

(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
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/196436 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/064175
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 28 日(28.05.2014)
- (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 2013-117702 2013 年 6 月 4 日(04.06.2013) JP
特願 2014-004283 2014 年 1 月 14 日(14.01.2014) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐々木 智一(SASAKI, Tomokazu); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 酒井 宏明(SAKAI, Hiroaki); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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: POROUS FILM SLURRY COMPOSITION FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, SEPARATOR FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用セパレーター、リチウムイオン二次電池用電極及びリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a lithium ion secondary battery in which generation of a gas is able to be suppressed. The present invention relates to a porous film slurry composition for lithium ion secondary batteries, which contains non-conductive particles, a water-soluble polymer, a particulate polymer and water. The water-soluble polymer contains 20-80% by weight of an acid group-containing polymer unit and 0.1-10% by weight of an amide monomer unit.

(57) 要約: 本発明の目的は、ガスの発生を抑制可能なリチウムイオン二次電池を提供することである。本発明は、非導電性粒子、水溶性重合体、粒子状重合体及び水を含むリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物であって、水溶性重合体が、酸基含有重合体単位 20 重量%～80 重量%及びアミド単量単位 0.1 重量%～10 重量%を含む、リチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物に係るものである。



WO 2014/196436 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用セパレーター、リチウムイオン二次電池用電極及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物、並びにそれを用いたリチウムイオン二次電池用セパレーター、リチウムイオン二次電池用電極及びリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、ノート型パソコン、携帯電話、PDA (Personal Digital Assistant) などの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源として用いられている二次電池には、リチウムイオン二次電池が多用されている。

[0003] リチウムイオン二次電池では、一般に、正極と負極との間の短絡を防ぐために、セパレーターが設けられる。また、このセパレーターには、必要に応じて、多孔膜が設けられることがある。セパレーターに多孔膜を設けることにより、異物によるセパレーターの破損を防止できるので、二次電池の安全性を高めることができる。

また、前記の多孔膜を、電極の極板上に設けることも提案されている。電極が多孔膜を備える場合、電極から脱落した電極活物質が異物となってセパレーターを破損させることを防止できる。

[0004] さらに、特許文献1～4のような技術も知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-019274号公報

特許文献2：特開2009-123523号公報

特許文献3：特開2013-012357号公報

特許文献4：国際公開第2007-088979号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] リチウムイオン二次電池では、使用時に、ガスが生じることがある。このガスの原因としては様々なものが考えられ、その一例としては電解液中のハロゲン化物イオンが挙げられる。電池にハロゲン化物イオンが含まれる場合、例えば、電解液が分解したり、電極表面のSEI (Solid Electrolyte Interphase) が分解したりして、ガスが発生することがありえる。

[0007] リチウムイオン二次電池においてガスが発生すると、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が低下し、寿命が短くなる傾向がある。そのため、リチウムイオン二次電池においてガスの発生を抑制できる技術が求められていた。

[0008] 本発明は上記の課題に鑑みて創案されたもので、ガスの発生を抑制可能なリチウムイオン二次電池を製造できるリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用セパレーター及びリチウムイオン二次電池用電極；並びに、ガスの発生を抑制可能なリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は前記課題を解決するべく鋭意検討した。その結果、リチウムイオン二次電池における多孔膜形成用のスラリー組成物が、酸基含有単量体単位及びアミド単量体単位を所定の割合で組み合わせて含む水溶性重合体を含むことにより、ガスの発生を抑制できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0010] 〔1〕 非導電性粒子、水溶性重合体、粒子状重合体及び水を含むリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物であって、

水溶性重合体が、酸基含有単量体単位 20 重量%～80 重量%及びアミド単量体単位 0.1 重量%～10 重量%を含む、リチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物。

〔2〕 前記非導電性粒子が、有機粒子である、〔1〕記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物。

〔3〕 前記非導電性粒子が、アミド単量体単位を 0.1 重量%～50 重量%含む重合体の粒子である、〔2〕記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物。

〔4〕 前記水溶性重合体の重量平均分子量が、5,000～1,000,000 である、〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物。

〔5〕 前記酸基含有単量体単位が、カルボン酸基及びスルホン酸基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種類の基を有する、〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物。

〔6〕 カルボキシメチルセルロース塩を含む、〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物。

〔7〕 前記水溶性重合体が、架橋性単量体を 0.1 重量%～2.0 重量%含む、〔1〕～〔6〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物。

〔8〕 セパレーター基材と、

前記セパレーター基材上に〔1〕～〔7〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物を塗布し乾燥して得られる多孔膜とを備える、リチウムイオン二次電池用セパレーター。

〔9〕 極板と、

前記極板上に〔1〕～〔7〕のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物を塗布し乾燥して得られる多孔膜とを備える、リチウムイオン二次電池用電極。

〔10〕 正極、負極、電解液及びセパレーターを備えるリチウムイオン

二次電池であって、

前記セパレーターが、〔８〕記載のリチウムイオン二次電池用セパレーターである、リチウムイオン二次電池。

〔１１〕 正極、負極及び電解液を備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記正極及び前記負極の少なくとも一方が、〔９〕記載のリチウムイオン二次電池用電極である、リチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0011] 本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物、リチウムイオン二次電池用セパレーター及びリチウムイオン二次電池用電極によれば、ガスの発生を抑制可能なリチウムイオン二次電池を製造できる。

本発明のリチウムイオン二次電池は、ガスの発生を抑制できる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について実施形態及び例示物を示して詳細に説明する。ただし、本発明は以下に説明する実施形態及び例示物に限定されるものではなく、本発明の請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施しうる。

[0013] 以下の説明において、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸及びメタクリル酸を含む。また、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートを含む。さらに、（メタ）アクリロニトリルとは、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルを含む。

[0014] さらに、ある物質が水溶性であるとは、２５℃において、その物質０．５ｇを１００ｇの水に溶解した際に、不溶分が０重量%以上１．０重量%未満であることをいう。また、ある物質が非水溶性であるとは、２５℃において、その物質０．５ｇを１００ｇの水に溶解した際に、不溶分が９０重量%以上１００重量%以下であることをいう。

[0015] また、複数種類の単量体を共重合して製造される重合体において、ある単量体を重合して形成される構造単位の前記重合体における割合は、別に断ら

ない限り、通常は、その重合体の重合に用いる全単量体に占める当該ある単量体の比率（仕込み比）と一致する。

[0016] さらに、「極板」とは、剛性のある板状部材だけでなく、可撓性のあるシート及びフィルムも含む。

[0017] [1. リチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物]

本発明のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物（以下、適宜「多孔膜スラリー組成物」ということがある。）は、非導電性粒子、水溶性重合体、粒子状重合体及び水を含む。

[0018] [1. 1. 非導電性粒子]

非導電性粒子は、多孔膜に充填される成分であり、この非導電性粒子同士の間隙が多孔膜の孔を形成しうる。非導電性粒子が非導電性を有するので、多孔膜を絶縁性にでき、そのため、二次電池における短絡を防止することができる。また、通常、非導電性粒子は高い剛性を有し、これにより、多孔膜の機械的強度を高めることができる。そのため、熱によってセパレーター基材に収縮しようとする応力が生じた場合でも、多孔膜がその応力に抗することができるので、セパレーター基材の収縮による短絡の発生を防止することが可能である。

非導電性粒子としては、無機粒子を用いてもよく、有機粒子を用いてもよい。

[0019] 無機粒子は、通常、水中での分散安定性に優れ、多孔膜スラリー組成物において沈降し難く、均一なスラリー状態を長時間維持することができる。また、無機粒子を用いると、通常は多孔膜の耐熱性を高くできる。

[0020] 非導電性粒子の材料としては、電気化学的に安定な材料が好ましい。このような観点から、非導電性粒子の無機材料として好ましい例を挙げると、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化アルミニウムの水和物（ペーマイト（ AlOOH ）、ギブサイト（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）、酸化ケイ素、酸化マグネシウム（マグネシア）、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン（チタニア）、 BaTiO_3 、 ZrO 、アルミナ-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、モンモリロナイト等の粘土微粒子；などが挙げられる。

[0021] 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が好ましく、中でも吸水性が低く耐熱性（例えば180℃以上の高温に対する耐性）に優れる観点から酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化アルミニウムの水和物、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムがより好ましく、酸化アルミニウム、酸化アルミニウムの水和物、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムがより好ましく、酸化アルミニウムが特に好ましい。

[0022] 有機粒子としては、通常は重合体の粒子を用いる。有機粒子は、当該有機粒子の表面の官能基の種類及び量を調整することにより、水に対する親和性を制御でき、ひいては多孔膜に含まれる水分量を制御できる。また有機粒子は、通常は金属イオンの溶出が少ない点で、優れる。

[0023] 非導電性粒子を形成する重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の各種高分子化合物などが挙げられる。粒子を形成する上記高分子化合物は、例えば、混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体、架橋体等であっても使用しうる。有機粒子は、2種以上の高分子化合物の混合物により形成されていてもよい。

[0024] 上述した非導電性粒子の中でも、有機粒子が好ましく、アミド単量体単位を含む重合体の粒子が好ましい。すなわち、非導電性粒子を形成する重合体としては、アミド単量体単位を含む重合体が好ましい。アミド単量体単位とは、アミド単量体を重合して形成される構造を有する構造単位である。また、アミド単量体とは、アミド基を有する単量体であり、アミド化合物だけでなく、イミド化合物も含む。非導電性粒子がアミド単量体単位を含むことにより、リチウムイオン二次電池においてガスの発生を効果的に防止できる。このようにガスの発生を抑制できる理由は必ずしも定かではないが、アミド

単量体単位を含む非導電性粒子が電解液中のハロゲン化物イオンをトラップすることにより、ハロゲン化物イオンを原因としたガスの発生を抑制できるものと推察される。

[0025] アミド単量体としては、例えば、カルボン酸アミド単量体、スルホン酸アミド単量体、リン酸アミド単量体などが挙げられる。

[0026] カルボン酸アミド単量体は、カルボン酸基と結合したアミド基を有する単量体である。カルボン酸アミド単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、 α -クロロアクリルアミド、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N, N'-エチレンビス(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、クロトン酸アミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、ダイアセトンアクリルアミド等の、不飽和カルボン酸アミド化合物；N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-2-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-2-メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-2-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-3-アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-3-メチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の、不飽和カルボン酸アミドのN-アミノアルキル誘導体；などが挙げられる。

[0027] スルホン酸アミド単量体は、スルホン酸基と結合したアミド基を有する単量体である。スルホン酸アミド単量体としては、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、N-t-ブチルアクリルアミドスルホン酸などが挙げられる。

[0028] リン酸アミド単量体は、リン酸基と結合したアミド基を有する単量体である。リン酸アミド単量体としては、例えば、アクリルアミドホスホン酸、ア

クリルアミドホスホン酸誘導体などが挙げられる。

[0029] これらのアミド単量体の中でも、カルボン酸アミド単量体が好ましく、不飽和カルボン酸アミド化合物がより好ましく、（メタ）アクリルアミド及びN-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミドが特に好ましい。

また、アミド単量体及びアミド単量体単位は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0030] 非導電性粒子を形成する重合体におけるアミド単量体単位の割合は、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.2重量%以上、特に好ましくは0.5重量%以上であり、好ましくは50重量%以下、より好ましくは45重量%以下、特に好ましくは40重量%以下である。アミド単量体単位の割合を前記範囲の下限值以上により、リチウムイオン二次電池におけるガスの発生を効果的に抑制できる。また、上限値以下により、非導電性粒子を形成する重合体の電解液への溶出を防止できるので、多孔膜の耐久性を高めることができる。

