

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6601404号
(P6601404)

(45) 発行日 令和1年11月6日 (2019. 11. 6)

(24) 登録日 令和1年10月18日 (2019. 10. 18)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 2/16 (2006. 01)

H O 1 M 2/16 P

H O 1 M 4/62 (2006. 01)

H O 1 M 4/62 Z

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 4/13 (2010. 01)

H O 1 M 2/16 L

H O 1 M 10/0566 (2010. 01)

H O 1 M 4/13

請求項の数 5 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-551512 (P2016-551512)
 (86) (22) 出願日 平成27年9月17日 (2015. 9. 17)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/004769
 (87) 国際公開番号 W02016/051713
 (87) 国際公開日 平成28年4月7日 (2016. 4. 7)
 審査請求日 平成30年3月16日 (2018. 3. 16)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-201390 (P2014-201390)
 (32) 優先日 平成26年9月30日 (2014. 9. 30)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000229117
 日本ゼオン株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100150360
 弁理士 寺嶋 勇太
 (74) 代理人 100174931
 弁理士 阿部 拓郎
 (72) 発明者 豊田 裕次郎
 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
 (72) 発明者 高松 裕美
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池多孔膜用組成物、リチウムイオン二次電池用多孔膜およびリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非導電性粒子と、結着材とを含むリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物であって、
 前記結着材は、脂肪族共役ジエン単量体単位を 8 5 質量% 超の割合で含む重合体 A と、
 (メタ) アクリル酸エステル単量体単位を 6 0 質量% 以上の割合で含む重合体 B とを含み、

前記重合体 B の含有量に対する前記重合体 A の含有量の比が、質量基準で、0. 2 以上
 9. 0 以下である、

リチウムイオン二次電池多孔膜用組成物。

【請求項 2】

前記非導電性粒子 1 0 0 質量部当たり、前記重合体 A と前記重合体 B とを合計で 2 質量
 部以上 5 0 質量部以下含む、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物。

【請求項 3】

前記重合体 B の電解液膨潤度が 2. 5 倍以上 6. 0 倍以下であり、

前記電解液膨潤度は、前記重合体 B の水分散液を乾燥して厚さ 1 mm、2 c m × 2 c m
 のキャストフィルムの試験片とし、前記試験片の重量を W 0 とし、温度 6 0 °C の電解液に
 前記試験片を 7 2 時間浸漬後の重量を W 1 とした時の W 1 / W 0 であり、

前記電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを 2 0 °C での容積比がエ
 チレンカーボネート：ジエチルカーボネート = 1：2 で混合してなる混合溶媒に、支持電
 解質として L i P F ₆ を 1 モル/リットルの濃度で溶解させたものである、

10

20

請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物を用いて形成される、リチウムイオン二次電池用多孔膜。

【請求項 5】

遷移金属を含有する正極活物質を含む正極合材層と、請求項 4 に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜とを備える、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池多孔膜用組成物、リチウムイオン二次電池用多孔膜およびリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

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

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

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

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2011-165430 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2010/024328 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

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

【0006】

しかしながら、従来、リチウムイオン二次電池においては、多孔膜などの部材自体の物性を向上させることで二次電池の性能を向上させる技術が着目されており、上述した遷移

10

20

30

40

50

金属の溶出の問題については、十分な検討がなされていなかった。そのため、遷移金属を含有する正極活物質を使用したリチウムイオン二次電池においては、正極活物質から溶出したコバルトイオン等の遷移金属イオンを当該遷移金属イオンが負極付近へと移動する前に二次電池中で捕捉し、負極での遷移金属の析出を防止する技術を提供することが求められている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

そこで、本発明者は、正極活物質から電解液中に溶出したコバルトイオン等の遷移金属イオンを捕捉する技術を提供することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、電池部材を構成する多孔膜に遷移金属イオンの捕捉機能を持たせることにより、正極合材層の正極活物質から電解液中に溶出したコバルトイオン等の遷移金属イオンを二次電池中で捕捉することに着想した。そこで、本発明者はさらに検討を重ね、脂肪族共役ジエン単量体単位を特定の割合で含む重合体が高い遷移金属捕捉能を発揮すること、および、脂肪族共役ジエン単量体単位を特定の割合で含む重合体Aと（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を特定の割合で含む重合体Bとを多孔膜の結着材として特定の比率で併用することで、重合体Aのみを使用した場合と比較し、多孔膜のピール強度を確保することができるとともに多孔膜にさらに高い遷移金属捕捉能を持たせることができることを見出し、本発明を完成させた。

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

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

【0008】

即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物は、非導電性粒子と、結着材とを含むリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物であって、前記結着材は、脂肪族共役ジエン単量体単位を85質量％超の割合で含む重合体Aと、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を60質量％以上の割合で含む重合体Bとを含み、前記重合体Bの含有量に対する前記重合体Aの含有量の比が、質量基準で、0.2以上9.0以下であることを特徴とする。このように、脂肪族共役ジエン単量体単位を特定の割合で含む重合体Aと、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を特定の割合で含む重合体Bとを特定の比率で含む結着材を含有する組成物を多孔膜の形成に用いれば、ピール強度等の性能を確保しつつ、遷移金属イオンを捕捉する能力に優れる多孔膜を得ることができる。

【0009】

ここで、本発明のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物は、前記非導電性粒子100質量部当たり、前記重合体Aと前記重合体Bとを合計で2質量部以上50質量部以下含むことが好ましい。重合体Aと重合体Bとの合計量が上述の範囲内であれば、多孔膜のピール強度および遷移金属捕捉能がさらに向上し、かつ、多孔膜のガーレー値の増加および耐熱収縮性の低下を防止できる。

【0010】

また、本発明のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物は、前記重合体Bの電解液膨潤度が2.5倍以上6.0倍以下であることが好ましい。重合体Bの電解液膨潤度が上述の範囲内であれば、多孔膜の遷移金属捕捉能をさらに高め、かつ、ピール強度をさらに高めることができる。

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

【0011】

また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、上述のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物のいずれかを用いて形成されることを特徴とする。このように、上述の組成物のいずれかを用いれば、ピール強度等の性能を確保しつつ、遷移金属イオンを捕捉する能力に優れたリチウムイオン二次電池用多孔膜を得ることができる。

【0012】

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、本発明のリチウムイオン二次電池は、遷移金属を含有する正極活物質を含む正極合材層と、上述のリチウムイオン二次電池用多孔膜とを備えることを特徴とする。このように、遷移金属を含有する正極活物質を含む正極合材層と、上述の多孔膜とを備えれば、正極活物質から電解液中に溶出したコバルトイオン等の遷移金属イオンを多孔膜で捕捉することができるので、サイクル特性などの寿命特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、ピール強度等の性能を確保しつつ、正極活物質から電解液中に溶出したコバルトイオン等の遷移金属イオンを捕捉する能力に優れた多孔膜を形成することが可能なリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物が得られる。

また、本発明によれば、正極活物質から電解液中に溶出したコバルトイオン等の遷移金属イオンを捕捉する能力およびピール強度等の性能の双方に優れたリチウムイオン二次電池用多孔膜が得られる。

20

さらに、本発明によれば、サイクル特性などの寿命特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は下記の実施形態に限定されるものではない。

ここで、本発明のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物は、本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜を形成する際に用いることができる。そして、本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜を用いたことを特徴とする。

30

【0015】

(リチウムイオン二次電池多孔膜用組成物)

本発明のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物は、非導電性粒子と、結着材とを含み、結着材は、脂肪族共役ジエン単量体単位を含む重合体Aと、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含む重合体Bとを含む。そして、本発明のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物は、重合体Aが脂肪族共役ジエン単量体単位を85質量%超の割合で含み、重合体Bが(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を60質量%以上の割合で含み、重合体Bの含有量に対する重合体Aの含有量の比(重合体A/重合体B)が、質量基準で、0.2以上9.0以下であることを特徴とする。

40

【0016】

<非導電性粒子>

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

【0017】

無機粒子としては、例えば、酸化アルミニウム(アルミナ)、水和アルミニウム酸化物

50

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

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

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

【0018】

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

【0019】

また、非導電性粒子の体積平均粒子径 D_{50} は、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。このような体積平均粒子径 D_{50} の非導電性粒子を用いることにより、得られる多孔膜における非導電性粒子の充填率が適正化され、多孔膜の耐熱収縮性を確保することができる。

