

(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
2013年12月5日(05.12.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/180168 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/064892
- (22) 国際出願日: 2013年5月29日(29.05.2013)
- (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 2012-123262 2012年5月30日(30.05.2012) 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: 金田 拓也(KANEDA, Takuya); 〒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: 酒井 宏明(SAKAI, Hiroaki); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERIES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 二次電池用負極及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention relates to: a negative electrode for secondary batteries, which is capable of providing a secondary battery that has high reliability and excellent cycle characteristics; and a method for producing the negative electrode for secondary batteries. The present invention provides a negative electrode for secondary batteries, which comprises a collector, a negative electrode active material layer and a porous film, and wherein: the negative electrode active material layer contains a negative electrode active material and a particulate polymer for negative electrodes; the porous film contains non-conductive particles and non-particulate crosslinked polymer for porous films; and the non-conductive particles are particles of a polymer which has a structural unit formed by polymerizing a (meth)acrylate in an amount of 50% by weight or more and has a softening starting temperature or decomposition temperature of 175°C or more. The present invention also provides a method for producing the negative electrode for secondary batteries.

(57) 要約: 本発明は、信頼性が高く、サイクル特性に優れる二次電池を実現できる二次電池用負極及びその製造方法に関する。本発明は、集電体、負極活物質層及び多孔膜を有し、前記負極活物質層が、負極活物質及び粒子状の負極用重合体を含み、前記多孔膜が、非導電性粒子及び非粒子状の架橋した多孔膜用重合体を含み、前記非導電性粒子が、(メタ)アクリレートを重ねて形成される構造単位を50重量%以上含み、軟化開始点又は分解点が175°C以上である重合体の粒子である、二次電池用負極及びその製造方法を提供する。



WO 2013/180168 A1

明 細 書

発明の名称：二次電池用負極及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用負極及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、二次電池の安全性及び電池特性を向上させるために、電極の電極活物質層の表面に例えばアルミナ等の無機非導電性粒子で多孔膜を形成する技術が提案されていた（特許文献1参照）。しかし、無機非導電性粒子を用いた多孔膜においては、金属の溶出による電池特性の低下が懸念される。そこで、これを解決するため、重合体で形成された非導電性粒子を用いた多孔膜が提案されている（特許文献2及び3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2009/12316号
特許文献2：特開2010-225544号公報
特許文献3：国際公開第2012/20737号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 非導電性粒子が多孔膜から脱離したり、多孔膜が負極活物質層から剥れたりすると、短絡を生じる可能性が高まる。そのため、非導電性粒子が多孔膜から脱離したり、多孔膜が負極活物質層から剥れたりすることを防止することが望ましい。そこで、多孔膜においては、非導電性粒子と負極活物質層との結着性、並びに、非導電性粒子同士の結着性を更に高めて、二次電池の信頼性を高めることが求められる。

[0005] さらに近年、二次電池の高容量化の観点から、負極活物質としてケイ素を含有する化合物を用いることが検討されている。しかし、ケイ素を含有する化合物を含む負極活物質は、従来の炭素系活物質よりも充放電による膨張及

び収縮の程度が大きい。負極活物質の膨張及び収縮の繰り返しにより負極活物質層が膨張すると負極の導電パスが切断されるので、充放電による膨張及び収縮の程度が大きい負極活物質を用いた二次電池では、サイクル特性が劣る傾向がある。そのため、二次電池のサイクル特性を改善する技術も求められる。

[0006] 本発明は前記の課題に鑑みて創案されたもので、信頼性が高く、サイクル特性に優れた二次電池を実現しうる二次電池用負極及びその製造方法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

[0007] 本発明者は前記課題を解決するべく鋭意検討した結果、集電体、負極活物質層及び多孔膜を備える負極において、負極活物質層に負極活物質及び粒子状の負極用重合体を含ませ、多孔膜に非導電性粒子及び非粒子状の架橋した多孔膜用重合体を含ませ、さらに非導電性粒子として軟化開始点又は分解点が所定温度以上である（メタ）アクリレート重合体の粒子を用いることにより、信頼性が高く、サイクル特性に優れた二次電池を実現しうることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0008] 〔1〕 集電体、負極活物質層及び多孔膜を有し、
前記負極活物質層が、負極活物質及び粒子状の負極用重合体を含み、
前記多孔膜が、非導電性粒子及び非粒子状の架橋した多孔膜用重合体を含み、

前記非導電性粒子が、（メタ）アクリレートを重合して形成される構造単位を50重量%以上含み、軟化開始点又は分解点が175℃以上である重合体の粒子である、二次電池用負極。

〔2〕 前記多孔膜用重合体が、エポキシ基、カルボキシル基及びスルホ基からなる群より選ばれる1種類以上の基が架橋した構造を含む、〔1〕に記載の二次電池用負極。

〔3〕 前記非導電性粒子の個数平均粒子径が、100nm～2000nm

mであり、

前記非導電性粒子の粒子径の変動係数が、26%以下である、〔1〕又は〔2〕に記載の二次電池用負極。

〔4〕 前記負極活物質が、ケイ素を含む材料を含む複合粒子である、〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の二次電池用負極。

〔5〕 集電体、負極活物質層及び多孔膜を有する二次電池用負極の製造方法であって、

前記負極活物質、粒子状の負極用重合体及び水を含む負極用スラリーを前記集電体上に塗布し、乾燥して負極活物質層を得、

(メタ)アクリレートを重ねて形成される構造単位を50重量%以上含み、軟化開始点又は分解点が175℃以上である重合体の粒子である非導電性粒子、非粒子状で架橋可能な多孔膜用重合体及び溶媒を含む多孔膜用スラリーを、前記負極活物質層上に塗布し、乾燥し、

加熱により前記多孔膜用重合体を架橋させる、二次電池用負極の製造方法。

〔6〕 前記多孔膜用スラリーが、前記溶媒を2種類以上含み、かつ2種類以上の前記溶媒の沸点の差が40℃以上である、〔5〕に記載の二次電池用負極の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明の二次電池用負極によれば、信頼性が高く、サイクル特性に優れた二次電池を実現できる。

本発明の二次電池用負極の製造方法によれば、信頼性が高く、サイクル特性に優れた二次電池を実現しうる負極を製造できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について実施形態及び例示物を示して詳細に説明する。ただし、本発明は以下に示す実施形態及び例示物に限定されるものではなく、本発明の請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施してもよい。

[0011] 以下の説明において、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸及びメタクリル酸を含む。また、(メタ)アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートを含む。さらに、(メタ)アクリロニトリルとは、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルを含む。

[0012] さらに、ある物質が水溶性であるとは、25℃において、その物質0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が0.5重量%未満であることをいう。一方、ある物質が非水溶性であるとは、25℃において、その物質0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が90重量%以上であることをいう。

[0013] [1. 負極の概要]

本発明の二次電池用負極（以下、適宜「負極」ということがある。）は、集電体、負極活物質層及び多孔膜を有する。通常は、集電体上に負極活物質層が設けられ、負極活物質上に多孔膜が設けられる。

[0014] [2. 集電体]

集電体としては、通常、電気導電性を有し且つ電気化学的に耐久性のある材料を用いる。中でも、耐熱性を有するとの観点から、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などの金属材料が好ましい。その中でも、負極用としては銅が特に好ましい。

[0015] 集電体の形状は特に制限されないが、厚さ0.001mm～0.5mmのシート状のものが好ましい。

集電体は、負極活物質層との結着強度を高めるため、予め粗面化処理して使用するのが好ましい。粗面化方法としては、例えば、機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、例えば、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシ等が使用される。

また、負極活物質層との結着強度や導電性を高めるために、集電体表面に中間層を形成してもよい。

[0016] [3. 負極活物質層]

負極活物質層は、負極活物質及び負極用重合体を含む。負極活物質層においては、負極用重合体が結着剤として機能し、負極活物質を負極活物質層に保持している。また、負極活物質層は、前記の負極活物質及び負極用重合体以外に任意の成分を含みうる。

[0017] [3. 1. 負極活物質]

負極活物質は、負極用の電極活物質であり、二次電池の負極において電子の受け渡しをしようとする物質である。例えばリチウムイオン二次電池においては、負極活物質として、通常は、リチウムを吸蔵及び放出しようとする物質を用いる。

[0018] 好適な負極活物質を挙げると、例えば、炭素が挙げられる。炭素としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック等が挙げられ、中でも天然黒鉛を用いることが好ましい。

[0019] また、負極活物質としては、スズ、ケイ素、ゲルマニウム及び鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものが好ましい。これらの元素を含む負極活物質は、不可逆容量が小さい。

[0020] この中でも、負極活物質としてはケイ素を含むものが好ましい。ケイ素を含む負極活物質を用いることにより、リチウムイオン二次電池の電気容量を大きくすることが可能となる。また、一般にケイ素を含有する負極活物質は充放電に伴って大きく（例えば5倍程度に）膨張及び収縮するが、本発明の負極においては、負極活物質の膨張及び収縮による電池性能の低下を抑制することができる。

[0021] また、負極活物質は、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。したがって、前記の負極活物質のうち、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。中でも、ケイ素を含む材料と、それ以外の材料とを含む複合材料を用いることが好ましい。その場合の好適な例を挙げると、炭素と、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方とを組み合わせて含む負極活物質が挙げられる。炭素と、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方とを組み合わせて含む負極活物質においては、高電位

で金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方へのLiの挿入及び脱離が起こり、低電位で炭素へのLiの挿入及び脱離が起こると推測される。このため、膨張及び収縮が抑制されるので、二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0022] 負極活物質のうち、ケイ素系活物質としては、例えば、 SiO 、 SiO_2 、 SiO_x ($0.01 \leq x < 2$)、 SiC 、 SiOC 等が挙げられ、 SiO_x 、 SiC 及び SiC が好ましい。中でも、負極活物質自体の膨らみが抑制される点から、 SiO_x を用いることが特に好ましい。 SiO_x は、 SiO 及び SiO_2 の一方又は両方と金属ケイ素とから形成される化合物である。この SiO_x は、例えば、 SiO_2 と金属ケイ素との混合物を加熱して生成した一酸化ケイ素ガスを、冷却及び析出させることにより、製造しうる。

[0023] 炭素と金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方とを組み合わせる場合、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方は導電性カーボンと複合化されていることが好ましい。導電性カーボンとの複合化により、負極活物質自体の膨らみを抑制することができる。

複合化の方法としては、例えば、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方をカーボンによりコーティングすることにより複合化する方法；導電性カーボンと金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方を含む混合物を造粒することにより複合化する方法；等が挙げられる。

[0024] 金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方をカーボンによりコーティングする方法としては、例えば、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方に熱処理を施して不均化する方法；金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方に熱処理を施して化学蒸着する方法；等が挙げられる。

[0025] これらの方法の具体例を挙げると、 SiO_x に、少なくとも有機物ガス及び有機蒸気の一方又は両方を含む雰囲気下で、熱処理を施す方法が挙げられる。また、前記の熱処理の際の温度域は、通常 900°C 以上、好ましくは 1000°C 以上、より好ましくは 1050°C 以上、更に好ましくは 1100°C 以上、また、通常 1400°C 以下、好ましくは 1300°C 以下、より好ましく

は1200℃以下である。この方法によれば、SiO_xをケイ素及び二酸化ケイ素の複合体に不均化し、その表面にカーボンを化学蒸着することができる。

[0026] また、別の具体例としては、次の方法も挙げられる。すなわち、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方に、不活性ガス雰囲気下で、熱処理を施して不均化して、ケイ素複合物を得る。この熱処理の際の温度域は、通常900℃以上、好ましくは1000℃以上、より好ましくは1100℃以上、また、通常1400℃以下、好ましくは1300℃以下である。こうして得られたケイ素複合物を、好ましくは0.1μm~50μmの粒度まで粉砕する。粉砕したケイ素複合物を、不活性ガス気流下で、800℃~1400℃で加熱する。この加熱したケイ素複合物に、少なくとも有機物ガス及び有機蒸気的一方又は両方を含む雰囲気下で、熱処理を施して、表面にカーボン化学蒸着する。この熱処理の際の温度域は、通常800℃以上、好ましくは900℃以上、より好ましくは1000℃以上、また、通常1400℃以下、好ましくは1300℃以下、より好ましくは1200℃以下である。

[0027] また、更に別の具体例としては、次の方法も挙げられる。すなわち、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方に、有機物ガス及び有機蒸気的一方又は両方で化学蒸着処理を施す。この化学蒸着処理の際の温度域は、通常500℃~1200℃、好ましくは500℃~1000℃、より好ましくは500℃~900℃である。これに、不活性ガス雰囲気下で、通常900℃以上、好ましくは1000℃以上、より好ましくは1100℃以上、また、通常1400℃以下、好ましくは1300℃以下で熱処理を施して、不均化する。

[0028] 炭素と、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方とを組み合わせる場合、負極活物質を用いる場合、負極活物質において、全炭素原子量100重量部に対してケイ素原子の量が0.1重量部~50重量部であることが好ましい。これにより、導電パスが良好に形成されて、負極における導電性を良好にできる。

