

(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
2015年6月11日(11.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/083790 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) *C08F 14/22* (2006.01)
B32B 5/30 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
B32B 27/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082118
- (22) 国際出願日: 2014年12月4日(04.12.2014)
- (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 2013-253241 2013年12月6日(06.12.2013) JP
特願 2014-019824 2014年2月4日(04.02.2014) JP
特願 2014-131691 2014年6月26日(26.06.2014) JP
特願 2014-157052 2014年7月31日(31.07.2014) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 深谷 倫行(FUKATANI Tomoyuki). 北原 隆宏(KITAHARA Takahiro). 市川 賢治(ICHIKAWA Kenji). 岩松 裕子(IWAMATSU Yuuko). 井口 貴視(IGUCHI Takashi). 内田 一暢(UCHIDA Kazunobu). 齋田 知秀(SAITA Tomohide).
- (72) 発明者: 一坂 俊樹(ICHISAKA Toshiaki) (死亡).
- (72) 発明者: 藤澤 学(FUJISAWA Manabu).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SEPARATOR FOR SECONDARY BATTERY, AND SECOND BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用セパレータ及び二次電池

(57) Abstract: The present invention is a separator for a secondary battery, said separator comprising a porous substrate and a composite porous membrane formed atop the porous substrate and being characterized in that the composite porous membrane includes a fluorine-containing polymer, which includes a vinylidene fluoride-based polymerization unit and a tetrafluoroethylene-based polymerization unit, and at least one type of inorganic particle selected from the group consisting of metal oxide particles and metal hydroxide particles, and the fluorine-containing polymer includes a vinylidene fluoride-based polymerization unit constituting at least 40 mol% of all polymerization units, and has a weight average molecular weight of 200,000-2,000,000, the content of said fluorine-containing polymer being at most 50 mass% of the composite porous membrane.

(57) 要約: 本発明は、多孔性基材と、前記多孔性基材上に形成された複合多孔質膜とからなり、上記複合多孔質膜は、ビニリデンフルオライドに基づく重合単位及びテトラフルオロエチレンに基づく重合単位を含む含フッ素重合体と、金属酸化物粒子及び金属水酸化物粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機粒子とを含み、上記含フッ素重合体は、ビニリデンフルオライドに基づく重合単位を全重合単位中40モル%以上含み、重量平均分子量が20万~200万であり、上記含フッ素重合体の含有量が、複合多孔質膜中50質量%以下であることを特徴とする二次電池用セパレータである。



WO 2015/083790 A1

明 細 書

発明の名称：二次電池用セパレータ及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用セパレータ及び二次電池に関する。より詳しくは、リチウム二次電池等の二次電池に好適なセパレータ及びそれを用いた二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池に代表される非水系二次電池は、高エネルギー密度であり、携帯電話・ノートパソコンといった携帯用電子機器の主電源として広範に普及している。また、電気自動車（EV）をはじめ、地球温暖化対策の決めの1つとして期待されている。リチウム二次電池には、更なる高エネルギー密度化が求められており、電池特性の更なる改善が求められている。また同時に、安全性の確保も技術的な課題となっている。

[0003] リチウム二次電池は、正極と負極との間に非水電解液を、要すればセパレータを介して配置するものが基本構造である。セパレータは、正極と負極の間に介在して両極活物質の接触を防止するとともに、その空孔内に電解液を流通させることにより電極間のイオン伝導の通路を形成する。また、セパレータには、正極－負極間での短絡等の原因により電池内に異常電流が流れ、電流を遮断して、過大な電流を阻止する機能（シャットダウン機能）を有することが求められており、セパレータは通常の電池の使用温度を超えた場合に、微多孔膜を閉塞することによりシャットダウンする。

[0004] 従来、セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなる微多孔性ポリオレフィンフィルム等の多孔質膜が一般的に使用されてきた。しかし、これらのポリオレフィン系多孔質膜は熱収縮性が高いことから、高温での寸法安定性が低いという問題があり、リチウムイオン二次電池の異常加熱によってセパレータ内の空孔が閉塞された後も電池の内部温度が上昇した場合には、セパレータが熱収縮及び破損を起こして、内部短絡が起こり、発火

等につながる危険性が懸念される。これら高温下での電池の安全性の向上のために、セパレータの耐熱性改善が求められている。

[0005] セパレータの耐熱性（熱安定性）を改善する方法の一つとして、多孔質膜に、無機微粒子とバインダーポリマーからなる耐熱層を積層することが行われている。

例えば、特許文献1および2には、バインダーポリマーとしてフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体又はそのブレンド物を用いて、無機微粒子とバインダーポリマーの複合多孔質膜をセパレータ上に積層することが提案されている。

[0006] このように、セパレータ上に耐熱層を形成させることで、セパレータの高温での寸法安定性が向上し、電池の熱的安定性の改善が期待できる。しかし、上記の特許文献1および2に記載のフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体は通常80℃以上でカーボネート溶媒系の電解液に溶解する。このため、高温での電池作動環境下においては、バインダーポリマーによる無機微粒子間の結着が失われた結果、耐熱層が崩壊、脱落することが懸念され、セパレータの耐熱性向上の効果に寄与しない可能性が高い。また、セパレータと耐熱層の接着性も著しく低下して電池性能が劣化することも避けられない。

[0007] 一方、特許文献3においては、電解液膨潤性の低いアラミドポリマーと無機微粒子の混合物を、耐熱層としてセパレータ上に形成することが提案されている。しかし、アラミドポリマーに含まれるような極性官能基は、正極／セパレータ界面において酸化分解反応を起こして電池の性能劣化を引き起こす可能性が高い。今後、リチウム二次電池のさらなる高エネルギー密度化に向けて、電池の作動電圧の高電圧化が進むことが予想される中で、セパレータ上の耐熱層中のバインダーポリマーにおいても耐酸化性に優れた材料が求められている。

[0008] 特許文献4においては、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体又はそのブレンド物をセパレータ上の複合多

孔質膜のバインダーポリマーとして用いることが提案されているものの、セパレータの耐熱性及び高温での寸法安定性の向上効果については言及されていない。特許文献4の実施例では、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなるフッ化ビニリデン系ポリマーと金属酸化物が90／10質量%の比率からなる複合多孔質膜をポリオレフィン系セパレータ上に形成させているが、複合膜中におけるバインダーポリマーの比率が高いことから、セパレータの耐熱性向上効果は発現されない。

[0009] また、無機微粒子とバインダーの複合多孔質膜が積層されたセパレータでは、複合多孔質膜のセパレータに対する接着性も重要な問題となってくる。複合多孔質膜とセパレータの接着性が不十分であった場合、電極とセパレータを捲回してセルを組み立てるプロセスで歩留まりを低下させる恐れや、セパレータを所定のサイズに打ち抜くプロセスにおいて複合多孔質膜から粉落ちが発生し、その後の電池の作動環境下において電池性能の低下を引き起こす恐れがある。

[0010] 上述の接着性に影響を与える因子の一つとして、バインダーポリマーの分子量が考えられる。しかし、特許文献1～2及び特許文献4などでは、セパレータ上に形成される複合多孔質膜用のバインダーポリマーに関して、接着性の観点から好ましいと思われる分子量に関する規定が全くなされていない。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特表2008-524824号公報
特許文献2：特表2011-515799号公報
特許文献3：特開2008-266593号公報
特許文献4：国際公開第2011/096564号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明の目的は、優れた耐熱性及びイオン伝導性を有しており、熱による収縮が少なく、高温でも電解液に膨潤しにくく、しかも、バインダーポリマーと金属酸化物粒子および金属水酸化物粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機粒子からなる複合多孔質膜が多孔質体に強固に接着している、二次電池用セパレータを提供することにある。

本発明の目的は、また、高温環境下でも安全に作動させることができる二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、特定の含フッ素重合体をバインダーとして使用し、多量の金属酸化物粒子および金属水酸化物粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機粒子を多孔質基材上に保持させることによって、上記の課題が解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の二次電池用セパレータは、イオン伝導性が高いと同時に、多量の無機粒子が多孔質基材上に保持されていることから、耐熱性に優れ、熱による収縮も少ない。しかも、多量の無機粒子が多孔質基材上に保持されているにもかかわらず、多孔質基材から複合多孔質膜が脱落しにくいという驚くべき効果を奏する。

[0014] すなわち、本発明は、多孔性基材と、上記多孔性基材上に形成された複合多孔質膜とからなり、上記複合多孔質膜は、ビニリデンフルオライドに基づく重合単位及びテトラフルオロエチレンに基づく重合単位を含む含フッ素重合体と、金属酸化物粒子および金属水酸化物粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機粒子とを含み、上記含フッ素重合体は、ビニリデンフルオライドに基づく重合単位を全重合単位中40モル%以上含み、重量平均分子量が20万～200万であり、上記含フッ素重合体の含有量が、複合多孔質膜中50質量%以下であることを特徴とする二次電池用セパレータである。

[0015] 上記複合多孔質膜は、更に、有機系粒子を含むことが好ましい。

[0016] 上記多孔性基材は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミ

ド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルおよびポリアセタールからなる群より選択される少なくとも１種の樹脂からなることが好ましい。

[0017] 上記無機粒子の含有量は、複合多孔質膜中５０～９９質量％であることが好ましい。

[0018] 本発明はまた、上述の二次電池用セパレータ、正極、負極及び非水電解液を備える二次電池でもある。

発明の効果

[0019] 本発明の二次電池用セパレータは、優れた耐熱性及びイオン伝導性を有しており、熱による収縮が少なく、高温でも電解液に膨潤しにくく、しかも、バインダーポリマーと金属酸化物粒子および金属水酸化物粒子からなる群より選択される少なくとも１種の無機粒子とからなる複合多孔質膜が多孔質体に強固に接着している。

従って、本発明の二次電池用セパレータを備える二次電池は、高温環境下でも安定して作動させることができ、耐久性も高い。また、ハイレート特性に優れ、高電圧で充放電を繰り返しても抵抗が増加しにくい。

本発明の二次電池は、高温環境下でも安定して作動させることができ、耐久性も高い。また、ハイレート特性に優れ、高電圧で充放電を繰り返しても抵抗が増加しにくい。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0021] 本発明は、多孔性基材と、上記多孔性基材上に形成された複合多孔質膜とからなり、上記複合多孔質膜は、ビニリデンフルオライドに基づく重合単位及びテトラフルオロエチレンに基づく重合単位を含む含フッ素重合体と、金属酸化物粒子および金属水酸化物粒子からなる群より選択される少なくとも１種の無機粒子とを含み、上記含フッ素重合体は、ビニリデンフルオライドに基づく重合単位を全重合単位中４０モル％以上含み、重量平均分子量が２０万～２００万であり、上記含フッ素重合体の含有量が、複合多孔質膜中５０質量％以下であることを特徴とする二次電池用セパレータである。

このため、本発明の二次電池用セパレータは、優れた耐熱性及びイオン伝導性を有しており、熱による収縮が少なく、高温でも電解液に膨潤しにくく、しかも、バインダーポリマーと金属酸化物粒子および金属水酸化物粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機粒子からなる複合多孔質膜が多孔性基材に強固に接着している。

[0022] 本発明のセパレータは、多孔性基材と、上記多孔性基材上に形成された複合多孔質膜とからなる。

上記複合多孔質膜は、含フッ素重合体と金属酸化物粒子および金属水酸化物粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機粒子とを含む。

上記複合多孔質膜は、更に、有機系粒子を含むことが好ましい。

[0023] 上記含フッ素重合体は、ビニリデンフルオロライド（V d F）に基づく重合単位（以下、「V d F 単位」ともいう。）及びテトラフルオロエチレン（T F E）に基づく重合単位（以下、「T F E 単位」ともいう。）を含む。

[0024] 上記含フッ素重合体は、V d F 単位を全重合単位中40モル%以上含む。上記含フッ素重合体が、V d F 単位を上記範囲量含むことにより、高電圧での耐久性（耐酸化性）とイオン伝導性に優れる。また、全重合単位中におけるV d F 単位が40モル%よりも低くなると、多孔性基材に接着しなくなる。V d F 単位の含有量は、全重合単位中50モル%以上が好ましく、95モル%以下が好ましく、93モル%以下がより好ましい。

[0025] 上記含フッ素重合体は、T F E 単位を全重合単位中5～60モル%含むことが好ましい。

T F E 単位を上記範囲量含むことにより、高電圧での耐久性（耐酸化性）とイオン伝導性に優れる。T F E 単位の含有量は、全重合単位中7モル%以上がより好ましく、50モル%以下がより好ましい。

[0026] 上記含フッ素重合体の組成は、NMR分析装置を用いて測定することができる。

[0027] 上記含フッ素重合体は、V d F 単位及びT F E 単位の外に、V d F 及びT F E と共重合し得る単量体に基づく重合単位を含むものであってもよい。本発

明の効果を達成するためには、V d FとT F Eとの共重合体で充分であるが、上記共重合体の優れた耐酸化性、イオン伝導性ならびに非水電解液膨潤性を損なわない程度にそれらと共重合しうる単量体を更に共重合させて、接着性を更に向上させることができる。

[0028] 上記V d F及びT F Eと共重合し得る単量体に基づく重合単位の含有量は、上記含フッ素重合体の全重合単位に対して10モル%以下が好ましく、3.0モル%未満がより好ましい。10モル%を超えると、一般的にV d FとT F Eの共重合体の結晶性が著しく低下し、その結果耐非水電解液膨潤性が過度に増大する傾向がある。

[0029] 上記V d F及びT F Eと共重合し得る単量体としては、特開平6-172452号公報に記載されているような不飽和二塩基酸モノエステル、例えばマレイン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノエチルエステル、マレイン酸、無水マレイン酸やビニレンカーボネート等、また特開平7-201316号公報に記載されているような、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-OPO_3M$ (M はアルカリ金属を表す)やアミン系極性基である $-NHR^a$ 、 $-NR^bR^c$ (R^a 、 R^b 、 R^c はアルキル基を表す)、アミド基 ($-CO-NRR'$ (R 及び R' は同一又は異なって、夫々水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。))、アミド結合 ($-CO-NR''-$ (R'' は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基を表す。))、カルボニル基等の親水性極性基を有する化合物が挙げられる。

