



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I619783 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：104130490

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 15 日

(51)Int. Cl. : C09D5/02 (2006.01)

C09D135/00 (2006.01)

C09D127/12 (2006.01)

H01M2/14 (2006.01)

H01M10/0585(2010.01)

(30)優先權：2014/09/19 日本

2014-191590

(71)申請人：吳羽股份有限公司 (日本) KUREHA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：稻葉祐策 INABA, YUSAKU (JP)；遠宮尚子 TOHMIYA, NAOKO (JP)；長澤善幸  
NAGASAWA, YOSHIYUKI (JP)；五十嵐民人 IGARASHI, TAMITO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 103588922A

US 5415958

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 45 頁

(54)名稱

水性乳膠、隔離膜／中間層積層體、以及非水電解質二次電池用構造體

(57)摘要

本發明提供一種將正極與隔離膜彼此之間、以及負極與隔離膜彼此之間的任一方相互強固密接的非水電解質二次電池用構造體，以及用於獲得上述非水電解質二次電池用構造體的水性乳膠及隔離膜/中間層積層體。有關本發明之水性乳膠係為，包含已分散於水中之聚合物粒子，其中，前述聚合物粒子含有共聚物，該共聚物係包含：不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位、以及偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位；在具有正極、負極、以及積層於前述正極與前述負極之間的隔離膜之非水電解質二次電池用構造體中，前述水性乳膠係用於至少設在前述正極與前述隔離膜之間、以及前述負極與前述隔離膜之間任一方的中間層之製造中。

指定代表圖：

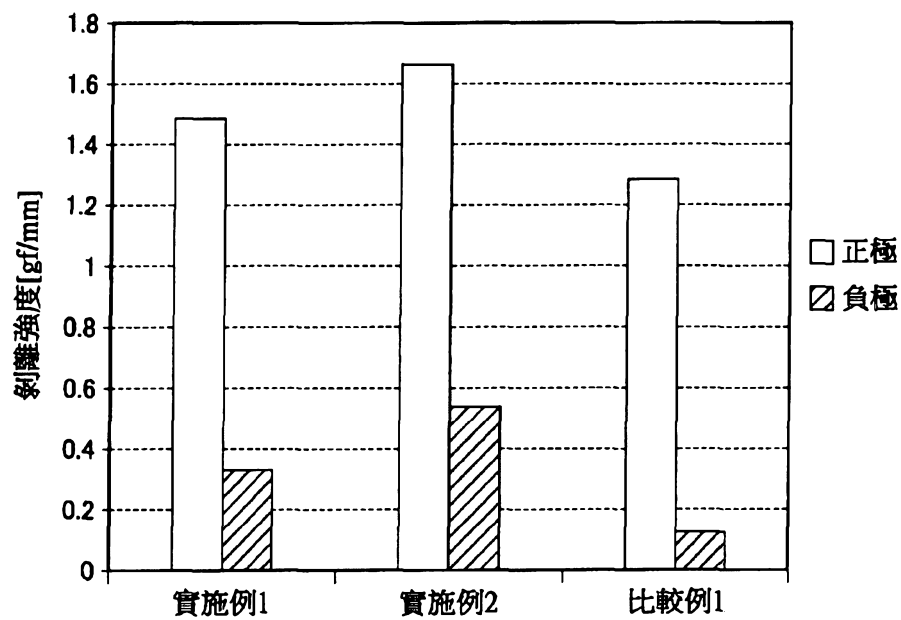


圖 2

# 公告本

## 發明摘要

※ 申請案號：104130490

**C09D 5/02** (2006.01)

※ 申請日：104/09/15

**C09D 135/00** (2006.01)

※IPC 分類：**C09D 127/12** (2006.01)

**H01M 2/14** (2006.01)

**H01M 10/0585** (2010.01)

### 【發明名稱】

水性乳膠、隔離膜/中間層積層體、以及非水電解質二次電池用構造體

### 【中文】

【課題】本發明提供一種將正極與隔離膜彼此之間、以及負極與隔離膜彼此之間的任一方相互強固密接的非水電解質二次電池用構造體，以及用於獲得上述非水電解質二次電池用構造體的水性乳膠及隔離膜/中間層積層體。

【解決手段】有關本發明之水性乳膠係為，包含已分散於水中之聚合物粒子，其中，前述聚合物粒子含有共聚物，該共聚物係包含：不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位、以及偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位；在具有正極、負極、以及積層於前述正極與前述負極之間的隔離膜之非水電解質二次電池用構造體中，前述水性乳膠係用於至少設在前述正極與前述隔離膜之間、以及前述負極與前述隔離膜之間任一方的中間層之製造中。