- [0029] 炭素と、金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方とを組み合わせる場合、炭素と金属ケイ素及びケイ素系活物質の一方又は両方との重量比（「炭素の重量」／「金属ケイ素及びケイ素系活物質の重量」）は、所定の範囲に収まることが好ましい。具体的には、前記の重量比は、好ましくは50／50以上、より好ましくは70／30以上であり、好ましくは97／3以下、より好ましくは90／10以下である。これにより、二次電池のサイクル特性を改善することができる。
- [0030] 負極活物質は、粒子状に整粒されたものが好ましい。粒子の形状が球形であると、電極成形時に、より高密度な電極が形成できる。したがって、前記のように負極活物質としてケイ素を含有する材料とそれ以外の材料とを含む複合材料を用いる場合、負極活物質としてはケイ素を含む材料とそれ以外の材料とを含む複合粒子を用いることが好ましい。
- [0031] 負極活物質が粒子である場合、その体積平均粒子径は、二次電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択され、通常0.1 μm以上、好ましくは1 μm以上、より好ましくは5 μm以上であり、通常100 μm以下、好ましくは50 μm以下、より好ましくは20 μm以下である。ここで、体積平均粒子径は、レーザー回折法で測定された粒度分布において小径側から計算した累積体積が50%となる粒子径を採用する。
- [0032] 負極活物質の比表面積は、出力密度向上の観点から、通常2 m²／g以上、好ましくは3 m²／g以上、より好ましくは5 m²／g以上であり、通常20 m²／g以下、好ましくは15 m²／g以下、より好ましくは10 m²／g以下である。負極活物質の比表面積は、例えばBET法により測定しうる。
- [0033] [3. 2. 負極用重合体]
- 負極用重合体としては、粒子状の重合体を用いる。負極用重合体を含むことにより、負極活物質同士、並びに、負極活物質層と集電体とを負極用重合体で結着できる。このため、負極活物質層からの脱離物による短絡の可能性を低減し、二次電池の信頼性を高めることができる。また、負極用重合体は粒子状であるので、負極活物質と面ではなく点で結着している。そのため、

負極活物質の表面の大部分は負極用重合体で覆われていないので、電解液と負極活物質との間でイオンのやり取りをする場の広さを広くできる。したがって、通常は、内部抵抗を下げて、二次電池の出力特性及びレート特性を改善できる。さらに、負極用重合体により負極活物質層の強度を向上させることが可能となるので、負極の撤回時等の工程上においてかかる機械的な力に対する強度を高めることができる。

[0034] 負極用重合体としては、負極活物質を保持する性能に優れ、集電体に対する結着性が高いものを用いることが好ましい。負極用重合体は、単独重合体でもよく、共重合体でもよい。中でも、脂肪族共役ジエン系単量体単位を含む重合体が好ましい。脂肪族共役ジエン系単量体単位は剛性が低く柔軟な構造単位であるので、脂肪族共役ジエン系単量体単位を含む重合体を用いることにより、負極活物質層と集電体との十分な結着性を得ることができる。

[0035] 脂肪族共役ジエン系単量体単位は、脂肪族共役ジエン系単量体を重合して得られる構造単位である。脂肪族共役ジエン系単量体の例としては、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、置換直鎖共役ペンタジエン類、並びに置換側鎖共役ヘキサジエン類が挙げられる。中でも、1, 3-ブタジエンが好ましい。また、脂肪族共役ジエン系単量体は、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。

[0036] 負極用重合体において、脂肪族共役ジエン系単量体単位の比率は、通常20重量%以上、好ましくは25重量%以上であり、通常50重量%以下、好ましくは45重量%以下である。脂肪族共役ジエン系単量体単位の比率を前記範囲内とすることにより、膨潤度を抑制し、負極の耐久性を高めることができる。重合体における脂肪族共役ジエン系単量体単位の割合は、通常、当該重合体の単量体の全量における脂肪族共役ジエン系単量体の比率（仕込み比）に一致する。

[0037] 負極用重合体は、芳香族ビニル系単量体単位を含むことが好ましい。芳香族ビニル系単量体単位は安定であり、当該芳香族ビニル系単量体単位を含む

重合体の電解液への溶解性を低下させて負極活物質層を安定化させることができる。

[0038] 芳香族ビニル系単量体単位は、芳香族ビニル系単量体を重合して得られる構造単位である。芳香族ビニル系単量体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、及びジビニルベンゼンが挙げられる。中でも、スチレンが好ましい。負極用重合体は、脂肪族共役ジエン系単量体単位及び芳香族ビニル系単量体単位の両方を含む重合体であることが好ましく、例えばスチレン・ブタジエン共重合体が好ましい。また、芳香族ビニル系単量体は、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用いてもよい。

[0039] 負極用重合体において、芳香族ビニル系単量体単位の比率は、通常30重量%以上、好ましくは35重量%以上であり、通常79.5重量%以下、好ましくは69重量%以下である。芳香族ビニル系単量体単位の比率を前記範囲の下限値以上とすることによって、負極の耐電解液性を高めることができ、また、上限値以下とすることによって、負極活物質層と集電体との十分な結着性を得ることができる。重合体における芳香族ビニル系単量体単位の割合は、通常、当該重合体の単量体の全量における芳香族ビニル系単量体の比率（仕込み比）に一致する。

[0040] 負極用重合体は、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位を含むことが好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位は、負極活物質及び集電体への吸着性を高めるカルボキシル基（-COOH基）を含み、強度が高い構造単位である。そのため、負極活物質層からの負極活物質の脱離を安定して防止でき、また、負極の強度を向上させることができる。

[0041] エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位は、エチレン性不飽和カルボン酸単量体を重合して得られる構造単位である。エチレン性不飽和カルボン酸単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノカルボン酸及びジカルボン酸並びにその無水物が挙げられる。中でも、負極用スラリーの安定性の観点から、アクリル

酸、メタクリル酸、イタコン酸、及びこれらの組み合わせからなる群より選ばれる単量体が好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、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。

[0042] 負極用重合体において、エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の比率は、通常0.5重量%以上、好ましくは1重量%以上、より好ましくは2重量%以上であり、通常10重量%以下、好ましくは8重量%以下、より好ましくは7重量%以下である。エチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の比率を前記範囲の下限値以上とすることによって、負極用スラリーの安定性を高めることができ、また、上限値以下とすることによって、負極用スラリーの粘度が過度に高くなることを防止して取り扱い易くすることができる。重合体におけるエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位の割合は、通常、当該重合体の単量体の全量におけるエチレン性不飽和カルボン酸単量体の比率（仕込み比）に一致する。

[0043] 負極用重合体は、本発明の効果を著しく損なわない限り、上述した以外にも任意の構造単位を含んでいてもよい。前記の任意の構造単位に対応する単量体の例としては、シアン化ビニル系単量体、不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体、ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体、及び不飽和カルボン酸アミド単量体が挙げられる。これらは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。

[0044] また、負極用重合体は、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。

[0045] 負極用重合体の重量平均分子量は、好ましくは10,000以上、より好ましくは20,000以上であり、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは500,000以下である。重量平均分子量が上記範囲にあると、負極の強度及び負極活物質の分散性を良好にし易い。負極用重合体の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって、テトラヒドロフランを展開溶媒としたポリスチレン換算の値として求めうる。

- [0046] 負極用重合体のガラス転移温度は、好ましくは -75°C 以上、より好ましくは -55°C 以上、特に好ましくは -35°C 以上であり、通常 40°C 以下、好ましくは 30°C 以下、より好ましくは 20°C 以下、特に好ましくは 15°C 以下である。負極用重合体のガラス転移温度が上記範囲であることにより、負極の柔軟性、結着性及び捲回性、負極活物質層と集電体との結着性などの特性が高度にバランスされ好適である。
- [0047] 通常、負極用重合体は、非水溶性の粒子となる。したがって、負極用スラリーにおいては、負極用重合体は溶媒である水には溶解せず、粒子となって分散している。
- [0048] 負極用重合体の粒子の個数平均粒子径は、好ましくは 50 nm 以上、より好ましくは 70 nm 以上であり、好ましくは 500 nm 以下、より好ましくは 400 nm 以下である。負極用重合体の粒子の個数平均粒子径が上記範囲にあることで、得られる負極の強度および柔軟性を良好にできる。
- [0049] ここで、粒子の個数平均粒子径は、次の要領で測定しうる。電子顕微鏡にて撮影した写真から 200 個の粒子を任意に選択し、その粒子像の最長辺を L_a 、最短辺を L_b とする。 $(L_a + L_b) / 2$ を粒子径とし、 200 個の平均として個数平均粒子径を算出しうる。
- [0050] 負極用重合体は、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を水系溶媒中で重合し、重合体の粒子とすることにより製造しうる。
- 単量体組成物中の各単量体の比率は、通常、負極用重合体における構造単位（例えば、脂肪族共役ジエン系単量体単位、芳香族ビニル系単量体単位、及びエチレン性不飽和カルボン酸単量体単位等）の割合と同様にする。
- [0051] 水系溶媒としては、負極用重合体の粒子の分散が可能なものであれば格別限定されることはない。常圧における沸点が、通常 80°C 以上、好ましくは 100°C 以上であり、通常 350°C 以下、好ましくは 300°C 以下の水系溶媒を用いうる。以下、その水系溶媒の例を挙げる。以下の例示において、溶媒名の後のカッコ内の数字は常圧での沸点（単位 $^{\circ}\text{C}$ ）であり、小数点以下は四捨五入または切り捨てられた値である。

[0052] 水系溶媒の例としては、水（100）；ダイアセトンアルコール（169）、 γ -ブチロラクトン（204）等のケトン類；エチルアルコール（78）、イソプロピルアルコール（82）、ノルマルプロピルアルコール（97）等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル（120）、メチルセロソルブ（124）、エチルセロソルブ（136）、エチレングリコールターシャリーブチルエーテル（152）、ブチルセロソルブ（171）、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール（174）、エチレングリコールモノプロピルエーテル（150）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（230）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（271）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（188）等のグリコールエーテル類；並びに1, 3-ジオキソラン（75）、1, 4-ジオキソラン（101）、テトラヒドロフラン（66）等のエーテル類が挙げられる。中でも水は可燃性がなく、負極用重合体の粒子の分散体が容易に得られやすいという観点から特に好ましい。主溶媒として水を使用して、負極用重合体の粒子の分散状態が確保可能な範囲において上記記載の水以外の水系溶媒を混合して用いてもよい。

[0053] 重合方法は、特に限定されず、例えば溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などの方法を用いる。重合方法としては、例えばイオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などの方法を用いる。高分子量体が得やすいこと、並びに、重合物がそのまま水に分散した状態で得られるので再分散化の処理が不要であり、そのまま負極用スラリーの製造に供することができることなど、製造効率の観点から、中でも乳化重合法が特に好ましい。

[0054] 乳化重合法は、通常は常法により行う。例えば、「実験化学講座」第28巻、（発行元：丸善（株）、日本化学会編）に記載された方法で行う。すなわち、攪拌機および加熱装置付きの密閉容器に水と、分散剤、乳化剤、架橋剤などの添加剤と、重合開始剤と、単量体とを所定の組成になるように加え、容器中の組成物を攪拌して単量体等を水に乳化させ、攪拌しながら温度を

上昇させて重合を開始する方法である。あるいは、上記組成物を乳化させた後に密閉容器に入れ、同様に反応を開始させる方法である。

[0055] 重合開始剤の例としては、過酸化ラウロイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレート、3,3,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド等の有機過酸化物； α, α' -アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；過硫酸アンモニウム；並びに過硫酸カリウムが挙げられる。重合開始剤は、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] 乳化剤、分散剤、重合開始剤などは、これらの重合法において一般的に用いられるものであり、通常はその使用量も一般に使用される量とする。また重合に際しては、シード粒子を採用してシード重合を行ってもよい。

[0057] 重合温度および重合時間は、重合方法及び重合開始剤の種類などにより任意に選択でき、通常、重合温度は約30℃以上、重合時間は0.5時間～30時間程度である。

また、アミン類などの添加剤を重合助剤として用いてもよい。

[0058] さらに、これらの方法によって得られる負極用重合体の粒子の水系分散液を、例えばアルカリ金属（例えば、Li、Na、K、Rb、Cs）の水酸化物、アンモニア、無機アンモニウム化合物（例えばNH₄Clなど）、有機アミン化合物（例えばエタノールアミン、ジエチルアミンなど）などを含む塩基性水溶液と混合して、pHを所望の範囲になるように調整してもよい。具体的なpHの範囲は、通常5～10、好ましくは5～9である。なかでも、アルカリ金属水酸化物によるpH調整は、集電体と負極活物質との結着性（ピール強度）を向上させるので、好ましい。

[0059] 負極用重合体の粒子は、2種類以上の重合体からなる複合重合体粒子であってもよい。複合重合体粒子は、例えば、少なくとも1種類の単量体成分を常法により重合し、引き続き、他の少なくとも1種の単量体成分を重合し、常法により重合させる方法（二段重合法）などによっても得ることができる。

。このように単量体を段階的に重合することにより、粒子の内部に存在するコア層と、当該コア層を覆うシェル層とを有するコアシェル構造の粒子を得ることができる。

[0060] 負極活物質層における負極用重合体の量は、負極活物質100重量部に対して、好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは0.2重量部以上、特に好ましくは0.5重量部以上であり、好ましくは5重量部以下、より好ましくは4重量部以下、特に好ましくは3重量部以下である。負極用重合体の量が前記範囲であることにより、電池反応を阻害せずに、負極活物質層から負極活物質が脱落するのを防ぐことができる。

[0061] [3.3. 負極活物質層に含まれる任意の成分]

負極活物質層には、本発明の効果を著しく損なわない限り、負極活物質及び負極用重合体以外にも、任意の成分が含まれていてもよい。その例を挙げると、導電材（導電性付与材ともいう）、補強材などが挙げられる。任意の成分は、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] 導電材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボン繊維、カーボンナノチューブ等の導電性カーボン；黒鉛等の炭素粉末；各種金属のファイバー及び箔；などが挙げられる。導電材を用いることにより、負極活物質同士の電氣的接触を向上させることができ、特にリチウム二次電池に用いる場合には放電レート特性を改善できる。

[0063] 補強材としては、例えば、各種の無機および有機の球状、板状、棒状または繊維状のフィラーが使用できる。

導電材及び補強材の使用量は、負極活物質100重量部に対して、それぞれ、通常0重量部以上、好ましくは1重量部以上であり、通常20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。

[0064] [3.4. 負極活物質層の厚み]

負極活物質層の厚みは、通常5 μ m以上、好ましくは10 μ m以上であり

、通常300 μ m以下、好ましくは250 μ m以下である。

[0065] [4. 多孔膜]

