

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-184467

(P2016-184467A)

(43) 公開日 平成28年10月20日(2016.10.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 2/16 (2006.01)	H01M 2/16 L	4 F 1 0 0
C08L 27/16 (2006.01)	H01M 2/16 P	4 J 0 0 2
B32B 27/30 (2006.01)	H01M 2/16 M	5 H 0 2 1
	C08L 27/16	
	B32B 27/30 A	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-63047 (P2015-63047)
 (22) 出願日 平成27年3月25日 (2015. 3. 25)

(71) 出願人 000001100
 株式会社クレハ
 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
 (74) 代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (74) 代理人 100120891
 弁理士 林 一好
 (74) 代理人 100131705
 弁理士 新山 雄一
 (72) 発明者 稲葉 祐策
 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
 株式会社クレハ内
 (72) 発明者 遠宮 尚子
 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
 株式会社クレハ内

最終頁に続く

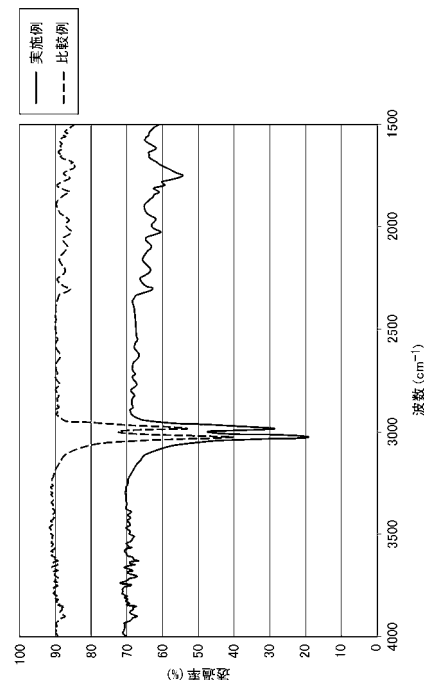
(54) 【発明の名称】 セパレータ／中間層積層体、非水電解質二次電池用構造体、及び水性ラテックス

(57) 【要約】

【課題】セパレータの加熱時の面積収縮率が小さいセパレータ／中間層積層体、上記セパレータ／中間層積層体を用い、正極とセパレータ同士、及び、負極とセパレータ同士の少なくとも一方が互いに強固に密着した非水電解質二次電池用構造体、並びに上記非水電解質二次電池用構造体を得るのに用いられる水性ラテックスを提供する。

【解決手段】本発明に係るセパレータ／中間層積層体は、非水電解質二次電池用のセパレータと、前記セパレータの少なくとも一方の主面に設けられた中間層とを有し、前記中間層は、(A)不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び／又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位とフッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位とを含む共重合体を含む重合体粒子、並びに(B)無機粒子を含む。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水電解質二次電池用のセパレータと、前記セパレータの少なくとも一方の主面に設けられた中間層とを有し、

前記中間層は、(A)不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び/又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位とフッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位とを含む共重合体を含有する重合体粒子、並びに(B)無機粒子を含むセパレータ/中間層積層体。

【請求項 2】

前記重合体粒子について、 1740 cm^{-1} における赤外吸収スペクトルの吸光度 $A_{1740\text{ cm}^{-1}}$ と 3020 cm^{-1} における赤外吸収スペクトルの吸光度 $A_{3020\text{ cm}^{-1}}$ との比 $A_{1740\text{ cm}^{-1}} / A_{3020\text{ cm}^{-1}}$ が 0.10 以上である請求項 1 に記載のセパレータ/中間層積層体。

【請求項 3】

前記重合体粒子の平均粒径が 50 nm 以上 700 nm 以下である請求項 1 又は 2 に記載のセパレータ/中間層積層体。

【請求項 4】

前記重合体粒子が乳化重合により製造されるものである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のセパレータ/中間層積層体。

【請求項 5】

正極、負極、及び前記正極及び前記負極との間に積層されたセパレータを有する非水電解質二次電池用構造体であって、

前記非水電解質二次電池用構造体は、前記正極と前記セパレータとの間、及び、前記負極と前記セパレータとの間の少なくとも一方に中間層を有し、

前記中間層は、(A)不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び/又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位とフッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位とを含む共重合体を含有する重合体粒子、並びに(B)無機粒子を含む非水電解質二次電池用構造体。

【請求項 6】

水中に分散した重合体粒子及び無機粒子を含む水性ラテックスであって、

前記重合体粒子は、不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び/又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位とフッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位とを含む共重合体を含有し、

正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に積層されたセパレータを有する非水電解質二次電池用構造体において、前記正極と前記セパレータとの間、及び、前記負極と前記セパレータとの間の少なくとも一方に設けられる中間層の製造に用いられる水性ラテックス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セパレータ/中間層積層体、非水電解質二次電池用構造体、及び水性ラテックスに関する。

【背景技術】

【0002】

近年電子技術の発展はめざましく、各種の機器が小型化、軽量化されている。この電子機器の小型化、軽量化と相まって、その電源となる電池の小型化、軽量化が求められている。小さい容積及び質量で大きなエネルギーを得ることができる電池として、リチウムを用いた非水電解質二次電池が用いられている。また、非水電解質二次電池を、ハイブリッドカー、電気自動車等のエネルギー源として用いることも提案されており、実用化が始まっている。

【 0 0 0 3 】

非水電解質二次電池の用途がタブレット端末やスマートフォンの分野、自動車分野等に拡大するにつれ、非水電解質二次電池の大容量化及び大面積化も求められるようになっていく。例えば、特許文献 1 には、大面積の正極極板及び負極極板をセパレータを介して積層した積層型電極体と、特定の非水電解質とを備える非水電解質二次電池が開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 3 - 2 0 6 7 2 4 号 公 報

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

非水電解質二次電池用構造体は、通常、正極と負極とを有し、この間に正極と負極とを絶縁するためのセパレータが配置されている。大容量化を達成するために大面積化された非水電解質二次電池用構造体においては、正極、セパレータ、及び負極を備える積層体のごく小さな外力により歪んだだけでも、正極とセパレータとの間、及び / 又は、負極とセパレータとの間でずれや剥離が生じやすく、充放電に寄与しない部分が出現しやすい。その結果、所望の容量が得られにくくなる恐れがある。そのため、上記のようなずれや剥離が生じにくくなるよう、正極とセパレータ同士、及び、負極とセパレータ同士が互いに強固に密着した非水電解質二次電池用構造体が求められている。

20

【 0 0 0 6 】

また、大容量化を達成するために大面積化された非水電解質二次電池用構造体において安全性確保は非常に重要である。通常用いられるオレフィン系のセパレータは 1 0 0 以上の温度での加熱により激しく熱収縮するため、大面積化された非水電解質二次電池用構造体において、このようなオレフィン系のセパレータを用いると、正極と負極間の短絡を起こす問題がある。

