

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6760280号  
(P6760280)

(45) 発行日 令和2年9月23日(2020.9.23)

(24) 登録日 令和2年9月7日(2020.9.7)

(51) Int.Cl. F I  
**HO 1 M 2/16 (2006.01)** HO 1 M 2/16 M  
 HO 1 M 2/16 P

請求項の数 12 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2017-526184 (P2017-526184)	(73) 特許権者	000229117
(86) (22) 出願日	平成28年6月29日 (2016.6.29)		日本ゼオン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/003127		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(87) 国際公開番号	W02017/002366	(74) 代理人	100147485
(87) 国際公開日	平成29年1月5日 (2017.1.5)		弁理士 杉村 憲司
審査請求日	平成31年4月4日 (2019.4.4)	(74) 代理人	230118913
(31) 優先権主張番号	特願2015-130209 (P2015-130209)		弁護士 杉村 光嗣
(32) 優先日	平成27年6月29日 (2015.6.29)	(74) 代理人	100150360
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 寺嶋 勇太
		(74) 代理人	100175477
			弁理士 高橋 林太郎
		(72) 発明者	安田 直弘
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日 本ゼオン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池多孔膜用組成物、二次電池用多孔膜および二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機酸化物粒子 X と、金属水酸化物 Y と、結着材と、水とを含む二次電池多孔膜用組成物であって、

前記金属水酸化物 Y は、2 価又は 3 価の金属元素の水酸化物であり、

前記金属水酸化物 Y の配合量が、前記無機酸化物粒子 X 100 質量部当たり 0.001 質量部以上 10 質量部以下である、二次電池多孔膜用組成物。

【請求項 2】

前記無機酸化物粒子 X の比表面積が、 $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $10 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下である、請求項 1 に記載の二次電池多孔膜用組成物。

【請求項 3】

前記無機酸化物粒子 X の全固形分中に占める割合が 50 質量% 以上である、請求項 1 または 2 に記載の二次電池多孔膜用組成物。

【請求項 4】

更に濡れ剤を含む、請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の二次電池多孔膜用組成物。

【請求項 5】

前記濡れ剤が、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤およびアニオン性界面活性剤からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 4 に記載の二次電池多孔膜用組成物。

【請求項 6】

前記濡れ剤が、エチレンオキサイド - プロピレンオキサイド共重合体および一価の低分子アニオン性界面活性剤からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項4に記載の二次電池多孔膜用組成物。

【請求項7】

前記無機酸化物粒子X100質量部当たり、前記濡れ剤を0.05質量部以上含む、請求項4～6の何れかに記載の二次電池多孔膜用組成物。

【請求項8】

前記無機酸化物粒子Xが、反応性カップリング剤により表面処理されている、請求項1～7の何れかに記載の二次電池多孔膜用組成物。

【請求項9】

前記金属水酸化物Yが、反応性カップリング剤により表面処理されている、請求項1～8の何れかに記載の二次電池多孔膜用組成物。

【請求項10】

前記反応性カップリング剤が、チタン系カップリング剤、シランカップリング剤、およびアルミニウム系カップリング剤からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項8または9に記載の二次電池多孔膜用組成物。

【請求項11】

請求項1～10の何れかに記載の二次電池多孔膜用組成物から形成された、二次電池用多孔膜。

【請求項12】

請求項11に記載の二次電池用多孔膜を備える、二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池多孔膜用組成物、二次電池用多孔膜および二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池などの二次電池は、小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能という特性があり、幅広い用途に使用されている。そして二次電池は、一般に、電極（正極、負極）、および、正極と負極とを隔離して正極と負極との間の短絡を防ぐセパレータなどの電池部材を備えている。

【0003】

そして、従来から、二次電池においては、耐熱性や強度の向上を目的として、保護層としての多孔膜を備える電池部材が使用されている。

具体的な多孔膜としては、無機粒子を、結着材で結着して形成したものが挙げられる。このような多孔膜は、通常、無機粒子や結着材を分散媒に分散させてなるスラリー組成物（以下、「多孔膜用組成物」と称することがある）を用意し、この多孔膜用組成物を、集電体上に電極合材層を設けてなる電極基材やセパレータ基材上に塗布および乾燥させて形成される。

【0004】

ここで近年、多孔膜の製造において、環境負荷低減などの観点から、分散媒として水系媒体を用いた水系の多孔膜用組成物を使用することへの関心が高まっている。例えば特許文献1では、所定の性状を有する無機酸化物粉末および結着材を水などの分散媒に分散させてなる多孔膜用組成物を用いて、最適な空隙率を有し、また均一性に優れ熱的に安定な多孔膜を形成する技術が報告がされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開2012-4103号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ここで、水系の多孔膜用組成物中に含まれる無機粒子などの成分は、多孔膜用組成物の保管中に凝集してしまうという問題が従来から知られていた。そのため多孔膜用組成物を電極基材やセパレータ基材などの基材上に塗布する直前に、必要に応じて多孔膜用組成物に再分散処理が施されている。

しかしながら、上記従来の無機酸化物粉末を含む多孔膜用組成物を長期保管後、再分散処理を施しても、一度凝集した成分は水系媒体に再度良好に分散し難く、多孔膜用組成物の分散性を再度十分に確保することは困難であった。そして、このような多孔膜用組成物を用いても、均質な多孔膜を得ることができず、またそのような多孔膜は、基材との接着性（ピール強度）に劣り、二次電池に優れたサイクル特性を発揮させることができなかった。

【0007】

そこで、本発明は、上述した改善点を有利に解決する手段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】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、無機酸化物粒子Xと、所定の金属水酸化物Yとを、所定の比率で使用することで、再分散性に優れた多孔膜用組成物を調製することができること、そして当該多孔膜用組成物を用いて得られる多孔膜はピール強度に優れ、また二次電池に優れたサイクル特性を発揮させるうることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池多孔膜用組成物は、無機酸化物粒子Xと、金属水酸化物Yと、結着材と、水とを含む二次電池多孔膜用組成物であって、前記金属水酸化物Yは、2価又は3価の水酸化物であり、前記金属水酸化物Yの配合量が、前記無機酸化物粒子X100質量部当たり0.001質量部以上10質量部以下であることを特徴とする。このように、無機酸化物粒子Xと上記金属水酸化物Yの双方を所定の配合比で含む多孔膜用組成物は、再分散性に優れ、また当該多孔膜用組成物を用いて得られる多孔膜はピール強度に優れ、二次電池に優れたサイクル特性を発揮させることができる。

【0010】

ここで、本発明の二次電池多孔膜用組成物において、前記無機酸化物粒子Xの比表面積が、 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である無機酸化物粒子Xを用いれば、多孔膜中の水分量を低減しつつ多孔膜の耐熱性を高め、またピール強度を一層向上させることができるからである。

なお、本発明において無機酸化物粒子Xの「比表面積」は、BET法により求めることができ、より具体的には本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

【0011】

そして、本発明の二次電池多孔膜用組成物において、前記無機酸化物粒子Xの全固形分中に占める割合が50質量%以上であることが好ましい。無機酸化物粒子Xが全固形分中に占める割合が50質量%以上であれば、得られる多孔膜の耐熱性が確保されるからである。

【0012】

また、本発明の二次電池多孔膜用組成物は、更に濡れ剤を含むことが好ましい。多孔膜用組成物が濡れ剤を含めば、多孔膜用組成物を基材に塗布する際のハジキの発生を抑制することができる。そのため、多孔膜用組成物を平滑に塗布することができ、得られる多孔膜のピール強度を一層向上させることができるからである。

10

20

30

40

50

## 【0013】

更に、本発明の二次電池多孔膜用組成物において、前記濡れ剤が、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤およびアニオン性界面活性剤からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。濡れ剤として、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤およびアニオン性界面活性剤の少なくとも何れかを用いれば、多孔膜用組成物を基材に塗布する際のハジキの発生を一層抑制することができるからである。

## 【0014】

ここで、本発明の二次電池多孔膜用組成物において、前記濡れ剤が、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体および一価の低分子量アニオン性界面活性剤からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。濡れ剤として、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体および一価の低分子量アニオン性界面活性剤の少なくとも一方を用いれば、多孔膜用組成物を基材に塗布する際のハジキの発生をより一層抑制することができるからである。

10

## 【0015】

そして、本発明の二次電池多孔膜用組成物は、前記無機酸化物粒子X 100質量部当たり、前記濡れ剤を0.05質量部以上含むことが好ましい。濡れ剤の配合量が、無機酸化物粒子X 100質量部当たり0.05質量部以上であれば、多孔膜用組成物を基材に塗布する際のハジキの発生を一層抑制することができるからである。

## 【0016】

また、本発明の二次電池多孔膜用組成物において、前記無機酸化物粒子Xが、反応性カップリング剤により表面処理されていることが好ましい。そして、本発明の二次電池多孔膜用組成物において、前記金属水酸化物Yが、反応性カップリング剤により表面処理されていることが好ましい。反応性カップリング剤により表面処理された無機酸化物粒子Xおよび/または金属水酸化物Yを用いれば、多孔膜用組成物の再分散性を一層高めることができるからである。

20

## 【0017】

更に、本発明の二次電池多孔膜用組成物は、前記反応性カップリング剤が、チタン系カップリング剤、シランカップリング剤、およびアルミニウム系カップリング剤からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。上述した反応性カップリング剤の少なくとも何れかを用いて表面処理された無機酸化物粒子Xおよび/または金属水酸化物Yを用いれば、多孔膜用組成物の再分散性をより一層高めることができるからである。

30

## 【0018】

また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池用多孔膜は、上述の二次電池多孔膜用組成物から形成されたことを特徴とする。当該多孔膜はピール強度に優れ、また二次電池に優れたサイクル特性を発揮させることができる。

## 【0019】

また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の二次電池は、上述した二次電池用多孔膜を備える。当該二次電池はサイクル特性などの電池特性に優れる。

40

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明によれば、再分散性に優れる二次電池多孔膜用組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、ピール強度に優れ、二次電池に優れたサイクル特性を発揮させる二次電池用多孔膜を提供することができる。

そして、本発明によれば、サイクル特性に優れる二次電池を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0021】

【図1】二次電池多孔膜用組成物の再分散処理に用いる攪拌装置の一例を示す。

【発明を実施するための形態】

50

## 【 0 0 2 2 】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の二次電池多孔膜用組成物は、本発明の二次電池用多孔膜を調製する際の材料として用いられる。そして、本発明の二次電池用多孔膜は、本発明の二次電池多孔膜用組成物を用いて調製され、セパレータなどの電池部材の一部を構成する。また、本発明の二次電池は、少なくとも本発明の二次電池用多孔膜を備えるものである。