多孔膜は、非導電性粒子及び多孔膜用重合体を含む。多孔膜においては、非導電性粒子同士の間隙が多孔膜の孔を形成している。また、多孔膜用重合体が結着剤として機能し、非導電性粒子を多孔膜に保持している。多孔膜は、前記の非導電性粒子及び多孔膜用重合体以外に任意の成分を含みうる。

[0066] [4. 1. 非導電性粒子]

非導電性粒子は、(メタ)アクリレートを重合して形成される構造単位(以下、適宜「(メタ)アクリレート単位」ということがある。)を含む重合体(以下、適宜「(メタ)アクリレート重合体」ということがある。)の粒子である。すなわち、アクリレート及びメタクリレートの一方又は両方を重合して形成される構造単位を含む(メタ)アクリレート重合体の粒子を、非導電性粒子として用いる。(メタ)アクリレート重合体で非導電性粒子を形成することにより、多孔膜の電氣的安定性を向上させることができる。また、(メタ)アクリレート単位は極性を有するので、多孔膜用重合体が極性を有する場合には非導電性粒子と多孔膜用重合体との親和性を向上させて結着性を高めることができる。特に、多孔膜用重合体が(メタ)アクリレート単位を含む場合には、非導電性粒子と多孔膜用重合体との親和性が顕著に向上し、結着性を大きく改善することができる。

[0067] (メタ)アクリレート重合体において、(メタ)アクリレート単位の割合は、通常50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上であり、100重量%以下である。(メタ)アクリレート単位の割合を前記の範囲にすることで、非導電性粒子と多孔膜用重合体との親和性を向上させて、非導電性粒子と多孔膜用重合体との結着性並びに多孔膜の膜強度を向上させることができる。これにより、負極活物質の膨張及び収縮に対する負極の耐性を向上させて、二次電池のサイクル特性及び信頼性を向上させることができる。ここで、(メタ)アクリレート重合体における(メタ)アクリレート単位の割合は、通常、当該(メタ)アクリレート重合体の単

量体の全量における（メタ）アクリレートの比率（仕込み比）に一致する。

[0068] （メタ）アクリレートのうちアクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルエチルアクリレート等のモノアクリレート；ポリ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、1, 6-ヘキサングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス（4-アクリロキシプロピロキシフェニル）プロパン、及び2, 2'-ビス（4-アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン等のジアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、及びテトラメチロールメタントリアクリレート等のトリアクリレート；テトラメチロールメタンテトラアクリレート等のテトラアクリレート；などが挙げられる。これらは、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。

[0069] メタクリレートとしては、例えば、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のモノメタクリレート；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メタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサングリコ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、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、及び2, 2'-ビス（4-メタクリロキシジエトキシフェニル）プロパン等のジメタクリレート；トリメチロールプロパントリメタクリレート、及びトリメチロールエタントリメタクリレート等のトリメタクリレート；などが挙げられる。これらは、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。

[0070] （メタ）アクリレート重合体は、アクリレート及びメタクリレートの一方

又は両方とアクリレート及びメタクリレート以外の単量体との共重合体であってもよい。アクリレート及びメタクリレート以外の単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等のモノまたはジカルボン酸、並びにジカルボン酸の酸無水物；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-ブタジエン等の脂肪族共役ジエン系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル系単量体；などが挙げられる。これらは、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。

[0071] 非導電性粒子を形成する（メタ）アクリレート重合体は、通常175℃以上、好ましくは200℃以上、より好ましくは225℃以上に、軟化開始点又は分解点を有する。このように（メタ）アクリレート重合体が高温の軟化開始点又は分解点を有することにより、負極製造時の加熱工程において非導電性粒子が融解しないようにできる。したがって、多孔膜の強度を高くできる。さらに、（メタ）アクリレート重合体が高温の軟化開始点又は分解点を有することにより、高温環境において二次電池の内部短絡を防止できる。（メタ）アクリレート重合体の軟化開始点又は分解点の上限に制限は無いが、通常は500℃以下である。ここで、（メタ）アクリレート重合体の軟化開始点及び分解点の両方が観測される場合、それらの軟化開始点及び分解点のうちでより低温の方の温度が、前記の温度範囲に収まっている。

[0072] ここで、軟化開始点は、以下のようにして測定しうる。まず、測定試料10mgをアルミニウムパンに計量し、示差熱分析測定装置にて、リファレンスとして空のアルミニウムパンを用い、測定温度範囲-100℃~500℃の間で、窒素雰囲気下において、昇温速度10℃/minで、常温常湿下で、DSC曲線を測定する。この昇温過程で、微分信号（DDSC）が0.05mW/min/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（T_g）とする。そして、さらにそのガラス転移温

度より25℃高い温度を、軟化開始点とする。

[0073] また、分解点は、以下のようにして測定しうる。窒素雰囲気下において、測定試料を、示差熱重量同時測定装置により30℃から昇温速度10℃/分で加熱する。この際、減量割合が10重量%に達する温度を、分解点とする。

[0074] 非導電性粒子の個数平均粒子径は、好ましくは100nm以上、より好ましくは200nm以上、特に好ましくは300nm以上であり、好ましくは2000nm以下、より好ましくは1500nm以下、特に好ましくは1000nm以下である。非導電性粒子の個数平均粒子径を前記範囲の下限值以上とすることにより、非導電性粒子同士の間隙を大きくできるので、多孔膜の孔の大きさを大きくできる。したがって、多孔膜の孔でのイオンの移動を円滑にして、二次電池の出力を高めることができる。また、非導電性粒子の個数平均粒子径を前記範囲の上限値以下とすることにより、多孔膜の均一性を高めることができるので、多孔膜に局所的に強度が低い部分又は局所的に結着性が劣る部分が生じないようにできる。したがって、負極活物質の膨張及び収縮に対する負極の耐性を高め、二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0075] 非導電性粒子の粒子径の変動係数は、好ましくは26%以下、より好ましくは23%以下、特に好ましくは20%以下であり、通常0%以上である。非導電性粒子の粒子径の変動係数をこのように小さくすることにより、非導電性粒子が過度に密に集まることを防止できる。したがって、例えば小さい粒子によって多孔膜の孔が塞がることを防止できるので、多孔膜の孔でのイオンの移動を円滑にして、二次電池の出力を高めることができる。ここで、粒子径の変動係数とは、粒子径の標準偏差を粒子径の算術平均で割った商のことを意味する。

[0076] ここで、粒子の粒子径の変動係数は、次の要領で測定しうる。電子顕微鏡にて撮影した写真から200個の粒子を任意に選択し、その粒子像の最長辺をLa、最短辺をLbとする。(La+Lb)/2を粒子径とし、200個

の粒子の平均として個数平均粒子径を算出する。また、200個の粒子の粒子径の標準偏差を算出し、この標準偏差を個数平均粒子径で割ることにより、変動係数を算出する。

[0077] 非導電性粒子は、例えば、非導電性粒子を形成する重合体の単量体を含む単量体組成物を用意し、この単量体組成物において単量体を重合させることにより製造する。この製造方法では、媒体に単量体及び必要に応じて他の任意の成分を溶解又は分散させ、かかる液中で重合することが好ましい。

[0078] 重合に用いる媒体としては、例えば、水、有機溶媒、及びこれらの混合物を挙げることができる。有機溶媒としては、例えば、ラジカル重合に不活性でかつ単量体の重合を阻害しないものを用いる。有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、シクロヘキサノール、オクタノールなどのアルコール類；フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル類；シクロヘキサノンなどのケトン類；及びこれらの混合液が挙げられる。好ましくは、媒体として水などの水性の媒体を用い、重合方式として乳化重合を採用することである。

[0079] 乳化重合においては、重合を複数の段階に分けて行うことが、所望の形状を得る上で好ましい。例えば、単量体の一部を先に重合させることによりシードポリマー粒子を形成し、その後シードポリマー粒子に他の単量体を吸収させ、その後その状態で重合を行い、非導電性粒子を得てもよい。さらには、シードポリマー粒子の形成に際し、重合をさらに複数の段階に分けて行ってもよい。この際、単量体の中でも、例えばジアクリレート、トリアクリレート、テトラアクリレート、ジメタクリレート及びトリメタクリレート等の（メタ）アクリル系多官能単量体は、シードポリマー粒子と単量体との反応において、シードポリマー粒子と反応させる単量体として反応系に加えて重合を行うことが好ましい。

[0080] シードポリマー粒子と単量体とを反応させる際のシードポリマー粒子と単量体との量比は、所定の範囲に収めることが好ましい。具体的には、シードポリマー粒子1重量部に対する単量体の割合は、好ましくは2重量部以上、

より好ましくは3重量部以上、更に好ましくは4重量部以上であり、好ましくは19重量部以下、より好ましくは16重量部以下、更に好ましくは12重量部以下である。単量体の割合を前記範囲の下限值以上とすることにより、得られる非導電性粒子の機械的強度及び耐熱性を高めることができる。また、上限値以下とすることにより、シードポリマー粒子の単量体吸収能力が不足しない範囲の量比とすることができるので、シードポリマー粒子に吸収されない単量体量を少ない範囲に保ち、シードポリマー粒子の粒子径のコントロールを良好に行うことができる。このため、粗大粒子及び多量の微小粒子の発生を抑制して、得られる非導電性粒子の粒子径分布を狭くできるので、非導電性粒子の粒子径の変動係数を小さくできる。

[0081] 重合の具体的な操作としては、例えば、シードポリマー粒子の水性分散体に対して単量体を一時に投入する方法；重合を行いながら単量体を分割して又は連続的に反応系に供給する方法；などが挙げられる。中でも、重合が開始することによりシードポリマー粒子中において実質的に架橋が生ずる前に、シードポリマー粒子に単量体を吸収させることが好ましい。重合の中期以降にシードポリマー粒子に単量体を吸収させようとしても、単量体はシードポリマー粒子に吸収され難い。このため、微小粒子が多量に生じて重合安定性が悪くなり、重合反応を維持し難くなる可能性がある。そのため、シードポリマー粒子に対してすべての単量体を重合開始前に添加するか、重合転化率が30%程度に達する前にすべての単量体の添加を終了させておくことが好ましい。特に重合の開始前にシードポリマー粒子の水性分散体に単量体を加えて攪拌し、シードポリマー粒子に単量体を吸収させた後に、重合を開始することが好ましい。

[0082] 重合の反応系には、上述した単量体、シードポリマー粒子及び媒体の他に、任意成分を含ませてもよい。任意成分としては、例えば、重合開始剤、重合禁止剤、連鎖移動剤、懸濁保護剤、界面活性剤等が挙げられる。また、これらは、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用いてもよい。

[0083] 重合開始剤としては、例えば、水溶性ラジカル重合開始剤あるいは油溶性のラジカル重合開始剤を用いてもよい。中でも、シードポリマー粒子に吸収されない単量体が水相で重合を開始することが少ないので、水溶性の重合開始剤を用いることが好ましい。

水溶性のラジカル開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、クメンヒドロパーオキシド、過酸化水素、あるいはこれら還元剤の組み合わせによるレドックス系開始剤などが挙げられる。

油溶性の重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシドなどが挙げられる。油溶性の重合開始剤のなかでは、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが好ましい。

[0084] 重合禁止剤としては、例えば、重クロム酸カリウム、塩化第二鉄、ヒドロキノンなどが挙げられる。ここで例示した重合禁止剤は水溶性の重合禁止剤である。これらの重合禁止剤を反応系に少量含ませると、微小粒子の発生を抑制することができる。

[0085] 連鎖移動剤は、通常、重合体の分子量を調整することを目的として用いられる。連鎖移動剤としては、例えば、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル、ターピノーレン、四臭化炭素及び α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

[0086] 懸濁保護剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、カルボキシルメチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウムなどを挙げるができる。

[0087] 界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物などのアニオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート、ソルビタンモノステアレートなどのノニオン系界面活性剤；などが挙げ

られる。また、これらのアニオン系界面活性剤とノニオン系界面活性剤とを組み合わせてもよい。

[0088] 重合開始剤と界面活性剤とを組み合わせる場合には、水溶性の重合開始剤と、その重合系においてC. M. C濃度以下で且つC. M. C濃度近傍の濃度の界面活性剤とを組み合わせることが好ましい。ここでC. M. C濃度とは臨界ミセル濃度を意味し、C. M. C濃度近傍の濃度とはC. M. C濃度の通常0.3倍～1.0倍の濃度を意味する。これにより、界面活性剤を安定化剤として機能させることができ、重合時の反応系の安定性を確保しながら目的の粒子径で粒子径分布の狭い非導電性粒子を再現性よくコントロールして得ることが可能となる。

[0089] 多孔膜における非導電性粒子の含有割合は、好ましくは60重量%以上、より好ましくは65重量%以上であり、好ましくは95重量%以下である。多孔膜における非導電性粒子の含有割合をこの範囲内とすることにより、非導電性粒子同士が接触部を有しつつ、イオンの移動が阻害されない程度に、非導電性粒子同士の隙間を形成できる。したがって、非導電性粒子の含有割合が前記範囲内であれば、多孔膜の強度を向上させ、二次電池の短絡を安定して防止することができる。

[0090] [4.2. 多孔膜用重合体]

多孔膜用重合体は、非導電性粒子同士を結着させたり、非導電性粒子と負極活物質層とを結着させたりしうる成分である。また、多孔膜用重合体としては、非粒子状の重合体を用いる。ここで非粒子状の重合体とは、多孔膜用スラリー中では重合体が溶解しており、多孔膜用スラリーを基材に塗布し、乾燥すると、非導電性粒子同士の間、並びに、非導電性粒子と負極活物質層との間に入り込む重合体を言う。これにより、多孔膜用重合体と非導電性粒子とは、点ではなく面で結着している。そのため、多孔膜用重合体と非導電性粒子とは広い面積で結着しうるので、多孔膜用重合体と非導電性粒子との結着性を顕著に高め、ひいては多孔膜の機械的強度を向上させることができる。また、多孔膜用重合体として非粒子状の重合体を用いたことにより、粒