### 【英文】

圖式

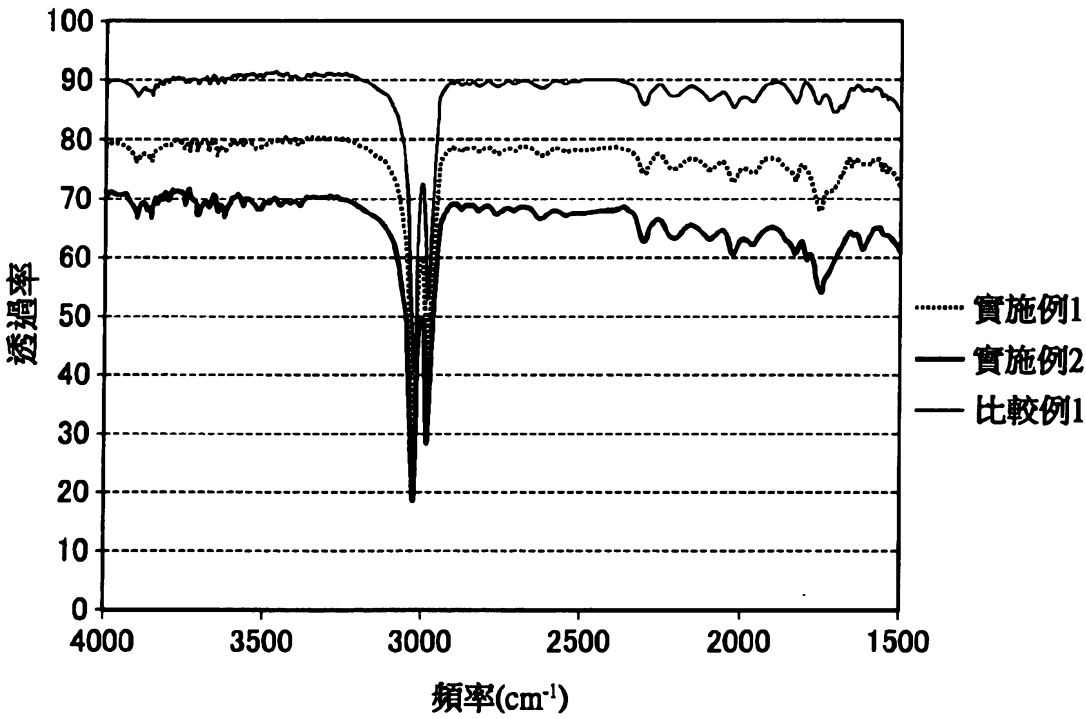


圖 1

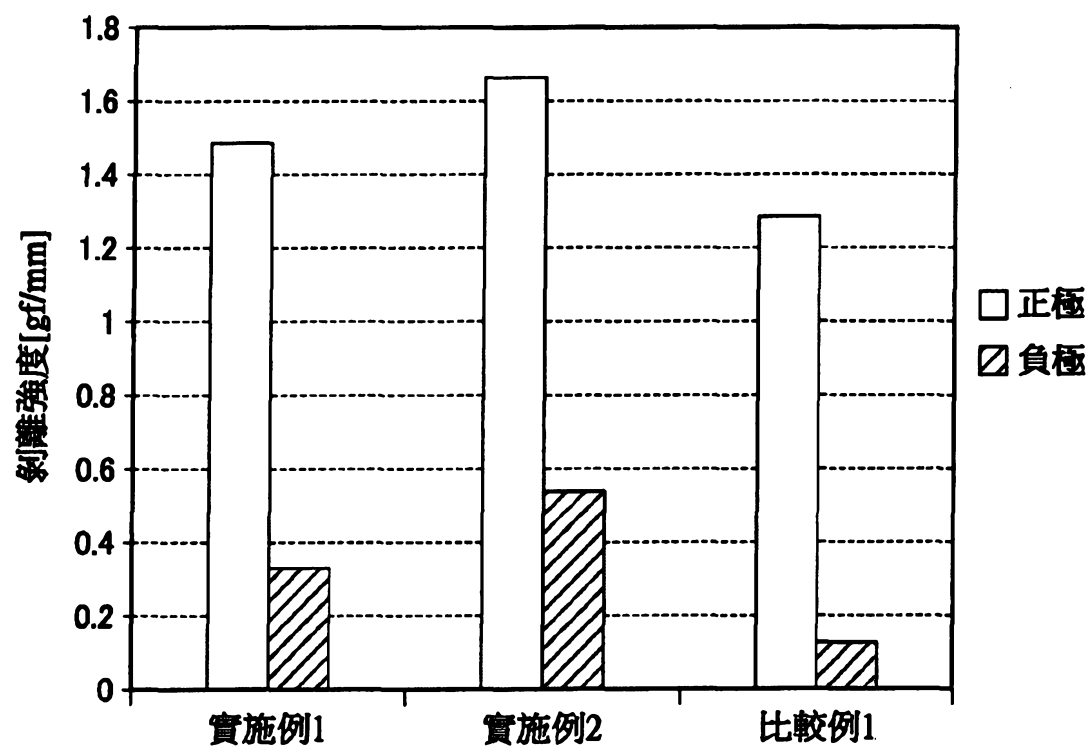


圖 2

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**第（ 2 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

**【無】**

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

**【無】**

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

水性乳膠、隔離膜/中間層積層體、以及非水電解質二次電池用構造體

## 【技術領域】

【0001】 發明係有關一種水性乳膠、隔離膜/中間層積層體、以及非水電解質二次電池用構造體。

## 【先前技術】

【0002】 近年來電子技術有著極為顯著的發展，各種機器的趨勢為邁向小型化、輕量化。伴隨於該電子機器之小型化、輕量化，要求作為其電源的電池也要隨之小型化、輕量化。作為可獲得容積小且能源質量大的電池，採用有使用鋰之非水電解質二次電池。此外，亦提出有將非水電解質二次電池作為油電混合車、電氣自動車等能源來使用，進而開始實用化。

【0003】 隨著非水電解質二次電池的用途擴大至平板電腦終端或智慧型手機領域、汽車領域等，亦要求非水電解質二次電池之大容量化及大面積化。例如，在專利文獻 1，揭示有一種非水電解質二次電池，其具備：將大面積之正極極板與負極極板隔著隔離膜而積層的積層型電極體、以及特定之非水電解質。

**[先行技術文獻]****[專利文獻]****【0004】**

[專利文獻 1]日本專利特開 2013-206724 號公報

**【發明內容】****[發明欲解決之課題]**

**【0005】** 通常，非水電解質二次電池用構造體構成為，具有正極與負極，在此之間配置用來絕緣正極與負極的隔離膜。為了達到大容量化，在已大面積化之非水電解質二次電池用構造體中，即便是具備正極、隔離膜及負極之積層體因為極小的外力而變形，在正極與隔離膜之間及/或負極與隔離膜之間將容易產生偏移或剝離，容易出現並非有助於充放電的部分。其結果，將有難以獲得所期望的容量之疑慮產生。也因此，為了使其難以產生偏移或剝離，要求非水電解質二次電池用構造體中的負極與隔離膜彼此之間強固密接。

**【0006】** 本發明之目的在於提供一種至少使正極與隔離膜彼此之間、以及負極與隔離膜彼此之間的任一方相互強固密接的非水電解質二次電池用構造體、以及為了獲得上述非水電解質二次電池用構造體而使用的水性乳膠及隔離膜/中間層積層體。

**[用以解決課題之手段]**

**【0007】** 本案發明者們為了達成上述課題，在進行多次深度研究的結果發現到，以聚合物粒子便可解決上述課

題，進而完成本發明、該聚合物粒子含有不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位與偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位的共聚物。

**【0008】** 即，本發明之水性乳膠係包含已分散於水中之聚合物粒子，前述聚合物粒子含有共聚物，該共聚物係含：不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位、以及偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位；在具有正極、負極、以及積層於前述正極與前述負極之間的隔離膜之非水電解質二次電池用構造體中，前述水性乳膠係用於至少設在前述正極與前述隔離膜之間、以及前述負極與前述隔離膜之間任一方的中間層之製造中。

**【0009】** 有關於前述聚合物粒子， $1740\text{ cm}^{-1}$  中的紅外線吸收光譜之吸光度  $A_{1740\text{ cm}^{-1}}$  與  $3020\text{ cm}^{-1}$  中的紅外線吸收光譜之吸光度  $A_{3020\text{ cm}^{-1}}$  之比，較佳為  $A_{1740\text{ cm}^{-1}}/A_{3020\text{ cm}^{-1}}$  為 0.10 以上。

**【0010】** 前述聚合物粒子的平均粒徑，較佳為 50 nm 以上、700 nm 以下。

**【0011】** 另外，較佳為，前述聚合物粒子係以乳化聚合所製造。

**【0012】** 本發明之隔離膜/中間層積層體，具有：設於非水電解質二次電池用之隔離膜、以及前述隔離膜之至少任一方之主面的中間層；前述中間層中包含含有共聚物之聚合物粒子，該共聚物含有：不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位、以及偏二氟乙烯系

單體衍生之構造單位。

**【0013】** 本發明之非水電解質二次電池用構造體，具有正極、負極、以及積層在前述正極及前述負極之間的隔離膜，前述非水電解質二次電池用構造體係為，至少在前述正極與前述隔離膜之間、以及前述負極與前述隔離膜之間的任一方中具有中間層；前述中間層中包含含有共聚物之聚合物粒子，該共聚物含有：不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位、以及偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位。

#### **[發明效果]**

**【0014】** 藉由本發明，將可提供一種水性乳膠及隔離膜/中間層積層體，其等用於獲得至少將正極與隔離膜彼此之間、以及負極與隔離膜彼此之間的任一方相互強固密接的非水電解質二次電池用構造體、上述非水電解質二次電池用構造體。若利用有關本發明之非水電解質二次電池用構造體，將可有效率、且有效果地達到非水電解質二次電池之大容量化及大面積化。