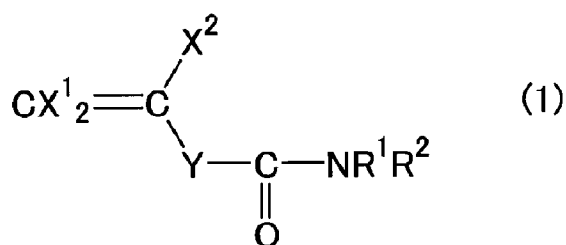
これら親水性極性基を有する化合物の中でも、アミド基及びカルボニル基を有する化合物が好ましく、アミド基を有する化合物が特に好ましい。

[0030] アミド基を有する化合物において、該アミド基は、 $-CO-NRR'$ で表される基である。 R 及び R' は同一又は異なって、夫々水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基である。 R 及び R' がアルキル基である場合、鎖状でも、環状でも、分岐していてもよい。上記アルキル基の炭素数は1~30であることが好ましい。より好ましくは1~20である。上記置換基として

は、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 30 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 30 のアリアル基等が挙げられる。

[0031] 上記アミド基を有する化合物は、分子内に 1 個以上の重合性炭素－炭素二重結合と、1 個以上のアミド基とを有するものであれば特に限定されないが、下記一般式 (1) :

[0032] [化1]



[0033] (式中、 X^1 は、同一又は異なって、夫々水素原子、又は、置換基を有してもよいアルキル基を表す。 X^2 は、水素原子、又は、置換基を有してもよいアルキル基を表す。 Y は、単結合、又は、置換基を有してもよいアルキレン基を表す。 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、夫々水素原子、又は、置換基を有してもよいアルキル基を表す。) で表される、分子内に重合性炭素－炭素二重結合とアミド基とを 1 個ずつ有する単量体であることが好ましい。上記一般式 (1) 中の X^1 は、水素原子又はアルキル基である。上記一般式 (1) 中の 2 つの X^1 は、同じであってもよく、互いに異なってもよい。上記アルキル基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。また、上記アルキル基は鎖状でも、環状でも、分岐していてもよい。上記アルキル基としては、上記 R 及び R' について述べたものと同様のものを挙げるができる。

[0034] 上記 X^1 としては、水素原子、ハロゲン原子が好ましく、水素原子が特に好ましい。

上記一般式 (1) 中の X^2 は、水素原子又はアルキル基である。上記アルキル基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。また、上記アルキル基は鎖状でも、環状でも、分岐していてもよい。上記アルキル基としては、上記 X^1 について述べたものと同様のものを挙げるができる。上記 X

²としては、中でも、水素原子、メチル基が好ましい。

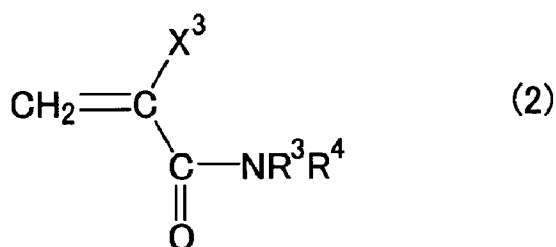
[0035] 上記一般式（１）中のＹは、単結合又はアルキレン基である。上記アルキレン基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。また、上記アルキレン基は鎖状でも、環状でも、分岐していてもよい。上記アルキレン基の炭素数は１～３０であることが好ましい。より好ましくは１～２５である。

[0036] 上記置換基としては、上記Ｘ^１について述べたものと同様のものを挙げることができる。

上記一般式（１）中のＲ^１及びＲ^２は、水素原子又はアルキル基である。Ｒ^１及びＲ^２は、同じであってもよく、互いに異なってもよい。上記アルキル基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。また、上記アルキル基は鎖状でも、環状でも、分岐していてもよい。上記アルキル基としては、上記Ｘ^１について述べたものと同様のものを挙げるができる。上記Ｒ^１及びＲ^２としては、中でも、水素原子、ハロゲン原子が好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0037] 上記アミド基を有する化合物としては、中でも、下記一般式（２）：

[0038] [化2]



[0039] （式中、Ｘ^３は、水素原子又はメチル基を表す。Ｒ^３及びＲ^４は、同一又は異なって、夫々水素原子、又は、置換基を有してもよいアルキル基を表す。）で表される（メタ）アクリルアミド類が好ましい。上記一般式（２）におけるＲ^３及びＲ^４の具体例は、上記一般式（１）におけるＲ^１及びＲ^２について述べたものと同様である。

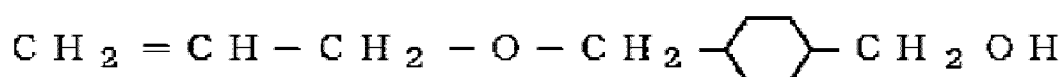
[0040] 上記（メタ）アクリルアミド類としては、（メタ）アクリルアミド及びその誘導体を挙げることができる。具体的には、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－

メチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-tert-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-フェニル（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、4-アクロイルモルホリン、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等を挙げることができる。この中でも、特にN-tert-ブチルアクリルアミドが好ましい。

[0041] アミド結合を有する化合物において、該アミド結合は $-\text{CO}-\text{NR}''$ で表される結合であり、 $-\text{CO}-\text{NR}''-\text{CO}-$ で表される結合であってもよい。R''は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基を表す。アルキル基及び置換基としてはアミド基を有する化合物におけるRとして挙げたアルキル基及び置換基と同じであってよい。上記アミド結合を有する化合物としては、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアセトアミド誘導体；マレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド誘導体が挙げられる。これらのなかでも、N-ビニルアセトアミドが好ましい。

[0042] 上記VdF及びTFEと共重合し得る単量体としては、また、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^d)-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Y}$ （Yは親水性極性基、またR^dはアルキル基を表す）等も挙げることができる。更に、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ （ $3 \leq n \leq 8$ ）、

[0043] [化3]

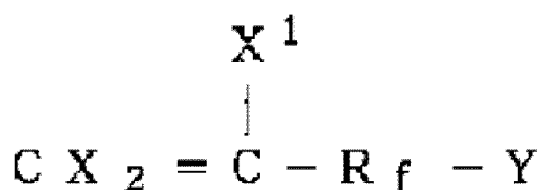


[0044] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ ($1 \leq n \leq 14$)、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{H}$ ($1 \leq n \leq 14$) 等の水酸化アリルエーテルモノマーや、カルボキシル化及び／又は $(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$ ($3 \leq n \leq 8$) で置換されるアリルエーテル及びエステルモノマー、例えば $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 等も同様に共重合可能な単量体として使用できる。

[0045] ところで、以上のような極性基等を含む化合物以外でもフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の結晶性を少し低下させ材料に柔軟性を与えることにより接着性が向上しうることがこれまでの研究より類推できるようになった。これより、例えばエチレン、プロピレン等の不飽和炭化水素系モノマー ($\text{CH}_2=\text{CHR}$ 、Rは水素原子、アルキル基又はCl等のハロゲン) や、フッ素系モノマーである3フッ化塩化エチレン、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、ヘキサフルオロイソブテン、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (nは1以上の整数)、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (nは1以上の整数)、 $\text{CH}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$ (nは1以上の整数)、更に $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_m-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (m、nは1以上の整数) も使用可能である。

そのほか式：

[0046] [化4]



[0047] (式中、Yは $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸塩、カルボキシエステル基又はエポキシ基、X及びX¹は同じか又は異なりいずれも水素原子又はフッ

素原子、 R_f は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基又は炭素数1～40のエーテル結合を含有する2価の含フッ素アルキレン基を表す)で示される少なくとも1種の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体も使用可能である。これらの単量体を1種又は2種以上共重合することにより、更に接着性が向上し、充放電を繰り返し行っても良好な充放電サイクル特性が得られる。

これら単量体の中でも、柔軟性と耐薬品性の観点から、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンがより好ましい。

[0048] 上記含フッ素重合体が、VdF/TFE/HFPの3元共重合体の場合、(VdF+TFE)単位/HFP単位がモル比で90/10～99/1であり、かつ、VdF/TFE単位がモル比で40/60～95/5であることが好ましい。

HFP単位は、10モル%を超えると電解液への膨潤性が過度に高くなるおそれがある。好ましいHFP単位の含有量は5モル%以下、さらには4モル%以下である。HFP単位の含有量の好ましい下限は1モル%である。

[0049] このように上記含フッ素重合体は、VdF単位及びTFE単位の他に、他の重合単位を含むものであってもよいが、VdF単位及びTFE単位のみからなることがより好ましい。

[0050] 上記含フッ素重合体は、重量平均分子量(ポリスチレン換算)が20万～200万である。上記重量平均分子量が上述の範囲内であると、多孔性基材に対する複合多孔質膜の接着性を向上させることができる。

上記重量平均分子量は、30万以上が好ましく、190万以下が好ましく、170万以下がより好ましく、150万以下が更に好ましい。

上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミドを用い50℃で測定して得られる値である。

[0051] 上記含フッ素重合体は、融点が100～240℃であることが好ましい。上

記融点は、 110°C 以上がより好ましく、 120°C 以上が更に好ましい。

上記融点は、示差走査熱量測定（DSC）装置を用い、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対する温度として求めることができる。

[0052] 上記含フッ素重合体を製造する方法としては、例えば、重合単位である VdF 及び TFE の単量体や、重合開始剤等の添加剤を適宜混合して、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等を行う方法等、公知の方法を採用することができる。なかでも、後処理の容易さ等の点から水系の懸濁重合、乳化重合が好ましい。

[0053] 乳化重合により含フッ素重合体を製造すると、含フッ素重合体の粒子及び水を含む水性ディスパージョンが得られる。この水性ディスパージョンの分散安定性を向上させるためにさらに界面活性剤を添加してもよい。これによって、水性ディスパージョンを長期間（例えば 1 週間超、1 ヶ月超、6 ヶ月または 1 年超）貯蔵保存した場合や、水性ディスパージョンの輸送時に過度の振動が加わった場合においても、粒子が凝集して $1\ \mu\text{m}$ 以上の粒径の粗大な粒子が生成したり、または粒子の沈降が起こったりすることがなく、貯蔵安定性に優れ、かつ輸送過程での振動に対しても安定な水性ディスパージョンを得ることができる。また、水性ディスパージョンの表面張力を低下させることもでき、例えば表面張力値を $30\ \text{mN}/\text{m}$ 以下とすることができる。後述するように、水性ディスパージョンに無機粒子を添加することにより複合多孔質膜を形成するための分散液（スラリー状塗工液）を調製することができるのであるが、水性ディスパージョンの表面張力を低下させることによって、含フッ素重合体の粒子だけでなく、無機粒子についても、良好に分散した分散液を得ることができる。優れた分散性を有する分散液は、多孔性基材への浸透性が高く、得られる複合多孔質膜が均一性に優れるという効果も達成される。

[0054] 水性ディスパージョンに添加する界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分

子界面活性剤又はそれらの組み合わせを使用することができる。ノニオン性界面活性剤としては、非フッ素化ノニオン性界面活性剤であることが好ましく、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタンアルキレート、ポリオキシエチレンドルビタンモノアルキレート、エチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体、ポリオキシエチレンアリールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル等を挙げることができる。アニオン性界面活性剤としては、非フッ素化アニオン性界面活性剤であることが好ましく、例えば高級アルコールの硫酸エステルのナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルホスホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエステル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル塩、モノアルキルサクシネートスルホン酸塩、ジアルキルサクシネートスルホン酸塩等を挙げることができる。カチオン性界面活性剤としては、非フッ素化カチオン性界面活性剤であることが好ましく、例えばアルキルピリジニウムクロリド、アルキルアンモニウムクロリド、アルキルイミダゾリン、アルキルアンモニウムハイドライド等を挙げることができる。両性界面活性剤としては、非フッ素化両性界面活性剤であることが好ましく、例えばアルキルイミダゾリウムベタイン、アミドアルキルベタイン等を挙げることができる。高分子界面活性剤としては、ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリメタクリル酸塩、ポリメタクリル酸アンモニウム、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等を挙げることができる。

斯かる界面活性剤の中でも、含フッ素重合体の粒子及び無機粒子を分散させる効果が高いことから、ノニオン性界面活性剤が好ましく、非フッ素化ノニオン性界面活性剤であることがより好ましい。さらに、熱分解したときに有害な有機芳香族化合物（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）に変換されて大気汚染を引き起こす懸念や臭気面での懸念もない観点から、

式： $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

(Rは炭素数8～18の飽和もしくは不飽和の炭化水素基、nは5～18の整数を示す)で表され、分子中のオキシエチレン含量が60～75質量%であるポリオキシエチレンアルキルエーテルがより好ましい。上記炭化水素基がフッ素原子を含まないことは、その用語の通常の意味から当然である。

また、斯かる界面活性剤の中でも、含フッ素重合体の粒子及び無機粒子を分散させる効果が高いことから、非フッ素化ノニオン性界面活性剤及び非フッ素化アニオン性界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、非フッ素化ノニオン性界面活性剤がより好ましく、非フッ素化ノニオン性界面活性剤及び非フッ素化アニオン性界面活性剤の組み合わせが更に好ましい。

[0055] 無機粒子を配合する前の水性ディスパージョンは、上記界面活性剤を0.1～5質量%含むことが好ましく、0.3～4質量%含むことがより好ましく、0.5～3質量%含むことが更に好ましい。界面活性剤濃度が5質量%を超えると、セパレータの耐酸化性が低下して電気特性に悪影響を与えるおそれがある。界面活性剤濃度が0.1質量%未満では、水性ディスパージョンの貯蔵安定性が十分に向上されなかったり、長期の貯蔵保存時や輸送時に粗大粒子の凝集または沈降が生じたりするおそれがある。