[0031] 非導電性粒子として有機粒子を用いる場合、当該有機粒子はガラス転移温度を持たなくてもよいが、当該有機粒子を形成する高分子化合物がガラス転移温度を有する場合、そのガラス転移温度は、好ましくは150℃以上、より好ましくは200℃以上、特に好ましくは250℃以上であり、好ましくは500℃以下である。

[0032] 非導電性粒子としての有機粒子の製造方法は特に限定はされず、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの、いずれの方法を用いてもよい。中でも、水中で重合をすることができ、そのまま多孔膜スラリー組成物の材料として使用できるので、乳化重合法および懸濁重合法が好ましい。また、有機粒子を製造する際、その反応系には分散剤を含ませることが好ましい。有機粒子は、通常、実質的に当該有機粒子を構成する重合体からなるが、重合に際して添加した添加剤等の任意の成分を同伴していてもよい。

[0033] 非導電性粒子は、必要に応じて、例えば元素置換、表面処理、固溶体化等が施されていてもよい。また、非導電性粒子は、1つの粒子の中に、前記の

材料のうち 1 種類を単独で含むものであってもよく、2 種類以上を任意の比率で組み合わせて含むものであってもよい。さらに、非導電性粒子は、異なる材料で形成された 2 種類以上の粒子を組み合わせて用いてもよい。

[0034] 非導電性粒子の形状は、例えば、球状、楕円球状、多角形状、テトラポッド（登録商標）状、板状、鱗片状などが挙げられる。中でも、多孔膜の空隙率を高くして多孔膜セパレーターによるイオン伝導度の低下を抑制する観点では、テトラポッド（登録商標）状、板状、鱗片状が好ましい。

[0035] 非導電性粒子の体積平均粒子径は、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下である。非導電性粒子の体積平均粒子径を前記範囲の下限值以上にするにより、多孔膜における非導電性粒子の分散性を高めることができるので、均一性に優れた多孔膜を得ることができる。また、上限値以下にすることにより、耐久性に優れた多孔膜を得ることができる。ここで、体積平均粒子径とは、レーザー回折法で測定された粒子径分布において、小径側から計算した累積体積が 50% となる粒子径を表す。

[0036] 非導電性粒子の BET 比表面積は、例えば $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 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。また、非導電性粒子の凝集を抑制し、多孔膜スラリー組成物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ことが好ましく、例えば $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0037] 多孔膜における非導電性粒子の量は、好ましくは 60 重量%以上、より好ましくは 65 重量%以上であり、好ましくは 95 重量%以下である。多孔膜における非導電性粒子の量をこの範囲内とすることにより、非導電性粒子同士が接触部を有しつつ、イオンの移動が阻害されない程度に、非導電性粒子同士の隙間を形成できる。したがって、非導電性粒子の量を前記範囲に納めることで、多孔膜の強度を向上させ、リチウムイオン二次電池の短絡を安定して防止することができる。

[0038] [1. 2. 水溶性重合体]

本発明の多孔膜スラリー組成物は、水溶性重合体を含む。多孔膜スラリー組成物において、水溶性重合体の一部は水中に遊離しているが、別の一部は非導電性粒子の表面に吸着して非導電性粒子を覆う安定した層を形成して、非導電性粒子の分散性及び分散安定性を高める作用を奏しうる。また、水溶性重合体は、多孔膜において非導電性粒子同士の間介在することにより非導電性粒子同士を結着する作用、並びに、非導電性粒子とセパレーター基材又は極板との間に介在することにより多孔膜とセパレーター基材又は極板とを結着する作用を奏しうる。

[0039] 水溶性重合体は、酸基含有単量体単位を含む。ここで、酸基含有単量体単位とは、酸基含有単量体を重合して形成される構造を有する構造単位を示す。また、酸基含有単量体とは、酸基を含む単量体を示す。したがって、酸基含有単量体単位を有する水溶性重合体は、当該水溶性重合体自体も酸基を含む。この酸基の作用により水溶性重合体の水に対する親和性が高くなっているため、水溶性重合体が水に可溶となっている。また、極性の大きい酸基を有するために水溶性重合体の非導電性粒子に対する吸着性は高くなっているため、酸基含有単量体単位を含む水溶性重合体は、その水溶性重合体の一部が前記のように非導電性粒子の表面に安定な層を形成しやすくなっている。そのため、多孔膜スラリー組成物において、非導電性粒子の分散性を効果的に高めることが可能である。

[0040] 酸基としては、例えば、 $-\text{COOH}$ 基（カルボン酸基）； $-\text{SO}_3\text{H}$ 基（スルホン酸基）； $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基及び $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OR})$ 基（Rは炭化水素基を表す）等のリン酸基；などが挙げられる。したがって、酸基含有単量体としては、例えば、これらの酸基を有する単量体が挙げられる。また、例えば、加水分解により前記の酸基を生成しうる単量体も、酸基含有単量体として挙げられる。そのような酸基含有単量体の具体例を挙げると、加水分解によりカルボン酸基を生成しうる酸無水物などが挙げられる。

[0041] カルボン酸基を有する単量体（カルボン酸単量体）としては、例えば、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ジカルボン酸の無水物、及びこれらの誘導体

などが挙げられる。モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸などが挙げられる。ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メチルマレイン酸などが挙げられる。ジカルボン酸の酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、アクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。これらの中でもモノカルボン酸が好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましい。

[0042] スルホン酸基を有する単量体（スルホン酸単量体）としては、例えば、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、（メタ）アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-（N-アクリロイル）アミノ-2-メチルー1, 3-プロパンジスルホン酸などが挙げられる。これらの中でも、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が好ましい。

[0043] リン酸基を有する単量体（リン酸単量体）としては、例えば、リン酸-2-（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸メチルー2-（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸エチルー（メタ）アクリロイルオキシエチルなどが挙げられる。

[0044] また、上述した単量体の塩を、酸基含有単量体として用いてもよい。このような塩としては、例えば、p-スチレンスルホン酸等のスチレンスルホン酸のナトリウム塩などが挙げられる。

[0045] 上述した酸基含有単量体の中でも、カルボン酸基を有する単量体及びスルホン酸基を有する単量体が好ましい。すなわち、酸基含有単量体単位が、カルボン酸基及びスルホン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種類の基を有することが好ましい。これにより、水溶性重合体の非導電性粒子に対する吸着性を効果的に向上させて、非導電性粒子の分散性をより高めることができる。

[0046] また、酸基含有単量体及び酸基含有単量体単位は、1種類を単独で用いて

もよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0047] 水溶性重合体における酸基含有単量体単位の割合は、通常20重量%以上、好ましくは25重量%以上、より好ましくは30重量%以上であり、通常80重量%以下、好ましくは75重量%以下、より好ましくは70重量%以下である。酸基含有単量体単位の割合を前記範囲の下限值以上にするにより、多孔膜スラリー組成物における非導電性粒子の分散性を高めることができ、したがって多孔膜における非導電性粒子の分散性を高めることができる。また、上限値以下にすることにより、多孔膜の耐久性を高めることができる。

[0048] また、水溶性重合体は、酸基含有単量体単位と組み合わせて、アミド単量体単位を含む。水溶性重合体のアミド単量体単位を含むことにより、リチウムイオン二次電池においてガスの発生を防止できる。また、アミド単量体単位と酸基含有単量体単位とが組み合わさることで、この効果を高めることができる。さらに、水溶性重合体は多孔膜スラリー組成物中で溶解して均一に広がるので、形成した多孔膜において効果的にガス発生防止に寄与できる。このようにガスの発生を抑制できる理由は必ずしも定かではないが、アミド単量体単位を含む水溶性重合体が電解液中のハロゲン化物イオンをトラップすることにより、ハロゲン化物イオンを原因としたガスの発生を抑制できるものと推察される。

[0049] アミド単量体の例としては、非導電性粒子の説明の項において挙げた例示物と同様の例が挙げられる。中でも、多孔膜の耐久性を高める観点から、カルボン酸アミド単量体が好ましく、不飽和カルボン酸アミド化合物がより好ましく、(メタ)アクリルアミド及びN-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミドが特に好ましい。また、アミド単量体及びアミド単量体単位は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0050] 水溶性重合体におけるアミド単量体単位の割合は、通常0.1重量%以上、好ましくは0.2重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上であり、

通常10重量%以下、好ましくは8重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。水溶性重合体におけるアミド単量体の割合を前記範囲の下限值以上により、リチウムイオン二次電池においてハロゲン化物イオンを原因としたガスの発生を抑制することができる。また、上限値以下により、水溶性重合体が電解液に溶出することを防止でき、また、アミド単量体単位自体の分解によるガスの発生を抑えることができる。そのため、ガスの発生を抑制する作用；非導電性粒子同士を結着させたり多孔膜とセパレーター基材又は極板とを結着させたりする作用などの、水溶性重合体による作用を安定して発揮させることが可能となる。

[0051] 水溶性重合体は、酸基含有単量体単位及びアミド単量体単位と組み合わせ、架橋性単量体単位を含むことが好ましい。ここで、架橋性単量体単位とは、架橋性単量体を重合して得られる構造を有する構造単位である。また、架橋性単量体とは、加熱又はエネルギー線の照射により、重合中又は重合後に架橋構造を形成しうる単量体である。架橋性単量体単位を含むことにより、水溶性重合体を架橋させることができるので、多孔膜の強度及び安定性を高めることができる。これにより、水溶性重合体による作用を安定して発揮させることが可能となる。また、電解液による水溶性重合体の膨潤度が過度に高くないようにできるので、通常は、リチウムイオン二次電池の低温出力特性を良好にできる。

[0052] 架橋性単量体としては、重合した際に架橋構造を形成しうる単量体を用いる。架橋性単量体の例としては、1分子あたり2以上の反応性基を有する単量体を挙げることができる。より具体的には、熱架橋性の架橋性基及び1分子あたり1つのオレフィン性二重結合を有する単官能性単量体、及び1分子あたり2つ以上のオレフィン性二重結合を有する多官能性単量体が挙げられる。

[0053] 単官能性単量体に含まれる熱架橋性の架橋性基の例としては、エポキシ基、オキセタニル基、オキサゾリン基、及びこれらの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、エポキシ基が、架橋及び架橋密度の調節が容易な点でよ

り好ましい。

[0054] 熱架橋性の架橋性基としてエポキシ基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、*o*-アリルフェニルグリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロロプレンモノエポキシド、4, 5-エポキシ-2-ペンテン、3, 4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1, 2-エポキシ-5, 9-シクロドデカジエン等のジエンまたはポリエンのモノエポキシド；3, 4-エポキシ-1-ブテン、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、1, 2-エポキシ-9-デセン等のアルケニルエポキシド；並びにグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジル-4-ヘプテノエート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、グリシジル-4-メチル-3-ペンテノエート、3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、4-メチル-3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル等の不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；などが挙げられる。

[0055] 熱架橋性の架橋性基としてオキセタニル基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、3-((メタ)アクリロイルオキシメチル)オキセタン、3-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-トリフロロメチルオキセタン、3-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-フェニルオキセタン、2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)オキセタン、及び2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-4-トリフロロメチルオキセタンなどが挙げられる。

[0056] 熱架橋性の架橋性基としてオキサゾリン基を有し、且つオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体の例としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、及び2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン

ンなどが挙げられる。

[0057] 2つ以上のオレフィン性二重結合を有する多官能性単量体の例としては、アリル（メタ）アクリレート、エチレンジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジアリルエーテル、ポリグリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキノンジアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、前記以外の多官能性アルコールのアリルまたはビニルエーテル、トリアリルアミン、及びジビニルベンゼンなどが挙げられる。