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

【0020】

さらに、非導電性粒子の比表面積は、好ましくは $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $7.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $6.3\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が上記下限値以上の非導電性粒子を用いることにより、得られる多孔膜における非導電性粒子の充填率が適正化され、多孔膜の耐熱収縮性の低下を抑制することができる。また、比表面積が上記上限値以下の非導電性粒子を用いることにより、多孔膜の水分含有量が増加して二次電池の電池特性が悪化することを抑制することができる。

なお、「比表面積」とは、BET法を用いて測定した窒素吸着比表面積を指す。

【0021】

<結着材>

結着材は、本発明のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物を用いて形成されたりチウムイオン二次電池用多孔膜において、多孔膜の強度を確保するとともに、多孔膜に含まれる成分が多孔膜から脱離しないように保持し得る成分である。

そして、本発明のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物に用いる結着材は、脂肪族共役ジエン単量体単位を特定の割合で含む重合体Aおよび（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を特定の割合で含む重合体Bを特定の比率で含むことを特徴とする。このように、脂肪族共役ジエン単量体単位を特定の割合で含む重合体Aと、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を特定の割合で含む重合体Bとを特定の比率で含む結着材を含有する組成物を多孔膜の形成に用いれば、ピール強度等の性能を確保しつつ、遷移金属イオンを捕捉する能力に優れる多孔膜を得ることができる。

【0022】

ここで、脂肪族共役ジエン単量体単位を特定の割合で含む重合体Aと、（メタ）アクリル

10

20

30

40

50

酸エステル単量体単位を特定の割合で含む重合体Bとを特定の比率で併用することによりピール強度等の性能を確保しつつ、遷移金属捕捉能を向上させる事ができる理由は、明らかではないが、以下のとおりであると推察されている。すなわち、脂肪族共役ジエン単量体単位を特定の割合で含む重合体Aは、高い遷移金属捕捉能を発揮するため、当該重合体Aを結着材として使用することにより、多孔膜の遷移金属捕捉能を向上させることができる。一方、重合体Aのみを使用した場合には、多孔膜のピール強度を十分に確保することができないおそれがあるが、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を特定の割合で含む重合体Bを併用すれば、多孔膜のピール強度等の性能を確保することができる。さらに、結着材中の重合体Aの割合が減少すると通常は多孔膜の遷移金属捕捉能が低下すると考えられるが、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を特定の割合で含む重合体Bを特定の割合で併用した場合、原因は明らかではないが、電解液中で膨潤した重合体Bと重合体Aとが相互作用することにより、多孔膜全体としての遷移金属捕捉能を高めることができる。

10

なお、本発明のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲内で、結着材として、重合体Aおよび重合体B以外の重合体を含んでいてもよい。

【0023】

[重合体A]

重合体Aは、通常、水溶性の重合体ではなく、水などの分散媒中において粒子状で存在し得る。そして、重合体Aは、その粒子形状を維持したまま多孔膜に含有され得る。ただし、重合体Aは、分散媒中および多孔膜内において粒子形状を有していなくてもよい。なお、本発明において、重合体が「水溶性」であるとは、25℃において重合体0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が0.5質量%未満であることをいう。

20

また、重合体Aは、脂肪族共役ジエン単量体単位を85質量%超の割合で含むことを必要とし、任意に、酸基含有単量体単位およびその他の単量体単位を含み得る。

【0024】

[脂肪族共役ジエン単量体単位]

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

30

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

【0025】

そして、重合体Aにおける脂肪族共役ジエン単量体単位の割合は、85質量%超であることが必要であり、90質量%以上100質量%以下であることが好ましく、95質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、98質量%以上100質量%以下であることがさらに好ましい。脂肪族共役ジエン単量体単位の割合が85質量%以下であると、十分な遷移金属捕捉能を有する多孔膜が得られない。

40

【0026】

ートランスー1,4結合の割合ー

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

そして、重合体Aの脂肪族共役ジエン単量体単位においては、トランスー1,4結合の割合が、50モル%以上であることが好ましく、55モル%以上であることがより好まし

50

く、58モル%以上であることがさらに好ましく、80モル%以下であることが好ましく、75モル%以下であることがより好ましく、71モル%以下であることがさらに好ましく、65モル%以下であることが特に好ましい。重合体Aの脂肪族共役ジエン単量体単位におけるトランス-1,4結合の割合が上記範囲の下限值以上であれば、多孔膜の遷移金属捕捉能を一層向上させることができる。また、重合体Aの脂肪族共役ジエン単量体単位におけるトランス-1,4結合の割合が上記範囲の上限値以下であれば、より容易な重合条件で重合体Aを得ることができる上、多孔膜の柔軟性を向上させることができる。

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

10

【0027】

ーシス-1,4結合の割合ー

また、重合体Aの脂肪族共役ジエン単量体単位においては、多孔膜の柔軟性を確保しつつ、多孔膜の遷移金属捕捉能を向上させる観点からは、シス-1,4結合の割合が、5モル%以上であることが好ましく、7モル%以上であることがより好ましく、10モル%以上であることがさらに好ましく、20モル%以上であることが特に好ましく、50モル%以下であることが好ましく、45モル%以下であることがより好ましく、40モル%以下であることがさらに好ましく、30モル%以下であることが特に好ましい。重合体Aの脂肪族共役ジエン単量体単位におけるシス-1,4結合の割合が上記範囲の下限值以上であれば、より容易な重合条件で重合体Aを得ることができる上、多孔膜の柔軟性を向上させることができる。また、重合体Aの脂肪族共役ジエン単量体単位におけるシス-1,4結合の割合が上記範囲の上限値以下であれば、多孔膜の遷移金属捕捉能を一層向上させることができる。

20

【0028】

ービニル結合の割合ー

さらに、重合体Aの脂肪族共役ジエン単量体単位においては、多孔膜の柔軟性を確保しつつ、多孔膜の遷移金属捕捉能を向上させる観点からは、ビニル結合の割合が、5モル%以上であることが好ましく、7モル%以上であることがより好ましく、10モル%以上であることがさらに好ましく、15モル%以上であることが特に好ましく、50モル%以下であることが好ましく、40モル%以下であることがより好ましく、30モル%以下であることがさらに好ましく、20モル%以下であることが特に好ましい。重合体Aの脂肪族共役ジエン単量体単位におけるビニル結合の割合が上記範囲の下限值以上であれば、より容易な重合条件で重合体Aを得ることができる上、多孔膜の柔軟性を向上させることができる。また、重合体Aの脂肪族共役ジエン単量体単位におけるビニル結合の割合が上記範囲の上限値以下であれば、多孔膜の遷移金属捕捉能を一層向上させることができる。

30

【0029】

なお、重合体Aの脂肪族共役ジエン単量体単位における各結合の割合は、重合条件を調整することで調節することができる。そして、重合体Aの脂肪族共役ジエン単量体単位における各結合の割合は、JIS K 6239のIR法に準拠して求めることができる。

40

【0030】

[[酸基含有単量体単位]]

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

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

【0031】

ここで、カルボン酸基を有する不飽和単量体としては、例えば、エチレン性不飽和モノカルボン酸およびその誘導体、エチレン性不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物並びに

50

それらの誘導体などが挙げられる。

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

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

【0032】

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

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

【0033】

さらに、リン酸基を有する不飽和単量体としては、例えば、リン酸-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-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、本発明において「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイルおよび/またはメタクリロイルを意味する。

【0034】

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

【0035】

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

【0036】

また、重合体Aにおける酸基含有単量体単位の割合は、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることがさらに好ましく、15質量%未満であることが必要であり、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。重合体Aの酸基含有単量体単位の割合が上記範囲の下限値以上であれば、重合体Aの形状安定性を十分に向上させることができ、重合体Aを用いてリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物を調製する際に凝集を防ぐことができる。また、重合体Aの酸基含有単量体単位の割合が上記範囲の上限値以下であれば、重合体Aの親水性溶媒への溶解を抑えられ、重合体Aを用いて調製したリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物の安定性を高めることができる。

【0037】

[[その他の単量体単位]]

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

【0038】

ー芳香族ビニル単量体単位ー

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

【0039】

ーニトリル基含有単量体単位ー

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

【0040】

なお、重合体Aにおけるその他の単量体単位の割合は、15質量%未満であることが必要である。重合体Aのその他の単量体単位の割合が15質量%未満であれば、脂肪族共役ジエン単量体単位の存在により、多孔膜の遷移金属捕捉能を向上させることができる。

【0041】

[[重合体Aの調製]]

重合体Aは、上述した単量体を含む単量体組成物を重合することにより調製される。ここで、単量体組成物中の各単量体の割合は、通常、所望の重合体Aにおける各単量体単位の割合と同様とする。

