

(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
2021年5月6日(06.05.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/085144 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 11/52 (2013.01) *H01M 50/409* (2021.01)
H01G 11/84 (2013.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/038827

(22) 国際出願日: 2020年10月14日(14.10.2020)

(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 2019-199408 2019年10月31日(31.10.2019) 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: 田口 裕之 (**TAGUCHI Hiroyuki**);
〒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).

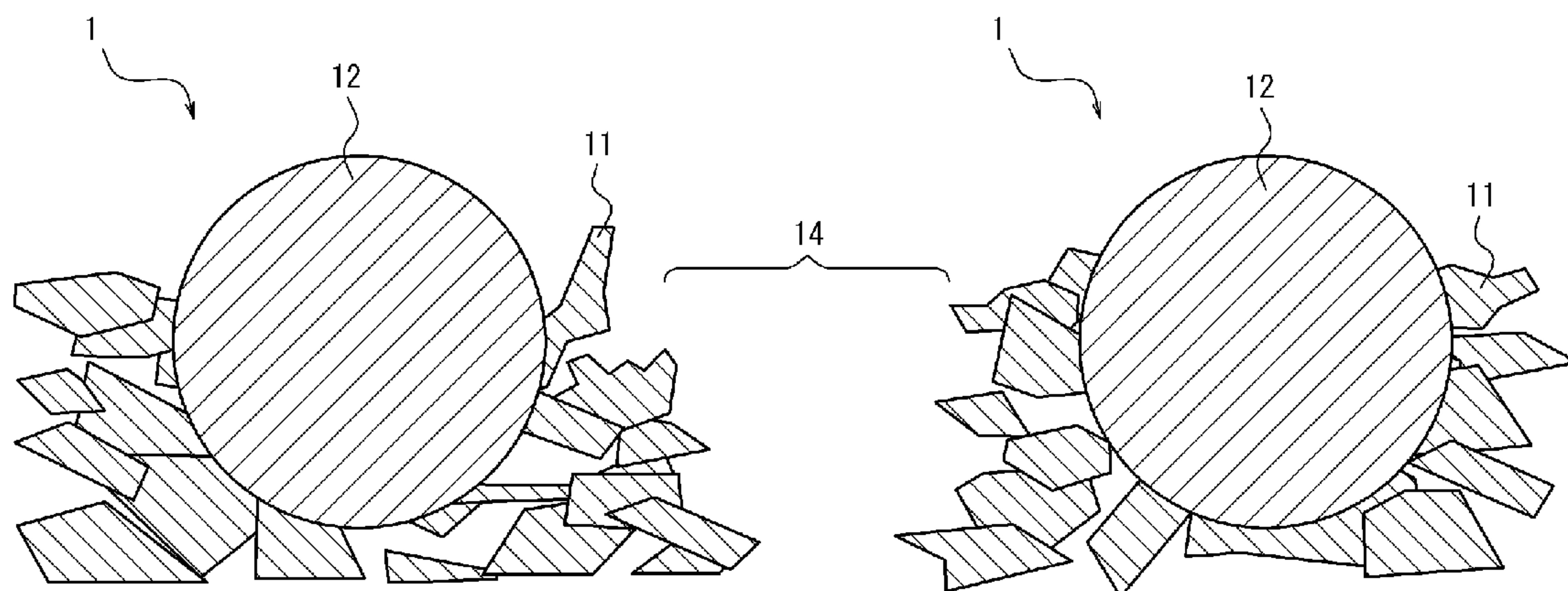
(74) 代理人: 杉村 憲司 (**SUGIMURA Kenji**);
〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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,

(54) **Title:** FUNCTIONAL LAYER FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENTS AND METHOD FOR PRODUCING SAME, SEPARATOR WITH FUNCTIONAL LAYER FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENTS AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 電気化学素子用機能層およびその製造方法、電気化学素子用機能層付きセパレータおよびその製造方法、並びに電気化学素子およびその製造方法

【図1】



(57) **Abstract:** A functional layer for electrochemical elements according to the present invention contains inorganic particles and a particulate polymer, and is characterized in that: the functional layer has particle fall-off parts; the area ratio of the particle fall-off parts in the total area of the particulate polymer and the particle fall-off parts is from 0.1% to 40.0% when the surface of the functional layer for electrochemical elements is viewed in plan; and the volume average particle diameter of the particulate polymer is larger than the thickness of an inorganic particle layer that contains the inorganic particles.

[続葉有]

WO 2021/085144 A1



QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明の電気化学素子用機能層は、無機粒子と粒子状重合体とを含む電気化学素子用機能層であ
って、粒子脱落部を有し、前記電気化学素子用機能層の表面を平面視したときに、前記粒子状重合体および
前記粒子脱落部の合計面積に占める前記粒子脱落部の面積の割合が0.1%以上40.0%以下であり、前
記粒子状重合体の体積平均粒子径が前記無機粒子を含む無機粒子層の厚みよりも大きいことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

電気化学素子用機能層およびその製造方法、電気化学素子用機能層付きセパレータおよびその製造方法、並びに電気化学素子およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電気化学素子用機能層およびその製造方法、電気化学素子用機能層付きセパレータおよびその製造方法、並びに電気化学素子およびその製造方法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や電気二重層キャパシタなどの電気化学素子は、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。

[0003] ここで、例えば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。

[0004] そして近年では、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、セパレータの更なる改良が検討されている。

具体的には、例えば特許文献1では、セパレータ基材の上に、非導電性粒子およびバインダーを含有する耐熱層を形成すると共に、この耐熱層上に、所定の粒子状重合体を含有する接着剤層を更に設けてなるセパレータが提案されている。そして、特許文献1では、耐熱層の上に接着剤層を有するセパレータを使用することで、セパレータと電極とを良好に接着させ、二次電池の電池特性を向上させられることが報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2013／151144号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、耐熱層および接着剤層を備える上記従来のセパレータは、その製造に際し、セパレータ基材上への耐熱層の形成と、耐熱層上への接着剤層の形成とを順次実施する必要があり、製造工程が煩雑である。

[0007] そこで、このような問題に対し、例えば、個別に設けられた耐熱層および接着剤層に替えて、耐熱性と接着性とを同時に発現させることが可能な単一の層（以下、このような層を「機能層」と称する。）をセパレータ基材に形成することで、セパレータの製造工程を簡素化し、生産性を高めることが考えられる。

[0008] そこで、本発明者は、耐熱性に寄与する成分と、接着性に寄与する成分とを含む組成物を用いれば、得られる機能層において耐熱層および接着性を同時に発現させ得ることに着目した。しかし、本発明者が検討したところ、耐熱性に寄与する成分と、接着性に寄与する成分とを単に混合してなる組成物を用いて形成された機能層は、電気化学素子の製造プロセス中における部材同士の接着性（以下、「プロセス接着性」とも称する。）が不十分であることが明らかとなった。また、上記機能層を用いて製造した電気化学素子は、優れたサイクル特性を発揮する点において改善の余地があった。

[0009] そこで、本発明は、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させ得る電気化学素子用機能層に関する技術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

[0010] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。そして、本発明者は、無機粒子と粒子状重合体とを含み、粒子脱落部を有し、平面視したときに、粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合が所定範囲内であり、且つ、粒子状重合体の体積平均粒子径が無機粒子を含む無機粒子層の厚みよりも大きい機能層であれば、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させ得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] 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、本発明の電気化学素子用機能層は、無機粒子と粒子状重合体とを含む電気化学素子用機能層であって、粒子脱落部を有し、前記電気化学素子用機能層の表面を平面視したときに、前記粒子状重合体および前記粒子脱落部の合計面積に占める前記粒子脱落部の面積の割合が0.1%以上40.0%以下であり、前記粒子状重合体の体積平均粒子径が前記無機粒子を含む無機粒子層の厚みよりも大きいことを特徴とする。このように、無機粒子と粒子状重合体とを含み、粒子脱落部を有し、平面視したときに、粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合が所定範囲内であり、且つ、粒子状重合体の体積平均粒子径が無機粒子層の厚みよりも大きい電気化学素子用機能層（以下、単に「機能層」と略記する場合がある）であれば、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させることができる。

なお、本発明において、「機能層の表面を平面視したときに、粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合」、機能層中の粒子状重合体の「体積平均粒子径」、および「無機粒子層の厚み」は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0012] ここで、本発明の電気化学素子用機能層は、前記粒子状重合体の体積平均粒子径が1.0 μm 以上10.0 μm 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が上記所定範囲内であれば、機能層のプロセス接着性を更に高めることができる。また、粒子状重合体の体積平均粒子径が上記所定範囲内であれば、機能層の耐熱性を向上させると共に、機能層を備える電池部材を用いて電気化学素子を製造する際の電解液の注液性（以下、「電気化学素子の電解液注液性」と称することがある）を高めることができる。

[0013] さらに、本発明の電気化学素子用機能層は、前記粒子状重合体の粒径分布が1.5以下であることが好ましい。粒子状重合体の粒径分布が上記所定値以下であれば、電気化学素子の保存特性を高めることができる。

なお、本発明において、機能層中の粒子状重合体の「粒径分布」は、本明

細書中の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0014] また、本発明の電気化学素子用機能層は、前記粒子状重合体の体積平均粒子径と前記無機粒子層の厚みとの比（粒子状重合体の体積平均粒子径／無機粒子層の厚み）が1.1以上10.0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と無機粒子層の厚みとの比（粒子状重合体の体積平均粒子径／無機粒子層の厚み）が上記所定範囲内であれば、機能層のプロセス接着性を更に高めることができる。また、粒子状重合体の体積平均粒子径と無機粒子層の厚みとの比（粒子状重合体の体積平均粒子径／無機粒子層の厚み）が上記所定範囲内であれば、機能層の耐熱性を向上させると共に、電気化学素子の電解液注液性を高めることができる。

[0015] さらに、本発明の電気化学素子用機能層は、前記粒子状重合体が、下記の1)若しくは2)を満たすことが好ましい。

1) 前記粒子状重合体のガラス転移温度が10℃以上90℃以下

2) 前記粒子状重合体の融点が50℃以上

粒子状重合体のガラス転移温度が上記所定範囲内であれば、機能層の良好な接着性を確保しつつ、機能層のブロッキングを抑制することができる。また、粒子状重合体の融点が50℃以上であれば、粒子状重合体が結晶性高分子重合体を含む場合であっても、機能層の良好な接着性を確保することができる。

なお、本発明において、粒子状重合体の「ガラス転移温度」および「融点」は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0016] また、本発明の電気化学素子用機能層は、前記電気化学素子用機能層の表面を平面視したときに、前記電気化学素子用機能層の単位面積あたりに占める前記粒子状重合体および前記粒子脱落部の合計面積の割合が10%以下であることが好ましい。機能層の表面を平面視したときに、機能層の単位面積あたりに占める粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積の割合が上記所定値以下であれば、機能層の耐熱性を向上させることができる。

なお、本発明において、「機能層の表面を平面視したときに、機能層の単

位面積あたりに占める粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積の割合」は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0017] さらに、本発明の電気化学素子用機能層は、前記粒子状重合体が芳香族ビニル単量体単位を含むことが好ましい。粒子状重合体が芳香族ビニル単量体単位を含めば、粒子状重合体の弾性が向上し、機能層の強度を高めることができる。

[0018] また、本発明の電気化学素子用機能層は、前記粒子状重合体がフッ素原子含有単量体単位を含んでいてもよい。

[0019] そして、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、本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータは、上述したいずれかの電気化学素子用機能層をセパレータ基材上に備えることを特徴とする。これにより、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させ得る機能層を備えたセパレータを提供することができる。

[0020] 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、本発明の電気化学素子は、上述した電気化学素子用機能層付きセパレータを備えることを特徴とする。このように、本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータを備えることにより、優れたサイクル特性を発揮し得る電気化学素子を提供することができる。

[0021] さらに、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、本発明の電気化学素子用機能層の製造方法は、無機粒子と粒子状重合体とを含む電気化学素子機能層用組成物の被膜を基材上に形成する工程と、前記被膜を乾燥させて、プレ機能層を形成する工程と、前記プレ機能層が形成された前記基材に対して 1 N/mm^2 以上 20 N/mm^2 以下の張力を加える工程と、を含むことを特徴とする。本発明の電気化学素子用機能層の製造方法によれば、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させ得る電気化学素子用機能層を製造することができる。

[0022] また、本発明の電気化学素子用機能層の製造方法は、前記粒子状重合体の体積平均粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 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が上記所定範囲内であれば、製造される機能層のプロセス接着性を更に高めると共に、電気化学素子のサイクル特性を更に高めることができる。また、粒子状重合体の体積平均粒子径が上記所定範囲内であれば、製造される機能層の耐熱性を向上させると共に、電気化学素子の電解液注液性を高めることができる。

なお、本発明において、電気化学素子機能層用組成物（以下、単に「機能層用組成物」と略記する場合がある）中の粒子状重合体の「体積平均粒子径」は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0023] さらに、本発明の電気化学素子用機能層の製造方法は、前記粒子状重合体の粒径分布が1.5以下であることが好ましい。粒子状重合体の粒径分布が上記所定値以下であれば、製造される電気化学素子用機能層のプロセス接着性を更に高めると共に、電気化学素子のサイクル特性を更に高めることができる。また、粒子状重合体の粒径分布が上記所定値以下であれば、電気化学素子の電解液注液性を高めることができる。さらに、粒子状重合体の粒径分布が上記所定値以下であれば、電気化学素子の保存特性を高めることができる。

なお、本発明において、機能層用組成物中の粒子状重合体の「粒径分布」は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0024] また、本発明の電気化学素子用機能層の製造方法は、前記粒子状重合体が、下記の3)若しくは4)を満たすことが好ましい。

3) 前記粒子状重合体のガラス転移温度が10℃以上90℃以下

4) 前記粒子状重合体の融点が50℃以上

粒子状重合体のガラス転移温度が上記所定範囲内であれば、製造される機能層の良好な接着性を確保しつつ、当該機能層のブロッキングを抑制することができる。また、粒子状重合体の融点が50℃以上であれば、粒子状重合体が結晶性高分子重合体を含む場合であっても、製造される機能層の良好な接着性を確保することができる。

[0025] さらに、本発明の電気化学素子用機能層の製造方法は、前記電気化学素子

機能層用組成物中における前記無機粒子と前記粒子状重合体との体積比（無機粒子／粒子状重合体）が $5/5 \sim 4/5$ 以上 $9/5 \sim 5/5$ 以下であることが好ましい。機能層用組成物中における無機粒子と粒子状重合体との体積比（無機粒子／粒子状重合体）が上記所定範囲内であれば、製造される機能層の耐熱性とプロセス接着性とのバランスを良好に維持することができる。

[0026] また、本発明の電気化学素子用機能層の製造方法は、前記粒子状重合体が芳香族ビニル単量体単位を含むことが好ましい。粒子状重合体が芳香族ビニル単量体単位を含めば、粒子状重合体の弾性が向上し、製造される機能層の強度を高めることができる。

[0027] さらに、本発明の電気化学素子用機能層の製造方法は、前記粒子状重合体がフッ素原子含有単量体単位を含んでいてもよい。

[0028] そして、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、本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータの製造方法は、上述したいずれかの電気化学素子用機能層の製造方法を用いて電気化学素子用機能層をセパレータ基材上に形成することを特徴とする。本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータの製造方法によれば、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させ得る電気化学素子用機能層を備えたセパレータを製造することができる。