## 【 0 0 2 3 】

( 二次電池多孔膜用組成物 )

本発明の二次電池多孔膜用組成物は、無機酸化物粒子 X、金属水酸化物 Y、および結着材を含有し、任意に、添加剤などを更に含有する、水を分散媒としたスラリー組成物である。ここで、二次電池多孔膜用組成物中の上記金属水酸化物 Y は、2 価又は 3 価の水酸化物であり、そして上記金属水酸化物 Y の配合量は、無機酸化物粒子 X 1 0 0 質量部当たり 0 . 0 0 1 質量部以上 1 0 質量部以下である。

10

## 【 0 0 2 4 】

そして、本発明の二次電池多孔膜用組成物は、無機酸化物粒子 X に対して金属水酸化物 Y が所定の量比で添加されているので、再分散性に優れる。また再分散後の当該多孔膜用組成物を用いて形成される多孔膜は、ピール強度に優れると共に、二次電池に優れたサイクル特性を発揮させることができる。

## 【 0 0 2 5 】

このように無機酸化物粒子 X と金属水酸化物 Y を所定の比率で使用することで、水系の多孔膜用組成物の再分散性が高まる理由は定かではないが、以下の理由によるものであると推察される。まず、多孔膜用組成物中の無機酸化物粒子 X の表面には水分子が吸着し、この吸着水により生じる液架橋力により無機酸化物粒子 X 同士の凝集が促進されていると考えられる。そこで、金属水酸化物 Y を添加することにより、金属水酸化物 Y が無機酸化物粒子 X の表面近傍に存在する等して吸着水の量を低減させると推察される。このため、多孔膜用組成物の長期保管により無機酸化物粒子 X 等の固形分で構成される凝集物が生じても、再分散処理を施すことで、凝集物を構成する固形分を容易に再分散させることできるからと考えられる。

20

## 【 0 0 2 6 】

< 無機酸化物粒子 X >

無機酸化物粒子 X は、無機物の酸化物よりなる粒子であり、二次電池の使用環境下で安定に存在し、多孔膜の耐熱性や強度の向上に寄与しうる成分である。このような無機酸化物粒子 X としては、アルミナ ( 酸化アルミニウム、 $Al_2O_3$  )、シリカ ( 酸化ケイ素、 $SiO_2$  )、ジルコニア ( 酸化ジルコニウム、 $ZrO_2$  )、酸化ホウ素 (  $B_2O_3$  )、酸化マグネシウム (  $MgO$  )、アルミナ - シリカ複合酸化物などの各種酸化物 ( 金属の酸化物および半金属の酸化物 ) からなる粒子が挙げられる。また、これらの無機酸化物粒子 X は、必要に応じて元素置換、表面処理、固溶体化等が施されていてもよい。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。そしてこれらの中でも、無機酸化物粒子 X の凝集を抑制して再分散後の多孔膜用組成物の分散性を一層高める観点から、アルミナ、シリカ、ジルコニア、酸化マグネシウムが好ましく、アルミナがより好ましく、 - アルミナが更に好ましい。

30

40

## 【 0 0 2 7 】

[ 表面処理 ]

ここで、上述した無機酸化物粒子 X は、多孔膜用組成物の再分散性を一層高める観点から、反応性カップリング剤により表面処理されていることが好ましい。このような表面処理に用いる反応性カップリング剤としては、例えば特開 2 0 1 5 - 2 1 8 2 8 2 号公報、国際公開第 2 0 1 3 / 1 1 1 3 4 5 号に記載のものを用いることができる。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。そしてこれらの中でも、チタン系カップリング剤 ( チタネートカップリング剤 )、シランカップリング剤、およびアルミニウム系カップリング剤 ( アルミネートカップリング剤 ) が好

50

ましい。これらの反応性カップリング剤を用いて表面処理された無機酸化物粒子Xを用いれば、多孔膜用組成物の再分散性を一層高めることができる。

なお、反応性カップリング剤を用いて無機酸化物粒子Xの表面を処理する方法は、特に限定されない。表面処理の方法としては、例えば、無機酸化物粒子Xを、反応性カップリング剤が溶媒に溶解してなる溶液に浸漬させた後又は当該溶液と混合した後、乾燥等の任意の手法で溶媒を除去する方法が挙げられる。

#### 【0028】

##### [体積平均粒子径]

ここで、無機酸化物粒子Xの体積平均粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましく、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましく、また、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましく、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。無機酸化物粒子Xの体積平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であれば、無機酸化物粒子Xの過度な密集が抑制され、多孔膜の形成に際して多孔膜用組成物からの水分の除去が容易となる。よって、得られる多孔膜中の水分量を十分に低下させ、二次電池のサイクル特性などの電池性能を一層向上させることができる。一方、無機酸化物粒子Xの体積平均粒子径が $5.0\ \mu\text{m}$ 以下であれば、多孔膜中の無機酸化物粒子Xの充填密度を十分に確保して、多孔膜の耐熱性を高めつつピール強度を一層向上させることができる。

なお、本発明において「無機酸化物粒子Xの体積平均粒子径」は、レーザー回折式粒子径分布測定装置を用いて湿式測定された粒子径分布（体積基準）において、小径側から計算した累積体積が50%となる粒子径(D50)として求めうる。

#### 【0029】

そして、無機酸化物粒子Xの比表面積は、 $3\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $4\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましく、 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $9\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $8\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましい。無機酸化物粒子Xの比表面積が $3\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上であれば、多孔膜の耐熱性を高めつつピール強度を一層向上させることができる。一方、無機酸化物粒子Xの比表面積が $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であれば、無機酸化物粒子X表面の吸着水の量が減少し、乾燥して得られる多孔膜中の水分量を十分に低下させることができる。

#### 【0030】

##### [配合量]

本発明の二次電池多孔膜用組成物中、無機酸化物粒子Xの配合量は、特に限定されないが、多孔膜用組成物中の全固形分を100質量%とした場合、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが更に好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。無機酸化物粒子Xが多孔膜用組成物の全固形分中に占める割合が50質量%以上であれば、得られる多孔膜の耐熱性を確保することができる。なお、無機酸化物粒子Xが多孔膜用組成物の全固形分中に占める割合の上限は特に限定されないが、結着材などの量を確保する観点からは、通常99質量%以下である。

#### 【0031】

##### <金属水酸化物Y>

金属水酸化物Yとしては、2~3価の、金属元素の水酸化物を用いることができ、具体的には、水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )、水酸化マグネシウム( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )、水酸化カルシウム( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )、水酸化クロム( $\text{Cr}(\text{OH})_2$ )、水酸化ニッケル( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )、ホウ酸( $\text{B}(\text{OH})_3$ )を挙げることができる。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用いてもよい。そしてこれらの中でも、多孔膜用組成物の再分散性を高める観点から、水酸化アルミニウム、ホウ酸などの3価の金属の水酸化物が好ましく、水酸化アルミニウムがより好ましい。

なお、無機酸化物粒子Xと金属水酸化物Yを構成する金属元素の種類は、同一でも異なる

10

20

30

40

50

っていてもよいが、同一であることが好ましい。

【0032】

[表面処理]

ここで、上述した金属水酸化物Yは、多孔膜用組成物の再分散性を一層高める観点から、反応性カップリング剤により表面処理されていることが好ましい。このような表面処理に用いる反応性カップリング剤としては、「無機酸化物粒子X」で上述したものをを用いることができる。そして、反応性カップリング剤の好適例や、反応性カップリング剤を用いて表面を処理する方法も、上述した「無機酸化物粒子X」と同様とすることができる。

【0033】

[体積平均粒子径]

ここで、金属水酸化物Yの体積平均粒子径は、0.1 μm以上であることが好ましく、0.2 μm以上であることがより好ましく、0.3 μm以上であることが更に好ましく、0.5 μm以上であることが特に好ましく、また、5.0 μm以下であることが好ましく、3.0 μm以下であることがより好ましく、2.0 μm以下であることが更に好ましく、1.5 μm以下であることが特に好ましい。金属水酸化物Yの粒子の体積平均粒子径が0.1 μm以上であれば、多孔膜のガーレー値を向上させつつ、ピール強度を一層高めることができる。一方、金属水酸化物Yの粒子の体積平均粒子径が5.0 μm以下であれば、多孔膜用組成物の再分散性を更に高めることができる。

なお、本発明において「金属水酸化物Yの体積平均粒子径」は、レーザー回折式粒子径分布測定装置を用いて湿式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(D50)として求めうる。

【0034】

また、金属水酸化物Yの体積平均粒子径に対する無機酸化物粒子Xの体積平均粒子径の比(X/Y粒子径比)は、0.1以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましく、0.3以上であることが更に好ましく、10以下であることが好ましく、5以下であることがより好ましく、3以下であることが更に好ましい。X/Y粒子径比が上述の範囲内であれば、多孔膜用組成物の再分散性を更に高めることができる。

なお、本発明において、無機酸化物の種類が異なる二種類以上の無機酸化物粒子Xを用いた場合、X/Y粒子径比の算出に用いる「無機酸化物粒子Xの体積平均粒子径」は、異なる二種類以上の無機酸化物粒子Xの量比を考慮した加重平均値とする。同様に、本発明において、金属水酸化物の種類が異なる二種類以上の金属水酸化物Yを用いた場合、X/Y粒子径比の算出に用いる「金属水酸化物Yの体積平均粒子径」は、異なる二種類以上の金属水酸化物Yの量比を考慮した加重平均値とする。

【0035】

[配合量]

本発明の二次電池多孔膜用組成物中、金属水酸化物Yの配合量は、無機酸化物粒子X 100質量部当たり、0.001質量部以上10質量部以下であることが必要であり、0.003質量部以上であることが好ましく、0.005質量部以上であることがより好ましく、0.008質量部以上であることが更に好ましく、また5質量部以下であることが好ましく、3質量部以下であることがより好ましく、1質量部以下であることが更に好ましい。金属水酸化物Yの配合量が無機酸化物粒子X 100質量部当たり0.001質量部未満であると、多孔膜用組成物の再分散性が悪化する。一方、金属水酸化物Yの配合量が無機酸化物粒子X 100質量部当たり10質量部超であると、金属水酸化物Y同士の凝集により多孔膜用組成物の再分散性が悪化し、また得られる多孔膜の水分量が上昇して二次電池のサイクル特性が低下する。

