



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111902965 B

(45) 授权公告日 2024.02.09

(21) 申请号 201980021830.3

H01M 50/489 (2021.01)

(22) 申请日 2019.05.20

H01M 50/491 (2021.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111902965 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2020.11.06

CN 106104850 A, 2016.11.09

CN 104641490 A, 2015.05.20

(30) 优先权数据

CN 107438912 A, 2017.12.05

2018-121992 2018.06.27 JP

CN 107078259 A, 2017.08.18

2018-121993 2018.06.27 JP

JP 2013077385 A, 2013.04.25

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

JP 2003086162 A, 2003.03.20

2020.09.24

CN 106910859 A, 2017.06.30

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 1495936 A, 2004.05.12

PCT/JP2019/019847 2019.05.20

JP 2016134247 A, 2016.07.25

(87) PCT国际申请的公布数据

JP H11213979 A, 1999.08.06

W02020/003805 JA 2020.01.02

贺克武.《塑性晶体复合聚丙烯酸酯电解质制备与电化学性能研究》.中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技 II 辑.2018,全文.

(73) 专利权人 东丽株式会社

Joana V. Barbosa· Fernanda Oliveira

地址 日本东京都

等.《Synthesis and Characterization of Allyl Fatty Acid Derivatives as Reactive Coalescing Agents for Latexes》.journal of the American oil chemists society .2012,全文.

(72) 发明人 甲斐信康 加门庆一 佃明光

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 牛蔚然

审查员 李梦

(51) Int.Cl.

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 50/46 (2021.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

多孔性膜、二次电池用隔膜及二次电池

(57) 摘要

本发明的课题是,为了提供与电极的粘接性高且具有优异的电池特性的多孔性膜。解决手段是多孔性膜,其为在多孔质基材的至少一面上层叠有对电极具有粘接性的多孔质层A的多孔性膜,所述多孔性膜在由碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯中的至少1种构成的溶剂中于25℃浸渍24小时后的透气率为浸渍前的0.95倍以下且为1000sec/100cm³以下。

CN 111902965 B

1. 二次电池用隔膜, 其是使用多孔性膜而成的, 所述多孔性膜为在多孔质基材的至少一面上层叠有对电极具有粘接性的多孔质层A的多孔性膜, 所述多孔性膜在由碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯中的至少1种构成的溶剂中于25℃浸渍24小时后的透气率为浸渍前的0.95倍以下且为1000sec/100cm³以下, 并且, 所述多孔质层A在所述溶剂中于25℃浸渍24小时前后的均方根粗糙度R_q的变化率为10%以上且90%以下,

所述多孔质层A是最低成膜温度为40℃以上且60℃以下、且玻璃化转变温度为50℃以上且70℃以下的以甲基丙烯酸·丙烯酸酯为主成分的成膜树脂,

其中, 浸渍前的透气率的测定方法为:

从3片尺寸为100mm×100mm的多孔性膜试样中各自选择随机抽出的1个位置, 使用旭精工株式会社制造的王研式透气率测定装置, 按照JIS P 8117 (2009) 进行测定, 将其平均值作为浸渍前的透气率,

浸渍24小时后的透气率的测定方法为:

将3片尺寸为100mm×100mm的多孔性膜试样分别在2g的所述溶剂中于25℃浸渍24小时, 然后取出试样并干燥后, 选择各试样的随机抽出的一个位置, 使用旭精工株式会社制造的王研式透气率测定装置, 按照JIS P 8117 (2009) 进行测定, 将其平均值作为浸渍后的透气率,

均方根粗糙度R_q的变化率的测定方法为:

使用Bruker AXS公司制造的原子力显微镜对多孔质层A的表面粗糙度进行测量, 测定模式设为ScanAsyst, 且测定以5.0μm×5.0μm范围为一个视野, 测量均方根粗糙度R_{q0}, 对于从尺寸为100mm×100mm的试样中各自随机抽出的10个位置分别进行测量, 采用其平均值,

接着, 将多孔质膜切出5cm×5cm, 在25℃的气氛下在1g的所述溶剂中浸渍24小时, 然后从溶剂中取出多孔质膜, 将溶剂干燥, 得到溶剂浸渍后的多孔质膜,

然后, 将原子力显微镜的测定模式设为ScanAsyst, 且测定以5.0μm×5.0μm范围为一个视野, 对得到的溶剂浸渍后的多孔质层A的均方根粗糙度R_{q1}进行测量, 对于从尺寸为100mm×100mm的试样中各自随机的10个位置分别进行测量, 采用其平均值,

由上述均方根粗糙度R_{q0}和溶剂浸渍后的均方根粗糙度R_{q1}, 计算出均方根粗糙度R_q变化率 = {1 - (R_{q1}/R_{q0})} × 100 (%)。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用隔膜, 其中, 在所述溶剂中于25℃浸渍24小时后的均方根粗糙度R_{q1}为20nm以上且80nm以下。

3. 根据权利要求1或2所述的二次电池用隔膜, 其中, 所述多孔质层A的表面开孔率为50%以下, 所述表面开孔率的测定方法如下:

使用离子涂布机对多孔性膜的表面进行离子涂布, 制作样品, 使用Hitachi High Technologies公司制造的场发射型扫描电子显微镜, 以1.5kV的加速电压, 以2万倍的拍摄倍率对得到的样品进行观察, 得到图像数据, 以仅残留多孔质层的方式, 从得到的图像数据中截取图像, 使用MVTec公司制HALCON Ver. 10.0进行图像分析, 计算出表面开孔率, 作为图像分析方法, 首先, 相对于256灰度单色图像, 分别生成11像素平均图像A和3像素平均图像B, 计算出图像B整体的面积,

接着, 从图像B中将图像A作为差而除去, 生成图像C, 提取出亮度≥10的区域D, 将经提取的区域D分割成各块, 提取出面积≥100的区域E, 针对该区域E, 以半径为2.5像素的圆形

要素进行闭合处理,生成区域F,并以横1×纵5像素的矩形要素进行开放处理,生成区域G,由此除去纵尺寸<5的像素部,然后,将区域G分割成各块,提取出面积 ≥ 500 的区域H,由此提取出了原纤区域,

进而,在图像C中提取出图像 ≥ 5 的区域I,将区域I分割成各块,提取出面积 ≥ 300 的区域J,针对区域J,以半径为1.5像素的圆形要素进行开放处理,然后以半径为8.5像素的圆形要素进行闭合处理,生成区域K,针对区域K,提取出面积 ≥ 200 的区域L,区域L中,将面积 $\geq 4,000$ 像素的暗部用明部填充,生成区域M,由此提取出了原纤以外的未开孔部的区域,

最后,生成区域H与区域M的加和区域N,计算出加和区域N的面积,由此求出未开孔部的面积,

表面开孔率的计算通过下式算出,表面开孔率的单位为%,

表面开孔率 = [(图像B整体的面积 - 加和区域N的面积) / 图像B整体的面积] $\times 100$,

利用上述的方法,对在相同的多孔性膜中随机抽出的10个位置各自进行测定,将其平均值的值作为该样品的表面开孔率。

4. 根据权利要求1或2所述的二次电池用隔膜,其中,所述多孔质层A含有选自由丙烯酸树脂、苯乙烯树脂、氟树脂及烯炔树脂组成的组中的至少1种树脂。

5. 根据权利要求1或2所述的二次电池用隔膜,其中,所述多孔质层A的膜厚为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下。