#### **【圖式簡單說明】**

##### **【0015】**

圖 1 所示之圖面，為針對以實施例或比較例所得之水性乳膠衍生的粉末，進行 IR 光譜測定而得到的圖表。

圖 2 所示之圖面，為在實施例或比較例中，在正極/被覆隔離膜/負極積層體（亦即，正極/中間層/隔離膜/中間層/負極積

層體) 中，測定正極與被覆隔離膜之間的  $180^\circ$  剝離強度、以及測定被覆隔離膜與負極之間的  $180^\circ$  剝離強度而得到的圖表。

## 【實施方式】

### <水性乳膠>

**【0016】** 本有關本發明之水性乳膠係包含已分散於水中的聚合物粒子，其中，前述聚合物粒子含有共聚物，該共聚物包含：不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位、以及偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位，在具有正極、負極、以及積層於前述正極與前述負極之間的隔離膜之非水電解質二次電池用構造體中，前述水性乳膠係用於至少設在前述正極與前述隔離膜之間、以及前述負極與前述隔離膜之間任一方的中間層之製造中。在前述水性乳膠中，聚合物粒子係可單獨使用，亦可組合兩種以上來使用。

**【0017】** 前述聚合物粒子含有共聚物，該共聚物係含：不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位、以及偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位。上述共聚物為顯示出極性相互作用，具有與基材之間優越的接著力，該極性相互作用係起因於不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位所具有的羰基。據此，在具有正極、負極、以及積層於前述正極與前述負極之間的隔離膜之非水電解質二次電池用構造體中，

當進行至少設在前述正極與前述隔離膜之間、以及前述負極與前述隔離膜之間中任一方的中間層之製造時，當使用包含聚合物粒子之有關本發明的水性乳膠、且該聚合物粒子含有上述共聚物的情況下，將容易獲得隔離膜與中間層之間的接著強度、正極與中間層之間的接著強度、以及負極與中間層之間的接著強度均為優秀的結果。在前述聚合物粒子中，前述共聚物係可單獨使用，亦可組合兩種以上來使用。

**【0018】** 作為不飽和二鹽基酸，較佳為碳數 5~8 者。作為不飽和二鹽基酸，例如可列舉不飽和二羧酸，更具體而言，可列舉馬來酸（酐）、檸康酸(citraconic acid)等。

**【0019】** 作為不飽和二鹽基酸單酯，較佳為碳數 5~8 者。作為不飽和二鹽基酸單酯，例如，可列舉不飽和二羧酸單酯，更具體而言，可列舉：馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、檸康酸單甲酯、檸康酸單乙酯等。不飽和二鹽基酸單酯、可單獨使用亦可組合兩種以上使用。

**【0020】** 作為偏二氟乙烯系單體，例如，可列舉偏二氟乙烯、氟乙烯、三氟乙烯(TrFE)、四氟乙烯(TFE)、氯三氟乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)等。偏二氟乙烯系單體，可單獨使用亦可組合兩種以上使用。

**【0021】** 於前述共聚物中、偏二氟乙烯與其他偏二氟乙烯系單體之間的莫耳比、特別係，偏二氟乙烯系單體為偏二氟乙烯與六氟丙烯、四氟乙烯、及/或氯三氟乙烯之間的組合組的情況下、偏二氟乙烯與六氟丙烯、四氟乙烯、及/或氯三氟乙烯之間的莫耳比為、較佳為 100:0~80:20、更佳為

99.5:0.5~85:15、特佳為 99:1~90:10。

【0022】 前述共聚物亦可包含不飽和二鹽基酸、不飽和二鹽基酸單酯及偏二氟乙烯系單體以外的單體衍生之（以下、亦記為其他單體）之構造單位。作為其他單體、並無特別限定、可列舉，例如、偏二氟乙烯系單體與可共聚合的氟系單體；乙烯、丙烯等之烴系單體；苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等之芳香族乙烯基化合物；(甲基)丙烯腈等之不飽和腈化合物；丙烯酸酯化合物；丙烯醯胺化合物；甲基丙烯酸縮水甘油酯等之含環氧基不飽和化合物；乙烯基磺酸酯等含有磺酸基之不飽和化合物；不飽和二鹽基酸及不飽和二鹽基酸單酯以外的含羧基單體；含羧酸酐基酯單體。其他單體可單獨使用亦可組合兩種以上使用。

【0023】 於前述共聚物中，不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位的總含有量為，相較於全構造單位之合計 100 莫耳%，較佳為 0.02 莫耳%以上 5.0 莫耳%以下，更較佳為 0.05 莫耳%以上 4.0 莫耳%以下、特佳為 0.07 莫耳%以上 3.0 莫耳%以下、最佳為 0.1 莫耳%以上 2.0 莫耳%以下。

【0024】 在前述共聚物中，相較於全構造單位之合計 100 莫耳%，偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位的含有量係設定為，以 50 莫耳%以上、99.98 莫耳%以下為佳，以 80 莫耳%以上、99.95 莫耳%以下較佳，以 85 莫耳%以上、99.93 莫耳%以下為更佳，以 90 莫耳%以上、99.9 莫耳%以下為最佳。特別是當前述共聚物係由不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或

不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位、以及偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位所形成的情況下，在前述共聚物中，相較於全構造單位之合計 100 莫耳%，偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位的含有量係設定為，以 95.0 莫耳%以上、99.98 莫耳%以下為佳，以 96.0 莫耳%以上、99.95 莫耳%以下為較佳，以 97.0 莫耳%以上、99.93 莫耳%以下為更佳，以 98.0 莫耳%以上、99.9 莫耳%以下為最佳。此外，當前述共聚物係由不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位、偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位、以及其他單體所形成的情況下，在前述共聚物中，相較於全構造單位之合計 100 莫耳%，偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位的含有量係設定為，以 50 莫耳%以上、98.98 莫耳%以下為佳，以 80 莫耳%以上、97.95 莫耳%以下為較佳，以 85 莫耳%以上、96.93 莫耳%以下為更佳，以 90 莫耳%以上、95.9 莫耳%以下為最佳。

【0025】 前述共聚物為包含其他單體的情況下，於前述共聚物中，其他單體衍生之構造單位的含有量為，相較於全構造單位之合計 100 莫耳%，較佳為 1.0 莫耳%以上 49.98 莫耳%以下，更佳為 2.0 莫耳%以上 19.95 莫耳%以下，特佳為 3.0 莫耳%以上 14.93 莫耳%以下，最佳為 4.0 莫耳%以上 9.9 莫耳%以下。

【0026】 作為與偏二氟乙烯系單體共聚合可能的前述氟系單體，可列舉以過氟甲基乙烯基醚為代表之過氟烷基乙烯基醚等。

【0027】 作為不飽和二鹽基酸及不飽和二鹽基酸單酯

以外的前述含羧基單體，較佳為不飽和一鹽基酸等。作為前述不飽和一鹽基酸，可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、2-羧基乙基丙烯酸酯、2-羧基乙基丙烯酸甲酯等。其中，作為不飽和二鹽基酸及不飽和二鹽基酸單酯以外的前述含羧基單體，較佳為，丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、檸康酸。又，作為不飽和二鹽基酸及不飽和二鹽基酸單酯以外的前述含羧基單體，亦可使用琥珀酸丙烯醯氧基乙基酯、琥珀酸甲基丙烯醯氧乙基酯、鄰苯二甲酸丙烯醯氧基乙基酯、鄰苯二甲酸甲基丙烯醯氧乙基酯、琥珀酸丙烯醯氧基丙基酯等。