【0036】

<結着材>

また、本発明の二次電池多孔膜用組成物に含有される結着材としては、特に限定されることなく、既知の粒子状結着材(非水溶性の結着材、「粒子状重合体」ともいう。)、例えば、熱可塑性エラストマーが挙げられる。そして、熱可塑性エラストマーとしては、結

10

20

30

40

50

着力の観点から、共役ジエン系重合体およびアクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体がより好ましい。

なお、結着材は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0037】

共役ジエン系重合体とは、共役ジエン単量体単位を含む重合体を指す。ここで、共役ジエン単量体単位を形成し得る共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン(クロロプレン)、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換および側鎖共役ヘキサジエン類等の脂肪族共役ジエン単量体を用いることができる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。また共役ジエン単量体単位は、水素化されていてもよい。即ち、共役ジエン単量体単位には、共役ジエン単量体単位を水素化して得られる構造単位(共役ジエン水素化物単位)も含まれる。

10

そして、共役ジエン系重合体の具体例としては、特に限定されることなく、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)などの芳香族ビニル単量体単位および脂肪族共役ジエン単量体単位を含む共重合体、ブタジエンゴム(BR)、アクリルゴム(NBR)(アクリロニトリル単位およびブタジエン単位を含む共重合体)、並びに、それらの水素化物などが挙げられる。

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

20

#### 【0038】

アクリル系重合体とは、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を含む重合体を指す。ここで、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を形成し得る(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを用いることができる。なお、本発明において、(メタ)アクリルとは、アクリルおよび/またはメタクリルを意味する。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

アクリル系重合体中に含まれる(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の割合は、特に限定されないが、80質量%以上96質量%以下であることが好ましい。

30

そして、アクリル系重合体は、(メタ)アクリロニトリル単量体単位を含むことがさらに好ましい。アクリル系重合体が(メタ)アクリロニトリル単量体単位を含めば、多孔膜の強度を高めることができる。なお、本発明において、(メタ)アクリロニトリルとは、アクリロニトリルおよび/またはメタクリロニトリルを意味する。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類を組み合わせて用いてもよい。

アクリル系重合体中に含まれる(メタ)アクリロニトリル単量体単位の割合は、0.1質量%以上5質量%以下であることが好ましい。

#### 【0039】

ここで、粒子状結着材は、酸性基含有単量体単位を含むことが好ましい。粒子状結着材が酸性基含有単量体単位を含めば、粒子状結着材の結着能が高まる。そのため、多孔膜のピール強度および二次電池のサイクル特性を一層高めることができる。

40

なお、「酸性基含有単量体単位」とは、酸性基含有単量体を重合して形成される構造を有する構造単位を示す。また、「酸性基含有単量体」とは、酸性基を含む単量体を示す。

#### 【0040】

酸性基含有単量体単位を形成し得る酸性基含有単量体としては、カルボン酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体、リン酸基を有する単量体が挙げられる。

#### 【0041】

カルボン酸基を有する単量体としては、モノカルボン酸およびその誘導体や、ジカルボン酸およびその酸無水物などが挙げられる。

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。

50

モノカルボン酸誘導体としては、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 $\alpha$ -アセトキシアクリル酸、*trans*-アリールオキシアクリル酸、 $\alpha$ -クロロ- $\beta$ -E-メトキシアクリル酸、 $\alpha$ -ジアミノアクリル酸などが挙げられる。

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。

また、カルボン酸基を有する単量体としては、加水分解によりカルボキシル基を生成する酸無水物も使用できる。

その他、 $\alpha$ , $\omega$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸のモノエステルおよびジエステルも挙げられる。

#### 【0042】

スルホン酸基を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、2-(N-アクリロイル)アミノ-2-メチル-1,3-プロパン-ジスルホン酸などが挙げられる。

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

#### 【0043】

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

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

#### 【0044】

上述した酸性基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。そしてこれらの中でも、カルボン酸基を有する単量体が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸がより好ましく、メタクリル酸が更に好ましい。

#### 【0045】

なお、粒子状結着材中に含まれる酸性基含有単量体単位の割合は、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、5質量%以下であることが好ましく、4質量%以下であることがより好ましい。粒子状結着材中の酸性基含有単量体単位の含有割合が上述の範囲内であれば、多孔膜のピール強度および二次電池のサイクル特性をより一層高めることができる。

#### 【0046】

また、粒子状結着材は、架橋性単量体単位を含むことが好ましい。粒子状結着材が架橋性単量体単位を含めば、粒子状結着材の電解液中への溶出を抑制することができる。そのため、二次電池のサイクル特性を一層高めることができる。

#### 【0047】

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

#### 【0048】

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

#### 【0049】

熱架橋性の架橋性基としてエポキシ基を有し、かつ、オレフィン性二重結合を有する架

10

20

30

40

50

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；ジエンまたはポリエンのモノエポキシド；アルケニルエポキシド；並びにグリシジリアクリレート、グリシジルメタクリレート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。

【0050】

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

【0051】

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

なお、本発明において、(メタ)アクリレートとは、アクリレートおよび/またはメタクリレートを意味する。

【0052】

上述した架橋性単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。そしてこれらの中でも、熱架橋性の架橋性基としてエポキシ基又はN-メチロールアミド基を有し、かつオレフィン性二重結合を有する架橋性単量体が好ましく、アリルグリシジルエーテルおよびN-メチロールアクリルアミドがより好ましい。

【0053】

なお、粒子状結着材中に含まれる架橋性単量体単位の割合は、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、5質量%以下であることが好ましく、4質量%以下であることがより好ましい。粒子状結着材中の架橋性単量体単位の含有割合が上述の範囲内であれば、二次電池のサイクル特性をより一層高めることができる。

【0054】

[ガラス転移温度]

また、結着材として用いられる重合体のガラス転移温度は、好ましくは20以下であり、より好ましくは0以下であり、更に好ましくは-10以下である。ガラス転移温度が20以下であれば、結着材が十分に高い接着性を発揮する。そのため、多孔膜に含まれる成分が、多孔膜から脱落するのを十分に抑制すると共に、多孔膜のピール強度を十分に高めることができる。なお、結着材として用いられる重合体のガラス転移温度は、通常、-50以上である。そして、重合体のガラス転移温度は、JIS K 7121に従って測定することができる。

【0055】

[体積平均粒子径]

更に、結着材(粒子状結着材)の体積平均粒子径は、好ましくは50nm以上であり、より好ましくは100nm以上であり、更に好ましくは200nm以上であり、好ましくは600nm以下であり、より好ましくは500nm以下であり、更に好ましくは400nm以下である。粒子状結着材の体積平均粒子径を50nm以上にすることにより、粒子状結着材の分散性を高めることができる。そして、多孔膜中で粒子状結着材が密に充填されて多孔膜のガーレー値が上昇し、二次電池の内部抵抗が上昇するのを抑制することができる。また、粒子状結着材の体積平均粒子径を600nm以下にすることにより、無機酸

10

20

30

40

50

化物粒子Xなどの成分が多孔膜から脱落するのを十分に防止するとともに、多孔膜のピール強度を高めることができる。

また、本発明において「粒子状結着材の体積平均粒子径」とは、JIS Z 8825に準拠し、レーザー回折法で測定した粒子径分布（体積基準）において、小径側から計算した累積体積が50%となる粒子径（D50）を指す。

#### 【0056】

##### [配合量]

そして、二次電池多孔膜用組成物中の結着材の配合量は、無機酸化物粒子X 100質量部当たり、1質量部以上であることが好ましく、2質量部以上であることがより好ましく、3質量部以上であることが更に好ましく、20質量部以下であることが好ましく、15質量部以下であることがより好ましく、10質量部以下であることが更に好ましい。無機酸化物粒子X 100質量部当たりの結着材の配合量を1質量部以上にすることにより、無機酸化物粒子Xが多孔膜から脱落するのを十分に防止するとともに、多孔膜のピール強度を高めることができる。また、無機酸化物粒子X 100質量部当たりの結着材の配合量を20質量部以下にすることにより、多孔膜のガーレー値が確保され、二次電池の内部抵抗が上昇するのを抑制することができる。

10

#### 【0057】

なお、結着材として使用し得る上述した重合体の製造方法としては、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などが挙げられる。中でも、水中で重合をすることができ結着材を含む水分散液をそのまま多孔膜用組成物の材料として好適に使用できるので、乳化重合法および懸濁重合法が好ましい。

20

#### 【0058】

##### <添加剤>

二次電池多孔膜用組成物は、上述した成分以外にも、任意のその他の成分を含んでもよい。前記その他の成分は、電池反応に影響を及ぼさないものであれば特に限定されない。また、これらのその他の成分は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

前記その他の成分としては、例えば、分散剤、増粘剤、濡れ剤などの添加剤が挙げられる。

#### 【0059】

30

##### [分散剤]

本発明において、分散剤としては、水溶性の低分子量重合体を用いる。なお、本発明において、「低分子量重合体」とは、重量平均分子量が2,000超110,000未満の重合体を指し、「高分子量重合体」とは、重量平均分子量が110,000以上の重合体を指す。ここで、重合体の「重量平均分子量」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。また、本発明において、重合体が「水溶性」とあるとは、25において重合体0.5gを100gの水に溶解した際に、不溶分が0.5質量%未満であることをいう。

そして分散剤としては、酸性基含有単量体単位を含む水溶性重合体（そのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩などの塩を含む）を挙げることができる。酸性基含有単量体単位を含む水溶性重合体は、当該水溶性重合体自体も酸性基を含むことになる。この酸性基の作用により、多孔膜用組成物において無機酸化物粒子Xなどの分散能を高め、多孔膜用組成物の再分散性を一層向上させることができる。

40

また上述した通り、本発明の多孔膜用組成物中では、金属水酸化物Yの寄与により無機酸化物粒子X表面の吸着水の量が低減されていると推察される。そのため本発明の多孔膜用組成物に分散剤を配合させると、吸着水に取り込まれない分散剤が多く存在することとなり、このような分散剤が無機酸化物粒子Xなどの分散安定化により一層寄与しうるものと考えられる。

なお、本発明において、後述する「濡れ剤」として使用しうるエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体などのノニオン性界面活性剤は、「分散剤」には含まれない

