

(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
2010年3月4日(04.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/024328 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/02 (2006.01) H01G 9/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01G 9/058 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064955

(22) 国際出願日: 2009年8月27日(27.08.2009)

(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 2008-221019 2008年8月29日(29.08.2008) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 脇坂 康尋(WAKIZAKA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 福峯 真弓(FUKUMINE, Mayumi) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 前田 均, 外(MAEDA, Hitoshi et al.); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町1丁目1番1

7号 東京堂神保町第3ビル2階 前田・鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: POROUS MEMBRANE, SECONDARY BATTERY ELECTRODE AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 多孔膜、二次電池電極及びリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: A porous membrane provided on the surface of an electrode used in a secondary battery or the like, which helps to reduce materials adhering to a roll during winding of the electrode. The porous membrane is characterized by containing an inorganic filler and a binder which contains a styrene resin and a polymer having a glass transition temperature of not more than 15°C. A secondary battery electrode wherein an electrode mixture layer composed of a slurry for porous membranes, which contains an inorganic filler, a styrene resin, a polymer having a glass transition temperature of not more than 15°C and a solvent, a binder and an electrode active material is adhered to a collector, and the surface of the electrode mixture layer is provided with the porous membrane.

(57) 要約: 【課題】二次電池などに用いられる電極の表面に設けられる多孔膜において、電極の巻取り時のロールへの付着物低減に寄与しうる多孔膜を提供する。【解決手段】無機フィラーと、結着剤とを含み、前記結着剤として、スチレン樹脂及びガラス転移温度が15°C以下の重合体を含むことを特徴とする多孔膜、無機フィラー、スチレン樹脂、ガラス転移温度が15°C以下の重合体及び溶媒を含む多孔膜用スラリー、並びに結着剤及び電極活物質とからなる電極合剤層が、集電体に付着してなり、かつ電極合剤層の表面に、前記多孔膜が設けられてなる二次電池電極。

WO 2010/024328 A1

明 細 書

発明の名称： 多孔膜、二次電池電極及びリチウムイオン二次電池 技術分野

[0001] 本発明は多孔膜に関し、さらに詳しくはリチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタの電極表面に形成され、膜均一性及柔軟性及び電池のサイクル特性の改善に寄与しうる多孔膜に関する。また本発明は、かかる多孔膜を備えた二次電池電極及びこれを備えたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 実用化されている電池の中でも、リチウムイオン二次電池は最も高いエネルギー密度を示し、特に小型エレクトロニクス用に多く使用されている。また、小型用途に加えて自動車向けへの展開も期待されている。その中で、リチウムイオン二次電池の長寿命化と、安全性のさらなる向上が要望されている。

[0003] リチウムイオン二次電池は、一般に集電体に担持された電極合剤層を含む正極と負極、セパレータおよび非水電解液を具備する。電極合剤層は、平均粒径 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度の電極活物質と結着剤とを含む。正極や負極は粉末の電極活物質を含んだ合剤スラリーを集電体上に塗布して電極合剤層を形成して作製される。また、正極と負極とを隔離するためのセパレータとしては、厚さ $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度の非常に薄い樹脂フィルムが使用されている。

[0004] 通常、リチウムイオン二次電池は、電極とセパレータとの積層工程や所定の電極形状に裁断する裁断工程等を経て製造される。しかし、この一連の製造工程を通過する間に、電極合剤層から電極活物質が脱落し、脱落した電極活物質の一部が異物として電池内に含まれてしまうことがある。

[0005] このような異物は、粒径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であり、セパレータの厚みと略同程度であるため、組み立てられた電池内でセパレータを貫通し、短絡を引き起こすという問題を誘発する。また、電池の作動時には、発熱を伴う。この結果、延伸ポリエチレン樹脂などからなるセパレータも加熱される。延

伸ポリエチレン樹脂からなるセパレータは、概して150℃以下の温度でも収縮しやすく、電池の短絡を導きやすい。また、釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いた時（例えば釘刺し試験時）、瞬時に短絡し、反応熱が発生し、短絡部が拡大する。

[0006] そこで、このような課題を解決するため、電極表面に保護膜として多孔膜を設けることが提案されている。多孔膜を設けることで、電池の作成過程における活物質の脱落を防止し、また電池作動時の短絡を防止している。さらに多孔膜であるため、保護膜中に電解液が浸透し、電池反応を阻害することもない。

[0007] たとえば、特許文献1には、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンと、アルミナやシリカなどの微粒子とを含む微粒子スラリーを用いて形成されてなる多孔膜が開示されている。特許文献2には、結着剤としてポリアクリロニトリルなどの熱架橋性樹脂を使用してなる多孔膜が記載されている。また特許文献3には、ポリスチレンやポリエチレン、ポリアクリル酸等を使用してなる多孔膜が記載されている。

[0008] しかし、上記特許文献に記載の高分子を結着剤とした場合には、多孔膜を塗工した電極を巻き取りロールにより巻取る工程等において、巻き取りロールに多孔膜が付着し、ロールの洗浄工程が必要となる。また、捲回時に多孔膜が剥離することで目標とする保護膜としての性能が劣化する傾向にある。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：米国特許出願公開第2006／105245号明細書
特許文献2：米国特許出願公開第2008／070107号明細書
特許文献3：特開2000－149906号広報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、二次電

池などに用いられる電極の表面に設けられる多孔膜において、巻取り時のロールへの付着物低減に寄与しうる多孔膜を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討の結果、多孔膜中に結着剤としてスチレン樹脂及びガラス転移温度が 15°C 以下の重合体を含有させることにより、多孔膜表層部の無機フィラー保持性の向上による、巻取り時の粉落ちを有効に抑制し得る多孔膜が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。
- [0012] 上記課題を解決する本発明は、下記事項を要旨として含む。
- (1) 無機フィラーと、結着剤とを含み、前記結着剤として、スチレン樹脂及びガラス転移温度が 15°C 以下の重合体を含むことを特徴とする多孔膜。
- [0013] (2) 前記結着剤中のスチレン樹脂の含有量が、 70 質量%以下である上記(1)記載の多孔膜。
- [0014] (3) 前記多孔膜中の結着剤の含有割合が、前記無機フィラー 100 質量部に対して $0.1 \sim 5$ 質量部である(1)又は(2)に記載の多孔膜。
- [0015] (4) 無機フィラー、スチレン樹脂、ガラス転移温度が 15°C 以下の重合体及び溶媒を含む多孔膜用スラリー。
- [0016] (5) 上記(4)に記載の多孔膜用スラリーを基材に塗布し、次いで乾燥することを特徴とする多孔膜の製造方法。
- [0017] (6) 電極用結着剤及び電極活物質を含んでなる電極合剤層が、集電体に付着してなり、かつ前記電極合剤層の表面に、上記(1)に記載の多孔膜が設けられてなる二次電池電極。
- [0018] (7) 正極、負極、及び電解液を有するリチウムイオン二次電池であって、正極及び負極の少なくとも一方が、上記(6)に記載の二次電池電極である、リチウムイオン二次電池。

発明の効果

- [0019] 本発明によれば、ロール巻取り時の粉落ち抑制に寄与しうる多孔膜が提供される。かかる多孔膜は、二次電池電極の表面に形成され、電極の保護膜と

して機能し、多孔膜表層部において高い無機フィラー保持性を有し、ロール巻取り時のロールへの付着防止に寄与する。

発明を実施するための形態

[0020] 以下に本発明を詳述する。

本発明の多孔膜は、無機フィラーと、結着剤とを含み、前記結着剤としてスチレン樹脂及びガラス転移温度が 15°C 以下の重合体を含む。

[0021] (無機フィラー)