[0056] 無機粒子を配合する前の水性ディスパージョンは、塗工プロセスでの生産性(塗工効率)向上の観点から含フッ素重合体(固形分換算)の濃度が10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、また貯蔵安定性の観点から60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましい。

[0057] 上記含フッ素重合体の含有量は、複合多孔質膜中50質量%以下である。50質量%を超えると、複合多孔質膜中の気孔度が下がりすぎて、セパレータとしてのイオン透過機能が果たされなくなる。

上記含フッ素重合体の含有量は、無機粒子間の接着が不十分となり、複合多孔質膜の機械的物性が著しく低下するおそれがある点で、複合多孔質膜中1

質量%以上であることが好ましい。

上記含フッ素重合体の含有量は、複合多孔質膜中45質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上が更に好ましく、4質量%以上であることが特に好ましい。

[0058] 上記複合多孔質膜は、金属酸化物粒子および金属水酸化物粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機粒子を含む。上記無機粒子の含有量は、複合多孔質膜中50～99質量%であることが好ましい。上記無機粒子の含有量が上述の範囲内であると、リチウムイオンの透過を妨げない気孔径ならびに気孔度を有する複合多孔質膜が積層されたセパレータを得ることができる。更に、耐熱性が高く、熱による収縮が少ないセパレータを実現できる。上記無機粒子の含有量は、複合多孔質膜中55質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、98質量%以下がより好ましく、97質量%以下が更に好ましく、96質量%以下が特に好ましい。

上記無機粒子は、平均粒子径が20 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以下がより好ましく、5 μm 以下が更に好ましい。上記平均粒子径の下限は、0.001 μm が好ましい。

上記平均粒子径は、透過型電子顕微鏡、レーザー式粒度分布測定装置などにより測定して得られる値である。

[0059] 上記金属酸化物粒子としては、セパレータのイオン伝導性、シャットダウン効果を向上させる観点からアルカリ金属またはアルカリ土類金属以外の金属酸化物が好ましく、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化バナジウムおよび酸化銅からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0060] 上記金属酸化物粒子は、平均粒子径が20 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以下がより好ましく、5 μm 以下が更に好ましい。上記平均粒子径の下限は、0.001 μm が好ましい。

上記平均粒子径は、透過型電子顕微鏡により測定して得られる値である。

[0061] 特に好ましい金属酸化物粒子は、イオン伝導性に優れる点から、平均粒子径

が5 μm 以下の酸化アルミニウム粒子又は酸化ケイ素粒子である。

[0062] 上記金属酸化物粒子の含有量は、複合多孔質膜中50～99質量%であることが好ましい。上記金属酸化物粒子の含有量が上述の範囲内であると、リチウムイオンの透過を妨げない気孔径ならびに気孔度を有する複合多孔質膜が積層されたセパレータを得ることができる。更に、耐熱性が高く、熱による収縮が少ないセパレータを実現できる。

上記金属酸化物粒子の含有量は、複合多孔質膜中55質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、98質量%以下がより好ましく、97質量%以下が更に好ましく、96質量%以下が特に好ましい。

[0063] 上記金属水酸化物粒子としては、セパレータのイオン伝導性、シャットダウン効果を向上させる観点から、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物が好ましく、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化クロム、水酸化ジルコニウムおよび水酸化ニッケルからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0064] 上記金属水酸化物粒子は、平均粒子径が20 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以下がより好ましく、5 μm 以下が更に好ましい。上記平均粒子径の下限は、0.001 μm が好ましい。

上記平均粒子径は、透過型電子顕微鏡により測定して得られる値である。

[0065] 上記金属水酸化物粒子の含有量は、複合多孔質膜中50～99質量%であることが好ましい。上記金属水酸化物粒子の含有量が上述の範囲内であると、リチウムイオンの透過を妨げない気孔径ならびに気孔度を有する複合多孔質膜が積層されたセパレータを得ることができる。更に、耐熱性が高く、熱による収縮が少ないセパレータを実現できる。

上記金属水酸化物粒子の含有量は、複合多孔質膜中55質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、98質量%以下がより好ましく、97質量%以下が更に好ましい。

[0066] 上記複合多孔質膜は、更に、有機系粒子を含むことが好ましい。上記有機系粒子としては、非導電性の架橋ポリマーが好ましく、架橋ポリスチレン、架

橋ポリメタクリレート、架橋アクリレートがより好ましい。

[0067] 上記有機系粒子は、平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。上記平均粒子径の下限は、 $0.001\mu\text{m}$ が好ましい。

上記平均粒子径は、透過型電子顕微鏡により測定して得られる値である。

[0068] 上記有機系粒子の含有量は、複合多孔質膜中 $0\sim49$ 質量%であることが好ましい。上記有機系粒子の含有量が上述の範囲内であると、リチウムイオンの透過を妨げない気孔径ならびに気孔度を有する複合多孔質膜が積層されたセパレータを得ることができる。

上記有機系粒子の含有量は、複合多孔質膜中 2 質量%以上がより好ましく、 5 質量%以上が更に好ましく、 37 質量%以下がより好ましく、 35 質量%以下が更に好ましい。

[0069] 上記複合多孔質膜は、上述した含フッ素重合体、無機粒子以外に、他の成分を更に含んでいてもよい。他の成分としては、他の樹脂やゴム等が挙げられる。

併用する好ましい樹脂としては、例えば、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルニトリル、ポリアミドイミド、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、VdF/HFP共重合体樹脂の1種または2種以上などが挙げられる。

併用する好ましいゴムとしては、例えば、VdF/HFP共重合体ゴム、VdF/TFE/HFP共重合体ゴム、アクリルゴムなどの1種または2種以上が挙げられる。これらのゴムは、架橋されていてもされていなくてもよい。

[0070] 併用する樹脂またはゴムとして、特に好ましいものは、イオン伝導性の向上の点からはアクリルゴムが、またイオン伝導性の向上と耐酸化性の向上の点からは、VdF/HFP共重合体ゴム、VdF/TFE/HFP共重合体ゴム、VdF/HFP樹脂が挙げられる。

[0071] VdF/HFP共重合体ゴムは、VdF単位/HFP単位がモル比で $80/$

20～65／35であることが好ましい。

VdF／TFE／HFP共重合体ゴムは、VdF単位／HFP単位／TFE単位がモル比で80／5／15～60／30／10であることが好ましい。

VdF／HFP樹脂は、VdF単位／HFP単位がモル比で98／2～85／15であることが好ましい。

VdF／HFP樹脂は、融点が100～200℃であることが好ましい。

[0072] 他の樹脂またはゴムの配合量は、上記含フッ素重合体100質量部に対して好ましくは400質量部以下、より好ましくは200質量部以下、更に好ましくは150質量部以下である。下限は目的とする効果によって異なるが、10質量部程度である。

[0073] 上記複合多孔質膜は、多孔性基材の上に設けられていることが好ましく、多孔質基材上に直接設けられていることがより好ましい。

また、上記複合多孔質膜は、上記多孔性基材の片側のみに設けられてもよく、両側に設けられてもよい。また、複合多孔質膜は、上記複合多孔質膜が設けられる多孔性基材の全部を覆うように設けられてもよく、一部のみを覆うように設けられてもよい。

[0074] 上記複合多孔質膜の重量は、該複合多孔質膜を多孔性基材の片側のみに形成する場合には、0.5～50.0g／m²の範囲が好ましい。0.5g／m²より少ないと電極との接着性が充分でなくなることがある。また、50.0g／m²より多いと、イオン伝導を素子し電池の負荷特性が低下する傾向にあるので好ましくない。多孔性基材の表裏両面に上記複合多孔質膜を形成する場合の上記含フッ素重合体の重量は、0.1～6.0g／m²が好ましい。

[0075] 上記の多孔性基材とは、内部に空孔ないし空隙を有する基材を意味する。このような基材としては、微多孔膜や、不織布、上条シート等の繊維状物からなる多孔性シート、あるいは、これら微多孔膜や多孔性シートに他の多孔性層を1層以上積層させた複合多孔質膜等を挙げることができる。なお、微多孔膜とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となった

膜を意味する。

[0076] 多孔性基材を構成する材料は、電気絶縁性を有する有機材料あるいは無機材料のいずれでも使用できる。特に、基材にシャットダウン機能を付与する観点からは、基材の構成材料として熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。ここで、シャットダウン機能とは、電池温度が高まった場合に、熱可塑性樹脂が溶解して多孔性基材の孔を閉塞することによりイオンの移動を遮断し、電池の熱暴走を防止する機能をいう。熱可塑性樹脂としては、融点200℃未満の熱可塑性樹脂が適当であり、特にポリオレフィンが好ましい。

[0077] ポリオレフィンを用いた多孔性基材としてはポリオレフィン微多孔膜が好適である。ポリオレフィン微多孔膜としては、十分な力学物性とイオン透過性を有した、従来の非水系二次電池用セパレータに適用されているポリオレフィン微多孔膜を用いることができる。そして、ポリオレフィン微多孔膜は、上述したシャットダウン機能を有するという観点から、ポリエチレンを含むことが好ましい。

[0078] ポリオレフィンの重量平均分子量は10万～500万のものが好適である。重量平均分子量が10万より小さいと、十分な力学物性を確保するのが困難となる場合がある。また、500万より大きくなると、シャットダウン特性が悪くなる場合や、成形が困難になる場合がある。

[0079] このようなポリオレフィン微多孔膜は、例えば以下の方法で製造可能である。すなわち、(i) 溶融したポリオレフィン樹脂をTダイから押し出してシート化する工程、(ii) 上記シートに結晶化処理を施す工程、(iii) シートを延伸する工程、及び(iv) シートを熱処理する工程を順次実施して、微多孔膜を形成する方法が挙げられる。また、(i) 流動パラフィン等の可塑剤と一緒にポリオレフィン樹脂を溶融し、これをTダイから押し出し、これを冷却してシート化する工程、(ii) シートを延伸する工程、(iii) シートから可塑剤を抽出する工程、及び(iv) シートを熱処理する工程を順次実施して微多孔膜を形成する方法等も挙げられる。

[0080] 繊維状物からなる多孔性シートとしては、ポリエチレンテレフタレート等の

ポリエステル、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、芳香族ポリアミドやポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド等の耐熱性高分子等からなる繊維状物、あるいは、これらの繊維状物の混合物からなる多孔性シートを用いることができる。

[0081] 上記多孔性基材は、更に機能層を積層した複合多孔性基材であってもよい。上記複合多孔性基材は、機能層によってさらなる機能付加が可能となる点で好ましい。機能層としては、例えば耐熱性を付与するという観点では、耐熱性樹脂からなる多孔質層や、耐熱性樹脂及び無機フィラーからなる多孔質層を用いることができる。耐熱性樹脂としては、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、及びポリエーテルイミドから選ばれる1種又は2種以上の耐熱性高分子が挙げられる。無機フィラーとしては、アルミナ等の金属酸化物や、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物等を好適に使用できる。なお、複合化の手法としては、多孔性シートに機能層をコーティングする方法、接着剤で接合する方法、熱圧着する方法等が挙げられる。

[0082] 本発明における多孔性基材としては、上述したなかでも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルおよびポリアセタールからなる群より選択される少なくとも1種の樹脂からなることが好ましい。

[0083] 本発明において、多孔性基材の膜厚は、良好な力学物性と内部抵抗を得る観点から、5～50 μm の範囲が好ましい。

[0084] 本発明のセパレータは、上記多孔性基材の上に上記複合多孔質膜を積層することにより製造することができる。積層方法としては、特に限定されず、従来公知の方法を採用してよい。具体的には、上記含フッ素重合体、無機粒子及び必要に応じてその他の成分を溶剤あるいは水に溶解又は分散させ得られた溶液又は分散液を多孔性基材にロールコーティングする方法、上記溶液又は分散液に多孔性基材をディッピングする方法、上記溶液又は分散液を多孔

性基材に塗工し更に適切な凝固液に浸漬し作製する方法が好ましい。また、予め上記複合多孔質膜からなるフィルムを作製し、当該フィルムと多孔性基材とをラミネート等の方法により、積層してもよい。上記複合多孔質膜からなるフィルムを作製する方法としては、上記含フッ素重合体、上記無機粒子及び必要に応じてその他の成分を溶剤に溶解又は分散した溶液又は分散液をポリエステルフィルムやアルミフィルム等の平滑な表面を有するフィルム上にキャストしたのち剥離するという手法が例示できる。

[0085] 上記溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶剤；アセトン等のケトン系溶剤；テトラヒドロフラン等の環状エーテル系溶剤等が使用できる。また、上記含フッ素重合体及び必要に応じて配合するその他の成分を水に分散して用いてもよい。

[0086] 上記含フッ素重合体及び無機粒子を含む溶液又は分散液は、水系の場合、乳化重合等により得られた含フッ素重合体の水性分散液に、無機粒子と、粘度調製用の増粘剤（安定化剤）とを配合して調製したものであってもよい。上記増粘剤（安定化剤）としては、カルボキシアルキルセルロース、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース等が挙げられる。

得られた上記溶液又は分散液を多孔性基材上に塗布して、乾燥し、複合多孔質膜を形成するとよい。

[0087] 上記含フッ素重合体及び無機粒子を含む溶液又は分散液は、溶剤系の場合、乳化重合等により得られた含フッ素重合体の水性分散液を凝析し、乾燥して、含フッ素重合体の粉末としたものと、無機粒子と、溶剤とを配合して調製したものであってもよい。

得られた上記溶液又は分散液を多孔性基材上に塗布して、乾燥し、複合多孔質膜を形成するとよい。

[0088] 上記多孔質基材上に上記複合多孔質膜を形成する方法としては、上記含フッ素重合体、上記無機粒子及び水を含む分散液（スラリー状塗工液）を公知の方法により多孔質基材上に塗工し、乾燥させる方法が好適である。上記スラリー状塗工液には、上述した有機系粒子、増粘剤等が含まれていてもよい。

