



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107528035 B

(45) 授权公告日 2021. 05. 25

(21) 申请号 201710472390.6	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2017.06.20	H01M 50/417 (2021.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	H01M 50/426 (2021.01)
申请公布号 CN 107528035 A	H01M 50/449 (2021.01)
(43) 申请公布日 2017.12.29	H01M 10/0525 (2010.01)
(30) 优先权数据	(56) 对比文件
2016-123052 2016.06.21 JP	CN 104051776 A, 2014.09.17
(73) 专利权人 住友化学株式会社	JP 2016051696 A, 2016.04.11
地址 日本国东京都	TW 201523980 A, 2015.06.16
(72) 发明人 绪方俊彦 松尾隆宏 村上力	CN 103155219 A, 2013.06.12
(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任	JP 2002265658 A, 2002.09.18
公司 11021	CN 101836138 A, 2010.09.15
代理人 葛凡	审查员 程源源

权利要求书1页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

层叠体

(57) 摘要

本发明提供一种层叠体,其包含以聚烯烃系树脂作为主成分且具有特定的相位差及空隙率的多孔基材、和层叠于上述多孔基材的至少一个面的含有聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层,在将上述聚偏二氟乙烯系树脂中的 α 型晶体与 β 型晶体的含量的合计设为100摩尔%的情况下,上述 α 型晶体的含量为34摩尔%以上。

1. 一种层叠体,是包含以聚烯烃系树脂作为主成分的多孔基材、和层叠于上述多孔基材的至少一个面的含有聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层的层叠体,

所述多孔基材在浸渗有乙醇的状态下相对于波长590nm的光的相位差为80nm以下,且空隙率为30~60%,

在将所述聚偏二氟乙烯系树脂中的 α 型晶体与 β 型晶体的含量的合计设为100摩尔%的情况下,所述 α 型晶体的含量为34摩尔%以上,

此处,所述 α 型晶体的含量是根据所述多孔层的IR光谱的 765cm^{-1} 附近的吸收强度算出,所述 β 型晶体的含量是根据所述多孔层的IR光谱的 840cm^{-1} 附近的吸收强度算出。

2. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,

所述聚偏二氟乙烯系树脂为偏二氟乙烯的均聚物、和/或偏二氟乙烯与选自六氟丙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、三氯乙烯、以及氟乙烯中的至少1种单体的共聚物。

3. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,

所述聚偏二氟乙烯系树脂的重均分子量为20万以上且300万以下。

4. 根据权利要求2所述的层叠体,其中,

所述聚偏二氟乙烯系树脂的重均分子量为20万以上且300万以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的层叠体,其中,

所述多孔层包含填料。

6. 根据权利要求5所述的层叠体,其中,

所述填料的体积平均粒径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。

7. 一种非水电解液二次电池用构件,其为依次配置正极、权利要求1~6中任一项所述的层叠体、以及负极而成。

8. 一种非水电解液二次电池,其作为间隔件包含权利要求1~6中任一项所述的层叠体。

层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种层叠体,更具体而言,涉及一种可以作为非水电解液二次电池用间隔件使用的层叠体。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等非水电解液二次电池由于能量密度高而被广泛用作在个人电脑、手机、便携式信息终端等设备中使用的电池,并且最近正在开展作为车载用电池的开发。

[0003] 非水电解液二次电池中,由于电极伴随着充放电反复发生膨胀收缩,因此在电极与间隔件之间产生应力,电极活性物质脱落等,从而使内部电阻增大,存在有循环特性降低的问题。因而,提出过通过在间隔件的表面涂布聚偏二氟乙烯等胶粘性物质来提高间隔件与电极的密合性的方法(专利文献1、2)。然而,在涂布胶粘性物质的情况下,存在有间隔件的卷曲显现出来的问题。一旦在间隔件中产生卷曲,制造时的操作性就会变差,因此会有卷绕不良及组装不良等在电池的制作方面产生问题的情况。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2013/073503号(2013年5月23日公开)

[0007] 专利文献2:日本公开专利公报“日本特开2001-118558号(2001年4月27日公开)”

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 本发明是鉴于这样的问题而完成的,其目的在于,充分地抑制间隔件的卷曲的发生。

[0010] 用于解决问题的方法

[0011] 本发明人等发现,通过将如下的层叠体作为非水电解液二次电池用间隔件使用,就可以制造出能够充分地抑制卷曲的发生的间隔件,所述层叠体是包含以聚烯烃系树脂作为主成分的多孔基材和层叠于该多孔基材上的含有聚偏二氟乙烯系树脂(以下也称作PVDF系树脂)的多孔层的层叠体,上述聚偏二氟乙烯系树脂的晶形得到了适度的控制。另外发现,在可以作为非水电解液二次电池用间隔件使用的层叠体中所含的、并非光学部件的多孔基材中,相对于波长590nm的光的相位差越小,则刚组装非水电解液二次电池后的电池内部电阻越低。

[0012] 本发明的一个实施方式的层叠体是包含以聚烯烃系树脂作为主成分的多孔基材、和层叠于上述多孔基材的至少一个面的含有聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层的层叠体,

[0013] 上述多孔基材在浸渗有乙醇的状态下相对于波长590nm的光的相位差为80nm以下,且空隙率为30~60%,

[0014] 在将上述聚偏二氟乙烯系树脂中的 α 型晶体与 β 型晶体的含量的合计设为100摩

尔%的情况下,上述 α 型晶体的含量为34摩尔%以上。

[0015] (此处,上述 α 型晶体的含量是根据上述多孔层的IR光谱的 765cm^{-1} 附近的吸收强度算出,上述 β 型晶体的含量是根据上述多孔层的IR光谱的 840cm^{-1} 附近的吸收强度算出。)

[0016] 本发明的一个实施方式的层叠体中,

[0017] 上述聚偏二氟乙烯系树脂优选为偏二氟乙烯的均聚物、和/或偏二氟乙烯与选自六氟丙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、三氯乙烯、以及氟乙烯中的至少1种单体的共聚物。

[0018] 本发明的一个实施方式的层叠体中,

[0019] 上述聚偏二氟乙烯系树脂的重均分子量优选为20万以上且300万以下。

[0020] 本发明的一个实施方式的层叠体中,

[0021] 上述多孔层优选包含填料。

[0022] 另外,上述填料的体积平均粒径更优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0023] 另外,本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用构件是依次配置正极、上述层叠体、以及负极而成。

[0024] 另外,本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池作为间隔件包含上述层叠体。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明的一个实施方式,可以抑制卷曲的发生。

附图说明

[0027] 图1是表示构成多孔基材的树脂的分子链及微孔与相位差的关系的图。

[0028] 图2是表示制造例及比较例的、相位差和10Hz电阻值的测定结果的图表。

具体实施方式

[0029] 以下,对本发明的一个实施方式进行说明,但是,本发明并不受该实施方式的限定。本发明并不限定为以下说明的各构成,其能够在权利要求书所示的范围内进行各种变更,将不同实施方式中分别公开的技术手段进行适当组合而得的实施方式也包含在本发明的技术范围内。而且,在本说明书中,只要无特别记载,表示数值范围的“A~B”是指“A以上且B以下”。

[0030] (1.层叠体)

[0031] 本发明的一个实施方式的层叠体是包含以聚烯烃系树脂作为主成分的多孔基材、和层叠于上述多孔基材的至少一个面的含有聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层的层叠体,上述多孔基材在浸渗有乙醇的状态下相对于波长 590nm 的光的相位差为 80nm 以下,且空隙率为30~60%,并且在将上述聚偏二氟乙烯系树脂中的 α 型晶体与 β 型晶体的含量的合计设为100摩尔%的情况下,上述 α 型晶体的含量为34摩尔%以上。

[0032] (此处,上述 α 型晶体的含量是根据上述多孔层的IR光谱的 765cm^{-1} 附近的吸收强度算出,上述 β 型晶体的含量是根据上述多孔层的IR光谱的 840cm^{-1} 附近的吸收强度算出。)

[0033] (1-1)多孔基材

[0034] 本发明的一个实施方式中所用的多孔基材是本发明的一个实施方式的层叠体的基材,是在非水电解液二次电池中配置于正极与负极之间的膜状的多孔膜。上述多孔基材

是以聚烯烃系树脂作为主成分的多孔基材,是在浸渗有乙醇的状态下相对于波长590nm的光的相位差为80nm以下、且空隙率为30~60%的多孔基材。

[0035] 多孔基材只要是以聚烯烃系树脂作为主成分的多孔且膜状的基材(也称作聚烯烃系多孔基材、或聚烯烃系树脂微多孔膜)即可,是在其内部具有连结的微孔的结构、气体和/或液体能够从一个面向另一个面透过的膜。

[0036] 多孔基材是通过在电池发热时熔融而使可以作为非水电解液二次电池用间隔件使用的层叠体无孔化来对该层叠体赋予切断(shut down)功能的材料。多孔基材可以是由单层形成的基材,也可以是由多层形成的基材。本说明书中,有时也将非水电解液二次电池用间隔件简称为间隔件。

[0037] 多孔基材的膜厚只要考虑构成非水电解液二次电池的非水电解液二次电池用构件的膜厚适当地确定即可,优选为4~40 μm ,更优选为5~30 μm ,进一步优选为6~15 μm 。

[0038] 为了在提高电解液的保持量的同时、能够得到在更低温度下可靠地阻止(切断)过大电流流过的功能,多孔基材的体积基准的空隙率为30~60%,优选为40~60%。另外,为了在将包含该多孔基材的层叠体用作间隔件时,包含该多孔基材的层叠体能够得到充分的离子透过性,并且能够防止粒子进入到正极或负极中,多孔基材所具有的微孔的平均直径(平均微孔直径)优选为0.3 μm 以下,更优选为0.14 μm 以下。

[0039] 另外,多孔基材在浸渗有乙醇的状态下,相对于波长590nm的光的相位差为80nm以下。优选为5nm以上且80nm以下,更优选为20nm以上且80nm以下。而且,多孔基材的双折射率优选为0.004以下,更优选为0.001以上且0.004以下,进一步优选为0.002以上且0.004以下。

[0040] 若光的折射率多孔基材面内的彼此正交的x轴方向和y轴方向不同(双折射),则从多孔基材面的法线方向入射且透过多孔基材的光会因该双折射而在x轴方向和y轴方向产生相位差。此种相位差是在将多孔基材用作光学部件时所着眼的物性。然而,本发明人等发现,在并非光学部件的多孔基材中,相位差越小,则刚组装作为非水电解液二次电池用间隔件具备包含该多孔基材的层叠体的非水电解液二次电池后的电池内部电阻越低。