[0029] 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、本発明の電気化学素子の製造方法は、上述した電気化学素子用機能層付きセパレータの製造方法で得られた電気化学素子用機能層付きセパレータを用いることを特徴とする。本発明の電気化学素子の製造方法によれば、優れたサイクル特性を発揮し得る電気化学素子を製造することができる。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させ得る電気化学素子用機能層を提供することができる。

また、本発明によれば、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させ得る電気化学素子用機能層を備えた電気化学素

子用機能層付きセパレータを提供することができる。

さらに、本発明によれば、優れたサイクル特性を発揮し得る電気化学素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]図1は、本発明に係る電気化学素子用機能層の一例を示す模式的な断面図である。

[図2]図2は、本発明に係る電気化学素子用機能層の表面を平面視したときの、電気化学素子用機能層の構成の一例を示す模式的な平面図である。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

ここで、本発明の電気化学素子用機能層は、電気化学素子の部材同士を接着する際に用いることができる。また、本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータは、本発明の電気化学素子用機能層を用いて作製することができる。そして、本発明の電気化学素子は、少なくとも本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータを備える電気化学素子である。

そして、本発明の電気化学素子用機能層は、好ましくは本発明の電気化学素子用機能層の製造方法を用いて製造することができる。また、本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータは、好ましくは本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータの製造方法を用いて製造することができる。さらに、本発明の電気化学素子は、好ましくは本発明の電気化学素子の製造方法を用いて製造することができる。

[0033] (電気化学素子用機能層)

本発明の機能層は、無機粒子と粒子状重合体とを含む。そして、本発明の機能層は、粒子脱落部を有し、機能層の表面を平面視したときに、粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合が所定範囲内であり、粒子状重合体の体積平均粒子径が無機粒子を含む無機粒子層の厚みよりも大きいことを特徴とする。本発明の機能層は、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させることができる。

。

また、セパレータ基材等の基材に形成された本発明の機能層は、基材の耐熱性を高める耐熱層としての機能と、部材同士を強固に接着させる接着剤層としての機能とを同時に発現させる単一の層として、好適に使用することができる。

なお、本発明の機能層は、任意で、上述した無機粒子および粒子状重合体以外のその他の成分を更に含んでもよい。

[0034] 図1は、本発明に係る電気化学素子用機能層の一例を示す模式的な断面図である。図1に示すように、機能層1は、無機粒子11と、粒子状重合体12とを含んでいる。ここで機能層1中では、複数の無機粒子11が機能層1の厚み方向に重なり合うことで無機粒子層13が形成されている。また、粒子状重合体12は、無機粒子層13に埋め込まれている。即ち、粒子状重合体12の一部が無機粒子層13に埋まっていて、粒子状重合体12のうち無機粒子層13に埋まっていない部分が、無機粒子層13の表面から突出している。

[0035] <無機粒子>

機能層中に含まれる無機粒子は、機能層に耐熱性を付与し得る材料である。

ここで、無機粒子の材料としては、電気化学素子の使用環境下で安定に存在し、電気化学的に安定であることが好ましい。このような観点から無機粒子の好ましい材料として、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化アルミニウムの水和物（ベーマイト（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ））、ギブサイト（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）、酸化ケイ素、酸化マグネシウム（マグネシア）、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン（チタニア）、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）、 ZrO 、アルミナーシリカ複合酸化物等の酸化物粒子；窒化アルミニウム、窒化ホウ素等の窒化物粒子；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、モンモリロナイト等の粘土微粒子；などが挙げられる。こ

れらの中でも、酸化アルミニウム、ベーマイト、酸化チタン、および硫酸バリウムが好ましく、酸化アルミニウムがより好ましい。また、これらの無機粒子は、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。

なお、これらの無機粒子は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0036] <<無機粒子の体積平均粒子径>>

そして、無機粒子の体積平均粒子径 (D_{50}) は、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.9 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.8 \mu\text{m}$ 以下である。無機粒子の体積平均粒子径が上記下限以上であれば、機能層中で無機粒子が密に充填される。そのため、機能層中のイオン伝導性が低下するのを抑制して、電気化学素子の電気化学特性（特に、出力特性）をより向上させることができる。また、無機粒子の体積平均粒子径が上記上限以下であれば、無機粒子層の厚みを薄くした場合でも、機能層に優れた耐熱性を発揮させることができるため、電気化学素子の容量を高めることができる。

なお、無機粒子の体積平均粒子径 (D_{50}) は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0037] <<無機粒子層>>

本発明の機能層中では、無機粒子を含む無機粒子層が形成されている。なお、機能層中において、通常、複数の無機粒子が機能層の厚み方向に重なり合うことによって無機粒子層が形成されている。

なお、無機粒子層は、無機粒子以外のその他の成分を更に含んでもよい。無機粒子層が含み得るその他の成分としては、機能層に含まれ得るものとして後述するその他の成分などが挙げられる。

[0038] [無機粒子層の厚み]

そして、無機粒子層の厚みは、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上であり、より好

ましくは0.8 μm 以上であり、更に好ましくは1 μm 以上であり、好ましくは6 μm 以下であり、より好ましくは5 μm 以下であり、更に好ましくは4 μm 以下である。無機粒子層の厚みが上記下限以上であれば、機能層の耐熱性を向上させることができる。一方、無機粒子層の厚みが上記上限以下であれば、機能層を備えた電気化学素子のエネルギー密度の低下を抑制することができる。また、無機粒子層の厚みが上記上限以下であれば、機能層のプロセス接着性を良好にすることができる。

なお、無機粒子層の厚みは、例えば、後述する機能層の製造方法の被膜形成工程において使用する機能層用組成物中の無機粒子の含有割合、および形成する被膜の厚みなどによって調整することができる。

[0039] <粒子状重合体>

機能層中に含まれる粒子状重合体は、体積平均粒子径が上述した無機粒子層の厚みよりも大きいことを必要とする。機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径を無機粒子層の厚みよりも大きくすることで、機能層に良好なプロセス接着性を発揮させることができる。

ここで、機能層中に含まれる粒子状重合体は、粒子状であれば特に限定されない。また、粒子状重合体は、機能層を介して部材同士を接着した後は、粒子形状であってもよいし、その他の任意の形状であってもよい。更に、粒子状重合体は、結晶性高分子重合体であっても、非結晶性高分子重合体であってもよく、これらの混合物であってもよい。

なお、機能層中において、粒子状重合体は、通常、上述した無機粒子層に埋め込まれているものとする。

[0040] <<粒子状重合体の体積平均粒子径>>

そして、機能層中の粒子状重合体は、体積平均粒子径が1.0 μm 以上であることが好ましく、2.5 μm 以上であることがより好ましく、5.0 μm 以上であることが更に好ましく、10.0 μm 以下であることが好ましく、9.0 μm 以下であることがより好ましく、8.0 μm 以下であることが更に好ましい。

[0041] 機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径が上記下限以上であれば、機能層の厚み方向表面において、無機粒子に対して粒子状重合体が突出しやすくなるため、機能層に更に優れたプロセス接着性を発揮させることができる。また、機能層を備える部材と他の部材とを接着する際に、機能層の厚み方向において、無機粒子層と、他の部材との間に隙間が確保される。そして、この隙間から電解液が注液されるため、電気化学素子の電解液注液性が良好となる。さらに、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径が上記下限以上であれば、機能層の耐熱性が向上する。

ここで、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径が上記下限以上とすることで機能層の耐熱性が向上する理由は、明らかではないが、次のように推察される。即ち、耐熱性を高めるためには、機能層中の無機粒子の割合が高い必要がある。そして、機能層の厚み方向表面において、無機粒子に対して粒子状重合体が突出することにより、見かけ上、無機粒子層中の無機粒子の割合が高くなるため、耐熱性が高くなると考えられる。

[0042] 一方、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径が上記上限以下であれば、機能層中の粒子状重合体の体積に対する粒子数が多くなり、機能層を備える部材と他の部材とを接着する際の接着点が増加するため、機能層のプロセス接着性を更に高めることができる。

[0043] そして、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径は、例えば、機能層の製造に使用する粒子状重合体を調製する際に用いる金属水酸化物の種類や量によって調整することができる。金属水酸化物については詳しくは後述する。また、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径は、例えば、後述する機能層の製造方法において、ロール上で基材を搬送する際に基材に加える張力によっても調整することができる。

[0044] <<粒子状重合体の体積平均粒子径と無機粒子層の厚みとの比>>

また、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径と無機粒子層の厚みとの比（粒子状重合体の体積平均粒子径／無機粒子層の厚み）は、好ましくは1．1以上、より好ましくは1．2以上、更に好ましくは1．6以上であり、

好ましくは10.0以下、より好ましくは5.0以下、更に好ましくは3.5以下である。

[0045] 機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径と無機粒子層の厚みとの比が上記下限以上であれば、機能層の厚み方向表面において、無機粒子に対して粒子状重合体が突出しやすくなるため、機能層に更に優れたプロセス接着性を発揮させることができる。また、機能層を備える部材と他の部材とを接着する際に、機能層の厚み方向において、無機粒子層と、他の部材との間に隙間が確保される。そして、この隙間から電解液が注液されるため、電気化学素子の電解液注液性が良好となる。さらに、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径と無機粒子層の厚みとの比が上記下限以上であれば、機能層の耐熱性が向上する。

[0046] 一方、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径と無機粒子層の厚みとの比が上記上限以下であれば、機能層中の粒子状重合体の体積に対する粒子数が多くなり、機能層を備える部材と他の部材とを接着する際の接着点が増加するため、機能層のプロセス接着性を更に高めることができる。

[0047] <<粒子状重合体の粒径分布>>

そして、機能層中の粒子状重合体の粒径分布は、好ましくは1.10以上、より好ましくは1.18以上であり、好ましくは1.50以下、より好ましくは1.40以下である。粒子状重合体の粒径分布が上記下限以上であれば、電極、特に負極の膨張収縮に追従できる機能層を形成することができる。一方、粒子状重合体の粒径分布が上記上限以下であれば、機能層を介して部材同士を接着した際に、部材間の距離のばらつきが小さいため、ガスが溜まることを抑制でき、電気化学素子の保存特性を高めることができる。

なお、機能層中の粒子状重合体の粒径分布は、例えば、機能層の製造に使用する粒子状重合体を懸濁重合法により調製する際の攪拌および分級の条件等によって調整することができる。また、機能層中の粒子状重合体の粒径分布は、例えば、後述する機能層の製造方法において、ロール上で基材を搬送する際に基材に加える張力によっても調整することができる。

[0048] <<粒子状重合体のガラス転移温度>>

また、粒子状重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、好ましくは 10°C 以上、より好ましくは 20°C 以上、更に好ましくは 30°C 以上であり、好ましくは 90°C 以下、より好ましくは 80°C 以下である。粒子状重合体のガラス転移温度が上記下限以上であれば、機能層を備える部材の保存および運搬、並びに電気化学素子の製造プロセス中において機能層を介して隣接する部材同士が膠着（ブロッキング）することを抑制することができる。即ち、粒子状重合体のガラス転移温度が上記下限以上であれば、機能層の耐ブロッキング性を高めることができる。一方、粒子状重合体のガラス転移温度が上記上限以下であれば、機能層を介して部材同士をプレスして接着した際にも、機能層の良好な接着性を得ることができる。

[0049] <<粒子状重合体の融点>>

さらに、粒子状重合体の融点（ T_m ）は、好ましくは 50°C 以上、より好ましくは 100°C 以上である。粒子状重合体の融点が上記下限以上であれば、粒子状重合体が結晶性高分子重合体を含む場合であっても、機能層の良好な接着性を確保することができる。

なお、粒子状重合体がガラス転移温度および融点との双方を有する場合には、機能層の接着性をより向上させる観点からは、粒子状重合体の融点上記下限以上であることが好ましい。

[0050] <<粒子状重合体の電解液膨潤度>>

更に、粒子状重合体の電解液膨潤度は、好ましくは 1.0 倍以上、より好ましくは 1.2 倍以上、更に好ましくは 1.3 倍以上であり、好ましくは 15 倍以下、より好ましくは 10 倍以下、更に好ましくは 3 倍以下である。粒子状重合体の電解液膨潤度が上記下限以上であれば、電解液中での機能層の接着力を強固なものとすることができる。一方、粒子状重合体の電解液膨潤度が上記上限以下であれば、電解液中で機能層の抵抗が小さくなるため、機能層を備えた電気化学素子の電気化学特性を向上させることができる。また、粒子状重合体の電解液膨潤度が上記上限以下であれば、電気化学素子の電

解液注液性を高めることができる。

なお、本発明において、粒子状重合体の「電解液膨潤度」は、本明細書の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0051] <<粒子状重合体の組成>>

粒子状重合体の組成は、本発明の所望の効果が得られる限り、特に限定されることはない。したがって、粒子状重合体としては、例えば、機能層を形成する際に結着材として使用し得る既知の重合体を用いることができる。

[0052] そして、粒子状重合体を構成する単量体単位としては、例えば、芳香族ビニル単量体単位、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位、フッ素原子含有単量体単位などが挙げられる。なお、粒子状重合体は、これらの単量体単位のうち、1種類を単独で含んでいてもよく、2種類以上を任意の比率で含んでいてもよい。

また、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。

さらに、本発明において、重合体が「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繰り返し単位が含まれていることを意味する。

[0053] [芳香族ビニル単量体単位]

粒子状重合体が芳香族ビニル単量体単位を含むことで、粒子状重合体の弾性が向上し、機能層の強度を高めることができる。

ここで、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の例としては、特に限定されることなく、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、スチレンスルホン酸、ブトキシスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、中でも、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種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0054] そして、粒子状重合体中の芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、粒子状重合体中の全単量体単位を100質量%とした場合に、好ましくは30質量

%以上、より好ましくは60質量%以上であり、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下である。芳香族ビニル単量体単位の含有割合が上記下限以上であれば、粒子状重合体の弾性が向上し、得られる機能層の強度が確保され、機能層の基材との密着性を高めることができる。一方、芳香族ビニル単量体単位の含有割合が上記上限以下であれば、粒子状重合体の柔軟性が高まるため、機能層と基材との密着性を高めることができる。

なお、本発明において、各「単量体単位の含有割合」は、 $^1\text{H-NMR}$ などの核磁気共鳴（NMR）法を用いて測定することができる。

[0055] [(メタ) アクリル酸エステル単量体単位]

(メタ) アクリル酸エステル単量体単位を形成し得る(メタ) アクリル酸エステル単量体の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレートおよび*t*-ブチルアクリレートなどのブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどのオクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、*n*-テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；並びにメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレートおよび*t*-ブチルメタクリレートなどのブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのオクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、*n*-テトラデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。中でも、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよびメチルメタクリレートが好ましく、2-エチルヘキシルアクリレートがより好ましい。

なお、これらの(メタ) アクリル酸エステル単量体は、1種類を単独で用

いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0056] そして、粒子状重合体中の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合は、粒子状重合体の全繰り返し単位を100質量%とした場合に、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、好ましくは65質量%以下、より好ましくは60質量%以下である。（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が上記下限以上であれば、粒子状重合体のガラス転移温度が過度に低下することを回避して、得られる機能層の耐ブロッキング性を向上させることができる。一方、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有割合が上記上限以下であれば、機能層と基材との密着性を良好なものとすることができる。

[0057] [架橋性単量体単位]

さらに、粒子状重合体は、上記単量体単位に加え、架橋性単量体単位を含んでいてもよい。ここで、架橋性単量体単位とは、加熱またはエネルギー線の照射により、重合中または重合後に架橋構造を形成しうる単量体である。