子状の重合体を多孔膜用重合体として用いた場合よりも、多孔膜の孔の大きさは小さくなると考えられる。しかし、非粒子状の多孔膜用重合体を用いた場合でも、多孔膜用重合体が多孔膜の孔を全て埋めることは無く、多孔膜の多孔性は損なわれない。そのため、多孔膜の孔でのイオンの移動は妨げられないので、二次電池の出力低下は生じない。

[0091] さらに、多孔膜において、多孔膜用重合体は架橋している。すなわち、多孔膜用重合体は、架橋構造を有している。このため、多孔膜において多孔膜用重合体の強度が高くなっているため、多孔膜の強度を高くすることができる。

また、前記のように多孔膜用重合体と非導電性粒子とは面で結着している。このように面で結着している状態を維持しながら多孔膜用重合体が架橋しているため、架橋により、多孔膜用重合体と非導電性粒子との結着性は更に強くなっている。

[0092] 前記のように、非導電性粒子と多孔膜用重合体との結着性が高く、更には多孔膜用重合体が架橋しているため、多孔膜の強度は高い。このため、充放電の際の負極活物質層の膨張及び収縮による多孔膜の破損が抑制されるため、多孔膜による活物質層の保護効果の発現で二次電池のサイクル特性を改善することができる。さらに、短絡の発生を安定して抑制できるため、信頼性の高い二次電池を実現しうる。

[0093] 多孔膜用重合体は、単独重合体でもよく、共重合体でもよい。ただし、多孔膜用重合体が架橋構造を有するのであるから、当該多孔膜用重合体は、例えば、架橋性基を有する単量体を重合して製造しうる。また、多孔膜用重合体は、例えば、架橋性基を有する重合開始剤を用いて任意の単量体を重合して製造しうる。重合温度は、重合時に架橋反応が進行して重合体が溶媒に対して不溶とならない範囲に設定してもよく、具体的には、通常40℃以上であり、通常100℃以下である。ここで、架橋性基とは、架橋可能な基を意味する。

[0094] 架橋性基としては、例えば、エポキシ基、カルボキシル基、スルホ基（「

スルホン酸基」ともいう。) 、N-メチロールアミド基、オキセタニル基、オキサゾリン基、などが挙げられる。また、架橋性基は、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。これらの中でも、エポキシ基、カルボキシル基及びスルホ基が好ましい。したがって、多孔膜において多孔膜用重合体は、エポキシ基、カルボキシル基及びスルホ基からなる群より選ばれる1種類以上の基が架橋した構造を含むことが好ましい。

[0095] さらに、前記の好ましい架橋性基は、組み合わせて用いることが好ましい。例えば、エポキシ基とスルホ基とを組み合わせたリ、エポキシ基とカルボキシル基とを組み合わせたリすると、効率よく架橋構造を形成させることができる。また、その中でも、エポキシ基とスルホ基との組み合わせが、より効率よく架橋構造を形成させることができる点で、特に好ましい。

[0096] エポキシ基を有する単量体としては、例えば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、*o*-アリルフェニルグリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロロプレンモノエポキシド、4,5-エポキシ-2-ペンテン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン等の、ジエンまたはポリエンのモノエポキシド；3,4-エポキシ-1-ブテン、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-9-デセン等のアルケニルエポキシド；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジル-4-ヘプテノエート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、グリシジル-4-メチル-3-ペンテノエート、3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、4-メチル-3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル等の不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；などが挙げられる。

[0097] カルボキシル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、ジカルボン酸の無水物、及びこれらの誘導体などが挙げられる。

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、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 α -アセトキシアクリル酸、 β -trans-アリアルオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -エーメトキシアクリル酸、 β -ジアミノアクリル酸などが挙げられる。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、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、及びフルオロマレイン酸などが挙げられる。ジカルボン酸誘導体としては、例えば、マレイン酸メチルアリル、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、及びマレイン酸フルオロアルキルなどのマレイン酸エステルが挙げられる。ジカルボン酸の酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。

[0098] スルホ基を含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、スチレンスルホン酸、(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、並びにこれらの塩などが挙げられる。

[0099] 架橋性基を有する重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等のペルオキシ二硫酸系開始剤が挙げられる。ペルオキシ二硫酸系開始剤は、架橋性基としてスルホ基を有する重合開始剤である。

[0100] 多孔膜用重合体の単量体の全量における架橋性基を有する単量体及び架橋性基を有する重合開始剤の合計量の比率は、所定の範囲に収まることが好ましい。具体的には、前記の比率は、通常0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1.0重量%以上であり、通常20重量%以下、好ましくは15重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。この比率を前記範囲の下限値以上とすることにより十分な多孔膜の強度を得る

ことができる。また、上限値以下とすることにより可撓性を得ることができる。

[0101] また、多孔膜用重合体の単量体としては、架橋性基を有する単量体以外の任意の単量体も用いる。任意の単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。(メタ)アクリル酸エステルを重合して形成される構造単位は、強度が高く且つ可撓性を有するので、多孔膜の可撓性を向上させ、スリット時及び捲回時に多孔膜から非導電性粒子が脱落することを抑制できる。

[0102] (メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、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、*t*-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、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、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；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、*t*-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、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、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。また、これらは1種類だけを用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0103] 多孔膜用重合体の単量体の全量における(メタ)アクリル酸エステルの比率は、通常50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上であり、通常98重量%以下、好ましくは95重量%以下、より好ましくは90重量%以下である。(メタ)アクリル酸エステルの比率を前記範囲の下限値以上とすることにより多孔膜用重合体の非導電性粒子に対

する結着性を向上させることができる。また、上限値以下とすることにより多孔膜の剛性を高めることができる。また、多孔膜用重合体の単量体の全量における（メタ）アクリル酸エステルの比率（仕込み比）は、通常、当該重合体における（メタ）アクリル酸エステルを重合して形成される構造単位の割合に一致する。

[0104] さらに、単量体として（メタ）アクリル酸エステルを用いる場合、更に単量体として（メタ）アクリロニトリルを組み合わせる用いることが好ましい。（メタ）アクリロニトリルと（メタ）アクリル酸エステルとを組み合わせる得られる共重合体は、酸化還元に安定であるので、高寿命の電池を得やすい。この際、（メタ）アクリル酸エステルに組み合わせる単量体としては、アクリロニトリルだけを用いてもよく、メタアクリロニトリルだけを用いてもよく、アクリロニトリル及びメタアクリロニトリルの両方を用いてもよい。

[0105] （メタ）アクリル酸エステルに対する（メタ）アクリロニトリルの重量比（「（メタ）アクリロニトリル／（メタ）アクリル酸エステル」で表される重量比）は、 $1/99$ 以上が好ましく、 $5/95$ 以上がより好ましく、また、 $30/70$ 以下が好ましく、 $25/75$ 以下がより好ましい。前記重量比が前記範囲の下限値以上となることにより、多孔膜用重合体が電解液に膨潤することによりイオン伝導性が低下することを防止し、レート特性の低下を抑制できる。また、前記重量比が前記範囲の上限値以下となることにより、多孔膜用重合体の強度低下による多孔膜の強度低下を防止できる。単量体としての（メタ）アクリル酸エステルに対する（メタ）アクリロニトリルの重量比は、通常、多孔膜用重合体における（メタ）アクリル酸エステルを重合して形成される構造単位に対する（メタ）アクリロニトリルを重合して形成される構造単位の重量比に一致する。

[0106] また、多孔膜用重合体は、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る用いてもよい。

[0107] 多孔膜用重合体は、架橋しているため、通常は溶媒に対して溶解しない。しかし、一般に、多孔膜用スラリーにおいては、多孔膜用重合体は溶媒に溶

解しうる。これは、多孔膜用重合体の架橋が、多孔膜用スラリーを基材（通常は、負極活物質層）に塗布し、乾燥させた後に行われるためである。したがって、多孔膜を製造する際には、架橋可能な基を有する多孔膜用重合体を用意し、その多孔膜用重合体を含む多孔膜用スラリーを塗布し、乾燥させた後で、架橋を行うことが好ましい。

[0108] 架橋可能な基を有する多孔膜用重合体は、例えば、多孔膜用重合体の単量体を含む単量体組成物を、水系溶媒中で重合して、製造しうる。

重合反応に用いる水系溶媒としては、例えば、負極用重合体の製造と同様にしうる。

また、重合反応の手順は、負極用重合体の製造における手順と同様にしうる。これにより、通常は、水系溶媒に架橋可能な基を有する粒子状の多孔膜用重合体が分散した分散液が得られる。その後、多孔膜用重合体を溶解しうる溶媒で溶媒置換を行うことにより、非粒子状の多孔膜用重合体を含む溶液が得られる。通常は、この溶液に溶解した多孔膜用重合体を用いて多孔膜用スラリーを製造し、その多孔膜用スラリーを用いて多孔膜を製造しうる。

[0109] 多孔膜における多孔膜用重合体の量は、非導電性粒子 100 重量部に対して、通常 2 重量部以上、好ましくは 4 重量部以上、より好ましくは 6 重量部以上であり、通常 37 重量部以下、好ましくは 28 重量部以下、より好ましくは 19 重量部以下である。前記範囲の下限值以上とすることによって、多孔膜の強度を高くすることができる。また、前記範囲の上限値以下とすることによって、多孔膜の透液性を高めて二次電池のレート特性を良好にすることができる。

[0110] [4. 3. 任意の成分]

多孔膜は、上述した成分以外にも、任意の成分を含んでもよい。任意の成分は、二次電池における電池反応に過度に好ましくない影響を及ぼさないものであれば、特に制限は無い。また、任意の成分の種類は、1 種類でもよく、2 種類以上でもよい。

[0111] [4. 4. 多孔膜の厚み]

多孔膜の厚みは、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $1\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ である。多孔膜を前記範囲の下限值以上にするにより、均一な膜を製造することが容易となる。また、前記範囲の上限値以下にするにより、電池内での体積（重量）あたりの容量（capacity）を高くすることができる。

[0112] [5. 負極の製造方法]

本発明の負極は、例えば、負極用スラリーを集電体上に塗布し、乾燥して負極活物質層を得る工程と、多孔膜用スラリーを負極活物質層上に塗布し、乾燥する工程と、加熱により多孔膜用重合体を架橋させる工程とを含む製造方法により、製造しうる。以下、この製造方法について説明する。

[0113] [5. 1. 負極活物質層を形成する工程]

負極を製造する際には、負極用スラリーを用意する。負極用スラリーは、負極活物質、粒子状の負極用重合体及び水、並びに、必要に応じて任意の成分を含む流体状の組成物である。負極用スラリーでは、負極活物質及び負極用重合体の粒子が水に分散している。

[0114] 水は、負極用スラリーにおいて分散媒として機能する。負極用スラリーが含む水の量は、通常、負極活物質及び負極用重合体などの種類に応じ、塗布に好適な粘度になるように調整することが好ましい。具体的には、負極活物質、負極用重合体および任意の成分を合わせた固形分の濃度が、好ましくは30重量%以上、より好ましくは40重量%以上、また、好ましくは90重量%以下、より好ましくは80重量%以下となる量に調整して用いられる。

[0115] 負極用スラリーには、例えば分散剤などの各種の機能を発現しうる添加剤を含ませてもよい。分散剤を含むことにより、スラリーの粘度を所望の範囲にして、非導電性粒子の分散性を高めたり、スラリーの塗布性を高めたりすることができる。

[0116] 分散剤としては、水溶性の多糖類を使用することが好ましい。多糖類としては、例えば、天然系高分子、セルロース系半合成系高分子などが挙げられる。また、分散剤は、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。

- [0117] 天然系高分子として、例えば、植物もしくは動物由来の多糖類及びたんぱく質等が挙げられる。また、場合により微生物等による発酵処理や、熱による処理がされた天然系高分子も例示できる。これらの天然系高分子は、植物系天然系高分子、動物系天然系高分子及び微生物系天然系高分子等として分類することができる。
- [0118] 植物系天然系高分子としては、例えば、アラビアガム、トラガカントガム、ガラクトン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、カンナン、クインスシード（マルメロ）、アルケコロイド（ガッソウエキス）、澱粉（コメ、トウモロコシ、馬鈴薯、小麦等に由来するもの）、グリチルリチン等が挙げられる。また、動物系天然系高分子としては、例えば、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等が挙げられる。さらに、微生物系天然系高分子としては、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、ブルラン等が挙げられる。
- [0119] セルロース系半合成系高分子は、ノニオン性、アニオン性及びカチオン性に分類することができる。
- [0120] ノニオン性セルロース系半合成系高分子としては、例えば、メチルセルロース、メチルエチルセルロース、エチルセルロース、マイクロクリスタリンセルロース等のアルキルセルロース；ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースステアロキシエーテル、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、アルキルヒドロキシエチルセルロース、ノノキシルヒドロキシエチルセルロース等のヒドロキシアルキルセルロース；などが挙げられる。
- [0121] アニオン性セルロース系半合成系高分子としては、上記のノニオン性セルロース系半合成系高分子が各種誘導基により置換されたアルキルセルロース並びにそのナトリウム塩及びアンモニウム塩などが挙げられる。具体例を挙

げると、セルロース硫酸ナトリウム、メチルセルロース、メチルエチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）及びそれらの塩等が挙げられる。

[0122] カチオン性セルロース系半合成系高分子としては、例えば、低窒素ヒドロキシエチルセルロースジメチルジアリルアンモニウムクロリド（ポリクオタニウム-4）、塩化O-[2-ヒドロキシ-3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]ヒドロキシエチルセルロース（ポリクオタニウム-10）、塩化O-[2-ヒドロキシ-3-(ラウリルジメチルアンモニオ)プロピル]ヒドロキシエチルセルロース（ポリクオタニウム-24）等が挙げられる。