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

【0042】

[[重合体Aの性状]]

そして、上述した方法で調製した重合体Aは、以下の性状を有することが好ましい。

【0043】

ー体積平均粒子径D50ー

重合体Aの体積平均粒子径D50は、50nm以上であることが好ましく、70nm以上であることがより好ましく、90nm以上であることがさらに好ましく、110nm以上であることが特に好ましく、700nm以下であることが好ましく、500nm以下であることがより好ましく、400nm以下であることがさらに好ましく、200nm以下であることが特に好ましい。重合体Aの体積平均粒子径D50が上記範囲の下限値以上であれば、多孔膜形成過程における組成物の乾燥時に重合体Aのマイグレーションが起き難くなることで、多孔膜のリチウムイオン透過性の悪化、ひいては該多孔膜を備えるリチウムイオン二次電池の寿命特性およびレート特性の悪化を抑制することができる。また、重合体Aの体積平均粒子径D50が上記範囲の上限値以下であれば、多孔膜の遷移金属捕捉能および耐熱収縮性を十分に向上させることができる。

なお、本発明において重合体の「体積平均粒子径D50」は、レーザー回折法で測定された粒度分布（体積基準）において、小径側から計算した累積体積が50%となる粒子径を表す。そして、重合体Aの体積平均粒子径D50は、重合体Aの調製条件を変更することにより調整することができる。具体的には、重合体Aの体積平均粒子径D50は、例え

ば、重合時に配合する乳化剤、分散剤または無機電解質などの助剤の種類、或いは量を適宜変更することにより調整することができる。

【0044】

ー電解液膨潤度ー

重合体Aの電解液膨潤度は、1倍超であることが好ましく、1.1倍以上であることがより好ましく、1.5倍以上であることがさらに好ましく、1.9倍以上であることが特に好ましく、また、2.5倍未満であることが好ましく、2.4倍以下であることがより好ましく、2.3倍以下であることがさらに好ましい。重合体Aの電解液膨潤度が1倍超であれば、二次電池中のリチウムイオン透過性の低下および二次電池のレート特性の低下を抑えることができる。また、電解液中に溶出した遷移金属イオンを効果的に捕捉することができるとともに、多孔膜のピール強度を向上させて電池の安全性を高められる。一方、重合体Aの電解液膨潤度が2.5倍未満であれば、重合体Aの電解液への溶出が抑制され、電解液中での多孔膜の耐久性を確保することができるとともに、多孔膜のピール強度を向上させて電池の安全性を高められる。

10

なお、重合体Aの電解液膨潤度を調整する方法としては、例えば、電解液のSP値を考慮して、重合体Aを製造するための単量体の種類および量を適切に選択すること、重合体の架橋度を調整すること、分子量を調整することなどが挙げられる。

なお、一般に、重合体のSP値が電解液のSP値に近い場合、その重合体はその電解液に膨潤しやすい傾向がある。他方、重合体のSP値が電解液のSP値から離れていると、その重合体はその電解液に膨潤し難い傾向がある。

20

【0045】

ここでSP値とは、溶解度パラメータのことを意味する。

SP値は、Hansen Solubility Parameters A User's Handbook, 2nd Ed (CRC Press)で紹介される方法を用いて算出することができる。

また、有機化合物のSP値は、その有機化合物の分子構造から推算することが可能である。具体的には、SMILEの式からSP値を計算できるシミュレーションソフトウェア（例えば「HSPiP」(<http://www.hansen-solubility.com>)）を用いて計算しうる。また、このシミュレーションソフトウェアでは、SP値は、Hansen SOLUBILITY PARAMETERS A User's Handbook Second Edition、Charles M. Hansenに記載の理論に基づき、求められている。

30

【0046】

[重合体B]

重合体Bは、通常、水溶性の重合体ではなく、水などの分散媒中において粒子状で存在しており、その粒子形状を維持したまま多孔膜に含有される。ただし、重合体Bは、分散媒中および多孔膜内において粒子形状を有していなくてもよい。

また、重合体Bは、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を60質量%以上の割合で含むことを必要とし、任意に、架橋性単量体単位、酸基含有単量体単位およびその他の単量体単位を含み得る。

40

【0047】

[[(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としては、特に限定されることなく、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、ステアシ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

50

レート、n-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。中でも、アクリル酸アルキルエステルが好ましく、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートがより好ましく、n-ブチルアクリレートがさらに好ましい。

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。

【0048】

10

そして、重合体Bにおける(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の割合は、60質量%以上であることが必要であり、65質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることが特に好ましく、99質量%以下であることが好ましく、98質量%以下であることがより好ましく、95質量%以下であることがさらに好ましい。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の割合が、上記範囲の下限値未満であれば、多孔膜のピール強度を十分に得ることができず、上記範囲の上限値超であれば、重合体Bが電解液中に溶出し、リチウムイオン二次電池のレート特性が低下する。

【0049】

[[架橋性単量体単位]]

20

架橋性単量体単位を形成し得る架橋性単量体としては、通常、熱架橋性を有する単量体が挙げられる。より具体的には、架橋性単量体としては、熱架橋性の架橋性基および1分子あたり1つのオレフィン性二重結合を有する単官能性単量体、並びに、1分子あたり2つ以上のオレフィン性二重結合を有する多官能性単量体が挙げられる。

【0050】

熱架橋性の架橋性基の例としては、エポキシ基、N-メチロールアミド基、オキセタニル基、オキサゾリン基、および、これらの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、エポキシ基が、架橋および架橋密度の調節が容易な点でより好ましい。

【0051】

熱架橋性の架橋性基としてエポキシ基を有し、かつ、オレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、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、クロロブ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；並びに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、グリシジルー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、グリシジルー4-メチルー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-メチルー3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシ

30

40

【0052】

熱架橋性の架橋性基としてN-メチロールアミド基を有し、かつオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のメチロール基を有する(メタ)アクリルアミド類などが挙げられる。

ここで、本明細書において、「(メタ)アクリルアミド」とは、アクリルアミドおよび/またはメタクリルアミドを意味する。

【0053】

熱架橋性の架橋性基としてオキセタニル基を有し、かつオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、3-((メタ)アクリロイルオキシメチル)オキセタン、3

50

ー（（メタ）アクリロイルオキシメチル）ー２ートリフロロメチルオキシエタン、３ー（（メタ）アクリロイルオキシメチル）ー２ーフェニルオキシエタン、２ー（（メタ）アクリロイルオキシメチル）オキシエタン、および、２ー（（メタ）アクリロイルオキシメチル）ー４ートリフロロメチルオキシエタンなどが挙げられる。

【００５４】

熱架橋性の架橋性基としてオキサゾリン基を有し、かつオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、２ービニルー２ーオキサゾリン、２ービニルー４ーメチルー２ーオキサゾリン、２ービニルー５ーメチルー２ーオキサゾリン、２ーイソプロペニルー２ーオキサゾリン、２ーイソプロペニルー４ーメチルー２ーオキサゾリン、２ーイソプロペニルー５ーメチルー２ーオキサゾリン、および、２ーイソプロペニルー５ーエチルー２ーオキサゾリンなどが挙げられる。

10

【００５５】

２つ以上のオレフィン性二重結合を有する多官能性単量体の例としては、アリル（メタ）アクリレート、エチレンジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジアリルエーテル、ポリグリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキノンジアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、前記以外の多官能性アルコールのアリルまたはビニルエーテル、トリアリルアミン、メチレンビスアクリルアミド、および、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

20

ここで、本明細書において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートおよび／またはメタアクリレートを意味する。

【００５６】

中でも特に、架橋性単量体としては、N-メチロールアクリルアミド、アリルグリシジルエーテルがより好ましい。

また、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用いてもよい。

【００５７】

なお、重合体Bにおける架橋性単量体単位の割合は、０．１０質量％以上であることが好ましく、０．１５質量％以上であることがより好ましく、０．２０質量％以上であることがさらに好ましく、１．０質量％以上であることが特に好ましく、５．０質量％以下であることが好ましく、４．０質量％以下であることがより好ましく、３．０質量％以下であることがさらに好ましく、２．５質量％以下であることが特に好ましい。重合体Bにおける架橋性単量体単位の割合が上記範囲の下限値以上であれば、重合体Bの機械的強度を高めることができるので、多孔膜のピール強度を高めることができ、上記範囲の上限値以下であれば、多孔膜の耐久性を高めることができる。

30

【００５８】

[[酸基含有単量体単位]]