**【0028】** 作為在本發明所使用之共聚物，亦可使用已交聯之共聚物。當使用已交聯者來作為共聚物使用的情況下，亦可使用多官能性單體來作為前述其他單體，亦可在獲得未交聯之聚合物後，使用多官能性單體而進行交聯反應。

**【0029】** 作為共聚物，以含有不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位、偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位、可與偏二氟乙烯系單體共聚合的前述氟系單體衍生之構造單位的共聚物為佳，具體而言，以偏二氟乙烯(VDF)-TFE-馬來酸單甲酯(MMM)共聚物、VDF-TFE-HFP-MMM 共聚物、VDF-HFP-MMM 共聚物、VDF-CTFE-MMM 共聚物、VDF-TFE-CTFE-MMM 共聚物、VDF-HFP-CTFE-MMM 共聚物為佳，以 VDF-TFE-HFP-MMM 共聚物、VDF-HFP-MMM 共聚物、VDF-CTFE-MMM 共聚物、VDF-HFP-CTFE-MMM 共聚物為更佳。

**【0030】** 作為獲得共聚物之方法，並未有特別限定，

例如可列舉：乳化聚合、無皂乳化聚合反應、細乳液聚合、懸浮聚合、溶液聚合、嵌段聚合(block polymerization)等聚合法。在該等方法之中，亦以可以粒子獲得共聚物的聚合法為佳。當共聚物以粒子之外的形狀而獲得的情況下，為了要能夠作為聚合物粒子來使用，必須經過粉碎等處理。據此，如前所述，仍是以採用可獲得粒子狀共聚物、亦即可獲得含共聚物之聚合物粒子的方法為佳。

【0031】 作為獲得聚合物粒子之方法，例如可列舉：乳化聚合、無皂乳化聚合反應、細乳液聚合、懸浮聚合，不過，以容易獲得平均粒徑為  $1\ \mu\text{m}$  以下之聚合物粒子的乳化聚合、無皂乳化聚合反應、細乳液聚合為佳，其中以乳化聚合為較佳。

【0032】 乳化聚合為一種使用單體、乳化劑、水、聚合起始劑而獲得聚合物粒子的方法。作為乳化劑，只要可在形成膠態分子團(micell)的同時，可將生成的聚合物粒子穩定地分散之物即可採用離子性乳化劑、非離子性乳化劑等。作為聚合起始劑，除了使用水溶性過氧化物或水溶性偶氮系化合物等以外，還使用有抗壞血酸一過氧化氫等之氧化還原起始劑系。

【0033】 無皂乳化聚合反應係為，無須使用在進行前述乳化聚合時所使用的一般性乳化劑，便可進行乳化聚合。藉由無皂乳化聚合反應所獲得之聚合物粒子係為，由於乳化劑並未殘存於聚合物粒子中，因此在形成以含聚合物粒子所形成之中間層時，將無乳化劑溢出表面等事態產生，故而為

佳。無皂乳化聚合反應係為，可藉由將在前述乳化聚合中的乳化劑變化成反應性乳化劑而進行。此外，當單體分散的情況下，無須使用反應性乳化劑，便可進行無皂聚合。

【0034】 另外，所謂反應性乳化劑係指在分子中具有聚合性之雙鍵，且作為乳化劑而作用的物質。當使用反應性乳化劑後，在聚合初期，與在系中存在前述乳化劑的情況一樣，形成膠態分子團(micell)，不過隨著反應的進行，該反應性乳化劑作為單體而被消費，最終，將形成在反應系中，反應性乳化劑幾乎不以游離狀態存在。

【0035】 細乳液聚合係為一種使用超音波發振器等，藉由施加強力剪斷力而使單體液滴微細化至次微米級尺寸，以進行聚合的方法。為了穩定已被微細化之單體油滴，在細乳液聚合進行有添加 Hydro Hove 這種不溶水性的物質。在細乳液聚合中，較理想的狀況是，聚合單體油滴，各油滴分別變化成共聚物之微粒子。

【0036】 懸浮聚合係為一種將非水溶性之聚合起始劑溶於非水溶性的單體，將其在水中藉由機械性攪拌而使其懸濁、加溫，據此進行聚合的方法。在懸浮聚合中，於單體液滴中進行聚合，獲得聚合物粒子之分散溶液。利用懸浮聚合所獲得的聚合物粒子之粒徑，一般而言，相較於以前述乳化聚合、無皂乳化聚合反應、細乳液聚合所獲得的聚合物粒子之粒徑，具有變大的傾向，不過在前述機械性攪拌中，進行伴隨於高速剪斷的攪拌處理，藉由將單體液滴微細化、進行分散安定劑之最佳化，而使微細狀的單體液滴穩定，借此，

可獲得粒徑較小的聚合物粒子。

【0037】 有鑑於殘留於電池內部之事態，在製造共聚物或使懸浮聚合等所獲得的粒子分散於水中時所使用的乳化劑（以下，亦稱為界面活性劑）、或是分散劑，以耐氧化還原性較好的材料為佳。有關本發明之水性乳膠係為，在用以獲得聚合物粒子的過程中所添加的成分，亦可包含例如上述之乳化劑、分散劑等。

【0038】 前述界面活性劑可為非離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑、兩性界面活性劑中的任意一者，亦可為複數個。聚合中使用的界面活性劑為，過氟化、部分氟化、及非氟化界面活性劑等、以往的聚偏二氟乙烯的聚合中所使用的為適宜。作為陰離子界面活性劑，例如可列舉：高級醇硫酸酯鈉鹽、烷基苯磺酸鈉鹽、琥珀酸二烷基酯磺酸鈉鹽、烷基二苯基醚二磺酸鈉鹽、聚氧乙烯烷基醚硫酸鈉鹽、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸鈉鹽等。其等當中較佳為，月桂硫酸酯鈉鹽、十二烷基苯磺酸鈉鹽、聚氧乙烯烷基醚硫酸鈉鹽、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸鈉鹽等。作為非離子性界面活性劑可列舉，聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯等。作為兩性活性劑，可列舉：月桂內胺鹽、羥基乙基咪唑啉硫酸酯鈉鹽、咪唑啉磺酸鈉鹽等。作為陽離子性界面活性劑，可列舉：烷基吡啶氯化物、烷基三甲基銨氯化物、二烷基二甲基銨氯化物、烷基二甲基苄基銨氯化物等。作為氟系界面活性劑列舉：全氟烷基磺酸及其鹽、全氟烷基羧酸及其鹽、

全氟烷基磷酸酯、全氟烷基聚氧乙烯、全氟烷基內胺鹽、具有氟碳鏈或氟聚醚鏈的氟系界面活性劑等。其中較佳為使用氟系界面活性劑。

【0039】 再有，作為前述反應性乳化劑可列舉：聚氧烷撐鏈烯基醚、烷基烯丙基磺琥珀酸鈉、甲基丙烯醯氧聚氧丙烯硫酸酯鈉、烷氧聚乙二醇甲基丙烯酸酯、苯乙烯磺酸鈉鹽、烯丙烷基磺酸鈉等，但不限於此。