[0123] これらの中でも、カチオン性、アニオン性また両性の特性を取りうることから、セルロース系半合成系高分子、そのナトリウム塩及びそのアンモニウム塩が好ましい。さらにその中でも、負極活物質の分散性の観点から、アニオン性のセルロース系半合成系高分子が特に好ましい。

[0124] また、セルロース系半合成系高分子のエーテル化度は、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.6以上であり、好ましくは1.0以下、より好ましくは0.8以下である。ここで、エーテル化度とは、セルロース中の無水グルコース単位1個当たりの水酸基（3個）の、カルボキシメチル基等への置換体への置換度のことをいう。エーテル化度は、理論的には0~3の値を取りうる。エーテル化度が上記範囲にある場合は、セルロース系半合成系高分子が非導電性粒子の表面に吸着しつつ水への相溶性も見られることから分散性に優れ、負極活物質を一次粒子レベルまで微分散できる。

[0125] さらに、分散剤として高分子（重合体を含む）を使用する場合、ウベローデ粘度計より求められる極限粘度から算出される分散剤の平均重合度は、所定の範囲に収まるのが好ましい。具体的には、この分散剤の平均重合度は、好ましくは500以上、より好ましくは1000以上、特に好ましくは1000以上であり、好ましくは2500以下、より好ましくは2000以下、特に好ましくは1500以下である。分散剤の平均重合度は、スラリーの流動性及び膜均一性、並びに工程上のプロセスへ影響することがある。ここ

で、平均重合度を前記の範囲にすることにより、スラリーの経時の安定性を向上させて、凝集物がなく厚みムラのない塗布が可能になる。

[0126] 分散剤の量は、負極活物質100重量部に対して、通常0.1重量部以上、好ましくは0.2重量部以上であり、通常10重量部以下、好ましくは7重量部以下、より好ましくは5重量部以下である。分散剤の量を前記の範囲にすることにより、負極用スラリーの粘度を取り扱い易い好適な範囲にすることができる。また、通常、分散剤は負極活物質層にも含まれることになる。ここで、分散剤の量を前記範囲の下限値以上にするることによって負極活物質層の強度を高くすることができ、また、上限値以下にするることによって負極活物質層の柔軟性を良好にすることができる。

[0127] また、負極用スラリーには、電池の安定性や寿命を高めるため、例えば、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、1,6-ジオキサスピロ[4,4]ノナン-2,7-ジオン、12-クラウン-4-エーテル等を含ませてもよい。また、これらは電解液に含ませてもよい。さらに、これらは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。

[0128] また、負極用スラリーは、例えば、アルキル系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、金属系界面活性剤などの界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤を含むことにより、スラリーを塗布する時のはじきを防止したり、負極の平滑性を向上させたりすることができる。界面活性剤の量としては、電池特性に影響が及ばない範囲が好ましい。

[0129] また、負極用スラリーは、例えば、フェームドシリカ、フェームドアルミナなどの体積平均粒子径100nm未満のナノ微粒子を含んでいてもよい。ナノ微粒子を含むことにより、スラリーのチキソ性を制御することができ、さらに負極活物質層のレベリング性を向上させることができる。

[0130] 負極用スラリーは、負極活物質、負極用重合体及び水、並びに、必要に応じて含まれる任意の成分を、混合機を用いて混合して得られる。混合は、上記の各成分を一括して混合機に供給して混合してもよく、任意の順番で複数

回に分けて混合機に供給して混合してもよい。混合機としては、例えば、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、搗潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いる。中でもボールミルを用いると、導電材及び負極活物質の凝集を抑制できるので、好ましい。

[0131] 負極用スラリーに含まれる粒子の大きさ（粒度）は、好ましくは $35\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $25\ \mu\text{m}$ 以下である。スラリーの粒度が上記範囲にあると、導電材の分散性が高く、均質な負極が得られる。

[0132] 前記の負極用スラリーを、集電体の少なくとも片面、好ましくは両面に塗布し、負極用スラリーの層を形成する。その後、この層を乾燥させることにより水を除去して、集電体の表面に負極活物質層を得る。

[0133] 負極用スラリーを集電体へ塗布する方法としては、例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。また、乾燥方法としては、例えば、温風、熱風、低湿風による乾燥；真空乾燥；（遠）赤外線や電子線等の照射による乾燥法が挙げられる。さらに、乾燥時の条件は、例えば、乾燥温度 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上、乾燥時間1時間以上としうる。

[0134] その後、例えば金型プレス及びロールプレスなどを用い、負極活物質層に加圧処理を施すことが好ましい。加圧処理を施すことにより、負極活物質層の空隙率を低くすることができる。空隙率は、好ましくは5%以上、より好ましくは7%以上であり、好ましくは15%以下、より好ましくは13%以下である。空隙率を前記範囲の下限値以上にするにより、体積容量を大きくできたり、負極活物質層の剥離を防止したりできる。また、空隙率を前記範囲の上限値以下にするにより、充電効率及び放電効率を高めることができる。

[0135] [5. 2. 多孔膜用スラリーを塗布し、乾燥する工程]

多孔膜を形成する際には、多孔膜用スラリーを用意する。多孔膜用スラリーは、非導電性粒子、非粒子状で架橋可能な多孔膜用重合体及び溶媒、並び

に、必要に応じて任意の成分を含む流体状の組成物である。多孔膜用スラリーでは、非導電性粒子は溶媒に分散している。また、多孔膜用スラリーにおいては、多孔膜用重合体は架橋性基を有しており、架橋前の状態であって、溶媒に溶解している。ただし多孔膜用重合体は、溶媒に溶解して非粒子状の形状を維持できる限り、架橋性基の一部が架橋していても構わない。

[0136] 溶媒としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のアシロニトリル類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；などが挙げられる。

[0137] これらの溶媒は、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。中でも、溶媒としては、2種類以上の溶媒を組み合わせて用いることが好ましい。その際、これら2種類以上の溶媒としては、溶媒の沸点の差が、好ましくは40℃以上、より好ましくは50℃以上、特に好ましくは60℃以上となる組み合わせを選ぶことが望ましい。沸点の差が前記範囲の下限値以上となることにより、気化するタイミングが異なる溶媒を組み合わせることができるので、多孔膜の空隙率を高めることができる。また、前記の溶媒の沸点の差は、好ましくは145℃以下、より好ましくは140℃以下、特に好ましくは135℃以下である。さらに、3種類以上の溶媒を用いる場合には、そのうち少なくとも2種類の溶媒の沸点の差が前記の範囲にあることが好ましい。

[0138] 多孔膜用スラリーにおいて溶媒の量は、通常、多孔膜を製造する際に作業性を損なわない範囲の粘度を多孔膜用スラリーが有する範囲で任意に設定する。具体的には、多孔膜用スラリーの固形分濃度が、通常5重量%、好ま

しくは10重量%以上であり、通常30重量%以下、好ましくは25重量%以下となるように溶媒の量を設定する。

[0139] また、多孔膜用スラリーは、任意の成分を含んでいてもよい。任意の成分は、二次電池における電池反応に過度に好ましくない影響を及ぼさないものであれば、特に制限は無い。その例を挙げると、分散剤、界面活性剤、ナノ微粒子などが挙げられる。また、任意の成分の種類は、1種類でもよく、2種類以上でもよい。

[0140] 多孔膜用スラリーの製造方法は、特に限定はされない。通常は、上述した非導電性粒子、多孔膜用重合体及び溶媒、並びに、必要に応じて用いられる任意の成分を混合して得られる。混合順序には特に制限は無い。また、混合方法にも特に制限は無い。通常は、非導電性粒子を速やかに分散させるため、混合装置として分散機を用いて混合を行う。

[0141] 分散機は、上記成分を均一に分散及び混合できる装置が好ましい。例を挙げると、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。中でも、高い分散シェアを加えることができることから、ビーズミル、ロールミル、フィルミックス等の高分散装置が特に好ましい。

[0142] 多孔膜用スラリーを用意した後で、負極活物質層上に、多孔膜用スラリーを塗布して、多孔膜用スラリーの層を得る。多孔膜用スラリーの塗布法としては、例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。中でも、均一な多孔膜が得られる点で、ディップ法及びグラビア法が好ましい。

[0143] その後、多孔膜用スラリーの層を乾燥させることにより、溶媒を除去して、非導電性粒子及び多孔膜用重合体を含む層を得る。乾燥方法としては、例えば、温風、熱風、低湿風等の風による乾燥、真空乾燥、(遠)赤外線や電子線などの照射による乾燥法などが挙げられる。乾燥温度は、溶媒が気化して塗膜から除去される温度にする。通常は40℃以上で乾燥させる。

[0144] [5. 3. 架橋工程]

負極活物質層上に非導電性粒子及び多孔膜用重合体を含む層を形成した後で、当該層を加熱して、多孔膜用重合体を架橋させる。これにより、非導電性粒子が、架橋した多孔膜用重合体で結着されて、多孔膜が得られる。そして、これにより、集電体、負極活物質層及び多孔膜をこの順に備える本発明の負極が得られる。

[0145] 架橋温度は、好ましくは110℃以上、より好ましくは130℃以上、特に好ましくは150℃以上であり、好ましくは200℃以下、より好ましくは195℃以下、特に好ましくは190℃以下である。架橋温度が前記範囲の下限値以上であることにより、架橋反応を十分に進行させて多孔膜の膜強度を効果的に高めることができる。また、上限値以下であることにより、多孔膜用重合体の分解を抑制することができる。

[0146] ここで、多孔膜用スラリーの層を乾燥させる工程と、多孔膜用重合体を架橋させる工程とは、同時に行ってもよい。具体的には、多孔膜用重合体が架橋しうる程度の高温において乾燥を行ってもよい。これにより、工程数を減らして製造効率を向上させることができる。

[0147] また、多孔膜を製造する際には、上述した工程に加えて、更に別の工程を行うようにしてもよい。例えば、金型プレスやロールプレスなどを用い、加圧処理を行ってもよい。これにより、多孔膜と負極活物質層との結着性を向上させることができる。ただし、過度に加圧処理を行うと、多孔膜の空隙率が損なわれる可能性があるため、圧力および加圧時間を適切に制御することが好ましい。

[0148] [6. 二次電池]

本発明の負極を備える二次電池は、通常、正極、負極、電解液及びセパレーターを備える。この際、前記負極として、本発明の負極を用いる。本発明の負極を備えるので、この二次電池はサイクル特性及び信頼性に優れる。

[0149] [6. 1. 正極]

正極は、通常、集電体と、集電体の表面に形成された、正極活物質及び正

極用の結着剤を含む正極活物質層とを備える。又は、正極活物質として金属を用い、これが集電体を兼ねるものであってもよい。

[0150] 正極の集電体は、電気導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されない。正極の集電体としては、例えば、本発明の負極に使用される集電体と同様のものを用いてもよい。中でも、アルミニウムが特に好ましい。

[0151] 正極活物質は、例えば二次電池がリチウムイオン二次電池である場合には、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な物質が用いられる。このような正極活物質は、無機化合物からなるものと有機化合物からなるものとに大別される。

[0152] 無機化合物からなる正極活物質としては、例えば、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属とのリチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。

上記の遷移金属としては、例えばTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等が挙げられる。

[0153] 遷移金属酸化物としては、例えば、 MnO 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 $Cu_2V_2O_3$ 、非晶質 $V_2O-P_2O_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等が挙げられ、中でもサイクル安定性と容量から MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 が好ましい。

遷移金属硫化物としては、例えば、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_2 、 FeS 等が挙げられる。

[0154] リチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、スピネル構造を有するリチウム含有複合金属酸化物、オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。

層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、リチウム含有コバルト酸化物($LiCoO_2$)、リチウム含有ニッケル酸化物($LiNiO_2$)、 $Co-Ni-Mn$ のリチウム複合酸化物、 $Ni-Mn-Al$ のリチウム複合酸化物、 $Ni-Co-Al$ のリチウム複合酸化物等が挙げられる。

。

スピネル構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 又はMnの一部を他の遷移金属で置換した $\text{Li}[\text{Mn}_{3/2}\text{M}_{1/2}]\text{O}_4$ (ここでMは、Cr、Fe、Co、Ni、Cu等) 等が挙げられる。

オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、 Li_xMPO_4 (式中、Mは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、B及びMoからなる群より選ばれる少なくとも1種を表し、Xは $0 \leq X \leq 2$ を満たす数を表す。) で表されるオリビン型磷酸リチウム化合物が挙げられる。

[0155] 有機化合物からなる正極活物質としては、例えば、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子化合物が挙げられる。

[0156] また、無機化合物及び有機化合物を組み合わせた複合材料からなる正極活物質を用いてもよい。例えば、鉄系酸化物を炭素源物質の存在下において還元焼成することで、炭素材料で覆われた複合材料を作製し、この複合材料を正極活物質として用いてもよい。鉄系酸化物は電気伝導性に乏しい傾向があるが、前記のような複合材料にすることにより、高性能な正極活物質として使用できる。

さらに、前記の化合物を部分的に元素置換したものを正極活物質として用いてもよい。また、上記の無機化合物と有機化合物の混合物を正極活物質として用いてもよい。

正極活物質は、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。

[0157] 正極活物質の粒子の平均粒子径は、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $50 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下である。正極活物質の粒子の平均粒子径を上記範囲にすることにより、正極活物質層を調製する際の結着剤の量を少なくすることができ、二次電池の容量の低下を抑制できる。また、正極活物質層を形成するためには、通常、正極活物質及び結着剤

を含む正極用スラリーを用意するが、この正極用スラリーの粘度を塗布し易い適正な粘度に調整することが容易になり、均一な正極を得ることができる。

[0158] 正極活物質層における正極活物質の含有割合は、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上であり、好ましくは99.9重量%以下、より好ましくは99重量%以下である。正極活物質の含有量を上記範囲とすることにより、二次電池の容量を高くでき、また、正極の柔軟性並びに集電体と正極活物質層との結着性を向上させることができる。