無機フィラーは、二次電池等の使用環境下で、電気化学的にも安定であることが望まれる。また、無機フィラーは、前記スチレン樹脂と混合してスラリーを調製するのに適した材料であることが望まれる。

[0022] そのため、無機フィラーのBET比表面積は、具体的には、 $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらには $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。特に、無機フィラーの凝集を抑制し、スラリーの流動性を好適化する観点から、BET比表面積は大き過ぎない方がよく、具体的には $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。また、無機フィラーの平均粒径（体積平均のD50平均粒子径）は、 $0.1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、さらには $0.2\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。小粒子径の割合が多すぎるとフィラーの比表面積が大きくなりすぎることによって凝集しやすくなる。粒子径が大きくなると均一な多孔膜を形成させるためには多孔膜の厚みが厚くなり、電池中の容量が減少する場合がある。

[0023] 無機フィラーとしては、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化チタン、 BaTiO_3 、 ZrO 、アルミナーシリカ複合酸化物等の酸化物粒子；窒化アルミニウム、窒化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等が用いられる。これらの粒子は必要に応じて元素置換、表面処理、固溶体化等されていてもよく、また単独でも2種以上の組合せからなるものでもよい。これらの中でも電解液中での安定性と電位安定性の観点から酸化物粒子であることが好ましい。

[0024] (結着剤)

本発明の多孔膜は、結着剤として、スチレン樹脂及びガラス転移温度が15℃以下の重合体を含む。以下、多孔膜に使用される結着剤を、「多孔膜用結着剤」と記載することがあり、また後述する電極合剤層に使用する結着剤を「電極用結着剤」と記載することがある。多孔膜中にスチレン樹脂が含まれることにより、後述する多孔膜用スラリーを調製して、これを塗布後、乾燥させると、スチレン樹脂がマイグレーションを起こし、多孔膜表層に偏在し易くなる。本発明では、それを利用して、多孔膜表層にスチレン樹脂が多く偏在するようにすることにより、ロール巻取り時等に多孔膜がロールに付着して粉落ちが発生するのを抑制することができる。

[0025] 本発明に用いるスチレン樹脂は、スチレン及びその誘導体の単量体単位（以降「スチレン単位」と略記する場合がある）を、60質量%～100質量%、好ましくは70質量%～100質量%、更に好ましくは80質量%～100質量%含み、ガラス転移温度が20℃以上の重合体である。スチレン樹脂中のスチレン単位が、前記範囲であることにより、ロール巻取り時の粉落ち抑制効果が向上する。

[0026] スチレン誘導体としては、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

[0027] スチレン樹脂は、スチレンの単独重合体であってもよく、またスチレン誘導体の単独重合体であってもよく、さらにスチレン及びその誘導体からなる群から選択される2種以上の単量体の共重合体であってもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲において、さらに共重合可能な他の単量体を共重合させることができる。このような共重合成分としてはジエン系単量体、オレフィン系単量体、アクリレート系単量体、フッ素系単量体、ウレタン系単量体、シリコーン系単量体、ポリアミド系あるいはポリイミド系単量体、エステル系単量体などが挙げられる。

[0028] これらの中でも、電気化学的に安定であり、高いサイクル特性を得られることから、ジエン系単量体、フッ素系単量体、アクリレート系単量体が好ま

しい。

[0029] ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどの共役ジエンが挙げられる。

アクリル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸またはクロトン酸の誘導体が挙げられる。

フッ素系単量体としては、フッ化ビニリデン、四フッ化エチレン等フッ素を含有する単量体が挙げられる。

[0030] また、本発明においては、スチレン樹脂の構造として、ランダム構造、ブロック構造、分岐型構造など様々な構造をとりうる。ブロック構造を有するブロック共重合体としては、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーイソブチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体等のジブロック型ブロックポリマー；スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンーイソプレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体等のトリブロック型ブロックポリマー；スチレンーブタジエンースチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーイソプレンースチレンーイソプレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンーイソプレンースチレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンースチレンーイソプレンブロック共重合体、スチレンーエチレンープロピレンースチレンブロック等のマルチブロック型スチレン含有ブロック共重合体などが挙げられる。

ジエン系単量体を共重合する場合には、電気化学的に安定であり、高いサイクル特性を得る観点から、共重合後に未反応の二重結合を水添しておくことが好ましい。

[0031] 本発明において、スチレン樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）

により求められる重量平均分子量は、好ましくは10,000～600,000、さらに好ましくは10,000～400,000の範囲である。スチ

レン樹脂の重量平均分子量が、上記範囲にあると、後述する多孔膜用スラリーのレベリング性に優れ、表面平滑性の高い多孔膜を得ることができる。

[0032] 本発明において、スチレン樹脂の示差走査型熱量（DSC）分析により求められるガラス転移温度は、20℃以上であり、好ましくは20℃～120℃、さらに好ましくは40℃～100℃の範囲である。スチレン樹脂のガラス転移温度が上記範囲にあることにより、広い温度範囲におけるロール巻取り時の粉落ち抑制効果が向上する。

[0033] スチレン樹脂の製造方法は特に限定はされず、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も用いることができる。重合方法としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの方法も用いることができる。

[0034] 本発明において、多孔膜における結着剤中のスチレン樹脂の含有量は、好ましくは5～70質量%、さらに好ましくは20～50質量%である。前記多孔膜用結着剤中のスチレン樹脂の含有量が前記範囲にあることにより、ロール巻き取り時に付着せず、かつ柔軟性も高い多孔膜を得ることができる。

[0035] 本発明では、多孔膜用結着剤として上記スチレン樹脂の他に、ガラス転移温度が15℃以下の重合体を必須成分とする。

[0036] 多孔膜中に、ガラス転移温度が15℃以下の重合体を含むことにより、多孔膜の柔軟性が向上し、多孔膜の割れを抑制することができる。また、結着剤としてスチレン樹脂以外に含まれる重合体のガラス転移温度が15℃を超えると、多孔膜の柔軟性が低下して、ロール巻き取り時に多孔膜が割れてしまう。

[0037] ガラス転移温度が15℃以下の重合体としては、各種軟質重合体を使用することができる。

[0038] 軟質重合体としてはポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ブチルアクリレート・スチレン共重合体、ブチルアクリレート・アクリロニトリル共重合体、ブチルアクリレート・アクリロニトリル・グ

リシジルメタクリレート共重合体などの、アクリル酸誘導体またはメタクリル酸誘導体の単独重合体またはそれと共重合可能な単量体との共重合体である、アクリル系軟質重合体；

ポリイソブチレン、イソブチレン・イソプレンゴム、イソブチレン・スチレン共重合体などのイソブチレン系軟質重合体；

ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン・スチレンランダム共重合体、イソプレン・スチレンランダム共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、イソプレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体などのジエン系軟質重合体；

ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、ジヒドロキシポリシロキサンなどのケイ素含有軟質重合体；

液状ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、エチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体（EPDM）、エチレン・プロピレン・スチレン共重合体などのオレフィン系軟質重合体；

ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、酢酸ビニル・スチレン共重合体などのビニル系軟質重合体；

ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エピクロルヒドリンゴムなどのエポキシ系軟質重合体；

フッ化ビニリデン系ゴム、四フッ化エチレン-プロピレンゴムなどのフッ素含有軟質重合体；

天然ゴム、ポリペプチド、蛋白質、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどのその他の軟質重合体などが挙げられる。