[0058] そして、架橋性単量体単位を形成し得る単量体としては、例えば、当該単量体に2個以上の重合反応性基を有する多官能単量体が挙げられる。このような多官能単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン等のジビニル化合物；ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート等のジ（メタ）アクリル酸エステル化合物；トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のトリ（メタ）アクリル酸エステル化合物；アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を含有するエチレン性不飽和単量体；などが挙げられる。中でも、エチレングリコールジメタクリレートが好ましい。

なお、これらの架橋性単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0059] そして、粒子状重合体中の架橋性単量体単位の含有割合は、粒子状重合体

の全単量体単位の量を100質量%とした場合に、好ましくは0.02質量%以上であり、好ましくは2質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。架橋性単量体単位の含有割合が上記範囲内であれば、粒子状重合体の電解液中への溶出を十分に抑制することができる。

[0060] [その他の単量体単位]

そして、粒子状重合体は、芳香族ビニル単量体単位、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位、および架橋性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。ここで、その他の単量体単位としては、特に限定されないが、例えば、ニトリル基含有単量体単位、および後述の「結着材」の項で説明する酸基含有単量体単位などが挙げられる。

[0061] [ニトリル基含有単量体単位]

ここで、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の例としては、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体が挙げられる。具体的には、 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romoアクリロニトリル等の 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等の α -アルキルアクリロニトリル；などが挙げられる。

なお、これらのニトリル基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0062] そして、粒子状重合体中のニトリル基含有単量体単位の含有割合は、粒子状重合体中の全繰り返し単位を100質量%とした場合に、3質量%以上であることが好ましく、4質量%以上であることがより好ましく、6質量%以上であることが更に好ましく、30質量%以下であることが好ましく、27質量%以下であることがより好ましく、25質量%以下であることが更に好ましい。ニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記下限以上であれば、粒

子状重合体の結着力を向上させ、機能層のピール強度を高めることができる。一方、ニトリル基含有単量体単位の含有割合が上記上限以下であれば、粒子状重合体の柔軟性を高めることができる。

[0063] そして、粒子状重合体中のその他の単量体単位の含有割合は、好ましくは0質量%以上であり、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。その他の単量体単位の含有割合が10質量%以下であれば、機能層を形成するために用いる機能層用組成物の安定性が低下するのを抑制することができる。

[0064] [フッ素原子含有単量体単位]

また、粒子状重合体は、フッ素原子含有単量体単位を含んでいてもよい。フッ素原子含有単量体単位を形成し得るフッ素原子含有単量体の例としては、特に限定されることなく、例えば、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、三フッ化塩化ビニル、フッ化ビニル、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどが挙げられる。中でも、フッ化ビニリデンが好ましい。

なお、これらのフッ素原子含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0065] ここで、粒子状重合体がフッ素原子含有単量体単位を含む場合には、機能層のより良好な接着性を確保できる観点から、粒子状重合体は、フッ素原子含有単量体としてフッ化ビニリデンを用いたフッ素原子含有重合体であることが好ましい。中でも、フッ素原子含有重合体としては、フッ化ビニリデンの単独重合体、フッ化ビニリデンとこれと共重合可能な他のフッ素原子含有単量体との共重合体、フッ化ビニリデンとこれと共重合可能な他のフッ素原子含有単量体とこれらと共重合可能な単量体との共重合体が好ましい。そして、フッ素原子含有重合体の中でも、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（PVdF-HFP）、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体が好まし

い。

[0066] <<粒子状重合体の調製>>

粒子状重合体は、上述した単量体を含む単量体組成物を、例えば水などの水系溶媒中で重合することにより調製することができる。ここで、単量体組成物中の各単量体の割合は、通常、粒子状重合体中の各単量体単位の割合と同様とする。

[0067] そして、重合様式は、特に限定されず、例えば、懸濁重合法、乳化重合凝集法、粉碎法などのいずれの方法も用いることができる。中でも、粒子状重合体を効率的に調製する観点から、懸濁重合法および乳化重合凝集法が好ましく、懸濁重合法がより好ましい。また、重合反応としては、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの反応も用いることができる。

[0068] [その他の配合剤]

また、粒子状重合体を調製する際に用いる単量体組成物には、連鎖移動剤、重合調整剤、重合反応遅延剤、反応性流動化剤、充填剤、難燃剤、老化防止剤、着色料などのその他の配合剤を任意の配合量で配合することができる。

[0069] ここで、一例として、懸濁重合法による粒子状重合体の調製方法について説明する。

[0070] [懸濁重合法による粒子状重合体の調製]

(1) 単量体組成物の調製

はじめに、所望の粒子状重合体を構成する単量体、および必要に応じて添加されるその他の配合剤を混合し、単量体組成物の調製を行う。

(2) 液滴の形成

次に、単量体組成物を、水中に分散させ、重合開始剤を添加した後、単量体組成物の液滴を形成する。ここで、液滴を形成する方法は特に限定されず、例えば、単量体組成物を含む水系媒体を、乳化分散機などの分散機を用いて剪断攪拌することにより形成することができる。

[0071] その際、用いる重合開始剤としては、例えば、 t -ブチルパーオキシ-2

ーエチルヘキサノエート、アゾビスイソブチロニトリルなどの油溶性重合開始剤が挙げられる。なお、重合開始剤は、単量体組成物が水中に分散された後、液滴を形成する前に添加してもよく、水中へ分散される前の単量体組成物に添加してもよい。

[0072] そして、形成された単量体組成物の液滴を水中で安定化させる観点からは、分散安定剤を水中に添加して単量体組成物の液滴を形成することが好ましい。その際、分散安定剤としては、例えば、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物や、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどを用いることができる。

[0073] (3) 重合

そして、単量体組成物の液滴を形成後、当該形成された液滴を含む水を昇温して重合を開始することで、水中に粒子状重合体が形成される。その際、重合の反応温度は、好ましくは50℃以上95℃以下である。また、重合の反応時間は、好ましくは1時間以上10時間以下であり、好ましくは8時間以下、より好ましくは6時間以下である。

[0074] (4) 洗浄、濾過、脱水および乾燥工程

重合終了後、粒子状重合体を含む水を、常法に従い、洗浄、濾過、および乾燥を行うことで、粒子状重合体を得ることができる。

[0075] <粒子脱落部>

本発明の機能層は、粒子脱落部を有する。ここで、粒子脱落部は、無機粒子層の表面に形成された凹部（窪み）である。機能層が粒子脱落部を有することにより、電気化学素子中において電解液が粒子脱落部に溜まるため、機能層の電解液保持性が高まり、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させることができる。

[0076] なお、粒子脱落部は、通常、無機粒子層に埋め込まれていた粒子状重合体が脱落することにより形成されるが、無機粒子層を構成する無機粒子が脱落することにより形成されてもよい。

[0077] 図2は、本発明に係る電気化学素子用機能層の表面を平面視したときの、

電気化学素子用機能層の構成の一例を示す模式的な平面図である。図2に示すように、機能層1は、無機粒子を含有する無機粒子層13と、粒子状重合体12とを含んでいる。そして、機能層1は、粒子脱落部14を有している。

[0078] <<粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合>>

ここで、機能層の表面を平面視したときに、粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合は、0.1%以上であることが必要であり、0.5%以上であることが好ましく、1.5%以上であることがより好ましく、5.0%以上であることが更に好ましく、40.0%以下であることが必要であり、30.0%以下であることが好ましく、15.0%以下であることがより好ましい。粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合が上記下限以上であると、機能層の電解液保持性を高めることで、電気化学素子のサイクル特性を高めることができる。一方、粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合が上記上限以下であると、機能層に粒子状重合体が適度に残留しているため、機能層のプロセス接着性を高めることができる。また、粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合が上記上限以下であれば、機能層に粒子状重合体が十分に残留しているため、電気化学素子の製造時のプレスの際、機能層中の粒子状重合体によってセパレータを保護することができる。したがって、セパレータが過度に潰されないため、電気化学素子のサイクル特性を高めることができる。さらに、機能層中に粒子状重合体が十分に残留することで、無機粒子層と、他の部材との間に隙間が確保される。そして、この隙間から電解液が注液されるため、電気化学素子の電解液注液性を高めることができる。

なお、機能層の表面を平面視したときに、粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合は、例えば、後述する機能層の製造方法の被膜形成工程において使用する機能層用組成中の粒子状重合体の

体積平均粒子径および粒径分布、並びに、粒子脱落工程の際に加える張力などによって調整することができる。

[0079] <<機能層の単位面積あたりに占める粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積の割合>>

また、機能層の表面を平面視したときに、機能層の単位面積あたりに占める粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積の割合は、10%以下であることが好ましく、7%以下であることがより好ましく、1%以上であることが好ましく、4%以上であることがより好ましい。機能層の単位面積あたりに占める粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積の割合が上記上限以下であれば、機能層の耐熱性を向上させることができる。一方、機能層の単位面積あたりに占める粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積の割合が上記下限以上であれば、機能層のプロセス接着性を更に高めることができる。

なお、機能層の表面を平面視したときに、機能層の単位面積あたりに占める粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積の割合は、例えば、後述する機能層の製造方法の被膜形成工程において使用する機能層用組成中の粒子状重合体の体積平均粒子径、および無機粒子と粒子状重合体との体積比などによって調整することができる。

[0080] <その他の成分>

本発明の機能層は、上述した無機粒子および粒子状重合体以外のその他の成分を更に含んでもよい。なお、その他の成分は、通常、上述した無機粒子層中に含有されている。

そして、その他の成分としては、例えば、結着材および水溶性重合体などを用いることができる。

[0081] <<結着材>>

機能層中に任意に含まれ得る結着材は、機能層に含まれる粒子状重合体などの成分が機能層から脱落するのを抑制するために用いられる。

[0082] [結着材の組成]

ここで、結着材の組成としては、特に限定されることなく、例えば、非水

溶性で、水などの分散媒中に分散可能な既知の重合体、例えば、熱可塑性エラストマーなどの結着樹脂が挙げられる。そして、熱可塑性エラストマーとしては、共役ジエン系重合体、およびアクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体がより好ましい。

なお、本発明において、重合体が「非水溶性」であるとは、温度 25℃において重合体 0.5 g を 100 g の水に溶解した際に、不溶分が 90 質量%以上となることをいう。

[0083] ここで、共役ジエン系重合体とは、共役ジエン単量体単位を含む重合体を指す。そして、共役ジエン系重合体の具体例としては、特に限定されることなく、スチレンーブタジエン共重合体（SBR）などの芳香族ビニル単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体単位を含む共重合体、ブタジエンゴム（BR）、アクリルゴム（NBR）（アクリロニトリル単位およびブタジエン単位を含む共重合体）、並びに、それらの水素化物などが挙げられる。

また、アクリル系重合体とは、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含む重合体を指す。

なお、これらの結着材は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0084] そして、結着材として好ましく使用し得るアクリル系重合体としては、特に限定されることなく、例えば、上述した（メタ）アクリル酸エステル単量体単位と、架橋性単量体単位と、以下に説明する酸基含有単量体単位とを含有する単量体などが挙げられる。

[0085] ここで、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、例えば、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、および、水酸基を有する単量体が挙げられる。

[0086] そして、カルボン酸基を有する単量体としては、例えば、モノカルボン酸、ジカルボン酸などが挙げられる。モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。

また、スルホン酸基を有する単量体としては、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、本明細書において、「(メタ)アリル」とは、アリルおよび／またはメタリルを意味し、(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。

更に、リン酸基を有する単量体としては、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-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。

なお、本明細書において、「(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。

また、水酸基を有する単量体としては、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。

なお、これらの酸基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0087] なお、アクリル系重合体における(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の割合は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは55質量%以上、更に好ましくは58質量%以上であり、好ましくは98質量%以下、より好ましくは97質量%以下、更に好ましくは96質量%以下である。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の割合を上記範囲の下限值以上にするにより、機能層のピール強度をより高くすることができる。また、上限値以下にするにより、機能層を備える電気化学素子の電気化学特性をより高めることができる。

[0088] また、アクリル系重合体における架橋性単量体単位の割合は、好ましくは 0.1 質量%以上、より好ましくは 1.0 質量%以上であり、好ましくは 3.0 質量%以下、より好ましくは 2.5 質量%以下である。架橋性単量体単位の割合を上記限以上にすることにより、機能層を備える電気化学素子の電気化学特性を更に高めることができる。また、架橋性単量体単位の割合を上記上限値以下にすることにより、機能層のピール強度をより一層高くすることができる。

[0089] そして、アクリル系重合体における酸基含有単量体単位の割合は、好ましくは 0.1 質量%以上、より好ましくは 0.3 質量%以上、更に好ましくは 0.5 質量%以上であり、好ましくは 20 質量%以下、より好ましくは 10 質量%以下、更に好ましくは 5 質量%以下である。酸基含有単量体単位の割合を上記下限以上にすることにより、機能層中における結着材の分散性を高め、機能層を備える電気化学素子の電気化学特性を十分に高めることができる。また、酸基含有単量体単位の割合を上記上限値以下にすることにより、機能層の残存水分量を低減して電気化学素子の電気化学特性を十分に高めることができる。

[0090] さらに、アクリル系重合体は、その他の単量体単位を含んでいてもよい。そして、アクリル系重合体に含まれ得るその他の単量体単位を形成し得るその他の単量体としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエン等の肪族共役ジエン単量体；「粒子状重合体の組成」の項で説明した芳香族ビニル単量体およびニトリル基含有単量体、エチレン、プロピレン等のオレフィン単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル単量体；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン単量体；並びに、N-ビニルピロリドン

、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物単量体が挙げられる。中でも、その他の単量体としては、アクリロニトリルが好ましい。

なお、これらその他の単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。また、アクリル系重合体におけるその他の単量体単位の含有割合は、適宜調整すればよい。

[0091] [結着材の構造]

機能層中における結着材の構造は、特に限定されないが、通常、非粒子状である。なお、後述する機能層の製造方法で用いる機能層用組成物中における結着材の構造は、機能層中における結着材の構造と同じであってもよいし、異なってもよい。例えば、機能層用組成物中における結着材の構造は、粒子状であってもよいし、非粒子状であってもよいものとする。

[0092] [結着材のガラス転移温度]

そして、結着材のガラス転移温度 (T_g) は、 -100°C 以上であることが好ましく、 -90°C 以上であることがより好ましく、 -80°C 以上であることが更に好ましく、 30°C 未満であることが好ましく、 20°C 以下であることがより好ましく、 15°C 以下であることが更に好ましい。結着材のガラス転移温度が上記下限以上であれば、結着材の接着性および強度を高めることができる。一方、結着材のガラス転移温度が上記上限未満、または上記上限以下であれば、機能層の柔軟性をより高めることができる。

[0093] [結着材の含有量]

そして、機能層中の結着材の含有量は、無機粒子 100 質量部当たり、好ましくは 0.1 質量部以上、より好ましくは 0.2 質量部以上、更に好ましくは 0.5 質量部以上であり、好ましくは 20 質量部以下、より好ましくは 15 質量部以下、更に好ましくは 10 質量部以下である。結着材の含有量が上記下限以上であれば、粒子状重合体が機能層から脱落するのを十分に防止するとともに、機能層のピール強度を十分に高めることができる。一方、結着材の含有量が上記上限以下であれば、機能層のイオン伝導性が低下するの

を抑制し、電気化学素子の電気化学特性が低下するのを抑制することができる。

[0094] なお、結着材は、特に限定されることなく、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を、例えば水などの水系溶媒中で重合することにより調製することができる。ここで、単量体組成物中の各単量体の割合は、通常、結着材中の各単量体単位の割合と同様とする。