[0041] 即,如上所述,本发明人等注意到:为了提高电解液的保持量,即使使多孔基材的体积基准的空隙率为30~60%,在组装作为非水电解液二次电池用间隔件具备包含多孔基材的层叠体的非水电解液二次电池并注入电解液时,电池的内部电阻也会因电解液向包含上述层叠体的间隔件中的渗透速度不同而不同。而且,如上所述,发现通过使多孔基材相对于波长590nm的光的相位差为80nm以下,就能够在组装具备包含该多孔基材的层叠体的非水电解液二次电池时,使电解液向包含上述层叠体的间隔件中的渗透速度变快,使电池的内部电阻变低。

[0042] 多孔基材的相位差依赖于构成多孔基材的树脂的分子链及微孔的结构。图1为表示相位差与多孔基材的结构的关系的示意图,(a)表示相位差相对较小的多孔基材的结构,(b)表示相位差相对较大的多孔基材的结构。如图1的(a)所示,在相位差小的多孔基材中,无规地配置有构成多孔基材的树脂的分子链及微孔,几乎没有各向异性。另一方面,如图1的(b)所示,在相位差大的多孔基材中,分子链沿着特定方向取向,并且微孔也具有沿着相同方向延伸的形状。

[0043] 在组装非水电解液二次电池时,可以作为非水电解液二次电池用间隔件使用的层

叠体被以夹持于正极片与负极片之间的状态浸渍于电解液中。因此,由包含多孔基材的层叠体构成的非水电解液二次电池用间隔件就会从其端面吸收电解液。此时,在层叠体中所含的多孔基材为图1的(b)所示的多孔基材的情况下,容易沿着分子链的取向方向吸收电解液,在与该取向方向垂直的方向不易吸收电解液。因此,主要从与分子链的取向方向垂直的端面吸收电解液,所吸收的电解液沿着取向方向渗透。其结果是,在电解液渗透到整个非水电解液二次电池用间隔件中前要花费大量时间。

[0044] 另一方面,在层叠体中所含的多孔基材为图1的(a)所示的多孔基材的情况下,由于无规地配置有微孔,因此从任意端面均能吸收电解液,电解液能够在短时间内渗透到整个包含上述层叠体的非水电解液二次电池用间隔件中。

[0045] 由此,相位差越小的多孔基材越能够降低刚组装作为非水电解液二次电池用间隔件具备包含该多孔基材的层叠体的非水电解液二次电池后的电池内部电阻。

[0046] 本发明的一个实施方式中所用的多孔基材以聚烯烃系树脂作为主成分。即,多孔基材中的聚烯烃系树脂的比例必须为多孔基材整体的50体积%以上,优选为90体积%以上,更优选为95体积%以上。在多孔基材的聚烯烃系树脂中,优选包含重均分子量为 $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ 的高分子量成分。尤其是通过作为多孔基材的聚烯烃系树脂包含重均分子量100万以上的聚烯烃系树脂,会使得多孔基材及由包含该多孔基材的层叠体构成的非水电解液二次电池用间隔件整体的强度提高,因此优选。

[0047] 作为构成多孔基材的聚烯烃系树脂,例如可以举出将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯等聚合而得的高分子量的均聚物或共聚物。多孔基材可以为单独包含这些聚烯烃系树脂的层和/或包含这些聚烯烃系树脂中的2种以上的层。尤其优选以乙烯为主体的高分子量的聚乙烯。而且,多孔基材也可以在不损害该层功能的范围内包含除聚烯烃以外的成分。

[0048] 多孔基材的透气度通常以Gurley值计为30~500秒/100cc的范围,优选为50~300秒/100cc的范围。若多孔基材具有上述范围的透气度,则在将包含该多孔基材的层叠体用作间隔件时可以得到充分的离子透过性。

[0049] 从能够提高上述层叠体的强度、膜厚、操作性及重量以及将上述层叠体用作非水电解液二次电池的间隔件时的该电池的重量能量密度及体积能量密度的方面考虑,多孔基材的单位面积重量通常为 $4 \sim 20 \text{g/m}^2$ 、优选为 $4 \sim 12 \text{g/m}^2$ 。

[0050] (1-2) 多孔基材的制造方法

[0051] 下面,对多孔基材的制造方法进行说明。

[0052] 首先,制造成为多孔基材的原材料的树脂组合物。例如,将超高分子量聚乙烯、重均分子量1万以下的低分子量聚乙烯、碳酸钙或增塑剂等孔形成剂和抗氧化剂混炼而得到聚烯烃树脂组合物。

[0053] 接着,将树脂组合物用一对轧制辊进行轧制,边利用改变速度比的卷绕辊进行拉伸,边分阶段进行冷却,将片材成形。然后,从所成形的片材中除去孔形成剂,按照所设定的拉伸倍率进行拉伸。

[0054] 此处,通过适当地改变卷绕辊的速度与轧制辊的速度之比即轧制拉伸比(卷绕辊速度/轧制辊速度)以及上述的拉伸倍率,就可以控制多孔基材的相位差。

[0055] (1-3) 多孔基材的亲水化处理

[0056] 本发明的一个实施方式的层叠体在多孔基材上层叠有后述的含有聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层,然而也可以还作为除此以外的多孔层具备胶粘层、耐热层、以及保护层等公知的多孔层。

[0057] 在制作本发明的一个实施方式的上述层叠体的情况下,即在上述多孔基材上层叠上述多孔层的情况下,更优选在形成上述多孔层前,即在涂布后述的涂布液前,对上述多孔基材实施亲水化处理。通过对多孔基材实施亲水化处理,而使涂布液的涂布性进一步提高,因此,可以形成更加均匀的多孔层。该亲水化处理在水在涂布液中所含的溶剂(分散介质)中所占的比例高的情况下有效。

[0058] 作为上述亲水化处理,具体而言,例如可以举出利用酸、碱等的药剂处理、电晕处理、等离子体处理等公知的处理。在上述亲水化处理中,从能够在较短时间内使多孔基材亲水化、而且使亲水化仅限于多孔基材的表面附近、不会使多孔基材的内部变质的方面考虑,更优选电晕处理。

[0059] (1-4) 多孔层

[0060] 本发明的一个实施方式中所用的多孔层是含有聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层,在将上述聚偏二氟乙烯系树脂中的 α 型晶体与 β 型晶体的含量的合计设为100摩尔%的情况下,上述 α 型晶体的含量为34摩尔%以上。

[0061] 此处, α 型晶体的含量是根据上述多孔层的IR光谱的 765cm^{-1} 附近的吸收强度算出, β 型晶体的含量是根据上述多孔层的IR光谱的 840cm^{-1} 附近的吸收强度算出。

[0062] 本发明的一个实施方式中所用的多孔层包含聚偏二氟乙烯系树脂(PVDF系树脂)。多孔层是在内部具有多个微孔且这些微孔形成被连接了的结构、气体或液体能够从一个面向另一个面通过的层。另外,在本发明的一个实施方式中所用的多孔层被作为构成非水电解液二次电池用间隔件的构件使用的情况下,上述多孔层可以作为该间隔件的最外层,成为能够与电极胶粘的层。

[0063] 作为PVDF系树脂,例如可以举出偏二氟乙烯的均聚物(即聚偏二氟乙烯);偏二氟乙烯与其他能够共聚的单体的共聚物(聚偏二氟乙烯共聚物);它们的混合物。作为能够与偏二氟乙烯共聚的单体,例如可以举出六氟丙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、三氯乙烯、氟乙烯等,可以使用1种或2种以上。PVDF系树脂可以利用乳液聚合或悬浮聚合来合成。

[0064] PVDF系树脂在将其构成单元的总量设为100摩尔%的情况下,作为构成单元通常包含85摩尔%以上、优选包含90摩尔%以上、更优选包含95摩尔%以上、进一步优选包含98摩尔%以上的偏二氟乙烯。若包含85摩尔%以上的偏二氟乙烯,则容易确保能够耐受电池制造时的加压及加热的机械强度和耐热性。

[0065] 另外,多孔层也优选例如含有六氟丙烯的含量彼此不同的2种PVDF系树脂(下述第一树脂和第二树脂)的方式。

[0066] • 第一树脂:六氟丙烯的含量大于0摩尔%且为1.5摩尔%以下的偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物、或偏二氟乙烯均聚物(六氟丙烯的含量为0摩尔%)。

[0067] • 第二树脂:六氟丙烯的含量大于1.5摩尔%的偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物。

[0068] 含有上述2种PVDF系树脂的多孔层与不含有任意一方的多孔层相比,与电极的胶粘性提高。另外,含有上述2种PVDF系树脂的多孔层与不含有任意一方的多孔层相比,与构成非水电解液二次电池用间隔件的其他层(例如多孔基材层)的胶粘性提高,这些层间的剥

离力提高。第一树脂与第二树脂的混合比(质量比、第一树脂:第二树脂)优选为15:85~85:15的范围。

[0069] PVDF系树脂的重均分子量优选为20万~300万的范围。若重均分子量为20万以上,则多孔层具有如下倾向:可以确保能够耐受与电极的胶粘处理的力学物性,可以获得足够的胶粘性。另一方面,若重均分子量为300万以下,则具有如下倾向:涂布成形时的涂布液的粘度不会过高,成形性优异。重均分子量更优选为20万~200万的范围,进一步优选为50万~150万的范围。

[0070] 对于PVDF系树脂的原纤维(ファイブリル)直径,从包含上述多孔层的非水电解液二次电池的循环特性的观点考虑,优选为10nm~1000nm的范围。

[0071] 本发明的一个实施方式中所用的多孔层也可以包含PVDF系树脂以外的其他树脂。作为其他树脂,例如可以举出苯乙烯-丁二烯共聚物;丙烯腈或甲基丙烯腈等乙烯基腈类的均聚物或共聚物;聚环氧乙烷或聚环氧丙烷等聚醚类;等。

[0072] 本发明的一个实施方式的多孔层可以包含填料。上述填料可以是无机填料或有机填料。在本发明的一个实施方式的多孔层包含填料的情况下,对于上述填料的含量,优选上述填料在上述聚偏二氟乙烯系树脂及上述填料的总量中所占的比例为1质量%以上且99质量%以下,更优选为10质量%以上且98质量%以下。通过含有填料,可以提高包含上述多孔层的间隔件的滑动性及耐热性。作为填料,只要是在非水电解液中稳定、并且在电化学上稳定的无机填料或有机填料,就没有特别限定。从确保电池的安全性的观点考虑,优选耐热温度为150℃以上的填料。