[0039] これらの軟質重合体は、架橋構造を有したものであってもよく、また、変性により官能基を導入したものであってもよい。

[0040] 本発明においては、前記重合体は、重合体の種類にかかわらず、ガラス転移温度が15℃以下であれば、本発明の効果を奏するが、これらの中でも、後述する多孔膜用スラリーの静置時の二層分離を抑制する観点から、スチレン樹脂が可溶性溶媒中で、スチレン樹脂との相溶性に優れる重合体が好ましい。スチレン樹脂との相溶性をよくする手段として、ポリスチレン共重合体及びポリスチレングラフト重合体等を相溶化剤として使用することが挙げられる。また、多孔膜用スラリー状態において適度な粘度を持たせることにより、溶液中でのポリマーの分離を抑制することもできる。スチレン樹脂とガラス転移温度15℃以下の重合体との相溶状態は、スチレン樹脂及びガラス転移温度15℃以下の重合体を溶媒に溶解させた状態で1週間程度静置し、上層と下層の溶液の成分分析を赤外分光等を用いて行うことにより、確認することができる。

[0041] なお、重合体のガラス転移温度は、重合体を重合する際に用いる単量体の種類や共重合組成をかえることによって調製可能である。また、ガラス転移温度15℃以下の重合体の重量平均分子量は、好ましくは1,000~10,000である。重量平均分子量が上記範囲にあることにより、多孔膜が高い結着性を有し、ロール巻き取り時や電極輸送時において多孔膜の剥がれが生じずに、かつ、多孔膜が高い柔軟性を有することができる。

[0042] 上記重合体の中でも、上記軟質重合体の中でもアクリル系軟質重合体、イソブチレン系軟質重合体、ジエン系軟質重合体が好ましい。特に、酸化還元反応に安定で、かつ高寿命の電池を得やすい観点より、アクリル系軟質重合体が好ましい。

[0043] 更に、無機フィラーの表面が親水性を有する場合には、前記無機フィラーの高い分散安定性及び結着強度を実現させるために、親水性の官能基を有する重合体が好ましい。

[0044] 親水性の官能基としては、カルボン酸基、水酸基、及びスルホン酸基が挙げられる。親水性の官能基は、前記例示した重合体製造時に、親水性の官能基を含有する単量体と共重合したり、親水性の官能基を含有する重合開始剤

を用いて重合することにより、導入することができる。

- [0045] カルボン酸基を含有する単量体としては、モノカルボン酸及びその誘導体やジカルボン酸、その酸無水物、及びこれらの誘導体などが挙げられる。
- [0046] モノカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。モノカルボン酸誘導体としては、2-エチルアクリル酸、2-エチルメタクリル酸、イソクロトン酸、 α -アセトキシアクリル酸、 β -trans-アリー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。
- [0047] ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。ジカルボン酸の酸無水物としては、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。
- [0048] ジカルボン酸誘導体としては、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などマレイン酸メチルアリル、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ノニル、マレイン酸デシル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸オクタデシル、マレイン酸フルオロアルキルなどのマレイン酸エステル；が挙げられる。
- [0049] 水酸基を含有する単量体としては、(メタ)アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどのエチレン性不飽和アルコール；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、マレイン酸-ジ-2-ヒドロキシエチル、マレイン酸-ジ-4-ヒドロキシブチル、イタコン酸-ジ-2-ヒドロキシプロピルなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアルカノールエステル類；一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COO}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m-\text{H}$ (m は2ないし9の整数、 n は2ないし4の整数、 R^1 は水素またはメチル基を表す) で表されるポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル類；
- 2-ヒドロキシエチル-2'-(メタ)アクリロイルオキシフタレート、
2-ヒドロキシエチル-2'-(メタ)アクリロイルオキシサクシネートな

どのジカルボン酸のジヒドロキシエステルのモノ（メタ）アクリル酸エステル類； 2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；（メタ）アリル-2-ヒドロキシエチルエーテル、（メタ）アリル-2-ヒドロキシプロピルエーテル、（メタ）アリル-3-ヒドロキシプロピルエーテル、（メタ）アリル-2-ヒドロキシブチルエーテル、（メタ）アリル-3-ヒドロキシブチルエーテル、（メタ）アリル-4-ヒドロキシブチルエーテル、（メタ）アリル-6-ヒドロキシヘキシルエーテルなどのアルキレングリコールのモノ（メタ）アリルエーテル類； ジエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アリルエーテルなどのポリオキシアルキレングリコール（メタ）モノアリルエーテル類； グリセリンモノ（メタ）アリルエーテル、（メタ）アリル-2-クロロ-3-ヒドロキシプロピルエーテル、（メタ）アリル-2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルエーテルなどの、（ポリ）アルキレングリコールのハロゲン及びヒドロキシ置換体のモノ（メタ）アリルエーテル； オイゲノール、イソオイゲノールなどの多価フェノールのモノ（メタ）アリルエーテル及びそのハロゲン置換体；（メタ）アリル-2-ヒドロキシエチルチオエーテル、（メタ）アリル-2-ヒドロキシプロピルチオエーテルなどのアルキレングリコールの（メタ）アリルチオエーテル類； などが挙げられる。

[0050] スルホン酸基を含有する単量体としては、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、（メタ）アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。

[0051] 重合体中の親水性の官能基の含有量は、重合時の親水性の官能基を含有する単量体量として単量体全量100質量%に対して好ましくは0.3～40質量%、更に好ましくは3～20質量%の範囲である。前記重合体中の親水性の官能基の含有量は、重合体製造時の単量体仕込み比により制御できる。

重合体中の親水性の官能基の含有量が、前記範囲であると、無機フィラーへの重合体の吸着量と後述する多孔膜用スラリー中に遊離した重合体量とのバランスがとれ、無機フィラーの分散性や無機フィラー間の結着性に優れる。

[0052] 本発明において、多孔膜における結着剤中のガラス転移温度 15℃以下の重合体の含有量は、好ましくは 30～95 質量%、さらに好ましくは 50～80 質量%である。前記結着剤中のガラス転移温度 15℃以下の重合体の含有量が前記範囲にあることにより、ロール巻き取り時に付着せず、かつ柔軟性も高い多孔膜を得ることができる。

[0053] 多孔膜中の結着剤の含有量は、無機フィラー 100 質量部に対して 0.1～10 質量部、更に好ましくは 0.5～5 質量部である。多孔膜中の結着剤の含有量が前記範囲にあることで、無機フィラー同士及び電極への結着性と更に柔軟性を維持しながらも、Li⁺の移動が阻害されず、抵抗が増大することがない。

[0054] 多孔膜には、上記無機フィラー、スチレン樹脂およびガラス転移温度 15℃以下の重合体のほかに、さらに分散剤や電解液分解抑制等の機能を有する電解液添加剤等の他の成分が含まれていてもよい。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限られない。

[0055] 分散剤としてはアニオン性化合物、カチオン性化合物、非イオン性化合物、高分子化合物が例示される。分散剤は用いる無機フィラーに応じて選択される。

[0056] その他には、フュームドシリカやフュームドアルミナなどのナノ微粒子：アルキル系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、金属系界面活性剤などの界面活性剤が挙げられる。前記ナノ微粒子を混合することにより多孔膜形成用スラリーのチキソ性をコントロールすることができ、さらにそれにより得られる多孔膜のレベリング性を向上させることができる。前記界面活性剤を混合することにより、塗工時に発生するはじきを防止したり、電極の平滑性を向上させることができる。多孔膜中の界面活性剤の含有量としては、電池特性に影響を及ぼさない範囲が好ましく、10 質量%以下