50

ものとする。

【0060】

酸性基含有単量体単位を形成し得る酸性基含有単量体としては、「結着材」の項で上述したものと同様のものを用いることができる。そして、酸性基含有単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。中でも、多孔膜用組成物の再分散性を一層向上させる観点からは、カルボン酸基を有する単量体とスルホン酸基を有する単量体の少なくとも一方を用いることが好ましく、カルボン酸基を有する単量体とスルホン酸基を有する単量体の双方を用いることがより好ましい。即ち、分散剤である水溶性重合体は、カルボン酸基を有する単量体単位とスルホン酸基を有する単量体単位の少なくとも一方を含むことが好ましく、カルボン酸基を有する単量体単位とスルホン酸基を有する単量体単位の双方を含むことがより好ましい。

10

【0061】

ここで、分散剤としての水溶性重合体がカルボン酸基を有する単量体単位とスルホン酸基を有する単量体単位の双方を含む場合、水溶性重合体中のカルボン酸基を有する単量体単位の含有割合に対するスルホン酸基を有する単量体単位の含有割合の比（スルホン酸基／カルボン酸基単量体比）は、質量基準で、好ましくは1/999以上、より好ましくは0.01以上であり、好ましくは1以下、より好ましくは0.5以下、更に好ましくは0.3以下である。カルボン酸基／スルホン酸基単量体比が1/999以上であれば、分散剤の使用による粘度の上昇を抑制して、多孔膜用組成物の安定性を高めることができる。一方、カルボン酸基／スルホン酸基単量体比が1以下であれば、分散剤が無機酸化物粒子Xなどにより良好に吸着しうるため、結果として無機酸化物粒子Xなどの分散能が高まり、多孔膜用組成物の再分散性を一層向上させることができる。

20

【0062】

また、分散剤としての水溶性重合体の好適例としては、アクリル酸単位とスルホン酸単位を含む共重合体（アクリル酸／スルホン酸系共重合体）、アクリル酸単位とマレイン酸単位を含む共重合体（アクリル酸／マレイン酸系共重合体）、およびアクリル酸単位のみからなる低分子量重合体（低分子量ポリアクリル酸）、並びにこれらの塩が挙げられる。そしてこれらの中でも、多孔膜用組成物の再分散性を更に向上させる観点から、アクリル酸／スルホン酸系共重合体およびその塩が好ましい。

【0063】

上述した分散剤としての水溶性重合体は、既知の方法で重合することができる。

なお、分散剤としての水溶性重合体は、酸性基含有単量体以外の単量体単位を含んでもよい。また、水溶性重合体中における酸性基含有単量体単位の含有割合は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましく、100質量%であることが特に好ましい。

そして、分散剤としての水溶性重合体の重量平均分子量は、3,000以上であることが好ましく、4,000以上であることがより好ましく、110,000未満であることが必要であり、100,000以下であることが好ましく、12,000以下であることがより好ましく、10,000以下であることが更に好ましい。分散剤としての水溶性重合体の重量平均分子量が上述の範囲内であれば、分散剤の使用による粘度の上昇を抑制しつつ、多孔膜用組成物の再分散性を一層向上させることができる。

40

【0064】

そして、多孔膜用組成物中における分散剤としての水溶性重合体の配合量は、無機酸化物粒子X100質量部当たり、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、好ましくは2質量部以下、より好ましくは1質量部以下、更に好ましくは0.8質量部以下である。水溶性重合体の配合量が無機酸化物粒子X100質量部当たり0.05質量部以上であれば、多孔膜用組成物の再分散性を一層向上させることができ、また2質量部以下であれば、分散剤の使用による粘度の上昇を抑制して、多孔膜用組成物の安定性を高めることができる。

【0065】

50

## [増粘剤]

本発明において、増粘剤としては、水溶性の高分子量重合体を用いる。

そして増粘剤としては、特に限定されず既知の増粘剤を使用することができるが、多孔膜の耐熱収縮性を高める観点から、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、アクリル酸単位のみからなる高分子量重合体（高分子量ポリアクリル酸）等の水溶性重合体（その塩を含む）が好ましい。なお、増粘剤の重量平均分子量は、110,000以上であることが必要であり、1,000,000以下であることが好ましい。これらは、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

なお、本発明において、後述する「濡れ剤」として使用しうるエチレンオキシド - プロピレンオキシド共重合体などのノニオン性界面活性剤は、「増粘剤」には含まれないものとする。

10

## 【0066】

そして、多孔膜用組成物における増粘剤の配合量は、無機酸化物粒子×100質量部当たり、0.1質量部以上とすることが好ましく、0.5質量部以上とすることがより好ましく、1質量部以上とすることが更に好ましく、10質量部以下とすることが好ましく、3質量部以下とすることがより好ましく、2質量部以下とすることが更に好ましい。増粘剤の配合量を、無機酸化物粒子×100質量部当たり0.1質量部以上とすれば、多孔膜の耐熱収縮性が高まり、10質量部以下とすれば、多孔膜用組成物を基材上に塗布する際に、適切な厚みでの塗布が容易となる。

20

## 【0067】

## [濡れ剤]

更に、濡れ剤としては、特に限定されないが、多孔膜用組成物を基材上に塗布する際に、ハジキを抑制して適切な厚みでの塗布を容易として、多孔膜のピール強度を一層高める観点から、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、およびアニオン性界面活性剤等の界面活性剤が好ましく、ノニオン性界面活性剤およびアニオン性界面活性剤がより好ましい。また、濡れ剤としての界面活性剤は、分子量が2000以下であることが好ましい。

## 【0068】

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、エチレンオキシド - プロピレンオキシド共重合体、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル（式： $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ で表される。なお、式中、Rは多環フェニル基であり、そしてnは正の整数であり、例えば2以上40以下である。）などが好適に挙げられる。

30

また、アニオン性界面活性剤としては、低分子量アニオン性界面活性剤が好適に挙げられる。なお、本発明において、「低分子量アニオン性界面活性剤」とは、分子量が1000以下のアニオン性界面活性剤を指す。そして、低分子量アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸リチウム、アルキルベンゼンスルホン酸、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS）、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸リチウム、脂肪酸ナトリウム、脂肪酸リチウム、アルファスルホン化脂肪酸エステルナトリウム、アルファスルホン化脂肪酸エステルリチウム、アルキル硫酸エステルナトリウム（AS）、アルキル硫酸エステルリチウム、アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム（AES）、アルキルエーテル硫酸エステルリチウム、アルファオレフィンスルホン酸ナトリウム（AOS）、アルファオレフィンスルホン酸リチウムなどが挙げられる。

40

加えて、アニオン性界面活性剤は、一価のアニオン性界面活性剤であることが好ましい。なお、本発明において、アニオン性界面活性剤が「一価」とあるとは、当該アニオン性界面活性剤が一分子中にアニオン性基（カルボン酸基、スルホン酸基など）を一つのみ有することをいう。

## 【0069】

中でも、濡れ剤としては、エチレンオキシド - プロピレンオキシド共重合体などの

50

ノニオン性界面活性剤が好適である。また、濡れ剤としては、ノニオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤を併用することが好ましく、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体および一価の低分子量アニオン性界面活性剤を併用することがより好ましい。濡れ剤として上記二種類を併用することで、濡れ剤の使用量を低減して十分な分散効果が得られると共に、二次電池のサイクル特性を更に高めることができる。

#### 【0070】

そして、濡れ剤の配合量は、無機酸化物粒子X 100質量部当たり、0.05質量部以上とすることが好ましく、0.1質量部以上とすることがより好ましく、0.15質量部以上とすることが更に好ましく、2質量部以下とすることが好ましく、1.5質量部以下とすることがより好ましく、1質量部以下とすることが更に好ましい。濡れ剤の配合量を、無機酸化物粒子X 100質量部当たり0.05質量部以上とすれば、多孔膜用組成物の基材との濡れ性が確保されて、ハジキの発生を抑制することができ、2質量部以下であれば、多孔膜のガーレー値の低下による内部抵抗の上昇を抑制することができる。

10

#### 【0071】

<二次電池多孔膜用組成物の調製>

二次電池多孔膜用組成物の調製方法は、特に限定はされないが、通常は、上述した無機酸化物粒子Xと、金属水酸化物Yと、結着材と、必要に応じて用いられる任意の添加剤とを、水を含む分散媒の存在下で混合して得ることができる。混合方法は特に制限されないが、各成分を効率よく分散させるべく、混合装置として分散機を用いて混合を行う。

分散機は、上記成分を均一に分散およ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。なかでも、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。

20

ここで、上述した多孔膜用組成物の調製において、無機酸化物粒子Xと、金属水酸化物Yとを、結着材や水を含む分散媒との混合に先んじて乾式混合することが好ましい。このような予混合を行うことで、得られる多孔膜用組成物の再分散性を一層高めることができる。なお、本発明において、「乾式混合」とは、混合時の混合物の固形分濃度が90質量%超で混合することをいう。

#### 【0072】

そして、多孔膜用組成物の固形分濃度は、通常、多孔膜を製造する際に作業性を損なわない範囲の粘度を多孔膜用組成物が有する範囲で任意に設定すればよい。具体的には、多孔膜用組成物の固形分濃度は、通常10~60質量%とすることができる。

30

#### 【0073】

(二次電池用多孔膜)

本発明の二次電池用多孔膜は、上述した二次電池多孔膜用組成物から水などの分散媒を除去すること形成することができる。すなわち、本発明の二次電池用多孔膜は、通常、無機酸化物粒子Xと、金属水酸化物Yと、結着材とを含有し、任意に、添加剤などを更に含有する。なお、本発明の二次電池用多孔膜に含まれる各成分の存在比は、通常、上述した本発明の多孔膜用組成物中に含まれる各成分の存在比と同様となり、二次電池用多孔膜中の各成分の好適な存在比も、上述した多孔膜用組成物中の各成分の好適な存在比と同様である。

40

そして、本発明の二次電池用多孔膜は、例えば、上述した多孔膜用組成物を適切な基材の表面に塗布して塗膜を形成した後、形成した塗膜を乾燥することにより、多孔膜用組成物の乾燥物よりなる成形体として得ることができる。なお、上述した結着材が架橋性単量体単位を含む場合には、当該架橋性単量体単位を含む結着材は、二次電池多孔膜用組成物の乾燥時、または、乾燥後に任意に実施される熱処理時に架橋されていてもよい(即ち、二次電池用多孔膜は、上述した結着材の架橋物を含んでいてもよい)。本発明の二次電池用多孔膜は、上述した二次電池多孔膜用組成物を用いて形成しているので、優れたピール強度を発揮することができると共に、当該多孔膜を備える二次電池に優れたサイクル特性を発揮させることができる。