- [0089] 上記スラリー状塗工液は、上記含フッ素重合体を0.5～25質量%含むことが好ましく、1質量%以上含むことがより好ましく、20質量%以下含むことがより好ましい。上記含フッ素重合体の濃度は、含フッ素重合体と無機粒子と水の配合比に応じて調整することができる。
- [0090] 上記スラリー状塗工液は、上記無機粒子を1～60質量%含むことが好ましく、2質量%以上含むことがより好ましく、55質量%以下含むことがより好ましい。上記無機粒子の濃度は、含フッ素重合体と無機粒子と水の配合比に応じて調整することができる。
- [0091] 上記スラリー状塗工液が有機系粒子を含む場合、1～60質量%含むことが好ましく、2質量%以上含むことがより好ましく、55質量%以下含むことがより好ましい。上記有機系粒子の濃度は、含フッ素重合体と無機粒子と水の配合比に応じて調整することができる。
- [0092] 上記スラリー状塗工液が増粘剤を含む場合、0.1～20質量%含むことが好ましい。上記増粘剤の濃度は、スラリー状塗工液への増粘剤の添加量に応じて調整することができる。
- [0093] 上記スラリー状塗工液は、水の存在下に、VdF及びTFEを乳化重合して、水及び含フッ素重合体を含む分散液を得る工程、及び、得られた分散液に無機粒子を添加する工程を含む製造方法により、好適に製造することができる。VdF及びTFEに加えて、VdF及びTFEと共重合し得る単量体を重合してもよい。VdF及びTFEと共重合し得る単量体については、上述したとおりである。また、必要に応じて、上述した有機系粒子、増粘剤等を添加してもよい。また、乳化重合の後、得られた分散液を濃縮又は希釈して、含フッ素重合体の濃度を調整する工程を含むことも好ましい。
- [0094] 含フッ素重合体及び水を含む分散液は、水及び界面活性剤の存在下に、VdF及びTFEを乳化重合する工程を含む製造方法により特に好適に製造することができる。上記製造方法において、VdF及びTFEに加えて、VdF及びTFEと共重合し得る単量体を重合してもよい。VdF及びTFEと共重合し得る単量体については、上述したとおりである。

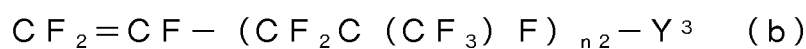
[0095] 上記界面活性剤としては、従来公知の界面活性剤を使用することができるが、フッ素化界面活性剤は、難分解性のため環境中への蓄積が懸念され、環境に与える影響が大きい。また、非フッ素化界面活性剤は、含フッ素重合体を製造する工程で、連鎖移動剤として機能する為、重合体の分子量を上げることが困難である。本発明者が鋭意検討した結果、反応性フッ素化界面活性剤を使用することによって、環境へ影響を与えることなく、高分子量の含フッ素重合体を製造することが見出された。反応性界面活性剤であっても、非フッ素化反応性界面活性剤を使用すると、高分子量の含フッ素重合体を製造することができない。また、環境に与える影響が小さく、しかも、反応性フッ素化界面活性剤はVdF及びTFEなどと共重合され、消費されるため、実質的にフッ素化界面活性剤を含んでいない含フッ素重合体および水を含む分散液を製造することができる、という利点があることから、上記界面活性剤として、反応性フッ素化界面活性剤のみを使用することが好ましい。

[0096] 上記反応性フッ素化界面活性剤は、水に対して10～1000ppmの量とすることが好ましく、50ppm以上とすることがより好ましく、500ppm以下とすることがより好ましい。

[0097] 上記反応性フッ素化界面活性剤としては、下記式(a)～(e)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、式(e)で表される化合物であることがより好ましい。



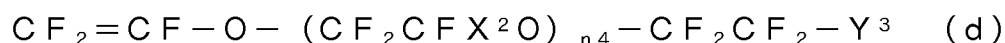
(式中、 $n1$ は、1～10の整数を表し、 Y^3 は、 $-\text{SO}_3\text{M}^1$ 又は $-\text{COOM}^1$ を表し、 M^1 は、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。)



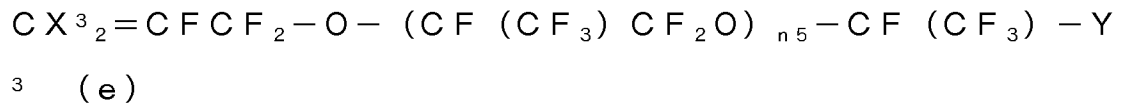
(式中、 $n2$ は、1～5の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)



(式中、 X^2 は、F又は CF_3 を表し、 $n3$ は、1～10の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)



(式中、 n_4 は、1～10の整数を表し、 Y^3 及び X^2 は、前記定義と同じ。)



(式中、各 X^3 は、同一であり、F又はHを表す。 n_5 は、0又は1～10の整数を表し、 Y^3 は、前記定義と同じ。)

上記アルカリ金属としては、Na、K等が挙げられる。

[0098] 上記式(a)において、上記 n^1 は、5以下の整数であることが好ましく、2以下の整数であることがより好ましい。上記 Y^3 は、適度な水溶性及び界面活性を得られる点で、 $-COOM^1$ であることが好ましく、 M^1 は、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

[0099] 上記式(a)で表される化合物としては、例えば、 $CF_2 = CFCF_2COOM^1$ (式中、 M^1 は上記定義と同じ。)が挙げられる。

[0100] 上記式(b)において、上記 n^2 は、乳化能の点で、3以下の整数であることが好ましく、 Y^3 は、適度な水溶性及び界面活性が得られる点で、 $-COOM^1$ であることが好ましく、 M^1 は、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

[0101] 上記式(c)において、上記 n^3 は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記 Y^3 は、適度な水溶性及び界面活性が得られる点で、 $-COOM^1$ であることが好ましく、上記 M^1 は、分散安定性がよくなる点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

[0102] 上記式(d)において、上記 X^2 は、界面活性能の点で、 $-CF_3$ であることが好ましく、上記 n^4 は、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記 Y^3 は、適度な水溶性と界面活性が得られる点で $-COOM^1$ であることが好ましく、上記 M^1 は、H又は NH_4 であることが好ましい。

[0103] 上記式(d)で表される化合物としては、例えば、 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOM^1$ (式中、 M^1 は、H、 NH_4 又はアルカリ金

属を表す。)が挙げられる。

[0104] 上記式 (e) において、上記 n^5 は乳化能の点で 0 又は 1 ~ 5 の整数であることが好ましく、0、1 又は 2 であることがより好ましく、0 又は 1 であることが更に好ましい。上記 Y^3 は、適度な水溶性と界面活性が得られる点で $-COOM^1$ であることが好ましく、上記 M^1 は、不純物として残留しにくく、得られた成形体の耐熱性が向上する点で、H 又は NH_4 であることが好ましい。

[0105] 上記式 (e) で表される化合物としては、例えば、 $CH_2=CF CF_2 OCF (CF_3) CF_2 OCF (CF_3) COOM^1$ (式中、 M^1 は上記定義と同じ。) が挙げられる。

[0106] 上記乳化重合は、更に、パラフィンの存在下に実施することが好ましい。パラフィンが存在することにより、生成した含フッ素重合体が乳化重合に使用する重合槽や攪拌翼に付着することを防ぐことができ、高分子量の含フッ素重合体を得ることができる。

[0107] 上記製造方法は、更に、乳化重合により得られた分散液に、非フッ素化ノニオン性界面活性剤、非フッ素化アニオン性界面活性剤及び非フッ素化カチオン性界面活性剤からなる群より選択される少なくとも 1 種の非フッ素化界面活性剤を添加する工程を含むことが、分散安定性の観点から好ましい。この工程は、無機粒子を添加する工程の前に実施してもよいし、後に実施してもよいが、無機粒子を添加する工程の前に実施することが好ましい。上記非フッ素化界面活性剤は、分散液に対して 0.1 ~ 5 質量%となるように添加することが好ましい。より好ましくは、0.2 ~ 4.5 質量%であり、更に好ましくは 0.3 ~ 4 質量%である。上記非フッ素化界面活性剤として好ましいものは、上述したとおりである。

[0108] 上記製造方法により、VdF 単位及び TFE 単位を含む含フッ素重合体の粒子を含有する分散液を得ることができる。更に、フッ素化界面活性剤を実質的に含まない分散液を製造することも可能である。上記製造方法により得られる分散液は、通常、上記含フッ素重合体を 10 ~ 60 質量%含む。

[0109] 反応性フッ素化界面活性剤の存在下に乳化重合することにより得られ、かつ

、V d F 単位及びT F E 単位を含む含フッ素重合体の粒子及び水を含み、上記含フッ素重合体の重量平均分子量が20万以上であり、フッ素化界面活性剤を実質的に含まない分散液は、新規な分散液である。上記分散液は、二次電池用セパレータを製造するための分散液として好適に使用できる。

[0110] 上記分散液は、高分子量の含フッ素重合体の粒子を含有することが特徴の一つである。含フッ素重合体の重量平均分子量は、20万以上であることが好ましく、30万以上であることがより好ましく、200万以下であることが好ましく、190万以下であることがより好ましい。

[0111] 上記分散液に含まれる含フッ素重合体において、V d F 単位の量は特に限定されないが、V d F 単位を全重合単位中40モル%以上含むことが好ましく、全重合単位中95モル%以下含むことが好ましく、93モル%以下含むことがより好ましい。

[0112] 上記分散液に含まれる含フッ素重合体において、T F E 単位の量は特に制限されないが、T F E 単位を全重合単位中5～60モル%含むことが好ましい。T F E 単位の含有量は、全重合単位中7モル%以上がより好ましく、50モル%以下がより好ましい。

[0113] 上記分散液は、上記含フッ素重合体を10～60質量%含むことが好ましく、15質量%以上含むことがより好ましく、50質量%以下含むことがより好ましい。上記含フッ素重合体の濃度は、乾燥重量法（乳化重合により得られた分散液を加熱して溶媒乾固させた後、固形分重量を秤量する方法）により測定することができる。

[0114] 上記含フッ素重合体及び水を含む分散液は、フッ素化界面活性剤の濃度が含フッ素重合体及び水を含む分散液に対して4000ppm以下であることが好ましく、1000ppm以下であることがより好ましく、100ppm以下であることが更に好ましく、10ppm以下であることが更に好ましく、1000ppb以下であることが殊更に好ましく、500ppb以下であることが特に好ましく、フッ素化界面活性剤を実質的に含まないことが最も好ましい。

上記フッ素化界面活性剤の濃度は、分散液を凝析した後、遠心分離し、液相を以下の条件にて超高速液体クロマトグラフィー（UPLC）により求めることができる。なお、フッ素化界面活性剤の含有量算出にあたり、含有量既知のフッ素化界面活性剤水溶液について下記条件にてUPLC測定して得られた検量線を用いる。検出限界は分散液に対して10ppbである。

[0115] （測定条件）

装置：Acquity™UltraPerformanceLC（Waters社製）

カラム；BEHC181.7μm（2.1×50mm）

移動相；アセトニトリル／20mM酢酸アンモニウム水溶液＝1／1（vol／vol％）

サンプル量；5μL

流速；0.4ml／分

測定質量数；421＞163

カラム温度；40℃

[0116] 上記フッ素化界面活性剤としては、フッ素原子を有する界面活性剤であれば特に限定されず、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、又は、両性界面活性剤の何れであってもよく、また、反応性フッ素化界面活性剤も含む。すなわち、上記分散液は、乳化重合において使用した反応性フッ素化界面活性剤をも実質的に含まない。

[0117] 上記フッ素化界面活性剤は、数平均分子量が1000以下であることが多く、500以下であるものも多い。また、炭素数が5～12であるものが通常である。本明細書において、数平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）測定によるポリスチレン換算の測定値である。高分子量のフッ素化界面活性剤は、環境に与える影響が小さいことから、上記分散液は、フッ素化界面活性剤のうち、高分子量のものは含むことができる。しかしながら、分子量の関わらず、フッ素化界面活性剤を含まないことが好ましい。上記フッ素化アニオン界面活性剤としては、例えば、パーフルオロカル

ボン酸等が挙げられる。

- [0118] 上記含フッ素重合体粒子は、スラリー製造における作業性を良好とする観点、複合多孔質膜中においてフッ素重合体が均一に分散して耐熱性能を十分に発現させる観点ならびに複合多孔質膜の厚みを均一かつ数マイクロメートルレベルに薄膜化できる観点から平均一次粒子径が50 nm以上であることが好ましく、75 nm以上であることがより好ましく、500 nm以下であることが好ましく、300 nm以下であることがより好ましい。上記平均一次粒子径は、動的光散乱光度計、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置などにより測定することができる。
- [0119] 上記分散液は、更に、非フッ素化ノニオン性界面活性剤、非フッ素化アニオン性界面活性剤及び非フッ素化カチオン性界面活性剤からなる群より選択される少なくとも1種の非フッ素化界面活性剤を含むことが分散安定性の観点から好ましい。上記分散液は、上記非フッ素化界面活性剤を0.1～5質量%含むことが好ましく、0.2～4.5質量%含むことがより好ましく、0.3～4質量%含むことが更に好ましい。上記非フッ素化界面活性剤として好ましいものは、上述したとおりである。
- [0120] 上記分散液は、表面張力が50 mN/m以下であることが好ましく、45 mN/m以下であることがより好ましく、40 mN/m以下であることが更に好ましく、下限は特に限定されないが、15 mN/mであってよい。上記表面張力は、白金プレートを用いたWilhelmy法などにより測定することができる。
- [0121] 上記製造方法により得られた分散液又は上記の新規な分散液を、必要に応じて所望の濃度に調整した後、金属酸化物粒子及び金属水酸化物粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機粒子を添加して、複合多孔質膜を形成するための分散液（スラリー状塗工液）を製造することができる。必要に応じて、上述した有機系粒子、増粘剤等を添加してもよい。
- [0122] 本発明の二次電池用セパレータは、正極、負極及び非水電解液とともに、二次電池を構成することができる。