[0058] 中でも特に、架橋性単量体としては、エチレンジメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、及びエチレングリコールジメタクリレートが好ましく、エチレンジメタクリレート、アリルグリシジルエーテル及びグリシジルメタクリレートがより好ましい。

また、架橋性単量体及び架橋性単量体単位は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0059] 水溶性重合体における架橋性単量体単位の割合は、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.15重量%以上、特に好ましくは0.2重量%以上であり、好ましくは2.0重量%以下、より好ましくは1.5重量%以下、特に好ましくは1.0重量%以下である。水溶性重合体における架橋性単量体単位の割合を前記範囲の下限値以上にするにより、水溶性重合体の機械的強度を強くできるので、多孔膜とセパレーター基材又は極板への結着性を高めることができる。また、上限値以下にするにより、多孔膜の耐久性を高めることができる。

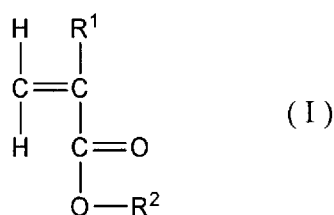
[0060] 水溶性重合体は、フッ素含有単量体単位を含みうる。フッ素含有単量体単位とは、フッ素含有単量体を重合して形成される構造を有する構造単位である。フッ素含有単量体単位は、通常、高いイオン伝導性を有するので、水溶

性重合体のイオン伝導性を高めてリチウムイオン二次電池の内部抵抗を小さくできることがある。

[0061] フッ素含有単量体としては、例えば、フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体、フッ素含有芳香族ジエン単量体などが挙げられ、中でもフッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体が好ましい。

[0062] フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、例えば、下記の式（I）で表される単量体が挙げられる。

[0063] [化1]



[0064] 前記の式（I）において、R¹は、水素原子またはメチル基を表す。

前記の式（I）において、R²は、フッ素原子を含有する炭化水素基を表す。炭化水素基の炭素数は、好ましくは1以上であり、好ましくは18以下である。また、R²が含有するフッ素原子の数は、1個でもよく、2個以上でもよい。

[0065] 式（I）で表されるフッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体の例としては、（メタ）アクリル酸フッ化アルキル、（メタ）アクリル酸フッ化アリール、及び（メタ）アクリル酸フッ化アラルキルが挙げられる。なかでも（メタ）アクリル酸フッ化アルキルが好ましい。このような単量体の具体例としては、（メタ）アクリル酸2，2，2-トリフルオロエチル；（メタ）アクリル酸β-（パーフルオロオクチル）エチル；（メタ）アクリル酸2，2，3，3-テトラフルオロプロピル；（メタ）アクリル酸2，2，3，4，4，4-ヘキサフルオロブチル；（メタ）アクリル酸3〔4〔1-トリフルオロメチル-2，2-ビス〔ビス（トリフルオロメチル）フルオロメチル〕エチニルオキシ〕ベンゾオキシ〕2-ヒドロキシプロピル；（メタ）アクリル酸1H，1H，9H-パーフルオロ-1-ノニル、（メタ）アクリル酸

1 H, 1 H, 1 1 H-パーフルオロウンデシル、(メタ)アクリル酸パーフルオロオクチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチル等の(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキルエステルなどが挙げられる。

また、フッ素含有単量体及びフッ素含有単量体単位は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0066] 水溶性重合体におけるフッ素含有単量体単位の割合は、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは1重量%以上であり、好ましくは30重量%以下、より好ましくは25重量%以下である。フッ素含有単量体単位の割合を前記範囲の下限值以上にするにより、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を高められることがある。また、上限値以下にするにより、多孔膜とセパレーター基材又は極板との結着性を高められることがある。

一方で、水溶性重合体におけるフッ素含有単量体単位の割合を、0.1重量%未満とすることで、基材に多孔膜を均一な厚みに形成し易くなり、また、多孔膜の耐久性をより高めることができる。

[0067] 水溶性重合体は、上述した酸基含有単量体単位、アミド単量体単位、架橋性単量体単位及びフッ素含有単量体単位以外に、任意の構造単位を含みうる。

例えば、水溶性重合体は、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含みうる。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位は、(メタ)アクリル酸エステル単量体を重合して形成される構造を有する構造単位である。ただし、(メタ)アクリル酸エステル単量体の中でもフッ素を含有するものは、フッ素含有(メタ)アクリル酸エステル単量体として(メタ)アクリル酸エステル単量体とは区別する。

[0068] (メタ)アクリル酸エステル単量体の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレー

ト、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、n-テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；並びにメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、n-テトラデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステルが挙げられる。また、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0069] 水溶性重合体における(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の割合は、好ましくは25重量%以上、より好ましくは30重量%以上、特に好ましくは35重量%以上であり、また、好ましくは75重量%以下、より好ましくは70重量%以下、特に好ましくは65重量%以下である。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の量を上記範囲の下限值以上にするにより、多孔膜のセパレーター基材又は極板への結着性を高くすることができる。また、上限値以下にするにより、多孔膜の柔軟性を高めることができる。

[0070] 水溶性重合体が含まうる任意の構造単位のさらなる例としては、下記の単量体を重合して形成される構造を有する構造単位が挙げられる。即ち、スチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の α 、 β -不飽和ニトリル化合物単量体；エチレン、プロピレン等のオレフィン単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン原子含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル単量体

；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル単量体；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ブチルビニルケトン、ヘキシルビニルケトン、イソプロペニルビニルケトン等のビニルケトン単量体；並びにN-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環含有ビニル化合物単量体；の1以上を重合して形成される構造を有する構造単位が挙げられる。また、これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0071] 水溶性重合体の重量平均分子量は、好ましくは5,000以上、より好ましくは10,000以上、特に好ましくは20,000以上であり、好ましくは1000,000以下、より好ましくは750,000以下、特に好ましくは500,000以下である。水溶性重合体の重量平均分子量を上記範囲の下限值以上とすることにより、多孔膜とセパレーター基材又は極板との結着性を高めることができる。また、上限値以下にすることにより、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を高めることができる。ここで、水溶性重合体の重量平均分子量は、GPCによって、ジメチルホルムアミドの10体積%水溶液に0.85g/mlの硝酸ナトリウムを溶解させた溶液を展開溶媒としたポリスチレン換算の値として求めうる。

[0072] 多孔膜スラリー組成物における水溶性重合体の量は、非導電性粒子100重量部に対して、好ましくは0.2重量部以上、より好ましくは0.5重量部以上であり、好ましくは10重量部以下、より好ましくは5重量部以下である。水溶性重合体の量を前記範囲の下限值以上とすることにより、多孔膜のセパレーター基材又は極板への接着性を高めることができる。また、上限値以下にすることにより、多孔膜のイオン伝導性を高くできる。

[0073] 水溶性重合体は、例えば、上述した単量体を含む単量体組成物を、水系溶媒中で重合して、製造しうる。この際、単量体組成物中の各単量体の比率は、通常、水溶性重合体における構造単位の比率と同様にする。

[0074] 水系溶媒としては、水溶性重合体の分散が可能なものを用いうる。通常、常圧における沸点が、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上

であり、且つ、好ましくは350℃以下、より好ましくは300℃以下の水系溶媒から選ばれる。以下、その水系溶媒の例を挙げる。以下の例示において、溶媒名の後のカッコ内の数字は常圧での沸点（単位℃）であり、小数点以下は四捨五入または切り捨てられた値である。

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

[0075] 重合方法は、特に限定されず、例えば溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法も用いる。重合方法としては、例えばイオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などいずれの方法も用いる。高分子量体を得やすいこと、並びに、重合物がそのまま水に分散した状態で得られるので再分散化の処理が不要であり、そのまま多孔膜スラリー組成物の製造に供することができることなど、製造効率の観点から、中でも乳化重合法が特に好ましい。

[0076] 乳化重合法は、通常は常法により行う。例えば、「実験化学講座」第28

巻、（発行元：丸善（株）、日本化学会編）に記載された方法で行う。すなわち、攪拌機および加熱装置付きの密閉容器に、水と、分散剤、乳化剤、架橋剤などの添加剤と、重合開始剤と、単量体とを所定の組成になるように加え、容器中の組成物を攪拌して単量体等を水に乳化させ、攪拌しながら温度を上昇させて重合を開始する方法である。あるいは、上記組成物を乳化させた後に密閉容器に入れ、同様に反応を開始させる方法である。

[0077] 重合開始剤の例としては、過酸化ラウロイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレート、3,3,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド等の有機過酸化物； α , α' -アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；過硫酸アンモニウム；並びに過硫酸カリウムが挙げられる。重合開始剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0078] 乳化剤、分散剤、重合開始剤などの添加剤は、これらの重合法において一般的に用いられるものであり、通常はその使用量も一般に使用される量とする。

[0079] 重合温度および重合時間は、重合方法及び重合開始剤の種類などにより任意に選択しうる。通常、重合温度は約30℃以上、重合時間は0.5時間～30時間程度である。

また、アミンなどの添加剤を重合助剤として用いてもよい。

[0080] 重合体の分子量を調整する方法としては、例えば、乳化剤の量、架橋性単量体などの分子量調整剤の量、重合開始剤の量、反応温度の制御により重合体の分子量を調整することができる。

[0081] 重合により、通常は水溶性重合体を含む反応液が得られる。得られた反応液は通常は酸性であり、水溶性重合体は水系溶媒に分散していることが多い。このように水溶性溶媒に分散した水溶性重合体は、通常、その反応液のpHを、例えば7～13に調整にすることにより、水系溶媒に可溶にできる。こうして得られた反応液から水溶性重合体を取り出してもよい。しかし、通

常は、水系媒体として水を用い、この水に溶解した状態の水溶性重合体を用いて本発明の多孔膜スラリー組成物を製造する。

[0082] 反応液を pH 7 ~ pH 13 にアルカリ化する方法としては、例えば、水酸化リチウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等のアルカリ金属水溶液；水酸化カルシウム水溶液、水酸化マグネシウム水溶液等のアルカリ土類金属水溶液；アンモニア水溶液などのアルカリ水溶液を混合する方法が挙げられる。前記のアルカリ水溶液は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0083] [1. 3. 粒子状重合体]

粒子状重合体は、重合体の粒子である。粒子状重合体を含むことにより、通常は、以下のような利点を得られる。即ち、多孔膜の結着性が向上し、撤回時、運搬時等の取扱い時に本発明のリチウムイオン二次電池用セパレーター（以下、適宜「セパレーター」ということがある。）又はリチウムイオン二次電池用電極（以下、適宜「電極」ということがある。）にかかる機械的な力に対する強度を向上させることができる。また、粒子状重合体は、その形状が粒子状であるので、多孔膜において非導電性粒子に対して面ではなく点で結着しうる。このため、多孔膜における孔を大きくできるので、リチウムイオン二次電池の内部抵抗を小さくできる。

[0084] 粒子状重合体を構成する重合体としては、様々な重合体を用いるが、通常は、非水溶性の重合体を用いる。粒子状重合体を形成する重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン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てもよい。

[0085] さらに、以下に例示する軟質重合体の粒子を、粒子状重合体として使用してもよい。軟質重合体としては、例えば、

（i）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；

(ii) 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；

(iii) 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ジエン系軟質重合体；

(iv) 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；

(v) 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；

(vi) 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ビニル系軟質重合体；

(vii) 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；

(viii) 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；

(ix) 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。これらの中でも、ジエ

ン系軟質重合体及びアクリル系軟質重合体が好ましい。また、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、変性により官能基を導入したものであってもよい。

また、粒子状重合体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0086] 粒子状重合体を構成する重合体の重量平均分子量は、好ましくは10,000以上、より好ましくは20,000以上であり、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは500,000以下である。粒子状重合体を構成する重合体の重量平均分子量を上記範囲に収めることにより、多孔膜の強度及び非導電性粒子の分散性を良好にし易い。ここで、粒子状重合体を構成する重合体の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって、テトラヒドロフランを展開溶媒としたポリスチレン換算の値として求めうる。