50

## 【 0 0 7 4 】

## &lt; 基材 &gt;

ここで、多孔膜用組成物を塗布する基材に制限は無く、例えば離型基材の表面に多孔膜用組成物の塗膜を形成し、その塗膜を乾燥して多孔膜を形成し、多孔膜から離型基材を剥がすようにしてもよい。このように、離型基材から剥がされた多孔膜を自立膜として二次電池の電池部材の形成に用いることもできる。具体的には、離型基材から剥がした多孔膜をセパレータ基材の上に積層して多孔膜を備えるセパレータを形成してもよいし、離型基材から剥がした多孔膜を電極基材の上に積層して多孔膜を備える電極を形成してもよい。

しかし、多孔膜を剥がす工程を省略して電池部材の製造効率を高める観点からは、基材としてセパレータ基材または電極基材を用いることが好ましい。セパレータ基材および電極基材上に設けられた多孔膜は、セパレータおよび電極の耐熱性や強度などを向上させる保護層として好適に使用することができる。

10

## 【 0 0 7 5 】

## [ セパレータ基材 ]

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

20

## 【 0 0 7 6 】

## [ 電極基材 ]

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

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

30

## 【 0 0 7 7 】

## &lt; 二次電池用多孔膜の形成方法 &gt;

上述したセパレータ基材、電極基材などの基材上に多孔膜を形成する方法としては、以下の方法が挙げられる。

- 1) 本発明の二次電池多孔膜用組成物をセパレータ基材又は電極基材の表面（電極基材の場合は電極合材層側の表面、以下同じ）に塗布し、次いで乾燥する方法；
- 2) 本発明の二次電池多孔膜用組成物にセパレータ基材又は電極基材を浸漬後、これを乾燥する方法；
- 3) 本発明の二次電池多孔膜用組成物を、離型基材上に塗布、乾燥して多孔膜を製造し、得られた多孔膜をセパレータ基材又は電極基材の表面に転写する方法；

40

これらの中でも、前記 1) の方法が、多孔膜の膜厚制御をしやすいことから特に好ましい。前記 1) の方法は、詳細には、多孔膜用組成物を基材上に塗布する工程（塗布工程）、基材上に塗布された多孔膜用組成物を乾燥させて多孔膜を形成する工程（多孔膜形成工程）を備える。

## 【 0 0 7 8 】

## [ 塗布工程 ]

塗布工程において、多孔膜用組成物を基材上に塗布する方法は、特に制限は無く、例えば、ドクターブレード法、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。

## 【 0 0 7 9 】

50

[ 多孔膜形成工程 ]

また多孔膜形成工程において、基材上の多孔膜用組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥条件は特に限定されないが、乾燥温度は好ましくは50～150 で、乾燥時間は好ましくは5～30分である。

【0080】

< 多孔膜の厚み >

なお、基材上に形成された多孔膜の厚みは、好ましくは0.01 μm以上、より好ましくは0.1 μm以上、更に好ましくは1 μm以上であり、好ましくは20 μm以下、より好ましくは10 μm以下、更に好ましくは5 μm以下である。多孔膜の厚みが0.01 μm以上であることで、多孔膜の強度を十分に確保することができ、20 μm以下であることで、電解液の拡散性を確保し二次電池の出力特性を向上させることができる。

10

【0081】

( 多孔膜を備える電池部材 )

本発明の多孔膜を備える電池部材(セパレータおよび電極)は、本発明の効果を著しく損なわない限り、セパレータ基材または電極基材と、本発明の多孔膜との他に、上述した本発明の多孔膜以外の構成要素を備えていてもよい。

【0082】

ここで、本発明の多孔膜以外の構成要素としては、本発明の多孔膜に該当しないものであれば特に限定されることなく、本発明の多孔膜上に設けられて電池部材同士の接着に用いられる接着層などが挙げられる。

20

【0083】

( 二次電池 )

本発明の二次電池は、例えば、リチウムイオン二次電池に代表される非水系二次電池である。そして本発明の二次電池は、上述した本発明の二次電池用多孔膜を備える。より具体的には、本発明の二次電池は、正極、負極、セパレータ、および電解液を備え、上述した二次電池用多孔膜が、電池部材である正極、負極およびセパレータの少なくとも一つに含まれる。そして、本発明の二次電池は、本発明の二次電池多孔膜用組成物から得られる多孔膜を備えているので、優れた電池特性(例えば、サイクル特性)を発揮する。

30

【0084】

< 正極、負極およびセパレータ >

本発明の二次電池に用いる正極、負極およびセパレータは、少なくとも一つが本発明の多孔膜を含む。具体的には、多孔膜を有する正極および負極としては、集電体上に電極合材層を形成してなる電極基材の上に本発明の多孔膜を設けてなる電極を用いることができる。また、多孔膜を有するセパレータとしては、セパレータ基材の上に本発明の多孔膜を設けてなるセパレータを用いることができる。なお、電極基材およびセパレータ基材としては、「二次電池用多孔膜」の項で挙げたものと同様のものを用いることができる。

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

40

【0085】

< 電解液 >

電解液としては、通常、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。支持電解質としては、例えば、リチウムイオン二次電池においてはリチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{COOLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。なかでも、溶媒に溶けやすく高い解離度を示すので、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ が好ましい。なお、電解質は1種類を単独で用いてもよ

50

く、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。通常は、解離度の高い支持電解質を用いるほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、支持電解質の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

#### 【0086】

電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えばリチウムイオン二次電池においては、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)等のカーボネート類； - ブチロラクトン、ギ酸メチル等のエステル類；1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物類；などが好適に用いられる。また、これらの溶媒の混合液を用いてもよい。中でも、誘電率が高く、安定な電位領域が広いので、カーボネート類が好ましい。通常、用いる溶媒の粘度が低いほどリチウムイオン伝導度が高くなる傾向があるので、溶媒の種類によりリチウムイオン伝導度を調節することができる。

なお、電解液中の電解質の濃度は適宜調整することができる。また、電解液には、既知の添加剤を添加してもよい。

#### 【0087】

(二次電池の製造方法)

上述した本発明の二次電池は、例えば、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、これを必要に応じて、巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口することで製造することができる。なお、正極、負極、セパレータのうち、少なくとも一つの部材を多孔膜付きの部材とする。また、電池容器には、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、過充放電の防止をしてもよい。電池の形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

#### 【実施例】

#### 【0088】

以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

また、複数種類の単量体を共重合して製造される重合体において、ある単量体を重合して形成される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。

実施例および比較例において、無機酸化物粒子Xおよび金属水酸化物Yの体積平均粒子径、無機酸化物粒子Xおよび金属水酸化物Yの比表面積、結着材のガラス転移温度および体積平均粒子径、重合体の重量平均分子量、多孔膜用組成物の再分散性、セパレータの水分量、多孔膜のピール強度、並びに二次電池のサイクル特性は、下記の方法で測定および評価した。

#### 【0089】

<無機酸化物粒子Xおよび金属水酸化物Yの体積平均粒子径>

無機酸化物粒子Xおよび金属水酸化物Yの体積平均粒子径は、レーザー回折式粒子径分布測定装置(島津製作所社製「SALD-3100」)を用いて、無機酸化物粒子Xおよび金属水酸化物Yの粉体を用い、湿式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%となる粒子径として求めた。

<無機酸化物粒子Xおよび金属水酸化物Yの比表面積>

湿式比表面積測定装置(島津製作所製、「フローソープIII 2305」)を用いて、無機粒子のBET比表面積を求めた。

<結着材のガラス転移温度>

示差熱分析測定装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、製品名「EXSTAR DSC6220」)を用い、JIS K7121に従ってDSC曲線を測定した。具体的

10

20

30

40

50

には、乾燥させた測定試料 10 mg をアルミパンに計量し、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲 - 100 ~ 500 の間で、昇温速度 10 /分、常温常湿下で、DSC 曲線を測定した。この昇温過程で、微分信号 (DDSC) が 0.05 mW /分/mg 以上となる DSC 曲線の吸熱ピークが出る直前のベースラインと、吸熱ピーク後に最初に現れる変曲点での DSC 曲線の接線との交点から、ガラス転移温度を求めた。

< 結着材の体積平均粒子径 >

結着材の体積平均粒子径は、固形分濃度 0.1 質量% に調整した水分散液を使用し、JIS Z 8825 に準拠してレーザー回折式粒子径分布測定装置 (島津製作所社製、製品名「SALD-7100」) により粒子径分布 (体積基準) を測定し、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% となる粒子径として求めた。

10

< 重合体の重量平均分子量 >

重合体の重量平均分子量を、濃度 10 mM の LiBr - NMP 溶液を使用し、下記の測定条件でゲルパーミネーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。

- ・分離カラム: Shodex KD-806M (昭和電工株式会社製)
- ・検出器: 示差屈折計検出器 RID-10A (株式会社島津製作所製)
- ・溶離液の流速: 0.3 mL/min
- ・カラム温度: 40
- ・標準ポリマー: TSK 標準ポリスチレン (東ソー株式会社製)

< 多孔膜用組成物の再分散性 >

所定期間保管し、再分散処理を施した後の多孔膜用組成物約 1 kg を 635 メッシュ US 金網でろ過した。次いで、金網上の捕集物をイオン交換水で洗浄した後に、105 で 1 時間乾燥し、乾燥後の捕集物が付着した金網を秤量して、以下の式によりメッシュ残渣量を算出した。

20

$$\text{メッシュ残渣量 (質量 ppm)} = (a - b) / (c \times d / 100) \times 1000000$$

a: 乾燥後の捕集物が付着した金網の質量 (g)

b: 金網の質量 (g)

c: 多孔膜用組成物の質量 (g)

d: 多孔膜用組成物の固形分濃度 (質量%)

求めたメッシュ残渣量を用いて、下記の基準で評価した。メッシュ残渣量が少ないほど、再分散処理後の多孔膜用組成物が分散性に優れることを示す。

30

A: メッシュ残渣量が 50 質量 ppm 未満

B: メッシュ残渣量が 50 質量 ppm 以上 150 質量 ppm 未満

C: メッシュ残渣量が 150 質量 ppm 以上 450 質量 ppm 未満

D: メッシュ残渣量が 450 質量 ppm 以上

< セパレータの水分量 >

セパレータ (多孔膜付き) を 10 cm x 10 cm に切り出し、試験片とした。この試験片を温度 25、露点 - 60 の雰囲気下で 24 時間放置し、その後、電量滴定式水分計を用い、カールフィッシャー法 (JIS K-0068 (2001) 水分気化法、気化温度 150) により試験片の水分量 W (質量 ppm) を測定し、下記のように評価した。この値が小さいほど、多孔膜による二次電池への持ち込み水分量が少ないことを示す。