【0040】 作為分散劑，並未有特別限制，可使用過去已知的材料，例如可列舉氟系之分散劑。

【0041】 當利用前述各聚合方法進行聚合時的聚合溫度等聚合條件，亦可進行任意的設定。

【0042】 有關前述聚合物粒子，在  $1740\text{ cm}^{-1}$  中之紅外線吸收光譜的吸光度  $A_{1740\text{ cm}^{-1}}$  與在  $3020\text{ cm}^{-1}$  中之紅外線吸收光譜的吸光度  $A_{3020\text{ cm}^{-1}}$  之比  $A_{1740\text{ cm}^{-1}}/A_{3020\text{ cm}^{-1}}$  以 0.10 以上為佳。在  $1740\text{ cm}^{-1}$  中之吸收，係以  $-\text{CO}-\text{O}-$  所表示的基所進行者，在  $3020\text{ cm}^{-1}$  中之吸收，係以  $-\text{CH}_2-$  所表示的基所進行者。在共聚物中，在不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位中，包含以  $-\text{CO}-\text{O}-$  所表示的基，由於在全構成單位中，包含以  $-\text{CH}_2-$  所表示的基，因此比  $A_{1740\text{ cm}^{-1}}/A_{3020\text{ cm}^{-1}}$  反映出在共聚物中之全構成單位之中，不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位的合計比例。

【0043】 比  $A_{1740\text{ cm}^{-1}}/A_{3020\text{ cm}^{-1}}$  之下限以 0.12 以上為較佳、以 0.15 以上為更佳。當上述下限為在上述範圍內時，

將可容易獲得充分含有不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位的共聚物。據此，在具有正極、負極、以及積層於前述正極與前述負極之間的隔離膜之非水電解質二次電池用構造體中，當進行至少設在前述正極與前述隔離膜之間、以及前述負極與前述隔離膜之間中任一方的中間層之製造時，在使用有關本發明之水性乳膠的情況下，將易形成隔離膜與中間層之間的接著強度、正極與中間層之間的接著強度、以及負極與中間層之間的接著強度均為優越的結果。

**【0044】** 比  $A_{1740\text{ cm}^{-1}}/A_{33020\text{ cm}^{-1}}$  之上限以 5.0 以下為佳，以 4.0 以下為較佳，以 3.0 以下為更佳。當上述上限為在上述範圍內時，由於在製造共聚物時沒有必要添加過剩量的不飽和二鹽基酸及/或不飽和二鹽基酸單酯，因此，即使是不過度使用聚合起始劑，仍可容易獲得上述共聚物。其結果，將可有效地減少混入有關本發明之水性乳膠中的聚合起始劑之量，將難以造成所獲得的非水電解質二次電池之特性的缺損。

**【0045】** 本發明中所採用的聚合物粒子之平均粒徑的下限，以 50 nm 以上為佳，以 100 nm 以上為較佳，以 150 nm 以上為更佳。當上述下限在上述範圍內時，由於容易控制使用有關本發明之水性乳膠所製造的中間層之透氣度、或是上述中間層與隔離膜之間積層體的透氣度，故而為佳。

**【0046】** 本發明中所採用的聚合物粒子之平均粒徑的上限，以 700 nm 以下為佳，以 600 nm 以下為較佳，以 500 nm

以下為更佳。當上述上限在上述範圍內時，由於容易控制使用有關本發明之水性乳膠所製造的中間層之厚度，故而為佳。

【0047】 另外，上述平均粒徑係指以動態光散射法所求出之累積量(cumulant)平均粒子徑，為使用 ELSZ-2（大塚電子製造）而測定。

【0048】 有關本發明之水性乳膠，可由上述聚合物粒子與水來形成，亦可包含除了上述聚合物粒子及水以外的成分（以下，亦稱之為其他成分）。

【0049】 作為前述其他成分，可列舉水溶性高分子、無機填充物、有機填充物等，但從中間層與隔離膜之間的接著性、中間層與電極之間的接著性、以及接著相互接觸聚合物粒子的觀點來看，以使用水溶性高分子為佳。其他成分係可溶解、亦可分散於有關本發明之水性乳膠中。例如，當使用水溶性高分子作為其他成分來使用的情況下，一般而言，水溶性高分子為溶解於上述水性乳膠中。此外，例如，當使用無機填充物或有機填充物作為其他成分來使用的情況下，無機填充物或有機填充物則分散於上述水性乳膠中。另外，當包含無機填充物等比重較高的成分之情況下，上述水性乳膠則以調製後迅速使用於中間層之形成、或是於事前進行再分散者為佳。

【0050】 作為前述水溶性高分子，以對前述聚合物粒子、前述電極、隔離膜具有接著性的高分子為佳。作為前述水溶性高分子，例如可列舉：羧甲基纖維素(CMC)、羥丙基甲基纖維素、羥乙基纖維素等纖維素化合物及其銨鹽或鹼性金

屬鹽、聚丙烯酸(PAA)等聚羧酸及其鹼性金屬鹽、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、聚環氧乙烷(PEO)等，由長期需使用於電池時的觀點來看，以羧甲基纖維素(CMC)、聚乙烯醇(PVA)等為佳。

【0051】 作為前述無機填充物，在非水電解質二次電池中，可毫無限制地使用過去將樹脂膜（中間層）設置在正極或負極與隔離膜之間時所使用的無機填充物等。

【0052】 作為前述無機填充物，可列舉：二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )、氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )、氧化鈣( $\text{CaO}$ )、氧化銦( $\text{SrO}$ )、氧化鋇( $\text{BaO}$ )、氧化鎂( $\text{MgO}$ )、氧化鋅( $\text{ZnO}$ )、鈦酸鋇( $\text{BaTiO}_3$ )等氧化物、氫氧化鎂( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )、氫氧化鈣( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )、氫氧化鋅( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ )、氫氧化鋁( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )等氫氧化物、碳酸鈣( $\text{CaCO}_3$ )等碳酸酯、硫酸鋇等硫酸酯(sulfate)、氮化物、黏土礦物等。作為無機填充物，可使用單獨一種、亦可使用二種以上。

【0053】 由電池的安全性、塗液穩定性的觀點來看，作為無機填充物係以氧化鋁、二氧化矽、氧化鎂、氧化鋅為佳。

【0054】 作為無機填充物之平均粒子徑以  $5\text{ nm}\sim 2\text{ }\mu\text{m}$  為佳，以  $10\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$  為較佳。

【0055】 作為本發明中所使用的無機填充物，亦可使用市售品。例如，市售之作為高純度氧化鋁粒子的 AKP3000（住友化學製造）等。

【0056】 有關本發明之水性乳膠在從改善其塗覆性的

觀點來看，除了水以外，可含有非水媒質。作為非水媒質，可列舉：醯胺化合物、烴(hydrocarbon)、醇、酮、酯、胺化合物、內酯、亞砷、砷化合物等，可由該等材料中選擇一種以上使用。當使用非水媒質的情況下，其含有量可以為少量，具體而言，相較於水性乳膠整體，以 30 質量%以下為佳，以 10 質量%以下為較佳，以 5 質量%以下為更佳。

