[0164] 一方で、樹脂粒子10～12、18、21および26～30は、前述した特徴の組み合わせを有していない。このため、分散粒径が大きい、分散時に粘度が増大するなどして分散性（流動性、分散安定性）の少なくともいずれかが不十分であると考えられる。よって、これらの樹脂粒子は、十分な分散性（流動性、分散安定性）と均質なゲル化特性とを有する非水系分散液を構成することの期待値が低い、と考えられる。

産業上の利用可能性

[0165] 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中での分散粒径が $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、
前記粒子の示差走査熱量計での1回目の $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ での昇温測定による最も吸熱量の多い融解ピークのピーク温度を $a^{\circ}\text{C}$ とし、
前記粒子の示差走査熱量計での2回目の $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ での昇温測定による最も吸熱量の多い融解ピークのピーク温度を $b^{\circ}\text{C}$ としたとき、
 a から b を引いた値が -30°C 以上 2°C 以下であり、
前記1回目の昇温測定による最も吸熱量の多い融解ピークのピーク高さの絶対値が 21 mW/g 以上である、樹脂分散電解液。
- [請求項2] 前記粒子の示差走査熱量計での1回目の昇温測定による最も吸熱量の多い融解ピークにおける、 115°C よりも低温側の面積を A_L とし、 115°C よりも高温側の面積を A_H としたとき、 A_L/A_H が 1.5 未満である、請求項1に記載の樹脂分散電解液。
- [請求項3] 非水溶媒を分散媒とする前記粒子の分散液を容器に収容して攪拌したときに、攪拌停止直後における当該分散液の上層部の固形分率と、その後の静置時における当該分散液の上層部の固形分率から求めた変化率が 90% 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] 非水溶媒を分散媒とする前記粒子の分散液の 25°C における粘度を C 、前記非水溶媒の粘度を D としたときに C/D が 200 以下である、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が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み、
前記フッ化ビニリデン重合体の融点が 85°C 以上 175°C 以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂分散電解液。

- [請求項6] 前記フッ化ビニリデンと共重合可能な単量体は、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以上の化合物である、請求項5に記載の樹脂分散電解液。
- [請求項7] 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をX、前記粒子における前記b℃をYとしたときに、Xは0質量%以上35質量%以下であり、Yは85℃以上175℃以下である、請求項6に記載の樹脂分散電解液。
- [請求項8] 前記粒子の一次粒径が10nm～1μmである、請求項1～7のいずれか一項に記載の樹脂分散電解液。
- [請求項9] 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1～8のいずれか一項に記載の樹脂分散電解液。
- [請求項10] 前記電解質は、LiPF₆、LiAsF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiCl、LiBr、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、およびLiC(CF₃SO₂)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9に記載の樹脂分散電解液。
- [請求項11] 請求項1～10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12] 請求項11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13] 請求項11に記載のポリマーゲル電解質を備えた電極。
- [請求項14] 樹脂分散電解液を加熱またはプレスを伴う加熱、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 ～ 10 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15] 非水溶媒を分散媒とする前記粒子の分散液の 25℃における粘度を C、前記非水溶媒の粘度を D としたときに C/D が 200 以下である、請求項 14 に記載のポリマーゲル電解質の製造方法。

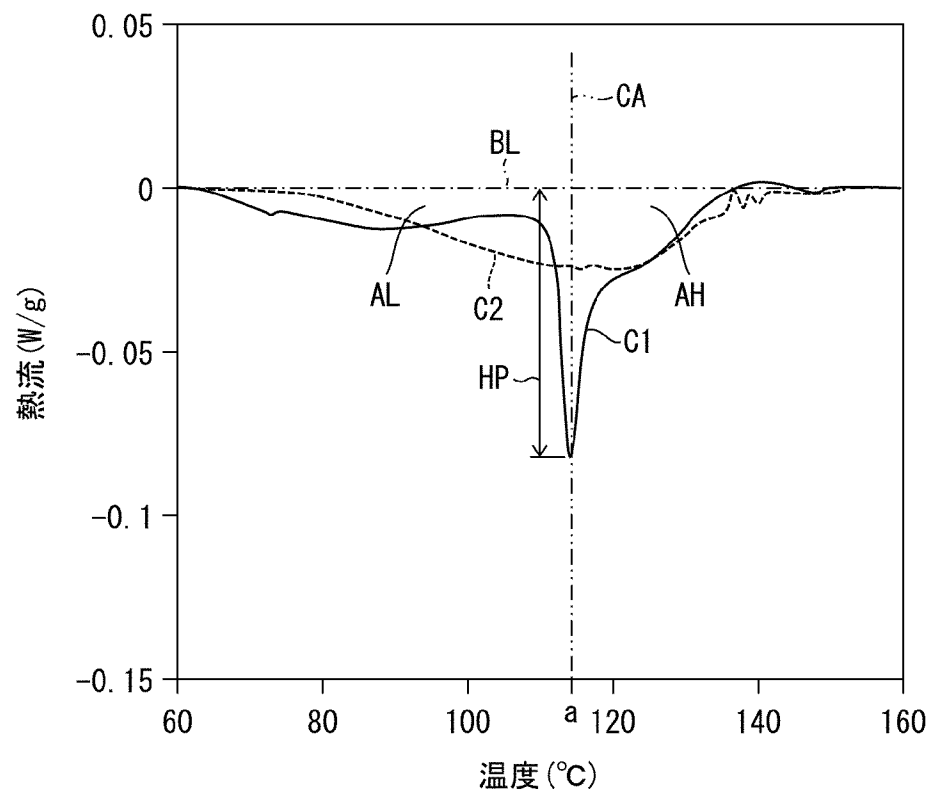
[請求項16] 正極と、負極と、両極間に配置されるセパレータと、これらの間に介在する請求項 11 に記載のポリマーゲル電解質と、を有する二次電池。

[請求項17] 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、冷却して前記樹脂分散電解液をゲル化させる工程と、を含む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 ～ 10 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。

[図1]

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034798

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)	1-17
A	JP 11-86630 A (GS YUASA CORPORATION) 30 March 1999, paragraph [0009] (Family: none)	1-17

☒ 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/JP2019/034798

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	1-17
A	JP 2006-104391 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 20 April 2006, claims (Family: none)	1-17
A	JP 60-59604 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 06 April 1985, claims & EP 0118757 A2, claims	1-17

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)	1-17
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)	1-17

☑ 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

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

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

9734

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 7
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 7
A	JP 60-59604 A(ダイキン工業株式会社) 1985. 04. 06, 特許請求の範囲 &EP 0118757 A2, 特許請求の範囲	1 - 1 7