[0087] 粒子状重合体のガラス転移温度は、好ましくは−75℃以上、より好ましくは−55℃以上、特に好ましくは−35℃以上であり、好ましくは40℃以下、より好ましくは30℃以下、さらにより好ましくは20℃以下、特に好ましくは15℃以下である。粒子状重合体のガラス転移温度を上記範囲に収めることにより、多孔膜を備えたセパレーター及び電極の柔軟性及び捲回性、並びに多孔膜とセパレーター基材又は極板との結着性などの特性が高度にバランスされ、好適である。粒子状重合体のガラス転移温度は、例えば、様々な単量体を組み合わせることによって調整可能である。

[0088] 粒子状重合体の体積平均粒径は、好ましくは50nm以上、より好ましくは70nm以上であり、好ましくは500nm以下、より好ましくは400nm以下である。粒子状重合体の体積平均粒径を上記範囲に収めることにより、多孔膜の強度及び柔軟性を良好にできる。

[0089] 粒子状重合体の量は、非導電性粒子100重量部に対して、好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは0.2重量部以上であり、好ましくは10重量部以下、より好ましくは5重量部以下である。粒子状重合体の量を前記

範囲の下限值以上にすることにより、多孔膜の強度を高くすることができる。また、上限値以下にすることにより、リチウムイオン二次電池のレート特性を良好にすることができる。また、粒子状重合体の量を前記の範囲とすることは、通常、非導電性粒子同士の結着性、並びに、多孔膜とセパレーター基材又は極板との結着性を高くできる点、多孔膜の柔軟性を高くできる点、並びに、多孔膜のイオン伝導性を高くできる点でも意義がある。

[0090] 水溶性重合体と粒子状重合体との重量比（水溶性重合体／粒子状重合体）は、所定の範囲に収まることが好ましい。具体的には、前記の重量比は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.1以上であり、また、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.0以下である。前記重量比を前記範囲の下限值以上にするにより、非導電性粒子の分散性と多孔膜の強度を向上させることができる。また、上限値以下にすることにより、多孔膜スラリー組成物の安定を向上させることができる。

[0091] 粒子状重合体の製造方法は特に限定はされず、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの、いずれの方法を用いてもよい。中でも、水中で重合をすることができ、そのまま多孔膜スラリー組成物の材料として使用できるので、乳化重合法および懸濁重合法が好ましい。また、粒子状重合体を製造する際、その反応系には分散剤を含ませることが好ましい。粒子状重合体は、通常、実質的にそれを構成する重合体からなるが、重合に際して添加した添加剤等の任意の成分を同伴していてもよい。

[0092] [1.4.水]

本発明の多孔膜スラリー組成物は、水を含む。水は、多孔膜スラリー組成物において溶媒又は分散媒として機能する。通常、多孔膜スラリー組成物では、水溶性重合体は水に溶解しており、粒子状重合体は水に分散している。

[0093] また、溶媒として、水以外の溶媒を水とを組み合わせ用いてもよい。水と組み合わせ用いる溶媒としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環状脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢

酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、 ε -カプロラクトン等のエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；N-メチルピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0094] 多孔膜スラリー組成物における溶媒の量は、多孔膜スラリー組成物の固形分濃度が所望の範囲に収まるように設定することが好ましい。具体的な多孔膜スラリー組成物の固形分濃度は、好ましくは10重量%以上、より好ましくは15重量%以上、特に好ましくは20重量%以上であり、好ましくは80重量%以下、より好ましくは75重量%以下、特に好ましくは70重量%以下である。ここで、固形分とは、多孔膜スラリー組成物の乾燥を経て残留する物質のことをいう。

[0095] [1. 5. 任意の成分]

多孔膜スラリー組成物は、上述した非導電性粒子、水溶性重合体、粒子状重合体及び水以外に、任意の成分を含みうる。このような任意の成分としては、電池反応に過度に好ましくない影響を及ぼさないものを用いる。任意の成分は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0096] 例えば、多孔膜スラリー組成物は、カルボキシメチルセルロース塩を含むことが好ましい。カルボキシメチルセルロース塩は多孔膜スラリー組成物において増粘剤として作用する。そのため、カルボキシメチルセルロース塩により、多孔膜スラリー組成物の粘度を高めることができるので、多孔膜スラリー組成物の塗布性を良好にすることができる。また、カルボキシメチルセルロース塩により、通常は、多孔膜スラリー組成物における非導電性粒子の分散安定性を高めたり、多孔膜とセパレーター基材又は極板との結着性を高

めたりすることができる。カルボキシメチルセルロース塩としては、例えば、ナトリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられる。また、カルボキシメチルセルロース塩は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0097] カルボキシメチルセルロース塩の量は、非導電性粒子100重量部に対して、好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは0.2重量部以上であり、好ましくは10重量部以下、より好ましくは7重量部以下、特に好ましくは5重量部以下である。カルボキシメチルセルロース塩の量を前記の範囲にすることにより、多孔膜スラリー組成物の粘度を取り扱い易い好適な範囲にすることができる。また、通常、カルボキシメチルセルロース塩は多孔膜にも含まれる。ここで、カルボキシメチルセルロース塩の量を前記範囲の下限值以上にすることにより、多孔膜の強度を高くすることができる。また、上限値以下にすることにより、多孔膜の柔軟性を良好にすることができる。

[0098] また、多孔膜スラリー組成物は、例えば、イソチアゾリン系化合物、キレート化合物、ピリチオン化合物、分散剤、レベリング剤、酸化防止剤、増粘剤、消泡剤、湿潤剤、及び、電解液分解抑制の機能を有する電解液添加剤などを含んでもよい。

[0099] [1.6. 多孔膜スラリー組成物の物性]

本発明の多孔膜スラリー組成物は、通常、当該組成物に含まれる各成分の分散性に優れる。そのため、本発明の多孔膜スラリー組成物の粘度は、通常、容易に低くできる。多孔膜スラリー組成物の具体的な粘度は、多孔膜を製造する際の塗布性を良好にする観点から、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ が好ましい。ここで、前記の粘度は、E型粘度計を用いて25℃、回転数60rpmで測定した時の値である。

[0100] また、本発明の多孔膜スラリー組成物は、通常、分散安定性に優れる。ここで多孔膜スラリー組成物の分散安定性とは、その組成物の分散性が経時的に変化し難いことを表し、具体的には時間が経過しても組成物の粘度が変化し難いことを表す。そのため、長期間保存した多孔膜スラリー組成物を用い

た場合でも、高品質の多孔膜を得ることができる。

[0101] [1. 7. 多孔膜スラリー組成物の製造方法]

多孔膜スラリー組成物の製造方法は、特に限定はされないが、通常は、上述した各成分を混合して得られる。混合順序には特に制限は無い。また、混合方法にも特に制限は無い。通常は、非導電性粒子を速やかに分散させるため、混合装置として分散機を用いて混合を行う。

[0102] 分散機は、上記成分を均一に分散及び混合できる装置が好ましい。例を挙げると、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーなどが挙げられる。中でも、高い分散シェアを加えることができることから、ビーズミル、ロールミル、フィルミックス等の高分散装置が特に好ましい。

[0103] [2. 二次電池用多孔膜]

本発明の多孔膜スラリー組成物を適切な基材上に塗布し乾燥することにより、多孔膜スラリー組成物の固形分により形成された膜として、多孔膜を製造することができる。すなわち、多孔膜スラリー組成物を基材上に塗布して当該多孔膜スラリー組成物の膜を得る工程と、その膜から乾燥によって水等の溶媒を除去する工程とを含む製造方法により、多孔膜を製造できる。この多孔膜は、当該多孔膜を含むリチウムイオン二次電池においてガスの発生を抑制する作用を有する。

[0104] 基材は、多孔膜スラリー組成物の膜を形成する対象となる部材である。基材に制限は無く、例えば剥離フィルムの表面に多孔膜スラリー組成物の膜を形成し、その膜から溶媒を除去して多孔膜を形成し、剥離フィルムから多孔膜を剥がしてもよい。しかし、通常は、多孔膜を剥がす工程を省略して製造効率を高める観点から、基材として電池の構成要素を用いる。このような電池の構成要素の例としては、セパレーター基材及び極板などが挙げられる。

[0105] 塗布法としては、例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。中でも、均一な多孔膜が得られる点で、ディ

ップ法及びグラビア法が好ましい。

[0106] また、乾燥方法としては、例えば、温風、熱風、低湿風等の風による乾燥；真空乾燥；赤外線、遠赤外線、及び電子線などの照射による乾燥法；などが挙げられる。

[0107] 乾燥の際の温度は、好ましくは40℃以上、より好ましくは45℃以上、特に好ましくは50℃以上であり、好ましくは90℃以下、より好ましくは80℃以下、特に好ましくは70℃以下である。乾燥温度を前記範囲の下限以上により多孔膜スラリー組成物からの溶媒及び低分子化合物を効率よく除去できる。また、上限以下とすることにより基材の熱による変形を抑えることができる。

[0108] 乾燥時間は、好ましくは5秒以上、より好ましくは10秒以上、特に好ましくは15秒以上であり、好ましくは3分以下、より好ましくは2分以下、特に好ましくは1分以下である。乾燥時間を前記範囲の下限以上により、多孔膜スラリー組成物から溶媒を十分に除去できるので、電池の出力特性を向上させることができる。また、上限値以下とすることにより、製造効率を高めることができる。

[0109] 多孔膜の製造方法においては、上述した以外の任意の操作を行ってもよい。

例えば、金型プレス及びロールプレス等のプレス方法によって、多孔膜に加圧処理を施してもよい。加圧処理を施すことにより、基材と多孔膜との結着性を向上させることができる。ただし、多孔膜の空隙率を好ましい範囲に保つ観点では、圧力および加圧時間が過度に大きくならないように適切に制御することが好ましい。

また、残留水分除去のため、例えば真空乾燥やドライルーム内で乾燥することが好ましい。

さらに、例えば加熱処理することも好ましく、これにより重合体成分に含まれる熱架橋基を架橋させて、結着力を高めることができる。

[0110] 多孔膜の厚みは、好ましくは0.1 μm以上、より好ましくは0.2 μm

以上、特に好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。多孔膜の厚みを前記範囲の下限值以上とすることにより、多孔膜の耐熱性を高くすることができる。また上限値以下とすることにより、多孔膜によるイオン伝導性の低下を抑制することができる。

[0111] [3. 二次電池用セパレーター]

本発明のセパレーターは、セパレーター基材と多孔膜とを備える。本発明のセパレーターでは、多孔膜が設けられていることにより、異物によるセパレータ基材の破損、並びに、熱によるセパレーター基材の収縮を防止できる。したがって、このセパレーターを備えるリチウムイオン二次電池の内部短絡を防止して、電池の安全性を高めることができる。また、本発明のセパレーターが本発明に係る多孔膜を備えるので、当該セパレーターを備えるリチウムイオン二次電池においてガスの発生を抑制することができる。

[0112] [3. 1. セパレーター基材]

セパレーター基材としては、例えば、微細な孔を有する多孔性基材を用いる。このようなセパレーター基材を用いることにより、二次電池において電池の充放電を妨げることなく短絡を防止することができる。セパレーター基材の具体例を挙げると、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂などを含む微孔膜または不織布などが挙げられる。

[0113] セパレーター基材の厚みは、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。この範囲であると二次電池内でのセパレーター基材による抵抗が小さくなり、また、電池製造時の作業性に優れる。

[0114] [3. 2. 二次電池用セパレーターが備える多孔膜]