6. 根据权利要求1或2所述的二次电池用隔膜,其中,所述多孔质层A包含无机粒子。

7. 根据权利要求1或2所述的二次电池用隔膜,其中,所述多孔质基材与所述多孔质层A之间层叠有包含无机粒子的多孔质层B。

8. 根据权利要求1或2所述的二次电池用隔膜,其中,所述多孔质层A层叠于所述多孔质基材的两面。

9. 二次电池,其是使用权利要求1或2所述的二次电池用隔膜而成的。

多孔性膜、二次电池用隔膜及二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及具有与电极的粘接性且具有优异的电池特性的多孔性膜、二次电池用隔膜及二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池这样的二次电池已广泛用于智能手机、平板电脑、移动电话、笔记本电脑、数码照相机、数码摄像机、便携式游戏机等便携式数码设备、电动工具、电动摩托车、电动辅助自行车等便携式设备、及电动汽车、混合动力车、插电式混合动力车等汽车用途等。

[0003] 锂离子电池通常具有下述构成：二次电池用隔膜和电解质介在于正极和负极之间，所述正极是在正极集电体上层叠正极活性物质而得到的，所述负极是在负极集电体上层叠负极活性物质而得到的。

[0004] 作为二次电池用隔膜，使用了聚烯烃系多孔质基材。作为二次电池用隔膜所要求的特性，可举出：在多孔结构中包含电解液、能够使离子移动的特性；以及关闭特性，即，锂离子电池异常发热时，因热而发生熔融从而使得多孔结构关闭，使离子移动停止，由此停止发电。

[0005] 此外，在二次电池的制造工序中，出于下述目的而要求含浸电解液之前的隔膜与电极的粘接性：在搬运对正极、隔膜、负极进行层叠而得到的层叠体时为了维持层叠体；或者，在将经卷绕的正极、隔膜、负极的层叠体插入于圆筒型、方型等的罐中的情况下，对层叠体进行热压之后插入，为了避免此时形状发生崩塌；或者，为了对层叠体进行热压，从而将更多的层叠体装入到罐中，来提高能量密度；以及，在层压模具中，为了在插入到外包装材之后避免形状发生变形。

[0006] 另外，另一方面，对于锂离子电池而言，还要求高输出化、长寿命化这样的优异电池特性，要求使电池特性不降低而表现出良好的电池特性。

[0007] 对于这些要求，专利文献1通过层叠包含粒子状有机粘合剂和无机填料的耐热性多孔质层，以谋求兼具离子透过性和与电极的粘接性。专利文献2中，通过层叠在耐热层上形成的粘接层，以谋求兼具与电极的粘接性和抗粘连性。另外，专利文献3中，通过层叠热塑性层（所述热塑性层中，规定了当使用原子间力显微镜（AFM）制作基于压抵力的力曲线时由所述力曲线计算出的悬臂的挠曲量），从而提高与电极的粘接性、高温保存特性。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1：日本专利第564378号公报

[0011] 专利文献2：日本专利第6191597号公报

[0012] 专利文献3：日本特开2017-147050号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 如上所述,由于二次电池的制造工序中的热压工序而要求电极与隔膜的粘接性。另外,还要求优异的电池特性,需要兼具粘接性和电池特性(放电负荷特性、充放电循环特性)。

[0015] 鉴于上述问题,本发明的目的在于提供具有与电极的粘接性,且具有优异的电池特性的多孔性膜、二次电池用隔膜及二次电池。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 对此,本申请的发明人为了提供具有与电极的粘接性,且具有优异的电池特性的多孔性膜而进行了深入研究。其结果,发现专利文献1~3这样的现有技术中,通过设置粘接层从而具有了与电极活性物质的粘接性,但通过进行热压而导致粘接层溶胀,且通过填充电极活性物质、隔膜的孔隙从而使孔隙率降低,离子输送率降低,因此导致电池特性也降低,从而提出了本发明。为了解决上述课题,本发明的多孔性膜具有以下构成。

[0018] (1) 多孔性膜,其为在多孔质基材的至少一面上层叠有对电极具有粘接性的多孔质层A的多孔性膜,所述多孔性膜在由碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯中的至少1种构成的溶剂中于25℃浸渍24小时后的透气率为浸渍前的0.95倍以下且为1000sec/100cm³以下。

[0019] (2) 根据(1)所述的多孔性膜,其中,所述多孔质层A在所述溶剂中于25℃浸渍24小时前后的均方根粗糙度(R_q)的变化率为10%以上且90%以下。

[0020] (3) 根据(1)或(2)所述的多孔性膜,其中,在所述溶剂中于25℃浸渍24小时后的均方根粗糙度(R_{q1})为20nm以上且80nm以下。

[0021] (4) 根据(1)~(3)中任一项所述的多孔性膜,其中,所述多孔质层A的表面开孔率为50%以下。

[0022] (5) 根据(1)~(4)中任一项所述的多孔性膜,其中,所述多孔质层A含有选自丙烯酸树脂、苯乙烯树脂、氟树脂及烯炔树脂组成的组中的至少1种树脂。

[0023] (6) 根据(1)~(5)中任一项所述的多孔性膜,其中,所述多孔质层A的膜厚为0.05μm以上且5μm以下。

[0024] (7) 根据(1)~(6)中任一项所述的多孔性膜,其中,所述多孔质层A包含无机粒子。

[0025] (8) 根据(1)~(6)中任一项所述的多孔性膜,其中,所述多孔质基材与所述多孔质层A之间层叠有包含无机粒子的多孔质层B。

[0026] (9) 根据(1)~(8)中任一项所述的多孔性膜,其中,所述多孔质层A层叠于所述多孔质基材的两面。

[0027] (10) 二次电池用隔膜,其是使用(1)~(9)中任一项所述的多孔性膜而成的。

[0028] (11) 二次电池,其是使用(10)所述的二次电池用隔膜而成的。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,通过制成如下多孔性膜,能够提供具有与电极的粘接性,且具有优异的电池特性的多孔性膜,该多孔性膜为在多孔质基材的至少一面上层叠有对电极具有粘接性的多孔质层A的多孔性膜,所述多孔性膜在由碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯中的至少1种构成的溶剂中于25℃浸渍24小时后的透气率为浸渍前的0.95倍以下且为1000sec/100cm³以下。通过使用本发明的多孔性膜,能够提供高生产率、高容量、高输出、长寿命的二次电池用隔膜及二次电池。

具体实施方式

[0031] 多孔性膜为在多孔质基材的至少一面上层叠有对电极具有粘接性的多孔质层A, 所述多孔性膜在由碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯中的至少1种构成的溶剂中于25℃浸渍24小时后的透气率为浸渍前的0.95倍以下且为1000sec/100cm³以下。以下,对本发明进行详细的说明。

[0032] [多孔性膜]

[0033] (透气率)

[0034] 本发明的多孔性膜在由碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯中的至少1种构成的溶剂中于25℃浸渍24小时后的透气率为浸渍前的0.95倍以下。优选为0.7倍以下,更优选为0.5倍以下,进一步优选为0.3倍以下。通过使上述透气率为浸渍前的0.95倍以下,则由碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯中的至少1种构成的溶剂的浸渍而引起的多孔化变得充分,能够得到充分的离子移动性,同时能够防止电池特性的降低。另外,浸渍于上述溶剂后的多孔性膜的透气率为1000sec/100cm³以下。更优选为500sec/100cm³以下,进一步优选为300sec/100cm³以下。上述透气率为1000sec/100cm³以下时,能够得到充分的离子移动性,同时能够防止电池特性的降低。在上述透气率大于1000sec/100cm³的情况下,有时无法得到充分的离子移动性,电池特性降低。