[0073] 作为有机填料,例如可以举出交联聚丙烯酸、交联聚丙烯酸酯、交联聚甲基丙烯酸、交联聚甲基丙烯酸甲酯等交联聚甲基丙烯酸酯;交联聚硅酮、交联聚苯乙烯、交联聚二乙烯基苯、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物交联物、聚酰亚胺、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、苯胍胺-甲醛缩合物等交联高分子微粒;聚砒、聚丙烯腈、聚芳族酰胺、聚缩醛、热塑性聚酰亚胺等耐热性高分子微粒;等。

[0074] 构成有机填料的树脂(高分子)也可以是上述例示的分子种类的混合物、改性物、衍生物、共聚物(无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物)、或交联体。

[0075] 作为无机填料,例如可以举出氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铬、氢氧化锆、氢氧化镍、氢氧化硼等金属氢氧化物;氧化铝、氧化锆等金属氧化物及其水合物;碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐;硫酸钡、硫酸钙等硫酸盐;硅酸钙、滑石等粘土矿物;等。从赋予阻燃性等电池安全性提高的观点考虑,优选金属氢氧化物、金属氧化物的水合物、以及碳酸盐,从绝缘性及抗氧化性的观点考虑,优选金属氧化物。在作为金属氧化物的氧化铝中,存在 α -氧化铝、 β -氧化铝、 γ -氧化铝、 θ -氧化铝等多个晶形,均可以合适地使用。其中,由于热稳定性及化学稳定性特别高,因此最优选 α -氧化铝。

[0076] 上述填料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上,或者也可以组合使用有机填料及无机填料。

[0077] 对于上述填料的体积平均粒径,从确保良好的胶粘性和滑动性、以及层叠体的成形性的观点考虑,优选为0.01 μm ~10 μm 的范围。作为其下限值更优选为0.05 μm 以上,进一步优选为0.1 μm 以上。作为上限值更优选为5 μm 以下,进一步优选为1 μm 以下。

[0078] 上述填料的形状是任意的,没有特别限定。上述填料的形状可以是粒子状,例如可

以是球形、椭圆形、板状、棒状、不定形的任意形状。从防止电池的短路的观点考虑,上述填料优选为板状的粒子、或没有凝聚的一次粒子。

[0079] 填料是可以通过在多孔层的表面形成微细的凹凸而提高滑动性的材料,然而在填料为板状的粒子或没有凝聚的一次粒子的情况下,利用填料形成于多孔层的表面的凹凸变得更加微细,多孔层与电极的胶粘性变得更加良好。

[0080] 对于上述多孔层的膜厚,在将上述多孔基材作为基材使用、在该多孔基材的一面或两层叠多孔层而形成层叠体的情况下,从确保与电极的胶粘性、及高能量密度的观点考虑,优选在多孔基材的一面为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$,更优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的范围,进一步优选为 $1\sim 5\mu\text{m}$,特别优选为 $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的范围。

[0081] 若多孔层的膜厚在多孔基材的一面小于 $0.5\mu\text{m}$,则在将包含该多孔层的层叠体作为非水电解液二次电池用间隔件使用的情况下,无法充分地防止由非水电解液二次电池的破损等造成的内部短路。另外,多孔层中的电解液的保持量降低。

[0082] 另一方面,若多孔层的膜厚在多孔基材的一面大于 $10\mu\text{m}$,则在将包含该多孔层的层叠体作为非水电解液二次电池间隔件使用的情况下,该间隔件全部范围中的锂离子的透过阻力增加,因此当重复充放电的循环时,非水电解液二次电池的正极就会劣化,放电速率特性及充放电的循环特性(以下有时也简称为循环特性)降低。另外,由于正极及负极间的距离增加,因此该非水电解液二次电池大型化。

[0083] 在关于多孔层的物性的下述说明中,在多孔基材的两面层叠有多孔层的情况下,所谓物性,至少是指制造作为非水电解液二次电池用间隔件具备包含该多孔基材及多孔层的层叠体的非水电解液二次电池时的、层叠于该层叠体的与正极相面对的面上的多孔层的物性。

[0084] 多孔层的每单位面积的单位面积重量(每一面)只要考虑层叠体的强度、膜厚、重量及操作性适当地确定即可。在将包含该多孔层的层叠体作为非水电解液二次电池用间隔件使用的情况下,多孔层的每单位面积的单位面积重量通常优选为 $0.5\sim 20\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $0.5\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0085] 通过使多孔层的每单位面积的单位面积重量为这些数值范围,就可以提高作为非水电解液二次电池用间隔件具备包含该多孔层的层叠体的非水电解液二次电池的重量能量密度及体积能量密度。在多孔层的单位面积重量超过上述范围的情况下,上述非水电解液二次电池变重。

[0086] 另外,多孔层的每1平方米中所含的多孔层构成成分的体积(每一面)优选为 $0.5\sim 20\text{cm}^3$,更优选为 $1\sim 10\text{cm}^3$,进一步优选为 $2\sim 7\text{cm}^3$ 。即,多孔层的成分体积单位面积重量(每一面)优选为 $0.5\sim 20\text{cm}^3/\text{m}^2$,更优选为 $1\sim 10\text{cm}^3/\text{m}^2$,进一步优选为 $2\sim 7\text{cm}^3/\text{m}^2$ 。在多孔层的成分体积单位面积重量低于 $0.5\text{cm}^3/\text{m}^2$ 的情况下,在将包含该多孔层的层叠体作为非水电解液二次电池用间隔件使用时,无法充分地防止由电池的破损等造成的内部短路。另外,在多孔层的成分体积单位面积重量超过 $20\text{cm}^3/\text{m}^2$ 的情况下,在将包含该多孔层的层叠体作为非水电解液二次电池用间隔件使用时,由于该间隔件全部范围中的锂离子的透过阻力增加,因此当反复循环时,正极就会劣化,放电速率特性及循环特性降低。

[0087] 上述多孔层的成分体积单位面积重量利用以下方法算出。

[0088] (1) 对多孔层的单位面积重量乘以构成该多孔层的各成分的重量浓度(多孔层中

的重量浓度),算出各成分的单位面积重量。

[0089] (2)将(1)中得到的各成分的单位面积重量分别除以各成分的真比重,将所得的数值的总和作为多孔层的成分体积单位面积重量。

[0090] 为了能够得到充分的离子透过性,多孔层的空隙率优选为20~90体积%,更优选为30~80体积%。另外,多孔层所具有的微孔的孔径优选为1 μ m以下,更优选为0.5 μ m以下。通过将微孔的孔径设为这些的尺寸,作为非水电解液二次电池用间隔件具备包含该多孔层的层叠体的非水电解液二次电池就能够得到充分的离子透过性。

[0091] 本发明的一个实施方式中所用的多孔层的表面粗糙度以十点平均粗糙度(Rz)计,优选为0.8 μ m~8.0 μ m的范围,更优选为0.9 μ m~6.0 μ m的范围,进一步优选为1.0 μ m~3.0 μ m的范围。十点平均粗糙度(Rz)是利用依照JIS B 0601-1994(或JIS B 0601-2001的Rz jis)的方法测定的值。具体而言,Rz是使用小坂研究所公司制的ET4000,在测定长度1.25mm、测定速度0.1mm/秒、温湿度25℃/50%RH的条件下测定的值。

[0092] 本发明的一个实施方式中所用的多孔层的动摩擦系数优选为0.1~0.6,更优选为0.1~0.4,进一步优选为0.1~0.3。动摩擦系数是利用依照JIS K7125的方法测定的值。具体而言,本发明的一个实施方式中所用的动摩擦系数是使用HEIDON公司制的表面特性测试仪测定的值。

[0093] (1-5) PVDF系树脂的晶形

[0094] 在本发明的一个实施方式中所用的多孔层中所含的PVDF系树脂中,将 α 型晶体及 β 型晶体的含量的合计设为100摩尔%时的 α 型晶体的含量为34摩尔%以上,优选为39摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上。另外,优选为95摩尔%以下。通过使上述 α 型晶体的含量为34摩尔%以上,包含上述多孔层的层叠体就可以被作为循环特性优异、抑制了卷曲的发生的非水电解液二次电池用间隔件等构成非水电解液二次电池的构件利用。

[0095] 作为本发明的一个实施方式的可以抑制层叠体变形为卷曲状的理由,可以认为是因为:与多孔基材的密合性强的 β 型晶体的PVDF系树脂的含量变少,由此使得对多孔基材的变形的追随性适度地变小,以及具有刚性的 α 型晶体的PVDF系树脂的含量变多,由此使得对于变形的耐受性提高等。

[0096] α 型晶体的PVDF系树脂在构成PVDF系树脂的聚合物中所含的PVDF骨架中,相对于与位于上述骨架中的分子链中的1个主链碳原子键合的氟原子(或氢原子),与一方相邻的碳原子键合的氢原子(或氟原子)存在于反式的位置,并且与另一方(相反一侧)相邻的碳原子键合的氢原子(或氟原子)存在于旁式的位置(60°的位置),该立体结构的链连续2个以上,

[0097] [数1]

[0098] (TG \overline{TG} 型结构)

[0099] 分子链为

[0100] [数2]

[0101] TG \overline{TG}

[0102] 型且C-F₂、C-H₂键的偶极子能率在与分子链垂直的方向和平行的方向上分别具有

成分。

[0103] α 型晶体的PVDF系树脂在IR光谱中,在 1212cm^{-1} 附近、 1183cm^{-1} 附近及 765cm^{-1} 附近具有特征性的峰(特性吸收),在粉末X射线衍射分析中,在 $2\theta=17.7^\circ$ 附近、 18.3° 附近及 19.9° 附近具有特征性的峰。

[0104] β 型晶体的PVDF系树脂在构成PVDF系树脂的聚合物中所含的PVDF骨架中,与上述骨架中的分子链的1个主链碳相邻的碳原子键合的氟原子和氢原子分别为反式的立体配置(TT型结构),即与相邻的碳原子键合的氟原子和氢原子从碳-碳键的方向观察存在于 180° 的位置。