[0095] そして、重合方法および重合反応としては、特に限定されず、例えば、上述した粒子状重合体の重合方法で挙げた重合方法および重合反応を用いることができる。

[0096] <<水溶性重合体>>

機能層中に任意に含まれ得る水溶性重合体は、無機粒子および粒子状重合体などの成分を機能層中に良好に分散させるために用いられる水溶性の重合体である。機能層が水溶性重合体を含めば、無機粒子および粒子状重合体などの成分が良好に分散されるため、耐熱性が向上すると共に、更に優れたプロセス接着性を発揮することができる。

なお、本発明において、重合体が「水溶性」であるとは、温度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1.0質量%未満となることをいう。

[0097] 機能層中に含まれ得る水溶性重合体としては、無機粒子および粒子状重合体を機能層中に更に良好に分散させる観点から、ポリアクリル酸を用いることが好ましい。

[0098] そして、機能層中の水溶性重合体の含有量は、無機粒子100質量部当たり、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.2質量部以上、更に好ましくは0.3質量部以上であり、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.9質量部以下、更に好ましくは0.8質量部以下である。水溶性重合体の含有量が上記下限以上であれば、機能層中に無機粒子および粒子状重合体を更に良好に分散させることで、機能層の耐熱性を更に向上させると共に、機能層のプロセス接着性を一層高めることができる。一方、水溶性重合

体の含有量が上記上限以下であれば、機能層のイオン伝導性が低下するのを抑制し、電気化学素子の電気化学特性が低下するのを抑制することができる。

[0099] <<その他の添加剤>>

本発明の機能層は、その他の成分として、上記結着材および水溶性重合体以外の添加剤を更に含んでもよい。

機能層中に任意に含まれ得る添加剤としては、増粘剤および分散剤などが挙げられる。

ここで、増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース等を用いることができる。また、分散剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等を用いることができる。

なお、機能層中のこれらの添加剤の使用量は、本発明の所望の効果が得られる範囲内で適宜設定可能である。

[0100] (電気化学素子用機能層の製造方法)

本発明の電気化学素子用機能層の製造方法は、無機粒子と粒子状重合体とを含む電気化学素子機能層用組成物の被膜を基材上に形成する工程（被膜形成工程）と、被膜を乾燥させて、プレ機能層を形成する工程（乾燥工程）と、プレ機能層が形成された基材に対して所定範囲内の張力を加える工程（粒子脱落工程）と、を含むことを特徴とする。本発明の電気化学素子用機能層の製造方法によれば、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させ得る電気化学素子用機能層を製造することができる。

なお、本発明の電気化学素子用機能層の製造方法は、上述した被膜形成工程、乾燥工程、および粒子脱落工程以外のその他の工程を含んでもよい。

[0101] そして、本発明の電気化学素子用機能層の製造方法によれば、上述した本発明の電気化学素子用機能層を製造することができる。即ち、本発明の電気化学素子用機能層の製造方法によれば、無機粒子と粒子状重合体とを含み、

粒子脱落部を有し、平面視したときに、粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合が上述した所定範囲内であり、且つ、粒子状重合体の体積平均粒子径が無機粒子を含む無機粒子層の厚みよりも大きい機能層を製造することができる。

なお、本発明の電気化学素子用機能層は、本発明の電気化学素子用機能層の製造方法以外の方法によっても製造することができる。

[0102] <被膜形成工程>

被膜形成工程では、機能層用組成物の被膜を基材上に形成する。

[0103] <<機能層用組成物>>

ここで、被膜形成工程に用いる機能層用組成物は、少なくとも無機粒子と粒子状重合体とを含んでいる。そして、機能層用組成物は、通常、無機粒子と、粒子状重合体と、分散媒としての水と、任意で用いられるその他の成分とを含んでいる。

[0104] [無機粒子]

機能層用組成物に含まれる無機粒子としては、「電気化学素子用機能層」の項で上述した無機粒子を用いることができる。

[0105] [粒子状重合体]

機能層用組成物に含まれる粒子状重合体のガラス転移温度、融点および電解液膨潤度は、「電気化学素子用機能層」の項で上述した粒子状重合体のガラス転移温度、融点および電解液膨潤度と同じ範囲とすることができる。

また、機能層用組成物に含まれる粒子状重合体の組成は、「電気化学素子用機能層」の項で上述した粒子状重合体と同じ組成とすることができる。

[0106] そして、機能層用組成物に含まれる粒子状重合体の体積平均粒子径は、1.0 μm 以上であることが好ましく、2.5 μm 以上であることがより好ましく、5.0 μm 以上であることが更に好ましく、10.0 μm 以下であることが好ましく、9.0 μm 以下であることがより好ましく、8.0 μm 以下であることが更に好ましい。

[0107] 機能層用組成物中の粒子状重合体の体積平均粒子径が上記下限以上であれ

ば、製造される機能層の厚み方向表面において、無機粒子に対して粒子状重合体が突出しやすくなるため、機能層に更に優れたプロセス接着性を発揮させることができる。また、製造される機能層を備える部材と他の部材とを接着する際に、機能層の厚み方向において、無機粒子層と、他の部材との間に隙間が確保される。そして、この隙間から電解液が注液されるため、電気化学素子の電解液注液性が良好となる。さらに、機能層組成物中の粒子状重合体の体積平均粒子径が上記下限以上であれば、製造される機能層の耐熱性が向上する。また、機能層組成物中の粒子状重合体の体積平均粒子径が上記下限以上であれば、後述する粒子脱落工程において、粒子状重合体が適度に脱落して、無機粒子層に粒子脱落部が形成されるため、製造される機能層の電解液保持性が更に高まり、電気化学素子に更に優れたサイクル特性を発揮させることができる。

[0108] 一方、機能層組成物中の粒子状重合体の体積平均粒子径が上記上限以下であれば、後述する粒子脱落工程の際、例えばロール上でのセパレータ搬送時において粒子状重合体が過度に脱落しないため、製造される機能層中に粒子状重合体を十分に残留させることができる。したがって、製造される電気化学素子用機能層のプロセス接着性を更に高めることができる。また、電気化学素子の製造時のプレスの際、機能層中に残留した粒子状重合体によってセパレータを保護することができる。したがって、セパレータが過度に潰されないため、電気化学素子のサイクル特性を高めることができる。さらに、製造される機能層中に粒子状重合体が十分に残留することで、無機粒子層と、他の部材との間に隙間が確保される。そして、この隙間から電解液が注液されるため、電気化学素子の電解液注液性を高めることができる。

また、機能層組成物中の粒子状重合体の体積平均粒子径が上記上限以下であれば、製造される機能層中の粒子状重合体の体積に対する粒子数が多くなり、機能層を備える部材と他の部材とを接着する際の接合点が増加するため、機能層のプロセス接着性を更に高めることができる。

[0109] そして、機能層組成物中の粒子状重合体の体積平均粒子径は、粒子状重

合体を調製する際に用いる金属水酸化物の種類や量によって調整することができる。

[0110] また、機能層用組成物中の粒子状重合体の粒径分布は、好ましくは1.10以上、より好ましくは1.20以上であり、好ましくは1.50以下、より好ましくは1.40以下である。

[0111] 機能層用組成物中の粒子状重合体の粒径分布が上記下限以上であれば、粒子状重合体の粒子径が適度にばらついているため、粒子径が大きい粒子状重合体が脱落して粒子脱落部が適度に形成される。したがって、製造される機能層の電解液保持性が向上し、電気化学素子のサイクル特性を更に高めることができる。また、粒子状重合体の粒径分布が上記下限以上であれば、電極、特に負極の膨張収縮に追従できる機能層を形成することができる。

[0112] 一方、機能層用組成物中の粒子状重合体の粒径分布が上記上限以下であれば、粒子状重合体の粒子径のばらつきが小さく、後述する粒子脱落工程の際、例えばロール上でのセパレータ搬送時において脱落し得る粒子径の大きい粒子状重合体が少ないため、製造される機能層中に粒子状重合体を十分に残留させることができる。したがって、製造される電気化学素子用機能層のプロセス接着性を更に高めることができる。また、電気化学素子の製造時のプレスの際、機能層中に残留した粒子状重合体によってセパレータを保護することができる。したがって、セパレータが過度に潰されないため、電気化学素子のサイクル特性を高めることができる。さらに、製造される機能層中に粒子状重合体が十分に残留することで、無機粒子層と、他の部材との間に隙間が確保される。そして、この隙間から電解液が注液されるため、電気化学素子の電解液注液性を高めることができる。

また、機能層用組成物中の粒子状重合体の粒径分布が上記上限以下であれば、製造される機能層を介して部材同士を接着した際に、部材間の距離のばらつきが小さいため、ガスが溜まることを抑制でき、電気化学素子の保存特性を高めることができる。

[0113] 機能層用組成物中の粒子状重合体の粒径分布は、例えば、粒子状重合体を

懸濁重合法により調製する際の攪拌および分級の条件等によって調整することができる。

[0114] ここで、機能層用組成物中の粒子状重合体の体積平均粒子径および粒径分布の値は、製造される機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径および粒径分布の値とは異なる場合がある。これは、後述する粒子脱落工程の際のセパレータ搬送時に、機能層用組成物に含まれていた粒子状重合体のうち、粒子径の大きいものほど脱落し易いため、結果として機能層中に残留する粒子状重合体の体積平均粒子径および粒径分布の値が小さくなり得るためと考えられる。

[0115] 機能層用組成物に含まれる粒子状重合体は、「電気化学素子用機能層」の項で上述した粒子状重合体の調製方法と同じ方法によって調製することができる。

[0116] [無機粒子と粒子状重合体の体積比]

そして、機能層用組成物中における無機粒子と粒子状重合体の体積比（無機粒子／粒子状重合体）は、 $55/45$ 以上であることが好ましく、 $60/40$ 以上であることがより好ましく、 $65/35$ 以上であることが更に好ましく、 $95/5$ 以下であることが好ましく、 $80/20$ 以下であることがより好ましく、 $75/25$ 以下であることが更に好ましく、 $70/30$ 以下であることが特に好ましい。機能層用組成物中における無機粒子と粒子状重合体の体積比が上記下限以上であれば、製造される機能層の耐熱性を向上させることができる。一方、機能層用組成物中における無機粒子と粒子状重合体の体積比が上記上限以下であれば、製造される機能層のプロセス接着性を更に高めることができる。

[0117] [無機粒子と粒子状重合体の質量比]

また、機能層用組成物中における無機粒子と粒子状重合体の質量比（無機粒子／粒子状重合体）は、 $49/51$ 以上であることが好ましく、 $58/42$ 以上であることがより好ましく、 $64/36$ 以上であることが更に好ましく、 $99/1$ 以下であることが好ましく、 $94/6$ 以下であることがより

好ましく、 $91/9$ 以下であることが更に好ましい。機能層用組成物中における無機粒子と粒子状重合体との質量比が上記下限以上であれば、製造される機能層の耐熱性を向上させることができる。一方、機能層用組成物中における無機粒子と粒子状重合体との質量比が上記上限以下であれば、製造される機能層のプロセス接着性を更に高めることができる。

[0118] [その他の成分]

また、機能層用組成物中に含まれ得る無機粒子および粒子状重合体以外のその他の成分としては、「電気化学素子用機能層」の項で上述したその他の成分（結着材および水溶性重合体など）を用いることができ、その種類および含有量なども同項に記載のものと同じとすることができる。

[0119] [機能層用組成物の調製方法]

そして、機能層用組成物の調製方法は、特に限定されることなく、例えば、上述した無機粒子と、粒子状重合体と、分散媒としての水と、必要に応じて用いられるその他の成分（結着材および水溶性重合体など）とを混合することにより調製できる。なお、水系溶媒中で単量体組成物を重合して粒子状重合体や結着材を調製した場合には、粒子状重合体や結着材は、水分散体の状態でそのまま他の成分と混合してもよい。また、粒子状重合体や結着材を水分散体の状態で混合する場合には、水分散体中の水を分散媒として用いてもよい。

[0120] ここで、上述した成分の混合方法は特に制限されないが、各成分を効率よく分散させるべく、混合装置として分散機を用いて混合を行うことが好ましい。そして、分散機は、上記成分を均一に分散および混合できる装置が好ましい。分散機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーなどが挙げられる。

[0121] <<基材>>

被膜形成工程に用いる基材としては、特に限定されないが、セパレータ基材を用いることが好ましい。なお、基材としては、セパレータ基材以外の離型基材を用いることもできる。ただし、機能層付きセパレータを製造する場合

合、離型基材を用いると、後述する粒子脱落工程後に離型基材上に形成された機能層をセパレータ基材上に転写する必要がある。一方、基材としてセパレータ基材を用いれば、上述した転写の作業が不要となるため、効率的に機能層付きセパレータを製造することができる。

なお、セパレータ基材については詳しくは後述する。

また、本発明の機能層の製造方法に用いる基材は、伸縮性を有していてもよいものとする。

[0122] <<被膜の形成方法>>

上述した機能層用組成物の被膜を基材上に形成する方法としては、特に限定されることはなく、機能層用組成物を基材の表面に塗布してもよいし、機能層用組成物に基材を浸漬させてもよい。そして、製造される機能層（無機粒子層）の厚みを制御し易いことから、機能層用組成物を基材の表面に塗布することが好ましい。

機能層用組成物を基材の表面に塗布する方法としては、特に制限は無く、例えば、ドクターブレード法、リバーズロール法、ダイレクトロール法、グラビアコート法、バーコート法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。

なお、被膜形成工程においては、基材の一方の面のみに機能層用組成物の被膜を形成してもよいし、基材の両面に機能層用組成物の被膜を形成してもよいものとする。

[0123] <乾燥工程>

乾燥工程では、上述した機能層用組成物の被膜を乾燥させて、プレ機能層を形成する。

機能層用組成物の被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。乾燥条件は特に限定されないが、乾燥温度は好ましくは50～150℃で、乾燥時間は好ましくは1～30分である。

[0124] なお、形成されたプレ機能層中では、少なくとも、無機粒子と粒子状重合体とを含んでいる。そして、プレ機能層中には、無機粒子を含む無機粒子層が形成されている。ここで、プレ機能層中において、通常、複数の無機粒子が機能層の厚み方向に重なり合うことによって無機粒子層が形成されている。そして、粒子状重合体は、通常、無機粒子層に埋め込まれているものとする。

[0125] <粒子脱落工程>

粒子脱落工程では、上述したプレ機能層が形成された基材に対して所定範囲内の張力を加える。これにより、基材上に形成された機能層を得ることができる。

ここで、プレ機能層が形成された基材に対して張力を加えることで、プレ機能層における無機粒子層に埋め込まれた粒子状重合体の一部を脱落させて、粒子脱落部を形成することができる。そして、当該基材に対して加える張力を所定範囲内に調整することで、製造される機能層の表面を平面視したときに、粒子状重合体の面積と無機粒子層が有する粒子脱落部の面積との合計に占める粒子脱落部の面積の割合を、例えば「電気化学素子用機能層」の項で上述した所定範囲内に容易に収めることができる。

なお、粒子脱落工程において、プレ機能層が形成された基材に対して加える張力は、当該基材の面内方向の張力であるものとする。例えば、粒子脱落工程では、プレ機能層が形成された基材の長手方向に張力を加えることができる。