本発明のセパレーターは、セパレーター基材上に上述した多孔膜を備える。すなわち、本発明のセパレーターは、セパレーター基材と、前記セパレー

ター基材上に多孔膜スラリー組成物を塗布し乾燥して得られる多孔膜とを備える。このようなセパレーターは、例えば、基材としてセパレーター基材を用いて上述した多孔膜の製造方法を行うことにより、製造することができる。この際、多孔膜は、セパレーター基材の片方の面だけに設けられていてもよく、両方の面に設けられていてもよい。

[0115] [4. 二次電池用電極]

本発明の電極は、極板と多孔膜とを備える。また、極板は、通常、集電体及び電極活物質層を備える。本発明の電極では、多孔膜が設けられていることにより、電極活物質層からの電極活物質等の粒子の脱離、電極活物質層の集電体からの剥離、並びに電池の内部短絡を防止することができる。また、本発明の電極が本発明に係る多孔膜を備えるので、当該電極を備えるリチウムイオン二次電池においてガスの発生を抑制することができる。

[0116] [4. 1. 集電体]

集電体は、電気導電性を有し、且つ、電気化学的に耐久性のある材料を用いる。通常、この集電体の材料としては、金属材料を用いる。その例を挙げると、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、白金などが挙げられる。中でも、正極に用いる集電体としてはアルミニウムが好ましく、負極に用いる集電体としては銅が好ましい。また、前記の材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

[0117] 集電体の形状は特に制限されないが、厚さ0.001mm～0.5mm程度のシート状のものが好ましい。

[0118] 集電体は、電極活物質層との密着強度を高めるため、表面に予め粗面化処理して使用することが好ましい。粗面化方法としては、例えば、機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、例えば、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシ等が使用される。また、電極活物質層の密着強度や導電性を高めるために、集電体の表面に中間層を形成してもよい。

[0119] [4. 2. 電極活物質層]

電極活物質層は、集電体上に設けられた層であり、電極活物質を含む。

リチウムイオン二次電池の電極活物質は、電解液中で電位をかけることにより可逆的にリチウムイオンを挿入又は放出できるものを用いる。電極活物質は、無機化合物を用いてもよく、有機化合物を用いてもよい。

[0120] 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、例えば、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、例えば、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 等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} 等の遷移金属酸化物などが挙げられる。一方、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重合体が挙げられる。

[0121] さらに、無機化合物及び有機化合物を組み合わせた複合材料からなる正極活物質を用いてもよい。

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

さらに、前記の化合物を部分的に元素置換したものを正極活物質として用いてもよい。

これらの正極活物質は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。また、前述の無機化合物と有機化合物との混合物を正極活物質として用いてもよい。

[0122] 正極活物質の粒子径は、リチウムイオン二次電池の他の構成要件との兼ね

合いで選択されうる。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、正極活物質の体積平均粒子径は、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。正極活物質の体積平均粒子径がこの範囲であると、充放電容量が大きい電池を得ることができ、かつ電極用スラリー組成物および電極を製造する際の取扱いが容易である。

[0123] 電極活物質層における正極活物質の割合は、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上であり、また、好ましくは99.9重量%以下、より好ましくは99重量%以下である。正極活物質の量を上記範囲とすることにより、リチウムイオン二次電池の容量を高くでき、また、正極の柔軟性並びに集電体と正極活物質層との結着性を向上させることができる。

[0124] 負極活物質は、例えば、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、ピッチ系炭素繊維等の炭素質材料；ポリアセン等の導電性重合体；などが挙げられる。また、ケイ素、錫、亜鉛、マンガ、鉄およびニッケル等の金属並びにこれらの合金；前記金属又は合金の酸化物；前記金属又は合金の硫酸塩；なども挙げられる。また、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；シリコン等を使用してもよい。さらに、電極活物質は、機械的改質法により表面に導電材を付着させたものを使用してもよい。これらの負極活物質は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0125] 負極活物質の粒子径は、リチウムイオン二次電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択される。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、負極活物質の体積平均粒子径は、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。

[0126] 負極活物質の比表面積は、出力密度向上の観点から、好ましくは $2\text{m}^2/\text{g}$

以上、より好ましくは $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、また、好ましくは $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。負極活物質の比表面積は、例えば B E T 法により測定しうる。

[0127] 電極活物質層における負極活物質の割合は、好ましくは 85 重量%以上、より好ましくは 88 重量%以上であり、また、好ましくは 99 重量%以下、より好ましくは 97 重量%以下である。負極活物質の量を上記範囲とすることにより、高い容量を示しながらも優れた柔軟性及び結着性を示す負極を実現できる。

[0128] 電極活物質層は、電極活物質の他に、電極用バインダーを含むことが好ましい。電極用バインダーを含むことにより、電極活物質層の結着性が向上し、電極の撤回時等の工程においてかかる機械的な力に対する強度が上がる。また、電極活物質層が集電体及び多孔膜から剥がれにくくなることから、剥れた脱離物による短絡の危険性が小さくなる。

[0129] 電極用バインダーとしては、例えば重合体を用いる。電極用バインダーとして用いる重合体としては、例えば、本発明の多孔膜スラリー組成物の説明の項において粒子状重合体の例として挙げた例示物と同様の例が挙げられる。また、電極用バインダーは、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0130] 電極活物質層における電極用バインダーの量は、電極活物質 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 重量部以上、より好ましくは 0.2 重量部以上、特に好ましくは 0.5 重量部以上であり、好ましくは 5 重量部以下、より好ましくは 3 重量部以下である。電極用バインダーの量が前記範囲であることにより、電池反応を阻害せずに、電極から電極活物質が脱落するのを防ぐことができる。

[0131] 電極活物質層には、本発明の効果を著しく損なわない限り、電極活物質及び電極用バインダー以外にも、任意の成分が含まれていてもよい。その例を挙げると、導電材、補強材などが挙げられる。また、任意の成分は、1 種類

を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

- [0132] 導電材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボン繊維、カーボンナノチューブ等の導電性カーボン；黒鉛等の炭素粉末；各種金属のファイバー及び箔；などが挙げられる。導電材を用いることにより、電極活物質同士の電氣的接触を向上させることができ、サイクル特性等の電池特性を改善できる。
- [0133] 導電材の比表面積は、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。導電材の比表面積を前記範囲の下限值以上にするることにより、リチウムイオン二次電池の低温出力特性を向上させることができる。また、上限値以下にすることにより、電極活物質層と集電体との結着性を高めることができる。
- [0134] 補強材としては、例えば、各種の無機および有機の球状、板状、棒状または繊維状のフィラーが使用できる。補強材を用いることにより、強靱で柔軟な電極を得ることができ、優れた長期サイクル特性を得ることができる。
- [0135] 導電材及び補強剤の使用量は、電極活物質100重量部に対して、それぞれ、通常0重量部以上、好ましくは1重量部以上であり、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下である。
- [0136] 電極活物質層の厚みは、正極及び負極のいずれも、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。
- [0137] 電極活物質層の製造方法は特に制限されない。電極活物質層は、例えば、電極活物質及び溶媒、並びに、必要に応じて電極用バインダー及び任意の成分を含む電極用スラリー組成物を集電体上に塗布し、乾燥させて製造しうる。溶媒としては、水及び有機溶媒のいずれも使用しうる。
- [0138] [4. 3. 二次電池用電極が備える多孔膜]

本発明の電極は、前記の極板上に、上述した多孔膜を備える。すなわち、本発明の電極は、極板と、極板上に多孔膜スラリー組成物を塗布し乾燥して得られる多孔膜とを備える。このような電極は、例えば、基材として極板を用いて上述した多孔膜の製造方法を行うことにより、製造することができる。この際、多孔膜は、極板の片方の面だけに設けられていてもよく、両方の面に設けられていてもよい。ただし、通常は、多孔膜が電極活物質層上に設けられるので、本発明の電極は、集電体、電極活物質層及び多孔膜をこの順に備える。

[0139] [5. リチウムイオン二次電池]

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極、負極及び電解液を備える。また、本発明の二次電池は、下記の要件（A）を満たすか、要件（B）を満たすか、要件（A）及び（B）の両方を満たす。

（A）本発明のリチウムイオン二次電池の正極及び負極の少なくとも一方が、本発明の電極である。

（B）本発明のリチウムイオン二次電池がセパレーターを備え、且つ、そのセパレーターが本発明のセパレーターである。

[0140] 本発明のリチウムイオン二次電池においては、充放電によるガスの発生を抑制できる。このような効果が得られる理由は必ずしも定かではないが、本発明者の検討によれば、多孔膜に含まれる水溶性重合体が電解液中のハロゲン化物イオンをトラップできるので、ハロゲン化物イオンを原因としたガスの発生が抑制されているものと推察される。ハロゲン化物イオンが電池に含まれていると、充放電に伴って電解液及びSEIが分解され、ガスが生じることがありえる。これに対し、本発明のリチウムイオン二次電池では、水溶性重合体がハロゲン化物イオンをトラップするため、電解液中のハロゲン化物イオンの量が減るので、ガスの発生量を低減することが可能となっているものと考えられる。

[0141] また、本発明のリチウムイオン二次電池は、通常、サイクル特性が良好である。このように良好なサイクル特性が実現できる理由は必ずしも定かでは

ないが、本発明者の検討によれば、次のように推察される。すなわち、第一に、前記のようにガスの発生が抑制されるので、ガスによる電池容量の減少を抑制できる。第二に、水溶性重合体が電解液中のハロゲン化物イオンをトラップできるので、ハロゲン化物イオンを原因とした集電体の腐食を防止できる。集電体の腐食を防止できると、腐食の進行による電極の抵抗上昇を抑制できる。また、集電体の腐食を防止できることにより、集電体と電極活物質層との結着力の低下を抑制できる。第三に、本発明に係る水溶性重合体は多孔膜とセパレーター基材又は極板とを結着させる能力に優れるので、充放電を繰り返すことによっても多孔膜がセパレーター基材又は極板から剥がれ難い。そのため、充放電による正極と負極との間の距離の増加が抑制できる。そして、これらの要因が組み合わさって、優れたサイクル特性が実現できているものと推察される。

[0142] 〔 5. 1. 電極 〕

本発明のリチウムイオン二次電池は、原則として、正極及び負極の一方又は両方として、本発明の電極を備える。ただし、本発明のリチウムイオン二次電池がセパレーターとして本発明のセパレーターを備える場合には、正極及び負極の両方として本発明の電極以外の電極を備えていてもよい。

[0143] 〔 5. 2. セパレーター 〕

本発明のリチウムイオン二次電池は、原則として、セパレーターとして本発明のセパレーターを備える。ただし、本発明の二次電池が正極及び負極の少なくとも一方として本発明の電極を備える場合には、セパレーターとして本発明のセパレーター以外のセパレーターを備えていてもよい。また、本発明の電極が備える多孔膜はセパレーターとしての機能を有するので、本発明の電極を備える二次電池においてはセパレーターを省略してもよい。

[0144] 〔 5. 3. 電解液 〕

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

O_3Li 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 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。特に溶媒に溶けやすく高い解離度を示す LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ は好適に用いられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0145] 支持電解質の量は、電解液における濃度として、好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上であり、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。支持電解質の量をこの範囲に収めることにより、イオン導電度を高くして、二次電池の充電特性及び放電特性を良好にできる。

[0146] 電解液に使用する溶媒としては、支持電解質を溶解させうるものを用いる。このような溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、メチルエチルカーボネート（MEC）等のアルキルカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが用いられる。特に高いイオン伝導性が得易く、使用温度範囲が広いこと、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート及びメチルエチルカーボネートが好ましい。溶媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0147] また、電解液は必要に応じて添加剤を含みうる。添加剤としては、例えばビニレンカーボネート（VC）などのカーボネート系の化合物が好ましい。添加剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0148] [5. 4. ハロゲン化物イオンの発生源]