[0105] 关于 β 型晶体的PVDF系树脂,也可以在构成PVDF系树脂的聚合物中所含的PVDF骨架中,上述骨架整体具有TT型结构。另外,也可以是上述骨架的一部分具有TT型结构,并且在至少4个连续的PVDF单体单元的单元(unit)中具有上述TT型结构的分子链。在任意的情况下都是TT型结构的部分构成TT型的主链的碳-碳键具有平面锯齿结构, C-F_2 、 C-H_2 键的偶极子能率具有垂直于分子链的方向的成分。

[0106] β 型晶体的PVDF系树脂在IR光谱中,在 1274cm^{-1} 附近、 1163cm^{-1} 附近及 840cm^{-1} 附近具有特征性的峰(特性吸收),在粉末X射线衍射分析中,在 $2\theta=21^\circ$ 附近具有特征性的峰。

[0107] 而且, γ 型晶体的PVDF系树脂在构成PVDF系树脂的聚合物中所含的PVDF骨架中,具有TT型结构与TG型结构被交替地连续构成的立体结构,在IR光谱中,在 1235cm^{-1} 附近、以及 811cm^{-1} 附近具有特征性的峰(特性吸收),在粉末X射线衍射分析中,在 $2\theta=18^\circ$ 附近具有特征性的峰。

[0108] (1-6) PVDF系树脂中的 α 型晶体、 β 型晶体的含有率的算出方法

[0109] PVDF系树脂中的 α 型晶体、 β 型晶体的含有率例如可以利用以下的(i)~(iii)中记载的方法算出。

[0110] (i) 计算式

[0111] Beer定律: $A=gbC \dots (1)$

[0112] (式中, A 表示吸光度, ϵ 表示摩尔吸光常数, b 表示光路长度, C 表示浓度)

[0113] 上述式(1)中,当将 α 型晶体的特性吸收的吸光度设为 A^α 、将 β 型晶体的特性吸收的吸光度设为 A^β 、将 α 型晶体的PVDF系树脂的摩尔吸光常数设为 ϵ^α 、将 β 型晶体的PVDF系树脂的摩尔吸光常数设为 ϵ^β 、将 α 型晶体的PVDF系树脂的浓度设为 C^α 、将 β 型晶体的PVDF系树脂的浓度设为 C^β 时,则 α 型晶体和 β 型晶体的各自的吸光度的比例为:

[0114] $A^\beta/A^\alpha = (\epsilon^\beta/\epsilon^\alpha) \times (C^\beta/C^\alpha) \dots (1a)$

[0115] 此处,当将摩尔吸光常数的修正系数($\epsilon^\beta/\epsilon^\alpha$)设为 $E^{\beta/\alpha}$ 时,则相对于 α 型晶体与 β 型晶体的合计而言的 β 型晶体的PVDF系树脂的含有率 $F(\beta) = (C^\beta/(C^\alpha+C^\beta))$ 可以用以下的式(2a)表示。

[0116] $F(\beta) = \{ (1/E^{\beta/\alpha}) \times (A^\alpha/A^\beta) \} / \{ 1 + (1/E^{\beta/\alpha}) \times (A^\alpha/A^\beta) \}$

[0117] $= A^\beta / \{ (E^{\beta/\alpha} \times A^\alpha) + A^\beta \} \dots (2a)$

[0118] 因而,如果确定了修正系数 $E^{\beta/\alpha}$,则可以根据实测的 α 型晶体的特性吸收的吸光度 A^α 、 β 型晶体的特性吸收的吸光度 A^β 的值,算出相对于 α 型晶体与 β 型晶体的合计而言的 β 型晶体的PVDF系树脂的含有率 $F(\beta)$ 。另外,可以根据算出的 $F(\beta)$ 算出相对于 α 型晶体与 β 型晶体的合计而言的 α 型晶体的PVDF系树脂的含有率 $F(\alpha)$ 。

[0119] (ii) 修正系数 $E^{\beta/\alpha}$ 的确定方法

[0120] 将仅包含 α 型晶体的PVDF系树脂的样品与仅包含 β 型晶体的PVDF系树脂的样品混合,制备出判明了 β 型晶体的PVDF系树脂的含有率 $F(\beta)$ 的样品,测定IR光谱。在所得的IR光谱中,测定 α 型晶体的吸光特性的吸光度(峰高) A^α 、 β 型晶体的吸光特性的吸光度(峰高) A^β 。

[0121] 接下来,将式(2a)带入针对 $E^{\beta/\alpha}$ 求解的以下的式(3a)而求出修正系数 $E^{\beta/\alpha}$ 。

[0122] $E^{\beta/\alpha} = \{A^\beta \times (1 - F(\beta))\} / (A^\alpha \times F(\beta)) \dots (3a)$

[0123] 对变更了混合比的多个样品,进行IR光谱的测定,利用所述方法,对各个样品求出修正系数 $E^{\beta/\alpha}$,算出它们的平均值。

[0124] (iii) 试样中的 α 型晶体、 β 型晶体的含有率的算出

[0125] 基于利用上述(ii)算出的修正系数 $E^{\beta/\alpha}$ 的平均值、和试样的IR光谱的测定结果,算出各试样中的相对于 α 型晶体与 β 型晶体的合计而言的 α 型晶体的PVDF系树脂的含有率 $F(\alpha)$ 。

[0126] 具体而言,利用后述的制作方法制作包含上述多孔层的层叠体,切割该层叠体而制作出测定用的试样后,在室温(约25℃)下,使用FT-IR光谱仪(Bruker Optics株式会社制;ALPHA Platinum-ATR测量模块),对上述试样,以分辨率 4cm^{-1} 、扫描次数512次,测定作为测定区域的波数 $4000\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$ 的红外线吸收光谱。此处,被切割出的测定用试样优选为 $80\text{mm} \times 80\text{mm}$ 见方的正方形。但是,由于只要是可以测定上述红外线吸收光谱的大小即可,因此测定用试样的大小、形状并不限定于此。此后,根据所得的光谱,求出作为 α 型晶体的特性吸收的 765cm^{-1} 的吸收强度(A^α)和作为 β 型晶体的特性吸收的 840cm^{-1} 的吸收强度(A^β)。将形成对应于上述波数的各峰的开始的点与结束的点用直线连结,将该直线和峰波数的长度作为吸收强度。将 α 型晶体在波数 $775\text{cm}^{-1} \sim 745\text{cm}^{-1}$ 的范围内可以取得的吸收强度的最大值设为 765cm^{-1} 的吸收强度(A^α),将 β 型晶体在波数 $850\text{cm}^{-1} \sim 815\text{cm}^{-1}$ 的范围内可以取得的吸收强度的最大值设为 840cm^{-1} 的吸收强度(A^β)。而且,本说明书中,将上述修正系数 $E^{\beta/\alpha}$ 的平均值设为1.681(参考日本特开2005-200623号公报的记载),算出上述 α 型晶体的含有率 $F(\alpha)$ (%)。其算出式为以下的式(4a)。

[0127] $F(\alpha) (\%) = (1 - \{840\text{cm}^{-1}\text{的吸收强度}(A^\beta) / (765\text{cm}^{-1}\text{的吸收强度}(A^\alpha) \times \text{修正系数}(E^{\beta/\alpha}) (1.681) + 840\text{cm}^{-1}\text{的吸收强度}(A^\beta))\}) \times 100 \dots (4a)$ 。

[0128] (1-7) 多孔层的制造方法

[0129] 本发明的一个实施方式中所用的多孔层例如可以利用与后述的本发明的一个实施方式的层叠体、以及包含该层叠体的非水电解液二次电池用间隔件的制造方法相同的方法制造。

[0130] (1-8) 层叠体

[0131] 本发明的一个实施方式的层叠体具备在上述的多孔基材的一面或两面层叠有上述的多孔层的构成。

[0132] 在间隔件的一面层叠多孔层的情况下,该多孔层优选层叠在将间隔件用作非水电解液二次电池的构件时的间隔件的面中与该非水电解液二次电池的正极相面对的面上,更优选层叠在与上述正极接触的面上。

[0133] 本发明的一个实施方式的层叠体的膜厚优选为 $5.5\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$,更优选为 $6\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 。

[0134] 上述层叠体的透气度以Gurley值计优选为30~1000秒/100cc,更优选为50~800秒/100cc。通过使层叠体具有上述透气度,在将上述层叠体用作非水电解液二次电池用间隔件的情况下,可以得到充分的离子透过性。在透气度超过上述范围的情况下,由于层叠体的空隙率高,因此意味着层叠体的层叠结构变粗糙,结果使层叠体的强度降低,尤其是高温下的形状稳定性有可能变得不充分。另一方面,在透气度低于上述范围的情况下,在将上述层叠体用作非水电解液二次电池用间隔件时,有时无法得到充分的离子透过性,而使具备包含该层叠体的非水电解液二次电池用间隔件的非水电解液二次电池的电池特性降低。

[0135] (1-9) 多孔层的制造方法

[0136] 作为本发明的一个实施方式中所用的多孔层及本发明的一个实施方式的层叠体的制造方法,没有特别限定,可以举出各种方法。

[0137] 例如可以通过如下操作来制造,即,在成为多孔基材的聚烯烃系树脂微多孔膜的表面上,使用以下所示的工序(1)~(3)的任意一个工序,形成包含PVDF系树脂及任意地包含的填料的多孔层。在工序(2)及(3)的情况下,在使多孔层析出后进一步干燥,除去溶剂而制造。而且,工序(1)~(3)中的涂布液在用于包含填料的多孔层的制造的情况下,优选为分散有填料、并且溶解有PVDF系树脂的状态。

[0138] 本发明的一个实施方式中所用的多孔层的制造方法中所使用的涂布液通常可以通过使本发明的一个实施方式中所用的多孔层中所含的树脂溶解于溶剂中、并且使本发明的一个实施方式中所用的多孔层中所含的微粒分散而制备。

[0139] (1) 将包含形成上述多孔层的PVDF系树脂的微粒及任意地包含的填料的微粒的涂布液涂布于多孔基材上,并将上述涂布液中的溶剂(分散介质)干燥除去,由此形成多孔层的工序。

[0140] (2) 将包含形成上述多孔层的PVDF系树脂的微粒及任意地包含的填料的微粒的涂布液涂布于上述多孔基材的表面后,将该多孔基材浸渍于相对于上述PVDF系树脂为不良溶剂的析出溶剂中,由此使得包含上述PVDF系树脂及任意地包含的上述填料的多孔层析出的工序。

[0141] (3) 将包含形成上述多孔层的PVDF系树脂的微粒及任意地包含的填料的微粒的涂布液涂布于上述多孔基材的表面后,使用低沸点有机酸,使上述涂布液的液性为酸性,由此使包含上述PVDF系树脂及任意地包含的上述填料的多孔层析出的工序。