[0126] ここで、プレ機能層が形成された基材に対して加える張力は、 1 N/mm^2 以上であることが必要であり、 1.5 N/mm^2 以上であることが好ましく、 2 N/mm^2 以上であることがより好ましく、 2.5 N/mm^2 以上であることが更に好ましく、 4 N/mm^2 以上であることが一層好ましく、 20 N/mm^2 以下であることが必要であり、 16 N/mm^2 以下であることが好ましく、 12 N/mm^2 以下であることがより好ましく、 8 N/mm^2 以下であることが更に好ましく、 7 N/mm^2 以下であることが一層好ましい。

[0127] プレ機能層が形成された基材に対して加える張力が上記下限以上であると、無機粒子層から粒子状重合体を脱落させて、粒子脱落部を十分に形成できるため、製造される機能層の電解液保持性を高めて、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させることができる。また、プレ機能層が形成された基材に対して加える張力が上記下限以上であれば、粒子状重合体のうち極端に粒子径が大きいものを脱落させて、製造される機能層中に残留する粒子状重合体の粒子径のばらつきを小さくすることができる。したがって、当該機能層を介して部材同士を接着した際に、部材間の距離のばらつきが小さいため、ガスが溜まることを抑制でき、電気化学素子の保存特性を高めることができる。

[0128] 一方、プレ機能層が形成された基材に対して加える張力が上記上限以下であると、無機粒子層から粒子状重合体が過度に脱落しないため、製造される機能層中に粒子状重合体を適度に残留させることができる。したがって、製造される電気化学素子用機能層のプロセス接着性を高めることができる。また、電気化学素子の製造時のプレスの際、機能層中に残留した粒子状重合体によってセパレータを保護することができる。したがって、セパレータが過度に潰されないため、電気化学素子のサイクル特性を高めることができる。さらに、製造される機能層中に粒子状重合体が十分に残留することで、無機粒子層と、他の部材との間に隙間が確保される。そして、この隙間から電解液が注液されるため、電気化学素子の電解液注液性を高めることができる。

[0129] なお、本発明の機能層の製造方法においては、上述した被膜形成工程、乾燥工程、および粒子脱落工程を、ロール・ツー・ロール方式で、基材を搬送しながら連続的に実施することができる。具体的には、まず、基材用ロールに巻き付けられた基材を巻き出し、当該基材の表面にグラビアコート法などの塗布方法により機能層用組成物を塗布して、機能層用組成物の被膜を形成する（被膜形成工程）。次いで、被膜が形成された基材を搬送しながら、当該被膜を乾燥して、プレ機能層を形成する（乾燥工程）。そして、得られたプレ機能層が形成された基材を搬送し、回収用ロールに巻き付けてロール状

に回収する。上記ロール・ツー・ロール方式にて機能層の製造方法を実施する場合、基材を搬送するために、基材に対して張力を加える。そして、具体的には、プレ機能層が形成された基材に対して、上述した所定範囲内の張力を加える。これにより、プレ機能層における無機粒子層に埋め込まれた粒子状重合体の一部を脱落させて、粒子脱落部を形成することができる。したがって、上述した搬送を粒子脱落工程として実施することができる。そして、回収用ロールには、機能層が形成された基材を回収することができる。

また、上述した搬送においては、例えば搬送ロールなどのロール上で基材を搬送してもよい。ロール上で基材を搬送する場合、基材上に形成されたプレ機能層は、搬送の際に、搬送ロールに接触してもよいし、基材と共に搬送ロールの形状に沿って曲げられてもよいものとする。そして、基材上に形成されたプレ機能層が、上述した所定範囲内の張力を加えられながら、搬送ロールに接触する際、および／または、搬送ロールの形状に沿って曲げられる際に、プレ機能層における無機粒子層に埋め込まれた粒子状重合体の一部が脱落して、粒子脱落部が形成されてもよい。

[0130] 本発明の機能層の製造方法により製造される機能層においては、粒子状重合体の体積平均粒子径が無機粒子を含む無機粒子層の厚みよりも大きいものとする。製造される機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径が無機粒子層の厚みよりも大きいことで、機能層は優れたプロセス接着性を発揮することができる。

そして、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径が無機粒子層の厚みよりも大きくなるように、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径および無機粒子層の厚みを適宜調整できるものとする。なお、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径および無機粒子層の厚みは、「電気化学素子用機能層」の項で上述した方法によりそれぞれ調整することができる。

[0131] なお、本発明の電気化学素子用機能層の製造方法においては、基材の一方の面（表面）に対して、上述した被膜形成工程、乾燥工程、および粒子脱落工程を実施して機能層を形成した後に、さらに、基材の他方の面（裏面）に

対して、被膜形成工程、乾燥工程、および粒子脱落工程を実施して機能層を形成してもよい。ここで、基材の表面に対して実施する上記各工程の条件と、基材の裏面に対して実施する上記各工程の条件とは、同じであってもよいし、異なってもよいものとする。

[0132] (電気化学素子用機能層付きセパレータ)

本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータ（以下、単に、「機能層付きセパレータ」とも称する。）は、上述した本発明の電気化学素子用機能層をセパレータ基材上に備えることを特徴とする。したがって、本発明の機能層付きセパレータは、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させ得る機能層を備えている。

[0133] なお、本発明の機能層付きセパレータは、セパレータ基材の一方の面のみに本発明の機能層を備えていてもよいし、セパレータ基材の両方の面に本発明の機能層を備えていてもよい。また、本発明の機能層付きセパレータは、本発明の機能層以外の機能層を備えていてもよいものとする。

[0134] ここで、セパレータ基材としては、特に限定されることなく、例えば特開2012-204303号公報に記載のものを用いることができる。これらの中でも、機能層付きセパレータ全体の膜厚を薄くすることができ、これにより、電気化学素子内の電極活物質の比率を高くして体積当たりの容量を高くすることができるという観点から、ポリオレフィン系の樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル）からなる微多孔膜が好ましい。

[0135] (電気化学素子用機能層付きセパレータの製造方法)

本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータの製造方法は、上述した本発明の電気化学素子用機能層の製造方法を用いて電気化学素子用機能層をセパレータ基材上に形成することを特徴とする。本発明の機能層付きセパレータの製造方法によれば、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させ得る機能層を備えたセパレータを製造することができる。そして、本発明の機能層付きセパレータの製造方法によれば、上述

した本発明の機能層付きセパレータを製造することができる。

[0136] また、本発明の機能層付きセパレータの製造方法により製造された機能層付きセパレータは、耐熱層および接着剤層を別個に備える基材に比べて、より短縮した工数および時間で作製することができるため、生産性が高い。

[0137] 本発明の機能層付きセパレータの製造方法は、例えば、上述した本発明の機能層の製造方法において、基材としてセパレータ基材を用いることにより、実施することができる。

なお、本発明の機能層付きセパレータの製造方法に用いるセパレータ基材としては、「電気化学素子用機能層付きセパレータ」の項で上述したセパレータ基材を用いることができる。

[0138] (電気化学素子)

本発明の電気化学素子は、上述した本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータを備えることを特徴とする。本発明の電気化学素子は、上述した本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータを備えているため、優れたサイクル特性を発揮することができる。

[0139] そして、本発明の電気化学素子は、特に限定されることなく、例えば、リチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタであり、好ましくはリチウムイオン二次電池である。

[0140] ここで、以下では、本発明の電気化学素子の一例としてのリチウムイオン二次電池について説明する。本発明に係るリチウムイオン二次電池は、上述した本発明の機能層付きセパレータを備えるものである。より具体的には、リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、本発明の機能層付きセパレータと、電解液とを備えるものである。

[0141] そして、本発明に係るリチウムイオン二次電池では、セパレータが備える機能層により、正極とセパレータ基材、および／または、負極とセパレータ基材が、電解液中において強固に接着されている。そのため、充放電の繰り返しに伴う電極の極板間の距離の拡大も抑制されて、サイクル特性などの電池特性が良好なものとなっている。また、このリチウムイオン二次電池にお

いては、セパレータが備える機能層により、セパレータ基材の耐熱性が向上している。さらに、本発明に係るリチウムイオン二次電池においては、セパレータが備える機能層に粒子脱落部が形成され、電解液を良好に保持できるため、サイクル特性が良好なものとなっている。

[0142] なお、上述した正極、負極および電解液としては、リチウムイオン二次電池において用いられている既知の正極、負極および電解液を使用することができる。

[0143] <正極および負極>

具体的には、電極（正極および負極）としては、電極合材層を集電体上に形成してなる電極を用いることができる。なお、集電体としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金等の金属材料からなるものを用いることができる。これらの中でも、負極用の集電体としては、銅からなる集電体を用いることが好ましい。また、正極用の集電体としては、アルミニウムからなる集電体を用いることが好ましい。さらに、電極合材層としては、電極活物質とバインダーとを含む層を用いることができる。

[0144] <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、リチウムイオン二次電池においては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 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 等が挙げられる。なかでも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示すことから、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。なお、電解質は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。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。

[0145] 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、例えばリチウムイオン二次電池においては、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）、メチルエチルカーボネート（エチルメチルカーボネート（EMC））、ビニレンカーボネート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；等が好適に用いられる。

[0146] 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ことから、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、既知の添加剤を添加してもよい。

[0147] （電気化学素子の製造方法）

本発明の電気化学素子の製造方法は、上述した本発明の電気化学素子用機能層付きセパレータの製造方法で得られた電気化学素子用機能層付きセパレータを用いることを特徴とする。本発明の電気化学素子の製造方法によれば、優れたサイクル特性を発揮し得る電気化学素子を製造することができる。そして、本発明の電気化学素子の製造方法によれば、上述した本発明の電気化学素子を製造することができる。

また、本発明の電気化学素子の製造方法によれば、耐熱層および接着剤層を別個に備えるセパレータを製造して使用する場合と比較して、セパレータの製造に要する時間を短縮して、高い生産性で電気化学素子を製造することができる。

[0148] 本発明の電気化学素子の製造方法によってリチウムイオン二次電池を製造する場合、例えば、「電気化学素子」の項で上述した正極と負極とを機能層

付きセパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて、巻く、折る等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で、リチウムイオン二次電池を製造し得る。そして、上記機能層付きセパレータとして、上述した本発明の機能層付きセパレータの製造方法で得られた機能層付きセパレータを用いる。ここで、電池容器には、必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、リード板等を入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をしてもよい。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、扁平型等、何れであってもよい。

実施例

[0149] 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。

[0150] 実施例および比較例において、ガラス転移温度、融点、体積平均粒子径、粒径分布、電解液膨潤度、機能層を平面視したときに機能層の単位面積当たりに占める粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積の割合、粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合、無機粒子層の厚み、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径と無機粒子層の厚みとの比、並びに、無機粒子と粒子状重合体との体積比および質量比は、下記の方法で測定した。また、機能層のプロセス接着性、機能層の耐熱性、二次電池の電解液注液性、二次電池のサイクル特性、および二次電池の保存特性は、下記の方法で評価した。

[0151] <粒子状重合体および結着材のガラス転移温度>

実施例および比較例で調製した粒子状重合体および結着材を測定試料とし

た。測定試料 10 mg をアルミパンに計量し、示差熱分析測定装置（エスアイ・ナノテクノロジー社製「EXSTAR DSC6220」）にて、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲 $-100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の間で、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、JIS Z 8703 に規定された条件下で測定を実施し、示差走査熱量分析（DSC）曲線を得た。この昇温過程で、微分信号（DDSC）が $0.05 \text{ mW}/\text{分}/\text{mg}$ 以上となる DSC 曲線の吸熱ピークが出る直前のベースラインと、吸熱ピーク後に最初に現れる変曲点での DSC 曲線の接線との交点を、ガラス転移温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）として求めた。

[0152] <融点>

実施例 13 で調製した粒子状重合体の融点（ T_m ）の測定は、以下のように行った。まず、粒子状重合体を、加熱によって融解させ、融解した重合体をドライアイスで急冷し、これにより、非晶質性の重合体を得た。続いて、非晶質性の重合体を試験体として用いて、示差走査熱量計（DSC）を用いて、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度（昇温モード）で、融点（ T_m ）を測定した。

[0153] <機能層用組成物中の粒子状重合体の体積平均粒子径および粒径分布>

実施例および比較例で調製した乾燥後の粒子状重合体を測定試料とした。測定試料 0.1 g 相当量を秤量し、ビーカーに取り、分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸水溶液（富士フイルム社製、「ドライウエル」）0.1 mL を加えた。上記ビーカーに、更に、希釈液（ベックマン・コールター社製、「アイソトン II」）を 10～30 mL 加え、20 W（Watt）の超音波分散機で 3 分間分散させた。その後、粒径測定機（ベックマン・コールター社製、「マルチサイザー」）を用いて、アパーチャー径： $20 \mu\text{m}$ 、媒体：アイソトン II、測定粒子個数：100,000 個の条件下で、測定試料の体積平均粒子径（ D_v ）を求め、機能層用組成物中の粒子状重合体の体積平均粒子径とした。また、測定試料について個数平均粒子径（ D_n ）も測定し、機能層用組成物中の粒子状重合体の粒径分布（ D_v/D_n ）の値を算

出した。

[0154] <結着材の体積平均粒子径>

実施例で調製した結着材の体積平均粒子径は、レーザー回折法にて測定した。具体的には、調製した結着材を含む水分散溶液（固形分濃度0.1質量％に調整）を試料とした。そして、レーザー回折式粒子径分布測定装置（ベックマン・コールター社製、「LS-230」）を用いて測定された粒子径分布（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D50を、体積平均粒子径とした。

[0155] <無機粒子の体積平均粒子径>

レーザー回折法にて測定した粒子径分布（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（D50）を、無機粒子の体積平均粒子径とした。

[0156] <電解液膨潤度>

実施例および比較例で調製した粒子状重合体を含む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入れ、25℃、48時間の条件で乾燥して粉末を調製した。得られた粉末0.2g程度を、200℃、5MPaで、2分プレスしフィルムを得た。そして、得られたフィルムを1cm角に裁断し、試験片を得た。この試験片の質量W0を測定した。

また、上述の試験片を、電解液に60℃で72時間浸漬した。その後、試験片を電解液から取り出し、試験片の表面の電解液を拭き取り、浸漬試験後の試験片の質量W1を測定した。

測定した質量W0およびW1を用いて、電解液膨潤度S（倍）を、 $S = W1 / W0$ にて計算した。

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、ビニレンカーボネート（VC）との混合溶媒（体積比：EC／DEC／VC＝68.5／30／1.5）に、支持電解質としてLiPF₆を1mol／Lの濃度で溶かしたものをを用いた。

[0157] <機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径および粒径分布>

実施例および比較例で作製した機能層付きセパレータの機能層の表面を、電界放出型走査電子顕微鏡（F E - S E M、日本電子（株）、「J S M - 7 8 0 0 P r i m e」、検出器：B E D - C、加速電圧：5 k V、倍率：5 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 倍）を用いて、粒子状重合体 1 個毎に拡大して観察した。粒子状重合体の観察数は 2 0 0 個とした。

観察された粒子状重合体の画像について、2 値化を実施し、視野内で粒子状重合体の面積を求めた。具体的には、画像解析ソフトウェア（三谷商事（株）製、「W i n R O O F」）を用い、強調条件を、「明るさ：- 3 0」、「コントラスト：+ 7 0」に設定し、フィルターを 7 × 7、2 つのしきい値に設定して、2 値化（しきい値 3 8）を実施した。そして、得られた S E M 画像 2 0 0 個の各々について機能層の表面を平面視し、粒子状重合体の面積を求めた。粒子状重合体を完全なる球体と仮定し、得られた粒子状重合体の面積から粒子状重合体の直径を算出した。2 0 0 個の粒子状重合体の直径から、粒子状重合体を完全なる球体と仮定して体積を算出した。全ての粒子状重合体の体積の合計値を 1 0 0 % として、それぞれの粒子径区間に存在する粒子状重合体の量を % で表示し、粒子状重合体の量が 5 0 % になった粒子径を、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径（ D_v ）とした。