[0035] 浸渍的溶剂的种类为作为构成二次电池的非水电解液的链状碳酸酯的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯。可以单独使用1种,也可以根据用途组合2种以上。进而可以与碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯等环状碳酸酯组合。这种情况下,碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯的链状碳酸酯的合计体积比率优选为20%以上。进一步优选为35%以上,更优选为50%以上。上述体积比率为20%以上时,能够兼具多孔质层A的溶解性和电池特性。

[0036] 另外,浸渍于溶剂前的透气率优选为100sec/100cm³以上,更优选为500sec/100cm³以上,进一步优选为1000sec/100cm³以上。通过使浸渍于溶剂前的透气率为100sec/100cm³以上,具有粘接性的部分与电极的接触面积增大,因此通过二次电池的制造工序(电解液注液前)中的热压工序,能够得到与电极的充分的粘接性。

[0037] [多孔质层A]

[0038] (多孔质结构)

[0039] 多孔质层A具有多孔质结构。所谓多孔质结构,是指结构内具有空隙的结构。多孔质层A优选在上述溶剂中于25℃浸渍24小时前后的均方根粗糙度(Rq)变化率为10%以上且90%以下。在溶剂中于25℃浸渍24小时前后的均方根粗糙度(Rq)变化率为10%以上时,能够得到充分的离子移动性,同时能够防止电池特性的降低。另一方面,上述变化率为90%以下时,多孔质层A不会过多地溶解于溶剂中,能够防止离子输送率的降低,能够提高电池特性。均方根粗糙度(Rq)变化率规定为如下比率:将在上述溶剂中于25℃浸渍24小时前的均方根粗糙度设为Rq₀,将浸渍后的均方根粗糙度设为Rq₁时的比率{1 - (Rq₁/Rq₀)} × 100(%)。均方根粗糙度(Rq)变化率是表示在上述溶剂中于25℃浸渍24小时的情况下的结构变化的数值,因此能够表示多孔质层A的溶胀及溶解程度。均方根粗糙度(Rq)变化率优选为20%以上且80%以下,进一步优选为30%以上且70%以下。

[0040] 另外,在上述溶剂中于25℃浸渍24小时后的均方根粗糙度(Rq₁)优选为20nm以上

且80nm以下。更优选为30nm以上且70nm以下,进一步优选为40nm以上且60nm以下。通过使均方根粗糙度(Rq_1)为20nm以上,则多孔质层A不会过多地溶解于溶剂中,同时能够防止离子输送率的降低,能够提高电池特性。另一方面,通过使均方根粗糙度(Rq_1)为80nm以下时,能够使多孔质层A的表面结构均匀,能够提高电池特性。均方根粗糙度(Rq)使用后述的实施例中记载的方法测定。

[0041] 多孔质层A的表面开孔率优选为50%以下。更优选为40%以下,进一步优选为30%以下。多孔质层A的表面开孔率为50%以下的情况下,通过增大有机树脂与电极的接触面积,有时能够得到与电极的充分的粘接性。多孔质层的表面开孔率使用以下的方法求出。对于多孔质层的表面,进行离子涂布,从场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM)获得表面的图像数据。根据得到的图像数据进行图像分析,通过从图像整体减去未开孔的部分,能够计算出开孔部的面积,得到表面开孔率。

[0042] 多孔质层A的膜厚优选为0.05 μm 以上且5 μm 以下。更优选为0.2 μm 以上且3 μm 以下。进一步优选为0.5 μm 以上且2 μm 以下。此处所谓的多孔质层A的膜厚,在多孔质基材的一面具有多孔质层A的多孔性膜的情况下,是指该多孔质层A的膜厚;在多孔质基材的两面具有多孔质层A的多孔性膜的情况下,是指该两面的多孔质层A的膜厚的合计。多孔质层A的膜厚为0.05 μm 以上时,能够得到与电极的充分的粘接性。另外,上述膜厚为5 μm 以下时,能够减少多孔质层A的膜厚,能够提高电池特性。另外,在成本方面也有利。

[0043] (有机树脂)

[0044] 本发明中的多孔质层A以有机树脂作为主成分。本发明中的有机树脂优选为通过热处理而使有机树脂自身形成薄膜的成膜树脂。作为此处所述的成膜树脂,优选为最低成膜温度为-20 $^{\circ}\text{C}$ 以上且100 $^{\circ}\text{C}$ 以下、并且玻璃化转变温度为-30 $^{\circ}\text{C}$ 以上且100 $^{\circ}\text{C}$ 以下的树脂。更优选最低成膜温度为0 $^{\circ}\text{C}$ 以上且90 $^{\circ}\text{C}$ 以下、并且玻璃化转变温度为0 $^{\circ}\text{C}$ 以上且90 $^{\circ}\text{C}$ 以下,进一步优选为最低成膜温度为30 $^{\circ}\text{C}$ 以上且80 $^{\circ}\text{C}$ 以下、并且玻璃化转变温度为15 $^{\circ}\text{C}$ 以上且80 $^{\circ}\text{C}$ 以下。此处所谓的最低成膜温度,是指例如按照“JIS K6828-2白化温度和最低成膜温度的求出方法”的规定,对树脂乳液进行干燥时,形成没有裂纹的均匀皮膜的最低温度。另外,所谓玻璃化转变温度,是指例如在按照“JIS K7121:2012塑料的转变温度测定方法”的规定的差示扫描量热测定(DSC)中,将使首先升温、进行冷却之后的第2次升温时低温侧的基线朝向高温侧延长而得到的直线与、在玻璃化转变的阶梯状变化部分的曲线的梯度成为最大的点处引出的切线的交点作为玻璃化转变温度。

[0045] 通过使有机树脂为最低成膜温度为-20 $^{\circ}\text{C}$ 以上且100 $^{\circ}\text{C}$ 以下、并且玻璃化转变温度为-30 $^{\circ}\text{C}$ 以上且100 $^{\circ}\text{C}$ 以下的树脂,能够得到与电极的高粘接性,因而优选。对于使电极与多孔性膜粘接的工序而言,大多使用热压工序,但此时,为最低成膜温度为-20 $^{\circ}\text{C}$ 以上且100 $^{\circ}\text{C}$ 以下、并且玻璃化转变温度为-30 $^{\circ}\text{C}$ 以上且100 $^{\circ}\text{C}$ 以下的树脂时,多孔质层的一部分因热或压制而进入电极的活性物质间的间隙,表现出锚定效果,从而能够与电极粘接,因而优选。有机树脂为具有超过100 $^{\circ}\text{C}$ 的最低成膜温度的树脂的情况下,有时无法得到与电极的充分的粘接性。

[0046] 作为构成多孔质层A的有机树脂,可举出丙烯酸树脂、聚乙烯、聚丙烯等烯烃树脂、苯乙烯树脂、交联聚苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物、聚酰亚胺、氟树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、聚丙烯腈、硅树脂、氨基甲酸酯树脂、聚碳酸酯、羧甲基纤维素树脂等,这些

中可以仅使用1种,也可以组合多种使用。这些中,从与电极的粘接性的方面考虑,优选使用例如丙烯酸树脂、烯炔树脂、苯乙烯树脂、氟树脂及氨基甲酸酯树脂、聚丙烯腈,进一步优选丙烯酸树脂、苯乙烯树脂、氟树脂。这些有机树脂可以使用1种或根据需要混合2种以上使用。