【 0 0 0 7 】

本発明は、セパレータの加熱時の面積収縮率が小さいセパレータ / 中間層積層体、上記セパレータ / 中間層積層体を用い、正極とセパレータ同士、及び、負極とセパレータ同士の少なくとも一方が互いに強固に密着した非水電解質二次電池用構造体、並びに上記非水電解質二次電池用構造体を得るのに用いられる水性ラテックスを提供することを目的とする。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記課題を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、(A) 不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び / 又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位とフッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位とを含む共重合体含有する重合体粒子と (B) 無機粒子との組み合わせにより上記課題を達成することができることを見出し、本発明を完成させた。

40

【 0 0 0 9 】

即ち、本発明に係るセパレータ / 中間層積層体は、非水電解質二次電池用のセパレータと、前記セパレータの少なくとも一方の主面に設けられた中間層とを有し、

前記中間層は、(A) 不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び / 又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位とフッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位とを含む共重合体含有する重合体粒子、並びに (B) 無機粒子を含む。

【 0 0 1 0 】

前記重合体粒子について、 1740 cm^{-1} における赤外吸収スペクトルの吸光度 $A_{1740\text{ cm}^{-1}}$ と 3020 cm^{-1} における赤外吸収スペクトルの吸光度 $A_{3020\text{ cm}^{-1}}$ との比 $A_{1740\text{ cm}^{-1}} / A_{3020\text{ cm}^{-1}}$ が 0.10 以上であることが好まし

50

い。

前記重合体粒子の平均粒径が50nm以上700nm以下であることが好ましい。

前記重合体粒子が乳化重合により製造されるものであることが好ましい。

【0011】

本発明に係る非水電解質二次電池用構造体は、正極、負極、及び前記正極及び前記負極との間に積層されたセパレータを有するものであって、

前記非水電解質二次電池用構造体は、前記正極と前記セパレータとの間、及び、前記負極と前記セパレータとの間の少なくとも一方に中間層を有し、

前記中間層は、(A)不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び/又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位とフッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位とを含む共重合体を含有する重合体粒子、並びに(B)無機粒子を含む。

10

【0012】

本発明に係る水性ラテックスは、水中に分散した重合体粒子及び無機粒子を含む水性ラテックスであって、

前記重合体粒子は、不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び/又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位とフッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位とを含む共重合体を含有し、

正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に積層されたセパレータを有する非水電解質二次電池用構造体において、前記正極と前記セパレータとの間、及び、前記負極と前記セパレータとの間の少なくとも一方に設けられる中間層の製造に用いられる。

20

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、セパレータの加熱時の面積収縮率が小さいセパレータ/中間層積層体、上記セパレータ/中間層積層体を用い、正極とセパレータ同士、及び、負極とセパレータ同士の少なくとも一方が互いに強固に密着した非水電解質二次電池用構造体、並びに上記非水電解質二次電池用構造体を得るのに用いられる水性ラテックスを提供することができる。本発明に係る非水電解質二次電池用構造体によれば、非水電解質二次電池の大容量化及び大面積化を効率的かつ効果的に達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

30

【図1】実施例又は比較例で得られた水性ラテックス由来の粉末についてIRスペクトル測定を行って得られたグラフを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

<水性ラテックス>

本発明に係る水性ラテックスは、水中に分散した重合体粒子及び無機粒子を含むものであって、重合体粒子は、不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び/又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位とフッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位とを含む共重合体を含有し、水性ラテックスは、正極、負極、及び前記正極と負極との間に積層されたセパレータを有する非水電解質二次電池用構造体において、正極とセパレータとの間、及び、負極とセパレータとの間の少なくとも一方に設けられる中間層の製造に用いられる。水性ラテックスにおいて、重合体粒子及び無機粒子の各々は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0016】

〔重合体粒子〕

重合体粒子は、不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び/又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位とフッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位とを含む共重合体を含有するものである。共重合体は、不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び/又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位が有するカルボニル基に起因する極性相互作用を示し、基材との接着性に優れる。よって、正極、負極、及び正極と負極との間に積

50

層されたセパレータを有する非水電解質二次電池用構造体において、正極とセパレータとの間、及び、負極とセパレータとの間の少なくとも一方に設けられる中間層の製造に、共重合体を含有する重合体粒子を含む本発明に係る水性ラテックスを用いた場合、セパレータと中間層との接着強度、正極と中間層との接着強度、及び負極と中間層との接着強度が優れたものとなりやすい。重合体粒子において、共重合体は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0017】

不飽和二塩基酸としては、炭素数5～8のものが好ましい。不飽和二塩基酸としては、例えば、不飽和ジカルボン酸が挙げられ、より具体的には、(無水)マレイン酸、シトラコン酸等が挙げられる。

10

【0018】

不飽和二塩基酸モノエステルとしては、炭素数5～8のものが好ましい。不飽和二塩基酸モノエステルとしては、例えば、不飽和ジカルボン酸モノエステルが挙げられ、より具体的には、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、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等を挙げることができる。不飽和二塩基酸モノエステルは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0019】

フッ化ビニリデン系単量体としては、例えば、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン(TFE)、テトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)等を挙げることができる。フッ化ビニリデン系単量体は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0020】

共重合体において、フッ化ビニリデンと他のフッ化ビニリデン系単量体とのモル比、特に、フッ化ビニリデン系単量体がフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、及び/又はクロロトリフルオロエチレンとの組み合わせである場合、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、及び/又はクロロトリフルオロエチレンとのモル比は、好ましくは100:0～80:20、より好ましくは99.5:0.5～85:15、更により好ましくは99:1～90:10である。

30

【0021】

共重合体は、不飽和二塩基酸、不飽和二塩基酸モノエステル及びフッ化ビニリデン系単量体以外のモノマー(以下、他のモノマーとも記す。)に由来する構造単位を含んでもよい。他のモノマーとしては、特に限定はないが、例えば、フッ化ビニリデン系単量体と共重合可能なフッ素系単量体；エチレン、プロピレン等の炭化水素系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物；アクリル酸エステル化合物；アクリルアミド化合物；メタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有不飽和化合物；ビニルスルホン酸等のスルホン基含有不飽和化合物；不飽和二塩基酸及び不飽和二塩基酸モノエステル以外のカルボキシル基含有モノマー；カルボン酸無水物基含有モノマーが挙げられる。他のモノマーは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【0022】

共重合体において、不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位の合計の含有量は、全構造単位の合計100モル%に対して、好ましくは0.02モル%以上5.0モル%以下であり、より好ましくは0.05モル%以上4.0モル%以下であり、更により好ましくは0.07モル%以上3.0モル%以下であり、最も好ましくは0.1モル%以上2.0モル%以下である。