40

A: 水分量 W が 500 質量 ppm 以下

B: 水分量 W が 500 質量 ppm 超 600 質量 ppm 以下

C: 水分量 W が 600 質量 ppm 超 700 質量 ppm 以下

D: 水分量 W が 700 質量 ppm 超

< 多孔膜のピール強度 >

セパレータ (多孔膜付き) を長さ 100 mm、幅 10 mm の長方形に切り出して試験片とし、多孔膜表面を下にして多孔膜表面にセロハンテープ (JIS Z 1522 に規定されるもの) を貼り付け、セパレータ基材の一端を垂直方向に引張り速度 100 mm /分 で引っ張って剥がしたときの応力を測定した (なお、セロハンテープは試験台に固定されている)。測定を 3 回行い、その平均値を求めてこれをピール強度とし、下記の基準で評

50

価した。ピール強度が大きいほど、多孔膜が、セパレータ基材との接着性に優れることを示す。

A：ピール強度が100N/m以上

B：ピール強度が75N/m以上100N/m未満

C：ピール強度が75N/m未満

<二次電池のサイクル特性>

作製したリチウムイオン二次電池について、それぞれ60℃環境下で、0.2Cの定電流で4.2Vまで充電し、0.2Cの定電流で3.0Vまで放電する充放電サイクルを行った。この充放電サイクルを200サイクル繰り返し、5サイクル終了時の電気容量に対する200サイクル終了時の電気容量の比を百分率で算出した。測定は異なるセルを用いて10回繰り返し、前記百分率で算出した比の平均値を求めて容量維持率とし、下記の基準で評価した。容量維持率が大きいほど繰り返し充放電による容量減が少なく、高温サイクル特性に優れていることを示す。

SA：容量維持率が85%以上

A：容量維持率が80%以上85%未満

B：容量維持率が70%以上80%未満

C：容量維持率が60%以上70%未満

D：容量維持率が60%未満

【0090】

(実施例1)

<結着材の調製>

攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水70部、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム(花王ケミカル社製、「エマル2F」)0.15部、および重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.5部を供給し、気相部を窒素ガスで置換し、60℃に昇温した。一方、別の容器にイオン交換水50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0.8部、そして(メタ)アクリロニトリル単量体としてアクリロニトリル2部、(メタ)アクリル酸エステル単量体としてブチルアクリレート93.8部、酸性基含有単量体としてメタクリル酸2部、架橋性単量体としてアリルグリシジルエーテル1部およびN-メチロールアクリルアミド1.2部、並びにキレート剤としてエチレンジアミン4酢酸ナトリウム4水和物(キレスト社製、「キレスト400G」)0.15部を混合して、単量体組成物を得た。この単量体組成物を4時間かけて前記反応器に連続的に添加して、重合を行った。添加中は、60℃で反応を行った。添加の終了後、さらに70℃で3時間攪拌してから反応を終了し、粒子状結着材(アクリル系重合体)の水分散液を調製した。この水分散液を用いて、粒子状結着材のガラス転移温度および体積平均粒子径を測定した。結果を表1に示す。

【0091】

<分散剤の調製>

イオン交換水50部、カルボン酸基を有する単量体としてのアクリル酸80部、並びにスルホン酸基を有する単量体としての2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸19.92部および2-(N-アクリロイル)アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジスルホン酸0.08部を混合して、単量体組成物を得た。次いで、温度計、攪拌機及び還流冷却器を備えた四つ口フラスコにイオン交換水150部を仕込み、80℃まで昇温した。攪拌下に、前記単量体組成物と、重合開始剤としての30%過硫酸ナトリウム水溶液10部とを、それぞれ3時間にわたって定量ポンプでフラスコに連続的に滴下供給し、80℃で重合反応を行った。滴下終了後、更に系を80℃に保ったまま1時間熟成し、重合反応を完了した。その後、32%水酸化ナトリウム水溶液120部をフラスコ中に加えて反応液を完全に中和させて、水溶性重合体(アクリル酸/スルホン酸系共重合体)である分散剤の水溶液を得た。得られた水溶性重合体の重量平均分子量を測定した。結果を表1に示す。

【0092】

10

20

30

40

50

< 二次電池多孔膜用組成物の調製 >

無機酸化物粒子Xとしての - アルミナ粒子（バイヤー法にて製造、日本軽金属社製、「LS-256」、体積平均粒子径：0.8 μm、比表面積 6.4 m<sup>2</sup>/g）100部と、金属水酸化物Yとしての水酸化アルミニウム粒子（昭和電工社製、「H43M」、体積平均粒子径：0.8 μm、比表面積：6.7 m<sup>2</sup>/g）0.01部とを乾式混合した。得られた乾式混合物100.01部に、分散剤としての水溶性重合体の水溶液を固形分換算で0.5部と、固形分濃度を55%になるようにイオン交換水とを添加して混合し、混合液を得た。次いでこの混合液をメディアレス分散装置（IKA社製、「インライン型粉碎機MKO」）を用いて、周速10 m/sec、流量200 L/hの条件で1パス分散させ、水分散体を得た。

10

この水分散体と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（ダイセルファインケム社製、「D1260」、重量平均分子量：110,000以上）の4%水溶液37.5部（カルボキシメチルセルロースの量で1.5部）を混合し、次いで粒子状結着材の水分散液を13.3部（粒子状結着材の量で6部）、及び、濡れ剤としてのエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体（エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを重合比50:50（モル比）で重合させた界面活性剤）の水溶液を固形分換算で0.2部混合し、調製溶液を得た。

得られた調製溶液をフィルター（平均孔径10 μm）でろ過した後、さらに室温、磁束密度8000 Gaussの条件で、マグネットフィルター（トックエンジニアリング株式会社製）を10パスさせることにより磁性物質を除去し、二次電池多孔膜用組成物を得た。

20

【0093】

< 二次電池多孔膜用組成物の保管および再分散 >

得られた多孔膜用組成物を保管容器（100 Lドラム缶）に移送後密封し、20 で12月間保管した。この際、保管容器内に形成される空間体積が、保管容器の容量の30体積%となるように、保管容器内の多孔膜用組成物の量を調整し、保管容器を密封した。

12月間保管後、保管容器を図1に示す攪拌装置2にセットした。図1に示す攪拌装置2は、保管容器8を、保管容器保持部18により保持した状態であり、モーター14、保管容器回転用回転軸16を備える。そして保管容器8の下面4および上面6を垂直に貫通する軸線10と、水平軸12とがなす角度は70 に固定した。

保管容器を図1における紙面奥側方向（図1の矢印方向）に15回転させ、その後紙面手間側方向（図1の矢印方向と反対方向）に15回転させる攪拌混合工程を1パスとして、この攪拌混合工程を32パス行い、多孔膜用組成物を再分散させた。この再分散後の多孔膜用組成物を用いて再分散性の評価を行った。結果を表1に示す。

30

【0094】

< 多孔膜およびセパレータの製造 >

ポリエチレン製の多孔基材である有機セパレータ基材（厚み12 μm）を用意した。用意した有機セパレータ基材の片面に、上述した再分散後の多孔膜用組成物を塗布し、50 で3分間乾燥させた。これにより、多孔膜（厚さ：4 μm）を備えるセパレータを製造した。得られたセパレータを用いて、多孔膜のピール強度およびセパレータの水分量を評価した。結果を表1に示す。

40

【0095】

< 正極の製造 >

正極活物質としてのLiCoO<sub>2</sub>を95部、導電材としてのアセチレンブラック（電気化学工業社製、「HS-100」）を2部、正極合材層用結着材としてのポリフッ化ビニリデン（クレハ社製、「KF-1100」）を固形分相当で3部、およびN-メチルピロリドンで20部混合し、正極用スラリー組成物を調製した。

得られた正極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ18 μmのアルミ箔の上に塗布し、120 で3時間乾燥させ、正極原反を得た。正極原反をロールプレスで圧延して、厚さが100 μmの正極を得た。

【0096】

50

## &lt; 負極の製造 &gt;

攪拌機付き 5 MPa 耐圧容器に、1, 3 - ブタジエン 33 部、イタコン酸 3.5 部、スチレン 63.5 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 4 部、イオン交換水 200 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。12 時間経過後、スチームを導入して未反応の単量体を除去した。これにより、所望の負極合材層用結着材を含む水分散液を得た。

ディスペー付きのプラネタリーミキサーに、負極活物質として的人造黒鉛（比表面積： $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、体積平均粒子径： $24.5 \text{ } \mu\text{m}$ ）70 部、及び  $\text{SiO}_x$ （信越化学社製、体積平均粒子径  $5 \text{ } \mu\text{m}$ ）30 部、並びに、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースの 1% 水溶液（第一工業製薬株式会社製、「BSH-12」）を固形分換算で 1 部を加え、イオン交換水で固形分濃度 55% に調整し、25 で 60 分混合した。次に、イオン交換水で固形分濃度 52% に調整した。その後、さらに 25 で 15 分攪拌し、混合液を得た。この混合液に、負極合材層用結着材を含む水分散液を固形分換算で 1.0 部入れ、イオン交換水を入れて最終固形分濃度 50% となるように調整し、さらに 10 分間攪拌した。これを減圧下で脱泡処理して、流動性の良い負極用スラリー組成物を得た。

負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ  $20 \text{ } \mu\text{m}$  の銅箔の上に、乾燥後の膜厚が  $150 \text{ } \mu\text{m}$  程度になるように塗布し、乾燥させた。この乾燥は、銅箔を  $0.5 \text{ m} / \text{分}$  の速度で 60 のオープン内を 2 分間かけて搬送することにより行った。その後、120 にて 2 分間加熱処理して負極原反を得た。この負極原反をロールプレスで圧延して、厚さが  $100 \text{ } \mu\text{m}$  の負極を得た。