[0159] 正極用の結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリアクリル酸誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体などの樹脂；アクリル系軟質重合体、ジエン系軟質重合体、オレフィン系軟質重合体、ビニル系軟質重合体等の軟質重合体を用いることができる。結着剤は、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。

[0160] また、正極活物質層には、必要に応じて、正極活物質及び結着剤以外の成分が含まれていてもよい。その例を挙げると、例えば、粘度調整剤、導電剤、補強材、レベリング剤、電解液添加剤等が挙げられる。また、これらの成分は、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。

[0161] 正極活物質層の厚みは、通常5 μm 以上、好ましくは10 μm 以上であり、通常300 μm 以下、好ましくは250 μm 以下である。正極活物質層の厚みが上記範囲にあることにより、負荷特性及びエネルギー密度の両方で高い特性を実現できる。

[0162] [6. 2. 電解液]

電解液としては、例えば、非水系の溶媒に支持電解質としてリチウム塩を溶解したものを使用する。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 CF_3S

O_3Li 、 $C_4F_9SO_3Li$ 、 CF_3COOLi 、 $(CF_3CO)_2NLi$ 、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、 $(C_2F_5SO_2)NLi$ などのリチウム塩が挙げられる。特に溶媒に溶けやすく高い解離度を示す $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 CF_3SO_3Li は好適に用いられる。これらは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。

[0163] 支持電解質の量は、電解液に対して、通常1重量%以上、好ましくは5重量%以上であり、また、通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下である。支持電解質の量が少なすぎても多すぎてもイオン導電度は低下し、二次電池の充電特性及び放電特性が低下する可能性がある。

[0164] 電解液に使用する溶媒としては、支持電解質を溶解させるものであれば特に限定されない。溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、メチルエチルカーボネート（MEC）等のアルキルカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが用いられる。特に高いイオン伝導性が得易く、使用温度範囲が広いため、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート及びメチルエチルカーボネートが好ましい。溶媒は、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。

[0165] また、電解液には必要に応じて添加剤を含有させうる。添加剤としては、例えばビニレンカーボネート（VC）などのカーボネート系の化合物が好ましい。添加剤は、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。

[0166] また、上記以外の電解液としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質；硫化リチウム、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質；などを挙げ

ることができる。

[0167] [6. 3. セパレーター]

セパレーターとしては、通常、気孔部を有する多孔性基材を用いる。セパレーターの例を挙げると、(a) 気孔部を有する多孔性セパレーター、(b) 片面または両面に高分子コート層が形成された多孔性セパレーター、(c) 無機セラミック粉末を含む多孔質の樹脂コート層が形成された多孔性セパレーター、などが挙げられる。これらの例としては、ポリプロピレン系、ポリエチレン系、ポリオレフィン系、またはアラミド系多孔性セパレーター、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルまたはポリビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレン共重合体などの固体高分子電解質用またはゲル状高分子電解質用の高分子フィルム；ゲル化高分子コート層がコートされたセパレーター；無機フィラーと無機フィラー用分散剤とからなる多孔膜層がコートされたセパレーター；などが挙げられる。

[0168] [6. 4. 二次電池の製造方法]

二次電池の製造方法は、特に限定されない。例えば、上述した負極と正極とをセパレーターを介して重ね合わせ、これを、必要に応じて電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口し、電池を構成しうる。さらに、必要に応じてエキスパンドメタル；ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子；リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇及び過充放電を防止しうる。電池の形状は、例えば、ラミネートセル型、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型などいずれであってもよい。

実施例

[0169] 以下、本発明について実施例を示して具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されず、本発明の請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施しうる。また、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、別に断らない限り重量基準である。さら

に、以下に説明する操作は、別に断らない限り、常温及び常圧の条件において行った。

[0170] [評価方法]

[個数平均粒子径及び粒子径の変動係数の算出方法]

電界放出型走査電子顕微鏡（日立ハイテク社製「Hitachi S-4700」）にて25000倍の倍率で撮影した写真から200個の粒子を任意に選択した。その粒子像の最長辺を L_a 、最短辺を L_b としたとき、 $(L_a + L_b) / 2$ を粒子径とし、200個の平均として個数平均粒子径を算出した。また、粒子径の変動係数は、個数平均粒子径と標準偏差から算出した。

[0171] [軟化開始点の測定方法]

測定試料10mgをアルミニウムパンに計量し、示差熱分析測定装置（エスアイアイ・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ニウムパンを用い、測定温度範囲 -100°C ～ 500°C の間で、窒素雰囲気下において、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で、常温常湿下で、DSC曲線を測定した。この昇温過程で、微分信号（DDSC）が $0.05\text{mW}/\text{min}/\text{mg}$ 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より 25°C 高い温度を、軟化開始点とした。

[0172] [分解点の測定方法]

窒素雰囲気下において、示差熱重量同時測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製「EXSTAR TG/DTA6000」）により 30°C から昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で試料を加熱し、減量割合が10重量%に達する温度を、分解点とした。

[0173] [二次電池のレート特性の評価試験]

ラミネート型のリチウムイオン二次電池を、 25°C 環境下で24時間静置した後に、 4.2V 、 0.1C の充放電レートにて充放電の操作を行った。その後、(i) 25°C で 0.1C の充電レートで 4.2V まで充電し、1.

0 Cの放電レートで3.0 Vまで放電する充放電サイクルと、(ii) 25°Cで0.1 Cの充電レートで4.2 Vまで充電し、3.0 Cの放電レートで3.0 Vまで放電する充放電サイクルを、それぞれ行った。1.0 Cにおける電池容量に対する3.0 Cにおける電池容量の割合を百分率で算出して充放電レート特性とし、下記の基準で判断した。この値が高いほど内部抵抗が小さく、高速充放電が可能であることを示す。

(評価基準)

A : 70%以上

B : 65%以上70%未満

C : 60%以上65%未満

D : 60%未満

[0174] [二次電池の高温サイクル特性の評価試験]

ラミネート型のリチウムイオン二次電池を、25°C環境下で24時間静置した後に、4.2 V、0.1 Cの充放電レートにて充放電の操作を行い、初期容量C₀を測定した。さらに、60°C環境下で、0.1 Cの充放電レートで4.2 Vに充電し3.0 Vまで放電する充放電を繰り返し、100サイクル後の容量C₁を測定した。高温サイクル特性は $\Delta C = C_1 / C_0 \times 100$ (%)で示す容量維持率にて評価した。この値が高いほど放電容量の低下が少なく、サイクル特性に優れている。

(評価基準)

A : 80%以上

B : 75%以上80%未満

C : 70%以上75%未満

D : 70%未満

[0175] [二次電池の信頼性試験]

ラミネート型のリチウムイオン二次電池を、25°C環境下で24時間静置した後に、4.2 V、0.1 Cの充放電レートにて充放電の操作を行い、さらに0.1 Cの充電レートで4.2 Vに充電した。この電池を恒温槽内に入

れ、5℃/分で150℃まで昇温し、更に150℃で1時間放置した。その後、各電池の短絡の有無を調べた。短絡の発生していない電池が、信頼性に優れている。

(評価基準)

良：短絡無し

不良：短絡有り

[0176] [実施例1]

(1-1. シードポリマー粒子S1の製造)

攪拌機を備えた反応器に、ドデシル硫酸ナトリウムを0.06部、過硫酸アンモニウムを0.2部、及びイオン交換水を100部入れて混合して混合物A1とし、80℃に昇温した。

一方、別の容器中で、単量体としてアクリル酸ブチル98部及びメタクリル酸2.0部、ドデシル硫酸ナトリウム0.1部、並びにイオン交換水100部を混合して、単量体混合物M1の分散体を調製した。

この単量体混合物M1の分散体を、4時間かけて、混合物A1に連続的に添加して重合させた。単量体混合物M1の分散体の連続的な添加中は、反応系の温度を80℃に維持して、反応を行った。連続的な添加の終了後、さらに90℃で3時間反応を継続させた。

これにより、個数平均粒子径360nmのシードポリマー粒子S1の水分散体を得た。

[0177] (1-2. 非導電性粒子P1の製造)

次に、攪拌機を備えた反応器に、工程(1-1)で得たシードポリマー粒子S1の水分散体を固形分基準(即ち、シードポリマー粒子S1の重量基準)で20部、単量体としてエチレングリコールジメタクリレート(共栄社化学株式会社「ライトエステルEG」)を99部、及びアクリル酸を1.0部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを1.0部、重合開始剤として t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日油株式会社「パーブチルO」)を4.0部、並びにイオン交換水を200部入れた。

これを、35℃で12時間攪拌することで、シードポリマー粒子S1に単量体及び重合開始剤を完全に吸収させた。その後、これを90℃で5時間重合させた。その後、スチームを導入して未反応の単量体および開始剤分解生成物を除去した。さらに、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)200部を添加し十分に混合した後、90℃減圧環境で水を除去した。これにより、個数平均粒子径650nmの非導電性粒子P1を含むNMP分散体を得た。

[0178] (1-3. 多孔膜用重合体の製造)

攪拌機を備えた反応器に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.5部、過硫酸カリウムを1.0部、単量体としてエチルアクリレート80部、アクリロニトリル15部及びアリルグリシジルエーテル5部、並びに、イオン交換水を200部入れて混合した。これを80℃で5時間重合させた。その後、スチームを導入して未反応の単量体を除去した。さらに、NMP400部を添加し十分に混合した後、90℃減圧環境で水を除去した。これにより、架橋可能な多孔膜用重合体B1を含むNMP溶液を得た。

[0179] (1-4. 負極用重合体の製造)

攪拌機を備えた反応器に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム4部、過硫酸カリウム0.5部、単量体として1,3-ブタジエン33部、スチレン63.5部及びイタコン酸3.5部、並びにイオン交換水を200部入れて混合した。これを50℃で12時間重合させた。その後、スチームを導入して未反応の単量体を除去した。これにより、粒子状の負極用重合体を含む水分散体を得た。

[0180] (1-5. 多孔膜用スラリーの製造)

工程(1-2)で得た非導電性粒子P1を含むNMP分散体、及び工程(1-3)で得た多孔膜用重合体B1を含むNMP溶液を、固形分重量比が87:13となるように混合して、固形分濃度18%の混合物を得た。さらに、前記混合物100部に対して、溶媒として5部のエタノールを添加し、十分に攪拌することで、多孔膜用スラリーを得た。

[0181] (1-6. 負極用スラリーの製造)

ディスパー付きのプラネタリーミキサーに、負極活物質として比表面積 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ の人造黒鉛（体積平均粒子径： $24.5 \mu\text{m}$ ）70部、及び SiO_x （信越化学社製；体積平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ ）30部、並びに、分散剤としてカルボキシメチルセルロースの1%水溶液（第一工業製薬株式会社製「BSH-12」）を固形分相当で1部を加え、イオン交換水で固形分濃度55%に調整した。その後、 25°C で60分混合した。次に、イオン交換水で固形分濃度52%に調整した。その後、さらに 25°C で15分攪拌し、混合液を得た。

[0182] 上記混合液に、工程（1-4）で得られた負極用重合体を含む水分散液を固形分相当量で1.0重量部入れ、イオン交換水を入れて最終固形分濃度50%となるように調整し、さらに10分間攪拌した。これを減圧下で脱泡処理して、流動性の良い負極用スラリーを得た。

[0183] （1-7. 負極の製造）

工程（1-6）で得られた負極用スラリーを、コンマコーターで、集電体である厚さ $20 \mu\text{m}$ の銅箔の上に、乾燥後の膜厚が $150 \mu\text{m}$ 程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、銅箔を $0.5 \text{ m}/\text{分}$ の速度で 60°C のオープン内を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分間加熱処理して負極原反を得た。この負極原反をロールプレスで圧延して、厚み $80 \mu\text{m}$ の負極活物質層を備える負極を得た。

[0184] （1-8. 多孔膜付負極の製造）

工程（1-7）で得た負極の負極活物質層側の面に、工程（1-5）で得た多孔膜用スラリーを、負極活物質層が完全に覆われ、乾燥後の多孔膜厚みが $5 \mu\text{m}$ となるように塗布して、スラリー層を得た。このスラリー層を、 80°C で10分間乾燥して溶媒を除去し、さらに 180°C で10分間加熱させることで多孔膜用重合体の架橋反応を進行させて、多孔膜を形成した。これにより、多孔膜付負極を得た。得られた多孔膜付負極は、多孔膜、負極活物質層及び銅箔をこの順に備えていた。

[0185] （1-9. 正極の製造）

正極活物質として95部の LiCoO_2 に、結着剤としてPVDF（ポリフッ化ビニリデン、呉羽化学社製、商品名：KF-1100）を固形分換算量で3部となるように加え、さらに、導電材としてアセチレンブラック2部及び溶媒としてN-メチルピロリドン20部を加えて、これらをプラネタリーミキサーで混合して、正極用スラリーを得た。この正極用スラリーをコンマコーターで厚さ $18\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に塗布した。なお、この塗布は、アルミニウム箔を $0.5\ \text{m}/\text{分}$ 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 で2時間乾燥した。その後、 120°C で2時間乾燥した。その後ロールプレスして、正極合剤層を有する全厚みが $100\ \mu\text{m}$ の正極を得た。

[0186] (1-10. 二次電池の製造)

工程(1-9)で得られた正極を幅 $40\ \text{mm}$ ×長さ $40\ \text{mm}$ に切り出して、正方形の正極を得た。工程(1-8)で得られた多孔膜付負極を幅 $42\ \text{mm}$ ×長さ $42\ \text{mm}$ に切り出して、正方形の負極を得た。また、湿式法により製造された単層のポリエチレン製セパレーター（厚さ $16\ \mu\text{m}$ ）を有機セパレーターとして用意し、この有機セパレーターを幅 $46\ \text{mm}$ ×長さ $46\ \text{mm}$ に切り出して、正方形のセパレーターを得た。