次に、S E M 画像 2 0 0 個から得られた粒子状重合体の直径の合計値を、粒子状重合体の個数（2 0 0 個）で除することにより、粒子状重合体の直径の平均値を求め、個数平均粒子径（ D_n ）とした。そして、上記で得られた体積平均粒子径（ D_v ）および個数平均粒子径（ D_n ）の値に基づいて、機能層中の粒子状重合体の粒径分布（ D_v / D_n ）の値を算出した。

[0158] <機能層を平面視したときに、機能層の単位面積あたりに占める粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積の割合、並びに、粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合>

実施例および比較例で作製した機能層付きセパレータの機能層の表面を、電界放出型走査電子顕微鏡（F E - S E M、日本電子（株）、「J S M - 7 8 0 0 P r i m e」、検出器：B E D - C、加速電圧：5 k V、倍率：5

00倍)を用いて、縦 $186\mu\text{m}$ 、横 $248\mu\text{m}$ の視野について、機能層付きセパレータの表面および裏面のそれぞれ5視野を観察した。

その後、観察した10視野について、2値化を実施し、視野内で粒子状重合体および粒子脱落部の面積の割合を求めた。具体的には、画像解析ソフトウェア(三谷商事(株)製、「WinROOF」)を用い、強調条件を、「明るさ: -30」、「コントラスト: +70」に設定し、フィルターを 7×7 、2つのしきい値に設定して、2値化(しきい値38)を実施した。そして、得られたSEM像10視野の平均から、機能層の表面を平面視したときに、機能層の表面の単位面積あたりに占める粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積の割合 $S1(\%)$ を求めた。また、上記画像解析ソフトウェア(三谷商事(株)製、「WinROOF」)を用い、強調条件を、「明るさ: +30」、「コントラスト: +70」に設定し、フィルターを 7×7 、2つのしきい値に設定して、2値化(しきい値38)を実施し、機能層の表面の単位面積あたりに占める粒子脱落部の面積の割合 $S2(\%)$ を求めた。そして、得られた $S1$ および $S2$ の値から、機能層を平面視したときに、粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合 $(100\times S2/S1)(\%)$ を算出した。

[0159] <無機粒子層の厚み>

機能層付きセパレータの断面を、上記電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて観察し、得られたSEM画像から、無機粒子層の厚みを算出した。なお、無機粒子層の厚みは、機能層が形成されたセパレータ基材の表面から鉛直方向に最も離れた無機粒子までの距離とした。

[0160] <機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径と無機粒子層の厚みとの比>

上述のようにして得た機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径、および無機粒子層の厚みに基づいて、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径と無機粒子層の厚みとの比(粒子状重合体の体積平均粒子径/無機粒子層の厚み)を求めた。

[0161] <無機粒子と粒子状重合体との体積比および質量比>

スラリー組成物を調製した際の無機粒子（アルミナ）および粒子状重合体の仕込量から、無機粒子（アルミナ）と粒子状重合体との体積比（無機粒子／粒子状重合体）および質量比（無機粒子／粒子状重合体）を求めた。なお、アルミナの密度は $4 \text{ g} / \text{cm}^3$ として計算した。

[0162] ＜プロセス接着性＞

実施例および比較例で作成した正極、負極、および機能層付きセパレータを、それぞれ 10 mm 幅、長さ 50 mm 幅に切り出し、正極および機能層付きセパレータを積層させ、温度 70°C 、荷重 $8 \text{ kN} / \text{m}$ 、プレス速度 $30 \text{ m} / \text{分}$ の条件で、ロールプレスを用いてプレスし、正極と機能層付きセパレータとを一体化させた一体化物を得た。なお、正極と機能層付きセパレータの表面とが向き合うようにして積層させた。

得られた一体化物を、正極の集電体側の面を下にして、電極の表面にセロハンテープを貼り付けた。この際、セロハンテープとしては J I S Z 1 5 2 2 に規定されるものを用いた。また、セロハンテープは水平な試験台に固定しておいた。その後、機能層付きセパレータの一端を鉛直上方に引張り速度 $50 \text{ mm} / \text{分}$ で引っ張って剥がしたときの応力を測定した。

また、実施例および比較例で作製した負極に対しても、正極を用いた場合と同様の操作を行い、応力を測定した。なお、負極と機能層付きセパレータの裏面とが向き合うようにして積層させた。

上述の応力の測定を、正極および機能層付きセパレータの一体化物、並びに、負極および機能層付きセパレータの一体化物でそれぞれ 3 回、計 6 回行い、応力の平均値を求めて、得られた平均値をピール強度 (N / m) とした。

そして、算出されたピール強度を用いて、以下の基準により電極と機能層付きセパレータとのプロセス接着性を評価した。ピール強度が大きいほど、機能層がプロセス接着性（二次電池の製造プロセス中における機能層を介した電池部材同士の接着性）に優れることを示す。

A：ピール強度 $3 \text{ N} / \text{m}$ 以上

B : ピール強度 2 N/m 以上 3 N/m 未満

C : ピール強度 2 N/m 未満

[0163] <機能層の耐熱性>

実施例および比較例で作製した機能層付きセパレータを、幅 12 cm × 長さ 12 cm の正方形に切り出し、得られた正方形の内部に 1 辺が 10 cm の正方形を描いて試験片とした。そして、試験片を 150°C 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 ($= \{ (\text{放置前の正方形の面積} - \text{放置後の正方形の面積}) / \text{放置前の正方形の面積} \} \times 100\%$) を熱収縮率として求め、以下の基準で評価した。熱収縮率が小さいほど、機能層付きセパレータの耐熱性が優れていることを示す。

A : 熱収縮率が 3% 未満

B : 熱収縮率が 3% 以上 5% 未満

C : 熱収縮率が 5% 以上

[0164] <電解液注液性>

実施例および比較例で作製した、電解液を注液する前のリチウムイオン二次電池に電解液を注液した。そして、リチウムイオン二次電池の内部を -100 kPa まで減圧しその状態で 1 分間保持した。その後ヒートシールを実施した。そして、 10 分後に電極（正極）を解体し、電極における電解液の含浸状態を目視で確認した。そして以下の基準により評価した。電極において、電解液が含浸されている部分が多いほど、リチウムイオン二次電池の電解液注液性が高いことを示す。

A : 電解液が電極のすべての面に含浸されている。

B : 電極において、電解液が含浸されていない部分が、 1 cm^2 未満残っている（すべての面に含浸されていることを除く）

C : 電極において、電解液が含浸されていない部分が、 1 cm^2 以上残っている

[0165] <二次電池のサイクル特性（ 100 サイクル）>

実施例および比較例で作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後

、温度 25℃で5時間静置した。次に、温度 25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧 3.65Vまで充電し、その後、温度 60℃で12時間エージング処理を行った。そして、温度 25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧 3.00Vまで放電した。その後、0.2Cの定電流法にて、CC-CV充電（上限セル電圧 4.20V）を行い、0.2Cの定電流法にて 3.00VまでCC放電した。この0.2Cにおける充放電を3回繰り返し実施した。

その後、温度 25℃の環境下、セル電圧 4.20-3.00V、1.0Cの充放電レートにて充放電の操作を100サイクル行った。その際、第1回目のサイクルの放電容量をX1、第100回目のサイクルの放電容量をX2と定義した。

そして、放電容量X1および放電容量X2を用いて、容量維持率 $\Delta C' = (X2 / X1) \times 100 (\%)$ を求め、以下の基準により評価した。容量維持率 $\Delta C'$ の値が大きいほど、二次電池が100サイクル時のサイクル特性に優れていることを示す。なお、二次電池の100サイクル時のサイクル特性が優れているのは、二次電池が備える機能層が電解液を良好に保持し得るためと推察される。

A：容量維持率 $\Delta C'$ が93%以上

B：容量維持率 $\Delta C'$ が90%以上93%未満

C：容量維持率 $\Delta C'$ が87%以上90%未満

[0166] <二次電池のサイクル特性（300サイクル）>

実施例および比較例で作製したリチウムイオン二次電池を、電解液注液後、温度 25℃で5時間静置した。次に、温度 25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧 3.65Vまで充電し、その後、温度 60℃で12時間エージング処理を行った。そして、温度 25℃、0.2Cの定電流法にて、セル電圧 3.00Vまで放電した。その後、0.2Cの定電流法にて、CC-CV充電（上限セル電圧 4.20V）を行い、0.2Cの定電流法にて 3.00VまでCC放電した。この0.2Cにおける充放電を3回繰り返し実施した

。

その後、温度 25℃の環境下、セル電圧 4.20 – 3.00 V、1.0 C の充放電レートにて充放電の操作を 300 サイクル行った。その際、第 1 回目のサイクルの放電容量を X1、第 100 回目のサイクルの放電容量を X3 と定義した。

そして、放電容量 X1 および放電容量 X3 を用いて、容量維持率 $\Delta C' = (X3 / X1) \times 100 (\%)$ を求め、以下の基準により評価した。容量維持率 $\Delta C'$ の値が大きいほど、二次電池が 300 サイクル時のサイクル特性に優れていることを示す。なお、二次電池の 300 サイクル時のサイクル特性が優れているのは、二次電池の製造時のプレスの際、セパレータが機能層中の粒子状重合体によって保護されることにより、セパレータが過度に潰されないためと推察される。

A : 容量維持率 $\Delta C'$ が 90 % 以上

B : 容量維持率 $\Delta C'$ が 85 % 以上 90 % 未満

C : 容量維持率 $\Delta C'$ が 85 % 未満

[0167] <二次電池の保存特性>

実施例および比較例で作製した二次電池を、24 時間静置した後に、0.1 C の充放電レートにて 4.4 V まで充電し 3.0 V まで放電を行う操作を行い、初期容量 C0 を測定した。さらに、25℃環境下で、0.1 C の充放電レートで 4.4 V に充電した。そして、60℃の環境下で 7 日間静置した後、0.1 C の放電レートで 3.0 V まで放電の操作を行うことで残存容量 C1 を測定した。得られた C0 および C1 の値から、 $\Delta C = C1 / C0 \times 100 (\%)$ で示される容量残存率を算出した。容量残存率が高いほど、二次電池が高電位の状態にて高温条件下で保存された場合であっても電池性能を良好に維持し得る（即ち、保存特性に優れている）ことを示す。

A : 80 % 以上

B : 75 % 以上 80 % 未満

C : 75 % 未満

[0168] (実施例 1)

＜粒子状重合体 (A) の調製＞

[単量体組成物 (A) の調製]

芳香族ビニル単量体としてのスチレン 81.9 部、(メタ) アクリル酸エステル単量体としての 2-エチルヘキシルアクリレート 18 部、および架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート 0.1 部を混合して、単量体組成物 (A) を調製した。

[0169] [金属水酸化物の調製]

イオン交換水 200 部に塩化マグネシウム 8.0 部を溶解してなる水溶液 (A1) に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム 5.6 部を溶解してなる水溶液 (A2) を攪拌下で徐々に添加して、金属水酸化物としての水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液 (A) を調製した。

[0170] [懸濁重合法]

懸濁重合法により粒子状重合体 (A) を調製した。具体的には、上記水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液 (A) に、上述のようにして得た単量体組成物 (A) を投入し、更に攪拌した後、重合開始剤としての t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (日油社製、「パーブチル O」) 2.0 部を添加して混合液を得た。得られた混合液を、インライン型乳化分散機 (太平洋機工社製、「キャピترون」) を用いて 15,000 rpm の回転数で 1 分間高剪断攪拌して、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液 (A) 中に、単量体組成物 (A) の液滴を形成した。

[0171] 上記単量体組成物 (A) の液滴が形成された、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液 (A) を反応器に入れ、90℃に昇温して 5 時間重合反応を行ない、粒子状重合体 (A) を含む水分散液を得た。

上記粒子状重合体 (A) を含む水分散液を用いて、電解液膨潤度を測定した。結果を表 1 に示す。

[0172] 更に、上記粒子状重合体 (A) を含む水分散液を攪拌しながら、室温 (25℃) 下で硫酸を滴下し、pH が 6.5 以下となるまで酸洗浄を行った。次

いで、濾過分離を行い、得られた固形分にイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化させて、水洗浄処理（洗浄、濾過および脱水）を数回繰り返し行った。それから、濾過分離を行い、得られた固形分を乾燥器の容器内に入れ、40℃で48時間乾燥を行い、乾燥した粒子状重合体（A）を得た。

得られた粒子状重合体（A）のガラス転移温度、体積平均粒子径および粒径分布を測定した。結果を表 1 に示す。

[0173] <結着材（ α ）を含む水分散液の調製>

攪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、「エマール（登録商標）2F」）0.15 部、および重合開始剤としての過硫酸アンモニウム 0.5 部を供給し、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、分散安定剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としての *n*-ブチルアクリレート 94 部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸 2 部、およびニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル 2 部、並びに架橋性単量体としてのアリルメタクリレート 1 部およびアリルグリシジルエーテル 1 部を混合して、単量体組成物（ α ）を調製した。

得られた単量体組成物（ α ）を4時間かけて上述した攪拌機を備えた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時間攪拌してから反応を終了し、アクリル重合体としての粒子状の結着材（ α ）を含む水分散液を得た。得られた結着材（ α ）は、体積平均粒子径が0.25 μm であり、ガラス転移温度は−40℃であった。

[0174] <スラリー組成物（機能層用組成物）の調製>

無機粒子としてのアルミナ（住友化学社製、「AKP3000」、体積平均粒子径：0.7 μm ）100部に、水溶性重合体としてのポリアクリル酸 0.5 部を添加し、固形分濃度が55%となるようにイオン交換水を加え、ボールミルを用いて混合し、混合前スラリー 1 を得た。

粒子状重合体（A） 100部に対して、分散剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（花王ケミカル社製、「ネオペレックスG-15」）0.2部および固形分濃度が40%となるようにイオン交換水を混合し混合前スラリー2を得た。

混合前スラリー1と混合前スラリー2とをスラリー組成物中の無機粒子（アルミナ）と粒子状重合体（A）との体積比（無機粒子／粒子状重合体（A））が70／30になるように混合し、さらに無機粒子100部に対して、結着材（ α ）を含む水分散液を固形分相当で4部と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース1.5部になるように加えた。更に固形分濃度が40%となるようにイオン交換水を添加して、スラリー組成物（機能層用組成物）を得た。

なお、スラリー組成物中の無機粒子（アルミナ）と粒子状重合体（A）との質量比（無機粒子／粒子状重合体（A））は90／10であった。

[0175] ＜機能層付きセパレータの作製（グラビアコート法）＞

ポリエチレン製の微多孔膜（厚み：12 μm ）をセパレータ基材として用意した。そして、ロール・ツー・ロール方式にて、このセパレータ基材の一方の面への上記スラリー組成物の塗布、セパレータ基材上に形成された塗膜（被膜）の乾燥、および、プレ機能層が形成されたセパレータ基材の搬送、および回収用ロールへの巻き取りによる回収を連続的に実施した。なお、セパレータ基材の一方の面へのスラリー組成物の塗布は、グラビアコート法にて実施した。また、塗膜の乾燥は50℃で実施した。そして、セパレータ基材の搬送速度は、15 m／分に設定した。なお、セパレータ基材の搬送時に、プレ機能層が形成されたセパレータ基材の長手方向に4 N／mm²の張力を加えた。そして、上記と同様の操作をセパレータ基材の他方の面に対しても行い、セパレータ基材の両面にそれぞれ無機粒子層の厚みが2.0 μm である機能層を備える機能層付きセパレータを作製した。