【0023】

共重合体において、フッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位の含有量は、全構造

50

単位の合計 100 モル% に対して、好ましくは 50 モル% 以上 99.98 モル% 以下であり、より好ましくは 80 モル% 以上 99.95 モル% 以下であり、更により好ましくは 85 モル% 以上 99.93 モル% 以下であり、最も好ましくは 90 モル% 以上 99.9 モル% 以下である。特に、共重合体が不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び/又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位とフッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位とからなる場合、共重合体において、フッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位の含有量は、全構造単位の合計 100 モル% に対して、好ましくは 95.0 モル% 以上 99.98 モル% 以下であり、より好ましくは 96.0 モル% 以上 99.95 モル% 以下であり、更により好ましくは 97.0 モル% 以上 99.93 モル% 以下であり、最も好ましくは 98.0 モル% 以上 99.9 モル% 以下である。また、共重合体が不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び/又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位とフッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位と他のモノマーとからなる場合、共重合体において、フッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位の含有量は、全構造単位の合計 100 モル% に対して、好ましくは 50 モル% 以上 98.98 モル% 以下であり、より好ましくは 80 モル% 以上 97.95 モル% 以下であり、更により好ましくは 85 モル% 以上 96.93 モル% 以下であり、最も好ましくは 90 モル% 以上 95.9 モル% 以下である。

10

【0024】

共重合体が他のモノマーを含む場合、共重合体において、他のモノマーに由来する構造単位の含有量は、全構造単位の合計 100 モル% に対して、好ましくは 1.0 モル% 以上 49.98 モル% 以下であり、より好ましくは 2.0 モル% 以上 19.95 モル% 以下であり、更により好ましくは 3.0 モル% 以上 14.93 モル% 以下であり、最も好ましくは 4.0 モル% 以上 9.9 モル% 以下である。

20

【0025】

フッ化ビニリデン系単量体と共重合可能な前記フッ素系単量体としては、ペルフルオロメチルビニルエーテルに代表されるペルフルオロアルキルビニルエーテル等を挙げることができる。

【0026】

不飽和二塩基酸及び不飽和二塩基酸モノエステル以外のカルボキシル基含有モノマーとしては、不飽和一塩基酸等が好ましい。不飽和一塩基酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシエチルアクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート等が挙げられる。中でも、不飽和二塩基酸及び不飽和二塩基酸モノエステル以外のカルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、シトラコン酸が好ましい。また、不飽和二塩基酸及び不飽和二塩基酸モノエステル以外のカルボキシル基含有モノマーとしては、アクリロイルオキシエチルコハク酸、メタクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリロイルオキシエチルフタル酸、メタクリロイルオキシエチルフタル酸、アクリロイルオキシプロピルコハク酸等を用いてもよい。

30

【0027】

本発明に用いられる共重合体としては、架橋された共重合体を用いてもよい。共重合体として、架橋されたものを用いる場合には、他のモノマーとして、多官能性モノマーを用いてもよく、未架橋の重合体を得た後に、多官能性モノマーを用いて架橋反応を行ってもよい。

40

【0028】

共重合体としては、不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び/又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位と、フッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位と、フッ化ビニリデン系単量体と共重合可能な前記フッ素系単量体に由来する構造単位とを含む共重合体が好ましく、具体的にはフッ化ビニリデン(VDF)-TFE-マレイン酸モノメチルエステル(MMM)共重合体、VDF-TFE-HFP-MMM共重合体、VDF-HFP-MMM共重合体、VDF-CTFE-MMM共重合体、VDF-TFE-CTFE-MMM共重合体、VDF-HFP-CTFE-MMM共重合体が好ましく、VDF-TFE-HFP-MMM共重合体、VDF-HFP-MMM共重合体、VDF-CTFE

50

- MMM共重合体、VDF-HFP-CTFE-MMM共重合体がより好ましい。

【0029】

共重合体を得る方法としては、特に限定はなく、例えば、乳化重合、ソープフリー乳化重合、ミニエマルジョン重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合等の重合法が挙げられる。これらの中でも、共重合体を粒子として得ることが可能な重合法が好ましい。粒子以外の形状で共重合体を得られた場合には、重合体粒子として用いることができるよう、粉碎等の処理が必要となる。よって、前述の通り、粒子状の共重合体、即ち、共重合体を含有する重合体粒子を得ることが可能な方法を採用することが好ましい。

【0030】

重合体粒子を得る方法としては、例えば、乳化重合、ソープフリー乳化重合、ミニエマルジョン重合、懸濁重合が挙げられるが、平均粒径が1 μm 以下の重合体粒子を得ることが容易な乳化重合、ソープフリー乳化重合、ミニエマルジョン重合が好ましく、乳化重合が特に好ましい。

10

【0031】

共重合の製造や、懸濁重合等で得られた粒子を水に分散させる際に使用される乳化剤（以下、界面活性剤とも記す）や、分散剤は、電池の内部に残留することに鑑み、耐酸化還元性のよいものが好ましい。本発明に係る水性ラテックスは、重合体粒子を得る過程で添加された成分、例えば、乳化剤、分散剤等をふくむものであってもよい。

【0032】

前記界面活性剤は、非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤のいずれでもよく、複数種類でもよい。重合において使用される界面活性剤は、過フッ素化、部分フッ素化、及び非フッ素化界面活性剤等、ポリフッ化ビニリデンの重合に由来から使用されるものが好適である。アニオン界面活性剤としては、例えば高級アルコール硫酸エステルナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム塩等を挙げることができる。これらのうち、ラウリル硫酸エステルナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム塩等が好ましい。非イオン性界面活性剤としては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アリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等を挙げることができる。両性活性剤としてはラウリルベタイン、ヒドロキシエチルイミダゾリン硫酸エステルナトリウム塩、イミダゾリンスルホン酸ナトリウム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、アルキルピリジニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等を挙げることができる。フッ素系界面活性剤としてはパーフルオロアルキルスルホン酸及びその塩、パーフルオロアルキルカルボン酸及びその塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルポリオキシエチレン、パーフルオロアルキルベタイン、フルオロカーボン鎖又はフルオロポリエーテル鎖を有するフッ素系界面活性剤等を挙げることができる。それらのうちフッ素系界面活性剤を使用することが好ましい。

20

30

40

【0033】

また、前記反応性乳化剤としては、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム、メタクリロイルオキシポリオキシプロピレン硫酸エステルナトリウム、アルコキシポリエチレングリコールメタクリレート、スチレンスルホン酸ナトリウム塩、アリルアルキルスルホン酸ナトリウム等が挙げられるがそれらに限定されない。

【0034】

分散剤としては、特に限定されず、従来公知のものをを用いることができ、例えば、フッ

50

素系の分散剤が挙げられる。

【0035】

前述の各重合方法で重合を行う際の重合温度等の重合条件も任意に設定することができる。

重合体粒子について、 1740 cm^{-1} における赤外吸収スペクトルの吸光度 $A_{1740\text{ cm}^{-1}}$ と 3020 cm^{-1} における赤外吸収スペクトルの吸光度 $A_{3020\text{ cm}^{-1}}$ との比 $A_{1740\text{ cm}^{-1}} / A_{3020\text{ cm}^{-1}}$ が 0.10 以上であることが好ましい。 1740 cm^{-1} における吸収は、 $-\text{CO}-\text{O}-$ で表される基によるものであり、 3020 cm^{-1} における吸収は $-\text{CH}_2-$ で表される基によるものである。共重合体において、 $-\text{CO}-\text{O}-$ で表される基は、不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び／又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位に含まれ、 $-\text{CH}_2-$ で表される基は、全構成単位に含まれることから、比 $A_{1740\text{ cm}^{-1}} / A_{3020\text{ cm}^{-1}}$ は、共重合体中の全構成単位のうち、不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位の合計の割合を反映している。