が好ましい。

[0057] (多孔膜用スラリー)

本発明の多孔膜用スラリーは、無機フィラー、スチレン樹脂、ガラス転移温度が15℃以下の重合体及び溶媒を含む。

[0058] 多孔膜用スラリーの固形分濃度は、スラリーの塗布、浸漬が可能な程度の粘度、流動性を有する限り特に限定はされないが、一般的には20～50質量%程度である。また、スラリーの分散媒としては、スチレン樹脂を均一に溶解し得るものであることが好ましい。スチレン樹脂を均一に溶解し得る溶媒としては、スチレン樹脂と溶解度パラメーター（SP値）が近い溶媒が望ましい（溶解度パラメーターは、Polymer Handbook, J. Brandrup and E. H. Immergut (Eds)に記載されている。）。一般的には、芳香族炭化水素系としてはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどが、塩素系脂肪族炭化水素としてはメチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素等があげられる。その他にはピリジン、アセトン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、n-ブチルフタレート、メチルフタレート、エチルフタレート、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチルアセテート、ブチルアセテート、1-ニトロプロパン、二硫化炭素、りん酸トリブチル、シクロヘキサン、キシレン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、N-メチルピロリドン等が例示される。これらの溶媒は単独でも混合溶媒でも使用することができる。

[0059] これらの中でも特に、無機フィラーの分散性を高くできることから、アセトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、キシレン、若しくはN-メチルピロリドン、またはこれらの混合溶媒が好ましい。更に、揮発性が低くスラリー塗工時の作業性に優れる点から、シクロヘキサノン、キシレン、若しくはN-メチルピロリドン、またはこれらの混合溶媒が特に好ましい。

[0060] また、多孔膜用スラリーには、上記無機フィラー、スチレン樹脂、ガラス

転移温度が 15°C 以下の重合体及び溶媒のほか、さらに分散剤や電解液分解抑制等の機能を有する電解液添加剤等の他の成分が含まれていてもよい。

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限られない。

[0061] 無機フィラー、スチレン樹脂及びガラス転移温度 15°C 以下の重合体及び溶媒の他に含まれてもよい、分散剤等は、多孔膜で説明したものと同様のものを挙げることができる。

[0062] (多孔膜用スラリー製法)

多孔膜用スラリーの製法は、特に限定はされず、上記スチレン樹脂、ガラス転移温度 15°C 以下の重合体、無機フィラー、必要に応じて添加される他の成分、及び溶媒を混合して得られる。

[0063] 本発明においては上記成分を用いることにより混合方法や混合順序にかかわらず、無機フィラーが高度に分散された多孔膜用スラリーを得ることができる。混合装置は、上記成分を均一に混合できる装置であれば特に限定されず、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーなどを使用することができるが、中でも高い分散シェアを加えることができる、ビーズミル、ロールミル、フィルミックス等の高分散装置を使用することが特に好ましい。

[0064] また、本発明において、多孔膜用スラリーのスラリー粘度は $50\text{ mPa}\cdot\text{S}$ ～ $10,000\text{ mPa}\cdot\text{S}$ であることが好ましい。前記粘度は、B型粘度計を用いて 25°C 、回転数 60 rpm で測定した時の値である。上記範囲にあることで、後述する各種の塗工方法を用いて多孔膜を形成することができる。多孔膜用スラリーの粘度が、上記範囲外であると、液だれもしくは均一に塗工することが難しくなる場合がある。

[0065] (多孔膜の製造方法)

本発明の多孔膜を製造する方法としては、1) 無機フィラー、スチレン樹脂、ガラス転移温度が 15°C 以下の重合体及び溶媒を含む多孔膜用スラリーを所定の基材上に塗布し、次いで乾燥する方法；2) 無機フィラー、スチレン樹脂、ガラス転移温度が 15°C 以下の重合体及び溶媒を含む多孔膜用スラ

リーに基材を浸漬後、これを乾燥する方法； 3) 無機フィラー、スチレン樹脂、ガラス転移温度が15℃以下の重合体及び溶媒を含む多孔膜用スラリーを、剥離フィルム上に塗布、成膜し、得られた多孔膜を所定の基材上に転写する方法；が挙げられる。この中でも、1) 無機フィラー、スチレン樹脂、ガラス転移温度が15℃以下の重合体及び溶媒を含む多孔膜用スラリーを基材に塗布し、次いで乾燥する方法が、多孔膜の膜厚を制御しやすいことから最も好ましい。

[0066] 本発明の多孔膜の製造方法は、上記多孔膜用スラリーを基材に塗布し、次いで乾燥することを特徴とする。

[0067] 本発明の多孔膜の製造方法において、基材は、特に限定はされないが、本発明の多孔膜は特に二次電池電極や電気二重層キャパシタの電極の表面に形成されることが好ましく、特に電極の電極合剤層の表面に形成されることがより好ましい。

[0068] 多孔膜用スラリーを電極合剤層上へ塗布する方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。中でも、均一な多孔膜が得られる点でディップ法やグラビア法が好ましい。

[0069] 乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥温度は、使用する溶剤の種類によってかえることができる。溶剤を完全に除去するために、例えば溶剤にN-メチルピロリドン等の揮発性の低い溶剤を用いる場合には送風式の乾燥機で120℃以上の高温で乾燥させることが好ましい。逆に揮発性の高い溶剤を用いる場合には100℃以下の低温において乾燥させることもできる。

[0070] 次いで、必要に応じ、金型プレスやロールプレスなどを用い、加圧処理により電極合剤層と多孔膜との密着性を向上させることもできる。ただし、この際、過度に加圧処理を行うと、多孔膜の空隙率が損なわれることがあるた

め、圧力および加圧時間を適宜に制御する。

[0071] 多孔膜の膜厚は、特に限定はされず、多孔膜の用途あるいは適用分野に応じて適宜に設定されるが、薄すぎると均一な膜を形成できず、又厚すぎると電池内での体積（重量）あたりの容量（*capacity*）が減ることから、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、更に電極表面に保護膜として形成する際は $1 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0072] 本発明の多孔膜は、二次電池電極の電極合剤層表面に成膜され、電極合剤層の保護膜あるいはセパレータとして特に好ましく用いられる。多孔膜が成膜される二次電池電極は特に限定はされず、各種の構成の電極に対して、本発明の多孔膜は成膜されうる。また、多孔膜は、二次電池の正極、負極の何れの表面に成膜されてもよく、正極、負極の両者に成膜されてもよい。さらに、多孔膜は電気二重層キャパシタの電極用保護膜としても用いられる。

[0073] 本発明の多孔膜は、無機フィラーが結着剤を介して結着されてなり、フィラー間の空隙が形成された構造を有する。この空隙中には電解液が浸透可能であるため、電池反応を阻害することはない。

[0074] （電極）

このような二次電池電極や電気二重層キャパシタの電極は、一般に、電極用結着剤及び電極活物質を含んでなるスラリー（以下、「合剤スラリー」と呼ぶことがある）から形成された電極合剤層が、集電体に付着してなる。

[0075] 二次電池用電極活物質は、電解質中で電位をかける事により可逆的にリチウムイオンを挿入放出できるものであれば良く、無機化合物でも有機化合物でも用いることができる。

[0076] 二次電池正極用の電極活物質（正極活物質）は、無機化合物からなるものと有機化合物からなるものとに大別される。無機化合物からなる正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、Fe、Co、Ni、Mn等が使用される。正極活物質に使用される無機化合物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、