[0142] 上述涂布液中的溶剂(分散介质)只要是不对多孔基材造成不良影响、可以均匀并且稳定地溶解或分散PVDF系树脂、使上述填料均匀并且稳定地分散即可,没有特别限定。作为上述溶剂(分散介质),例如可以举出N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、以及水。上述溶剂(分散介质)可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0143] 作为上述析出溶剂,例如可以使用溶解于涂布液中所含的溶剂(分散介质)中、并且不溶解涂布液中所含的PVDF系树脂的其他溶剂(以下也称作溶剂X)。将被涂布上涂布液而形成涂膜的多孔基材浸渍于上述溶剂X中,将多孔基材上或支撑体上的涂膜中的溶剂(分散介质)用溶剂X置换后,使溶剂X蒸发,由此可以从涂布液中有效地除去溶剂(分散介质)。作为析出溶剂,例如优选使用异丙醇或叔丁醇。

[0144] 上述工序(3)中,作为低沸点有机酸,例如可以使用对甲苯磺酸、乙酸等。

[0145] 涂布液若能满足为了得到所期望的多孔层所必需的树脂固体成分(树脂浓度)及

填料量等条件,则可以利用任何方法形成。作为涂布液的形成方法,具体而言,例如可以举出:机械搅拌法、超声波分散法、高压分散法、介质分散法等。另外,例如可以使用三一马达(Three-One Motor)、均质器、介质型分散机、压力式分散机等现有公知的分散机使填料分散于溶剂(分散介质)中。此外,还可以在用于得到具有所期望的平均粒径的微粒的湿式粉碎时,将使树脂溶解或溶胀而得的液体、或树脂的乳化液供给到湿式粉碎装置内,与微粒的湿式粉碎同时地制备涂布液。即,可以用一个工序同时进行微粒的湿式粉碎和涂布液的制备。

[0146] 另外,上述涂布液在不损害本发明目的的范围内,作为上述树脂及微粒以外的成分,可以包含分散剂及增塑剂、表面活性剂、pH调节剂等添加剂。而且,添加剂的添加量在不损害本发明的目的的范围内即可。

[0147] 涂布液向多孔基材的涂布方法、即向根据需要实施过亲水化处理的多孔基材的表面形成多孔层的方法没有特别限制。在多孔基材的两面层叠多孔层的情况下,可以进行在多孔基材的一个面形成多孔层后、在另一个面形成多孔层的逐次层叠方法;或在多孔膜的两面同时形成多孔层的同时层叠方法。

[0148] 作为多孔层的形成方法、即层叠体的制造方法,例如可以举出:将涂布液直接涂布于多孔基材的表面后,除去溶剂(分散介质)的方法;将涂布液涂布于适当的支撑体,除去溶剂(分散介质)而形成多孔层后,使该多孔层与多孔基材压接,然后将支撑体剥下的方法;将涂布液涂布于适当的支撑体后,使多孔基材压接于涂布面,然后将支撑体剥下后除去溶剂(分散介质)的方法;在涂布液中浸渍多孔基材,进行浸涂后除去溶剂(分散介质)的方法等。

[0149] 多孔层的厚度可以通过调节涂布后的湿润状态(湿)的涂布膜的厚度、树脂与填料的重量比、涂布液的固体成分浓度(树脂浓度与填料浓度之和)等来控制。而且,作为支撑体,例如可以使用:树脂制的膜、金属制的带、鼓(drum)等。

[0150] 将上述涂布液涂布于多孔基材或支撑体的方法只要是能够实现必需的单位面积重量及涂布面积的方法即可,没有特别限制。作为涂布液的涂布方法,可以采用现有公知的方法,具体而言,例如可以举出:凹版涂布法、小径凹版涂布法、逆转辊涂布法、转印辊涂布法、吻合涂布法、浸涂法、刮刀涂布法、气刀涂布法、刮板涂布法、杆涂法、挤压涂布法、流延涂布法、棒涂法、模涂法、丝网印刷法、喷涂法等。

[0151] 溶剂(分散介质)的除去方法一般是借助干燥的方法。作为干燥方法,可以举出:自然干燥、鼓风干燥、加热干燥、减压干燥等,若能够充分除去溶剂(分散介质),则可以是任何方法。

[0152] 另外,也可以在将涂布液中所含的溶剂(分散介质)置换为其它溶剂后进行干燥。作为将溶剂(分散介质)置换为其它溶剂后除去的方法,例如可以举出:使用溶于涂布液中所含的溶剂(分散介质)、且不溶解涂布液中所含的树脂的其它溶剂(以下称作溶剂X),将涂布液涂布而形成涂膜的多孔基材或支撑体浸渍于上述溶剂X中,用溶剂X置换多孔基材上或支撑体上的涂膜中的溶剂(分散介质)后,使溶剂X蒸发的方法。该方法能够从涂布液中高效地除去溶剂(分散介质)。

[0153] 而且,在从形成于多孔基材或支撑体的涂布液的涂膜中除去溶剂(分散介质)或溶剂X时进行加热的情况下,为了避免因多孔基材的微孔收缩而使透气度降低,最好在多孔膜的透气度不降低的温度,具体而言在10~120℃、更优选在20~80℃下进行。

[0154] 作为溶剂(分散介质)的除去方法,特别优选在将涂布液涂布于基材后,使该涂布液干燥,由此形成多孔层。根据上述构成,多孔层的空隙率的变动率变得更小,另外,可以实现褶皱少的多孔层。

[0155] 上述干燥中,可以使用通常的干燥装置。

[0156] 对于多孔层的涂布量(单位面积重量),从与电极的胶粘性 & 离子透过性的观点考虑,在多孔基材的一面中,通常以固体成分计优选为 $0.5 \sim 20 \text{g/m}^2$,更优选为 $0.5 \sim 10 \text{g/m}^2$,进一步优选为 $0.5 \text{g/m}^2 \sim 1.5 \text{g/m}^2$ 的范围。即,优选以使所得的层叠体及非水电解液二次电池用间隔件中的多孔层的涂布量(单位面积重量)为上述的范围的方式,调节涂布于上述多孔基材上的上述涂布液的量。

[0157] 另外,在上述层叠体上再层叠耐热层等其他层的情况下,除了取代构成多孔层的树脂而使用构成上述耐热层的树脂以外,实行与上述的方法相同的方法,由此可以层叠耐热层。

[0158] 本实施方式中,在上述工序(1)~(3)中,通过改变溶解或分散有形成多孔层的树脂的溶液中的树脂量,就可以调节浸渍于电解液后的多孔层每1平方米中所含的吸收了电解液的树脂的体积。

[0159] 另外,通过改变溶解或分散有形成多孔层的树脂的溶剂量,就可以调整浸渍于电解液后的多孔层的空隙率、平均微孔直径。

[0160] (1-10) PVDF系树脂的晶形的控制方法

[0161] 另外,本发明的一个实施方式的层叠体可以通过调节上述的方法中的干燥条件(干燥温度、干燥时的风速及风向等)和/或析出温度(使用析出溶剂或低沸点有机酸使包含PVDF系树脂的多孔层析出时的析出温度),控制所得的多孔层中所含的PVDF系树脂的晶形来制造。具体而言,在上述PVDF系树脂中,将 α 型晶体与 β 型晶体的含量的合计设为100摩尔%时,以使 α 型晶体的含量为34摩尔%以上的方式(优选为39摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上。另外优选为95摩尔%以下),调节上述干燥条件及上述析出温度,就可以制造本发明的一个实施方式的层叠体。

[0162] 在上述PVDF系树脂中,将 α 型晶体与 β 型晶体的含量的合计设为100摩尔%时,用于使 α 型晶体的含量为34摩尔%以上的上述干燥条件及上述析出温度可以根据上述多孔层的制造方法、所使用的溶剂(分散介质)、析出溶剂及低沸点有机酸的种类等适当地变更。

[0163] 在不使用像上述工序(1)那样的析出溶剂、而单纯地使涂布液干燥的情况下,上述干燥条件可以根据涂布液中的溶剂、PVDF系树脂的浓度、在包含填料的情况下还有所含的无机填料的量、以及涂布液的涂布量等适当地变更。在上述的工序(1)中形成多孔层的情况下,干燥温度优选为 $30^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$,干燥时的热风的风向优选为垂直于涂布有涂布液的多孔基材或电极片的方向,风速优选为 $0.1 \text{m/s} \sim 40 \text{m/s}$ 。具体而言,在涂布包含作为使PVDF系树脂溶解的溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮、PVDF系树脂1.0质量%、作为无机填料的氧化铝9.0质量%的涂布液的情况下,优选将上述干燥条件设为,干燥温度: $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$,干燥时的热风的风向:垂直于涂布有涂布液的多孔基材或电极片的方向,风速: $0.4 \text{m/s} \sim 40 \text{m/s}$ 。

[0164] 另外,在上述的工序(2)中形成多孔层的情况下,析出温度优选为 $-25^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$,干燥温度优选为 $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。具体而言,在作为使PVDF系树脂溶解的溶剂使用N-甲基吡咯烷酮、作为析出溶剂使用异丙醇、在上述的工序(2)中形成多孔层的情况下,优选将析出温度

设为-10℃~40℃,将干燥温度设为30℃~80℃。

[0165] (2.非水电解液二次电池用构件及非水电解液二次电池)

[0166] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池作为间隔件包含上述层叠体。更具体而言,本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池包含依次配置正极、上述层叠体、以及负极而成的非水电解液二次电池用构件。即,该非水电解液二次电池用构件也包含于本发明的范围中。以下,作为非水电解液二次电池,以锂离子二次电池为例举出而进行说明。而且,间隔件以外的非水电解液二次电池的构成要素并不限定于下述说明的构成要素。

[0167] (2-1) 非水电解液

[0168] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池中,例如可以使用在有机溶剂中溶解锂盐而成的非水电解液。作为锂盐,例如可以举出 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂盐、 LiAlCl_4 等。上述锂盐可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0169] 在上述锂盐中,更优选选自 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 中的至少1种的含氟锂盐。