【0036】

比 $A_{1740\text{ cm}^{-1}} / A_{3020\text{ cm}^{-1}}$ の下限は、 0.12 以上であることがより好ましく、 0.15 以上であることが更により好ましい。上記下限が上記範囲内であると、不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び／又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位を十分に含有する共重合体を得ることが容易である。よって、正極、負極、及び正極と負極との間に積層されたセパレータを有する非水電解質二次電池用構造体において、正極とセパレータとの間、及び、負極とセパレータとの間の少なくとも一方に設けられる中間層の製造に、本発明に係る水性ラテックスを用いた場合、セパレータと中間層との接着強度、正極と中間層との接着強度、及び負極と中間層との接着強度が優れたものとなりやすい。

【0037】

比 $A_{1740\text{ cm}^{-1}} / A_{3020\text{ cm}^{-1}}$ の上限は、 5.0 以下であることが好ましく、 4.0 以下であることがより好ましく、 3.0 以下であることが更により好ましい。上記上限が上記範囲内であると、共重合体の製造時に過剰量の不飽和二塩基酸及び／又は不飽和二塩基酸モノエステルを添加する必要がないため、重合開始剤を過剰に用いなくても、上記共重合体を得ることが容易である。その結果、本発明に係る水性ラテックス中に混入する重合開始剤の量を効果的に減らすことができ、得られる非水電解質二次電池の特性が損なわれにくい。

【0038】

本発明に用いられる重合体粒子の平均粒径の下限は、 50 nm 以上であることが好ましく、 100 nm 以上であることがより好ましく、 150 nm 以上であることが更により好ましい。上記下限が上記範囲内であると、本発明に係る水性ラテックスを用いて製造される中間層の透気度や、中間層とセパレータとの積層体の透気度をコントロールしやすいため好ましい。

本発明に用いられる重合体粒子の平均粒径の上限は、 700 nm 以下であることが好ましく、 600 nm 以下であることがより好ましく、 500 nm 以下であることが更により好ましい。上記上限が上記範囲内であると、本発明に係る水性ラテックスを用いて製造される中間層の厚みをコントロールしやすいため好ましい。

なお、上記平均粒径は、動的光散乱法により求められるキュムラント平均粒子径であり、ELS Z-2（大塚電子製）を用いて測定される。

【0039】

〔無機粒子〕

無機粒子としては、非水電解質二次電池において、正極又は負極とセパレータとの間に樹脂膜（中間層）を設けた際に従来から用いられる無機フィラー等を制限なく用いることができる。無機粒子は、通常、熱的に安定な成分であり、中間層がこのような無機粒子を含有することにより、本発明に係るセパレータ／中間層積層体は、形状を維持しやすく、

セパレータの加熱時の面積収縮率が小さくなるものと考えられる。

【0040】

無機粒子としては、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiC 、粘土鉱物、マイカ、炭酸カルシウム等が挙げられる。無機粒子としては、一種単独でも二種以上を用いてもよい。

【0041】

無機粒子としては、電池の安全性、塗液安定性の観点から Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO が好ましく、絶縁性、電気化学的安定性の観点から Al_2O_3 がより好ましい。

無機粒子の平均粒子径としては $5\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ がより好ましい。

10

【0042】

本発明に用いられる無機粒子としては、市販品を用いてもよい。例えば高純度アルミナ粒子として市販されている、 AKP3000 、 AKP50 （ともに住友化学製）等を用いることができる。

なお、水性ラテックスは、比重の高い成分である無機粒子を含むため、調製後速やかに粒子含有層の形成に用いること、又は事前に再分散することが好ましい。

【0043】

〔その他〕

本発明に係る水性ラテックスは、重合体粒子と無機粒子と水とからなるものであってもよいが、重合体粒子、無機粒子、及び水以外の成分（以下、他の成分とも記す。）を含むものであってもよい。

20

【0044】

他の成分としては、水溶性高分子、有機フィラー、架橋剤等が挙げられ、水溶性高分子を用いることが、中間層とセパレータとの接着性、中間層と電極との接着性、及び相互に接触する重合体粒子を接着する観点から好ましい。他の成分は、本発明に係る水性ラテックス中に溶解していても分散していてもよい。例えば、他の成分として水溶性高分子を用いた場合、水溶性高分子は、通常、水性ラテックス中に溶解している。また、例えば、他の成分として、有機フィラーを用いた場合、有機フィラーは、水性ラテックス中に分散している。

【0045】

水溶性高分子としては、重合体粒子、無機粒子、電極、セパレータに対して接着性を有する高分子が好ましい。水溶性高分子としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（ CMC ）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ジアセチルセルロース等のセルロース化合物及びそのアンモニウム塩又はアルカリ金属塩、ポリアクリル酸（ PAA ）等のポリカルボン酸及びそのアルカリ金属塩、ポリビニルピロリドン（ PVP ）、ポリビニルアルコール（ PVA ）、ポリエチレンオキシド（ PEO ）等が挙げられ、カルボキシメチルセルロース（ CMC ）、ポリビニルアルコール（ PVA ）等が長期にわたる電池使用時の観点から好ましい。

30

【0046】

有機フィラーとしては、スチレン-ブタジエンラバー、アクリル化スチレン-ブタジエンラバー、アクリロニトリル-ブタジエンラバー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンラバー、アクリルゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、エチレンプロピレンジエン共重合体、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を含むものが挙げられる。

40

【0047】

本発明に係る水性ラテックスは、その塗布性を改善する観点から、水以外に非水媒体を含有することができる。非水媒体としては、アミド化合物、炭化水素、アルコール、ケト

50

ン、エステル、アミン化合物、ラクトン、スルホキシド、スルホン化合物等を挙げることができる。これらのうちから選択される１種以上を使用することができる。非水媒体を使用する場合、その含有量は少量でよく、具体的には、水性ラテックス全体に対して、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは１０質量％以下である、更により好ましくは５質量％以下である。

【００４８】

本発明に係る水性ラテックスにおいて、水以外の成分１００質量部中、重合体粒子及び無機粒子の含有量は、６０～１００質量部であることが好ましく、６５～１００質量部であることがより好ましく、７０～１００質量部であることが更により好ましい。

また、重合体粒子と無機粒子との質量比は、電極に対する密着性と耐熱収縮性の観点から、１：９９～９９：１であることが好ましく、２：９８～７０：３０であることがより好ましく、５：９５～６０：４０であることが更に好ましい。