【0097】

## &lt; リチウムイオン二次電池の製造 &gt;

上記得られた正極を、直径  $13 \text{ mm}$  の円形に切り出した。次いで上記得られたセパレータを、直径  $18 \text{ mm}$  の円形に切り出し、多孔膜が正極の正極合材層側の表面に接するように配置した。更に、上記得られた負極を、 $14 \text{ mm}$  の円形に切り出し、負極合材層側の表面がセパレータのセパレータ基材表面に接するように配置した。そして負極の集電体側の表面にエキスパンドメタルを配置して、積層体を得た。この積層体を、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径  $20 \text{ mm}$ 、高さ  $1.8 \text{ mm}$ 、ステンレス鋼厚さ  $0.25 \text{ mm}$ ）中に収納した。この容器中に空気が残らないように電解液（エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とビニレンカーボネート（VC）とを  $\text{EC} : \text{EMC} : \text{VC} = 68.5 : 30.0 : 1.5$ （20 の容積比）で混合してなる混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を  $1 \text{ M}$  の濃度で溶解させた溶液）を注入した。次いで、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ  $0.2 \text{ mm}$  のステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径  $20 \text{ mm}$ 、厚さ約  $3.2 \text{ mm}$  のフルセル型コインセルであるリチウムイオン二次電池（コインセル CR2032）を製造した。得られたリチウムイオン二次電池について、サイクル特性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0098】

（実施例 2）

多孔膜用組成物を調製する際、無機酸化物粒子 X として - アルミナ粒子（体積平均粒子径： $0.4 \text{ } \mu\text{m}$ 、比表面積： $7.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、結着材、分散剤、多孔膜用組成物、多孔膜およびセパレータ、負極、正極、並びにリチウムイオン二次電池を製造し、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0099】

（実施例 3 ~ 5）

多孔膜用組成物を調製する際、金属水酸化物 Y としての水酸化アルミニウム粒子の量を表 1 のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、結着材、分散剤、多孔膜用組成物、多孔膜およびセパレータ、負極、正極、並びにリチウムイオン二次電池を製造し、各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0100】

## (実施例6)

以下のようにして得られた多孔膜用組成物を使用した以外は、実施例1と同様にして、結着材、多孔膜およびセパレータ、負極、正極、並びにリチウムイオン二次電池を製造し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

## &lt;二次電池多孔膜用組成物の調製&gt;

- アルミナ粒子(バイヤー法にて製造、日本軽金属社製、「LS-256」、体積平均粒子径:  $0.8 \mu\text{m}$ 、比表面積  $6.4 \text{m}^2/\text{g}$ )と、水酸化アルミニウム粒子(昭和電工社製、「H43M」、体積平均粒子径:  $0.8 \mu\text{m}$ 、比表面積:  $6.7 \text{m}^2/\text{g}$ )と、反応性カップリング剤としての3-アミノプロピルトリエトキシシランの0.5%溶液(溶媒:メチルエチルケトン)を混合した後、乾燥して溶媒であるメチルエチルケトンを除去し、無機酸化物粒子Xとしての表面処理 - アルミナ粒子(体積平均粒子径:  $0.8 \mu\text{m}$ 、比表面積  $6.4 \text{m}^2/\text{g}$ )100部と、金属水酸化物Yとしての表面処理水酸化アルミニウム粒子(体積平均粒子径:  $0.8 \mu\text{m}$ )0.01部とからなる混合物を得た。得られた混合物100.01部に、固形分濃度を55%になるようにイオン交換水を添加して混合し、混合液を得た。次いでこの混合液をメディアレス分散装置(IKA社製、「インライン型粉碎機MKO」)を用いて、周速10m/sec、流量200L/hの条件で1パス分散させ、水分散体を得た。

この水分散体と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(ダイセルファインケム社製、「D1260」、重量平均分子量: 110,000以上)の4%水溶液37.5部(カルボキシメチルセルロースの量で1.5部)を混合し、次いで粒子状結着材の水分散液を13.3部(粒子状結着材の量で6部)、並びに、濡れ剤として、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体(エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを重合比50:50(モル比)で重合させた界面活性剤)の水溶液を固形分換算で0.3部と、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部と、ラウリン酸ナトリウム0.2部を混合し、調製溶液を得た。

得られた調製溶液をフィルター(平均孔径 $10 \mu\text{m}$ )でろ過した後、さらに室温、磁束密度8000ガウスの条件で、マグネットフィルター(トックエンジニアリング株式会社製)を10パスさせることにより磁性物質を除去し、二次電池多孔膜用組成物を得た。

## 【0101】

## (実施例7~10)

多孔膜用組成物を調製する際、濡れ剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部およびラウリン酸ナトリウム0.2部に替えて、それぞれ、ラウリル酸リチウム0.3部(実施例7)、ラウリルスルホン酸リチウム0.3部(実施例8)、カプリン酸リチウム0.3部(実施例9)、ブチル酸リチウム0.3部(実施例10)を使用した以外は、実施例6と同様にして、結着材、多孔膜用組成物、多孔膜およびセパレータ、負極、正極、並びにリチウムイオン二次電池を製造し、各種評価を行った。結果を表1(実施例7および8)、表2(実施例9および10)に示す。

## 【0102】

## (実施例11)

多孔膜用組成物を調製する際、分散剤を使用せず、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースの4%水溶液に替えてポリビニルアルコール(イソノ化学社製、「P-12」、重量平均分子量: 110,000以上)の水溶液を、ポリビニルアルコールの量で1.5部使用し、濡れ剤としてのエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体の量を0.2部に変更した以外は、実施例6と同様にして、結着材、多孔膜用組成物、多孔膜およびセパレータ、負極、正極、並びにリチウムイオン二次電池を製造し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

## 【0103】

## (実施例12)

以下のようにして得られた多孔膜用組成物を使用した以外は、実施例1と同様にして、結着材、多孔膜およびセパレータ、負極、正極、並びにリチウムイオン二次電池を製造し

10

20

30

40

50

、各種評価を行った。結果を表2に示す。

<水酸化マグネシウム粒子と酸化マグネシウム粒子の調製>

イオン交換水250部に塩化マグネシウム11.8部を溶解させ、水溶液Aを調製した。別途、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム6.6部を溶解した水溶液を溶解させ、水溶液Bを調製した。室温下(25℃)で、水溶液Bを、攪拌下の水溶液Aに徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイドの分散液を調製した。得られた分散液をろ過し、ろ取物を水洗した後、100℃で乾燥して、水酸化マグネシウム粒子を得た。

別途、上述の操作と同様にして水酸化マグネシウムコロイドの分散液を調製した。得られた分散液をろ過し、ろ取物を水洗した後、600℃~800℃で乾燥して、酸化マグネシウム粒子を得た。

10

<二次電池多孔膜用組成物の調製>

上述の酸化マグネシウム粒子と、上述の水酸化マグネシウム粒子と、反応性カップリング剤としての3-アミノプロピルトリエトキシシランの0.5%溶液(溶媒:メチルエチルケトン)を混合した後、乾燥して溶媒であるメチルエチルケトン除去し、無機酸化物粒子Xとしての表面処理酸化マグネシウム粒子(体積平均粒子径:0.7μm、比表面積:7.2m<sup>2</sup>/g)100部と、金属水酸化物Yとしての表面処理水酸化マグネシウム粒子(体積平均粒子径:0.7μm)3部とからなる混合物を得た。得られた混合物103部に、固形分濃度を55%になるようにイオン交換水を添加して混合し、混合液を得た。次いでこの混合液をメディアレス分散装置(IKA社製、「インライン型粉碎機MKO」)を用いて、周速10m/sec、流量200L/hの条件で1パス分散させ、水分散体を得た。

20

この水分散体と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(重量平均分子量:110,000以上)の4%水溶液37.5部(ダイセルファインケム社製、「D1260」、カルボキシメチルセルロースの量で1.5部)を混合し、次いで粒子状結着材の水分散液を13.3部(粒子状結着材の量で6部)、並びに、濡れ剤として、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体(エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを重合比50:50(モル比)で重合させた界面活性剤)の水溶液を固形分換算で0.3部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部、およびラウリン酸ナトリウム0.2部を混合し、調製溶液を得た。

得られた調製溶液をフィルター(平均孔径10μm)でろ過した後、さらに室温、磁束密度8000ガウスの条件で、マグネットフィルター(トックエンジニアリング株式会社製)を10パスさせることにより磁性物質を除去し、二次電池多孔膜用組成物を得た。

30

【0104】

(実施例13)

以下のようにして得られた多孔膜用組成物を使用した以外は、実施例1と同様にして、結着材、多孔膜およびセパレータ、負極、正極、並びにリチウムイオン二次電池を製造し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

<酸化マグネシウム粒子の調製>

実施例12と同様にして、酸化マグネシウム粒子を得た。

<二次電池多孔膜用組成物の調製>

40

- アルミナ粒子(バイヤー法にて製造、日本軽金属社製、「LS-256」、体積平均粒子径:0.8μm、比表面積6.4m<sup>2</sup>/g)と、上述した酸化マグネシウム粒子と、水酸化アルミニウム粒子(昭和電工社製、「H43M」、体積平均粒子径:0.8μm)と、反応性カップリング剤としての3-アミノプロピルトリエトキシシランの0.5%溶液(溶媒:メチルエチルケトン)を混合した後、乾燥して溶媒であるメチルエチルケトン除去し、無機酸化物粒子Xとしての表面処理-アルミナ粒子(体積平均粒子径:0.8μm、比表面積6.4m<sup>2</sup>/g)80部および表面処理酸化マグネシウム粒子20部(体積平均粒子径:0.7μm、比表面積:7.2m<sup>2</sup>/g)、並びに、金属水酸化物Yとしての表面処理水酸化アルミニウム粒子(体積平均粒子径:0.8μm)0.01部からなる混合物を得た。得られた混合物100.01部に、固形分濃度を55%になるよう

50

にイオン交換水を添加して混合し、混合液を得た。次いでこの混合液をメディアレス分散装置（I K A社製、「インライン型粉碎機M K O」）を用いて、周速10 m/s e c、流量200 L/hの条件で1パス分散させ、水分散体を得た。

この水分散体と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（ダイセルファインケム社製、「D1260」、重量平均分子量：110,000以上）の4%水溶液37.5部（カルボキシメチルセルロースの量で1.5部）を混合し、次いで粒子状結着材の水分散液を13.3部（粒子状結着材の量で6部）、並びに、濡れ剤として、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体（エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを重合比50:50（モル比）で重合させた界面活性剤）の水溶液を固形分換算で0.3部と、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部と、ラウリン酸ナトリウム0.2部を混合し、調製溶液を得た。

10

得られた調製溶液をフィルター（平均孔径10 μm）でろ過した後、さらに室温、磁束密度8000ガウスの条件で、マグネットフィルター（トックエンジニアリング株式会社製）を10パスさせることにより磁性物質を除去し、二次電池多孔膜用組成物を得た。