[0170] 作为构成非水电解液的有机溶剂,具体而言,例如可以举出:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、4-三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、1,2-二(甲氧基羰基氧基)乙烷等碳酸酯类;1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷、五氟丙基甲基醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲基醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等醚类;甲酸甲酯、乙酸甲酯、 γ -丁内酯等酯类;乙腈、丁腈等腈类; N,N -二甲基甲酰胺、 N,N -二甲基乙酰胺等酰胺类;3-甲基-2-噁唑烷酮等氨基甲酸酯类;环丁砜、二甲基亚砜、1,3-丙磺内酯等含硫化合物;以及向上述有机溶剂中引入氟基而成的含氟有机溶剂;等。上述有机溶剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0171] 在上述有机溶剂中,更优选碳酸酯类,进一步优选环状碳酸酯与非环状碳酸酯的混合溶剂、或者环状碳酸酯与醚类的混合溶剂。

[0172] 作为环状碳酸酯与非环状碳酸酯的混合溶剂,从工作温度范围宽且即使在使用天然石墨和/或人造石墨等石墨材料作为负极活性物质的情况下也显示出难分解性的方面考虑,进一步优选包含碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯及碳酸甲乙酯的混合溶剂。

[0173] (2-2) 正极

[0174] 作为正极,通常使用的是使包含正极活性物质、导电材料及粘结剂的正极合剂担载于正极集电体上而成的片状正极。

[0175] 作为上述正极活性物质,例如可以举出能够掺杂和脱掺杂锂离子的材料。作为该材料,具体而言,例如可以举出包含至少一种的V、Mn、Fe、Co、Ni等过渡金属的锂复合氧化物。

[0176] 在上述锂复合氧化物中,从平均放电电位高的方面考虑,更优选:镍酸锂、钴酸锂等具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构的锂复合氧化物;锂锰尖晶石等具有尖晶石型结构的锂复合氧化物。该锂复合氧化物可以包含各种金属元素,进一步优选复合镍酸锂。

[0177] 进而,若按照相对于选自Ti、Zr、Ce、Y、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、In及Sn中的至少1种金属元素的摩尔数与镍酸锂中的Ni的摩尔数之和而使上述至少1种金属元素的比例达到0.1~20摩尔%的方式使用包含该金属元素的复合镍酸锂,则在高容量下使用时

的循环特性优异,因此特别优选。其中,从使具备包含该活性物质的正极的非水电解液二次电池在高容量下使用时的循环特性优异的方面考虑,特别优选包含Al或Mn且Ni比率为85%以上、进一步优选为90%以上的活性物质。

[0178] 作为上述导电材料,例如可以举出天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑、热分解碳类、碳纤维、有机高分子化合物烧成体等碳质材料等。上述导电材料可以仅使用1种,也可以例如将人造石墨与炭黑混合使用等组合使用2种以上。

[0179] 作为上述粘结剂,例如可以举出:聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯的共聚物、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚的共聚物、乙烯-四氟乙烯的共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯的共聚物、热塑性聚酰亚胺、聚乙烯及聚丙烯等热塑性树脂;丙烯酸类树脂;以及苯乙烯丁二烯橡胶。而且,粘结剂还具有作为增稠剂的功能。

[0180] 作为得到正极合剂的方法,例如可以举出:将正极活性物质、导电材料及粘结剂在正极集电体上加压而得到正极合剂的方法;使用适当的有机溶剂将正极活性物质、导电材料及粘结剂制成糊状而得到正极合剂的方法;等。

[0181] 作为上述正极集电体,例如可以举出Al、Ni、不锈钢等导电体,从容易加工成薄膜且价格低廉的方面考虑,更优选Al。

[0182] 作为片状正极的制造方法、即将正极合剂担载于正极集电体的方法,例如可以举出:将成为正极合剂的正极活性物质、导电材料及粘结剂在正极集电体上进行加压成型的方法;使用适当的有机溶剂将正极活性物质、导电材料及粘结剂制成糊状而得到正极合剂后,将该正极合剂涂布于正极集电体,对其干燥,并对所得的片状正极合剂进行加压,而使其固着于正极集电体的方法;等。

[0183] (2-3) 负极

[0184] 作为负极,通常使用的是使包含负极活性物质的负极合剂担载于负极集电体上而成的片状负极。在片状的负极中优选包含上述导电材料及上述粘结剂。

[0185] 作为上述负极活性物质,例如可以举出能够掺杂和脱掺杂锂离子的材料、锂金属或锂合金等。作为该材料,具体而言,例如可以使用:(1)天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑、热分解碳类、碳纤维、有机高分子化合物烧成体等碳质材料;(2)在比正极更低的电位下进行锂离子的掺杂、脱掺杂的氧化物、硫化物等硫属化合物;(3)与碱金属合金化的铝(Al)、铅(Pb)、锡(Sn)、铋(Bi)、硅(Si)等金属;(4)能够在晶格间插入碱金属的立方晶系的金属间化合物(AlSb 、 Mg_2Si 、 NiSi_2);(5)锂氮化合物($\text{Li}_3-x\text{M}_x\text{N}$ (M:过渡金属))等。在上述负极活性物质中,从因电位平坦性高、并且平均放电电位低而与正极组合时得到较大的能量密度的方面考虑,更优选以天然石墨、人造石墨等石墨材料为主成分的碳质材料,进一步优选的是作为石墨与硅的混合物且其Si相对于C的比率为5%以上的负极活性物质,更进一步优选该比率为10%以上的负极活性物质。

[0186] 作为得到负极合剂的方法,例如可以举出:将负极活性物质在负极集电体上进行加压而得到负极合剂的方法;使用适当的有机溶剂将负极活性物质制成糊状而得到负极合剂的方法;等。

[0187] 作为上述负极集电体,例如可以举出Cu、Ni、不锈钢等,尤其从在锂离子二次电池中不易与锂制作合金、且容易加工成薄膜的观点考虑,更优选Cu。

[0188] 作为片状的负极的制造方法、即将负极合剂担载于负极集电体的方法,例如可以举出:将成为负极合剂的负极活性物质在负极集电体上进行加压成型的方法;使用适当的有机溶剂将负极活性物质制成糊状而得到负极合剂后,将该负极合剂涂布于负极集电体,对其干燥,并对所得的片状负极合剂进行加压,而使其固着于负极集电体的方法;等。在上述糊状物中优选包含上述导电材料及上述粘结剂。

[0189] (2-4) 非水电解液二次电池用构件及非水电解液二次电池的制造方法

[0190] 作为本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用构件的制造方法,例如可以举出依次配置上述正极、上述层叠体和上述负极的方法。另外,作为本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池的制造方法,例如可以在利用上述方法形成非水电解液二次电池用构件后,向成为非水电解液二次电池的壳体的容器中加入该非水电解液二次电池用构件,然后,在将该容器内用非水电解液充满后,在减压的同时进行密闭,由此制造本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池。非水电解液二次电池的形状没有特别限定,可以是薄板(纸)型、圆盘型、圆筒型、长方体等棱柱型等任意的形状。而且,非水电解液二次电池用构件及非水电解液二次电池的制造方法没有特别限定,可以采用现有公知的制造方法。

[0191] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用构件及本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池包含上面所示的“含有PVDF系树脂,且在将上述聚偏二氟乙烯系树脂中的 α 型晶体与 β 型晶体的含量的合计设为100摩尔%的情况下,上述 α 型晶体的含量为34摩尔%以上”的多孔层。由此,本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用构件及本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池中,卷曲的发生得到抑制。

[0192] 另外,本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用构件及非水电解液二次电池具备包含在浸渗有乙醇的状态下相对于波长590nm的光的相位差为80nm以下、且空隙率为30~60%的多孔基材的层叠体。由此,刚组装非水电解液二次电池后的电池的内部电阻优异。

[0193] [实施例]

[0194] <各种物性的测定方法>

[0195] 利用以下的方法对以下的制造例1~4及比较例1~3的非水电解液二次电池用间隔件的各种物性进行测定。

[0196] (1) 空隙率

[0197] 将作为非水电解液二次电池用间隔件使用的多孔基材切割成边长8cm的正方形,测定该切割出的小片的重量:W(g)及厚度:E(cm)。基于测定得到的重量(W)及厚度(E)、以及多孔基材的真比重 ρ (g/cm³),按照下式计算多孔基材的空隙率。

[0198] 空隙率 = $(1 - \{W/\rho\} / (8 \times 8 \times E)) \times 100$

[0199] (2) 相位差及双折射率

[0200] 将作为非水电解液二次电池用间隔件使用的多孔基材切割成4cm×4cm,滴加乙醇0.5mL,使其浸渍于乙醇中,由此得到半透明状基材。此时,擦拭除去未被吸收掉的多余乙醇。然后,使用王子计测机器制相位差测定装置(KOBRA-WPR),对所得半透明状基材在25℃时对波长590nm的光的双折射率进行测定,计算出相位差。

[0201] (3) 电阻

[0202] 利用日置电机制LCR测试仪(产品名:化学阻抗计(型号3532-80))在室温25℃下对

按照后述方式组装的非水电解液二次电池施加电压振幅10mV,测定交流阻抗。然后,将测定频率10Hz的实数部的电阻值R设为电池刚组装后的电阻值(电池的内部电阻值)。

[0203] <非水电解液二次电池用间隔件的制作>

[0204] 如下所示地制作出作为非水电解液二次电池用间隔件使用的制造例1~4的多孔基材。

[0205] [制造例1]

[0206] 加入超高分子量聚乙烯粉末(GUR2024、Ticona公司制)68重量%、以及重均分子量为1000的聚乙烯蜡(FNP-0115、日本精蜡公司制)32重量%、将该超高分子量聚乙烯与聚乙烯蜡的合计设为100重量份并加入抗氧化剂(Irg1010、汽巴精化公司制)0.4重量%、抗氧化剂(P168、汽巴精化公司制)0.1重量%、以及硬脂酸钠1.3重量%,再按照相对于总体积达到38体积%的方式添加平均孔径为0.1 μ m的碳酸钙(丸尾钙公司制),将它们以粉末的状态在享舍尔混合机中混合后,用双轴混炼机进行熔融混炼,制成聚烯烃树脂组合物。然后,用表面温度为150℃的一对轧制辊对该聚烯烃树脂组合物进行轧制,在用改变了速度比的卷绕辊进行拉伸的同时,分阶段地进行冷却。此处,以1.4倍轧制拉伸比(卷绕辊速度/轧制辊速度)制作膜厚约62 μ m的片材。使该片材浸渍于盐酸水溶液(盐酸4mol/L、非离子系表面活性剂0.5重量%)中,由此除去碳酸钙,接着,在105℃拉伸至6.2倍,制作出制造例1的多孔基材。