[0047] 对于构成多孔质层A的有机树脂的形状,没有特别限制,但从通过多孔化而提高电池性能的观点考虑,优选为粒子形状。该粒子的形状没有特别限制,可以为球状、多边形状、扁平状、纤维状等中的任意,但本发明从表面修饰性、分散性、涂布性的观点考虑,优选为球状,特别是越接近正球越优选。有机树脂为粒子形状的情况下,粒子的平均粒径优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $3\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $1\mu\text{m}$ 以下。平均粒径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上的情况下,能够防止多孔质结构变得致密,能够降低透气率。另外,由于孔隙直径变大,因此能够防止电解液的含浸性降低,能够提高生产率。另外,粒子的平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下的情况下,能够减小多孔质层的膜厚,能够提高电池特性。

[0048] 需要说明的是,对于粒子的平均粒径而言,对由多孔质层表面的显微镜观察所观察到的粒子,描绘完全包围上述粒子的面积最小的正方形或长方形,即描绘粒子的端部与正方形或长方形的4边相接的正方形或长方形,正方形的情况下,将1边的长度设为粒径,长方形的情况下,将长边的长度(长轴直径)设为粒径,对随机抽出的100个粒子,测定各自的粒径,将其平均值设为平均粒径。

[0049] 多孔质层A中的有机树脂的含量优选为100质量%的多孔质层整体中的1质量%以上且100质量%以下,更优选为5质量%以上且100质量%以下。进一步优选为10质量%以上且100质量%以下。通过使多孔质层A中的有机树脂的含量为1质量%以上,能够得到与电极的充分的粘接性。

[0050] (无机粒子)

[0051] 多孔质层A也可以含有无机粒子。通过使多孔质层包含无机粒子,能够赋予热尺寸稳定性以及抑制由异物导致的短路。

[0052] 具体而言,作为无机粒子,可举出氧化铝、勃姆石、二氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化铁、氧化镁等无机氧化物粒子、氮化铝、氮化硅等无机氮化物粒子、氟化钙、氟化钡、硫酸钡等难溶性的离子结晶粒子等。这些粒子可以使用1种,也可混合2种以上使用。

[0053] 所使用的无机粒子的平均粒径优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下。更优选为 $0.10\mu\text{m}$ 以上且 $3.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.20\mu\text{m}$ 以上且 $1.0\mu\text{m}$ 以下。无机粒子的平均粒径为 $0.05\mu\text{m}$ 以上时,能够防止多孔质层变得致密,能够降低透气率。另外,由于孔隙直径变大,因此能够防止电解液的含浸性的降低,能够提高生产率。无机粒子的平均粒径为 $5.0\mu\text{m}$ 以下时,能够得到充分的尺寸稳定性,另外能够减小多孔质层的膜厚,能够提高电池特性。

[0054] 作为所使用的粒子的形状,可举出球状、板状、针状、棒状、椭圆状等,可以是任意的形状。其中,从表面修饰性、分散性、涂布性的观点考虑,优选为球状。

[0055] 需要说明的是,对于粒子的平均粒径而言,对由多孔质层表面的显微镜观察所观察到的粒子,描绘完全包围上述粒子的面积最小的正方形或长方形,即描绘粒子的端部与正方形或长方形的4边相接的正方形或长方形,正方形的情况下,将1边的长度设为粒径,长方形的情况下,将长边的长度(长轴直径)设为粒径,对随机抽出的100个粒子,测定各自的粒径,将其平均值设为平均粒径。

[0056] 含有无机粒子的情况下,优选相对于多孔质层A整体而言的无机粒子的含量为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上。相对于多孔质层A整体而言的无机粒子的含量为50质量%以上时,能够充分得到热尺寸稳定性以及抑制由异物导致的短路。

[0057] (粘合剂)

[0058] 为了使构成多孔质层A的有机树脂与无机粒子粘结,多孔质层A还可以含有粘合剂树脂。作为粘合剂树脂,优选为对电池的电解液不溶,且在该电池的使用范围内电化学性稳定的树脂。

[0059] 例如,可举出聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚四氟乙烯、聚砜、聚酮、聚醚酮、聚碳酸酯、聚缩醛、聚乙烯醇、聚乙二醇、纤维素醚、海藻酸钠、丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸等树脂。这些粘合剂树脂可以使用1种,或根据需要混合2种以上使用。

[0060] (多孔质层A的形成)

[0061] 本发明的多孔性膜在多孔质基材的至少一面上层叠有多孔质层A,在由碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯中的至少1种构成的溶剂中于25℃浸渍24小时后的透气率为浸渍前的0.95倍以下且为1000sec/100cm³以下,由此具有与电极的粘接性,且具有优异的电池特性,以下对多孔质层A的制造方法进行说明。

[0062] 通过将构成多孔质层A的有机树脂以规定的浓度进行分散,从而制备水系分散涂布液。水系分散涂布液是通过将有机树脂在溶剂中进行分散、悬浊或乳化而制备的。作为水系分散涂布液的溶剂,至少可使用水,另外也可以添加水以外的溶剂。作为水以外的溶剂,只要是有机树脂不溶的、且能够以固体状态分散、悬浊或乳化的溶剂,则没有特别限定。例如,可举出甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、四氢呋喃、甲基乙基酮、乙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基甲酰胺等有机溶剂。从对环境的影响低、安全性及经济性的观点考虑,优选为将有机树脂在水、或者水与醇的混合液中乳化而成的水系乳液。

[0063] 另外,根据需要,涂布液中可以添加成膜助剂、分散剂、增稠剂、稳定剂、消泡剂、流平剂等。成膜助剂是用于调节有机树脂的成膜性、提高与多孔质基材的密合性而添加的,具体可举出丙二醇、二甘醇、乙二醇、丁基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂、乙酸溶纤剂、酯醇(Texanol)等。这些成膜助剂可以使用1种,或根据需要混合2种以上使用。相对于涂布液总量而言的成膜助剂的添加量优选为0.1质量%以上且10质量%以下,更优选为1质量%以上且8质量%以下,进一步优选为2质量%以上且6质量%以下。通过使成膜助剂的添加量为0.1质量%以上,则能够得到充分的成膜性;通过使成膜助剂的添加量为10质量%以下,则将涂布液涂布于多孔质基材时,能够防止涂布液对多孔质基材的含浸,能够提高生产率。成膜助剂的添加量小于0.1质量%的情况下,有无法得到充分的成膜性的情况;超过10质量%的情况下,将涂布液涂布于多孔质基材时,有涂布液含浸于多孔质基材,生产率降低的情况。

[0064] 作为涂布液的分散方法,例如可举出球磨机、珠磨机、砂磨机、辊磨机、均化器、超声波均化器、高压均化器、超声波装置、油漆摇动器(paint shaker)等。也可以将上述多种混合分散机组合而阶段性地进行分散。

[0065] 接着,将得到的涂布液涂布于多孔质基材上,并进行干燥,将多孔质层层叠。作为

涂布方法,例如,可利用浸涂、凹版涂布、缝模涂布、刮涂、逗号涂布、吻涂、辊涂、棒涂、吹喷涂布、浸涂、旋涂、丝网印刷、喷墨印刷、移印、其他种类的印刷等。并不限于这些,根据使用的有机树脂、粘合剂、分散剂、流平剂、使用的溶剂、基材等优选条件来选择涂布方法即可。另外,为了提高涂布性,例如,可以对多孔质基材进行电晕处理、等离子体处理等涂布面的表面处理。