なお、説明の便宜上、製造された機能層付きセパレータのうち、先に機能層が形成された一方の面を「表面」、後に機能層が形成された他方の面を「

裏面」と称することにする。

[0176] <正極の作製>

正極活物質としての LiCoO_2 （体積平均粒子径： $12\text{ }\mu\text{m}$ ）を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」）を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、および溶媒としてのN-メチルピロリドンを混合し、全固形分濃度を70%とした。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。

上記正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体としての厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔の上に、乾燥後の膜厚が $150\text{ }\mu\text{m}$ 程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、アルミ箔を 0.5 m/分 の速度で 60°C 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、 120°C にて2分間加熱処理して、プレス前の正極原反を得た。このプレス前の正極原反をロールプレスで圧延して、正極合材層（厚さ： $60\text{ }\mu\text{m}$ ）を備えるプレス後の正極を得た。

[0177] <負極の作製>

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、1,3-ブタジエン33部、イタコン酸3.5部、スチレン63.5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過硫酸カリウム0.5部を入れ、十分に攪拌した後、 50°C 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て反応を停止し、負極合材層用結着材（SBR）を含む混合物を得た。この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°C 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。

負極活物質（1）としての人造黒鉛（体積平均粒子径： $15.6\text{ }\mu\text{m}$ ）80部、負極活物質（2）としてシリコン系活物質 SiO_x （体積平均粒径： $4.9\text{ }\mu\text{m}$ ）16部を配合し、粘度調整剤としてのカルボキシメチルセルロ

ースナトリウム塩（日本製紙社製、「MAC350HC」）の2%水溶液を固形分相当で2.5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分間さらに混合した。更にイオン交換水で固形分濃度を62%に調整した後、25℃で15分間さらに混合し、混合液を得た。この混合液に、上記負極合材層用結着材を含む水分散液を固形分相当量で1.5部、およびイオン交換水を入れ、最終固形分濃度が52%となるように調整し、さらに10分間混合し、混合液を得た。この混合液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得た。

上記負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体としての厚さ20 μ mの銅箔の上に、乾燥後の膜厚が150 μ m程度になるように塗布し、乾燥させた。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、120℃にて2分間加熱処理して、プレス前の負極原反を得た。このプレス前の負極原反をロールプレスで圧延して、負極合材層（厚さ：80 μ m）を備えるプレス後の負極を得た。

[0178] 上述のようにして得た機能層付きセパレータを用いて、機能層中の粒子状重合体の体積平均粒子径および粒径分布、機能層を平面視したときに機能層の単位面積あたりに占める粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積の割合、機能層を平面視したときに粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合、無機粒子層の厚み、並びに無機粒子層の厚みに対する粒子状重合体の体積平均粒子径の比を求めた。また、上述のようにして得た機能層付きセパレータ、正極、および負極を用いて、機能層のプロセス接着性および耐熱性を評価した。結果を表1に示す。

[0179] <リチウムイオン二次電池の作製>

上述のようにして作製したプレス後の正極を49cm×5cmの長方形に切り出して、正極合材層側の表面が上側になるように置き、その正極合材層上に、120cm×5.5cmに切り出した上記機能層付きセパレータを、正極が機能層付きセパレータの長手方向の一方側に位置するように配置した

。更に、上述のようにして作製したプレス後の負極を $50\text{ cm} \times 5.2\text{ cm}$ の長方形に切り出し、機能層付きセパレータ上に、負極合材層側の表面が機能層付きセパレータに対向し、且つ、負極が機能層付きセパレータの長手方向の他方側に位置するように配置した。このとき、機能層付きセパレータの表面が正極と向き合い、機能層付きセパレータの裏面が負極と向き合うように配置した。そして、得られた積層体を捲回体によって捲回し、捲回体を得た。

この捲回体を 70°C 、 1 MPa でプレスし、扁平体とした後、電池の外装としてのアルミ包材外装で包み、電解液〔溶媒：エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート／ビニレンカーボネート（体積比）＝ $68.5 / 30 / 1.5$ 、電解質：濃度 1 mol の LiPF_6 〕を空気が残らないように注入した。そして、アルミ包材外装の開口を温度 150°C でヒートシールして閉口して、容量 800 mAh の捲回型リチウムイオン二次電池を作製した。

得られたリチウムイオン二次電池を用いて、二次電池の電解液注液性、サイクル特性および保存特性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0180]（実施例 2）

実施例 1 の機能層付きセパレータの作製において、巻き取り時に加える張力を 4 N/mm^2 から 7 N/mm^2 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体（A）、結着材（ α ）、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0181]（実施例 3）

実施例 1 の機能層付きセパレータの作製において、巻き取り時に加える張力を 4 N/mm^2 から 1 N/mm^2 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体（A）、結着材（ α ）、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

す。

[0182] (実施例 4)

実施例 1 の機能層付きセパレータの作製において、巻き取り時に加える張力を 4 N/mm^2 から 2 N/mm^2 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体 (A)、結着材 (α)、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0183] (実施例 5)

実施例 1 の機能層付きセパレータの作製において、巻き取り時に加える張力を 4 N/mm^2 から 10 N/mm^2 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体 (A)、結着材 (α)、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0184] (実施例 6)

実施例 1 の機能層付きセパレータの作製において、巻き取り時に加える張力を 4 N/mm^2 から 20 N/mm^2 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体 (A)、結着材 (α)、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0185] (実施例 7)

実施例 1 のスラリー組成物の調製において、粒子状重合体 (A) に代えて、以下のようにして調製した粒子状重合体 (B) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、結着材 (α)、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0186] <粒子状重合体（B）の調製>

金属水酸化物としての水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（A）に代えて、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（B）を使用したこと以外は、実施例1の粒子状重合体（A）の調製と同様の操作を行い、粒子状重合体（B）を調製した。

なお、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（B）は、イオン交換水200部に塩化マグネシウム10.0部を溶解してなる水溶液（B1）に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム7.0部を溶解してなる水溶液（B2）を攪拌下で徐々に添加することにより調製した。

[0187] （実施例8）

実施例1のスラリー組成物の調製において、粒子状重合体（A）に代えて、以下のようにして調製した粒子状重合体（C）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、結着材（ α ）、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして、各種測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0188] <粒子状重合体（C）の調製>

金属水酸化物としての水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（A）に代えて、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（C）を使用した以外は、実施例1の粒子状重合体（A）の調製と同様の操作を行い、粒子状重合体（C）を調製した。

なお、水酸化マグネシウムを含むコロイド分散液（C）は、イオン交換水200部に塩化マグネシウム6.0部を溶解してなる水溶液（C1）に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム4.2部を溶解してなる水溶液（C2）を攪拌下で徐々に添加することにより調製した。

[0189] （実施例9）

実施例1のスラリー組成物の調製において、粒子状重合体（A）に代えて、以下のようにして調製した粒子状重合体（D）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、結着材（ α ）、スラリー組成物、機能層付きセパレータ

、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0190] <粒子状重合体 (D) の調製>

懸濁重合法を行うにあたり、高剪断攪拌を行う時間を 1 分間から 10 秒間に変更したこと以外は、実施例 1 の粒子状重合体 (A) の調製と同様の操作を行い、粒子状重合体 (D) を得た。

[0191] (実施例 10)

実施例 1 のスラリー組成物の調製において、粒子状重合体 (A) に代えて、以下のようにして調製した粒子状重合体 (E) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、結着材 (α)、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0192] <粒子状重合体 (E) の調製>

実施例 1 で調製された粒子状重合体 (A) に対して、分級機 (ホソカワホソカワミクロン社製、「アルピネ」) を用いて微分および粗粉カット処理を施し、粒子状重合体 (E) を得た。

[0193] (実施例 11)

実施例 1 のスラリー組成物の調製において、得られるスラリー組成物中の無機粒子 (アルミナ) と粒子状重合体 (A) との体積比 (無機粒子 / 粒子状重合体 (A)) を 70 / 30 から 80 / 20 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状重合体 (A)、結着材 (α)、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様にして、各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0194] (実施例 12)

実施例 1 のスラリー組成物の調製において、得られるスラリー組成物中の無機粒子 (アルミナ) と粒子状重合体 (A) との体積比 (無機粒子 / 粒子状重合体 (A)) を 70 / 30 から 55 / 45 に変更したこと以外は、実施例

1と同様にして、粒子状重合体（A）、結着材（ α ）、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして、各種測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0195]（実施例13）

実施例1のスラリー組成物の調製において、粒子状重合体（A）に代えて、以下のようにして調製した粒子状重合体（F）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、結着材（ α ）、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、粒子状重合体（F）についてガラス転移温度に代えて融点を測定したこと以外は、実施例1と同様にして、各種測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0196]＜粒子状重合体（F）の調製＞

攪拌機付き1Lのオートクレーブの内部を十分に窒素置換した後、脱酸素した純水400g、および乳化剤としてのパーフルオロデカン酸アンモニウム4g、および分散安定剤としてポバール（ポリビニルアルコール）を仕込み、100rpmで攪拌しながら60℃まで昇温した。次いで、フッ化ビニリデン（VDF）90質量部およびヘキサフルオロプロピレン（HFP）10質量部からなる混合ガスを、内圧が3MPa（ゲージ圧）に達するまで仕込んだ。その後、重合開始剤としてのジイソプロピルパーオキシジカーボネートを添加し、重合を開始させて、3時間反応を継続させた。反応液を冷却するとともに攪拌を停止し、未反応単量体を放出して反応を停止させ、粒子状重合体（F）としてのフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（PVdF-HFP）のラテックスを得た。

[0197]（実施例14）

実施例1のスラリー組成物の調製において、粒子状重合体（A）に代えて、以下のようにして調製した粒子状重合体（G）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、結着材（ α ）、スラリー組成物、機能層付きセパレータ

、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様に、各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0198] <粒子状重合体 (G) の調製>

単量体組成物 (A) に代えて、単量体組成物 (G) を使用したこと以外は、実施例 1 の粒子状重合体 (A) の調製と同様の操作を行い、粒子状重合体 (G) を調製した。

なお、単量体組成物 (G) は、(メタ) アクリル酸エステル単量体としての n -ブチルアクリレート 20.9 部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル 20 部、(メタ) アクリル酸エステル単量体としてのメチルメタクリレート 59 部、架橋性単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート 0.1 部を混合して調製した。

[0199] (比較例 1)

実施例 1 の機能層付きセパレータの作製において、巻き取り時に加える張力を 4 N/mm^2 から 25 N/mm^2 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に、粒子状重合体 (A)、結着材 (α)、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様に、各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0200] (比較例 2)

実施例 1 のスラリー組成物の調製において、懸濁重合法により調製した粒子状重合体 (A) に代えて、以下のようなシード重合法により調製した粒子状重合体 (H) を用いるとともに、実施例 1 の機能層付きセパレータの作製において、グラビアコート法に代えて、以下のようなバーコート法によりスラリー組成物をセパレータ基材に塗布したこと以外は、実施例 1 と同様に、結着材 (α)、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例 1 と同様に、各種測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0201] <粒子状重合体 (H) の調製>

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、芳香族ビニル単量体としてのスチレン 75 部、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としての *n*-ブチルアクリレート 20 部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸 4 部、およびジ（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート 1 部を含む単量体組成物（H1）、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 1.2 部、イオン交換水 150 部、並びに重合開始剤としての過硫酸カリウム 0.5 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。

重合転化率が 96% になった時点で、冷却して反応を停止し、シード粒子（H_s1）を含む水分散液を得た。

シード粒子（H_s1）を含む水分散液に対し、更に、芳香族ビニル単量体としてのスチレン 75000 部、（メタ）アクリル酸エステル単量体としての *n*-ブチルアクリレート 20000 部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸 4000 部、およびジ（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート 1000 部を含む単量体組成物（H2）を入れ、十分に攪拌した後、60℃に加温して重合を開始した。

重合転化率が 96% になった時点で、冷却し反応を停止して、粒子状重合体（H）を含む水分散液を得た。

[0202] <機能層付きセパレータの作製（バーコート法）>

ポリエチレン製の微多孔膜（厚み：12 μm）をセパレータ基材として用意した。バーコーターを用いて、このセパレータ基材の一方の面に、上述のようにして得たスラリー組成物を塗布した。次に、スラリー組成物が塗布されたセパレータ基材を 50℃で 1 分間乾燥し、機能層を形成した。同様の操作をセパレータ基材の他方の面に対しても行い、セパレータ基材の両面にそれぞれ無機粒子層の厚みが 2.0 μm である機能層を備える機能層付きセパレータを作製した。

[0203] （比較例 3）

実施例 1 のスラリー組成物の調製において、懸濁重合法により調製した粒

子状重合体（A）に代えて、以下のような乳化重合法により調製した粒子状重合体（I）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、結着材（ α ）、スラリー組成物、機能層付きセパレータ、正極、および負極を作製し、リチウムイオン二次電池を得た。そして、実施例1と同様にして、各種測定および評価を行った。結果を表1に示す。

[0204] <粒子状重合体（I）の調製>

攪拌機付き5 MPa耐圧容器に、芳香族ビニル単量体としてのスチレン77.9部、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としての2-エチルヘキシルアクリレート18部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸4部、およびジ（メタ）アクリル酸エステル単量体としてのエチレングリコールジメタクリレート0.1部を含む単量体組成物、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1.2部、イオン交換水150部、並びに重合開始剤としての過硫酸カリウム0.5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。重合転化率が99%になった時点で、冷却し反応を停止して、粒子状重合体（I）を含む水分散液を得た。

[0205] なお、表1中、

「ST」は、スチレンを示し、

「2EHA」は、2-エチルヘキシルアクリレートを示し、

「EDMA」は、エチレングリコールジメタクリレートを示し、

「BA」は、n-ブチルアクリレートを示し、

「PVdF」は、フッ化ビニリデンを示し、

「HFP」は、ヘキサフルオロプロピレンを示し、

「AN」は、アクリロニトリルを示し、

「MAA」は、メタクリル酸を示し、

「MMA」は、メチルメタクリレートを示し、

「AGE」は、アリルグリシジルエーテルを示し、

「AMA」は、アリルメタクリレートを示す。

[0206]

[表1]

[illegible]

[0207] 表 1 より、無機粒子と粒子状重合体とを含み、粒子脱落部を有し、平面視したときに、粒子状重合体および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合が所定範囲内であり、且つ、粒子状重合体の体積平均粒子径が無機粒子を含む無機粒子層の厚みよりも大きい実施例 1 ～ 1 4 の機能層は、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させ得ることが分かる。

これに対して、粒子状重合体の面積および粒子脱落部の合計面積に占める粒子脱落部の面積の割合が所定範囲を超える比較例 1 の機能層は、プロセス接着性に劣ると共に、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させることができないことが分かる。

また、粒子脱落部を有していない比較例 2 の機能層は、プロセス接着性に優れているものの、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させることができないことが分かる。

さらに、粒子脱落部を有さず、且つ、粒子状重合体の体積平均粒子径が無機粒子層の厚みよりも小さい比較例 3 の機能層は、プロセス接着性に劣ると共に、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させることができないことが分かる。

産業上の利用可能性

[0208] 本発明によれば、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させ得る電気化学素子用機能層を提供することができる。