**【0057】** 在有關本發明之水性乳膠中，水以外的成分 100 質量份中，聚合物粒子之含有量以 60~100 質量份為佳，以 65~100 質量份為較佳，以 70~100 質量份為更佳。

**【0058】** 使用有關本發明之水性乳膠所製造之中間層，係包含含有上述共聚物的聚合物粒子。據此，藉由使用有關本發明之水性乳膠，即便不使用無機填充物，仍可形成具透氣度的中間層。而當未使用無機填充物的情況下，將可改善所獲得之非水電解質二次電池之重量功率密度。此外，當使用無機填充物的情況下，在所獲得的非水電解質二次電池中，即使處於隔離膜、或形成中間層之聚合物粒子則以熔融的高溫狀態下，仍可藉由在中間層之無機填充物的存在，而可期待具有防止短路等提升安全性的效果。

**【0059】** 此外，當使用水溶性高分子的情況下，在有關本發明之水性乳膠 100 質量份中，水溶性高分子之含有量以 0.01~20 質量份為佳，以 0.01~15 質量份為較佳，以 0.01~10 質量份為更佳。

**【0060】** 此外，當使用無機填充物及/或有機填充物的情況下，在有關本發明之水性乳膠 100 質量份中，無機填充

物及/或有機填充物的含有量以 0.01~40 質量份為佳，以 0.01~35 質量份為較佳，以 0.01~30 質量份為更佳。

**【0061】** 此外，在有關本發明之水性乳膠中，當將上述水性乳膠整體設為 100 質量份時，作為分散媒之水的含有量以 30~99 質量份為佳，以 35~98 質量份為較佳。當上述含有量為在上述範圍內時，將容易顯現出將有關本發明之水性乳膠塗覆於在正極、負極、隔離膜等基材時優越的塗覆性。

**【0062】** 另外，上述聚合物粒子不僅可用在有關本發明之水性乳膠，亦可同樣的用在有關本發明之隔離膜/中間層積層體、以及有關本發明之非水電解質二次電池用構造體中。

**【0063】** 有關本發明之水性乳膠係為，在具有正極、負極、以及積層於前述正極與前述負極之間的隔離膜之非水電解質二次電池用構造體中，用於當進行至少設在前述正極與前述隔離膜之間、以及前述負極與前述隔離膜之間中任一方的中間層之製造時。正極、負極、隔離膜、非水電解質二次電池用構造體、以及中間層之相關說明為如後所述。

<非水電解質二次電池用構造體>

**【0064】** 有關本發明之非水電解質二次電池用構造體為具有正極、負極、以及積層在前述正極與前述負極之間的隔離膜，前述非水電解質二次電池用構造體為至少在前述正極與前述隔離膜之間、以及前述負極與前述隔離膜之間的任一方，具有中間層，前述中間層中包含含有共聚物之聚合物粒子，該共聚物含有：不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或

不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位、以及偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位。

【0065】 有關本發明之非水電解質二次電池用構造體的結構係為，除了將使用有關本發明之水性乳膠所製造的中間層至少設於正極與隔離膜之間、以及負極與隔離膜之間的任一方以外，係與過去的非水電解質二次電池用構造體相同。作為正極、隔離膜、以及負極，只要可構成非水電解質二次電池用構造體，包含已知的材料，並無限制均可使用。在上述非水電解質二次電池用構造體之中，亦可將正極、負極、以及/或隔離膜直接接觸至中間層，亦可在正極、負極、以及/或隔離膜與中間層之間夾設有其他層，但是考慮到正極與中間層之間的接著強度、負極與中間層之間的接著強度、以及隔離膜與中間層之間的接著強度之觀點來看，較佳為正極與中間層為直接接觸、負極與中間層為直接接觸、且隔離膜與中間層為直接接觸。

【0066】 另外，在本說明書中，記載為「電極」時，將有包括正極及負極的情況，且記載為「集電體」時，將有包括正極集電體及負極集電體的情況。

〔正極〕

【0067】 作為具有關於本發明之非水電解質二次電池用構造體的正極，前述正極混合層具有擔任用以形成正極反應的正極活性物質，且只要是具有集電機能的材料即可，並未有特別之限制，不過在大多數的情況下為，由包含正極活

性物質的正極混合層與正極集電體所形成；前述正極集電體之功能在於作為集電體，且其作用在於保持正極混合層。

【0068】 有關本發明之非水電解質二次電池用構造體係為，當前述正極與隔離膜之間，具有使用有關本發明之水性乳膠所製造的中間層的情況下，該中間層以配置在前述正極混合層與隔離膜之間為佳。

【0069】 在本發明中，正極混合層包含正極活性物質及接著劑，因應需要，更可包含導電助劑。

【0070】 在此，可將正極混合層中，正極活性物質、接著劑、導電助劑之配合比例設定成鋰離子二次電池等非水電解質二次電池所採用的一般性配合比例，不過亦可因應二次電池的種類作適當的調整。

【0071】 該正極混合層的厚度以 20~250  $\mu\text{m}$  為佳。

【0072】 在有關本發明之非水電解質二次電池用構造體中所使用的正極活性物質係為，包含過去習知的正極用之電極活性物質，只要是可作為正極活性物質而作用的材料即可，並未有特別限制均可使用。

【0073】 在此，當非水電解質二次電池為鋰離子二次電池的情況下，作為構成正極混合層之正極活性物質，較佳為至少包含鋰的鋰正極活性物質。

【0074】 作為鋰系正極活性物質，例如可列舉：以  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 等一般式  $\text{LiMY}_2$ （M 係 Co、Ni、Fe、Mn、Cr、V 等過渡金屬之至少一種，Y 為 O、S 等硫族元素）所表示的複合金屬硫族化合物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  具有尖晶石

結構的複合金屬氧化物、 $\text{LiFePO}_4$  等橄欖石結構的鋰化合物等。另外，亦可使用市售品來作為前述正極活性物質。

【0075】 前述正極活性物質之比表面積以  $0.05\sim 50\text{ m}^2/\text{g}$  為佳。

【0076】 另外，可藉由氮氣吸附法來求出正極活性物質之比表面積。

【0077】 不過，構成有關本發明之非水電解質二次電池用構造體的正極活性物質，並非僅限於該等材料，亦可因應二次電池的種類做適當的選擇。

【0078】 在本發明中，正極混合層亦可因應需要，更包含有導電助劑。當使用  $\text{LiCoO}_2$  等電子傳導性較小的活性物質之情況下，該導電助劑的添加目的係在於提升正極混合層之導電性，因此，使用碳黑、石墨微粉末、石墨纖維、奈米碳管等碳質物質、或是由鎳、鋁等所形成的金屬微粉末或金屬纖維。

【0079】 前述接著劑的作用為連結固定上述正極活物質及導電輔助材。

【0080】 在此，作為接著劑，沒有特別限定，但可適宜使用以往公知的鋰離子二次電池中廣泛使用的接著劑，例如可使用、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、氟膠等含氟樹脂、苯乙烯丁二烯橡膠與羧基甲基纖維之混合物、聚丙烯、聚乙烯等熱可塑性樹脂，不過在正極中以聚偏二氟乙烯為佳。再有，作為前述含氟樹脂，可使用偏二氟乙烯系共聚物。作為偏二氟乙烯系共聚物，可使用偏二氟乙烯馬來酸單甲酯共聚