[0066] [多孔质层B]

[0067] 本发明的多孔性膜可以在多孔质基材与多孔质层A之间层叠包含无机粒子的多孔质层B。多孔质层B中使用与多孔质层A相同的无机粒子、粘合剂及其他添加剂即可。另外,多孔质层B可以为一面,也可以为两面。

[0068] 多孔质层B中所含的无机粒子为50质量%以上,优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上。多孔质层B中所含的无机粒子为50质量%以上时,能够得到充分的热尺寸稳定性,同时能够对由异物导致的短路进行抑制。

[0069] 上述多孔质层B的层叠方法没有特别限定,可举出:将包含无机粒子、粘合剂树脂、其他添加剂及溶剂的涂布液直接涂布于多孔质基材上并除去溶剂的方法;将多孔质基材浸渍于涂布液中,进行浸涂后除去溶剂的方法;等。

[0070] 在多孔质基材与多孔质层A之间层叠多孔质层B的情况下,可以在多孔质基材上层叠多孔质层B之后层叠多孔质层A;或者可以在涂布多孔质层B的涂布液后,进而涂布多孔质层A的涂布液并进行干燥,从而层叠;或者可以通过多层模涂等在多孔质基材上同时涂布多孔质层B和多孔质层A,进行层叠。

[0071] 多孔质层B的膜厚为0.5 μm 以上,优选为1 μm 以上,更优选为2 μm 以上。多孔质层B的膜厚为0.5 μm 时,能够得到充分的热尺寸稳定性,同时能够进行对由异物导致的短路的抑制。

[0072] 需要说明的是,多孔质层B的膜厚作为对截面进行显微镜观察,在其观察区域内从多孔质基材与多孔质层B的界面至多孔质层A与多孔质层B的界面的垂直距离进行测定。

[0073] [多孔质基材]

[0074] 本发明中,多孔质基材是内部具有孔隙的基材。另外,本发明中,作为多孔质基材,例如可举出在内部具有孔隙的多孔膜、无纺布、或者由纤维状物形成的多孔膜片材等。作为构成多孔质基材的材料,优选由为电绝缘性、且电稳定、在电解液中也稳定的树脂构成。另外,从赋予关闭功能的观点考虑,所使用的树脂优选是熔点为200 $^{\circ}\text{C}$ 以下的热塑性树脂。此处的关闭功能是指下述功能:锂离子电池异常发热时,因热而发生熔融从而将多孔结构关闭,使离子移动停止,从而停止发电。

[0075] 作为热塑性树脂,例如可举出聚烯烃系树脂,上述多孔质基材优选为聚烯烃系多孔质基材。另外,上述聚烯烃系多孔质基材更优选是熔点为200 $^{\circ}\text{C}$ 以下的聚烯烃系多孔质基材。作为聚烯烃系树脂,具体而言,可举出聚乙烯、聚丙烯、其共聚物、及将它们组合而成的混合物等,例如可举出含有90质量%以上的聚乙烯的单层多孔质基材、由聚乙烯和聚丙烯形成的多层多孔质基材等。

[0076] 作为多孔质基材的制造方法,可举出:通过将聚烯烃系树脂制成片材后进行拉伸从而使其多孔质化的方法;通过使聚烯烃系树脂溶解于液体石蜡等溶剂中并制成片材后提取溶剂从而使其多孔质化的方法。

[0077] 多孔质基材的厚度优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。多孔质基材的厚度为 $50\mu\text{m}$ 以下时,能够降低多孔质基材的内部阻力。另外,多孔质基材的厚度为 $3\mu\text{m}$ 以上时,制造变得容易,并且能够得到充分的力学特性。

[0078] 多孔质基材的透气率优选为50秒/ 100cm^3 以上且1,000秒/ 100cm^3 以下。更优选为50秒/ 100cm^3 以上且500秒/ 100cm^3 以下。透气率为1,000秒/ 100cm^3 以下时,能够得到充分的离子移动性,能够提高电池特性。为50秒/ 100cm^3 以上时,能够得到充分的力学特性。

[0079] [二次电池]

[0080] 本发明的多孔性膜能够合适地用于锂离子电池等二次电池用隔膜。锂离子电池为下述构成:二次电池用隔膜和电解质介在于正极与负极之间,所述正极是在正极集电体上层叠正极活性物质而得到的,所述负极是在负极集电体上层叠负极活性物质而得到的。

[0081] 正极是将包含活性物质、粘合剂树脂及导电助剂的正极材料层叠于集电体上而得到的,作为活性物质,可举出 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 等层状结构的含锂过渡金属氧化物、 LiMn_2O_4 等尖晶石型锰氧化物、及 LiFePO_4 等铁系化合物等。作为粘合剂树脂,使用耐氧化性高的树脂即可。具体而言,可举出氟树脂、丙烯酸树脂、苯乙烯-丁二烯树脂等。作为导电助剂,可使用炭黑、石墨等碳材料。作为集电体,优选为金属箔,尤其是经常使用铝。

[0082] 负极是将包含活性物质及粘合剂树脂的负极材料层叠于集电体上而得到的,作为活性物质,可举出人造石墨、天然石墨、硬碳、软碳等碳材料、锡、硅等的锂合金系材料、Li等金属材料、及钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)等。作为粘合剂树脂,可使用氟树脂、丙烯酸树脂、苯乙烯-丁二烯树脂等。作为集电体,优选为金属箔,尤其是经常使用铜箔。

[0083] 电解液成为二次电池中在正极与负极之间使离子移动的场所,构成为使电解质溶解于有机溶剂中。作为电解质,可举出 LiPF_6 、 LiBF_4 及 LiClO_4 等,从在有机溶剂中的溶解性、离子电导率的观点考虑,优选使用 LiPF_6 。作为有机溶剂,可举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等,可以混合2种以上的这些有机溶剂而使用。

[0084] 作为二次电池的制作方法,首先将活性物质和导电助剂分散于粘合剂溶液中而制备电极用涂布液,将该涂布液涂布于集电体上,使溶剂干燥,由此分别得到正极、负极。干燥后的涂布膜的膜厚优选为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。在得到的正极与负极之间,以与各电极的活性物质层接触的方式配置二次电池用隔膜,封入至铝层压膜等外包装材料,注入电解液后设置负极引线、安全阀,将外包装材料密封。以这样的方式得到的二次电池的与电极的粘接性高,并且具有优异的电池特性,另外,能够以低成本制造。

[0085] 实施例

[0086] 以下,通过实施例具体地说明本发明,但本发明并不受其任何限制。以下示出本实施例中使用的测定方法。

[0087] [测定方法]

[0088] (1) 初始透气率

[0089] 从3片尺寸为 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的试样中各自选择随机抽出的1个位置,使用王研式透气率测定装置(旭精工(株)公司制EG01-5-1MR),按照JIS P 8117(2009)进行测定,将其平均值作为透气率(秒/ 100cm^3)。

[0090] (2) 溶剂浸渍后的透气率变化率

[0091] 将3片尺寸为100mm×100mm的试样分别在2g的由碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯中的至少1种构成的溶剂中于25℃浸渍24小时。然后,取出试样并干燥后,选择各样品的随机抽出的一个位置,使用王研式透气率测定装置(旭精工(株)公司制EG01-5-1MR),按照JIS P 8117(2009)进行测定,将其平均值作为透气率(秒/100cm³)。使用所得透气率和热处理后的透气率,由下式计算出溶剂浸渍后的透气率变化率。