本発明の二次電池用セパレータを備える二次電池は、高温環境下でも安定して作動させることができ、耐久性も高い。また、ハイレート特性に優れ、高電圧で充放電を繰り返しても抵抗が増加しにくい。

本発明は、上記セパレータ、正極、負極及び非水電解液を備える二次電池でもある。

本発明の二次電池は、高温環境下でも安定して作動させることができ、耐久性も高い。また、ハイレート特性に優れ、高電圧で充放電を繰り返しても抵抗が増加しにくい。

正極、負極及び非水電解液としては、二次電池に使用可能な公知のものを使用してよい。

[0123] 二次電池としては、なかでもリチウム二次電池が特に好ましい。以下に、本発明の二次電池がリチウム二次電池である場合の代表的な構成について説明するが、本発明の二次電池はこれらの構成に限定されるものではない。

[0124] 正極は、正極の材料である正極活物質を含む正極合剤と、集電体とから構成される。

[0125] 上記正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限はない。リチウムと少なくとも1種の遷移金属を含有する物質が好ましく、例えば、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物等が挙げられる。

[0126] 上記正極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。

上記結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-

メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

[0127] 上記増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。

[0128] 上記正極の導電材としては、グラファイト、カーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。

[0129] 正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタンもしくはタンタル等の金属、又は、その合金が挙げられる。なかでも、アルミニウム又はその合金が好ましい。

[0130] 正極の製造は、常法によればよい。例えば、上記正極活物質に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状の正極合剤とし、これを集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。

[0131] 負極は、負極材料を含む負極合剤と、集電体とから構成される。

[0132] 上記負極材料としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化ケイ素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金等を挙げることができる。これらの負極材料は、2種以上を混合して用いてもよい。

[0133] リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温処理によって製造された人造黒鉛もしくは精製天然黒鉛、又は、これらの黒鉛にピッチその他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましい。

[0134] 上記負極合剤は、更に、結着剤、増粘剤、導電材を含むことが好ましい。

上記結着剤としては、上述した、正極に用いることができる結着剤と同様のものが挙げられる。

上記増粘剤としては、上述した、正極に用いることができる増粘剤と同様のものが挙げられる。

[0135] 上記負極の導電材としては、銅やニッケル等の金属材料；グラファイト、カ

ーボンブラック等の炭素材料等が挙げられる。

[0136] 負極用集電体の材質としては、銅、ニッケル又はステンレス等が挙げられる。なかでも、薄膜に加工しやすいという点、及び、コストの点から銅が好ましい。

[0137] 負極の製造は、常法によればよい。例えば、上記負極材料に、上述した結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体に塗布し、乾燥した後にプレスして高密度化する方法が挙げられる。

[0138] 非水電解液としては、公知の電解質塩を公知の電解質塩溶解用有機溶媒に溶解したものを使用してよい。

[0139] 電解質塩溶解用有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の炭化水素系溶媒；フルオロエチレンカーボネート、フルオロエーテル、フッ素化カーボネート等のフッ素系溶媒の1種又は2種以上が使用できる。

[0140] 電解質塩としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、炭酸セシウム等が挙げられ、サイクル特性が良好な点から特に LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 又はこれらの組合せが好ましい。

[0141] 電解質塩の濃度は、0.8モル／リットル以上が好ましく、1.0モル／リットル以上がより好ましい。上限は電解質塩溶解用有機溶媒にもよるが、通常1.5モル／リットルである。

[0142] リチウム二次電池の形状は任意であり、例えば、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等の形状が挙げられる。なお、正極、負極、セパレータの形状及び構成は、本発明の効果を損なわない範囲で、それぞれの電池の形状に応じて変更して使用することができる。

実施例

[0143] 次に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例中の含フッ素重合体の物性は以下の方法により測定した。

[0144] <数平均分子量及び重量平均分子量>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。東ソー株式会社製のHLC-8320GPC、カラム（SuperAWM-Hを3本直列に接続）を用い、溶媒としてジメチルホルムアミド（DMF）を用いて50℃で測定したデータ（リファレンス：ポリスチレン）より算出した。

[0145] <ポリマー組成>

NMR分析装置（アジレント・テクノロジー株式会社製、VNS400MHz）を用いて、 ^{19}F -NMR測定でポリマーのDMSO溶液状態にて測定した。

^{19}F -NMR測定にて、下記のピークの面積（A、B、C、D）を求め、VdFとTFEの比率を計算した。

A：-86ppm～-98ppmのピークの面積

B：-105ppm～-118ppmのピークの面積

C：-119ppm～-122ppmのピークの面積

D：-122ppm～-126ppmのピークの面積

VdFの割合： $(4A + 2B) / (4A + 3B + 2C + 2D) \times 100$ [mol%]

TFEの割合： $(B + 2C + 2D) / (4A + 3B + 2C + 2D) \times 100$ [mol%]

[0146] <平均一次粒子径>

測定する水性ディスパージョン0.05mlを純水8mlで希釈して試料とし、動的光散乱式粒子径測定装置ナノトラックUPA（日機装株式会社製）を用いて測定を行い、得られたデータのうち重量平均粒子径を平均一次粒子径とした。

[0147] <表面張力>

協和界面科学社製表面張力計（CBVP-A3型）を用いて、水性ディスパーションあるいは分散液に白金プレートを浸し室温条件下で測定した。水及び含フッ素重合体を含む分散液を凝析した後、遠心分離し、液相を以下の条件にて超高速液体クロマトグラフィー（UPLC）により求めた。なお、フッ素化界面活性剤の含有量算出にあたり、含有量既知のフッ素化界面活性剤水溶液について下記条件にてUPLC測定して得られた検量線を用いた。検出限界は分散液に対して10ppbである。

[0148] <フッ素化界面活性剤の濃度>

水及び含フッ素重合体を含む分散液を凝析した後、遠心分離し、液相を以下の条件にて超高速液体クロマトグラフィー（UPLC）により求めた。なお、フッ素化界面活性剤の含有量算出にあたり、含有量既知のフッ素化界面活性剤水溶液について下記条件にてUPLC測定して得られた検量線を用いた。検出限界は分散液に対して10ppbである。

[0149] （測定条件）

装置：Acquity™UltraPerformanceLC（Waters社製）

カラム；BEHC181.7μm（2.1×50mm）

移動相；アセトニトリル／20mM酢酸アンモニウム水溶液＝1／1（vol／vol％）

サンプル量；5μL

流速；0.4ml／分

測定質量数；421>163

カラム温度；40℃

[0150] （実施例1）

<複合多孔質膜バインダーポリマー（含フッ素重合体A）の作製>

内容積3Lの攪拌機付きSUS製重合槽に、 $F(CF_2)_5COONH_4$ が3300ppmで、かつ $CH_2=CF CF_2 OCF(CF_3)CF_2 OCF(CF_3)COONH_4$ が200ppm濃度の水溶液を入れて密閉した。槽内を真空窒素

置換後、真空引きし、連鎖移動剤としてのイソプロピルアルコールをシリンジで400cc相当量を真空吸引しながら仕込んだ。その後、70℃で攪拌しながら、槽内にビニリデンフルオライド（VdF）／テトラフルオロエチレン（TFE）組成比が67／33モル%の混合ガスマノマーを、0.8MPaGまで仕込んだ。その後、100ppmに相当する量の過硫酸アンモニウムを溶かした水溶液を窒素で圧入することで反応を開始した。槽内圧力を保持するように、VdF／TFE組成比が67／33モル%の混合モノマーを追加で仕込んだ。追加モノマーが346gになった時点で攪拌を低速にし、槽内ガスを放出して、反応を終了した。槽内を冷却して、ポリマーの固分換算量が20質量%の水性ディスパーションAを得た。

なお得られた水性ディスパーションA中の含フッ素重合体Aは以下の組成及び重量平均分子量を有していた。

VdF／TFE＝67.0／33.0（モル%）

重量平均分子量：1400000

また得られた水性ディスパーションAは以下の平均一次粒子径及び表面張力を有していた。

平均一次粒子径：110nm

表面張力：48mN／m

[0151] ＜セパレータの作製＞

上記にて得られた含フッ素重合体Aの水性ディスパーションAに、高純度アルミナ粉末（平均粒子径0.013μm）及び溶液粘度1000～1400mPaS（B型粘度計 25℃ 1%水溶液）のカルボキシメチルセルロースをアルミナ／含フッ素重合体A／カルボキシメチルセルロース＝78／20／2（質量%）になるように加え、25℃で12時間ボールミルを用いて混合することで、アルミナが水溶媒中に分散したスラリー状塗工液（複合多孔質膜スラリー又は分散液）を得た。得られたスラリー状塗工液を、バーコーターを用いて、多孔性基材としてポリオレフィン多孔質フィルム（ポリプロピレン、厚み22μm）の両面に塗工した（塗工量（多孔質膜量）15g

／ m^2)。ついで、 90°C のオーブン内に2時間静置し、溶媒を蒸発させることで、ポリオレフィン多孔質フィルム上に、含フッ素重合体A／アルミナの複合多孔質膜が形成されたセパレータを得た。

[0152] <正極の製造>

コバルト酸リチウム97部、アセチレンブラック1.5部に正極用バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン（クレハアドバンストマテリアル社製 KF7200）のNMP溶液を固分換算量で1.5部となるように加え、自転・公転型ミキサーで混合して正極用スラリーを得た。得られたスラリーを、厚さ $22\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に塗工し、 120°C で2時間温風乾燥させた後、ロールプレスを行うことで、電極合剤塗布量 $25\text{mg}/\text{cm}^2$ 、電極密度 $3.8\text{g}/\text{cc}$ の正極を得た。

[0153] <負極の製造>

人造黒鉛97部に負極用バインダーとしてのスチレンブタジエンゴムを固分換算量で1.5部となるように加えて、プラネタリーミキサーを用いて混合し、次いで得られた混合物に増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース1.5部及び分散媒としての水を加えて、さらに混合することで負極用スラリーを得た。得られたスラリーを、厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗工し、 100°C で2時間温風乾燥させた後、ロールプレスを行うことで、電極合剤塗布量 $9.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、電極密度 $1.5\text{g}/\text{cc}$ の負極を得た。

[0154] <二次電池>

上記にて得られたセパレータ（ $7.7\text{cm}\times 4.6\text{cm}$ のサイズに切り抜いたもの）、正極（ $7.2\text{cm}\times 4.1\text{cm}$ のサイズに切り抜いたもの）、負極（ $7.3\text{cm}\times 4.2\text{cm}$ のサイズに切り抜いたもの）を、正極、セパレータ、負極の順になるように組み合わせて、これら一式をアルミニウムフィルムでラミネートして電池を作製した。

[0155] 次いで、 70°C の真空乾燥機で12時間以上乾燥処理を行ったラミネート電池中に、電解液を空気が残らないように注入した後、封止して、フルセル型のリチウムイオン二次電池を製造した。なお、電解液としては、 LiPF_6 を

1 mol/L の濃度で、エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）との混合溶媒（EC：EMC＝7：3 容積比）に溶解させた後、1 質量%のビニレンカーボネート（VC）を添加したものをを用いた。ここで、LiPF₆、EC、EMC、VCはキシダ化学工業製のバッテリーグレード品を使用した。

[0156] （実施例 2）

実施例 1 で用いた含フッ素重合体水性ディスパーション A の代わりに、下記の含フッ素重合体水性ディスパーション B を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0157] <含フッ素重合体 B の作製>

内容積 3 L の攪拌機付き SUS 製重合槽に、F（CF₂）₅COONH₄ が 3300 ppm で、かつ CH₂=CF CF₂OCF（CF₃）CF₂OCF（CF₃）COONH₄ が 200 ppm 濃度の水溶液を入れて密閉した。槽内を真空窒素置換後、真空引きし、連鎖移動剤としてのイソプロピルアルコールをシリンジで 600 cc 相当量を真空吸引しながら仕込んだ。その後、70℃、450 rpm で攪拌しながら、槽内に VdF / TFE 組成比が 67 / 33 モル%の混合ガスモノマーを、0.8 MPa G まで仕込んだ。その後、100 ppm に相当する量の過硫酸アンモニウムを水溶液を窒素で圧入することで反応を開始した。槽内圧力を保持するように、VdF / TFE 組成比が 67 / 33 モル%の混合モノマーを追加で仕込んだ。追加モノマーが 346 g になった時点で攪拌を低速にし、槽内ガスを放出して、反応を終了した。槽内を冷却して、ポリマーの固分換算量が 20 質量%の水性ディスパーション B を得た。

得られた水性ディスパーション B 中の含フッ素重合体 B は以下の組成及び重量平均分子量を有していた。

VdF / TFE = 67.0 / 33.0 （モル%）

重量平均分子量：800000

また得られた水性ディスパージョンBは以下の平均一次粒子径及び表面張力を有していた。

平均一次粒子径：115nm

表面張力：48mN/m

[0158] (実施例3)

実施例1で用いた含フッ素重合体水性ディスパージョンAの代わりに、下記の含フッ素重合体水性ディスパージョンCを用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0159] <含フッ素重合体Cの作製>

内容積3Lの攪拌機付きSUS製重合槽に、 $F(CF_2)_5COONH_4$ が3300ppmで、かつ $CH_2=CF CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ が200ppm濃度の水溶液を入れて密閉した。槽内を真空窒素置換後、真空引きし、連鎖移動剤としてのイソプロピルアルコールをシリンジで800cc相当量を真空吸引しながら仕込んだ。その後、70℃、450rpmで攪拌しながら、槽内にVdF/TFE組成比が67/33モル%の混合ガスマノマーを、0.8MPaGまで仕込んだ。その後、100ppmに相当する量の過硫酸アンモニウムを溶かした水溶液を窒素で圧入することで反応を開始した。槽内圧力を保持するように、VdF/TFE組成比が67/33モル%の混合モノマーを追加で仕込んだ。追加モノマーが346gになった時点で攪拌を低速にし、槽内ガスを放出して、反応を終了した。槽内を冷却して、ポリマーの固分換算量が20質量%の水性ディスパージョンCを得た。