LiFeVO_4 などのリチウム含有複合金属酸化物； TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_2 等の遷移金属硫化物； $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物が挙げられる。これらの化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。有機化合物からなる正極活物質としては、例えば、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子を用いることもできる。電気伝導性に乏しい、鉄系酸化物は、還元焼成時に炭素源物質を存在させることで、炭素材料で覆われた電極活物質として用いてもよい。また、これら化合物は、部分的に元素置換したものであってもよい。

[0077] 二次電池用の正極活物質は、上記の無機化合物と有機化合物の混合物であってもよい。正極活物質の粒子径は、電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択されるが、負荷特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、50%体積累積径が、通常0.1～50 μm 、好ましくは1～20 μm である。50%体積累積径がこの範囲であると、充放電容量が大きい二次電池を得ることができ、かつ電極用スラリーおよび電極を製造する際の手扱いが容易である。50%体積累積径は、レーザー回折で粒度分布を測定することにより求めることができる。

[0078] 二次電池負極用の電極活物質（負極活物質）としては、たとえば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メゾカーボンマイクロビーズ、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料、ポリアセン等の導電性高分子などがあげられる。また、負極活物質としては、ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の金属やこれらの合金、前記金属又は合金の酸化物や硫酸塩が用いられる。加えて、金属リチウム、 $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Bi}-\text{Cd}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{Cd}$ 等のリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコン等を使用できる。電極活物質は、機械的改質法により表面に導電付与材を付着させたものも使用できる。負極活物質の粒径は、電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択されるが、初期効率、負荷特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、50%体積累積径が、通常1～50 μm 、好ましくは15

～30 μm である。

[0079] 電気二重層キャパシタ用の電極活物質としては、活性炭、ポリアセン、カーボンウィスカ、グラファイト等の炭素質物質の粉末または繊維を使用することができる。電極活物質は好ましくは活性炭であり、活性炭としてはフェノール系、レーヨン系、アクリル系、ピッチ系、又はヤシガラ系等を使用することができる。活性炭の比表面積は、通常500～5,000 m^2/g 、好ましくは1,000～3,000 m^2/g である。また、特開平11-317333号公報や特開2002-25867号公報などに記載される、黒鉛類似の微結晶炭素を有しその微結晶炭素の相間距離が拡大された非多孔性炭素も電極活物質として用いることができる。これらの非多孔性炭素の比表面積は、通常10～1,000 m^2/g 、好ましくは130～300 m^2/g である。電極活物質の粒子径は0.1～100 μm 、さらに好ましくは1～20 μm であると、キャパシタ用電極の薄膜化が容易で、容量密度も高くできるので好ましい。さらに、レドックスキャパシタにおいては、酸化ルテニウム (RuO_2) などの金属酸化物が電極活物質として用いられる。

[0080] 導電性付与材は、前記電極活物質に付着させる他、合剤スラリーに添加しておくこともできる。導電付与材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボン繊維、カーボンナノチューブ等の導電性カーボンを使用することができる。黒鉛などの炭素粉末、各種金属のファイバーや箔などが挙げられる。補強材としては、各種の無機および有機の球状、板状、棒状または繊維状のフィラーが使用できる。導電性付与材を用いることにより電極活物質同士の電氣的接触を向上させることができ、リチウムイオン二次電池に用いる場合に放電レート特性を改善したり、電気二重層キャパシタに用いる場合の内部抵抗を低減し、かつ容量密度を高くすることができる。導電性付与材の使用量は、電極活物質100質量部に対して通常0～20質量部、好ましくは1～10質量部である。

[0081] 電極合剤層は、電極用結着剤および電極活物質を含む。通常、合剤は溶媒

に分散させた合剤スラリーとして調製される。

[0082] 電極用結着剤としては様々な樹脂成分を用いることができる。例えば、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、ポリアクリル酸誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体などを用いることができる。これら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。

[0083] 更に、下に例示する軟質重合体も電極用結着剤として使用することができる。

ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ブチルアクリレート・スチレン共重合体、ブチルアクリレート・アクリロニトリル共重合体、ブチルアクリレート・アクリロニトリル・グリシジルメタクリレート共重合体などの、アクリル酸またはメタクリル酸誘導体の単独重合体またはそれと共重合可能な単量体との共重合体である、アクリル系軟質重合体；

ポリイソブチレン、イソブチレン・イソプレンゴム、イソブチレン・スチレン共重合体などのイソブチレン系軟質重合体；

ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン・スチレンランダム共重合体、イソプレン・スチレンランダム共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、イソプレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体などのジエン系軟質重合体；

ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、ジヒドロキシポリシロキサンなどのケイ素含有軟質重合体；

液状ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、エチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・ β -

ロピレン・ジエン共重合体（EPDM）、エチレン・プロピレン・スチレン共重合体などのオレフィン系軟質重合体；

ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、酢酸ビニル・スチレン共重合体などのビニル系軟質重合体；

ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エピクロルヒドリンゴムなどのエポキシ系軟質重合体；

フッ化ビニリデン系ゴム、四フッ化エチレン-プロピレンゴムなどのフッ素含有軟質重合体；

天然ゴム、ポリペプチド、蛋白質、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどのその他の軟質重合体などが挙げられる。これらの軟質重合体は、架橋構造を有したものであってもよく、また、変性により官能基を導入したものであってもよい。

[0084] 電極用結着剤の量は、リチウムイオン二次電池に用いる場合は電極活物質 100 質量部に対して、好ましくは 0.1～5 質量部、より好ましくは 0.2～4 質量部、特に好ましくは 0.5～3 質量部である。また、電気二重層キャパシタに用いる場合は電極活物質 100 質量部に対して、好ましくは 0.1～20 質量部、より好ましくは 0.5～10 質量部である。結着剤量が少なすぎると電極から活物質が脱落しやすくなるおそれがあり、逆に多すぎると活物質が結着剤に覆い隠されて電池反応が阻害されたり、内部抵抗が増大したりするおそれがある。

[0085] 電極用結着剤は、電極を作製するために溶液もしくは分散液として調製される。その時の粘度は、通常 1 mPa・S～300,000 mPa・S の範囲、好ましくは 50 mPa・S～10,000 mPa・S である。前記粘度は、B 型粘度計を用いて 25℃、回転数 60 rpm で測定した時の値である。

[0086] 合剤スラリーは、通常、溶媒を含有し、電極活物質や導電性付与材を分散させる。溶媒としては、前記結着剤を溶解し得るものを用いると、電極活物

質や導電性付与材の分散性に優れるので好ましい。結着剤が溶媒に溶解した状態で用いることにより、結着剤が電極活物質などの表面に吸着してその体積効果により分散を安定化させていると推測される。

[0087] 合剤スラリーに用いる溶媒としては、水および有機溶媒のいずれも使用できる。中でも前記電極用結着剤を溶解または粒子状に分散するものであればよいが、結着剤を溶解するものが好ましい。結着剤を溶解する溶媒を用いると、結着剤が表面に吸着することにより電極活物質などの分散が安定化する。有機溶媒としては、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのアシロニトリル類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール類；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類があげられる。これらの溶媒は、単独または2種以上を混合して、乾燥速度や環境上の観点から適宜選択して用いることができる。中でも、本発明においては水への電極膨張特性の観点から、非水性溶媒を用いることが好ましい。