上述したように、本発明のリチウムイオン二次電池では、水溶性重合体が

ハロゲン化物イオンをトラップすることによりガスの発生が抑制されていると考えられる。このようなハロゲン化物イオンの発生源と考えられる成分としては、例えば、次のようなものが挙げられる。

[0149] 例えば、フッ化物イオンの発生源としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 等の電解液の支持電解質；ポリフッ化ビニリデン等の電極のバインダーなどが挙げられる。

また、例えば、塩化物イオンの発生源としては、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 等の電解液の支持電解質；カルボキシメチルセルロース塩等の添加剤；電極活物質の残留 HCl などが挙げられる。

[0150] 本発明のリチウムイオン二次電池は、前記のようなハロゲン化物イオンを生じうる成分を含む構成であっても、そのハロゲン化物イオンによる電池の性能低下を抑制できる点で、意義がある。

[0151] [5. 5. リチウムイオン二次電池の製造方法]

本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法は、特に限定されない。例えば、上述した負極と正極とをセパレーターを介して重ね合わせ、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口してもよい。さらに、必要に応じてエキスパンドメタル；ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子；リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をしてもよい。電池の形状は、例えば、ラミネートセル型、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型などいずれであってもよい。

実施例

[0152] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明する。ただし、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではなく、本発明の請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施しうる。

以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、別に断らない限り重

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

[0153] [評価方法]

(1. セルの体積変化の測定方法)

実施例及び比較例で製造した800mAh捲回型セルのリチウムイオン二次電池を、25℃の環境下で24時間静置した。その後、25℃の環境下で、0.1Cで4.35Vまで充電し0.1Cで2.75Vまで放電する充放電の操作を行った。その後、捲回型セルを流動パラフィンに浸漬し、その体積V0を測定した。

[0154] さらに、60℃環境下で、前記と同様の条件で充放電を1000サイクル繰り返した。その後、捲回型セルを流動パラフィンに浸漬し、その体積V1を測定した。

[0155] 充放電を1000サイクル繰り返す前後での捲回型セルの体積変化量 ΔV を、「 $\Delta V = (V1 - V0) / V0 \times 100 (\%)$ 」にて計算した。この体積変化量 ΔV の値が小さいほど、ガスの発生を抑制する能力に優れていることを示す。

[0156] (2. 多孔膜スラリー組成物の粘度変化率の測定方法)

実施例及び比較例で製造した多孔膜スラリー組成物について、B型粘度計により、25℃、回転数60rpmにおける粘度 η_0 を測定した。

その後、多孔膜スラリー組成物を25℃で7日間静置した後、再び前記と同様にして粘度 η_1 を測定した。

測定された粘度 η_0 及び粘度 η_1 から、粘度変化率 = $\{ (\eta_1 - \eta_0) / \eta_0 \} \times 100 (\%)$ を計算した。粘度変化率が小さいほど、その多孔膜スラリー組成物は経時的に粘度変化を生じ難く、分散安定性に優れることを示す。

[0157] (3. 高温サイクル特性の評価方法)

実施例及び比較例で製造した800mAh捲回型セルのリチウムイオン二次電池を、25℃の環境下で24時間静置した。その後、25℃の環境下で

、0.1 Cで4.35 Vまで充電し0.1 Cで2.75 Vまで放電する充放電の操作を行い、初期容量C₀を測定した。

[0158] さらに、60℃環境下で、前記と同様の条件で充放電の操作を1000サイクル繰り返し、1000サイクル後の容量C₁を測定した。

[0159] 容量維持率ΔCを「 $\Delta C = C_1 / C_0 \times 100 (\%)$ 」にて計算した。この容量維持率ΔCの値が高いほど、リチウムイオン二次電池の高温サイクル特性が優れ、電池が長寿命であることを示す。

[0160] (4. 高温サイクル試験後の、セパレータ基材と多孔膜とのピール強度の測定方法)

前記(3. 高温サイクル特性の評価方法)の項で説明した容量維持率ΔCの測定を行った後で、捲回型セルのリチウムイオン二次電池(実施例1~18、20及び21並びに比較例1~4)を解体した。解体した電池のセパレーターを、電解液溶媒(EC/DEC/VC=68.5/30/1.5体積比)を用いて洗浄し、乾燥させた。乾燥させたセパレーターを、長さ100 mm、幅10 mmの長方形に切り出して、試験片を得た。この試験片を、多孔膜の表面を下にして、多孔膜の表面にセロハンテープを貼り付けた。この際、セロハンテープとしてはJIS Z1522に規定されるものを用いた。また、セロハンテープは水平な試験台に固定しておいた。その後、セパレータ基材の一端を鉛直上方に引張り速度50 mm/分で引っ張って剥がしたときの応力を測定した。この測定を3回行い、応力の平均値を求めて、当該平均値をピール強度とした。

[0161] (5. 高温サイクル試験後の、極板と多孔膜とのピール強度の測定方法)

前記(3. 高温サイクル特性の評価方法)の項で説明した容量維持率ΔCの測定を行った後で、捲回型セルのリチウムイオン二次電池(実施例19)を解体した。解体した電池の負極を、電解液溶媒(EC/DEC/VC=68.5/30/1.5体積比)を用いて洗浄し、乾燥させた。乾燥させた負極を、長さ100 mm、幅10 mmの長方形に切り出して、試験片を得た。この試験片を、多孔膜の表面を下にして、多孔膜の表面にセロハンテープを

貼り付けた。この際、セロハンテープとしては J I S Z 1 5 2 2 に規定されるものを用いた。また、セロハンテープは水平な試験台に固定しておいた。その後、集電体の一端を鉛直上方に引張り速度 5 0 m m / 分で引っ張って剥がしたときの応力を測定した。この測定を 3 回行い、応力の平均値を求めて、当該平均値をピール強度とした。

[0162] [実施例 1]

(1 - 1 . 水溶性重合体の製造)

攪拌機付き 5 M P a 耐圧容器に、アクリルアミド（カルボン酸アミド単量体）1 部、メタクリル酸（酸基含有単量体）3 5 部、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート（フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体）3 部、エチルアクリレート（任意の単量体）6 0 部、エチレンジメタクリレート（架橋性単量体）1 部、t - ドデシルメルカプタン 0 . 6 部、イオン交換水 1 5 0 部、及び過硫酸カリウム（重合開始剤）1 . 0 部を入れ、十分に攪拌した後、6 0 ° C に加温して重合を開始した。重合転化率が 9 6 % になった時点で冷却し反応を停止して、水溶性重合体を含む混合物を得た。この水溶性重合体を含む混合物に、1 0 % アンモニア水を添加して p H 8 に調整することにより水溶性重合体を水に溶解させて、所望の水溶性重合体を含む水溶液を得た。

[0163] (1 - 2 . 粒子状重合体の製造)

攪拌機付き 5 M P a 耐圧容器に、ブチルアクリレート 9 4 部、アクリロニトリル 2 部、メタクリル酸 3 部、アリルメタクリレート 1 部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0 . 4 部、イオン交換水 1 5 0 部及び重合開始剤として過硫酸カリウム 0 . 5 部を入れ、十分に攪拌した後、5 0 ° C に加温して重合を開始した。重合転化率が 9 6 % になった時点で冷却し反応を停止して、粒子状重合体（A C L）を含む混合物を得た。上記粒子状重合体を含む混合物に、5 % 水酸化ナトリウム水溶液を添加して、p H 8 に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって混合物から未反応単量体の除去を行った後、3 0 ° C 以下まで冷却し、所望の粒子状重合体を含む水分散液を得

た。

[0164] (1-3. 非導電性粒子の製造)

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、スチレン 88 部、アクリルアミド 10 部、エチレングリコールジメタクリレート 2 部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.4 部、イオン交換水 150 部及び重合開始剤として過硫酸カリウム 0.5 部を入れ、十分に攪拌した後、50℃に加温して重合を開始した。重合転化率が 96%になった時点で冷却し反応を停止して、非導電性粒子を含む混合物を得た。上記非導電性粒子を含む混合物に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH 8 に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって混合物から未反応単量体の除去を行った後、30℃以下まで冷却し、所望の非導電性粒子を含む水分散液を得た。

[0165] (1-4. 多孔膜スラリー組成物の製造)

前記工程 (1-3) で得た非導電性粒子を含む水分散液を固形分相当で 100 部、前記工程 (1-1) で得た水溶性重合体を含む水溶液を固形分相当で 2 部、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（ダイセル社製「1220」）2 部、及び、前記工程 (1-2) で得た粒子状重合体を含む水分散液を固形分相当で 2 部となるように採って混合し、更に水を混合して固形分濃度が 40 重量%になるように調整して、多孔膜スラリー組成物を製造した。

こうして得られた多孔膜スラリー組成物の一部を取り出し、前述の要領で粘度変化率を測定した。

[0166] (1-5. 多孔膜付きのセパレーターの製造)

単層のポリプロピレン製のセパレータ基材（セルガード社製「セルガード 2500」）上に、前記工程 (1-4) で得た多孔膜スラリー組成物を、グラビアコーターで、乾燥後の塗布量が 6 mg/cm² となるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、セパレータ基材を 20 m/分の速度で 100℃のオーブン内を 1 分間かけて搬送することにより行った。これにより、セパレータ基材と多孔膜とを備えるセパレーターを得た。

[0167] (1-6. 負極用の粒子状バインダーの製造)

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、1, 3-ブタジエン 33.5 部、イタコン酸 3.5 部、スチレン 62 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1 部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.4 部、イオン交換水 150 部及び重合開始剤として過硫酸カリウム 0.5 部を入れ、十分に攪拌した後、50℃に加温して重合を開始した。重合転化率が 96%になった時点で冷却し反応を停止して、粒子状バインダー（SBR）を含む混合物を得た。上記粒子状バインダーを含む混合物に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH 8 に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって混合物から未反応単量体の除去を行った後、30℃以下まで冷却し、所望の粒子状バインダーを含む水分散液を得た。

[0168] (1-7. 負極スラリー組成物の製造)

人造黒鉛（体積平均粒子径 15.6 μm ）100 部、及び、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（日本製紙社製「MAC 350HC」）の 2%水溶液を固形分相当で 1 部混合し、さらにイオン交換水を加えて固形分濃度を 68%に調整した後、25℃で 60 分間混合した。さらにイオン交換水を加えて固形分濃度を 62%に調整した後、さらに 25℃で 15 分間混合した。こうして得られた混合液に、前記工程（1-6）で得た粒子状バインダーを含む水分散液を固形分相当で 1.5 部加え、更にイオン交換水を入れて最終の固形分濃度が 52%となるように調整し、さらに 10 分間混合した。これを減圧下で脱泡処理して、流動性の良い負極スラリー組成物を得た。

[0169] (1-8. 負極の製造)

前記工程（1-7）で得た負極スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ 20 μm の銅箔の上に、乾燥後の膜厚が 150 μm 程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、銅箔を 0.5 m/分の速度で 60℃のオーブン内を 2 分間かけて搬送することにより行った。その後、120℃にて 2 分間加熱処理して、プレス前の負極原反を得た。このプレス前の負極原反をロールプレスで圧延して、負極活物質層の厚みが 80 μm のプレ

ス後の負極を得た。

[0170] (1-9. 正極スラリー組成物の製造)

正極活物質として体積平均粒子径 $12\ \mu\text{m}$ の LiCoO_2 を 100 部、導電材としてアセチレンブラック（電気化学工業社製「HS-100」）を 2 部、バインダーとして PVDf（クレハ社製、#7208）を固形分相当で 2 部とを混合し、更に N-メチルピロリドンを加えて全固形分濃度が 70% となるように調整した。これらをプラネタリーミキサーにより混合し、正極スラリー組成物を調製した。