[0207] [制造例2]

[0208] 加入超高分子量聚乙烯粉末(GUR4032、Ticona公司制)68.5重量%、以及重均分子量为1000的聚乙烯蜡(FNP-0115、支化度1/1000C、日本精蜡公司制)31.5重量%,将该超高分子量聚乙烯与聚乙烯蜡的合计设为100重量份而加入抗氧化剂(Irg1010、汽巴精化公司制)0.4重量%、抗氧化剂(P168、汽巴精化公司制)0.1重量%、以及硬脂酸钠1.3重量%,再按照相对于总体积达到36体积%的方式添加平均孔径0.1 μ m的碳酸钙(丸尾钙公司制),将它们以粉末的状态在享舍尔混合机中混合后,用双轴混炼机进行熔融混炼,制成聚烯烃树脂组合物。然后,用表面温度为150℃的一对轧制辊对该聚烯烃树脂组合物进行轧制,在用改变了速度比的卷绕辊进行拉伸的同时,分阶段地进行冷却。此处,以1.4倍轧制拉伸比(卷绕辊速度/轧制辊速度)制作膜厚约62 μ m的片材。使该片材浸渍于盐酸水溶液(盐酸4mol/L、非离子系表面活性剂0.5重量%)中,由此除去碳酸钙,接着,在105℃拉伸至7倍,制作出制造例2的多孔基材。

[0209] [制造例3]

[0210] 加入超高分子量聚乙烯粉末(GUR4012、Ticona公司制)80重量%、以及重均分子量为1000的聚乙烯蜡(FNP-0115、支化度1/1000C、日本精蜡公司制)20重量%,将该超高分子量聚乙烯与聚乙烯蜡的合计设为100重量份而加入抗氧化剂(Irg1010、汽巴精化公司制)0.4重量%、抗氧化剂(P168、汽巴精化公司制)0.1重量%、硬脂酸钠1.3重量%,再按照相对于总体积达到37体积%的方式添加平均孔径为0.1 μ m的碳酸钙(丸尾钙公司制),将它们以粉末的状态在享舍尔混合机中混合后,用双轴混炼机进行熔融混炼,制成聚烯烃树脂组合物。然后,用表面温度为150℃的一对轧制辊对该聚烯烃树脂组合物进行轧制,在用改变了速度比的卷绕辊进行拉伸的同时,分阶段地进行冷却。此处,以1.4倍轧制拉伸比(卷绕辊速度/轧制辊速度)制作膜厚约62 μ m的片材。使该片材浸渍于盐酸水溶液(盐酸4mol/L、非离子

系表面活性剂0.5重量%)中,由此除去碳酸钙,接着,在105℃拉伸至4倍,制作出制造例3的多孔基材。

[0211] [制造例4]

[0212] 加入超高分子量聚乙烯粉末(GUR4012、Ticona公司制)80重量%、以及重均分子量为1000的聚乙烯蜡(FNP-0115、支化度1/1000C、日本精蜡公司制)20重量%,将该超高分子量聚乙烯与聚乙烯蜡的合计设为100重量份而加入抗氧化剂(Irg1010、汽巴精化公司制)0.4重量%、抗氧化剂(P168、汽巴精化公司制)0.1重量%、以及硬脂酸钠1.3重量%,再按照相对于总体积达到37体积%的方式添加平均孔径为0.1 μm 的碳酸钙(丸尾钙公司制),将它们以粉末的状态在享舍尔混合机中混合后,用双轴混炼机进行熔融混炼,制成聚烯烃树脂组合物。然后,用表面温度为150℃的一对轧制辊对该聚烯烃树脂组合物进行轧制,在用改变了速度比的卷绕辊进行拉伸的同时,分阶段地进行冷却。此处,以1.4倍轧制拉伸比(卷绕辊速度/轧制辊速度)制作膜厚约62 μm 的片材。使该片材浸渍于盐酸水溶液(盐酸4mol/L、非离子系表面活性剂0.5重量%)中,由此除去碳酸钙,接着,在105℃拉伸至5.8倍,制作出制造例4的多孔基材。

[0213] [比较例1]

[0214] 使用市售品的聚烯烃多孔基材(聚烯烃间隔件)作为比较例1。

[0215] [比较例2]

[0216] 使用与比较例1不同的市售品的聚烯烃多孔基材(聚烯烃间隔件)作为比较例2。

[0217] [比较例3]

[0218] 使用与比较例1及2不同的市售品的聚烯烃多孔基材(聚烯烃间隔件)作为比较例3。

[0219] <非水电解液二次电池的制作>

[0220] 然后,使用包含按照上述方式制作的制造例1~4及比较例1~3的多孔基材的各种非水电解液二次电池用间隔件,按照以下方式制作非水电解液二次电池。

[0221] (正极)

[0222] 使用将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /导电材料/PVDF(重量比92/5/3)涂布于铝箔而制造成的市售的正极。将上述正极按照使形成有正极活性物质层的部分的大小为40mm \times 35mm、且在其外周留出宽13mm未形成正极活性物质层的部分的方式切割铝箔,制成正极。正极活性物质层的厚度为58 μm 、密度为2.50g/cm³。

[0223] (负极)

[0224] 使用将石墨/苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物/羧甲基纤维素钠(重量比98/1/1)涂布于铜箔而制造的市售的负极。将上述负极按照使形成有负极活性物质层的部分的大小为50mm \times 40mm、且在其外周留出宽13mm未形成负极活性物质层的部分的方式切割铜箔,制成负极。负极活性物质层的厚度为49 μm 、密度为1.40g/cm³。

[0225] (组装)

[0226] 在层压袋内依次层叠(配置)上述正极、包含制造例1~4及比较例1~3的多孔基材的非水电解液二次电池用间隔件及负极,由此得到非水电解液二次电池用构件。此时,按照使正极的正极活性物质层的主面全部包含在负极的负极活性物质层的主面的范围内(与主面重叠)的方式配置正极及负极。

[0227] 接着,将上述非水电解液二次电池用构件装入层叠铝层和热密封层而成的袋中,再向该袋中加入非水电解液0.25mL。上述非水电解液使用的是使浓度1.0摩尔/升的 LiPF_6 溶解于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯及碳酸亚乙酯的体积比为50:20:30的混合溶剂而成的25℃的电解液。然后,在对袋内进行减压的同时,对该袋进行热密封,由此制作非水电解液二次电池。

[0228] <各种物性的测定结果>

[0229] 将针对制造例1~4及比较例1~3的多孔基材的空隙率、双折射率、以及相位差的测定结果示于表1中。另外,将作为非水电解液二次电池用间隔件使用了这些多孔基材的非水电解液二次电池的组装后的电阻值的测定结果也一并示于表1中。

[0230] [表1]

	空隙率 [%]	双折射率	相位差值 [nm]	10Hz 电阻 [Ω]
制造例 1	37	0.0019	19	0.91
制造例 2	50	0.0028	34	0.79
[0231] 制造例 3	58	0.0039	78	0.82
制造例 4	47	0.0012	14	0.87
比较例 1	53	0.0053	133	0.99
比较例 2	42	0.0060	149	1.03
比较例 3	42	0.0058	146	1.15

[0232] 图2为以表1所示的相位差为横轴、以10Hz电阻为纵轴而对各制造例及比较例的测定结果绘图而成的图表。如表1及图1所示,可知:在使用空隙率为30~60%且相位差为80nm以下的制造例1~4的多孔基材作为非水电解液二次电池用间隔件的非水电解液二次电池中,组装后的电阻值显示出低至0.91Ω以下的值。另一方面,可知:在比较例1~3中,空隙率为30~60%,但是相位差高达100nm以上,非水电解液二次电池组装后的电阻值显示出高达0.99Ω以上的值。如此所述,确认相位差与非水电解液二次电池组装后的电池的内部电阻相关,可知:通过使用空隙率为30~60%且相位差为80nm以下的多孔基材作为非水电解液二次电池用间隔件,非水电解液二次电池组装后的电池的内部电阻优异。

[0233] [层叠体物性各种测定方法]

[0234] 以下的方法测定出以下的各实施例1~8以及比较例4及比较例5中所得的多孔层中所含的PVDF系树脂的α型晶体的含量、以及所得的层叠体的卷曲特性。

[0235] (1) α比算法

[0236] 将相对于以下的实施例及比较例中得到的层叠体的多孔层中所含的PVDF系树脂的α型晶体与β型晶体的合计的含量而言的α型晶体的摩尔比(%)设为α比(%),利用以下所示的方法测定出该α比。

[0237] 将层叠体切割出80mm×80mm见方的正方形,在室温(约25℃)下,使用FT-IR光谱仪(BRUKER OPTICS株式会社制;ALPHA Platinum-ATR型号),以分辨率 4cm^{-1} 、扫描次数512次,

得到作为测定区域的波数 $4000\text{cm}^{-1}\sim 400\text{cm}^{-1}$ 的红外线吸收光谱。根据所得的光谱,求出作为 α 型晶体的特性吸收的 765cm^{-1} 的吸收强度和作为 β 型晶体的特性吸收的 840cm^{-1} 的吸收强度。将形成与上述波数对应的各峰的开始的点与结束的点用直线连接,将该直线和峰波数的长度作为吸收强度,将 α 型晶体在波数 $775\text{cm}^{-1}\sim 745\text{cm}^{-1}$ 的范围内可以取得的吸收强度的最大值作为 765cm^{-1} 的吸收强度,将 β 型晶体在波数 $850\text{cm}^{-1}\sim 815\text{cm}^{-1}$ 的范围内可以取得的吸收强度的最大值作为 840cm^{-1} 的吸收强度。

[0238] α 比算出是如上所述求出与 α 型晶体对应的 765cm^{-1} 的吸收强度及与 β 型晶体对应的 840cm^{-1} 的吸收强度,以日本特开2005-200623号公报的记载为参考,使用在 α 型晶体的吸收强度上乘以修正系数1.681的数值,利用以下的式(4a)算出。

[0239] α 比(%) = $\{1 - \{840\text{cm}^{-1}$ 的吸收强度/ $(765\text{cm}^{-1}$ 的吸收强度 \times 修正系数(1.681) + 840cm^{-1} 的吸收强度) $\} \} \times 100 \dots (4a)$

[0240] (2) 卷曲测定

[0241] 将层叠体切割出 $8\text{cm} \times 8\text{cm}$ 见方的正方形,在室温(约 25°C)下、露点 -30°C 保持一天后,利用以下的基准判断了外观。