[0088] 合剤スラリーには、さらに増粘剤、導電材、補強材などの各種の機能を発現する添加剤を含有させることができる。増粘剤としては、合剤スラリーに用いる有機溶媒に可溶な重合体が用いられる。具体的には、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体水素化物などが用いられる。

[0089] さらに、合剤スラリーには、電池の安定性や寿命を高めるため、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、1,6-ジオキサスピロ[4,4]ノナン-2,7-ジオン、12-クラウン-4-エーテル等が使用できる。また、これらは後述する電解液に含有せしめて用いてもよい。

- [0090] 合剤スラリーにおける有機溶媒の量は、電極活物質や結着剤などの種類に応じ、塗工に好適な粘度になるように調整して用いる。具体的には、電極活物質、結着剤および他の添加剤を合わせた固形分の濃度が、好ましくは30～90質量%、より好ましくは40～80質量%となる量に調整して用いられる。
- [0091] 合剤スラリーは、電極用結着剤、電極活物質、必要に応じ添加される添加剤、およびその他の有機溶媒を、混合機を用いて混合して得られる。混合は、上記の各成分を一括して混合機に供給し、混合してもよいが、導電材および増粘剤を有機溶媒中で混合して導電材を微粒子状に分散させ、次いで結着剤、電極活物質を添加してさらに混合することがスラリーの分散性が向上するので好ましい。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いることができるが、ボールミルを用いると導電材、電極活物質の凝集を抑制できるので好ましい。
- [0092] 合剤スラリーの粒度は、好ましくは $35\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下である。スラリーの粒度が上記範囲にあると、導電材の分散性が高く、均質な電極が得られる。
- [0093] 集電体は、電気導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するとの観点から、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などの金属材料が好ましい。中でも、非水電解質二次電池の正極用としてはアルミニウムが特に好ましく、負極用としては銅が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、厚さ $0.001\sim 0.5\text{mm}$ 程度のシート状のものが好ましい。集電体は、合剤の接着強度を高めるため、予め粗面化処理して使用するのが好ましい。粗面化方法としては、機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシ等が使用される。また、電極合剤層の接着強度や導電性を高めるために、集電体表面に

中間層を形成してもよい。

- [0094] 二次電池電極の製造方法は、前記集電体の少なくとも片面、好ましくは両面に電極合剤層を層状に結着させる方法であればよい。例えば、前記合剤スラリーを集電体に塗布、乾燥し、次いで、 120°C 以上で1時間以上加熱処理して合剤電極層を形成する。合剤スラリーを集電体へ塗布する方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。
- [0095] 次いで、金型プレスやロールプレスなどを用い、加圧処理により電極の合剤の空隙率を低くすることが好ましい。空隙率の好ましい範囲は $5\% \sim 15\%$ 、より好ましくは $7\% \sim 13\%$ である。空隙率が高すぎると充電効率や放電効率が悪化する。空隙率が低すぎる場合は、高い体積容量が得難かったり、合剤が剥がれ易く不良を発生し易いといった問題を生じる。さらに、硬化性の重合体を用いる場合は、硬化させることが好ましい。
- [0096] 電極合剤層の厚みは、正極、負極とも、通常 $5 \sim 300\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $10 \sim 250\ \mu\text{m}$ である。
- [0097] 本発明の多孔膜が設けられてなる二次電池電極は、リチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタの電極として用いられる。中でも、リチウムイオン二次電池の電極として用いるのが好ましい。
- [0098] 本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、及び電解液を有し、正極及び負極の少なくとも一方が、前記二次電池電極（以下、「多孔膜付二次電池電極」と記すことがある。）である。
- [0099] 正極及び負極に、前記多孔膜付二次電池電極を用いた例について説明する。リチウムイオン二次電池の具体的な製造方法としては、例えば、多孔膜付正極と多孔膜付負極とをセパレータを介して重ね合わせ、これを電池形状に依じて巻く、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

口する方法が挙げられる。また必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をする事もできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

[0100] 電解液としては、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、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、特に制限はないが、 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 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。これらは、二種以上を併用してもよい。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。

[0101] 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、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、メチルエチルカーボネート（MEC）などのカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチルなどのエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物類；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。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。

[0102] 電解液中における支持電解質の濃度は、通常1～30質量%、好ましくは5質量%～20質量%である。また、支持電解質の種類に応じて、通常0.5～2.5モル/Lの濃度で用いられる。支持電解質の濃度が低すぎても高

すぎてもイオン導電度は低下する傾向にある。用いる電解液の濃度が低いほど重合体粒子の膨潤度が大きくなるので、電解液の濃度によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

[0103] 本発明のリチウムイオン二次電池は、更にセパレーターを含んでいてもよい。前記セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂や芳香族ポリアミド樹脂を含んでなる微孔膜または不織布からなるセパレータなどの公知のものが用いられる。なお、本発明の多孔膜は、セパレータとしての機能も有するため、セパレータの使用を省略することもできる。

[0104] (実施例)

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、本実施例における部および%は、特記しない限り質量基準である。

実施例および比較例において、各種物性は以下のように評価する。

[0105] (評価方法)

< 1. 多孔膜付電極の特性：粉落ち性 >

多孔膜付電極を5cm角で切り出して、500mlのガラス瓶に入れ、しんとう機で200rpmにて2時間しんとうさせる。

[0106] 落ちた粉の質量をa、しんとう前の電極の質量をb、多孔膜を塗布前の電極の質量をc、多孔膜を塗布していない電極のみをしんとうさせた際の落ちた粉の質量をdと置いた際、落ちた粉の比率Xは下記のように計算され、以下の基準で評価する。落ちた粉の比率Xの値が小さいほど、粉落ちがより有効に抑制されていることを意味する。

$$X = (a - d) / (b - c - a) \times 100 \quad (\text{質量}\%)$$

[0107] (評価基準)

A：1%未満

B：1%以上2%未満

C：2%以上5%未満

D : 5 %以上 1 0 %未満

E : 1 0 %以上 2 0 %未満

F : 2 0 %以上

[0108] < 2. 多孔膜付電極の特性 : 柔軟性 >

電極を幅 1 c m × 長さ 5 c m の矩形に切って試験片とする。試験片の集電体側の面を下にして机の上に置き、長さ方向の中央（端部から 4 . 5 c m の位置）、集電体側の面に直径 1 m m のステンレス棒を短手方向に横たえて設置する。このステンレス棒を中心にして試験片を多孔膜が外側になるように 1 8 0 ° 折り曲げる。これを、1 0 枚の試験片について行い、各試験片の多孔膜の折り曲げた部分について、ひび割れまたは剥がれの有無を観察し、下記の基準により判定する。ひび割れまたは剥がれが少ないほど、電極が柔軟性に優れることを示す。

[0109] A : 1 0 枚中全てにひび割れまたは剥がれがみられない

B : 1 0 枚中 1 ~ 3 枚にひび割れまたは剥がれがみられる

C : 1 0 枚中 4 ~ 9 枚にひび割れまたは剥がれがみられる

D : 1 0 枚中全てにひび割れまたは剥がれがみられる

[0110] < 3. 多孔膜付電極の特性 : 平滑性 >

電極を 3 c m × 3 c m に切って試験片とする。試験片を集電体側の面を下にしてレーザー顕微鏡にセットする。そして、5 0 倍のレンズを用いて 1 0 0 μ m × 1 0 0 μ m の範囲において、多孔膜表面の任意の 5 箇所の面粗さ R a 値を、J I S B 0 6 0 1 : 2 0 0 1 (I S O 4 2 8 7 : 1 9 9 7) に準拠して測定する。これを、1 0 枚の試験片について行い、全測定値の平均値を、平滑性として以下の基準により判定する。R a 値が小さいほど平滑性に優れることを示す。