【００４９】

本発明に係る水性ラテックスを用いて製造される中間層は、共重合体を含有する重合体粒子及び上記無機粒子を含む。よって、本発明に係る水性ラテックスを用いることにより、透気度を有する中間層を形成することが可能であり、得られる非水電解質二次電池において、セパレータや、中間層を形成する重合体粒子が溶融するような高温にさらされた場合であっても、中間層に無機粒子が存在することにより、短絡の防止等の、安全性を高める効果が期待できる。

【００５０】

また、水溶性高分子を用いる場合、水溶性高分子の含有量は、本発明に係る水性ラテックスの水以外の成分１００質量部中、好ましくは０．０１～２０質量部であり、より好ましくは０．０１～１５質量部であり、特に好ましくは０．０１～１０質量部である。

【００５１】

また、有機フィラーを用いる場合、有機フィラーの含有量は、本発明に係る水性ラテックスの水以外の成分１００質量部中、好ましくは０．０１～４０質量部であり、より好ましくは０．０１～３５質量部であり、特に好ましくは０．０１～３０質量部である。

【００５２】

また、本発明に係る水性ラテックスにおいて、水性ラテックス全体を１００質量部とすると、分散媒である水の含有量は、好ましくは３０～９９質量部、より好ましくは３５～９８質量部である。含有量が上記範囲内であると、本発明に係る水性ラテックスを正極、負極、セパレータ等の基材に塗布する際の塗布性が優れたものとなりやすい。

【００５３】

なお、重合体粒子及び無機粒子は、本発明に係る水性ラテックスだけでなく、本発明に係るセパレータ／中間層積層体及び本発明に係る非水電解質二次電池用構造体にも、同様に用いることができる。

【００５４】

本発明に係る水性ラテックスは、正極、負極、及び正極と負極との間に積層されたセパレータを有する非水電解質二次電池用構造体において、正極とセパレータとの間、及び、負極とセパレータとの間の少なくとも一方に設けられる中間層の製造に用いられる。正極、負極、セパレータ、非水電解質二次電池用構造体、及び中間層は、後述の通りである。

【００５５】

< 非水電解質二次電池用構造体 >

本発明に係る非水電解質二次電池用構造体は、正極、負極、及び正極及び負極との間に積層されたセパレータを有するものであって、非水電解質二次電池用構造体は、正極とセパレータとの間、及び、負極とセパレータとの間の少なくとも一方に中間層を有し、中間層は、（Ａ）不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び／又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位とフッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位とを含む共重合体を含有する重合体粒子、並びに（Ｂ）無機粒子を含む。

【００５６】

10

20

30

40

50

本発明に係る非水電解質二次電池用構造体の構成は、本発明に係る水性ラテックスを用いて製造される中間層を、正極とセパレータとの間、及び、負極とセパレータとの間の少なくとも一方に設ける以外は、従来の非水電解質二次電池用構造体と同様である。正極、セパレータ、及び負極としては、公知のものを含め、非水電解質二次電池用構造体を構成可能なものであれば制限なく用いることができる。非水電解質二次電池用構造体において、正極、負極、及び／又はセパレータと中間層とは直接接していてもよいし、正極、負極、及び／又はセパレータと中間層との間に他の層が介在していてもよいが、正極と中間層との接着強度、負極と中間層との接着強度、及びセパレータと中間層との接着強度の観点から、正極と中間層とは直接接し、負極と中間層とは直接接し、かつ、セパレータと中間層とは直接接していることが好ましい。

10

【0057】

なお、本明細書において、正極及び負極を包括して「電極」と記す場合があり、正極集電体及び負極集電体を包括して「集電体」と記す場合がある。

【0058】

〔正極〕

本発明に係る非水電解質二次電池用構造体が有する正極としては、正極反応の担い手となる正極活物質を有し、かつ、集電機能を有するものであれば特に限定されないものの、多くの場合、正極活物質を含む正極合剤層と、集電体として機能するとともに正極合剤層を保持する役割を果たす正極集電体とからなる。

20

【0059】

本発明に係る非水電解質二次電池用構造体が、本発明に係る水性ラテックスを用いて製造される中間層を、前記正極とセパレータとの間に有する場合には、該中間層は、前記正極合剤層とセパレータとの間に配置されることが好ましい。

【0060】

正極集電体としては、二次電池の外部に電気を供給できるよう良好な導電性を有し、二次電池における電極反応を妨げないものであれば、特に限定されない。

正極集電体としては、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池の正極集電体として一般的に用いられているものが挙げられる。

【0061】

〔セパレータ〕

本発明に係る非水電解質二次電池用構造体が有するセパレータは、特に限定されない。

本発明に用いられるセパレータは、非水電解質二次電池用構造体を構成するセパレータであり、該構造体から得られた非水電解質二次電池において、正極と負極とを電氣的に絶縁し、電解液を保持する役割を果たすものである。本発明で用いられるセパレータとしては、特に限定されないものの、例えば、ポリオレフィン系高分子（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステル系高分子（例えば、ポリエチレンテレフタレート等）、ポリイミド系高分子（例えば、芳香族ポリアミド系高分子、ポリエーテルイミド等）、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、ポリスチレン、ポリエチレンオキサイド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、セラミックス等、及びこれらの少なくとも2種の混合物からなる単層又は多層の多孔膜；不織布；ガラス；紙等を挙げることができる。なお、前述のポリマーとしては、変性されたものを用いてもよい。

40

【0062】

特にポリオレフィン系高分子（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等）の多孔膜を用いることが好ましい。ポリオレフィン系高分子多孔膜としては、例えば、ポリボア株式会社からセルガード（登録商標）の商品名で市販されている、単層ポリプロピレンセパレータ、単層ポリエチレンセパレータ、及びポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン3層セパレータ等を挙げることができる。なお、セパレータは、表面処理が施されていてもよく、無機粒子の層が予めコートされていてもよい。

【0063】

50

なお、セパレータは、正極と負極との絶縁を担保するため、正極及び負極よりも更に大きいものとするのが好ましい。

【0064】

〔負極〕

本発明に係る非水電解質二次電池用構造体が有する負極としては、負極反応の担い手となる負極活物質を有し、かつ、集電機能を有するものであれば特に限定されないものの、多くの場合、負極活物質を含む負極合剤層と、集電体として機能するとともに負極合剤層を保持する役割を果たす負極集電体とからなる。

【0065】

本発明に係る非水電解質二次電池用構造体が、本発明に係る水性ラテックスを用いて製造される中間層を、負極とセパレータとの間に有する場合には、中間層は、負極合剤層と、セパレータとの間に配置されることが好ましい。

10

【0066】

本発明において、負極集電体及び負極合剤層からなる負極の製造方法としては、特に限定されず、例えば、負極合剤層を構成する各成分を含有する負極合剤を集電体の少なくとも片面、好ましくは両面に塗布し、塗布された負極合剤を乾燥することにより負極を得る方法が挙げられる。