[0242] • A:无端部的翘起。

[0243] • B:两个端部靠近、卷起成筒状的状态。

[0244] [实施例1]

[0245] 将PVDF系树脂(聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物)的N-甲基-2-吡咯烷酮(以下有时也称作“NMP”)溶液(株式会社Kureha制;商品名“L#9305”、重均分子量;1000000)作为涂布液,利用刮板法,以使涂布液中的PVDF系树脂为每1平方米6.0g的方式,涂布在制造例1中制作的多孔基材上。将所得的涂布物保持涂膜为溶剂湿润状态不变地浸渍于2-丙醇中,在 25°C 静置5分钟,制作出层叠多孔膜(1-i)。将所得的层叠多孔膜(1-i)在浸渍溶剂湿润状态下,再浸渍在另外的2-丙醇中,在 25°C 静置5分钟,制作出层叠多孔膜(1-ii)。使所得的层叠多孔膜(1-ii)在 65°C 干燥5分钟,制作出层叠体(1)。将所得的层叠体(1)的评价结果表示于表2中。

[0246] [实施例2]

[0247] 除了作为多孔基材使用了制造例2中制作的多孔基材以外,使用与实施例1相同的方法,由此制作出层叠体(2)。将所得的层叠体(2)的评价结果表示于表2中。

[0248] [实施例3]

[0249] 将利用与实施例1相同的方法得到的涂布物保持涂膜为溶剂湿润状态不变地浸渍于2-丙醇中,在 0°C 静置5分钟,制作出层叠多孔膜(3-i)。将所得的层叠多孔膜(3-i)在浸渍溶剂湿润状态下再浸渍于另外的2-丙醇中,在 25°C 静置5分钟,制作出层叠多孔膜(3-ii)。使所得的层叠多孔膜(3-ii)在 30°C 干燥5分钟,制作出层叠体(3)。将所得的层叠体(3)的评价结果表示于表2中。

[0250] [实施例4]

[0251] 对利用与实施例2相同的方法得到的涂布物利用与实施例3相同的方法进行处理,由此制作出层叠体(4)。将所得的层叠体(4)的评价结果表示于表2中。

[0252] [实施例5]

[0253] 将利用与实施例1相同的方法得到的涂布物保持涂膜为溶剂湿润状态不变地浸渍

于2-丙醇中,在-5℃静置5分钟,制作出层叠多孔膜(5-i)。将所得的层叠多孔膜(5-i)在浸渍溶剂湿润状态下再浸渍于另外的2-丙醇中,在25℃静置5分钟,制作出层叠多孔膜(5-ii)。使所得的层叠多孔膜(5-ii)在30℃干燥5分钟,制作出层叠体(5)。将所得的层叠体(5)的评价结果表示于表2中。

[0254] [实施例6]

[0255] 对利用与实施例2相同的方法得到的涂布物利用与实施例5相同的方法进行处理,由此制作出层叠体(6)。将所得的层叠体(6)的评价结果表示于表2中。

[0256] [实施例7]

[0257] 将利用与实施例1相同的方法得到的涂布物保持涂膜为溶剂湿润状态不变地浸渍于2-丙醇中,在-10℃借助5分钟,制作出层叠多孔膜(7-i)。将所得的层叠多孔膜(7-i)在浸渍溶剂湿润状态下再浸渍于另外的2-丙醇中,在25℃静置5分钟,制作出层叠多孔膜(7-ii)。使所得的层叠多孔膜(7-ii)在30℃干燥5分钟,制作出层叠体(7)。将所得的层叠体(7)的评价结果表示于表2中。

[0258] [实施例8]

[0259] 对利用与实施例2相同的方法得到的涂布物利用与实施例7相同的方法进行处理,由此制作出层叠体(8)。将所得的层叠体(8)的评价结果表示于表2中。

[0260] [比较例4]

[0261] 将利用与实施例1相同的方法得到的涂布物保持涂膜为溶剂湿润状态不变地浸渍于2-丙醇中,在-78℃静置5分钟,制作出层叠多孔膜(9-i)。将所得的层叠多孔膜(9-i)在浸渍溶剂湿润状态再浸渍于另外的2-丙醇中,在25℃静置5分钟,制作出层叠多孔膜(9-ii)。使所得的层叠多孔膜(9-ii)在30℃干燥5分钟,制作出层叠体(9)。将所得的层叠体(9)的评价结果表示于表2中。

[0262] [比较例5]

[0263] 对利用与实施例2相同的方法得到的涂布物利用与比较例4相同的方法进行处理,由此制作出层叠体(10)。将所得的层叠体(10)的评价结果表示于表2中。

[0264] [表2]

[0265]

	α 比(%)	卷曲测定
实施例1	100	A
实施例2	100	A
实施例3	84	A
实施例4	92	A
实施例5	63	A
实施例6	78	A
实施例7	34	A
实施例8	45	A
比较例4	21	B
比较例5	29	B

[0266] [结果]

[0267] 在层叠体的多孔层中所含的、包含 α 型晶体及 β 型晶体的PVDF系树脂中 α 型晶体的

含有率(α 比)为34%以上的实施例1~8中所制作的层叠体(1)~(8)中,由测定结果观测到卷曲的发生得到抑制。另一方面,在上述 α 比小于34%的比较例4、5中所制作的层叠体(9)、(10)中,观测到发生了强烈的卷曲。

[0268] 上述的事项显示出,上述 α 比为34%以上的本发明的一个实施方式的层叠体中,卷曲的发生得到抑制。

[0269] 而且,在刚组装具备本发明的一个实施方式的层叠体的非水电解液二次电池后,该电池的内部电阻依赖于上述层叠体所具备的多孔基材在浸渗有乙醇的状态下相对于波长590nm的光的相位差、和空隙率。此处,实施例1~8中制作的层叠体是使用制造例1~4的任意一个制作的多孔基材制作。如表1所示,使用了制造例1~4的任意一个中制作的多孔基材的非水电解液二次电池在组装后,显示出低的内部电阻率。由此可以理解,使用了实施例1~8中制造的层叠体的非水电解液二次电池也同样地显示出优异的内部电阻率。

[0270] 因此,根据上述的制造例、实施例、比较例的结果可以理解,作为本发明的一个实施方式的层叠体的、实施例1~8中制造的层叠体可以对作为间隔件具备该层叠体的非水电解液二次电池赋予优异的内部电阻率,并且可以抑制卷曲的发生。

[0271] 产业上的可利用性

[0272] 本发明的一个实施方式的层叠体可以抑制卷曲的发生,因此可以适用于非水电解液二次电池的制造。

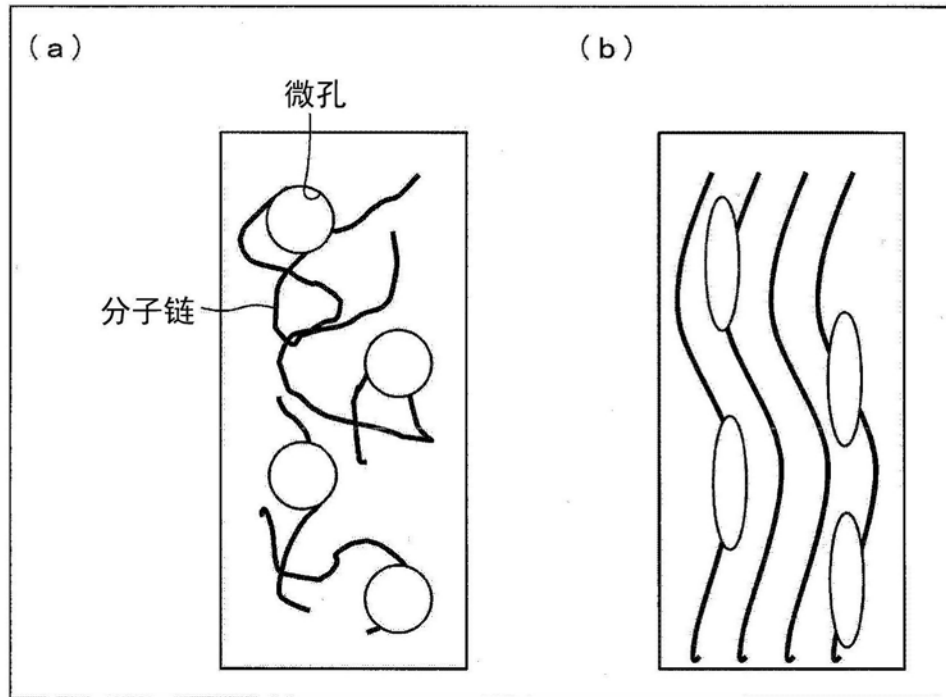


图1

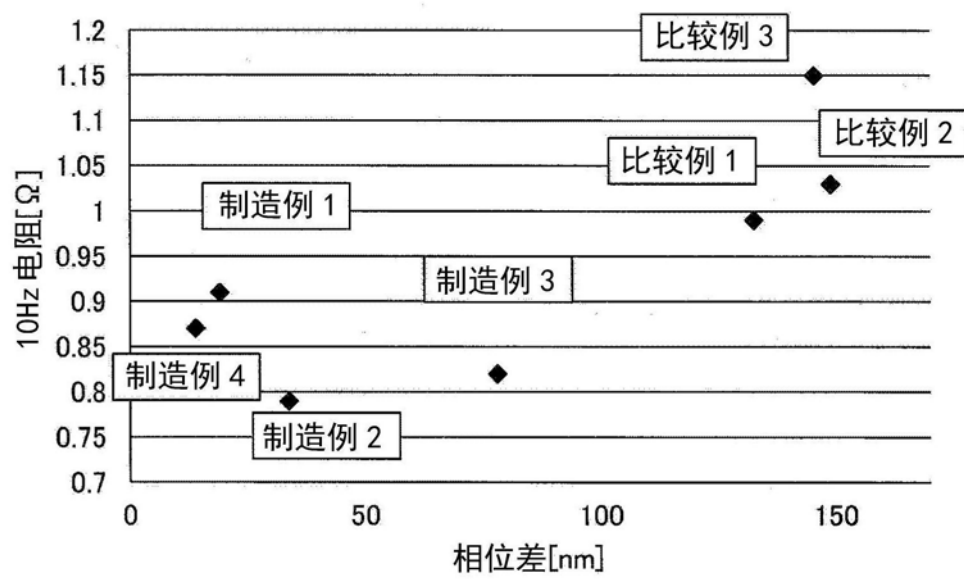


图2