[0092] 溶剂浸渍后的透气率变化率=溶剂浸渍后的透气率/初始透气率

[0093] (3) 均方根粗糙度(Rq)

[0094] 使用Bruker AXS(株)制的AFM(Dimension icon(自2006年制造的产品))对多孔质层A的表面粗糙度进行测量。测定模式设为ScanAsyst,且测定以5.0μm×5.0μm范围为一个视野,测量均方根粗糙度(Rq₀)。对于从尺寸为100mm×100mm的试样中各自随机抽出的10个位置分别进行测量,采用其平均值。

[0095] 接着,将多孔质膜切出5cm×5cm,在25℃的气氛下在1g的由碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯中的至少1种构成的溶剂中浸渍24小时。然后,从溶剂中取出多孔质膜,将溶剂干燥,得到溶剂浸渍后的多孔质膜。

[0096] 然后,将AFM的测定模式设为ScanAsyst,且测定以5.0μm×5.0μm范围为一个视野,对得到的溶剂浸渍后的多孔质层A的均方根粗糙度(Rq₁)进行测量。对于从尺寸为100mm×100mm的试样中各自随机的10个位置分别进行测量,采用其平均值。由上述Rq₀和Rq₁,计算出均方根粗糙度(Rq)变化率={1-(Rq₁/Rq₀)}×100(%)。

[0097] (4) 多孔质层A的表面开孔率

[0098] 使用离子涂布机对多孔性膜的表面进行离子涂布,制作样品。使用Hitachi High Technologies公司制场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM)S4800,以1.5kV的加速电压,以2万倍的拍摄倍率对得到的样品进行观察,得到图像数据(未显示比例尺等的、仅观察部的图像)。以仅残留多孔质层的方式,从得到的图像数据中截取图像,使用MVTec公司制HALCON Ver.10.0进行图像分析,计算出表面开孔率。作为图像分析方法,首先,相对于256灰度单色图像,分别生成11像素平均图像A和3像素平均图像B,计算出图像B整体的面积(Area_all)。

[0099] 接着,从图像B中将图像A作为差而除去,生成图像C,提取出亮度≥10的区域D。将经提取的区域D分割成各块,提取出面积≥100的区域E。针对该区域E,以半径为2.5像素的圆形要素进行闭合处理,生成区域F,并以横1×纵5像素的矩形要素进行开放处理,生成区域G,由此除去纵尺寸<5的像素部。然后,将区域G分割成各块,提取出面积≥500的区域H,由此提取出了原纤区域。

[0100] 进而,在图像C中提取出图像≥5的区域I,将区域I分割成各块,提取出面积≥300的区域J。针对区域J,以半径为1.5像素的圆形要素进行开放处理,然后以半径为8.5像素的圆形要素进行闭合处理,生成区域K,针对区域K,提取出面积≥200的区域L。区域L中,将面积≥4,000像素的暗部用明部填充,生成区域M,由此提取出了原纤以外的未开孔部的区域。

[0101] 最后,生成区域H与区域M的加和区域N,计算出加和区域N的面积(Area_closed),由此求出未开孔部的面积。需要说明的是,表面开孔率的计算通过下式算出。

[0102] 表面开孔率(%)=[(Area_all-Area_closed)/Area_all]×100利用上述的方法,对在相同的多孔性膜中随机抽出的10个位置各自进行测定,将其平均值的值作为该样品的表面开孔率(%)。

[0103] (5) 多孔质层A的膜厚

[0104] 用切片机制出样品截面,用场发射型扫描电子显微镜((株)日立制作所制S-800、加速电压26kV)对该截面进行观察,将距与多孔质基材的界面最高的距离作为厚度,一面的情况下仅测量一面,两面的情况下测量两面并将其合计作为多孔质层A的膜厚。对从尺寸为100mm×100mm的样品中随机抽出的5个位置分别进行测量,取平均值。

[0105] (6) 与电极的粘接性

[0106] 将活性物质为 $\text{Li}(\text{Ni}_{5/10}\text{Mn}_{2/10}\text{Co}_{3/10})\text{O}_2$ 、粘合剂为偏二氟乙烯树脂、导电助剂为乙炔黑和石墨的正极15mm×100mm与多孔性膜以活性物质与多孔质层接触的方式进行设置,用热辊压机以0.5MPa、80℃、0.2m/分钟的条件进行热压,用镊子手动剥离,以下述4个阶段对粘接强度进行评价。同样,对活性物质为石墨、粘合剂为偏二氟乙烯树脂、导电助剂为炭黑的负极与多孔性膜的粘接强度也进行测定,并进行正极及负极各自的评价,作为粘接强度。

[0107] • 粘接强度A:电极与多孔性膜侧在强力下剥离

[0108] • 粘接强度B:电极与多孔性膜在稍强的力下剥离

[0109] • 粘接强度C:电极与多孔性膜在较弱的力下剥离

[0110] • 粘接强度D:电极与多孔性膜在极弱的力下剥离。

[0111] (7) 电池制作

[0112] 关于正极片材,使用行星式搅拌机,使作为正极活性物质的 $\text{Li}(\text{Ni}_{5/10}\text{Mn}_{2/10}\text{Co}_{3/10})\text{O}_2$ 92质量份、作为正极导电助剂的乙炔黑和石墨各2.5质量份、作为正极粘结剂的聚偏二氟乙烯3质量份分散于N-甲基-2-吡咯烷酮中从而得到正极浆料,将该正极浆料涂布于铝箔上,进行干燥、压延,从而进行制作(涂布单位面积重量:9.5mg/cm²)。

[0113] 将该正极片材切出为40mm×40mm。此时,关于没有附着活性物质层的集电用的极耳粘接部,在上述活性物质面的外侧按照成为5mm×5mm的尺寸的方式切出。将宽度5mm、厚度0.1mm的铝制的极耳超声波焊接于极耳粘接部。

[0114] 关于负极片材,使用行星式搅拌机,使作为负极活性物质的天然石墨98质量份、作为增稠剂的羧甲基纤维素1质量份、作为负极粘结剂的苯乙烯-丁二烯共聚物1质量份分散于水中从而得到负极浆料,将该负极浆料涂布于铜箔上,进行干燥、压延,从而进行制作(涂布单位面积重量:5.5mg/cm²)。

[0115] 将该负极片材切出为45mm×45mm。此时,关于没有附着活性物质层的集电用的极耳粘接部,在上述活性物质面的外侧按照成为5mm×5mm的尺寸的方式切出。将与正极极耳为相同尺寸的铜制的极耳超声波焊接于极耳粘接部。

[0116] 接着,将多孔性膜切出为55mm×55mm,在多孔性膜的两面,按照使活性物质层隔着多孔性膜的方式叠置上述正极和负极,按照正极涂布部全都与负极涂布部相对的方式配置而获得电极组。在1片90mm×200mm的铝层压膜中夹入上述正极·负极·多孔性膜,将铝层压膜的长边弯折,将铝层压膜的长边2边进行热熔接,制成为袋状。

[0117] 使用了如下制作的电解液:按照成为浓度1摩尔/升的方式使作为溶质的 LiPF_6 溶解在碳酸亚乙酯:碳酸二乙酯=1:1(体积比)的混合溶剂中,制作出电解液。在制成为袋状的铝层压膜中注入1.5g电解液,一边进行减压含浸一边将铝层压膜的短边部进行热熔接而制成层压型电池。