[0187] 前記の正方形の正極の正極活物質層側の面上に、正方形のセパレーターを配置した。さらに、セパレーター上に正方形の負極を、多孔膜側の面がセパレーターに対向するように配置した。これにより、正極、セパレーター及び負極をこの順に備える積層体を得た。

[0188] 前記の積層体をアルミニウム包材中に配置した。このアルミニウム包材の中に、電解液を空気が残らないように注入した。さらに 150°C のヒートシールを行うことで、アルミニウム包材の開口を密封してラミネート型のリチウムイオン二次電池を製造した。電解液は、濃度 $1.0\ \text{M}$ の LiPF_6 溶液にビニレンカーボネート（VC）を2容量%添加したものをを用いた。また、 LiPF_6 溶液の溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを、容量比 $\text{EC}/\text{DEC}=1/2$ で含む混合溶媒を用

いた。

こうして製造したリチウムイオン二次電池について、上述した容量で、レート特性、高温サイクル特性及び電池の信頼性を評価した。

[0189] [実施例 2]

前記の工程（1-2）において、エチレングリコールジメタクリレートの量を69.0部に変更し、さらに反応器に単量体としてジビニルベンゼンを30.0部入れたこと以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0190] [実施例 3]

前記の工程（1-2）において、エチレングリコールジメタクリレートの量を44.0部に変更し、さらに反応器に単量体としてジビニルベンゼンを55.0部入れたこと以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0191] [実施例 4]

前記の工程（1-3）において、アリルグリシジルエーテルの量を3.0部に変更し、さらに反応器に単量体として2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を2.0部入れ、過硫酸カリウムの代わりに開始剤として2, 2'-アゾビス {2-メチル-N-[1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド} (和光純薬工業社製「VA-080」) を0.3部用いたこと以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0192] [実施例 5]

前記の工程（1-3）において、アリルグリシジルエーテルの代わりにグリシジルメタクリレートを5.0部用いたこと以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0193] [実施例 6]

前記の工程（1-3）において、アリルグリシジルエーテルの量を3.0部に変更し、さらに反応器に単量体としてアクリル酸を2.0部入れ、過硫

酸カリウムの代わりに開始剤として2, 2'-アゾビス {2-メチル-N-[1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド} (和光純薬工業社製「VA-080」) を0.3部用いたこと以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0194] [実施例7]

前記の工程(1-1)において、攪拌機を備えた反応器に入れておくドデシル硫酸ナトリウムの量を0.8部に変更し、反応器とは別の容器中で単量体と予め混合しておくドデシル硫酸ナトリウムの量を1.2部に変更することにより、ドデシル硫酸ナトリウムの総量を2.0部に変更したこと以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0195] [実施例8]

前記の工程(1-1)において、攪拌機を備えた反応器に入れておくドデシル硫酸ナトリウムの量を0.03部に変更し、反応器とは別の容器中で単量体と予め混合しておくドデシル硫酸ナトリウムの量を0.05部に変更することにより、ドデシル硫酸ナトリウムの総量を0.08部に変更した。

また、前記の工程(1-2)においてシードポリマー粒子の水分散体の量を固形分基準で4.2部に変更した。

以上の事項以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0196] [実施例9]

前記の工程(1-2)において、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートの代わりに過硫酸アンモニウムを1.0部用いたこと以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0197] [実施例10]

前記の工程(1-6)において、SiO_xの代わりにSiOC (東レ・ダウコーニング社製; 体積平均粒子径10μm) を30部用いたこと以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0198] [実施例 1 1]

前記の工程（1-6）において、 SiO_x の代わりに SiC （日本カーボン社製；体積平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ ）を30部用いたこと以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0199] [実施例 1 2]

前記の工程（1-2）において、エチレングリコールジメタクリレートの量を49.0部に変更し、さらに反応器に単量体としてメタクリル酸メチルを50.0部入れた。以上の事項以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0200] [実施例 1 3]

前記の工程（1-2）において、重合開始剤として t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートの代わりに過硫酸アンモニウムを0.5部用いた。以上の事項以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0201] [実施例 1 4]

前記の工程（1-5）において、エタノールの代わりにシクロヘキサノンを5部用いた。以上の事項以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0202] [実施例 1 5]

前記の工程（1-2）において、エチレングリコールジメタクリレートの量を69.0部に変更し、さらに反応器に単量体としてメタクリル酸メチルを30.0部入れた。以上の事項以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0203] [比較例 1]

前記の工程（1-2）において、重合後に反応器にスチームを導入して未反応の単量体および開始剤分解生成物を除去して得た反応液に、 N -メチル-2-ピロリドンによる溶媒置換を行わなかった。これにより、前記の工程（1-5）において、非導電性粒子を含む NMP 分散体の代わりに非導電性

粒子を含む水分散体を用いた。

[0204] また、前記の工程（１－３）において、重合後に反応器にスチームを導入して未反応の単量体を除去して得た反応液に、N-メチル-2-ピロリドンによる溶媒置換を行わなかった。これにより、前記の工程（１－５）において、多孔膜用重合体を含むNMP溶液の代わりに粒子状の多孔膜用重合体を含む水分散体を用いた。

[0205] さらに、前記の工程（１－６）において、工程（１－４）で得られた負極用重合体を含む水分散液の代わりに、ポリフッ化ビニリデンを固形分相当量で2.0部用いた。

以上の事項以外は、実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0206] [比較例2]

前記の工程（１－２）において、エチレングリコールジメタクリレートの量を29.0部に変更し、さらに反応器に単量体としてジビニルベンゼンを70.0部入れたこと以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0207] [比較例3]

前記の工程（１－６）において、非導電性粒子P1の代わりにアルミナの粒子（個数平均粒子径550nm）を用いたこと以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0208] [比較例4]

前記の工程（１－２）において、エチレングリコールジメタクリレートの代わりにメタクリル酸メチル99.0部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

[0209] [比較例5]

前記の工程（１－３）において、エチルアクリレートの量を85.0部に変更し、アシルグリシジルエーテルを用いなかったこと以外は実施例1と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造し、評価した。

なお、重合触媒に過硫酸カリウムを使用しており、重合体に架橋性基を含むが、本条件では架橋反応は進行しなかった。

[0210] [非導電性粒子及び重合体の構成]

各実施例及び比較例における非導電性粒子、多孔膜用重合体及び負極用重合体の構成を、以下の表1～表3に示す。

[0211] 下記の表において、略称の意味は、以下の通りである。

BA : アクリル酸ブチル

MAA : メタクリル酸

SDS : ドデシル硫酸ナトリウム

APS : 過硫酸アンモニウム

EGDMA : エチレングリコールジメタクリレート

DVB : ジビニルベンゼン

MMA : メタクリル酸メチル

AA : アクリル酸

LASNa : ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

PBO : t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート

EA : エチルアクリレート

AN : アクリロニトリル

AGE : アリルグリシジルエーテル

GMA : グリシジルメタクリレート

AMPS : 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸

KPS : 過硫酸カリウム

VA-080 : 2, 2'-アゾビス {2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド}

ST : スチレン

BD : 1, 3-ブタジエン

IA : イタコン酸

NMP置換工程 : NMPによる溶媒置換の有無

SBR : スチレンブタジエンゴム

PVDF : ポリフッ化ビニリデン

EtOH : エタノール

[0212]

[表1]

[表1. 実施例1～実施例6の非導電性粒子及び重合体の構成]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
シード粒子	S1	S1	S1	S1	S1	S1
BA(部)	98	98	98	98	98	98
MAA(部)	2	2	2	2	2	2
SDS(部)	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
APS(部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(メタ)アクリレート率(%)	98	98	98	98	98	98
個数平均粒子径(nm)	360	360	360	360	360	360
非導電性粒子	P1	P2	P3	P1	P1	P1
シード粒子(部)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
EGDMA(部)	99.0	69.0	44.0	99.0	99.0	99.0
DVB(部)		30.0	55.0			
MMA(部)						
AA(部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
LASNa(部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
PBO(部)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
APS(部)						
(メタ)アクリレート率(%)	98.8	73.8	53.0	98.8	98.8	98.8
個数平均粒子径(nm)	650	650	650	650	650	650
NMP置換工程	あり	あり	あり	あり	あり	あり
多孔膜用重合体	B1	B1	B1	B4	B5	B6
EA(部)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
AN(部)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
AGE(部)	5.0	5.0	5.0	3.0		3.0
GMA(部)					5.0	
AMPS(部)				2.0		
AA(部)						2.0
KPS(部)	1.0	1.0	1.0		1.0	
VA-080(部)				0.3		0.3
LASNa(部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
NMP置換工程	あり	あり	あり	あり	あり	あり
負極用重合体	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR
ST(部)	63.5	63.5	63.5	63.5	63.5	63.5
BD(部)	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
IA(部)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
KPS(部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
LASNa(部)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0

[0213]

[表2]

[表2. 実施例7～実施例11の非導電性粒子及び重合体の構成]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
シード粒子	S7	S8	S1	S1	S1
BA(部)	98	98	98	98	98
MAA(部)	2	2	2	2	2
SDS(部)	2.0	0.08	0.16	0.16	0.16
APS(部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(メタ)アクリレート率(%)	98	98	98	98	98
個数平均粒子径(nm)	83	720	360	360	360
非導電性粒子	P7	P8	P9	P1	P1
シード粒子(部)	20.0	4.2	20.0	20.0	20.0
EGDMA(部)	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0
DVB(部)					
MMA(部)					
AA(部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
LASNa(部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
PBO(部)	4.0	4.0		4.0	4.0
APS(部)			1.0		
(メタ)アクリレート率(%)	98.8	99.0	98.8	98.8	98.8
個数平均粒子径(nm)	150	2200	650	650	650
NMP置換工程	あり	あり	あり	あり	あり
多孔膜用重合体	B1	B1	B1	B1	B1
EA(部)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
AN(部)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
AGE(部)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
GMA(部)					
AMPS(部)					
AA(部)					
KPS(部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
VA-080(部)					
LASNa(部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
NMP置換工程	あり	あり	あり	あり	あり
負極用重合体	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR
ST(部)	63.5	63.5	63.5	63.5	63.5
BD(部)	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
IA(部)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
KPS(部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
LASNa(部)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0

[表3]

[表3. 実施例12～実施例15の非導電性粒子及び重合体の構成]

	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
シード粒子	S1	S1	S1	S1
BA(部)	98	98	98	98
MAA(部)	2	2	2	2
SDS(部)	0.16	0.16	0.16	0.16
APS(部)	0.2	0.2	0.2	0.2
(メタ)アクリレート率(%)	98	98	98	98
個数平均粒子径(nm)	360	360	360	360
非導電性粒子名	P12	P13	P1	P15
シード粒子(部)	20.0	20.0	20.0	20.0
EGDMA(部)	49.0	99.0	99.0	69.0
DVB(部)				
MMA(部)	50.0			30.0
AA(部)	1.0	1.0	1.0	1.0
LASNa(部)	1.0	1.0	1.0	1.0
PBO(部)	4.0		4.0	4.0
APS(部)		0.5		
(メタ)アクリレート率(%)	98.8	98.8	98.8	98.8
個数平均粒子径(nm)	646	632	650	630
NMP置換工程	あり	あり	あり	あり
多孔膜用重合体	B1	B1	B1	B1
EA(部)	80.0	80.0	80.0	80.0
AN(部)	15.0	15.0	15.0	15.0
AGE(部)	5.0	5.0	5.0	5.0
GMA(部)				
AMPS(部)				
AA(部)				
KPS(部)	1.0	1.0	1.0	1.0
VA-080(部)				
LASNa(部)	0.5	0.5	0.5	0.5
NMP置換工程	あり	あり	あり	あり
負極用重合体	SBR	SBR	SBR	SBR
ST(部)	63.5	63.5	63.5	63.5
BD(部)	33.0	33.0	33.0	33.0
IA(部)	3.5	3.5	3.5	3.5
KPS(部)	0.5	0.5	0.5	0.5
LASNa(部)	4.0	4.0	4.0	4.0

[0215]

[表4]

[表4. 比較例1～比較例5の非導電性粒子及び重合体の構成]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
シード粒子	S1	S1		S1	S1
BA(部)	98	98		98	98
MAA(部)	2	2		2	2
SDS(部)	0.16	0.16		0.16	0.16
APS(部)	0.2	0.2		0.2	0.2
(メタ)アクリレート率(%)	98	98		98	98
個数平均粒子径(nm)	360	360		360	360
非導電性粒子	P1	Pc2	アルミナ	Pc4	P1
シード粒子(部)	20.0	20.0		20.0	20.0
EGDMA(部)	99.0	29.0			99.0
DVB(部)		70.0			
MMA(部)				99.0	
AA(部)	1.0	1.0		1.0	1.0
LASNa(部)	1.0	1.0		1.0	1.0
PBO(部)	4.0	4.0		4.0	4.0
APS(部)					
(メタ)アクリレート率(%)	98.8	40.5		98.8	98.8
個数平均粒子径(nm)	650	650	550	650	650
NMP置換工程	なし	あり	あり	あり	あり
多孔膜用重合体	B1	B1	B1	B1	Bc5
EA(部)	80.0	80.0	80.0	80.0	85.0
AN(部)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
AGE(部)	5.0	5.0	5.0	5.0	
GMA(部)					
AMPS(部)					
AA(部)					
KPS(部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
VA-080(部)					
LASNa(部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
NMP置換工程	なし	あり	あり	あり	あり
負極用重合体	PVDF	SBR	SBR	SBR	SBR
ST(部)		63.5	63.5	63.5	63.5
BD(部)		33.0	33.0	33.0	33.0
IA(部)		3.5	3.5	3.5	3.5
KPS(部)		0.5	0.5	0.5	0.5
LASNa(部)		4.0	4.0	4.0	4.0