得られた水性ディスパージョンC中の含フッ素重合体Cは以下の組成及び重量平均分子量を有していた。

VdF/TFE=67.0/33.0 (モル%)

重量平均分子量：350000

また得られた水性ディスパージョンCは以下の平均一次粒子径及び表面張力

を有していた。

平均一次粒子径：110 nm

表面張力：48 mN/m

[0160] (実施例4)

<含フッ素重合体Dの作製>

内容積4 Lのオートクレーブに純水1.3 kgを投入し、十分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン0.88 kgを仕込み、系内を37℃、攪拌速度555 rpmに保った。その後、TFE/VdF=5/95モル%の混合ガスを系内圧力を1.3 MPa Gまで仕込み、その後にジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの50質量%メタノール溶液を1.5 g添加して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、TFE/VdF=15/85モル%の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を1.3 MPa Gに保った。44時間、攪拌を継続した。そして、放圧して大気圧に戻した後、反応生成物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体Dの白色粉末600 gを得た。

得られた含フッ素重合体Dは以下の組成及び重量平均分子量を有していた。

VdF/TFE=85.0/15.0 (モル%)

重量平均分子量：1200000

[0161] <セパレータの作製>

上記にて得られた含フッ素重合体Dのアセトン溶液(5質量%)に、高純度アルミナ粉末(平均粒子径0.013 μm)をアルミナ/含フッ素重合体D=80/20(質量%)になるように加え、25℃で12時間ボールミルを用いて混合することで、アルミナが溶媒中に分散したスラリー状塗工液(複合多孔質膜スラリー)を得た。このようにして得られたスラリー状塗工液を、バーコーターを用いてポリオレフィン多孔質フィルム(ポリプロピレン、厚み22 μm)の両面に塗工した。ついで、70℃のオーブン内に2時間静置し、溶媒を蒸発させることで、ポリオレフィン多孔質フィルム上に、含フッ素重合体D/アルミナの複合多孔質膜が形成されたセパレータを得た。

[0162] 上記で得られたセパレータを用いて、実施例 1 と同様に二次電池を製造した。

[0163] (実施例 5)

実施例 4 で用いた含フッ素重合体 D の代わりに、下記の含フッ素重合体 E を用いたこと以外は、実施例 4 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0164] <含フッ素重合体 E の作製>

内容積 4 L のオートクレーブに純水 1.3 kg を投入し、十分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン 0.88 kg を仕込み、系内を 37℃、攪拌速度 555 rpm に保った。その後、TFE/VdF = 5/95 モル%の混合ガスを 1.3 MPa G まで仕込み、その後にジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの 50 質量%メタノール溶液を 1.5 g 添加して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、TFE/VdF = 15/85 モル%の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を 1.3 MPa G に保った。10 時間、攪拌を継続した。そして、放圧して大気圧に戻した後、反応生成物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体 E の白色粉末 132 g を得た。

得られた含フッ素重合体 E は以下の組成及び重量平均分子量を有していた。

VdF/TFE = 85.0/15.0 (モル%)

重量平均分子量：350000

[0165] (実施例 6)

実施例 4 で用いた含フッ素重合体 D の代わりに、下記の含フッ素重合体 F を用いたこと以外は、実施例 4 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0166] <含フッ素重合体 F の作製>

内容積 4 L のオートクレーブに純水 1.3 kg を投入し、十分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン 1.3 g を仕込み、系内を 37℃、攪拌速度 580 rpm に保った。その後、TFE/VdF = 2/98 モル%

の混合ガスを 1.3 MPa G まで仕込み、さらに酢酸エチル 1 g を仕込み、その後にジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの 50 質量%メタノール溶液を 1 g 添加して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、TFE/VdF = 8/92 モル%の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を 1.3 MPa G に保った。40 時間、攪拌を継続した。そして、放圧して大気圧に戻した後、反応生成物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体 F の白色粉末 390 g を得た。

得られた含フッ素重合体 F は以下の組成及び重量平均分子量を有していた。

VdF/TFE = 95.0/5.0 (モル%)

重量平均分子量：1200000

[0167] (実施例 7)

実施例 4 で用いた含フッ素重合体 D の代わりに、下記の含フッ素重合体 G を用いたこと以外は、実施例 4 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0168] <含フッ素重合体 G の作製>

内容積 4 L のオートクレーブに純水 1.3 kg を投入し、十分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン 1.3 g を仕込み、系内を 37℃、攪拌速度 580 rpm に保った。その後、TFE/VdF = 2/98 モル%の混合ガスを 1.3 MPa G まで仕込み、さらに酢酸エチル 1 g を仕込み、その後にジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの 50 質量%メタノール溶液を 1 g 添加して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン/1,1-ジフルオロエチレン = 8/92 モル%の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を 1.3 MPa G に保った。10 時間、攪拌を継続した。そして、放圧して大気圧に戻した後、反応生成物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体 G の白色粉末 70 g を得た。

得られた含フッ素重合体 G は以下の組成及び重量平均分子量を有していた。

VdF/TFE = 95.0/5.0 (モル%)

重量平均分子量：280000

[0169] (実施例 8)

実施例 4 で用いた含フッ素重合体 D の代わりに、実施例 1 の含フッ素重合体 A を用いたこと以外は、実施例 4 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0170] (比較例 1)

実施例 1 で用いた含フッ素重合体水性ディスパーション A の代わりに、下記の含フッ素重合体水性ディスパーション H を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0171] <含フッ素重合体 H の作製>

内容積 3 L の攪拌機付き SUS 製重合槽に、 $F(CF_2)_5COONH_4$ が 3300 ppm で、かつ $CH_2=CF CF_2 OCF(CF_3)CF_2 OCF(CF_3)COONH_4$ が 200 ppm 濃度の水溶液を入れて密閉した。槽内を真空窒素置換後、真空引きし、連鎖移動剤としてのイソプロピルアルコールをシリンジで 1000 cc 相当量を真空吸引しながら仕込んだ。その後、70℃、450 rpm で攪拌しながら、槽内に VdF / TFE 組成比が 35 / 65 モル % の混合ガスモノマーを、0.8 MPa G まで仕込んだ。その後、100 ppm に相当する量の過硫酸アンモニウムを水溶液を窒素で圧入することで反応を開始した。槽内圧力を保持するように、VdF / TFE 組成比が 35 / 65 モル % の混合モノマーを追加で仕込んだ。追加モノマーが 346 g になった時点で攪拌を低速にし、槽内ガスを放出して、反応を終了した。槽内を冷却して、ポリマーの固分換算量が 20 質量 % の水性ディスパーション H を得た。

なお得られた水性ディスパーション H 中の含フッ素重合体 H は以下の組成及び重量平均分子量を有していた。

VdF / TFE = 35.0 / 65.0 (モル %)

重量平均分子量 : 1500000

また得られた水性ディスパーション H は以下の平均一次粒子径及び表面張力

を有していた。

平均一次粒子径：140nm

表面張力：48mN/m

[0172] (比較例2)

実施例1で用いた含フッ素重合体水性ディスパーションAの代わりに、下記の含フッ素重合体水性ディスパーションIを用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0173] <含フッ素重合体Iの作製>

内容積3Lの攪拌機付きSUS製重合槽に、 $F(CF_2)_5COONH_4$ が3300ppmで、かつ $CH_2=CF CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ が200ppm濃度の水溶液を入れて密閉した。槽内を真空窒素置換後、真空引きし、連鎖移動剤としてのイソプロピルアルコールをシリンジで1200cc相当量を真空吸引しながら仕込んだ。その後、70℃、450rpmで攪拌しながら、槽内にVdF/TFE組成比が67/33モル%の混合ガスマノマーを、0.8MPaGまで仕込んだ。その後、100ppmに相当する量の過硫酸アンモニウムを溶かした水溶液を窒素で圧入することで反応を開始した。槽内圧力を保持するように、VdF/TFE組成比が67/33モル%の混合モノマーを追加で仕込んだ。追加モノマーが346gになった時点で攪拌を低速にし、槽内ガスをブローして、反応を終了した。槽内を冷却して、ポリマーの固分換算量が20質量%の水性ディスパーションIを得た。

得られた水性ディスパーションI中の含フッ素重合体Iは以下の組成及び重量平均分子量を有していた。

VdF/TFE=67.0/33.0 (モル%)

重量平均分子量：100000

また得られた水性ディスパーションIは以下の平均一次粒子径及び表面張力を有していた。

平均一次粒子径：110 nm

表面張力：48 mN/m

[0174] (比較例3)

実施例4で用いた含フッ素重合体Dの代わりに、下記の含フッ素重合体Jを用いたこと以外は、実施例4と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0175] <含フッ素重合体Jの作製>

内容積4 Lのオートクレーブに純水1.3 kgを投入し、十分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン0.88 kgを仕込み、系内を37℃、攪拌速度555 rpmに保った。その後、TFE/VdF = 5/95モル%の混合ガスを1.3 MPa Gまで仕込み、その後にジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの50質量%メタノール溶液を1.5 g添加して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、TFE/VdF = 15/85モル%の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を1.3 MPa Gに保った。5時間、攪拌を継続した。そして、放圧して大気圧に戻した後、反応生成物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体Jの白色粉末57 gを得た。

得られた含フッ素重合体Jは以下の組成及び重量平均分子量を有していた。

VdF/TFE = 85.0/15.0 (モル%)

重量平均分子量：100000

[0176] (比較例4)

実施例4で用いた含フッ素重合体Dの代わりに、下記の含フッ素重合体Kを用いたこと以外は、実施例4と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0177] <含フッ素重合体Kの作製>

内容積4 Lのオートクレーブに純水1.3 kgを投入し、十分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン1.3 gを仕込み、系内を37℃、攪拌速度580 rpmに保った。その後、テトラフルオロエチレン (TFE

)/1, 1-ジフルオロエチレン (ビニリデンフルオライド、VdF) = 2/98モル%の混合ガスを1.3MPaGまで仕込み、酢酸エチル1gを仕込み、その後にジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの50質量%メタノール溶液を1g添加して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン/1, 1-ジフルオロエチレン=8/92モル%の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を1.3MPaGに保った。5時間、攪拌を継続した。そして、放圧して大気圧に戻した後、反応生成物を水洗、乾燥して、含フッ素重合体Kの白色粉末33gを得た。

得られた含フッ素重合体Kは以下の組成及び重量平均分子量を有していた。

VdF/TFE = 95.0/5.0 (モル%)

重量平均分子量 : 100000

[0178] (比較例5)

実施例1で用いた含フッ素重合体Aの代わりに、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン (HFPP) 共重合体 (ヘキサフルオロプロピレン5mol%含有) を用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0179] (比較例6)

実施例1で用いた含フッ素重合体Aの代わりに、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (ヘキサフルオロプロピレン18mol%含有) を用いたこと以外は、実施例1と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0180] (比較例7)

実施例4で用いた含フッ素重合体Dの代わりに、ポリフッ化ビニリデン (クレハアドバンストマテリアル社製 KF7200) を用いた。なお、複合多孔質膜スラリー及び複合多孔質膜の作製にあたって、ポリフッ化ビニリデンのN-メチルピロリドン (NMP) 溶液を用い、複合多孔質膜スラリー塗工後の乾燥を110℃で行ったこと以外は、実施例4と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0181] (比較例 8)

実施例 1 で用いた含フッ素重合体 A の代わりに、ポリアクリレート（昭和電光株式会社製 ポリゾール AP-4375）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0182] (比較例 9)

比較例 7 で用いたポリフッ化ビニリデンの代わりに、ポリアラミド（日本高度紙工業製 ポリアラミド）を用いた。なお、複合多孔質膜の作製にあたって、アルミナとポリアラミドの比率をアルミナ／ポリアラミド＝70／30（質量％）とした以外は、比較例 7 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0183] (比較例 10)

複合多孔質膜の形成されていないポリオレフィン多孔質フィルム（ポリプロピレン、厚み $22\ \mu\text{m}$ ）を用いて二次電池を製造した。

[0184] 実施例 1～8 及び比較例 1～10 で用いた複合多孔質膜バインダーポリマー、ならびに得られたセパレータ及び二次電池について、以下に記す評価を行った。結果を表 1 及び 2 に示す。

[0185] <複合多孔質膜バインダーポリマーの電解液膨潤性評価>

複合多孔質膜バインダーポリマーの NMP 溶液（5 質量％）をガラス製シャーレ上にキャストし、 120°C で真空乾燥を行うことで、バインダーポリマーのフィルムを作製した。得られたフィルムを $5 \times 20\ \text{mm}$ の大きさに切り取り、電解液（エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの 3／7（体積比）の溶媒に LiPF_6 を 1 M 濃度で溶解した溶液）が入ったサンプル瓶に入れ、 80°C で 2 日間静置した後、投入前からの重量増加値を算出することで、電解液膨潤性を評価した。

[0186] <複合多孔質膜バインダーポリマーのイオン伝導度>

複合多孔質膜バインダーポリマーの NMP 溶液（5 質量％）をガラス製シャーレ上にキャストし、 120°C で真空乾燥を行うことで、バインダーポリマー

一のフィルムを作製した。得られたフィルムを電解液（エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの3／7（体積比）の溶媒に LiPF_6 を1 M濃度で溶解した溶液）に10分間浸漬したのち、SUS電極で挟み、ガルバナ・ポテンシオスタット（周波数アナライザー：ソーラトロン社製1260型、ポテンシオスタット：ソーラトロン社製1287型）に接続し交流インピーダンス法（周波数： $10^{-3} \sim 10^6 \text{ Hz}$ 、交流電圧：10 mV）よりイオン伝導度（ S/cm ）を測定した。下記の基準で評価した。