重合体Bの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、重合体Aと同様の酸基含有単量体を使用することができる。中でも、重合体Bの形状安定性を高める観点からは、カルボン酸基を有する不飽和単量体が好ましく、エチレン性不飽和モノカルボン酸がより好ましく、（メタ）アクリル酸がさらに好ましい。

40

【００５９】

また、重合体Bにおける酸基含有単量体の割合は、０．１質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましく、１質量％以上であることがさらに好ましく、１．５質量％以上であることが特に好ましく、１．５質量％以下であることが好ましく、１．０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることがさらに好ましく、３質量％以下であることが特に好ましい。重合体Bの酸基含有単量体単位の割合が上記範囲の下限値以上であれば、重合体Bの形状安定性を十分に向上させることができ、

50

重合体Bを用いてリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物を調製する際に凝集を防ぐことができる。また、重合体Bの酸基含有単量体単位の割合が上記範囲の上限値以下であれば、重合体Bの親水性溶媒への溶解を抑えられ、重合体Bを用いて調製したリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物の安定性を高めることができる。

【0060】

[[その他の単量体単位]]

さらに、重合体Bは、上述した(メタ)アクリル酸エステル単量体単位、架橋性単量体単位および酸基含有単量体単位以外のその他の単量体単位を含んでいてもよい。そのようなその他の単量体単位としては、芳香族ビニル単量体単位、ニトリル基含有単量体などが挙げられる。

10

【0061】

—芳香族ビニル単量体単位—

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

【0062】

—ニトリル基含有単量体単位—

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

20

【0063】

なお、重合体Bにおけるその他の単量体単位の割合は、0.5質量%以上であることが好ましく、1.0質量%以上であることがより好ましく、1.5質量%以上であることがさらに好ましく、40質量%以下であることが必要であり、10質量%以下であることが好ましい。重合体Bのその他の単量体単位の割合が上記範囲の下限値以上であれば、重合体Bのポリマー強度が上がり、より粉落ちの少ない多孔膜を得ることができ、上記範囲の上限値以下であれば、重合体Bが高温下でも電解液に対する膨潤性を保ちつつ溶出しにくくなるので、二次電池が優れた高温特性を示す。

30

【0064】

[[重合体Bの調製]]

重合体Bは、上述した単量体を含む単量体組成物を重合することにより調製される。ここで、単量体組成物中の各単量体の割合は、通常、所望の重合体Bにおける各単量体単位の割合と同様とする。

40

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

【0065】

[[重合体Bの性状]]

そして、上述した方法で調製した重合体Bは、以下の性状を有することが好ましい。

【0066】

—体積平均粒子径D50—

50

重合体Bの体積平均粒子径D50は、100nm以上であることが好ましく、150nm以上であることがより好ましく、250nm以上であることがさらに好ましく、350nm以上であることが特に好ましく、700nm以下であることが好ましく、500nm以下であることがより好ましく、400nm以下であることがさらに好ましく、380nm以下であることが特に好ましい。重合体Bの体積平均粒子径D50が上記範囲の下限值以上であれば、多孔膜形成過程における組成物の乾燥時に重合体Bのマイグレーションが起き難くなり、多孔膜中の非導電性粒子同士の接着強度が高まり、粉落ちを防止することができる。また、重合体Bの体積平均粒子径D50が上記範囲の上限値以下であれば、重合体Bの比表面積が小さくなり過ぎず、多孔膜中の非導電性粒子同士の接着強度が高くなり、粉落ちを防止することができる。

10

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

【0067】

—電解液膨潤度—

重合体Bの電解液膨潤度は、2.5倍以上であることが好ましく、3.0倍以上であることがより好ましく、6.0倍以下であることが好ましく、5.5倍以下であることがより好ましく、5.0倍以下であることがさらに好ましく、4.0倍以下であることが特に好ましい。重合体Bの電解液膨潤度が上記範囲の下限值以上であれば、二次電池中のリチウムイオンの透過を妨げることがないのでレート特性が向上し、また、重合体Aと併用した際に多孔膜の遷移金属捕捉能をさらに高めることができる。一方、重合体Bの電解液膨潤度が上記範囲の上限値以下であれば、多孔膜のピール強度が向上する。

20

なお、重合体Bの電解液膨潤度は、前述した重合体Aと同様の方法によって調整することができる。

【0068】

[重合体の含有量]

本発明のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物は、上述した重合体Bの含有量に対する上述した重合体Aの含有量の比が、質量基準で、0.2以上であることが必要であり、0.4以上であることが好ましく、0.7以上であることがより好ましく、1.0以上であることがさらに好ましく、9.0以下であることが必要であり、8.0以下であることが好ましく、7.0以下であることがより好ましく、5.0以下であることがさらに好ましい。重合体Bの含有量に対する重合体Aの含有量の比が、上記範囲の下限值以上であれば、重合体Aと重合体Bとを併用した場合であっても重合体Aと重合体Bとの相互作用により多孔膜中での遷移金属捕捉能を高めることができ、上限値以下であれば、多孔膜のピール強度を高めることができる。そして、その結果、二次電池の安全性を高めることができる。さらに、重合体Bの含有量に対する重合体Aの含有量の比が上限値以下であれば、重合体Aと重合体Bとの相互作用による遷移金属捕捉能の向上効果を十分に得ることができる。

30

【0069】

なお、本発明のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物は、重合体Aの含有量が、非導電性粒子100質量部に対して、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、8質量部以上であることが特に好ましく、25質量部以下であることが好ましく、20質量部以下であることがより好ましく、15質量部以下であることがさらに好ましく、13質量部以下であることが特に好ましい。重合体Aの含有量が上記範囲の下限值以上であれば、高い遷移金属捕捉能を発揮する重合体Aを十分な量とし、多孔膜の遷移金属捕捉能を高めて電池特性を向上させることができる。また、重合体Aの含有量が上記範囲の上限値以下であれば、多孔膜のリチウムイオン透過性の悪化を抑制してガーレー値の増加を抑制することができ、かつ、多孔膜中のポリマー成分増加による多孔膜の耐熱収縮性の低下を防止することができ

40

50

る。

【0070】

また、本発明のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物は、重合体Bの含有量が、非導電性粒子100質量部に対して、1質量部以上であることが好ましく、2質量部以上であることがより好ましく、2.5質量部以上であることがさらに好ましく、25質量部以下であることが好ましく、15質量部以下であることがより好ましく、10質量部以下であることがさらに好ましく、8質量部以下であることが特に好ましい。重合体Bの含有量が上記範囲の下限值以上であれば、多孔膜内の成分同士の接着性および多孔膜のピール強度が上昇し、非導電性粒子の脱落を防止できる。一方、重合体Bの含有量が上記範囲の上限值以下であれば、多孔膜のリチウムイオン透過性の悪化を抑制してガーレー値の増加を抑制することができ、かつ、多孔膜中のポリマー成分増加による多孔膜の耐熱収縮性の低下を防止することができる。

10

【0071】

そして、本発明のリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物は、重合体Aと重合体Bとの合計の含有量が、非導電性粒子100質量部当たり、2質量部以上であることが好ましく、4質量部以上であることがより好ましく、6質量部以上であることがさらに好ましく、8質量部以上であることが特に好ましく、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましく、18質量部以下であることが特に好ましい。重合体Aと重合体Bとの合計の含有量が上記範囲の下限值以上であれば、多孔膜の遷移金属捕捉能を十分に高めることができ、また、多孔膜のピール強度を高めることができる。一方、重合体Aと重合体Bとの合計の含有量が上記範囲の上限值以下であれば、多孔膜のリチウムイオン透過性の悪化を抑制してガーレー値の増加を抑制することができ、かつ、多孔膜中のポリマー成分増加による耐熱収縮性の低下を防止することができる。

20

【0072】

[遷移金属捕捉能]

結着材の遷移金属捕捉能は、200質量ppm以上であることが好ましく、350質量ppm以上であることがより好ましく、500ppm以上であることがさらに好ましく、600ppm以上であることが特に好ましい。重合体Aと重合体Bとを併用した結着材の遷移金属捕捉能が上記範囲の下限值以上であれば、該結着材を含有する多孔膜が遷移金属イオンを十分に捕捉することができ、二次電池の耐膨らみ性およびサイクル特性などの寿命特性を優れたものとすることができる。ここで、結着材の遷移金属捕捉能は、高ければ高いほどよいが、結着材を構成する重合体の重合性の観点からは、通常、1000質量ppm以下である。