[0216] [評価結果]

各実施例及び比較例における評価結果を、以下の表4～表7に示す。

下記の表4～表7において、負極活物質の量の欄は、負極活物質の種類
の欄に記載の負極活物質の混合比を表す。また、軟化開始点又は分解点の欄は
、軟化開始点及び分解点のうち、より低温にて観測された温度を示す。

[0217] [表5]

[表5. 実施例1～実施例5の結果]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
負極用重合体の形状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状
負極活物質の種類	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x
負極活物質の量	70/30	70/30	70/30	70/30
非導電性粒子				
軟化開始点 又は分解点	分解点 270℃	分解点 270℃	分解点 270℃	分解点 270℃
(メタ)アクリレート率	99%	74%	53%	99%
個数平均粒子径	650nm	650nm	650nm	650nm
粒子径の変動係数	15%	15%	15%	15%
多孔膜用重合体				
形状	非粒子状	非粒子状	非粒子状	非粒子状
構造	架橋	架橋	架橋	架橋
架橋性基	エポキシ基 スルホ基	エポキシ基 スルホ基	エポキシ基 スルホ基	エポキシ基 スルホ基
架橋温度	180℃	180℃	180℃	180℃
多孔膜用スラリーの 溶媒				
溶媒数	2種	2種	2種	2種
溶媒の沸点の差	124℃	124℃	124℃	124℃
溶媒の種類	NMP (202℃) EtOH (78.4℃)	NMP (202℃) EtOH (78.4℃)	NMP (202℃) EtOH (78.4℃)	NMP (202℃) EtOH (78.4℃)
レート特性	A	A	A	A
サイクル特性	A	B	C	A
信頼性試験	良	良	良	良

[0218]

[表6]

[表6. 実施例5～実施例8の結果]

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
負極用重合体の形状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状
負極活物質の種類	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x
負極活物質の量	70/30	70/30	70/30	70/30
非導電性粒子				
軟化開始点 又は分解点	分解点 270°C	分解点 270°C	分解点 270°C	分解点 270°C
(メタ)アクリレート率	99%	99%	99%	99%
個数平均粒子径	650nm	650nm	150nm	2200nm
粒子径の変動係数	15%	15%	15%	15%
多孔膜用重合体				
形状	非粒子状	非粒子状	非粒子状	非粒子状
構造	架橋	架橋	架橋	架橋
架橋性基	エポキシ基 スルホ基	エポキシ基 カルボキシル基	エポキシ基 スルホ基	エポキシ基 スルホ基
架橋温度	180°C	180°C	180°C	180°C
多孔膜用スラリーの溶媒				
溶媒数	2種	2種	2種	2種
溶媒の沸点の差	124°C	124°C	124°C	124°C
溶媒の種類	NMP (202°C) EtOH (78.4°C)	NMP (202°C) EtOH (78.4°C)	NMP (202°C) EtOH (78.4°C)	NMP (202°C) EtOH (78.4°C)
レート特性	A	A	C	A
サイクル特性	A	C	A	C
信頼性試験	良	良	良	良

[0219]

[表7]

[表7. 実施例9～実施例11の結果]

	実施例9	実施例10	実施例11
負極用重合体の形状	粒子状	粒子状	粒子状
負極活物質の種類	C/SiO _x	C/SiOC	C/SiC
負極活物質の量	70/30	70/30	70/30
非導電性粒子			
軟化開始点 又は分解点	分解点 270℃	分解点 270℃	分解点 270℃
(メタ)アクリレート率	99%	99%	99%
個数平均粒子径	650nm	650nm	650nm
粒子径の変動係数	30%	15%	15%
多孔膜用重合体			
形状	非粒子状	非粒子状	非粒子状
構造	架橋	架橋	架橋
架橋性基	エポキシ基 スルホ基	エポキシ基 スルホ基	エポキシ基 スルホ基
架橋温度	180℃	180℃	180℃
多孔膜用スラリーの溶媒			
溶媒数	2種	2種	2種
溶媒の沸点の差	124℃	124℃	124℃
溶媒の種類	NMP (202℃) EtOH (78.4℃)	NMP (202℃) EtOH (78.4℃)	NMP (202℃) EtOH (78.4℃)
レート特性	C	A	A
サイクル特性	A	A	A
信頼性試験	良	良	良

[0220]

[表8]

[表8. 実施例12～実施例15の結果]

	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
負極用重合体の形状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状
負極活物質の種類	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x
負極活物質の量	70/30	70/30	70/30	70/30
非導電性粒子				
軟化開始点 又は分解点	軟化開始点 190°C	分解点 270°C	分解点 270°C	軟化開始点 230°C
(メタ)アクリレート率	99%	99%	99%	99%
個数平均粒子径	646nm	632nm	650nm	630nm
粒子径の変動係数	17%	25%	15%	18%
多孔膜用重合体				
形状	非粒子状	非粒子状	非粒子状	非粒子状
構造	架橋	架橋	架橋	架橋
架橋性基	エポキシ基 スルホ基	エポキシ基 スルホ基	エポキシ基 スルホ基	エポキシ基 スルホ基
架橋温度	180°C	180°C	180°C	180°C
多孔膜用スラリー の溶媒				
溶媒数	2種	2種	2種	2種
溶媒の沸点の差	124°C	124°C	46°C	124°C
溶媒の種類	NMP (202°C) EtOH (78.4°C)	NMP (202°C) EtOH (78.4°C)	NMP (202°C) シクロヘキサノン (155.6°C)	NMP (202°C) EtOH (78.4°C)
レート特性	C	B	C	A
サイクル特性	C	A	A	A
信頼性試験	良	良	良	良

[0221]

[表9]

[表9. 比較例1～比較例5の結果]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
負極用重合体の形状	非粒子状	粒子状	粒子状	粒子状	粒子状
負極活物質の種類	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x	C/SiO _x
負極活物質の量	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
非導電性粒子					
軟化開始点 又は分解点	分解点 270℃	分解点 270℃	分解点 500℃<	軟化開始点 130℃	分解点 270℃
(メタ)アクリレート率	99%	41%	アルミナ	99%	99%
個数平均粒子径	650nm	650nm	650nm	650nm	650nm
粒子径の変動係数	15%	15%	15%	15%	15%
多孔膜用重合体					
形状	粒子状	非粒子状	非粒子状	非粒子状	非粒子状
構造	架橋	架橋	架橋	架橋	非架橋
架橋性基	エポキシ基 スルホ基	エポキシ基 スルホ基	エポキシ基 スルホ基	エポキシ基 スルホ基	スルホ基
架橋温度	180℃	180℃	180℃	180℃	180℃
多孔膜用スラリーの溶媒					
溶媒数	2種	2種	2種	2種	2種
溶媒の沸点の差	124℃	124℃	124℃	124℃	124℃
溶媒の種類	NMP (202℃) EtOH (78.4℃)	NMP (202℃) EtOH (78.4℃)	NMP (202℃) EtOH (78.4℃)	NMP (202℃) EtOH (78.4℃)	NMP (202℃) EtOH (78.4℃)
レート特性	D	A	C	D	A
サイクル特性	D	D	D	D	D
信頼性試験	不良	不良	不良	不良	不良

[0222] [検討]

実施例及び比較例の結果から分かるように、本発明によれば、信頼性が高く、サイクル特性に優れた二次電池を実現できる。

[0223] ここで、実施例と比較例1とを比較する。比較例1に比べ、実施例ではレート特性、サイクル特性及び信頼性のいずれにおいても優れた結果が得られている。比較例1では負極用重合体として非粒子状のものをを用いているため、負極の抵抗が高くなり、レート特性が低くなっていると考えられる。また

、比較例 1 では多孔膜用重合体として粒子状のものをを用いたため、多孔膜用重合体の結着性が低下し、信頼性及びサイクル特性が劣っているものと考えられる。したがって、負極用重合体及び多孔膜用重合体の形状には、二次電池のレート特性、サイクル特性及び信頼性を改善する上で意義があることが確認された。

[0224] また、実施例と比較例 2 とを比較する。比較例 2 に比べ、実施例ではサイクル特性及び信頼性で優れた結果が得られている。比較例 2 では非導電性粒子を形成する重合体における（メタ）アクリレート単位の割合が低いため、多孔膜用重合体との親和性が低く、多孔膜の強度に劣ると考えられる。そのため、負極活物質の膨張及び収縮に対する耐性が低く、サイクル特性に劣ると考えられる。また、非導電性粒子と多孔膜用重合体との親和性が低いため、結着性に劣り、非導電性粒子が多孔膜から容易に脱離して短絡が発生し易くなっているものと考えられる。したがって、非導電性粒子を形成する重合体における（メタ）アクリレート単位の割合には、二次電池のサイクル特性及び信頼性を改善する上で意義があることが確認された。

[0225] また、実施例と比較例 3 とを比較する。比較例 2 と同様に、比較例 3 も、サイクル特性及び信頼性に劣る。これは、非導電性粒子と多孔膜用重合体との親和性が低いためと考えられる。

[0226] また、実施例と比較例 4 とを比較する。比較例 4 に比べ、実施例ではレート特性、サイクル特性及び信頼性のいずれにおいても優れた結果が得られている。比較例 4 では、非導電性粒子の軟化開始点又は分解点が低いので、多孔膜用重合体を架橋させる際に非導電性粒子が容易に分解し、多孔膜が損なわれているものと考えられる。したがって、非導電性粒子を形成する重合体の軟化開始点及び分解点には、二次電池のレート特性、サイクル特性及び信頼性を改善する上で意義があることが確認された。

[0227] さらに、実施例と比較例 5 とを比較する。比較例 5 に比べ、実施例ではサイクル特性及び信頼性で優れた結果が得られている。比較例 5 では多孔膜用重合体が架橋していないので、架橋による結着性及び膜強度の向上効果が得

られない。そのため、サイクル特性及び信頼性に劣ると考えられる。したがって、多孔膜用重合体の架橋には、二次電池のサイクル特性及び信頼性を改善する上で意義があることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 集電体、負極活物質層及び多孔膜を有し、
前記負極活物質層が、負極活物質及び粒子状の負極用重合体を含み、
前記多孔膜が、非導電性粒子及び非粒子状の架橋した多孔膜用重合体を含み、
前記非導電性粒子が、(メタ)アクリレートを重ねて形成される構造単位を50重量%以上含み、軟化開始点又は分解点が175℃以上である重合体の粒子である、二次電池用負極。
- [請求項2] 前記多孔膜用重合体が、エポキシ基、カルボキシル基及びスルホ基からなる群より選ばれる1種類以上の基が架橋した構造を含む、請求項1に記載の二次電池用負極。
- [請求項3] 前記非導電性粒子の個数平均粒子径が、100nm～2000nmであり、
前記非導電性粒子の粒子径の変動係数が、26%以下である、請求項1又は2に記載の二次電池用負極。
- [請求項4] 前記負極活物質が、ケイ素を含む材料を含む複合粒子である、請求項1～3のいずれか一項に記載の二次電池用負極。
- [請求項5] 集電体、負極活物質層及び多孔膜を有する二次電池用負極の製造方法であって、
前記負極活物質、粒子状の負極用重合体及び水を含む負極用スラリーを前記集電体上に塗布し、乾燥して負極活物質層を得、
(メタ)アクリレートを重ねて形成される構造単位を50重量%以上含み、軟化開始点又は分解点が175℃以上である重合体の粒子である非導電性粒子、非粒子状で架橋可能な多孔膜用重合体及び溶媒を含む多孔膜用スラリーを、前記負極活物質層上に塗布し、乾燥し、
加熱により前記多孔膜用重合体を架橋させる、二次電池用負極の製造方法。

[請求項6] 前記多孔膜用スラリーが、前記溶媒を2種類以上含み、かつ
2種類以上の前記溶媒の沸点の差が40℃以上である、請求項5に
記載の二次電池用負極の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)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)

H01M4/13, H01M2/16, H01M4/139, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/58, H01M4/62

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2012/046843 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), entire text (Family: none)	1-6
A	WO 2012/057324 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 May 2012 (03.05.2012), entire text (Family: none)	1-6
A	WO 2012/020737 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), entire text; fig. 1 to 3 & CN 103069612 A	1-6

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 June, 2013 (14.06.13)

Date of mailing of the international search report
25 June, 2013 (25.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064892

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 2010-225544 A (TDK Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010), entire text; fig. 1 to 4 & US 2010/0248026 A1 & CN 101847709 A	1-6
A	WO 2010/074202 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), entire text & JP 4569718 B & US 2011/0318630 A1 & EP 2372811 A1 & CN 102334215 A & KR 10-2011-0097864 A	1-6
P,A	WO 2013/005683 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)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. H01M4/13, H01M2/16, H01M4/139, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/58, H01M4/62

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 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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 2012/046843 A1（日本ゼオン株式会社）2012.04.12, 全文 （ファミリーなし）	1-6
A	WO 2012/057324 A1（日本ゼオン株式会社）2012.05.03, 全文 （ファミリーなし）	1-6
A	WO 2012/020737 A1（日本ゼオン株式会社）2012.02.16, 全文, 図1-3 & CN 103069612 A	1-6

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 14.06.2013	国際調査報告の発送日 25.06.2013
--------------------------	--------------------------

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） 市川 篤	4 X	9 5 4 4
	電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-225544 A (TDK株式会社) 2010.10.07, 全文, 図1-4 & US 2010/0248026 A1 & CN 101847709 A	1-6
A	WO 2010/074202 A1 (日本ゼオン株式会社) 2010.07.01, 全文 & JP 4569718 B & US 2011/0318630 A1 & EP 2372811 A1 & CN 102334215 A & KR 10-2011-0097864 A	1-6
P, A	WO 2013/005683 A1 (日本ゼオン株式会社) 2013.01.10, 全文 (ファミリーなし)	1-6