[0118] (8) 放电负荷特性

[0119] 利用下述步骤对放电负荷特性进行试验,以放电容量保持率进行评价。

[0120] 使用上述层压型电池,在25℃下,测定以0.5C放电时的放电容量、以及以10C放电时的放电容量,按照(10C时的放电容量)/(0.5C时的放电容量)×100来计算放电容量保持率。此处,充电条件设为0.5C、4.3V的恒定电流充电,放电条件设为2.7V的恒定电流放电。制作5个上述层压型电池,将去除了放电容量保持率成为最大、最小的结果之后的3个测定结果的平均值作为容量保持率。将放电容量保持率小于50%的情况设为D,将50%以上且小于55%的情况设为C,将55%以上且小于60%的情况设为B,将60%以上的情况设为A。

[0121] (9) 充放电循环特性

[0122] 利用下述步骤对充放电循环特性进行试验,以放电容量保持率进行评价。

[0123] <第1~300个循环>

[0124] 将充电、放电设为1个循环,将充电条件设为2C、4.3V的恒定电流充电,将放电条件设为2C、2.7V的恒定电流放电,在25℃下反复进行300次充放电。

[0125] <放电容量保持率的计算>

[0126] 按照(第300个循环的放电容量)/(第1个循环的放电容量)×100而算出放电容量保持率。制作5个上述层压型电池,将去除了放电容量保持率成为最大、最小的结果之后的3个测定结果的平均值作为容量保持率。将放电容量保持率小于50%的情况设为D,将50%以上且小于60%的情况设为C,将60%以上且小于70%的情况设为B,将70%以上的情况设为A。

[0127] (实施例1)

[0128] 通过乳化聚合,制备分散有成膜粒子(该成膜粒子的主成分为甲基丙烯酸·丙烯酸酯、最低成膜温度为5℃、玻璃化转变温度为20℃、平均粒径为0.15μm)的水系乳液涂布液。使用线棒将该涂布液在聚乙烯多孔质基材(厚度7μm、透气率110秒/100cm³)上进行两面涂布,在热风烘箱(干燥设定温度50℃)内进行干燥直至所含溶剂挥发,形成多孔质层A,得到本发明的多孔性膜。多孔性膜的制造条件示于表1中。对于所得多孔性膜,初始透气率、溶剂浸渍后的透气率变化率(溶剂:碳酸二乙酯)、溶剂浸渍后的均方根粗糙度(Rq₁)(溶剂:碳酸二乙酯)、均方根粗糙度(Rq)变化率、多孔质层A的膜厚、多孔质层A的表面开孔率、与电极的粘接性、放电负荷特性及循环特性的测定结果示于表2中。

[0129] (实施例2)

[0130] 除使用最低成膜温度为80℃、玻璃化转变温度为100℃的成膜粒子以外,通过与实施例1同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0131] (实施例3)

[0132] 除使用最低成膜温度为30℃、玻璃化转变温度为40℃的成膜粒子以外,通过与实施例1同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0133] (实施例4)

[0134] 将作为无机粒子的氧化铝粒子(平均粒径0.4μm)95质量%、作为粘合剂的丙烯酸树脂5质量%分散于水中,制备涂布液B。使用线棒将该涂布液涂布于聚乙烯多孔质基材(厚度7μm、透气率110秒/100cm³)的一面,在热风烘箱(干燥设定温度50℃)内进行干燥直至所含溶剂挥发,形成多孔质层B。然后,将实施例1中制备的涂布液涂布于多孔质层B上以及聚

乙烯多孔质基材的没有形成多孔质层B的一侧,在热风烘箱(干燥设定温度50℃)内进行干燥直至所含溶剂挥发,形成多孔质层A,得到本发明的多孔性膜。

[0135] (实施例5)

[0136] 除浸渍的溶剂中使用碳酸二甲酯以外,通过与实施例1同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0137] (实施例6)

[0138] 除浸渍的溶剂中使用碳酸甲乙酯以外,通过与实施例1同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0139] (实施例7)

[0140] 除浸渍的溶剂使用通过以下的制作方法得到的混合液以外,通过与实施例1同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0141] 所使用的浸渍溶剂的制作方法:在1kg的本发明的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的体积比为1:1的混合溶剂中溶解1.0mol的六氟磷酸锂(LiPF₆)制作混合液。

[0142] (实施例8)

[0143] 除使用最低成膜温度为40℃、玻璃化转变温度为50℃的成膜粒子以外,通过与实施例1同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0144] (实施例9)

[0145] 除使用最低成膜温度为45℃、玻璃化转变温度为70℃的成膜粒子以外,通过与实施例1同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0146] (实施例10)

[0147] 除使用最低成膜温度为60℃、玻璃化转变温度为85℃的成膜粒子以外,通过与实施例1同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0148] (实施例11)

[0149] 除使用最低成膜温度为15℃、玻璃化转变温度为18℃的成膜粒子以外,通过与实施例1同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0150] (实施例12)

[0151] 除按照多孔质层A的膜厚成为5.0μm的方式进行涂布以外,通过与实施例8同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0152] (实施例13)

[0153] 除按照多孔质层A的膜厚成为2.0μm的方式进行涂布以外,通过与实施例8同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0154] (实施例14)

[0155] 除按照多孔质层A的膜厚成为0.05μm的方式进行涂布以外,通过与实施例8同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0156] (实施例15)

[0157] 将作为无机粒子的氧化铝粒子(平均粒径0.4μm)95质量%、作为粘合剂的丙烯酸树脂5质量%分散于水中,制备涂布液B。使用线棒将该涂布液涂布于聚乙烯多孔质基材(厚度7μm、透气率110秒/100cm³)的一面,在热风烘箱(干燥设定温度50℃)内进行干燥直至所含溶剂挥发,形成多孔质层B。然后,将实施例8中制备的涂布液涂布于多孔质层B上以及聚

乙烯多孔质基材的没有形成多孔质层B的一侧,在热风烘箱(干燥设定温度50℃)内进行干燥直至所含溶剂挥发,形成多孔质层A,得到本发明的多孔性膜。

[0158] (实施例16)

[0159] 除浸渍的溶剂使用碳酸二甲酯以外,通过与实施例8同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0160] (实施例17)

[0161] 除浸渍的溶剂使用碳酸甲乙酯以外,通过与实施例8同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0162] (实施例18)

[0163] 除浸渍的溶剂使用通过以下的制作方法得到的混合液以外,通过与实施例8同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0164] 所使用的浸渍溶剂的制作方法:在1kg的本发明的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的体积比为1:1的混合溶剂中溶解1.0mol的六氟磷酸锂(LiPF₆)制作混合液。

[0165] (实施例19)

[0166] 除使用作为无机粒子的硫酸钡(平均粒径0.3μm)以外,通过与实施例15同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0167] (实施例20)

[0168] 除使用作为无机粒子的勃姆石(平均粒径0.4μm)以外,通过与实施例15同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0169] (实施例21)

[0170] 除使用如下水系乳液涂布液以外,通过与实施例1同样的方法,得到本发明的多孔性膜,所述水系乳液涂布液中,以质量%比30/45/25分散有最低成膜温度为40℃、玻璃化转变温度为50℃的成膜粒子,最低成膜温度为60℃、玻璃化转变温度为85℃的成膜粒子及最低成膜温度为80℃、玻璃化转变温度为75℃的成膜粒子。