30

【0073】

ここで、本発明において、重合体Aと重合体Bとを混合した組成物（結着材）の「遷移金属捕捉能」は、「結着材から形成される厚さ500μm、直径12mmのフィルムを、エチルメチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合物を溶媒（エチルメチルカーボネート：エチレンカーボネート＝70：30（質量比））としたコバルト濃度が18質量ppmである塩化コバルト（CoCl₂）溶液に25℃で5日間浸漬した後の、該フィルム中のコバルト濃度（質量ppm）」で定義される。

40

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

【0074】

また、「結着材の遷移金属捕捉能」は、代表的な遷移金属としてコバルトを使用し、遷移金属イオンの捕捉能力を評価した指標である。そして、通常、結着材では、コバルトを

50

用いて求めた遷移金属捕捉能の大小関係は、他の遷移金属に対しても適用可能である。即ち、コバルトを用いて求めた遷移金属捕捉能が大きい結着材は、他の遷移金属（例えば、ニッケルまたはマンガンなど）を捕捉する能力も相対的に高く、また、コバルトを用いて求めた遷移金属捕捉能が低い結着材は、他の遷移金属を捕捉する能力も相対的に低い。

【0075】

なお、結着材の遷移金属捕捉能は、例えば、重合体Aおよび重合体Bの組成、並びに、重合体Aおよび重合体Bの配合比を調節することにより制御することができる。そして、結着材の遷移金属捕捉能は、重合体Aにおける1, 3-ブタジエン等の脂肪族共役ジエン単量体単位の割合を増加させたり、重合温度を下げて重合体Aの脂肪族共役ジエン単量体単位におけるトランス-1, 4結合の割合を高めたり、重合反応時間を長くして重合体Aの分子量を大きくしたり、重合体Bの電解液膨潤度を高めたり、重合体Aおよび重合体Bの配合比を適切な範囲にするなどして、高めることができる。

10

【0076】

<その他の成分>

上記結着材および非導電性粒子以外に多孔膜用組成物に含まれ得るその他の成分としては、分散剤、粘度調整剤、湿潤剤、電解液添加剤などの既知の添加剤が挙げられる。これらは、電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に制限されず、公知のものを使用することができる。また、これらの添加剤は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を任意の比率で組み合わせて使用してもよい。

20

【0077】

[分散剤]

分散剤としては、特に限定されず既知の分散剤を使用することができるが、酸性基含有単量体単位を含む水溶性重合体、並びにそのアンモニウム塩及びアルカリ金属塩が好ましい。ここで、酸性基含有単量体単位とは、酸性基含有単量体を重合して形成される構造単位を示す。また、酸性基含有単量体とは、酸性基を含む単量体を示す。

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

そして、分散剤の配合量は、非導電性粒子100質量部当たり、0.05質量部以上とすることが好ましく、0.1質量部以上とすることがより好ましく、0.15質量部以上とすることがさらに好ましく、2質量部以下とすることが好ましく、1.5質量部以下とすることがより好ましく、1質量部以下とすることがさらに好ましい。

30

【0078】

[粘度調整剤]

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

そして、粘度調整剤の配合量は、非導電性粒子100質量部当たり、0.1質量部以上とすることが好ましく、0.5質量部以上とすることがより好ましく、1質量部以上とすることがさらに好ましく、10質量部以下とすることが好ましく、3質量部以下とすることがより好ましく、2質量部以下とすることがさらに好ましい。

40

【0079】

[湿潤剤]

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

そして、湿潤剤の配合量は、非導電性粒子100質量部当たり、0.05質量部以上とすることが好ましく、0.1質量部以上とすることがより好ましく、0.15質量部以上とすることがさらに好ましく、2質量部以下とすることが好ましく、1.5質量部以下とすることがより好ましく、1質量部以下とすることがさらに好ましい。

50

【0080】

＜リチウムイオン二次電池多孔膜用組成物の調製＞

リチウムイオン二次電池多孔膜用組成物は、上記各成分を分散媒としての水などの親水性溶媒中に溶解または分散させることにより調製することができる。具体的には、上記各成分と親水性溶媒とを、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどの混合機を用いて混合することにより、多孔膜用スラリー組成物を調製することができる。

【0081】

[親水性溶媒]

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

【0082】

(リチウムイオン二次電池用多孔膜)

本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、上述したリチウムイオン二次電池多孔膜用組成物を用いて形成されることを特徴とする。そして、本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、本発明のリチウムイオン二次電池を製造する際の部材として用いられる。具体的には、本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、セパレータ基材の上に形成されてセパレータの一部を構成してもよいし、そのままセパレータとして用いてもよいし、集電体上に設けられた電極合材層の上に形成されて電極の一部を構成してもよい。

そして、本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、特定の結着材を使用しているので、多孔膜が形成されたセパレータ基材または電極合材層との間のピール強度を確保しつつ、二次電池中において遷移金属イオンを良好に捕捉することができる。

【0083】

＜リチウムイオン二次電池用多孔膜の形成＞

本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜は、上述の通り、上記各成分を分散媒としての水などの親水性溶媒中に溶解または分散させてなる多孔膜用組成物を用いて形成することができる。具体的には、多孔膜は、例えば、上述した多孔膜用組成物を適切な基材上に塗布して塗膜を形成し、形成した塗膜を乾燥することにより形成することができる。従って、多孔膜は、多孔膜用組成物中に含まれていた分散媒以外の成分を多孔膜用組成物と同様の比率で含有しており、通常、非導電性粒子と、重合体Aと、重合体Bとを含み、任意に分散剤などのその他の成分をさらに含有する。この多孔膜は、正極活物質を構成する遷移金属を捕捉する能力に優れ、かつ、ピール強度等の性能が確保されている。従って、当該多孔膜を備える二次電池は、例えばLiCoO₂などの遷移金属を含有する正極活物質を含む正極合材層を使用した場合であっても、正極活物質から電解液中に溶出したコバルトイオン等の遷移金属イオンを多孔膜で良好に捕捉することができる。そして、その結果、遷移金属イオンが負極において析出するのを抑制して、優れた寿命特性を発揮することができる。

【0084】

[基材]

多孔膜用組成物を塗布する基材としては、特に限定されず、例えば多孔膜をそのままセパレータとして使用する場合には、離型基材を用いることができる。基材として離型基材を使用する場合には、離型基材の表面に多孔膜用組成物の塗膜を形成し、その塗膜を乾燥

して多孔膜を形成し、多孔膜から離型基材を剥がすことにより、セパレータとして使用し得る多孔膜が自立膜として得られる。そして、この自立膜は、正極活物質から電解液中に溶出した遷移金属イオンを捕捉する機能を有するセパレータとして好適に使用することができる。なお、多孔膜を形成する離型基材としては、特に限定されず、既知の離型基材を用いることができる。

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

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

【0085】

[セパレータ基材]

ここで、多孔膜を形成するセパレータ基材としては、特に限定されないが、有機セパレータなどの既知のセパレータ基材が挙げられる。ここで有機セパレータは、有機材料からなる多孔性部材であり、有機セパレータの例を挙げると、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂などを含む微孔膜または不織布などが挙げられる。中でも、強度に優れることからポリエチレン製の微多孔膜または不織布が好ましい。なお、有機セパレータの厚さは、任意の厚さとすることができ、通常 $0.5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $40\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。

【0086】

[電極基材]

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

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

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

ここで、遷移金属酸化物としては、例えば MnO 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、非晶質 MoO_3 、非晶質 V_2O_5 、非晶質 V_6O_{13} 等が挙げられる。

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

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

【0087】

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

10

20

30

40

50

Mnのリチウム含有複合酸化物 ($\text{Li}(\text{Co Mn Ni})\text{O}_2$)、Ni-Mn-Alのリチウム含有複合酸化物、Ni-Co-Alのリチウム含有複合酸化物、 LiMaO_2 と Li_2MbO_3 との固溶体などが挙げられる。

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

さらに、オリビン型構造を有するリチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、オリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、オリビン型リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4) などの Li_yMdPO_4 で表されるオリビン型リン酸リチウム化合物が挙げられる。ここで、Mdは平均酸化状態が3+である1種類以上の遷移金属を表し、例えばMn、Fe、Co等が挙げられる。また、yは $0 \leq y \leq 2$ を満たす数を表す。さらに、 Li_yMdPO_4 で表されるオリビン型リン酸リチウム化合物は、Mdが他の金属で一部置換されていてもよい。置換しうる金属としては、例えば、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、BおよびMoなどが挙げられる。