[0111] A : R a 値が 0 . 5 μ m 未満

B : R a 値が 0 . 5 μ m 以上 0 . 8 μ m 未満

C : R a 値が 0 . 8 μ m 以上 1 . 0 μ m 未満

D : R a 値が 1 . 0 μ m 以上 1 . 5 μ m 未満

E : R a 値が 1. 5 μ m 以上

[0112] (実施例 1)

<重合体の作製>

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水 300 部、*n*-ブチルアクリレート 81. 5 部、アクリロニトリル 15 部、グリシジルメタクリレート 3. 0 部、2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸 0. 5 部および分子量調整剤として *t*-ドデシルメルカプタン 0. 05 部、重合開始剤として過硫酸カリウム 0. 3 部を入れ、十分に攪拌した後、70℃に加温して重合し、ブチルアクリレート・アクリロニトリル系共重合体（以下、「重合体 A」という。）粒子水分散液を得た。固形分濃度から求めた重合転化率はほぼ 99%であった。この重合体粒子水分散液 100 部に *N*-メチルピロリドン（以下、「NMP」という。）320 部を加え、減圧下に水を蒸発させて、重合体 A の NMP 溶液を得た。重合体 A のガラス転移温度は -5℃、親水性の官能基を有する単量体単位の割合は 0. 5%であった。

[0113] <多孔膜用スラリーの作成>

無機フィラー（アルミナ、平均粒径 0. 3 μ m）、ポリスチレン（アルドリッチ社製、重量平均分子量 192, 000、ガラス転移温度 82℃）と、他の重合体として重合体 A を、表 1 記載の含有割合（固形分相当比）となるように混合し、更に *N*-メチルピロリドンを固形分濃度が 50%になるように混合させてビーズミルを用いて分散させ多孔膜用スラリー 1 を調製した。

[0114] <負極用電極組成物および負極の製造>

負極活物質として粒子径 20 μ m、比表面積 4. 2 m²/g のグラファイトを 98 部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を固形分相当で 5 部とを混合し、更に NMP を加えてプラネタリーミキサーで混合してスラリー状の負極用電極組成物（合剤スラリー）を調製した。この負極用電極組成物を厚さ 0. 1 mm の銅箔の片面に塗布し、110℃で 3 時間乾燥した後、ロールプレスして負極合剤層を有する厚さが 100 μ m の負極を得た。

[0115] <多孔膜付電極の作成>

前記多孔膜用スラリー 1 を、負極の負極合剤層表面に、負極合剤層が完全に覆われるように、厚さ $3\ \mu\text{m}$ で塗工し、次いで 110°C で 20 分間乾燥することにより、多孔膜を形成し多孔膜付電極（二次電池電極）を得た。

得られた多孔膜付電極の粉落ち性、平滑性及び柔軟性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0116] （実施例 2）

攪拌機付き 5 MPa 耐圧オートクレーブに、スチレン 47 部、1, 3-ブタジエン 49 部、メタクリル酸 3 部、アクリル酸 1 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 部、イオン交換水 150 部、重合開始剤として過硫酸カリウム 1 部を入れ、十分に攪拌した後、 45°C に加温して重合を開始した。モノマー消費量が 96.0% になった時点で冷却し反応を止め、固形分濃度 42% の重合体 B の分散液を得た。この分散液 100 部に NMP 320 部を加え、減圧下に水を蒸発させて、重合体 B の NMP 溶液を得た。重合体 B のガラス転移温度は -10°C 、親水性の官能基を有する単量体単位の割合は 4% であった。

[0117] 実施例 1 において、他の重合体として重合体 A のかわりに重合体 B を用い、無機フィラー（アルミナ）、ポリスチレン、他の重合体（重合体 B）の含有割合（固形分相当比）を表 1 のように変更した他は、実施例 1 と同様に多孔膜用スラリー及び多孔膜付電極を作製した。そして、作製した多孔膜付電極の粉落ち性、平滑性及び柔軟性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0118] （実施例 3）

実施例 1 において、他の重合体として重合体 A の代わりにポリフッ化ビニリデン（以下、「PVDF」と記すことがある。ガラス転移温度 -35°C ）を用い、無機フィラー（アルミナ）、ポリスチレン、他の重合体（PVDF）の含有割合（固形分相当比）を表 1 のように変更した他は、実施例 1 と同様に多孔膜用スラリー及び多孔膜付電極を作製した。そして、作製した多孔膜付電極の粉落ち性、平滑性及び柔軟性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0119] （実施例 4）

＜正極用電極組成物および正極の製造＞

正極活物質としてスピネル構造を有する LiCoO_2 95部と、結着剤としてPVDf（ポリフッ化ビニリデン）を固形分相当で3部とを加え、さらに、アセチレンブラック2部、N-メチルピロリドン20部を加えて、プラネタリーミキサーで混合してスラリー状の正極用電極組成物（合剤スラリー）を得た。この電極組成物を厚さ $18\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布し、 120°C で3時間乾燥した後、ロールプレスして正極合剤層を有する厚さ $100\mu\text{m}$ の正極を得た。

[0120] 実施例1において、無機フィラー（アルミナ）、ポリスチレン、他の重合体（重合体A）の含有割合（固形分相当比）を表1のように変更し、得られた多孔膜用スラリーを正極の正極合剤層上に塗工した他は、実施例1と同様にして多孔膜用スラリー及び多孔膜付電極を作製した。そして、作製した多孔膜付電極の粉落ち性、平滑性及び柔軟性を評価した。結果を表1に示す。

[0121] （実施例5、6）

実施例1において、分子量192,000のポリスチレンの代わりに、実施例5では重量平均分子量5,000、ガラス転移温度 82°C のポリスチレンを、実施例6では重量平均分子量450,000、ガラス転移温度 82°C のポリスチレンを用いた他は、実施例1と同様にして多孔膜用スラリー及び多孔膜付電極を作製した。そして、作製した多孔膜付電極の粉落ち性、平滑性及び柔軟性を評価した。結果を表1に示す。

[0122] （比較例1）

実施例1において、ポリスチレンを用いずに、無機フィラー（アルミナ）、他の重合体（重合体A）の含有割合（固形分相当比）を表1のように変更した他は、実施例1と同様に多孔膜用スラリー及び多孔膜付電極を作製した。そして、作製した多孔膜付電極の粉落ち性、平滑性及び柔軟性を評価した。結果を表1に示す。

[0123] （比較例2）

実施例1において、他の重合体を用いずに、無機フィラー（アルミナ）、

ポリスチレンの含有割合（固形分相当比）を表 1 のように変更した他は、実施例 1 と同様に多孔膜用スラリー及び多孔膜付電極を作製した。そして、作製した多孔膜付電極の粉落ち性、平滑性及び柔軟性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0124] （比較例 3）

実施例 2 において、スチレンの仕込量を 77 部、1, 3-ブタジエンの仕込量を 19 部に変えた以外は実施例 2 と同様に重合を行って、固形分濃度 40% の分散液を得た。この分散液 100 部に NMP 320 部を加え、減圧下に水を蒸発させて、重合体 C の NMP 溶液を得た。重合体 C のガラス転移温度は 40℃、親水性の官能基を有する単量体単位の割合は 4% であった。