また、本発明によれば、プロセス接着性に優れ、且つ、電気化学素子に優れたサイクル特性を発揮させ得る電気化学素子用機能層を備えた電気化学素子用機能層付きセパレータを提供することができる。

さらに、本発明によれば、優れたサイクル特性を発揮し得る電気化学素子を提供することができる。

符号の説明

[0209] 1 機能層
 1 1 無機粒子

- 1 2 粒子状重合体
- 1 3 無機粒子層
- 1 4 粒子脱落部

請求の範囲

- [請求項1] 無機粒子と粒子状重合体とを含む電気化学素子用機能層であって、
粒子脱落部を有し、
前記電気化学素子用機能層の表面を平面視したときに、前記粒子状重合体および前記粒子脱落部の合計面積に占める前記粒子脱落部の面積の割合が0.1%以上40.0%以下であり、
前記粒子状重合体の体積平均粒子径が前記無機粒子を含む無機粒子層の厚みよりも大きい、電気化学素子用機能層。
- [請求項2] 前記粒子状重合体の体積平均粒子径が1.0 μm 以上10.0 μm 以下である、請求項1に記載の電気化学素子用機能層。
- [請求項3] 前記粒子状重合体の粒径分布が1.5以下である、請求項1または2に記載の電気化学素子用機能層。
- [請求項4] 前記粒子状重合体の体積平均粒子径と前記無機粒子層の厚みとの比（粒子状重合体の体積平均粒子径／無機粒子層の厚み）が1.1以上10.0以下である、請求項1～3のいずれかに記載の電気化学素子用機能層。
- [請求項5] 前記粒子状重合体が、下記の1)若しくは2)を満たす、請求項1～4のいずれかに記載の電気化学素子用機能層。
1) 前記粒子状重合体のガラス転移温度が10℃以上90℃以下
2) 前記粒子状重合体の融点が50℃以上
- [請求項6] 前記電気化学素子用機能層の表面を平面視したときに、前記電気化学素子用機能層の単位面積あたりに占める前記粒子状重合体および前記粒子脱落部の合計面積の割合が10%以下である、請求項1～5のいずれかに記載の電気化学素子用機能層。
- [請求項7] 前記粒子状重合体が芳香族ビニル単量体単位を含む、請求項1～6のいずれかに記載の電気化学素子用機能層。
- [請求項8] 前記粒子状重合体がフッ素原子含有単量体単位を含む、請求項1～

6のいずれかに記載の電気化学素子用機能層。

[請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載の電気化学素子用機能層をセパレータ基材上に備える、電気化学素子用機能層付きセパレータ。

[請求項10] 請求項9に記載の電気化学素子用機能層付きセパレータを備える、電気化学素子。

[請求項11] 無機粒子と粒子状重合体とを含む電気化学素子機能層用組成物の被膜を基材上に形成する工程と、

前記被膜を乾燥させて、プレ機能層を形成する工程と、

前記プレ機能層が形成された前記基材に対して 1 N/mm^2 以上 20 N/mm^2 以下の張力を加える工程と、を含む、電気化学素子用機能層の製造方法。

[請求項12] 前記粒子状重合体の体積平均粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項11に記載の電気化学素子用機能層の製造方法。

[請求項13] 前記粒子状重合体の粒径分布が1.5以下である、請求項11または12に記載の電気化学素子用機能層の製造方法。

[請求項14] 前記粒子状重合体が、下記の3)若しくは4)を満たす、請求項1～13のいずれかに記載の電気化学素子用機能層の製造方法。

3) 前記粒子状重合体のガラス転移温度が 10°C 以上 90°C 以下

4) 前記粒子状重合体の融点が 50°C 以上

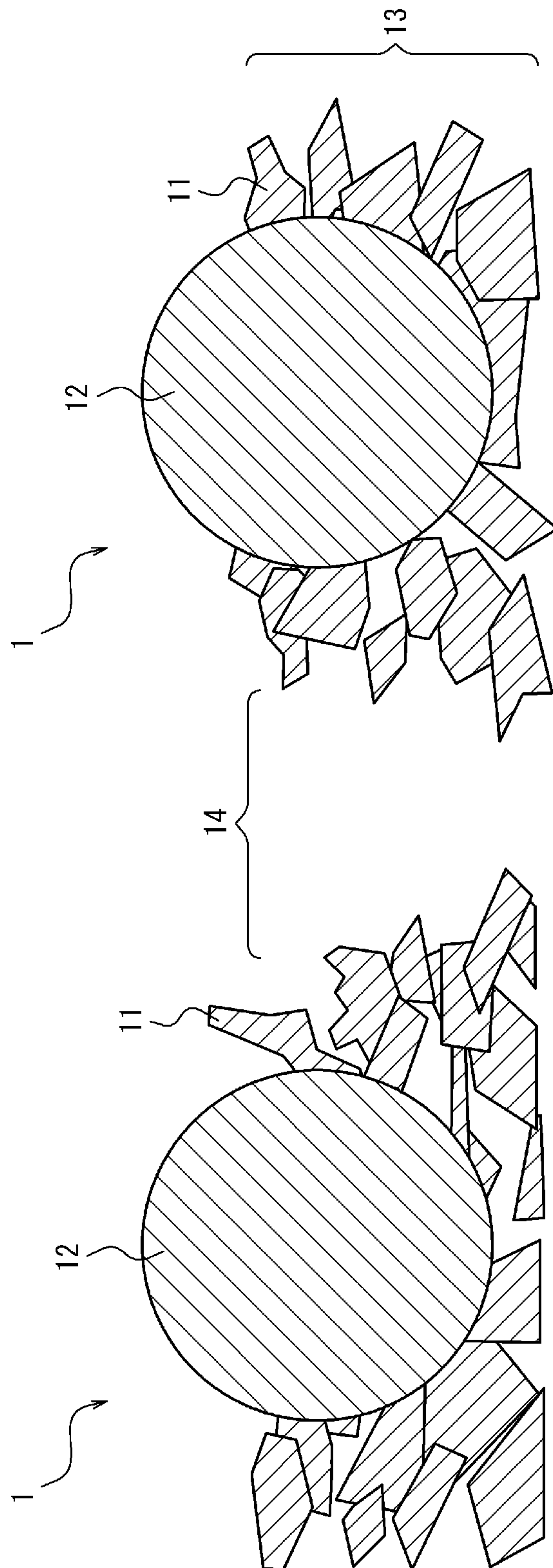
[請求項15] 前記電気化学素子機能層用組成物中における前記無機粒子と前記粒子状重合体との体積比（無機粒子／粒子状重合体）が $55/45$ 以上 $95/5$ 以下である、請求項11～14のいずれかに記載の電気化学素子用機能層の製造方法。

[請求項16] 前記粒子状重合体が芳香族ビニル単量体単位を含む、請求項11～15のいずれかに記載の電気化学素子用機能層の製造方法。

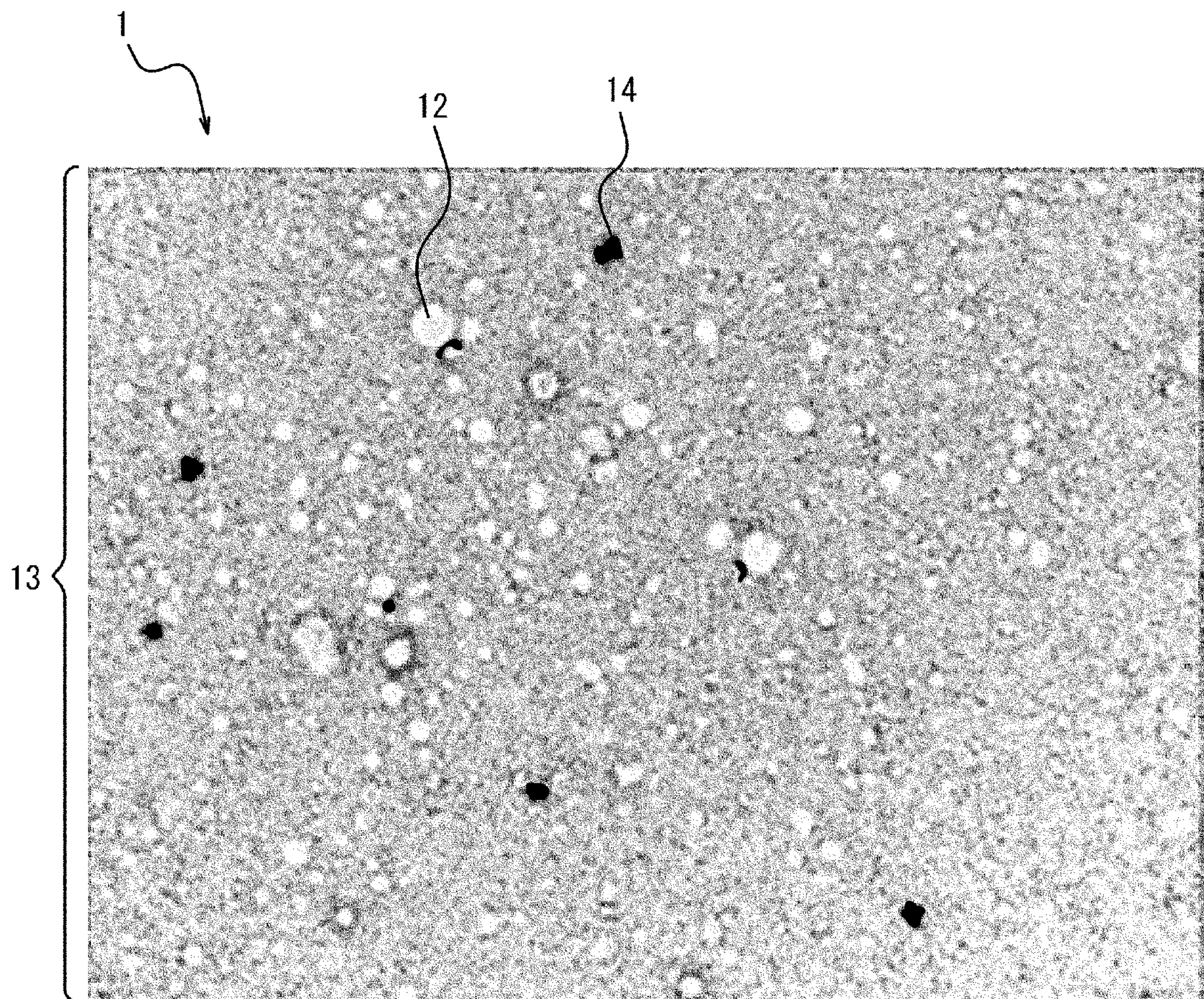
[請求項17] 前記粒子状重合体がフッ素原子含有単量体単位を含む、請求項11～15のいずれかに記載の電気化学素子用機能層の製造方法。

- [請求項18] 請求項 1 1 ～ 1 7 のいずれかに記載の電気化学素子用機能層の製造方法を用いて電気化学素子用機能層をセパレータ基材上に形成する、電気化学素子用機能層付きセパレータの製造方法。
- [請求項19] 請求項 1 8 に記載の電気化学素子用機能層付きセパレータの製造方法で得られた電気化学素子用機能層付きセパレータを用いる、電気化学素子の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/038827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01G 11/52(2013.01)i; H01G 11/84(2013.01)i; H01M 50/409(2021.01)i FI: H01M2/16 L; H01M2/16 M; H01G11/52; H01G11/84 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) H01G11/52; H01G11/84; H01M2/16		
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 1971-2020		
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020		
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020		
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	WO 2013/108511 A1 (SONY CORP.) 25 July 2013 (2013-07-25)	1-19
A	JP 2014-231519 A (PROMETIC BIOSCIENCES INC.) 11 December 2014 (2014-12-11)	1-19
A	WO 2018/034094 A1 (ZEON CORP.) 22 February 2018 (2018-02-22)	1-19
A	JP 2019-160408 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 19 September 2019 (2019-09-19)	1-19
A	WO 2017/033993 A1 (TORAY BATTERY SEPARATOR FILM CO., LTD.) 02 March 2017 (2017-03-02)	1-19
A	JP 2008-243825 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 09 October 2008 (2008-10-09)	1-19
A	JP 2014-180821 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 29 September 2014 (2014-09-29)	1-19
☐ 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 14 December 2020 (14.12.2020)		Date of mailing of the international search report 22 December 2020 (22.12.2020)
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
Information on patent family members

International application no.
PCT/JP2020/038827

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2013/108511 A1	25 Jul. 2013	US 2015/0004464 A1 KR 10-2014-0125352 A CN 104247090 A	
JP 2014-231519 A	11 Dec. 2014	US 2004/0147599 A1 WO 2002/083120 A2 EP 1900364 A2 CN 1633286 A KR 10-2003-0096323 A	
WO 2018/034094 A1	22 Feb. 2018	US 2020/0067047 A1 EP 3503254 A1 CN 109565016 A KR 10-2019-0040192 A	
JP 2019-160408 A	19 Sep. 2019	US 2019/0280270 A1 CN 110247004 A CN 107925034 A	
WO 2017/033993 A1	02 Mar. 2017	KR 10-2018-0041137 A	
JP 2008-243825 A	09 Oct. 2008	US 2007/0264577 A1 EP 1826842 A1 CN 101218695 A	
JP 2014-180821 A	29 Sep. 2014	KR 10-2009-0075741 A (Family: none)	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/038827
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） H01G 11/52(2013.01)i; H01G 11/84(2013.01)i; H01M 50/409(2021.01)i FI: H01M2/16 L; H01M2/16 M; H01G11/52; H01G11/84		
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（I P C）） H01G11/52; H01G11/84; H01M2/16		
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 2 0 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 2 0 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 2 0 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	WO 2013/108511 A1（ソニー株式会社）25.07.2013（2013 - 07 - 25）	1-19
A	JP 2014-231519 A（プロメティック、バイオサイエンシーズ、インコーポレーテッド）11.12.2014（2014 - 12 - 11）	1-19
A	WO 2018/034094 A1（日本ゼオン株式会社）22.02.2018（2018 - 02 - 22）	1-19
A	JP 2019-160408 A（トヨタ自動車株式会社）19.09.2019（2019 - 09 - 19）	1-19
A	WO 2017/033993 A1（東レバッテリーセパレータフィルム株式会社）02.03.2017（2017 - 03 - 02）	1-19
A	JP 2008-243825 A（日立マクセル株式会社）09.10.2008（2008 - 10 - 09）	1-19
A	JP 2014-180821 A（積水化学工業株式会社）29.09.2014（2014 - 09 - 29）	1-19
☐ 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抵触するものではなく、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 14. 12. 2020	国際調査報告の発送日 22. 12. 2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 阿川 寛樹 4X 4437 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2013/108511	A1	25.07.2013	US	2015/0004464	A1	
				KR	10-2014-0125352	A	
				CN	104247090	A	

JP	2014-231519	A	11.12.2014	US	2004/0147599	A1	
				WO	2002/083120	A2	
				EP	1900364	A2	
				CN	1633286	A	
				KR	10-2003-0096323	A	

WO	2018/034094	A1	22.02.2018	US	2020/0067047	A1	
				EP	3503254	A1	
				CN	109565016	A	
				KR	10-2019-0040192	A	

JP	2019-160408	A	19.09.2019	US	2019/0280270	A1	
				CN	110247004	A	

WO	2017/033993	A1	02.03.2017	CN	107925034	A	
				KR	10-2018-0041137	A	

JP	2008-243825	A	09.10.2008	US	2007/0264577	A1	
				EP	1826842	A1	
				CN	101218695	A	
				KR	10-2009-0075741	A	

JP	2014-180821	A	29.09.2014	(ファミリーなし)			