【0088】

これらの中でも、リチウムイオン二次電池の高容量化に加えて、リチウムイオン二次電池の出力特性および高温サイクル特性の観点から、リチウムと遷移金属との複合金属酸化物が好ましく、これらの中でも層状構造を有するリチウム含有複合金属酸化物がより好ましく、リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2) がさらに好ましい。

【0089】

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

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

なお、多孔膜用組成物の乾燥後、金型プレスまたはロールプレスなどを用い、多孔膜に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、多孔膜と基材との密着性を向上させることができる。

【0090】

<リチウムイオン二次電池用多孔膜の性状>

そして、上述した方法で形成した多孔膜は、以下の性状を有することが好ましい。

【0091】

[厚さ]

多孔膜の厚さは、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $0.75 \mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $7 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下である。多孔膜の厚さが上記範囲の下限値以上であれば、多孔膜の強度を十分に確保するとともに、正極活物質由来の遷移金属をより十分に捕捉して該多孔膜を用いた二次電池の電池特性を向上させることができる。また、多孔膜の厚さが上記範囲の上限値以下であれば、電解液の拡散性を確保することができるとともに、二次電池を十分に小型化することができる。

【0092】

(リチウムイオン二次電池)

本発明のリチウムイオン二次電池は、遷移金属を含有する正極活物質を含む正極合材層と、上述したリチウムイオン二次電池用多孔膜とを備えることを特徴とする。具体的には、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、セパレータと、電解液とを備え、上述したリチウムイオン二次電池用多孔膜が、正極の正極合材層と負極の負極合材層と

の間に配置されている。そして、本発明のリチウムイオン二次電池では、正極活物質から電解液中に溶出した遷移金属イオンを本発明の多孔膜が効果的に捕捉して、当該遷移金属イオンが負極上で析出するのを抑制することができる。そのため、本発明のリチウムイオン二次電池は、サイクル特性などの寿命特性に優れる。

【0093】

＜正極、負極およびセパレータ＞

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

10

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

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

【0094】

＜電解液＞

20

電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。支持電解質としては、例えば、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。中でも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示すので、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。なお、電解質は1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

【0095】

30

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

40

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

【0096】

＜リチウムイオン二次電池の製造＞

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

50

ど、何れであってもよい。

【実施例】

【0097】

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単量体単位の前記重合体における割合は、別に断らない限り、通常は、その重合体の重合に用いる全単量体に占める当該ある単量体の比率(仕込み比)と一致する。

実施例および比較例において、重合体Aのマイクロ構造、重合体Aおよび重合体Bの体積平均粒子径D50および電解液膨潤度、結着材の遷移金属捕捉能、セパレータのガーレー値増加率、ピール強度および耐熱収縮性、並びに、リチウムイオン二次電池の高温サイクル特性およびレート特性を、下記の方法で測定および評価した。

【0098】

<重合体Aのマイクロ構造>

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

【0099】

<重合体Aおよび重合体Bの体積平均粒子径D50>

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

【0100】

<重合体Aおよび重合体Bの電解液膨潤度>

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

なお、電解液としては、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とをEC:DEC=1:2(20℃での容積比)で混合してなる混合溶媒に、支持電解質としてのLiPF₆を1mol/リットルの濃度で溶解させたものを用いた。

【0101】

<結着材の遷移金属捕捉能>

結着材の水分散液(固形分濃度:15質量%)をテフロン(登録商標)シャーレに注ぎ、25℃で5日間乾燥させた後、直径12mmの大きさに打ち抜き、厚さ500μm、直径12mmのフィルムを試験片として得て、重量を測定した。次いで、溶媒(エチルメチルカーボネート:エチレンカーボネート=70:30(質量比))に支持電解質としてのLiPF₆を1mol/リットルの濃度で溶解させて得た電解液をガラス容器に10g入れ、さらに試験片を浸漬させて25℃で24時間静置し、試験片を十分に電解液に膨潤させた。そして、前述の電解液と同一の組成からなる電解液に塩化コバルト(無水)(CoCl₂)を溶解し、コバルト濃度が18質量ppmである(塩化コバルト濃度が40質量ppmである)塩化コバルト溶液を調製した。次に、前述の電解液で膨潤させた試験片が入ったガラス容器に前述の塩化コバルト溶液10gを入れ、試験片を塩化コバルト溶液に浸漬させ、25℃で5日間静置した。その後、試験片を取り出し、ジエチルカーボネートで試験片を十分に洗浄し、試験片表面に付着したジエチルカーボネートを十分に拭き取った後、その試験片の重量を測定した。その後、試験片をテフロン性ビーカーに入れ、硫酸お

10

20

30

40

50

よび硝酸（硫酸：硝酸＝0.1：2（体積比））を添加し、ホットプレートで加温して、試験片が炭化するまで濃縮した。さらに、硝酸および過塩素酸（硝酸：過塩素酸＝2：0.2（体積比））を添加した後、過塩素酸およびフッ化水素酸（過塩素酸：フッ化水素酸＝2：0.2（体積比））を添加し、白煙が出るまで濃縮した。次いで、硝酸および超純水（硝酸：超純水＝0.5：10（体積比））を添加し、加温した。放冷後、定容し定容溶液とした。この定容溶液を用い、ICP質量分析計（PerkinElmer社製「ELAN DRS II」）で、前記定容溶液中のコバルト量を測定した。そして、前記定容溶液中のコバルト量を前記試験片の重量で割ることで、遷移金属捕捉能としての試験片中のコバルト濃度（質量ppm）を求めた。このコバルト濃度が高いほど、結着材自体の単位質量あたりの遷移金属捕捉能が高いことを示す。

10

【0102】

<セパレータのガーレー値増加率>

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

20

- A：ガーレー値の増加率 ΔG が15%未満
- B：ガーレー値の増加率 ΔG が15%以上25%未満
- C：ガーレー値の増加率 ΔG が25%以上35%未満
- D：ガーレー値の増加率 ΔG が35%以上

【0103】

<セパレータのピール強度>

作製したセパレータを、幅10mm×長さ100mmの長方形に切り出し、多孔膜側の面にセロハンテープ（JIS Z1522に規定されるもの）を貼り付け、試験片とした。次に、試験片のセロハンテープを試験台に固定した状態で、セパレータ基材の一端を垂直方向に引張り速度10mm/分で引っ張って剥がしたときの応力を測定した。測定を3回行い、その平均値を求めてこれをピール強度とし、以下の基準で評価した。ピール強度の値が大きいほど、多孔膜とセパレータ基材との結着力が大きい、すなわち密着性に優れることを示す。

30

- A：ピール強度が100N/m以上
- B：ピール強度が75N/m以上100N/m未満
- C：ピール強度が50N/m以上75N/m未満
- D：ピール強度が50N/m未満

【0104】

<セパレータの耐熱収縮性>

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

40

- A：熱収縮率が1%未満
- B：熱収縮率が1%以上5%未満
- C：熱収縮率が5%以上10%未満
- D：熱収縮率が10%以上

【0105】

50

<リチウムイオン二次電池の高温サイクル特性>

製造した放電容量45mAhの5セルのラミネートセルについて、45℃雰囲気下で、0.5Cの定電流法によって、4.35Vに充電して3Vまで放電する充放電サイクルを200サイクル繰り返す試験（高温サイクル試験）を行った。その際、上記充放電サイクルを3サイクル繰り返した後、放電容量C0を測定し、上記充放電サイクルを200サイクル繰り返した後（高温サイクル試験終了後）、放電容量C1を測定した。そして、5セルの平均値を測定値として、3サイクル終了時の放電容量C0に対する200サイクル終了時の放電容量C1の割合（ $=C1/C0 \times 100\%$ ）を放電容量保持率 ΔC として求め、以下の基準で評価した。この放電容量保持率 ΔC が高いほど、高温サイクル特性が優れていることを示す。

- A：放電容量保持率 ΔC が85%以上
- B：放電容量保持率 ΔC が80%以上85%未満
- C：放電容量保持率 ΔC が75%以上80%未満
- D：放電容量保持率 ΔC が75%未満

【0106】

<リチウムイオン二次電池のレート特性>

製造した放電容量45mAhのラミネートセルについて、25℃雰囲気下、0.2Cの定電流で4.35Vまで充電し、0.2Cの定電流で3.0Vまで放電する充放電サイクルと、25℃雰囲気下、0.2Cの定電流で4.35Vまで充電し、1.0Cの定電流で3.0Vまで放電する充放電サイクルとをそれぞれ行った。0.2Cにおける放電容量に対する1.0Cにおける放電容量の割合（ $=（1.0Cにおける放電容量）/（0.2Cにおける放電容量） \times 100\%$ ）を容量変化率 $\Delta C'$ として求め、以下の基準で評価した。この容量変化率 $\Delta C'$ が大きいほど、レート特性が優れていることを示す。