【0067】

〔中間層〕

本発明に係る非水電解質二次電池用構造体は、正極とセパレータとの間、及び、負極とセパレータとの間の少なくとも一方に、本発明に係る水性ラテックスを用いて製造される中間層を有する。

20

【0068】

本発明に係る非水電解質二次電池用構造体は、本発明に係る水性ラテックスを用いて製造される中間層を、正極とセパレータとの間、及び、負極とセパレータとの間の少なくとも一方に有するが、中間層を、正極とセパレータとの間、及び、負極とセパレータとの間に有することが好ましい。本発明に係る非水電解質二次電池用構造体が、正極とセパレータとの間に、本発明に係る水性ラテックスを用いて製造される中間層を有すると、正極と中間層との接着強度が向上しやすいとともに、セパレータの耐酸化還元性が向上するため好ましい。また、本発明に係る非水電解質二次電池用構造体が、負極とセパレータとの間に、本発明に係る水性ラテックスを用いて製造される中間層を有すると、負極と中間層との接着強度が向上しやすい。

30

【0069】

中間層の厚さは、好ましくは0.2～25μm、より好ましくは0.5～5μmである。

中間層は、主に重合体粒子及び無機粒子を原料として形成される。中間層についてSEM観察を行った際に、重合体粒子が粒子形状を保った状態で存在することが確認できることが好ましい。即ち、本発明に係る非水電解質二次電池用構造体では、中間層を構成する重合体粒子が溶融し一体化していることはないことが好ましい。中間層は、複数の重合体粒子が直接又は水溶性高分子を介して互いに接合されている構造を有することが好ましい。また、本発明に係る非水電解質二次電池用構造体の段階では、重合体粒子は、相互に接合又は水溶性高分子により接合されていなくてもよく、非水電解質二次電池用構造体から非水電解質二次電池を製造する際に注入される電解液によって、粒子表面が溶解又は膨潤することにより、重合体粒子が接合されてもよい。

40

【0070】

重合体粒子として、接着性を有する重合体粒子を用いた場合や、中間層を形成する過程で粒子表面近傍が溶融する条件で熱処理を行った場合には、中間層は、重合体粒子同士が相互に直接接合する構造を有することが好ましい。該構造では、SEM等によって各粒子を観察することは可能であるが、重合体粒子は相互に直接接合することにより一体化している。

50

【 0 0 7 1 】

また、重合体粒子として、接着性を有しない重合体粒子を用いた場合や、中間層を形成する過程で熱処理を行わない場合には、重合体粒子が、相互に接触し、水溶性高分子により接合される構造を有することが好ましい。該構造は、重合体粒子、水溶性高分子等を含む液を用いて中間層を製造することによって形成される。該構造では、SEM等によって各粒子を観察することが可能であり、各粒子の間に水溶性高分子が存在する。

【 0 0 7 2 】

中間層は、例えば、下記(1)～(4)のいずれかにより形成することができる。

(1) 正極、セパレータ、及び負極から選択される少なくとも一種に、本発明に係る水性ラテックスを塗布し、水性ラテックスを乾燥することにより、中間層を形成する。

10

(2) 本発明に係る水性ラテックスに、正極、セパレータ、及び負極から選択される少なくとも一種を浸漬し、これを水性ラテックスから取り出した後、水性ラテックスを乾燥することにより、中間層を形成する。

(3) 本発明に係る水性ラテックスを基材に塗布し、水性ラテックスを乾燥した後、形成された塗膜を基材から剥離することにより、中間層を形成する。

(4) 本発明に係る水性ラテックスに基材を浸漬し、基材を上記水性ラテックスから取り出した後、水性ラテックスを乾燥した後、形成された塗膜を基材から剥離することにより、中間層を形成する。

なお、本発明に係る水性ラテックスを、正極、セパレータ、負極、基材に塗布する場合には、少なくとも一面(即ち、片面又は両面)に塗布すればよい。

20

【 0 0 7 3 】

塗布を行う際の方法としては特に限定はなく、バーコーター；ダイコーター；コンマコーター；ダイレクトグラビア方式、リバースグラビア方式、キスリバースグラビア方式、オフセットグラビア方式等のグラビアコーター；リバースロールコーター；マイクログラビアコーター；エアナイフコーター；ディップコーター等を用いて基材上への塗布を行う方法が挙げられる。基材上へ形成された中間層は均一であることが好ましいが、充放電の過程で発生したガスを逃がす目的で穴模様があたり点に在りたりする等の模様があってもよい。

【 0 0 7 4 】

また、必要に応じて、乾燥した後に熱処理をおこなってもよい。なお、他の成分として、水溶性高分子を用いない場合には、熱処理を行うことが好ましい。

30

なお、基材から剥離することにより中間層を得る際の基材としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)製の基材等を用いることができる。

【 0 0 7 5 】

なお、基材から剥離することにより得られた中間層を用いる場合、中間層は、中間層を基材から剥離した後に、正極とセパレータとの間や、負極とセパレータとの間に配置される。

【 0 0 7 6 】

なお、乾燥を行う際の温度としては、セパレータ、電極、基材、重合体粒子、及び他の成分の融点、分解温度等を考慮する必要があるため、適した温度や時間はその系によって異なるが、40～190であることが好ましく、50～180であることがより好ましい。乾燥を行う時間は、1秒～15時間であることが好ましい。

40

【 0 0 7 7 】

また、熱処理を行う場合の温度としては、セパレータ、電極、基材、重合体粒子、及び他の成分の融点、分解温度等を考慮する必要があるため、適した温度や時間はその系によって異なるが、60～220であることが好ましく、65～215であることがより好ましい。熱処理を行う時間は、1秒～15時間であることが好ましい。

【 0 0 7 8 】

なお、乾燥及び熱処理において温度等の条件が重複する部分があるが、乾燥及び熱処理は、明確に区別される必要はなく、連続的に行われてもよい。

50

【 0 0 7 9 】

本発明に係る非水電解質二次電池用構造体の製造方法としては、本発明に係る水性ラテックスを用いて製造される中間層を、正極とセパレータとの間、及び、負極とセパレータとの間の少なくとも一方に設ける工程を有する以外は、従来と同様の方法を用いることができる。本発明に係る非水電解質二次電池用構造体の製造方法は、前述の通り、中間層が前記(1)～(4)のいずれかにより形成されることを特徴とする。

【 0 0 8 0 】

なお、中間層をセパレータ又は電極上に形成した場合、本発明に係る非水電解質二次電池用構造体は、中間層が形成されたセパレータ又は中間層が形成された電極を用いる以外は、従来と同様の方法で製造することができる。また、中間層を基材から剥離することにより形成した場合には、本発明に係る非水電解質二次電池用構造体は、中間層を、正極とセパレータとの間、及び、負極とセパレータとの間の少なくとも一方に配置する工程が必要になる以外は、従来と同様の方法で製造することができる。