[0171] (1-10. 正極の製造)

前記工程 (1-9) で得た正極スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の上に、乾燥後の膜厚が $150\ \mu\text{m}$ 程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、アルミニウム箔を $0.5\ \text{m}/\text{分}$ の速度で 60°C のオープン内を 2 分間かけて搬送することにより行った。その後、 120°C にて 2 分間加熱処理して、正極を得た。

[0172] (1-11. リチウムイオン二次電池の製造)

電池の外装として、アルミニウム包材外装を用意した。前記工程 (1-10) で得た正極を、 $4.6 \times 4.6\ \text{cm}^2$ の正方形に切り出し、集電体側の表面がアルミニウム包材外装に接するように配置した。

そして、前記工程 (1-5) で得られた多孔膜付きのセパレーターを $5 \times 5\ \text{cm}^2$ の正方形に切り抜き、これを正極の正極活物質層の面上に、セパレーター基材側の表面が正極に向かい合うように配置した。

さらに、前記工程 (1-8) で得たプレス後の負極を、 $5 \times 5\ \text{cm}^2$ の正方形に切り出し、これをセパレーター上に、負極活物質層側の表面がセパレーターに向かい合うよう配置した。

[0173] このアルミニウム包材外装の中に電解液（溶媒： $\text{EC}/\text{DEC}/\text{VC} = 68.5/30/1.5$ 体積比、電解質：濃度 $1\ \text{M}$ の LiPF_6 ）を空気が残らないように注入した。さらに、このアルミニウム包材の開口を密封するために、 150°C のヒートシールを施してアルミニウム外装を閉口し、リチウム

イオン二次電池を製造した。

こうして得られたリチウムイオン二次電池を用いて、前述の要領で、セルの体積変化量 ΔV 、容量維持率 ΔC 、及び、高温サイクル試験後のピール強度を測定した。

[0174] [実施例 2]

前記工程（1－3）において、スチレンの量を 98 部に変更し、アクリルアミドを使用しなかった。

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

[0175] [実施例 3]

前記工程（1－3）において、スチレンの量を 97.85 部に変更し、アクリルアミドの量を 0.15 部に変更した。

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

[0176] [実施例 4]

前記工程（1－3）において、スチレンの量を 53 部に変更し、アクリルアミドの量を 45 部に変更した。

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

[0177] [実施例 5]

前記工程（1－3）において、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの量を 1.2 部に変更した。

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

[0178] [実施例 6]

前記工程（1－3）において、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの量を 0.1 部に変更した。

以上の事項以外は実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造

し、評価した。

[0179] [実施例 7]

前記工程（1－1）において、メタクリル酸の量を 22 部に変更し、エチルアクリレートの量を 73 部に変更した。

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

[0180] [実施例 8]

前記工程（1－1）において、メタクリル酸の量を 78 部に変更し、エチルアクリレートの量を 17 部に変更した。

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

[0181] [実施例 9]

前記工程（1－1）において、メタクリル酸の代わりにビニルスルホン酸（VSA）を用いた。

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

[0182] [実施例 10]

前記工程（1－1）において、メタクリル酸を 35 部用いる代わりに、メタクリル酸 25 部及びビニルスルホン酸 10 部を組み合わせ用いた。

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

[0183] [実施例 11]

前記工程（1－1）において、アクリルアミドの量を 0.2 部に変更し、エチルアクリレートの量を 60.8 部に変更した。

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

[0184] [実施例 12]

前記工程（1－1）において、アクリルアミドの量を 9 部に変更し、エチ

ルアクリレートの量を52部に変更した。

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

[0185] [実施例13]

前記工程(1-1)において、アクリルアミドの代わりにN-メチロールアクリルアミドを用いた。

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

[0186] [実施例14]

前記工程(1-1)において、アクリルアミドの代わりにメタクリルアミドを用いた。

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

[0187] [実施例15]

前記工程(1-1)において、アクリルアミドの代わりにN,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミドを用いた。

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

[0188] [実施例16]

前記工程(1-1)において、アクリルアミドの代わりにN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを用いた。

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

[0189] [実施例17]

前記工程(1-3)において、スチレンの量を90部に変更し、エチレングリコールジメタクリレートを使用しなかった。

また、前記工程(1-2)において、ブチルアクリレート、アクリロニトリル、メタクリル酸及びアリルメタクリレートを用いなくて、代わりにスチ

レン 62.5 部、1,3-ブタジエン 33.0 部、イタコン酸 3.5 部及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート 1.0 部を組み合わせ用いた。

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

[0190] [実施例 18]

前記工程 (1-4) において、前記工程 (1-3) で得た非導電性粒子を含む水分散液の代わりに、 Al_2O_3 の粒子 (体積平均粒子径 $0.5 \mu m$) を 100 部用いた。

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

[0191] [実施例 19]

前記工程 (1-8) で製造したプレス後の負極の負極活物質層上に、前記工程 (1-4) で製造した多孔膜スラリー組成物を、グラビアコーターで、乾燥後の塗布量が $6 mg/cm^2$ となるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、負極を $20 m/min$ の速度で $100^\circ C$ のオーブン内を 1 分間かけて搬送することにより行った。これにより、集電体及び負極活物質層を備える極板と多孔膜とを備える負極を得た。

[0192] 前記工程 (1-11) において、多孔膜付きのセパレーターの代わりに単層のポリプロピレン製セパレータ基材 (セルガード社製「セルガード 2500」) を用い、更に、負極として実施例 19 で製造した前記多孔膜付きの負極を用いた。

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

[0193] [実施例 20]

前記工程 (1-1) において、メタクリル酸の量を 22 部に変更し、アクリルアミドの量を 9 部に変更し、エチルアクリレートを 68 部に変更し、2,2-トリフルオロエチルメタクリレートを用いなかった。

以上の事項以外は実施例 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を製造

し、評価した。

[0194] [実施例 2 1]

前記工程（1-1）において、メタクリル酸の量を 78 部に変更し、アクリルアミドの量を 0.5 部に変更し、エチルアクリレート を 20.5 部に変更し、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレートを用いなかった。

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

[0195] [比較例 1]

前記工程（1-4）において、前記工程（1-3）で得た非導電性粒子を含む水分散液の代わりに Al_2O_3 の粒子（体積平均粒子径 $2\ \mu m$ ）を 100 部用いた。また、前記工程（1-4）において、前記工程（1-1）で得た水溶性重合体を含む水溶液の代わりにポリメタクリル酸を 2 部用いた。

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

[0196] [比較例 2]

前記工程（1-1）において、メタクリル酸の量を 15 部に変更し、エチルアクリレートの量を 85 部に変更し、アクリルアミド、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート及びエチレンジメタクリレートを用いなかった。

また、前記工程（1-4）において、前記工程（1-3）で得た非導電性粒子を含む水分散液の代わりに、 Al_2O_3 の粒子（体積平均粒子径 $2\ \mu m$ ）を 100 部用いた。

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

[0197] [比較例 3]

前記工程（1-1）において、アクリルアミドの量を 0.05 部に変更し、エチルアクリレートの量を 64.95 部に変更し、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート及びエチレンジメタクリレートを用いなかった。

また、前記工程（１－４）において、前記工程（１－３）で得た非導電性粒子を含む水分散液の代わりに、 Al_2O_3 の粒子（体積平均粒子径 $2\ \mu m$ ）を１００部用いた。

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

[0198] [比較例４]

前記工程（１－１）において、アクリルアミドの量を１５部に変更し、エチルアクリレートの量を５０部に変更し、２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート及びエチレンジメタクリレートを用いなかった。

また、前記工程（１－４）において、前記工程（１－３）で得た非導電性粒子を含む水分散液の代わりに、 Al_2O_3 の粒子（体積平均粒子径 $2\ \mu m$ ）を１００部用いた。

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

[0199] [結果]

実施例及び比較例の結果を、下記の表１～表６に示す。

下記の表１～表６において、略称の意味は、以下の通りである。

「ＳＴ」：スチレン

「ＥＧＤＭＡ」：エチレングリコールジメタクリレート

「単量体Ｘ」：アミド単量体

「ＡＡｍ」：アクリルアミド

「単量体Ⅰ」：酸基含有単量体

「ＭＡＡ」：メタクリル酸

「ＶＳＡ」：ビニルスルホン酸

「ＰＭＡＡ」：ポリメタクリル酸

「単量体Ⅱ」：アミド単量体

「ＮＭＡ」：Ｎ－メチロールアクリルアミド

「ＭＡＡｍ」：メタクリルアミド

「DMAEAAm」：N，N－ジメチルアミノエチルアクリルアミド

「DMAPAAm」：N，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

「単量体III」：架橋性単量体

「EDMA」：エチレンジメタクリレート

「単量体IV」：フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル単量体

「TFEMA」：2，2，2－トリフルオロエチルメタクリレート

「単量体V」：任意の単量体

「EA」：エチルアクリレート

「Mw」：重量平均分子量

「BA」：ブチルアクリレート

「AN」：アクリロニトリル

「AMA」：アリルメタクリレート

「BD」：1，3－ブタジエン

「IA」：イタコン酸

「 β -HEA」：2－ヒドロキシエチルアクリレート

「セパ」：セパレーター

[0200]

[表1]

[表1. 実施例1～4の結果]

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
非導電性 粒子	単量体	種類 及び 量	ST 88 EGDMA 2	ST 98 EGDGA 2	ST 97.85 EGDMA 2	ST 53 EGDMA 2
		単量体 X	種類	AAm	-	AAm
		量(部)	10	-	0.15	45
	平均粒子径		0.45 μ m	0.45 μ m	0.45 μ m	0.45 μ m
水溶性 重合体	単量体 I	種類	MAA	MAA	MAA	MAA
		量(部)	35	35	35	35
	単量体 II	種類	AAm	AAm	AAm	AAm
		量(部)	1	1	1	1
	単量体 III	種類	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
		量(部)	1	1	1	1
	単量体 IV	種類	TFEMA	TFEMA	TFEMA	TFEMA
		量(部)	3	3	3	3
	単量体 V	種類	EA	EA	EA	EA
		量(部)	60	60	60	60
Mw		128000	128000	128000	128000	
重合体量 (部)		2	2	2	2	
水			水	水	水	水
粒子状 重合体			BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1
CMC 塩	量(部)		2.0	2.0	2.0	2.0
設置位置			セハ°	セハ°	セハ°	セハ°
ガス抑制	Δ V		15.50%	16.50%	17.50%	18.00%
分散性	粘度変化率		120%	120%	135%	145%
サイクル特性	Δ C		90.50%	89.50%	89%	88.00%
耐久性	ヒール強度 (N/m)		60.5	56.5	57.5	50

[0201]

[表2]

[表2. 実施例5～8の結果]

			実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
非導電性 粒子	単量体	種類 及び 量	ST 88 EGDMA 2	ST 88 EGDMA 2	ST 88 EGDMA 2	ST 88 EGDMA 2
	単量体 X	種類	AAM	AAM	AAM	AAM
		量(部)	10	10	10	10
	平均粒子径			0.15 μm	0.8 μm	0.45 μm
水溶性 重合体	単量体 I	種類	MAA	MAA	MAA	MAA
		量(部)	35	35	22	78
	単量体 II	種類	AAM	AAM	AAM	AAM
		量(部)	1	1	1	1
	単量体 III	種類	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
		量(部)	1	1	1	1
	単量体 IV	種類	TFEMA	TFEMA	TFEMA	TFEMA
		量(部)	3	3	3	3
	単量体 V	種類	EA	EA	EA	EA
		量(部)	60	60	73	17
Mw			128000	128000	218000	107800
重合体量 (部)			2	2	2	2
水			水	水	水	水
粒子状 重合体			BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1
CMC 塩	量(部)		2.0	2.0	2.0	2.0
設置位置			セハ°	セハ°	セハ°	セハ°
ガス抑制	ΔV		14.50%	16.80%	17.00%	17%
分散性	粘度変化率		135%	110%	135%	110%
サイクル特性	ΔC		88.50%	87.50%	88.50%	87.50%
耐久性	ピール強度 (N/m)		55.2	75.2	55.5	61.5