[0171] (实施例22)

[0172] 将作为无机粒子的氧化铝粒子(平均粒径0.4μm)95质量%、作为粘合剂的丙烯酸树脂5质量%分散于水中,制备涂布液B。使用线棒将该涂布液涂布于聚乙烯多孔质基材(厚度7μm、透气率110秒/100cm³)的一面,在热风烘箱(干燥设定温度50℃)内进行干燥直至所含溶剂挥发,形成多孔质层B。然后,将实施例21中制备的涂布液涂布于多孔质层B上以及聚乙烯多孔质基材的没有形成多孔质层B的一侧,在热风烘箱(干燥设定温度50℃)内进行干燥直至所含溶剂挥发,形成多孔质层A,得到本发明的多孔性膜。

[0173] (比较例1)

[0174] 除使用最低成膜温度为35℃、玻璃化转变温度为45℃、对于由碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯中的至少1种构成的溶剂的溶胀性高的成膜粒子以外,通过与实施例1同样的方法,得到多孔性膜。

[0175] (比较例2)

[0176] 使用线棒将实施例4中使用的涂布液B涂布于聚乙烯多孔质基材(厚度7μm、透气率110秒/100cm³)上,在热风烘箱(干燥设定温度50℃)内进行干燥直至所含溶剂挥发,形成多孔质层B,得到多孔性膜。

[0177] (比较例3)

[0178] 使用最低成膜温度为20℃、玻璃化转变温度为30℃的成膜粒子,按照多孔质层A的膜厚成为2.0μm的方式进行涂布,除此以外,通过与实施例1同样的方法,得到本发明的多孔性膜。

[0179] [表1]

[0180] [表1]

[0181]

	A层					B层		
	成膜粒子的 主成分	最低 成膜温度 (℃)	玻璃化转变 温度 (℃)	成膜粒子的 平均粒径	膜厚 (μm)	无机粒子	平均粒径	粘合剂
实施例1	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	5	20	0.15	1.0	-	-	-
实施例2	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	80	100	0.15	1.0	-	-	-
实施例3	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	30	40	0.15	1.0	-	-	-
实施例4	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	5	20	0.15	1.0	氧化铝	0.4	丙烯酸树脂
实施例5	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	5	20	0.15	1.0	-	-	-
实施例6	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	5	20	0.15	1.0	-	-	-
实施例7	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	5	20	0.15	1.0	-	-	-
实施例8	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	40	50	0.15	1.0	-	-	-
实施例9	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	45	70	0.15	1.0	-	-	-
实施例10	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	60	85	0.15	1.0	-	-	-
实施例11	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	15	18	0.15	1.0	-	-	-
实施例12	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	40	50	0.15	5.0	-	-	-
实施例13	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	40	50	0.15	2.0	-	-	-
实施例14	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	40	50	0.15	0.05	-	-	-
实施例15	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	40	50	0.15	1.0	氧化铝	0.4	丙烯酸树脂
实施例16	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	40	50	0.15	1.0	-	-	-
实施例17	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	40	50	0.15	1.0	-	-	-
实施例18	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	40	50	0.15	1.0	-	-	-
实施例19	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	40	50	0.15	1.0	硫酸钡	0.3	丙烯酸树脂
实施例20	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	40	50	0.15	1.0	勃姆石	0.4	丙烯酸树脂
实施例21	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	40/60/80	50/85/75	0.15	1.0	-	-	-
实施例22	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	40/60/80	50/85/75	0.15	1.0	氧化铝	0.4	丙烯酸树脂
比较例1	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	35	45	0.15	1.0	-	-	-
比较例2	-	-	-	-	-	氧化铝	0.4	丙烯酸树脂
比较例3	甲基丙烯酸· 丙烯酸酯	20	30	0.15	2.0	-	-	-

[0182] [表2]

[0183]

[表2]

实施例	浸渍溶剂	初始透气率 (sec/100cm ³)	溶剂浸渍后 的透气率 (sec/100cm ³)	溶剂浸渍后 的透气率 率变化率	溶剂浸渍 后的均方根 粗糙度 (Rq1)(nm)	均方根 粗糙度 (Rq)变化率 (%)	多孔质层A的 表面开孔率 (%)	与电极的 粘接性	放电 特性	循环 特性
实施例1	碳酸二乙酯	10000	250	0.025	19	60	5	A	A	A
实施例2	碳酸二乙酯	140	130	0.93	20	15	55	C	A	A
实施例3	碳酸二乙酯	800	400	0.50	41	50	40	A	A	A
实施例4	碳酸二乙酯	10000	250	0.025	21	57	5	A	A	A
实施例5	碳酸二甲酯	10000	350	0.035	22	55	5	A	A	A
实施例6	碳酸甲乙酯	10000	300	0.03	24	50	5	A	A	A
实施例7	1.0mol/L LiPF ₆ +碳酸乙酯/ 碳酸二甲酯=1/1 (体积比)	10000	200	0.02	20	58	5	A	A	A
实施例8	碳酸二乙酯	220	170	0.77	26	56	50	A	A	A
实施例9	碳酸二乙酯	230	180	0.78	40	60	50	A	B	A
实施例10	碳酸二乙酯	200	175	0.88	42	41	55	B	A	A
实施例11	碳酸二乙酯	3000	230	0.08	30	27	30	A	B	A
实施例12	碳酸二乙酯	300	240	0.80	70	76	50	A	C	C
实施例13	碳酸二乙酯	250	200	0.80	50	63	50	A	C	B
实施例14	碳酸二乙酯	180	170	0.94	18	15.2	50	C	A	A
实施例15	碳酸二乙酯	220	170	0.77	50	36	50	B	A	A
实施例16	碳酸二甲酯	220	180	0.82	30	50	50	A	A	A
实施例17	碳酸甲乙酯	220	160	0.73	33	45	50	A	A	A
实施例18	1.0mol/L LiPF ₆ +碳酸乙酯/ 碳酸二甲酯=1/1 (体积比)	220	170	0.77	45	51	50	A	A	A
实施例19	碳酸二乙酯	220	170	0.77	30	51	50	A	A	A
实施例20	碳酸二乙酯	220	170	0.77	32	60	50	A	A	A
实施例21	碳酸二乙酯	230	180	0.78	42	45	50	A	A	A
实施例22	碳酸二乙酯	230	180	0.78	55	32	50	A	A	A
比较例1	碳酸二乙酯	200	1200	6	105	-32	50	B	D	D
比较例2	碳酸二乙酯	130	130	1	65	0.1	60	D	A	A
比较例3	碳酸二乙酯	3000	1500	0.5	66	42	60	A	D	D

[0184] 根据表2,实施例1~22均为在多孔质基材的至少一面上层叠有对电极具有粘接性多孔质层A的多孔性膜,其在由碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯中的至少1种构成的溶剂中于25℃浸渍24小时后的透气率为浸渍前的0.95倍以下且为1000sec/100cm³以下,因此得到了充分的电极粘接性和良好的电池特性。

[0185] 另一方面,比较例1中,溶剂浸渍后的透气率变化率上升,可认为是多孔性膜包含碳酸二乙酯而溶胀。因此,多孔性膜的透过性恶化,无法得到良好的电池特性。比较例2中虽然电池特性良好,但不含有粘接成分,因此无法得到与电极的充分的粘接性。另外,比较例3中,溶剂浸渍后的透气率高,无法得到良好的电池特性。