【 0 0 8 1 】

なお、本発明に係る非水電解質二次電池用構造体においては、本発明に係る水性ラテックスを用いて中間層が製造される。よって、多孔化工程を行わなくても、中間層に電解液注入経路を作製することができるため好ましい。

【 0 0 8 2 】

本発明に係る非水電解質二次電池用構造体及び後述の非水電解質二次電池において、中間層は、本発明に係る水性ラテックスを用いて製造されるため、セパレータと中間層との接着強度、正極と中間層との接着強度、及び負極と中間層との接着強度が優れたものとなりやすい。よって、本発明に係る非水電解質二次電池用構造体及び後述の非水電解質二次電池は、大面積化されたものであっても、正極とセパレータとの間、及び/又は、負極とセパレータとの間で、外力によるずれや剥離が生じにくく、かつ、セパレータの加熱時の面積収縮率が小さく、長期にわたって電池性能を維持できる。また、所望の容量が得られやすい。

【 0 0 8 3 】

< セパレータ / 中間層積層体 >

本発明に係るセパレータ / 中間層積層体は、非水電解質二次電池用のセパレータと、セパレータの少なくとも一方の主面に設けられた中間層とを有し、中間層は、(A)不飽和二塩基酸に由来する構造単位及び/又は不飽和二塩基酸モノエステルに由来する構造単位とフッ化ビニリデン系単量体に由来する構造単位を含む共重合体含有する重合体粒子、並びに(B)無機粒子を含む。セパレータ / 中間層積層体において、セパレータと中間層とは直接接していてもよいし、セパレータと中間層との間に他の層が介在していてもよい。

【 0 0 8 4 】

本発明に係るセパレータ / 中間層積層体に用いられるセパレータ、中間層、及び重合体粒子は、上記で説明したのと同様である。

【 0 0 8 5 】

< 非水電解質二次電池 >

本発明に係る非水電解質二次電池は、非水電解質二次電池用構造体から得られる。

非水電解質二次電池の電池構造としては、例えば、コイン型電池、ボタン型電池、円筒型電池、角型電池等の公知の電池構造が挙げられる。

非水電解質二次電池を構成する部材としては、非水電解質二次電池用構造体以外には、例えば、非水電解液、円筒缶、ラミネートパウチ等が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

前記非水電解液は、非水系溶媒に電解質を溶解させてなるものである。

前記非水系溶媒として、電解質を構成するカチオン及びアニオンを輸送可能な非プロトン性の有機溶媒であって、かつ、実質的に二次電池の機能を損なわないものが挙げられる。そのような非水系溶媒として、リチウムイオン二次電池の非水電解液として通常用いら

10

20

30

40

50

れる有機溶媒が挙げられ、例えば、カーボネート類、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、ラクトン類、エステル類、オキソラン化合物等を用いることができる。中でも、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、スクシノニトリル、1, 3 - プロパンスルトン、炭酸フルオロエチレン、炭酸ビニレン等が好ましい。

非水系溶媒は、1 種単独で用いても2 種以上を用いてもよい。

【0087】

また、電解質としては、上記非水系溶媒によって、構成カチオン及びアニオンが輸送可能なものであって、かつ、実質的に二次電池の機能を損なわないものである限り、その種類が特に限定されるものではない。ここで、非水電解質二次電池が、リチウムイオン二次電池である場合に、用いることが可能な電解質を例にとると、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 等のフルオロ錯アニオンのリチウム塩、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiBr 等の無機リチウム塩、及び、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 等のスルホン酸リチウム塩、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{OSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{OSO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等の有機リチウム塩が挙げられる。電解質は、1 種単独で用いても2 種以上を用いてもよい。

【0088】

なお、前述の非水電解質二次電池用構造体から本発明に係る非水電解質二次電池は得られるが、非水電解質二次電池用構造体が有する中間層は、電池を製造する際に注入される電解液によって膨潤し、更に熱プレスすることにより正極及び負極との密着性を高めることができる。

熱プレスを行う際の温度としては、常温～160 であることが好ましく、40～120 であることがより好ましい。熱プレスを行う際の圧力は、好ましく0.01～10 MPa、より好ましくは0.1～8 MPa である。熱プレスを行う際、予熱時間は1 秒～1 時間であることが好ましく、プレス時間は1 秒から1 時間であることが好ましい。

上記のような非水電解質二次電池は正極 - 中間層 - セパレータ及び/又は負極 - 中間層 - セパレータ間の密着に優れた電極を形成することができる。

【実施例】

【0089】

次に本発明について実施例を示して更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0090】

[正極の作製]

コバルト酸リチウム（セルシード C5 - H、日本化学工業製）、導電助剤（Super P、TIMCAL 製）、及び PVDF（ポリフッ化ビニリデン、KF#1100、クレハ製）を93：3：4の質量比でN - メチル - 2 - ピロリドンと混合して、固形分濃度69質量%のスラリーを作製した。115 μm のスパーサーを用いてこのスラリーをアルミニウム箔にコートした後、120 で3時間乾燥し、その後、プレスして、嵩密度3.6 g / cm^3 、目付け量150 g / m^2 の正極を得た。

【0091】

[負極の作製]

BTR918（改質天然黒鉛、BTR製）、導電助剤（Super P、TIMCAL 製）、SBR（スチレンブタジエンゴムラテックス、BM - 400、日本ゼオン製）、及びCMC（カルボキシメチルセルロース、セロゲン4H、第一工業製薬）を90：2：3：1の質量比で水と混合して、固形分濃度53質量%のスラリーを作製した。90 μm のスパーサーを用いてこのスラリーを銅箔にコートした後、120 で3時間乾燥し、その後、プレスして、嵩密度1.5 g / cm^3 、目付け量56 g / m^2 の負極を得た。

【0092】

[実施例1]

オートクレーブに280質量部の水をいれ、脱気後、0.5質量部のパーフルオロオクタン酸(PFOA)アンモニウム塩と0.05質量部の酢酸エチルとを入れ、次いで20質量部のフッ化ビニリデン(VDF)と5質量部のヘキサフルオロプロピレン(HFP)とを入れた。

【0093】

80に昇温後、0.5質量部の過硫酸アンモニウム(APS)を入れて重合し、更に75質量部のVDFと0.5質量部のマレイン酸モノメチル(MMM)とを添加した。その際、マレイン酸モノメチルを5質量%の水溶液の形態で用い、VDF 5質量部が消費される毎にマレイン酸モノメチル換算で0.033質量部に相当する量の上記水溶液を添加した。缶内圧力が1.5MPaに下がった所で重合反応の終了とし、VDF-HFP-MMM共重合体ラテックスを得た。