[0202]

[表3]

[表3. 実施例9～12の結果]

			実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
非導電性 粒子	単量体	種類 及び 量	ST 88 EGDMA 2	ST 88 EGDMA 2	ST 88 EGDMA 2	ST 88 EGDMA 2
	単量体 X	種類	AAm	AAm	AAm	AAm
		量(部)	10	10	10	10
	平均粒子径			0.45 μm	0.45 μm	0.45 μm
水溶性 重合体	単量体 I	種類	VSA	MAA VSA	MAA	MAA
		量(部)	35	MAA 25 VSA 10	35	35
	単量体 II	種類	AAm	AAm	AAm	AAm
		量(部)	1	1	0.2	9
	単量体 III	種類	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
		量(部)	1	1	1	1
	単量体 IV	種類	TFEMA	TFEMA	TFEMA	TFEMA
		量(部)	3	3	3	3
	単量体 V	種類	EA	EA	EA	EA
		量(部)	60	60	60.8	52
Mw			145000	186000	165000	109000
重合体量 (部)			2	2	2	2
水			水	水	水	水
粒子状 重合体			BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1
CMC 塩	量(部)		2.0	2.0	2.0	2.0
設置位置			セハ°	セハ°	セハ°	セハ°
ガス抑制	ΔV		19.50%	20.50%	15.50%	14%
分散性	粘度変化率		120%	125%	125%	120%
サイクル特性	ΔC		85.50%	86.50%	89.50%	90.00%
耐久性	ヒール強度 (N/m)		71.5	65.5	57	62.5

[0203]

[表4]

[表4. 実施例13~16の結果]

			実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
非導電性 粒子	単量体	種類 及び 量	ST 88 EGDMA 2	ST 88 EGDMA 2	ST 88 EGDMA 2	ST 88 EGDMA 2
		種類	AAm	AAm	AAm	AAm
		量(部)	10	10	10	10
	平均粒子径		0.45 μ m	0.45 μ m	0.45 μ m	0.45 μ m
水溶性 重合体	単量体 I	種類	MAA	MAA	MAA	MAA
		量(部)	35	35	35	35
	単量体 II	種類	NMA	MAAm	DMAEAAm	DMAPEAAm
		量(部)	1	1	1	1
	単量体 III	種類	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
		量(部)	1	1	1	1
	単量体 IV	種類	TFEMA	TFEMA	TFEMA	TFEMA
		量(部)	3	3	3	3
	単量体 V	種類	EA	EA	EA	EA
		量(部)	60	60	60	60
Mw		137000	141000	110000	98000	
重合体量 (部)		2	2	2	2	
水			水	水	水	水
粒子状 重合体			BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1
CMC 塩	量(部)		2.0	2.0	2.0	2.0
設置位置			セハ°	セハ°	セハ°	セハ°
ガス抑制	Δ V		16%	17%	15.50%	16%
分散性	粘度変化率		120%	130%	135%	140%
サイクル特性	Δ C		89.00%	88.50%	87.50%	88%
耐久性	ピール強度 (N/m)		56.8	52.5	48.5	47

[0204]

[表5]

[表5. 実施例17～21の結果]

			実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
非導電性 粒子	単量体	種類 及び 量	ST 90	Al ₂ O ₃	ST 88 EGDMA 2	ST 88 EGDMA 2	ST 88 EGDMA 2
	単量体 X	種類	AAm		AAm	AAm	AAm
		量(部)	10		10	10	10
	平均粒子径			0.45 μm	0.5 μm	0.45 μm	0.45 μm
水溶性 重合体	単量体 I	種類	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA
		量(部)	35	35	35	22	78
	単量体 II	種類	AAm	AAm	AAm	AAm	AAm
		量(部)	1	1	1	9	0.5
	単量体 III	種類	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA	EDMA
		量(部)	1	1	1	1	1
	単量体 IV	種類	TFEMA	TFEMA	TFEMA	—	—
		量(部)	3	3	3	—	—
	単量体 V	種類	EA	EA	EA	EA	EA
		量(部)	60	60	60	68	20.5
Mw			128000	128000	128000	125000	104000
重合体量 (部)			2	2	2	2	2
水			水	水	水	水	水
粒子状 重合体			ST 62.5 BD 33.0 IA 3.5 β-HEA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1
CMC 塩	量(部)		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
設置位置			セハ°	セハ°	電極	セハ°	セハ°
ガス抑制	ΔV		15.50%	23.50%	14.50%	14.50%	14.70%
分散性	粘度変化率		130%	125%	120%	135%	140%
サイクル特性	ΔC		88.50%	84.50%	90.50%	91.50%	90.10%
耐久性	ピール強度 (N/m)		75.5	45.5	12.5	81.5	71.5

[0205]

[表6]

[表6. 比較例1～4の結果]

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
非導電性 粒子	単量体	種類 及び 量	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	単量体 X	種類 量(部)				
	平均粒子径					
水溶性 重合体	単量体 I	種類	PMAA	MAA	MAA	MAA
		量(部)		15	35	35
	単量体 II	種類		-	AAM	AAM
		量(部)		-	0.05	15
	単量体 III	種類		-	-	-
		量(部)		-	-	-
	単量体 IV	種類		-	-	-
		量(部)		-	-	-
	単量体 V	種類		EA	EA	EA
		量(部)		85	64.95	50
Mw		250000	134000	138000	137000	
重合体量 (部)		2	2	2	2	
水			水	水	水	水
粒子状 重合体			BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1	BA 94 AN 2 MAA 3 AMA 1
CMC 塩	量(部)		2.0	2.0	2.0	2.0
設置位置			セハ°	セハ°	セハ°	セハ°
ガス抑制	ΔV		56.50%	50.20%	52.50%	45.50%
分散性	粘度変化率		175%	160%	160%	220%
サイクル特性	ΔC		75.50%	72.50%	74.80%	74.50%
耐久性	ピール強度 (N/m)		20.1	26.5	17.7	16.5

[0206] [検討]

前記の表1～表6から分かるように、電池のセルの体積変化量 ΔV は、実施例の方が比較例よりも大幅に小さい。このことから、本発明によってリチウムイオン二次電池におけるガスの発生を抑制できることが確認された。

[0207] また、多孔膜スラリー組成物の粘度変化率は、実施例の方が比較例よりも小さい。このことから、本発明に係る多孔膜スラリー組成物は、通常、分散安定性に優れることが確認された。このように分散安定性に優れる多孔膜ス

ラリー組成物を用いて製造される多孔膜は、長期間の保存後の多孔膜スラリー組成物を用いた場合であっても成分の偏りが小さく組成が均一であるので、局所的な脆い部分が無く、全体として機械的強度に優れる。そのため、リチウムイオン二次電池の安全性を高めることができる。

[0208] また、電池の容量維持率 ΔC は、実施例の方が比較例よりも大きい。このことから、本発明によって、通常は、高温サイクル特性に優れた電池が得られることが確認された。このため、本発明により、リチウムイオン二次電池の寿命を延ばすことが期待できる。

[0209] さらに、サイクル試験後のピール強度は、実施例の方が比較例よりも大きい。このことから、本発明に係る多孔膜は、通常、充放電を繰り返した場合でもセパレータ基材及び極板に対する高い結着力を維持できることが確認された。仮に多孔膜がセパレータ基材又は極板から剥がれた場合には、正極と負極との距離が増大して抵抗が大きくなり、電池性能の低下を招く可能性がある。したがって、セパレータ基材及び極板に対する結着力に優れる多孔膜は、電池性能の低下を防止できるという利点がある。

請求の範囲

- [請求項1] 非導電性粒子、水溶性重合体、粒子状重合体及び水を含むリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物であって、
水溶性重合体が、酸基含有単量体単位20重量%～80重量%及びアミド単量体単位0.1重量%～10重量%を含む、リチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物。
- [請求項2] 前記非導電性粒子が、有機粒子である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物。
- [請求項3] 前記非導電性粒子が、アミド単量体単位を0.1重量%～50重量%含む重合体の粒子である、請求項2記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物。
- [請求項4] 前記水溶性重合体の重量平均分子量が、5,000～1,000,000である、請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物。
- [請求項5] 前記酸基含有単量体単位が、カルボン酸基及びスルホン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種類の基を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物。
- [請求項6] カルボキシメチルセルロース塩を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物。
- [請求項7] 前記水溶性重合体が、架橋性単量体を0.1重量%～2.0重量%含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物。
- [請求項8] セパレーター基材と、
前記セパレーター基材上に請求項1～7のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物を塗布し乾燥して得られる多孔膜とを備える、リチウムイオン二次電池用セパレーター。
- [請求項9] 極板と、

前記極板上に請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用多孔膜スラリー組成物を塗布し乾燥して得られる多孔膜とを備える、リチウムイオン二次電池用電極。

[請求項10] 正極、負極、電解液及びセパレーターを備えるリチウムイオン二次電池であって、

前記セパレーターが、請求項 8 記載のリチウムイオン二次電池用セパレーターである、リチウムイオン二次電池。

[請求項11] 正極、負極及び電解液を備えるリチウムイオン二次電池であって、
前記正極及び前記負極の少なくとも一方が、請求項 9 記載のリチウムイオン二次電池用電極である、リチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(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, H01M4/13, H01M4/139

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 2010-123383 A (Teijin Ltd.), 03 June 2010 (03.06.2010), paragraphs [0026] to [0031] (Family: none)	1-11
A	WO 2010/074202 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims 1 to 8 & JP 4569718 B & US 2011/0318630 A1 & EP 2372811 A1 & CN 102334215 A & KR 10-2011-0097864 A	1-11
A	JP 2012-077220 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 April 2012 (19.04.2012), entire text (Family: none)	1-11

☒ 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
03 July, 2014 (03.07.14)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2014 (15.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064175

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-012357 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 17 January 2013 (17.01.2013), paragraphs [0070] to [0097] (Family: none)	1-11
P,A	JP 2013-197078 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 30 September 2013 (30.09.2013), claims 1 to 6 (Family: none)	1-11
P,A	JP 2014-056813 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 27 March 2014 (27.03.2014), claims 1 to 10 (Family: none)	1-11

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, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(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, H01M4/13, H01M4/139

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	JP 2010-123383 A（帝人株式会社）2010.06.03, 【0026】 - 【0031】（ファミリーなし）	1-11
A	WO 2010/074202 A1（日本ゼオン株式会社）2010.07.01, 【請求項1】 - 【請求項8】 & JP 4569718 B & US 2011/0318630 A1 & EP 2372811 A1 & CN 102334215 A & KR 10-2011-0097864 A	1-11
A	JP 2012-077220 A（住友化学株式会社）2012.04.19, 全文（ファミリーなし）	1-11

☒ 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

0 3 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 7 . 2 0 1 4

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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

富士 美香

4 X

9 2 7 1

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

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 2013-012357 A (日本ゼオン株式会社) 2013. 01. 17, 【0070】 - 【0097】 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2013-197078 A (日本ゼオン株式会社) 2013. 09. 30, 【請求項 1】 - 【請求項 6】 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2014-056813 A (日本ゼオン株式会社) 2014. 03. 27, 【請求項 1】 - 【請求項 10】 (ファミリーなし)	1-11