物等。

【0081】 作為前述正極集電體，只要具有可將電力供給至二次電池外部之良好的導電性、且不至於妨礙在二次電池中之電極反應，則並未有特別的限定。

【0082】 作為前述正極集電體，可列舉一般所採用之鋰離子二次電池等非水電解質二次電池的正極集電體。

【0083】 當非水電解質二次電池為鋰離子二次電池的情況下，作為正極集電體，以鋁或其合金所形成者為佳，其中，以鋁箔較佳。前述正極集電體係並未受到其等限定，可因應二次電池的種類來做適當的選擇。前述正極集電體的厚度以 5~100  $\mu\text{m}$  較佳。

【0084】 在本發明中，針對由前述正極集電體及正極混合層所形成之正極，並未特別限定其製造方法，例如，在此所舉出的方法為，至少於集電體的單面、較佳為雙面，塗覆上含構成正極混合層之各成分的正極合劑，藉由乾燥已塗覆之上述正極合劑而獲得正極。作為塗覆方法，雖然並未特別有所限定，在此可列舉桿塗覆裝置、模具塗覆機、雙輥筒 (comma coater) 等塗覆方法。此外，塗覆後的乾燥作業，例如係在 50~150℃ 的溫度下進行 10 秒~300 分鐘。且並未特別限定乾燥之際的壓力，乾燥可在大氣壓下、或是在減壓下進行。另外，進行乾燥後亦可再進行熱處理。此外，可取代前述熱處理、抑或是可在前述熱處理之後，再進行加壓處理。加壓處理係例如以 1~200 MPa-G 之條件進行。由於進行加壓處理後將可提升電極密度，故而為佳。

【0085】 在調製前述正極合劑之際，只要可將上述正極活性物質、接著劑、非水性媒質、以及因應需要所採用的導電助劑，混合形成均勻漿料即可，混合時的順序並未有特別的限制。作為使該等正極活性物質、導電助劑、接著劑分散的非水性媒質，例如可舉出 N-甲基-2-吡咯烷酮等。作為採用水性媒質之情況下的接著劑，例如可舉出粒子狀之聚偏二氟乙烯系聚合物等。

〔 隔離膜 〕

【0086】 有關本發明之非水電解質二次電池用構造體所具有的隔離膜，並未有特別限定。

【0087】 本發明中所採用的隔離膜，係為一種構成非水電解質二次電池用構造體之隔離膜，在由該構造體所獲得之非水電解質二次電池中，其作用在於將正極與負極進行電性絕緣，保持電解液的作用。本發明中使用的隔離膜沒有特別的限定，例如可列舉：聚烯烴系高分子（例如、聚乙烯、聚丙烯等）、聚酯系高分子（例如、聚對苯二甲酸乙醇酯等）、聚醯亞胺系高分子（例如、芳香族聚醯胺系高分子、聚醚醯亞胺等）、聚醚磺酸、聚磺酸、聚醚酮、聚苯乙烯、聚乙烯氧化物、聚碳酸酯、聚氯化乙烯基、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、陶瓷等，以及該等之至少 2 種混合物所組成之單層或多層之多孔膜；不織布；玻璃；紙等。另外，作為前述之聚合物可使用變性物質。

【0088】 特別較佳為使用聚烯烴系高分子（例如、聚

乙烯、聚丙烯等)之多孔膜。作為聚烯烴系高分子多孔膜，例如可列舉：由 Polypore 株式會社以 CELGARD (登錄商標)之商品名市售的、單層聚丙烯隔離膜、單層聚乙烯隔離膜、及聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯 3 層隔離膜等。還有，隔離膜為可施加有表面處理、可於事前塗敷有無機粒子層。

【0089】 另外，由於隔離膜係用來擔保正極與負極之間的絕緣，因此較佳為比正極與負極更大。

〔負極〕

【0090】 作為具有關於本發明之非水電解質二次電池用構造體的負極，具有擔任用以形成負極反應的負極活性物質，且只要是具有集電機能的材料即可，並未有特別之限制，不過在大多數的情況下為由包含負極活性物質之負極混合層與負極集電器所形成；前述負極混合層之功能在於作為集電體，且其作用在於保持負極混合層。

【0091】 有關本發明之非水電解質二次電池用構造體係為，當在前述負極與隔離膜之間，具有使用有關本發明之水性乳膠所製造之中間層的情況下，該中間層以配置在前述負極混合層與隔離膜之間為佳。

【0092】 在本發明中，負極混合層包含負極活性物質及接著劑，因應需要更可包含導電助劑。

【0093】 在此，可將於負極混合層中之極活性物質、接著劑、導電助劑之配合比例設定成鋰離子二次電池等非水電解質二次電池所採用的一般性配合比例，不過亦可因應二

次電池的種類作適當的調整。

【0094】 該負極混合層的厚度，較佳為 20~250  $\mu\text{m}$ 。

【0095】 使用在有關本發明之非水電解質二次電池用構造體中的負極活性物質，係包含有過去已知的負極用之電極活性物質，只要可作為負極活性物質來作用，則使用上並不會有特別的制限。

【0096】 在此，作為構成負極混合層的負極活性物質，例如可列舉：碳材料、金屬、合金材料、金屬氧化物、Si 系負極材料、如鈦酸鋰這種 Li 系負極材料等，不過在其中，則是以碳材料為佳。

【0097】 作為前述碳材料，可採用人造石墨、天然石墨、難石墨化碳、易石墨化碳等。此外，前述碳材料係可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0098】 當使用該種碳材料時，將可提高電池的能源密度。

【0099】 作為前述人造石墨，例如，可碳化有機材料而加以高溫進行熱處理，藉由粉碎、分級而獲得。作為前述難石墨化碳，例如，可以 1000~1500℃ 燒成石油瀝青衍生之材料而獲得。

【0100】 亦可使用市售品來作為該等負極活性物質。

【0101】 前述負極活性物質之比表面積係以 0.3~10  $\text{m}^2/\text{g}$  為佳。當比表面積為 10  $\text{m}^2/\text{g}$  以下時，將難以增加電解液的分解量、且不易增加初期之不可逆電容量。

【0102】 另外，可藉由氮氣吸附法求出負極活性物質

之比表面積。

【0103】 不過，構成有關本發明之非水電解質二次電池用構造體的負極活性物質，並非僅限於該等材料，亦可因應二次電池的種類而進行適當的選擇。

【0104】 在本發明中，負極混合層亦可因應需要而更加包含導電助劑。該導電助劑的添加目的在於提升負極混合層之導電性，故而使用碳黑、石墨微粉末、奈米碳管或石墨纖維等碳質物質、或是由鎳、鋁等所形成的金屬微粉末或金屬纖維。

【0105】 前述接著劑係可達到緊繫上述負極活性物質及導電助材的作用。

【0106】 在此，作為接著劑，可列舉與在上述〔正極〕之項目中記載材料相同的接著劑，但以聚偏二氟乙烯、或是苯乙烯-丁二烯橡膠與羧甲基纖維素之混合物、聚偏二氟乙烯粒子與羧甲基纖維素之混合物等為佳。