10

【0094】

得られたVDF-HFP-MMM共重合体ラテックスを80で3時間乾燥し、樹脂濃度を測定した結果、23.8質量%であった。また、大塚電子製ELS Z-2を用いて平均粒径を求めた結果、187nmであった。得られたラテックスを0.5質量%塩化カルシウム水溶液で塩析して得たスラリーを2回水洗した後、80で21時間乾燥して粉末を得た。得られた粉末を200でプレスしてIRスペクトルを測定した結果、吸光度比($A_{1740\text{cm}^{-1}} / A_{3020\text{cm}^{-1}}$)は0.21であった。なお、IRスペクトルの測定結果を図1に示す。

【0095】

得られたVDF-HFP-MMM共重合体ラテックスとCMC(セロゲン4H、第一工業製薬製)とアルミナ粒子(AKP50、平均粒子径0.2 μm 、住友化学製)と水とを、VDF-HFP-MMM共重合体:アルミナ:CMC(質量比)=60:40:2、固形分濃度20.5質量%となるように混ぜ、得られた水分散液をセパレータ(ハイボアNH616、旭化成製)の両面にウェット塗布量36g/m²でワイヤーバーを用いて逐次コートし、各面とも70で10分間乾燥した。得られたコーティングセパレータ(即ち、中間層/セパレータ/中間層積層体)の透気度を、ガーレー式デンソメーター(東洋精機製作所製)を用いて測定したところ、263s/100mlであった。なお、コーティング前のセパレータ(ハイボアNH616)の透気度は200s/100mlであった。塗膜の厚みは片面4.7 μm であった。

20

30

【0096】

得られたコーティングセパレータを15cm×12cm(縦×横)の大きさに裁断し、125のオーブン中で30分間熱処理し、面積収縮率を測定したところ、3.2%であった。これに対し、コーティング前のセパレータ(ハイボアNH616)について、同様に面積収縮率を測定したところ、6.7%であった。

【0097】

正極及び負極を2.5cm×5.0cmに切り、得られたコーティングセパレータを3.0cm×6.0cmに切って、正極、コーティングセパレータ、及び負極の順に重ね、電解液(エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート(体積比)=1/2/2、LiPF₆:1.3M)を100mg浸み込ませた後、真空シーラーを用いてアルミニウムパウチ内に真空脱気封入した。次いで、これに対して、100において、3分間の余熱の後、1分間、約4MPaで熱プレスを行った。得られた正極/コーティングセパレータ/負極積層体(即ち、正極/中間層/セパレータ/中間層/負極積層体)において、正極とコーティングセパレータとの間の180°剥離強度、及び、コーティングセパレータと負極との間の180°剥離強度を、テンシロン万能試験機(株式会社エーアンドディー製)を用いて測定した結果、正極とコーティングセパレータとの間の180°剥離強度は1.08gf/mmであり、コーティングセパレータと負極との間の180°剥離強度は0.09gf/mmであった。

40

【0098】

[比較例1]

50

過硫酸アンモニウムの添加量を 0.5 質量部から 0.06 質量部に変更し、マレイン酸モノメチルを添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、VDF-HFP 共重合体ラテックスを得た。樹脂濃度、平均粒径、及び吸光度比を実施例 1 と同様にして測定したところ、樹脂濃度は 24.6 質量%、平均粒径は 195 nm、吸光度比 ($A_{1740\text{ cm}^{-1}} / A_{3020\text{ cm}^{-1}}$) は 0.06 であった。なお、IR スペクトルの測定結果を図 1 に示す。

【0099】

得られた VDF-HFP 共重合体ラテックスを用いて、実施例 1 と同様にして、コーティングセパレータを得た。得られたコーティングセパレータの透気度を実施例 1 と同様にして測定したところ、上記透気度は 255 s / 100 ml であった。塗膜の厚みは片面 4.7 μm であった。

10

【0100】

得られたコーティングセパレータの面積収縮率を実施例 1 と同様にして測定したところ、3.7 % であった。

【0101】

正極とコーティングセパレータとの間の 180° 剥離強度、及び、コーティングセパレータと負極との間の 180° 剥離強度を実施例 1 と同様にして測定した結果、正極とコーティングセパレータとの間の 180° 剥離強度は 0.84 gf / mm であり、コーティングセパレータと負極との間の 180° 剥離強度は 0.04 gf / mm であった。

20

【0102】

[評価]

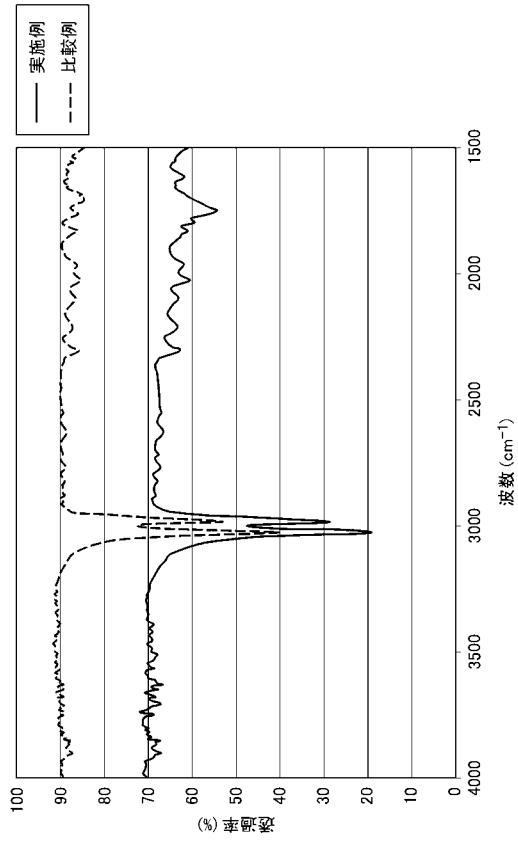
マレイン酸モノメチルを用いてラテックスを得た実施例 1 では、吸光度比 ($A_{1740\text{ cm}^{-1}} / A_{3020\text{ cm}^{-1}}$) が 0.10 以上であった。これに対し、マレイン酸モノメチルを用いずにラテックスを得た比較例 1 では、吸光度比 ($A_{1740\text{ cm}^{-1}} / A_{3020\text{ cm}^{-1}}$) が 0.10 未満であった。

また、実施例 1 のコーティングセパレータの面積収縮率は、コーティング前のセパレータの面積収縮率よりも、はるかに小さかった。

更に、実施例 1 では、比較例 1 と比較して、正極とコーティングセパレータとの間の 180° 剥離強度、及び、コーティングセパレータと負極との間の 180° 剥離強度のいずれもが高く、特に、コーティングセパレータと負極との間の 180° 剥離強度の向上が著しかった。

30

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 3 2 B 27/30 C

(72)発明者 長澤 善幸
東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内

(72)発明者 五十嵐 民人
東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内

Fターム(参考) 4F100 AA01B AA19 AJ06 AK19B AK25B AL01B AT00A BA02 DE01B EH46

GB41

4J002 BD141 DB016 DE076 DE086 DE096 DE106 DE136 DE146 DE236 DJ036

DJ056 FD206 GQ00 HA04

5H021 AA06 BB09 CC04 EE03 EE10 EE15 EE21 EE22 EE23 HH03