- A：容量変化率 $\Delta C'$ が85%以上
- B：容量変化率 $\Delta C'$ が80%以上85%未満
- C：容量変化率 $\Delta C'$ が75%以上80%未満
- D：容量変化率 $\Delta C'$ が75%未満

【0107】

（実施例1）

<重合体Aの調製>

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、脂肪族共役ジエン単量体としての1,3-ブタジエン100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3.0部、イオン交換水100.0部、および、重合開始剤としての過硫酸カリウム0.25部を入れ、十分に攪拌した後、65℃に加温して重合を開始した。重合開始から6時間目から16時間目の間に過硫酸カリウム0.1部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.0部、イオン交換水50.0部を連続添加した。その後、単量体の消費量が95.0%になった時点で冷却して反応を停止し、粒子状の重合体Aを含む水分散液を得た。

そして、得られた重合体Aのミクロ構造、体積平均粒子径D50および電解液膨潤度を測定した。結果を表1に示す。

【0108】

<重合体Bの調製>

攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水70部、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム（花王ケミカル社製、製品名：エマル（登録商標）2F）0.15部、並びに重合開始剤としてペルオキシ二硫酸アンモニウム0.5部を、それぞれ供給し、気相部を窒素ガスで置換し、60℃に昇温した。

一方、別の容器でイオン交換水50.0部、分散剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、並びに、（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93.8部、酸基含有単量体としてのメタクリル酸2.0部、架橋性単量体としてのN-メチロールアクリルアミド1.2部、ニトリル基含有単量体としてのアクリロニトリル2.0部、および架橋性単量体としてのアリルグリシジルエーテル1.0部を混

合して単量体混合物を得た。この単量体混合物を4時間かけて前記反応器に連続的に添加して重合を行った。添加中は60℃で反応を行った。添加終了後、さらに70℃で3時間攪拌して反応を終了し、粒子状の重合体Bを含む水分散液を製造した。

得られた重合体Bの体積平均粒子径D50および電解液膨潤度を測定した。結果を表1に示す。なお、得られた重合体Bのガラス転移温度は-45℃であった。

【0109】

<結着材の調製>

前述の重合体Aを固形分相当で10.0部と、前述の重合体Bを固形分相当で5.0部とを混合した結着材について、遷移金属捕捉能を測定した。結果を表1に示す。

【0110】

<多孔膜用組成物の調製>

非導電性粒子としての硫酸バリウム（体積平均粒子径D50：0.55μm、比表面積：5.5m²/g）100部、および分散剤としてのポリカルボン酸アンモニウム塩0.5部に対し、固形分濃度が50質量%となるように水を添加し、メディアレス分散装置を用いて硫酸バリウムを分散させた。その後、ここに、粘度調整剤としての固形分濃度が15質量%のポリアクリルアミド水溶液（添加すると溶解する）を、固形分濃度が1.5質量%となるように添加して混合した。次いで、前述の重合体Aを固形分相当で10.0部、前述の重合体Bを固形分相当で5.0部および湿潤剤を0.2部それぞれ添加し、固形分濃度が40質量%となるように水を混合し、スラリー状の多孔膜用組成物を調製した。

【0111】

<セパレータの作製>

湿式法により製造された、幅250mm、長さ1000m、厚さ12μmの単層のポリエチレン製のセパレータ基材上に、前述の多孔膜用組成物を、乾燥後の厚さが2.0μmになるようにグラビアコーターを用いて20m/minの速度で塗布し、次いで50℃の乾燥炉で乾燥して多孔膜を有するセパレータを作製し、これを巻き取った。作製したセパレータの単位面積当たりの重合体Aおよび重合体Bの合計の含有量は、固形分相当で0.18g/m²であった。

そして、得られたセパレータのガーレー値増加率、ピール強度および耐熱収縮性を評価した。結果を表1に示す。

【0112】

<正極の調製>

正極活物質としてのLiCoO₂（体積平均粒子径D50：12μm）100部、導電材としてのアセチレンブラック（電気化学工業社製「HS-100」）2部、正極合材層用結着材としてのポリフッ化ビニリデン（クレハ社製「#7208」）を固形分相当で2部を、N-メチルピロリドン中で混合して全固形分濃度が70%となる量とし、さらにこれらをプラネタリーミキサーにより混合し、正極用スラリー組成物を調製した。

そして、得られた正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ20μmのアルミ箔の上に、乾燥後の膜厚が150μm程度になるように塗布し、乾燥して正極原反を得た。この乾燥は、アルミ箔を0.5m/分の速度で60℃のオーブン内を2分間かけて搬送することにより行った。その後、正極原反をロールプレスで圧延して、正極合材層の厚みが95μmの正極を得た。

【0113】

<負極の調製>

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、1,3-ブタジエン33.5部、イタコン酸3.5部、スチレン62部、2-ヒドロキシエチルアクリレート1部、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部、イオン交換水150部および重合開始剤としてのペルオキシ二硫酸カリウム0.5部を入れ、十分に攪拌した後、50℃に加温して重合を開始した。重合転化率が96%になった時点で冷却し反応を停止して、負極合材層用結着材（スチレン-ブタジエン共重合体（SBR））を含む混合物を得た。上記負極合材層用結着材を含む混合物に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH8に調整した後、

10

20

30

40

50

加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。その後、30℃以下まで冷却し、所望の負極合材層用結着材を含む水分散液を得た。

次に、負極活物質としての人造黒鉛（体積平均粒子径D50：15.6μm）100部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩（日本製紙社製「MAC350HC」）の2%水溶液を固形分相当で1部、および、イオン交換水を混合して固形分濃度68%に調整した後、25℃で60分間混合した。さらにイオン交換水で固形分濃度62%に調整した後、25℃で15分間混合した。上記混合液に、上記の負極合材層用結着材（SBR）を固形分相当で1.5部およびイオン交換水を入れ、最終固形分濃度52%となるように調整し、さらに10分間混合した。これを減圧下で脱泡処理して流動性の良い負極用スラリー組成物を調製した。

10

そして、得られた負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ20μmの銅箔の上に、乾燥後の膜厚が150μm程度になるように塗布し、乾燥して負極原反を得た。この乾燥は、銅箔を0.5m/分の速度で60℃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、負極原反をロールプレスで圧延して、負極合材層の厚みが100μmの負極を得た。

【0114】

＜リチウムイオン二次電池の製造＞

電池の外装として、アルミニウム包材外装を用意した。上記で得られた正極を、集電体の正極合材層未塗工部分が1.5cm×3.8cm、集電体の正極合材層塗工部分が2.8cm×3.8cmとなるように正極全体で4.3cm×3.8cmに切り出し、集電体側の表面がアルミニウム包材外装に接するように配置した。そして、正極合材層の面上に、上記で得られた3.5cm×4.5cmに切り出したセパレータを多孔膜が正極側を向くように配置した。さらに、上記で得られたプレス後の負極を、集電体の負極合材層未塗工部分が1.5cm×4.0cm、集電体の負極合材層塗工部分が3.0cm×4.0cmとなるように負極全体で4.5cm×4.0cmに切り出し、これをセパレータ上に、負極合材層側の表面がセパレータに向かい合うよう配置した。そして、電解液（溶媒：エチレンカーボネート（EC）／エチルメチルカーボネート（EMC）／ビニレンカーボネート（VC）＝68.5／30／1.5（体積比）、支持電解質：濃度1MのLiPF₆）を空気が残らないように注入した。さらに、アルミニウム包材の開口を密封するために、150℃のヒートシールをしてアルミニウム包材外装を閉口し、放電容量45mAhのラミネートセルとしてのリチウムイオン二次電池を製造した。

20

30

そして、得られたリチウムイオン二次電池について、高温サイクル特性およびレート特性の測定・評価を行った。結果を表1に示す。

【0115】

（実施例2）

結着材の調製時および多孔膜用組成物の調製時に、重合体Aの配合量（固形分相当）を8.0部、重合体Bの配合量（固形分相当）を7.0部にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして、結着材、多孔膜用組成物、セパレータ、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

40

【0116】

（実施例3）

結着材の調製時および多孔膜用組成物の調製時に、重合体Aの配合量（固形分相当）を12.5部、重合体Bの配合量（固形分相当）を2.5部にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして、結着材、多孔膜用組成物、セパレータ、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