#### 【0105】

（実施例14）

以下のようにして得られた多孔膜用組成物を使用した以外は、実施例1と同様にして、結着材、多孔膜およびセパレータ、負極、正極、並びにリチウムイオン二次電池を製造し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

<酸化マグネシウム粒子の調製>

20

実施例12と同様にして、酸化マグネシウム粒子を得た。

<二次電池多孔膜用組成物の調製>

- アルミナ粒子（バイヤー法にて製造、日本軽金属社製、「LS-256」、体積平均粒子径：0.8 μm、比表面積6.4 m<sup>2</sup>/g）と、上述した酸化マグネシウム粒子と、反応性カップリング剤としての3-アミノプロピルトリエトキシシランの0.5%溶液（溶媒：メチルエチルケトン）を混合した後、乾燥して溶媒であるメチルエチルケトン除去した。メチルエチルケトン除去後、得られた乾燥物に、水酸化アルミニウム粒子（昭和電工社製、「H43M」、体積平均粒子径：0.8 μm）を加え、無機酸化物粒子Xとしての表面処理 - アルミナ粒子（体積平均粒子径：0.8 μm、比表面積6.4 m<sup>2</sup>/g）80部および表面処理酸化マグネシウム粒子20部（体積平均粒子径：0.7 μm、比表面積：7.2 m<sup>2</sup>/g）、並びに、金属水酸化物Yとしての水酸化アルミニウム粒子（体積平均粒子径：0.8 μm）0.01部からなる混合物を得た。得られた混合物100.01部に、固形分濃度を55%になるようにイオン交換水を添加して混合し、混合液を得た。次いでこの混合液をメディアレス分散装置（I K A社製、「インライン型粉碎機M K O」）を用いて、周速10 m/s e c、流量200 L/hの条件で1パス分散させ、水分散体を得た。

30

この水分散体と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（ダイセルファインケム社製、「D1260」、重量平均分子量：110,000以上）の4%水溶液37.5部（カルボキシメチルセルロースの量で1.5部）を混合し、次いで粒子状結着材の水分散液を13.3部（粒子状結着材の量で6部）、並びに、濡れ剤として、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体（エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを重合比50:50（モル比）で重合させた界面活性剤）の水溶液を固形分換算で0.2部と、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部と、ラウリン酸ナトリウム0.2部を混合し、調製溶液を得た。

40

得られた調製溶液をフィルター（平均孔径10 μm）でろ過した後、さらに室温、磁束密度8000ガウスの条件で、マグネットフィルター（トックエンジニアリング株式会社製）を10パスさせることにより磁性物質を除去し、二次電池多孔膜用組成物を得た。

#### 【0106】

（比較例1）

多孔膜用組成物を調製する際、金属水酸化物Yを使用しない以外は、実施例1と同様に

50

して、結着材、分散剤、多孔膜用組成物、多孔膜およびセパレータ、負極、正極、並びにリチウムイオン二次電池を製造し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

【0107】

(比較例2)

多孔膜用組成物を調製する際、金属水酸化物Yとしての水酸化アルミニウムの量を表1のように変更した以外は、実施例1と同様にして、結着材、分散剤、多孔膜用組成物、多孔膜およびセパレータ、負極、正極、並びにリチウムイオン二次電池を製造し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

【0108】

(比較例3)

多孔膜用組成物を調製する際、無機酸化物粒子Xとして、上述した水酸化アルミニウム粒子(昭和電工社製、「H43M」)を230で熱処理して得られる活性アルミナ粒子(体積平均粒子径:0.8 $\mu$ m、比表面積:100m<sup>2</sup>/g)を使用し、そして金属水酸化物Yを使用しない以外は、実施例1と同様にして、結着材、分散剤、多孔膜用組成物、多孔膜およびセパレータ、負極、正極、並びにリチウムイオン二次電池を製造し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

【0109】

なお、以下に示す表1および表2中、

「ACL」は、アクリル系重合体を、

「CMC」は、カルボキシメチルセルロースを、

「EO/PO」は、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体を、

「PVA」は、ポリビニルアルコールを示す。

【0110】

10

20

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
無機酸化 物粒子 X	種類	$\alpha$ -アルミナ							
	体積平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	0.8	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	比表面積 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	6.4	7.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
	配合量 [質量部]	100	100	100	100	100	100	100	100
	全固形中に占める割合 [質量%]	92.4	92.4	92.0	85.3	92.4	92.4	92.5	92.5
	表面処理の有無	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り
水酸化 物 Y	種類	水酸化 Al							
	体積平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	X/Y粒子径比 [-]	1.00	0.50	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	配合量 [質量部]	0.01	0.01	0.5	9	0.005	0.01	0.01	0.01
	表面処理の有無	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り
	結着材	種類	ACL						
ガラス転移温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-47	-47	-47	-47	-47	-47	-47	-47	
体積平均粒子径 [nm]	350	350	350	350	350	350	350	350	
配合量 [質量部]	6	6	6	6	6	6	6	6	
分散剤	スルホン酸基/カルボン酸 基単量体比 [-]	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	-	-	-
	重量平均分子量 [-]	6000	6000	6000	6000	6000	-	-	-
	配合量 [質量部]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-
増粘剤	種類	CMC							
	配合量 [質量部]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
濡れ剤	EO/PO [質量部]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
	ドデシルベンゼンスルホン 酸Na [質量部]	-	-	-	-	-	0.2	-	-
	ラウリン酸Na [質量部]	-	-	-	-	-	0.2	-	-
	ラウリン酸Li [質量部]	-	-	-	-	-	-	0.3	-
	ラウリルスルホン酸Li [質量部]	-	-	-	-	-	-	-	0.3
	カプリン酸Li [質量部]	-	-	-	-	-	-	-	-
	ブチル酸Li [質量部]	-	-	-	-	-	-	-	-
評価	再分散性	A	A	A	B	B	A	B	A
	ピール強度	A	A	A	B	B	B	B	B
	水分量	A	A	A	B	A	A	A	A
	サイクル特性	A	A	A	B	B	SA	A	SA

10

20

30

【 0 1 1 1 】

【表 2】

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 1	比較例 2	比較例 3
無機酸化物粒子 X	種類	α-アルミナ	α-アルミナ	α-アルミナ	酸化Mg	α-アルミナ / 酸化Mg	α-アルミナ / 酸化Mg	α-アルミナ	α-アルミナ	活性アルミナ
	体積平均粒子径 [μm]	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8/0.7	0.8/0.7	0.8	0.8	0.8
	比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	6.4	6.4	6.4	7.2	6.4/7.2	6.4/7.2	6.4	6.4	100
	配合量 [質量部]	100	100	100	100	80/20	80/20	100	100	100
	全固形分中に占める割合 [質量%]	92.5	92.5	92.5	89.9	92.4	92.5	92.4	72.4	92.4
表面処理の有無	有り	有り	有り	有り	有り	有り	無し	無し	無し	
水酸化物 Y	種類	水酸化 Al	水酸化 Al	水酸化 Al	水酸化 Mg	水酸化 Al	水酸化 Al	—	水酸化 Al	—
	体積平均粒子径 [μm]	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	—	0.8	—
	X/Y粒子径比 [—]	1.00	1.00	1.00	1.00	0.98	0.98	—	1.00	—
	配合量 [質量部]	0.01	0.01	0.01	3	0.01	0.01	—	30	—
	表面処理の有無	有り	有り	有り	有り	有り	無し	無し	無し	無し
結着材	種類	ACL	ACL	ACL	ACL	ACL	ACL	ACL	ACL	ACL
	ガラス転移温度 [°C]	-47	-47	-47	-47	-47	-47	-47	-47	-47
	体積平均粒子径 [nm]	350	350	350	350	350	350	350	350	350
	配合量 [質量部]	6	6	6	6	6	6	6	6	6
分散剤	スルホン酸基/カルボン酸基単量体比 [—]	—	—	—	—	—	—	0.25	0.25	0.25
	重量平均分子量 [—]	—	—	—	—	—	—	6000	6000	6000
	配合量 [質量部]	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5
増粘剤	種類	CMC	CMC	PVA	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC
	配合量 [質量部]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
濡れ剤	EO/Po [質量部]	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
	ドデシルベンゼンスルホン酸Na [質量部]	—	—	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—	—
	ラウリン酸Na [質量部]	—	—	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—	—
	ラウリン酸Li [質量部]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ラウリルスルホン酸Li [質量部]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	カブリン酸Li [質量部]	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—
	フタル酸Li [質量部]	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—
評価	再分散性	B	B	B	A	A	A	C	D	D
	ピール強度	C	A	A	A	A	B	C	C	C
	水分量	B	C	C	B	B	B	A	C	D
	サイクル特性	B	B	B	B	SA	A	C	C	D

10

20

30

## 【0112】

上述の表1および表2の実施例1～14および比較例1～3より、実施例1～13では、再分散性に優れる多孔膜用組成物、ピール強度に優れる多孔膜、および持ち込み水分量が低減されつつサイクル特性に優れる二次電池が得られることがわかる。また、実施例1、3～5から、金属水酸化物Yの量を調節することで、多孔膜用組成物の再分散性、多孔膜のピール強度、および二次電池のサイクル特性を更に向上させうり、また二次電池への持ち込み水分量を一層低減させうることがわかる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0113】

本発明によれば、再分散性に優れる二次電池多孔膜用組成物を提供することができる。また、本発明によれば、ピール強度に優れ、二次電池に優れたサイクル特性を発揮させる二次電池用多孔膜を提供することができる。

そして、本発明によれば、サイクル特性に優れる二次電池を提供することができる。

## 【符号の説明】

## 【0114】

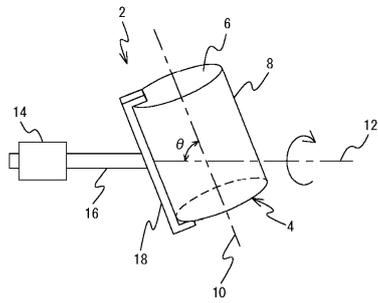
- 2：攪拌装置
- 4：保管容器下面
- 6：保管容器上面
- 8：保管容器

40

50

- 10 : 保管容器軸線
- 12 : 水平軸
- 14 : モーター
- 16 : 保管容器回転用回転軸
- 18 : 保管容器保持部

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 豊田 裕次郎  
東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内

審査官 井原 純

(56)参考文献 特開平11-283604(JP,A)  
特開2010-56037(JP,A)  
特開2010-212046(JP,A)  
国際公開第2013/133074(WO,A1)  
特開2014-182963(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 2/14-18