A：イオン伝導度が 1×10^{-5} 以上～ 10×10^{-5} 未満の範囲での値である。

B：イオン伝導度が 1×10^{-6} 以上～ 10×10^{-6} 未満の範囲での値である。

C：イオン伝導度が 1×10^{-7} 以上～ 10×10^{-8} 未満の範囲での値である。

[0187] ＜セパレータの接着性評価＞

複合多孔質膜がポリオレフィン多孔質フィルム（ポリプロピレン、厚み $22 \mu\text{m}$ ）の片面に形成されたセパレータを作製した。このセパレータの複合多孔質膜が形成されていない面をガラス基板上に両面テープで固定し、複合多孔質膜には透明テープ（3M社製）を張り付けた。次いで、万能材料試験器を用いて、引張強度試験を行い、テープを剥離させるのに必要な力（剥離強度）を測定した。下記の基準で評価した。

◎：剥離強度が 0.2 N/cm 以上の値である。

○：剥離強度が 0.05 N/cm 以上～ 0.2 N/cm 未満の値である。

△：剥離強度が 0.05 N/cm 未満の値である。

[0188] ＜セパレータの粉落ち性評価＞

セパレータを4 cm各で切り出して、500 ccのガラス製ビーカーに入れて、振とう機で 200 rpm の条件下、4時間振とうさせた。振とう後に、ポリオレフィンセパレータ基材上から複合多孔質膜の粉落ちの有無を目視で確認した。

[0189] <二次電池の高温熱安定性評価>

25℃の恒温槽中に置いたリチウムイオン二次電池を、4.35V～3.0Vの電圧範囲で、0.2C－0.05C Rateの定電流一定電圧充電と0.2C Rateの定電流放電を交互に3サイクル行った。次いで、これを120℃の恒温槽中に10時間置いた後、セルの電圧を測定した。セパレータの熱収縮により正極と負極の直接接触が起こった場合、セル電圧は急激に低下する。下記の基準で評価した。

○：電圧が2.5V以上であった（電圧が0.5V以下にはなっていない）。

×：電圧が0.5V以下であった。

[0190] <二次電池のハイレート特性評価>

25℃の恒温槽中に置いたリチウムイオン二次電池を、0.5C－0.05C Rateの定電流一定電圧法によって4.35Vまで充電した後、0.5Cの定電流法で3Vまで放電し、0.5C放電容量を求めた。次いで、0.5C－0.05C Rateの定電流一定電圧法によって4.35Vまで充電した後、3Cの定電流法で3Vまで放電し、3C放電容量を求めた。5セルの平均値を測定値として、3C放電容量と0.5C放電容量の比（3C放電容量／0.5C放電容量（％））で表される値からハイレート特性を評価した。

[0191] <二次電池の高温サイクル特性評価>

60℃の恒温槽中に置いたリチウムイオン二次電池を、4.35V～3.0Vの電圧範囲で、1C－0.05C Rateの定電流一定電圧充電と1C Rateの定電流放電を交互に200サイクル行った。5セルの平均値を測定値として、1サイクル目の放電容量と200サイクル目の放電容量の比（200サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量（％））で表される値から高温サイクル特性を評価した。

[0192] <二次電池の高電圧耐久性評価>

25℃の恒温槽中に置いたリチウムイオン二次電池を、0.5C－0.05

C R a t e の定電流一定電圧法によって4.4 Vまで充電した後、交流インピーダンス測定器を用いて、初期の抵抗値を測定した。次いで、セルを40℃の恒温槽中で1週間保存した後、25℃の恒温槽に3時間入れてセル温度が25℃に低下してから、セルの抵抗値を測定して、耐久試験後の抵抗値を求めた。5セルの平均値を測定値として、初期の抵抗値に対する耐久試験後の抵抗値の増加率（（耐久試験後の抵抗値－初期の抵抗値）／初期の抵抗値（％））で表される値から高電圧耐久性を評価した。

[0193]

[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
複合多孔質膜 バインダー ポリマー	重合体の組成(モル%)	VdF/TFE = 67/33	VdF/TFE = 67/33	VdF/TFE = 85/15	VdF/TFE = 85/15	VdF/TFE = 95/5	VdF/TFE = 95/5	VdF/TFE = 67/33
	重量平均分子量	140万	80万	120万	35万	120万	28万	140万
	80°Cでの電解液膨潤性	+ 20wt%	+ 18wt%	+ 23wt%	+ 28wt%	+ 23wt%	+ 20wt%	+ 25wt%
	イオン伝導度	A	A	A	A	A	A	A
複合多孔質膜中のバインダーポリマーの含有量								
評価項目	セパレータの接着性	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
	セパレータの粉落ち性	無	無	無	無	無	無	無
	二次電池の高温熱安定性	○	○	○	○	○	○	○
	室温(25°C)ハイレート特性: [3C-Rate 容量 / 0.5C-Rate 容量]	91%	91%	89%	90%	90%	88%	90%
	高温(60°C)サイクル特性: 200サイクル後の容量保持率	90%	91%	87%	89%	86%	85%	89%
	高電圧(4.4V)耐久性: 4.4V充電、40°C、1週間貯蔵後の内部抵抗	+ 95%	+ 100%	+ 105%	+ 100%	+ 115%	+ 120%	+ 105%

[0195] (実施例 1 ～ 8、比較例 1 ～ 10 の評価)

表 1 及び 2 に示すように、本発明のセパレータは、ポリオレフィンセパレータ基材に対して複合多孔質膜が強固に接着して複合多孔質膜の粉落ちもなく、従来のポリオレフィンセパレータ（比較例 10）に比べて高温での熱安定性も向上されたものであった。また、二次電池として使用した場合には、良好なハイレート特性と高温サイクル特性を発現し、高電圧保存条件下での耐久性にも優れたものであった（実施例 1 ～ 8）。複合多孔質膜のバインダーとして、フッ化ビニリデン含有量が 35 モル%のフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体を用いた場合、セパレータ基材に対する複合多孔質膜の接着性が弱く粉落ちが多かった（比較例 1）。また、比較例 2 ～ 4 に示すように、重量平均分子量が低いフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体を複合多孔質膜のバインダーに用いた場合にも、セパレータ基材に対する複合多孔質膜の接着が不十分であった。比較例 1 ～ 4 のようにセパレータ基材と複合多孔質膜の接着が弱いと、二次電池として充放電サイクルを繰り返した際の容量の低下も大きく、電池としての耐久性が劣っていた。

複合多孔質膜を形成するためのバインダーとしてフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を用いた場合、120℃の高温環境下においてはバインダーポリマー自体がカーボネート系溶媒に溶解してしまうため、高温での熱安定性向上の効果が見られず、電池が短絡する結果となった。さらに、80℃の環境下においても、バインダーポリマーであるフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が電解液に過度に膨潤してしまうことから、電池二次電池として使用した際の高温サイクル特性が著しく低い結果となった（比較例 5 ～ 6）。

また、複合多孔質膜を形成するためのバインダーとして、ポリフッ化ビニリデンのホモポリマーを用いた場合、バインダー自体のイオン伝導度が本発明のポリフッ化ビニリデン共重合体に比べて低く、テトラフルオロエチレンユニットも導入されていないことから、得られる二次電池はハイレート放電特

性および高電圧下での耐久性が劣る結果となった（比較例 7）。

さらに、ポリアクリレートやポリアラミドのように極性官能基を含有する非フッ素ポリマーを複合多孔質膜のバインダーとして用いた場合、得られる二次電池は高電圧耐久性に劣るものであった（比較例 8～9）。

[0196] （実施例 9）

実施例 1 において複合多孔質膜中におけるアルミナ／含フッ素重合体 A／カルボキシメチルセルロースの比率を 88／10／2（質量％）とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0197] （実施例 10）

実施例 1 において複合多孔質膜中におけるアルミナ／含フッ素重合体 A／カルボキシメチルセルロースの比率を 68／30／2（質量％）とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0198] （比較例 11）

実施例 1 において複合多孔質膜中におけるアルミナ／含フッ素重合体 A／カルボキシメチルセルロースの比率を 38／60／2（質量％）とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0199] （比較例 12）

実施例 1 において複合多孔質膜中におけるアルミナ／含フッ素重合体 A／カルボキシメチルセルロースの比率を 18／80／2（質量％）とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0200] （比較例 13）

実施例 1 において複合多孔質膜中におけるアルミナ／含フッ素重合体 A／カルボキシメチルセルロースの比率を 8／90／2（質量％）とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二

次電池を製造した。

[0201] (比較例 1 4)

実施例 4 において複合多孔質膜中における含フッ素重合体 D の割合を 6 0 質量%とした以外は、実施例 4 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0202] (比較例 1 5)

実施例 4 において複合多孔質膜中における含フッ素重合体 D の割合を 8 0 質量%とした以外は、実施例 4 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0203] (比較例 1 6)

実施例 4 において複合多孔質膜中における含フッ素重合体 D の割合を 9 0 質量%とした以外は、実施例 4 と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0204] 実施例 9 及び 1 0、比較例 1 1 ～ 1 6 のセパレータ及び二次電池について、実施例 1 と同様の項目で評価した。その結果を、実施例 1 及び実施例 4 とともに表 3 に示す。

[0205]

[表3]

	実施例1	実施例4	実施例9	実施例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
複合多孔質膜 バインダー ポリマー	重合体の組成(モル%)	$V_dF/TFE = 67/33$	$V_dF/TFE = 67/33$	$V_dF/TFE = 67/33$	$V_dF/TFE = 67/33$	$V_dF/TFE = 67/33$	$V_dF/TFE = 67/33$	$V_dF/TFE = 85/15$	$V_dF/TFE = 85/15$	$V_dF/TFE = 85/15$
	重量平均分子量	140万	140万	140万	140万	140万	140万	120万	120万	120万
	80°Cでの電解液膨潤性	+ 20wt%	+ 20wt%	+ 20wt%	+ 20wt%	+ 20wt%	+ 20wt%	+ 25wt%	+ 25wt%	+ 25wt%
	イオン伝導度	A	A	A	A	A	A	A	A	A
評価項目	複合多孔質膜中のバインダーポリマーの含有量	20 wt%	20 wt%	30 wt%	60 wt%	80 wt%	90 wt%	60 wt%	80 wt%	90 wt%
	セパレータの接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	セパレータの粉落ち性	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	二次電池の高温熱安定性	○	○	○	×	×	×	×	×	×
	室温(25°C)ハイレート特性: [3C-Rate 容量 / 0.5C-Rate 容量]	91%	90%	91%	92%	71%	-	73%	-	-
	高温(60°C)サイクル特性: 200サイクル後の容量保持率	90%	89%	89%	89%	55%	-	50%	-	-
	高電圧(4.4V)耐久性: 4.4V充電、40°C、1週間貯蔵後の内部抵抗	+ 95%	+ 100%	+ 95%	+ 100%	-	-	-	-	-

[0206] (実施例1、実施例4、実施例9～10、比較例11～16の評価)

表3の比較例11～16に示すように、ポリオレフィンセパレータ基材上に形成された複合多孔質膜中におけるバインダーポリマー（フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体）成分の含有量が50質量%よりも多くなると、120℃の高温環境下ではポリオレフィンセパレータ基材とともに複合多孔質膜も熱収縮を起こし、セパレータの熱安定性は向上しない結果となる。一方、実施例1、実施例4、実施例9ならびに実施例10のように、複合多孔質膜中におけるフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体の割合を50質量%以下の範囲に設定した場合、高温環境下におけるセパレータの熱収縮を防ぎ、セパレータの熱安定性が向上されていることがわかる。

[0207] (実施例11)

実施例1の含フッ素重合体Aの作製において、乳化重合後の水性ディスパーションAにノニオン性界面活性剤として $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_8H$ （HLB=13.3、曇点=60℃）を加えて、ノニオン性界面活性剤添加後の水性ディスパーション100質量部に対するノニオンの濃度が0.5質量%の水性ディスパーションA'を調製した（水性ディスパーションA'の表面張力値：27mN/m、平均一次粒子径：110nm）。この水性ディスパーションA'を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0208] (実施例12)

実施例1の含フッ素重合体Aの作製において、乳化重合後の水性ディスパーションAにノニオン性界面活性剤として $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_8H$ （HLB=13.3、曇点=60℃）を加えて、ノニオン性界面活性剤添加後の水性ディスパーション100質量部に対するノニオンの濃度が1.0質量%の水性ディスパーションA''を調製した（水性ディスパーションA''の表面張力値：22mN/m、平均一次粒子径：110nm）。この水性ディスパーションA''を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って、複

合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0209] (実施例 13)

<含フッ素重合体 L の作製>

内容積 3 L の攪拌機付き SUS 製重合槽に、 $F(CF_2)_5COONH_4$ が 3300 ppm で、かつ $CH_2=CF CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ が 200 ppm 濃度の水溶液を入れて密閉した。槽内を真空窒素置換後、真空引きし、連鎖移動剤としてのイソプロピルアルコールをシリンジで 400 cc 相当量を真空吸引しながら仕込んだ。その後、70℃、450 rpm で攪拌しながら、槽内にビニリデンフルオライド (VdF) / テトラフルオロエチレン (TFE) 組成比が 85 / 15 モル% の混合ガスモノマーを、0.8 MPa G まで仕込んだ。その後、100 ppm に相当する量の過硫酸アンモニウムを溶かした水溶液を窒素で圧入することで反応を開始した。槽内圧力を保持するように、VdF / TFE 組成比が 85 / 15 モル% の混合モノマーを追加で仕込んだ。追加モノマーが 360 g になった時点で攪拌を低速にし、槽内ガスを放出して、反応を終了した。槽内を冷却して、ポリマーの固分換算量が 20 質量% の水性ディスパージョンを得た。この水性ディスパージョンにノニオン性界面活性剤として $C_{13}H_{27}O(CH_2CH_2O)_8H$ (HLB = 13.3、曇点 = 60℃) を加えて、ノニオン性界面活性剤添加後の水性ディスパージョン 100 質量部に対するノニオンの濃度が 1.0 質量% の水性ディスパージョン L を調製した。

なお得られた水性ディスパージョン L 中の含フッ素重合体 L は以下の組成及び重量平均分子量を有していた。

VdF / TFE = 85.0 / 15.0 (モル%)