【0117】

（実施例4）

結着材の調製時および多孔膜用組成物の調製時に、重合体Aの配合量（固形分相当）を

50

20.0部、重合体Bの配合量（固形分相当）を2.5部にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして、結着材、多孔膜用組成物、セパレータ、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

【0118】

（実施例5）

結着材の調製時および多孔膜用組成物の調製時に、重合体Aの配合量（固形分相当）を3.0部、重合体Bの配合量（固形分相当）を7.0部にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして、結着材、多孔膜用組成物、セパレータ、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

10

【0119】

（実施例6）

結着材の調製時および多孔膜用組成物の調製時に、重合体Aの配合量（固形分相当）を2.0部、重合体Bの配合量（固形分相当）を1.0部にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして、結着材、多孔膜用組成物、セパレータ、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

【0120】

（実施例7）

重合体Bの調製時に、n-ブチルアクリレートの配合量を85.8部、アクリロニトリルの配合量を10.0部にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして、結着材、多孔膜用組成物、セパレータ、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

20

【0121】

（実施例8）

重合体Aの調製時に、1,3-ブタジエンの配合量を98部に変更し、酸基含有単量体としてのメタクリル酸を2部配合した以外は実施例1と同様にして、結着材、多孔膜用組成物、セパレータ、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

30

【0122】

（比較例1）

結着材の調製時および多孔膜用組成物の調製時に、重合体Aの配合量を15.0部、重合体Bの配合量を0部にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして、結着材、多孔膜用組成物、セパレータ、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

【0123】

（比較例2）

結着材の調製時および多孔膜用組成物の調製時に、重合体Aの配合量を0部、重合体Bの配合量を15.0部にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして、結着材、多孔膜用組成物、セパレータ、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

40

【0124】

（比較例3）

結着材の調製時および多孔膜用組成物の調製時に、重合体Aの配合量を13.6部、重合体Bの配合量を1.4部にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして、結着材、多孔膜用組成物、セパレータ、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

【0125】

（比較例4）

50

重合体 B の調製時に、n-ブチルアクリレートの配合量を 52.8 部、アクリロニトリルの配合量を 0 部、スチレンの配合量を 43.0 部にそれぞれ変更した以外は実施例 1 と同様にして、結着材、多孔膜用組成物、セパレータ、正極、負極およびリチウムイオン二次電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0126】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
非導電性粒子	種類	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム
	配合量 [質量部]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	100	100
重合体A	組成	1,3-ブタジエン [質量%]	1,3-ブタジエン [質量%]	1,3-ブタジエン [質量%]	1,3-ブタジエン [質量%]	1,3-ブタジエン [質量%]	1,3-ブタジエン [質量%]	1,3-ブタジエン [質量%]	1,3-ブタジエン [質量%]	1,3-ブタジエン [質量%]	1,3-ブタジエン [質量%]	1,3-ブタジエン [質量%]	1,3-ブタジエン [質量%]
		メタクリル酸 [質量%]	メタクリル酸 [質量%]	メタクリル酸 [質量%]	メタクリル酸 [質量%]	メタクリル酸 [質量%]	メタクリル酸 [質量%]	メタクリル酸 [質量%]	メタクリル酸 [質量%]	メタクリル酸 [質量%]	メタクリル酸 [質量%]	メタクリル酸 [質量%]	メタクリル酸 [質量%]
		1,3-ブタジエン単位におけるトランス-1,4結合の割合 [モル%]	59	59	59	59	59	59	60	59	-	59	59
		1,3-ブタジエン単位におけるシス-1,4結合の割合 [モル%]	23	23	23	23	23	23	24	23	-	23	23
		1,3-ブタジエン単位における1,2結合の割合 [モル%]	18	18	18	18	18	18	16	18	-	18	18
		体積平均粒子径D50 [nm]	120	120	120	120	120	120	120	120	-	120	120
重合体B		電解液膨潤度 [倍]	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.0	2.2	-	2.2	2.2
		配合量 [質量部]	10.0	8.0	12.5	20.0	3.0	2.0	10.0	15.0	0	13.6	10.0
	組成	α-ブチルアクリレート [質量%]	93.8	93.8	93.8	93.8	93.8	93.8	93.8	-	93.8	93.8	93.8
		N-メチロールアクリルアミド [質量%]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	-	1.2	1.2	1.2
		アリルグリジリエーテル [質量%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0
		メタクリル酸 [質量%]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	2.0	2.0	2.0
重合体B		アクリロニトリル [質量%]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	10.0	2.0	-	2.0	2.0	-
		スチレン [質量%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43.0
		体積平均粒子径D50 [nm]	370	370	370	370	370	370	350	370	-	370	150
		電解液膨潤度 [倍]	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	5.2	3.7	-	3.7	2.8
重合体B		配合量 [質量部]	5.0	7.0	2.5	2.5	7.0	1.0	5.0	0	15.0	1.4	5.0
		重合体Bの配合量に対する重合体Aの配合量の比 (質量基準)	2.0	1.1	5.0	8.0	0.43	2.0	2.0	-	0.0	9.7	2.0
重合体Aと重合体Bとの合計配合量 [質量部]		15.0	15.0	15.0	22.5	10.0	3.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		遷移金属捕捉能 [質量ppm]	633	694	610	587	569	633	746	696	497	303	565
セパレータ		カーレーバ増加率	A	A	A	B	A	A	A	A	C	A	A
		ピール強度	A	A	A	C	A	C	B	A	D	A	D
		耐熱収縮性	A	A	A	B	A	A	A	A	B	B	A
		高温サイクル特性	A	A	A	A	B	B	A	A	B	C	B
リチウムイオン二次電池		レート特性	A	A	A	B	A	A	A	A	C	A	B
			A	A	A	B	A	A	A	A	C	A	B

【 0 1 2 7 】

表1より、脂肪族共役ジエン単量体単位を85質量%超の割合で含む重合体Aと、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を60質量%以上の割合で含む重合体Bとを含み、重合体Bの含有量に対する重合体Aの含有量の比が、質量基準で、0.2以上9.0以下で

10

20

30

40

50

ある実施例 1～8 では、遷移金属捕捉能に優れた結着材、リチウムイオン透過性、ピール強度および耐熱収縮性に優れたセパレータ、および、高温サイクル特性およびレート特性に優れたリチウムイオン二次電池を得られることが分かる。

一方、表 1 より、重合体 B を添加しない比較例 1、重合体 B の含有量に対する重合体 A の含有量の比が、質量基準で、9.0 を超える比較例 3、および、重合体 B の（メタ）アクリル酸エステル単量体単位の含有量が 60 質量%未満である比較例 4 では、ピール強度に優れたセパレータが得られないことが分かる。

また、表 1 より、重合体 A を添加しない比較例 2 では、遷移金属捕捉能に優れた結着材が得られず、高温サイクル特性およびレート特性に優れたリチウムイオン二次電池を得られないことが分かる。

10

さらに、表 1 の実施例 1～6 より、重合体 A および重合体 B の配合比率および配合量を調整することにより、結着材の単位質量当たりの遷移金属捕捉能および多孔膜全体としての遷移金属捕捉能と、セパレータのイオン透過性、ピール強度および耐熱収縮性とを高い次元で並立させ、高温サイクル特性およびレート特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られることが分かる。なお、多孔膜全体としての遷移金属捕捉能とは、結着材の単位質量当たりの遷移金属捕捉能と、結着材配合量との双方の影響を受けるパラメータである。

【産業上の利用可能性】

【0128】

本発明によれば、ピール強度等の性能を確保しつつ、正極活物質から電解液中に溶出したコバルトイオン等の遷移金属イオンを捕捉する能力に優れた多孔膜を形成することが可能なりチウムイオン二次電池多孔膜用組成物が得られる。

20

また、本発明によれば、正極活物質から電解液中に溶出したコバルトイオン等の遷移金属イオンを捕捉する能力およびピール強度等の性能の双方に優れたリチウムイオン二次電池用多孔膜が得られる。

さらに、本発明によれば、サイクル特性などの寿命特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H01M 10/058 (2010.01) H01M 10/056
H01M 10/058

審査官 富士 美香

(56)参考文献 韓国公開特許第10-2008-0034218 (KR, A)
米国特許第03737482 (US, A)
米国特許第04959408 (US, A)
特開2014-175055 (JP, A)
特表2010-520095 (JP, A)
特開2014-060149 (JP, A)
特開2009-026733 (JP, A)
特開2008-016313 (JP, A)
特開昭58-102465 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/16
H01M 4/00-4/62
H01M 10/052
H01M 10/0566
H01M 10/058