[0125] そして、実施例 1 において、他の重合体として、重合体 A のかわりに重合体 C を用い、無機フィラー（アルミナ）、ポリスチレン、他の重合体（重合体 C）の含有割合（固形分相当比）を表 1 のように変更した他は、実施例 1 と同様に多孔膜用スラリー及び多孔膜付電極を作製した。そして、作製した多孔膜付電極の粉落ち性、平滑性及び柔軟性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0126] （比較例 4）

実施例 2 において、スチレンの仕込量を 87 部、1, 3-ブタジエンの仕込量を 9 部に変えた以外は実施例 2 と同様に重合を行って、固形分 40% の重合体 D の NMP 溶液を得た。重合体 D のガラス転移温度は 60℃、親水性の官能基を有する単量体単位の割合は 4% であった。

[0127] そして、実施例 1 において、他の重合体として重合体 A のかわりに重合体 D を用い、無機フィラー（アルミナ）、ポリスチレン、他の重合体（重合体 D）の含有割合（固形分相当比）を表 1 のように変更した他は、実施例 1 と同様に多孔膜用スラリー及び多孔膜付電極を作製した。そして、作製した多孔膜付電極の粉落ち性、平滑性及び柔軟性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0128]

[表1]

表 1	多孔膜中の含有割合 (質量%)			ポリスチレン 重量平均分子量	他の重合体		粉落ち性	柔軟性	平滑性
	無機フィラー	ポリスチレン	他の重合体		重合体種	ガラス転 移温度 (°C)			
実施例 1	97	0.1	2.9	192,000	重合体 A	-5	C	A	B
実施例 2	97	0.3	2.7	192,000	重合体 B	-10	A	A	A
実施例 3	97	1.2	1.8	192,000	PVDF	-35	A	C	A
実施例 4	97	1.8	1.2	192,000	重合体 A	-5	A	C	A
実施例 5	97	0.3	2.7	5,000	重合体 A	-5	C	A	C
実施例 6	97	0.3	2.7	450,000	重合体 A	-5	B	B	C
比較例 1	97	—	3.0	—	重合体 A	-5	E	A	D
比較例 2	97	3.0	—	192,000	—	—	B	E	D
比較例 3	97	1.2	1.8	192,000	重合体 C	40	B	E	C
比較例 4	97	1.2	1.8	192,000	重合体 D	60	B	E	C

[0129] 表 1 の結果より、以上のように、結着剤としてポリスチレン及びガラス転

移温度が15℃以下である重合体を、多孔膜中に含有させることにより、多孔膜での柔軟性を保持しつつ、多孔膜表層での結着性が向上し粉落ちが抑制されることがわかる。実施例の中でも、結着剤中のスチレン樹脂の含有量が5～50質量%の範囲にあり、重量平均分子量が10,000～400,000の範囲にあるスチレン樹脂を用いた実施例2は、粉落ち性、柔軟性及び平滑性の全てにおいて、特に優れている。

[0130] 一方、結着剤としてスチレン樹脂を含まないもの（比較例1）、結着剤としてガラス転移温度が15℃以下の重合体を含まないもの（比較例2）、結着剤としてスチレン樹脂以外の他の重合体を含んでいるが、そのガラス転移温度が15℃を超えている重合体を用いたもの（比較例3、4）は、粉落ち性、柔軟性、平滑性の少なくともいずれかが極端に劣っており、ロール巻取り時の粉落ちを抑制することができない。

請求の範囲

- [請求項1] 無機フィラーと、
結着剤とを含み、
前記結着剤として、スチレン樹脂及びガラス転移温度が15℃以下の重合体を含むことを特徴とする多孔膜。
- [請求項2] 前記結着剤中のスチレン樹脂の含有量が、70質量%以下である請求項1記載の多孔膜。
- [請求項3] 前記多孔膜中の結着剤の含有割合が、前記無機フィラー100質量部に対して0.1～5質量部である請求項1又は2に記載の多孔膜。
- [請求項4] 無機フィラー、スチレン樹脂、ガラス転移温度が15℃以下の重合体及び溶媒を含む多孔膜用スラリー。
- [請求項5] 請求項4に記載の多孔膜用スラリーを基材に塗布し、次いで乾燥することを特徴とする多孔膜の製造方法。
- [請求項6] 電極用結着剤及び電極活物質を含んでなる電極合剤層が、集電体に付着してなり、かつ前記電極合剤層の表面に、請求項1に記載の多孔膜が設けられてなる二次電池電極。
- [請求項7] 正極、負極及び電解液を有するリチウムイオン二次電池であって、
正極及び負極の少なくとも一方が、請求項6に記載の二次電池電極である、
リチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M10/40(2006.01)i, H01G9/02(2006.01)n, H01G9/058(2006.01)n, H01M2/16(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/02, H01M4/04, H01M10/40, H01G9/02, H01G9/058, H01M2/16

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
X A	JP 2004-2658 A (Policell Technologies, Inc.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims; paragraphs [0043] to [0047], [0051] to [0067], [0080], [0082], [0095] & US 2003/0157408 A1 & US 6527955 B1 & US 2003/0152828 A1	1, 2, 4-7 3
X A	JP 10-154500 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 June 1998 (09.06.1998), paragraphs [0024] to [0030], [0040], [0044], [0045] & WO 1998/022988 A1	1, 2, 4, 5 3, 6, 7

☒ 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
20 October, 2009 (20.10.09)

Date of mailing of the international search report
02 November, 2009 (02.11.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064955

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/124899 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 December 2005 (29.12.2005), entire text (particularly, paragraph [0046]) & US 2006/0105245 A1 & US 2007/0117025 A1 & EP 1657767 A1	1-7
A	JP 2008-16312 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), entire text (particularly, paragraphs [0067] to [0069]) & WO 2008/004430 A1	1-7
A	JP 10-241656 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 September 1998 (11.09.1998), entire text (particularly, paragraphs [0015] to [0017]) (Family: none)	1-7
A	JP 2000-21386 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 21 January 2000 (21.01.2000), entire text (particularly, paragraphs [0029] to [0031]) (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M10/40(2006.01)i, H01G9/02(2006.01)n,
H01G9/058(2006.01)n, H01M2/16(2006.01)n

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. H01M4/02, H01M4/04, H01M10/40, H01G9/02, H01G9/058, H01M2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
X	JP 2004-2658 A（ポリセル テクノロジーズ，インコーポレイテッド）2004.01.08,	1, 2, 4-7
A	特許請求の範囲、段落 0043-0047, 0051-0067, 0080, 0082, 0095 & US 2003/0157408 A1 & US 6527955 B1 & US 2003/0152828 A1	3
X	JP 10-154500 A（三井化学株式会社）1998.06.09,	1, 2, 4,
A	段落 0024-0030, 0040, 0044, 0045 & WO 1998/022988 A1	5 3, 6, 7

☒ 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 0 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 2 . 1 1 . 2 0 0 9

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）

清水 康

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

4 X

4 4 9 1

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	WO 2005/124899 A1 (松下電器産業株式会社) 2005. 12. 29, 全文 (特に段落 0046 など) & US 2006/0105245 A1 & US 2007/0117025 A1 & EP 1657767 A1	1 - 7
A	JP 2008-16312 A (松下電器産業株式会社) 2008. 01. 24, 全文 (特に段落 0067-0069) & WO 2008/004430 A1	1 - 7
A	JP 10-241656 A (旭化成工業株式会社) 1998. 09. 11, 全文 (特に段落 0015-0017 など) (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2000-21386 A (日本電池株式会社) 2000. 01. 21, 全文 (特に段落 0029-0031 など) (ファミリーなし)	1 - 7