重量平均分子量 : 1200000

融点 : 124℃

また得られた水性ディスパージョン L は以下の平均一次粒子径及び表面張力を有していた。

平均一次粒子径 : 115 nm

表面張力：20 mN/m

[0210] 水性ディスパージョンLを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0211] <水性ディスパージョンA'、A''、Lの振とう・貯蔵安定性評価>

水性ディスパージョンA'、A''、L 各200ccを250ccのポリエチレン容器にそれぞれ入れて密栓した。恒温振とう機（ヤマト科学社製BT100）を用いて振とう速度120rpm、温度25℃の条件で前記のポリエチレン容器に対して1週間振とうを加えた後、水性ディスパージョン1ccをガラスプレート（4cm×4cm）上に滴下して粗大粒子が発生しているか観察してみたところ、いずれの水性ディスパージョンにおいても肉眼で視認できるような粗大粒子は確認されなかった。また、振とう試験後の水性ディスパージョンの粒子径を動的光散乱式粒子径測定装置（大塚電子株式会社製ELS Z1000）を用いて測定したが、いずれの水性ディスパージョンも1μm以上の粒子径を有する粒子の存在は観測されなかった。さらに、振とう試験後のサンプルを25℃で6ヶ月間静置保存した後に、前述のガラスプレート上へのディスパージョン滴下による目視観察ならびに動的光散乱による粒子径測定を行った場合においても、いずれのサンプルでも1μm以上の粗大粒子の凝集ならびに沈降は生じていないことを確認した。

これらの結果より、界面活性剤を添加した水性ディスパージョンは、振とう安定性に優れ、長期貯蔵時にも粗大粒子の凝集ならびに沈降を生じないことがわかる。

[0212] 実施例11～13のセパレータ及び二次電池について、実施例1と同様の項目で評価した。その結果を表4に示す。

[0213]

[表4]

		実施例11	実施例12	実施例13
複合多孔質膜 バインダー ポリマー	重合体の組成(モル%)	VdF/TFE = 67/33	VdF/TFE = 67/33	VdF/TFE = 85/15
	重量平均分子量	140万	140万	120万
	80℃での電解液膨潤性	+ 20wt%	+ 20wt%	+ 25wt%
	イオン伝導度	A	A	A
複合多孔質膜中のバインダーポリマーの含有量		20 wt%	20 wt%	20 wt%
評価項目	セパレータの接着性	◎	◎	◎
	セパレータの粉落ち性	無	無	無
	二次電池の高温熱安定性	○	○	○
	室温(25℃)ハイレート特性: [3C-Rate 容量 / 0.5C-Rate 容量]	93%	93%	92%
	高温(60℃)サイクル特性: 200サイクル後の容量保持率	90%	90%	89%
	高電圧(4.4V)耐久性: 4.4V充電、40℃、1週間貯蔵後の内部抵抗	+ 95%	+ 95%	+ 100%

[0214] (実施例14)

<含フッ素重合体Mの作製>

内容積1.83Lの攪拌機付きSUS製重合槽に、2級アルカンサルホン酸ナトリウム塩を1.71gと純水を1070g入れて密閉した。槽内を真空窒素置換後、真空引きし、その後、70℃、400rpmで攪拌しながら、槽内にVdF/TFE組成比が65/35モル%の混合ガスモノマーを、0.8MPaGまで仕込んだ。その後、酢酸エチルを0.1g窒素で圧入した。ついで、636ppmに相当する過硫酸アンモニウムを溶かした水溶液を窒素で圧入することで反応を開始した。槽内圧力を保持するように、VdF/TFE組成比が65/35モル%の混合モノマーを追加で仕込んだ。さらに1.5時間ごとに初期の半分量の過硫酸アンモニウムを追加することで反応を継続した。追加モノマーが268gになった時点で攪拌を低速にし、槽内ガスを放出して、反応を終了した。槽内を冷却して、ポリマーの固分換算量が20質量%の水性ディスパーションを得た。この水性ディスパーションにアニオン性界面活性剤として2級アルカンサルホン酸ナトリウム塩、ノニオン性界面活性剤として $C_{13}H_{27}O(CH_2CH_2O)_8H$ (HLB=13.

3、曇点＝60℃）を加えて、界面活性剤添加後の水性ディスパージョン100質量部に対するアニオンの濃度が0.3質量%、ノニオンの濃度が1.0質量%の水性ディスパージョンMを調製した。

なお得られた水性ディスパージョンM中の含フッ素重合体Mは以下の組成及び重量平均分子量を有していた。

VdF/TFE＝67.0/33.0（モル%）

重量平均分子量：230000

また得られた水性ディスパージョンMは以下の平均一次粒子径及び表面張力を有していた。

平均一次粒子径：135nm

表面張力：24mN/m

[0215] 水性ディスパージョンMを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0216]（実施例15）

<含フッ素重合体Nの作製>

内容積1.83Lの攪拌機付きSUS製重合槽に、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ が200ppm濃度の水溶液とパラフィンワックスを10g入れて密閉した。槽内を真空窒素置換後、真空引きし、その後、80℃、400rpmで攪拌しながら、槽内にVdF/TFE組成比が65/35モル%の混合ガスモノマーを、1.15MPaGまで仕込んだ。その後、636ppmに相当する過硫酸アンモニウムを溶かした水溶液を窒素で圧入することで反応を開始した。反応開始より1.5時間ごとに初期の半分量の過硫酸アンモニウムを追加することで反応を継続した。さらに槽内圧力を保持するように、VdF/TFE組成比が65/35モル%の混合モノマーを追加で仕込んだ。追加モノマーが268gになった時点で攪拌を低速にし、槽内ガスをブローして、反応を終了した。槽内を冷却して、ポリマーの固分換算量が20質量%の水性ディスパージョンを得た。この水性ディスパージョンにアニオン性界面活性剤として2級アルカンスル

ホン酸ナトリウム塩、ノニオン性界面活性剤として $C_{13}H_{27}O(C_2H_5O)_8H$ (HLB = 13.3、曇点 = 60℃)を加えて、界面活性剤添加後の水性ディスパーション100質量部に対するアニオンの濃度が0.3質量%、ノニオンの濃度が1.0質量%の水性ディスパーションNを調製した。

なお得られた水性ディスパーションN中の含フッ素重合体Nは以下の組成及び重量平均分子量を有していた。

VdF/TFE = 67.0/33.0 (モル%)

重量平均分子量：900000

また得られた水性ディスパーションNは以下の平均一次粒子径及び表面張力を有していた。

平均一次粒子径：130 nm

表面張力：24 mN/m

[0217] 水性ディスパーションNを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。また作製した分散液中のフッ素化界面活性剤の濃度は分散液に対して10 ppb以下であった。

[0218] <水性ディスパーションM、Nの振とう・貯蔵安定性評価>

水性ディスパーションM、N 各200 ccを250 ccのポリエチレン容器にそれぞれ入れて密栓した。恒温振とう機（ヤマト科学社製BT100）を用いて振とう速度120 rpm、温度25℃の条件で前記のポリエチレン容器に対して1週間振とうを加えた後、水性ディスパーション1 ccをガラスプレート（4 cm×4 cm）上に滴下して粗大粒子が発生しているか観察してみたところ、いずれの水性ディスパーションにおいても肉眼で視認できるような粗大粒子は確認されなかった。また、振とう試験後の水性ディスパーションの粒子径を動的光散乱式粒子径測定装置（大塚電子株式会社製ELS Z1000）を用いて測定したが、いずれの水性ディスパーションも1 μm以上の粒子径を有する粒子の存在は観測されなかった。さらに、振とう試験後のサンプルを25℃で6ヶ月間静置保存した後に、前述のガラスプレー

ト上へのディスパージョン滴下による目視観察ならびに動的光散乱による粒子径測定を行った場合においても、いずれのサンプルでも $1\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の凝集ならびに沈降は生じていないことを確認した。

これらの結果より、 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{COONH}_4$ のようなパーフルオロアルキル系乳化剤を用いずに乳化重合して得られた水性ディスパージョンにおいても、振とう安定性に優れ、長期貯蔵時にも粗大粒子の凝集ならびに沈降を生じないことがわかる。

[0219] 実施例 14～15 のセパレータ及び二次電池について、実施例 1 と同様の項目で評価した。

その結果を表 5 に示す。 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{COONH}_4$ のような非反応性のフッ素系乳化剤を用いずに乳化重合して得られた水性ディスパージョンにおいても、セパレータの耐熱安定性を向上とともに、電池特性の向上も達成できることがわかる。

[0220] [表5]

		実施例 14	実施例 15
複合多孔質膜 バインダー ポリマー	重合体の組成(モル%)	VdF/TFE = 67/33	VdF/TFE = 67/33
	重量平均分子量	23万	90万
	80℃での電解液膨潤性	+ 19wt%	+ 23wt%
	イオン伝導度	A	A
複合多孔質膜中のバインダーポリマーの含有量		20 wt%	20 wt%
評価項目	セパレータの接着性	○	◎
	セパレータの粉落ち性	無	無
	二次電池の高温熱安定性	○	○
	室温(25℃)ハイレート特性: [3C-Rate 容量 / 0.5C-Rate 容量]	89%	91%
	高温(60℃)サイクル特性: 200サイクル後の容量保持率	87%	91%
	高電圧(4.4V)耐久性: 4.4V充電、40℃、1週間貯蔵後の内部抵抗	+ 105%	+ 100%

[0221] (実施例 16)

実施例 15 で用いた高純度アルミナ粉末 (平均粒子径 $0.013\ \mu\text{m}$) の代

わりに、高純度シリカ粉末（平均粒子径0.016 μm ）を用いたこと以外は、実施例15と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0222]（実施例17）

実施例15において、複合多孔質膜スラリー作製時に架橋ポリメタクリレート（平均粒子径：1 μm ）を加えて、複合多孔質膜スラリーにおけるアルミナ／架橋ポリメタクリレート（平均粒子径：1 μm ）／含フッ素重合体N／カルボキシメチルセルロースの比率を65／13／20／2（質量％）とした以外は、実施例15と同様の操作を行って、複合多孔質膜スラリー、セパレータ及び二次電池を製造した。

[0223] 実施例16～17のセパレータ及び二次電池について、実施例1と同様の項目で評価した。

その結果を表6に示す。

[0224] [表6]

		実施例16	実施例17
複合多孔質膜 バインダー ポリマー	重合体の組成(モル%)	VdF/TFE = 67/33	VdF/TFE = 67/33
	重量平均分子量	90万	90万
	80℃での電解液膨潤性	+ 23wt%	+ 26wt%
	イオン伝導度	A	A
複合多孔質膜中のバインダーポリマーの含有量		20 wt%	20 wt%
評価項目	セパレータの接着性	◎	◎
	セパレータの粉落ち性	無	無
	二次電池の高温熱安定性	○	○
	室温(25℃)ハイレート特性: [3C-Rate 容量 / 0.5C-Rate 容量]	90%	92%
	高温(60℃)サイクル特性: 200サイクル後の容量保持率	92%	93%
	高電圧(4.4V)耐久性: 4.4V充電、40℃、1週間貯蔵後の内部抵抗	+ 105%	+ 100%

産業上の利用可能性

[0225] 本発明の二次電池用セパレータは、多孔性基材と複合多孔質膜の接着性に優れ、電気特性と耐熱性に優れた二次電池を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔性基材と、前記多孔性基材上に形成された複合多孔質膜とからなり、
前記複合多孔質膜は、ビニリデンフルオライドに基づく重合単位及びテトラフルオロエチレンに基づく重合単位を含む含フッ素重合体と、金属酸化物粒子および金属水酸化物粒子からなる群より選択される少なくとも1種の無機粒子とを含み、
前記含フッ素重合体は、ビニリデンフルオライドに基づく重合単位を全重合単位中40モル%以上含み、重量平均分子量が20万～200万であり、
前記含フッ素重合体の含有量が、複合多孔質膜中50質量%以下であることを特徴とする二次電池用セパレータ。
- [請求項2] 複合多孔質膜は、更に、有機系粒子を含む請求項1記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項3] 多孔性基材は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルおよびポリアセタールからなる群より選択される少なくとも1種の樹脂からなる請求項1又は2記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項4] 無機粒子の含有量は、複合多孔質膜中50～99質量%である請求項1、2又は3記載の二次電池用セパレータ。
- [請求項5] 請求項1、2、3又は4記載の二次電池用セパレータ、正極、負極及び非水電解液を備える二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01)i, B32B5/30(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F14/22(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M2/16, B32B5/30, B32B27/30, C08F14/22, H01M10/0566

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/176815 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 27 December 2012 (27.12.2012), paragraphs [0032], [0069] & US 2014/0138304 A1 & EP 2725040 A1	1-5
A	JP 2013-219016 A (Daikin Industries, Ltd.), 24 October 2013 (24.10.2013), claims 4, 6 & WO 2013/111822 A1 & CN 104053687 A & KR 10-2014-0112538 A	1-5
A	JP 2007-188777 A (Sony Corp.), 26 July 2007 (26.07.2007), claim 1; paragraph [0072] & US 2007/0178384 A1	1-5

☐ 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
26 February 2015 (26.02.15)

Date of mailing of the international search report
10 March 2015 (10.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, B32B5/30(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F14/22(2006.01)i,
H01M10/0566(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M2/16, B32B5/30, B32B27/30, C08F14/22, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 2012/176815 A1（ダイキン工業株式会社）2012. 12. 27, 0032, 0069 段落 & US 2014/0138304 A1 & EP 2725040 A1	1-5
A	JP 2013-219016 A（ダイキン工業株式会社）2013. 10. 24, 請求項 4, 6 & WO 2013/111822 A1 & CN 104053687 A & KR 10-2014-0112538 A	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

赤樫 祐樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 4 3 8

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 2007-188777 A (ソニー株式会社) 2007. 07. 26, 請求項 1, 0072 段落 & US 2007/0178384 A1	1-5