【0107】 作為前述負極集電器，只要具有可將電力供給至二次電池外部之良好的導電性、且不至於妨礙在二次電池中之電極反應，則並未有特別的限定。

【0108】 作為前述負極集電器，可列舉一般所採用之鋰離子二次電池等非水電解質二次電池的負極集電器。

【0109】 作為前述負極集電器，以銅所形成者為佳，其中，以銅箔較佳。前述負極集電器係並未受到其等限定，可因應二次電池的種類來做適當的選擇。前述負極集電器的厚度以 5~100  $\mu\text{m}$  較佳。

【0110】 作為由前述負極集電器及負極混合層所形成之負極的製造方法，在本發明中，並未有特別限定，例如，列舉將含有構成負極混合層之各成分的負極合劑，塗覆在集電體之至少單面、較佳為塗覆在雙面，藉由乾燥已塗覆之上述負極合劑而獲得負極的方法。作為調製前述負極合劑之方法、製造負極之方法，可使用與在上述〔正極〕項次中之調製正極合劑的方法、製造正極之方法相同的方法。

〔中間層〕

【0111】 有關本發明之非水電解質二次電池用構造體，至少於正極與隔離膜之間、以及負極與隔離膜之間的任一方，具有使用有關本發明之水性乳膠所製造的中間層。

【0112】 有關本發明之非水電解質二次電池用構造體，雖然至少於正極與隔離膜之間、以及負極與隔離膜之間的任一方，具有使用有關本發明之水性乳膠所製造的中間層，不過較佳為在正極與隔離膜之間、以及負極與隔離膜之間設有上述中間層。當有關本發明之非水電解質二次電池用構造體構成為，在正極與隔離膜之間具有使用有關本發明之水性乳膠所製造的中間層時，將容易提升正極與中間層之間的接著強度，同時還可提升隔離膜之耐氧化還原性，故而為佳。此外，當有關本發明之非水電解質二次電池用構造體構成為，在負極與隔離膜之間具有使用有關本發明之水性乳膠所製造的中間層時，將容易提升負極與中間層之間的接著強度。

【0113】 前述中間層的厚度係以 0.2~25  $\mu\text{m}$  為佳，以 0.5~5  $\mu\text{m}$  為更佳。

【0114】 前述中間層主要係以聚合物粒子為原料而形成。當以 SEM 針對前述中間層進行觀察之際，較佳為可確認到聚合物粒子以保持成粒子形狀的狀態下存在者為佳。亦即，在有關本發明之非水電解質二次電池用構造體中，構成中間層之聚合物粒子以未溶融一體化者為佳。前述中間層，較佳為具有使複數個聚合物粒子以直接、或經由水溶性高分子而相互接合的構造。此外，在有關本發明之非水電解質二次電池用構造體的階段中，聚合物粒子亦可無須相互接合、或是無須藉由水溶性高分子來接合，藉由在用該非水電解質二次電池用構造體製造非水電解質二次電池時所注入的電解液，使得粒子表面得以溶解或膨潤，藉此而使聚合物粒子接合。

【0115】 當使用具有接著性之聚合物粒子來作為聚合物粒子的情況下，或是在形成中間層的過程中以溶融粒子表面附近之條件來進行熱處理的情況下，前述中間層較佳為具有聚合物粒子彼此之間相互直接接合的構造。在該構造中，雖然可藉由 SEM 等來觀察各粒子，不過，聚合物粒子係可藉由相互直接接合而一體化。

【0116】 此外，作為聚合物粒子，當使用未具有接著性之聚合物粒子的情況、或是在形成中間層的過程中未進行熱處理的情況下，前述聚合物粒子以具有相互接觸、藉由水溶性高分子而接合之構造為佳。該構造係藉由使用含前述聚

合物粒子、水溶性高分子等的液體而製造中間層來形成。在該構造中，為可藉由 SEM 等來觀察各粒子，於各粒子之間存在有水溶性高分子。

【0117】 前述中間層係例如可藉由下述(1)~(4)中之任一項所形成。

(1)在正極、隔離膜及負極所選擇之至少任一種上，塗覆有關本發明之水性乳膠，藉由乾燥上述水性乳膠而形成前述中間層。

(2)在有關本發明之水性乳膠中，至少浸漬由正極、隔離膜及負極所選擇之一種，之後由上述水性乳膠將其取出後，藉由乾燥上述水性乳膠而形成前述中間層。

(3)將有關本發明之水性乳膠塗覆至基材，在乾燥上述水性乳膠後，由前述基材剝離已形成之塗膜，藉此形成前述中間層。

(4)將基材浸漬於有關本發明之水性乳膠，自上述水性乳膠取出上述基材後，在乾燥上述水性乳膠後，藉由從前述基材剝離已形成之塗膜而形成前述中間層。

【0118】 另外，當將有關本發明之水性乳膠塗覆在正極、隔離膜、負極、基材的情況下，至少塗覆一面（亦即，單面或雙面）即可。

【0119】 作為進行塗覆時的方法並未有特別的限定，可使用如後述列舉之裝置或機器而對基材上進行塗覆之方法，前述裝置或機器為：桿塗覆裝置；模具塗覆機；雙輥筒(comma coater)；如直接槽輥(direct gravure)式、反轉凹印(reverse gravure)式、反轉凹印接觸(reverse gravure kiss)式、

間接凹版(offset gravure)式等凹板塗覆機(gravure coater)；逆輥式塗覆機(reverse roll coater)；微型凹板塗覆機；氣刀塗覆機；浸塗機等。朝基材上所形成之中間層係以均勻狀為佳，不過基於使在充放電過程中產生的氣體釋出之目的，亦可為穴狀或是點狀散播等圖樣。

【0120】 此外，因應需要，亦可在乾燥後進行熱處理。另外，作為前述其他成分，當未使用水溶性高分子的情況下，以進行熱處理為佳。

【0121】 另外，可使用聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)製之基材等，來作為前述基材。

【0122】 另外，當使用藉由從基板剝離而獲得的中間層之情況下，在由基材剝離該中間層後，使該中間層配置在正極與隔離膜之間、或是負極與隔離膜之間。

【0123】 另外，作為進行前述乾燥之際的溫度，由於必須考慮隔離膜、電極、基材、聚合物粒子、以及其他成分的融點、分解溫度等，合適的溫度或時間雖會隨著該系而有所不同，但以 40~190℃為佳，以 50~180℃為較佳。進行前述乾燥的時間則以 1 秒~15 小時為佳。

【0124】 此外，作為進行前述熱處理之情況下的溫度，由於必須考慮隔離膜、電極、基材、聚合物粒子、以及其他成分的融點、分解溫度等，合適的溫度或時間雖會隨著該系而有所不同，但以 60~220℃為佳，以 65~215℃為較佳。進行前述乾燥的時間則以 1 秒~15 小時為佳。

【0125】 另外，在前述乾燥及熱處理之中，雖然溫度

等條件有重複的部分，但由於前述乾燥及熱處理無須進行明確的區別，因此亦可連續的進行。

**【0126】** 作為有關本發明之非水電解質二次電池用構造體的製造方法，除了具有將使用有關本發明之水性乳膠所製造的中間層，設置於至少在正極與隔離膜之間、以及負極與隔離膜之間的任一方的製程以外，其他可使用與習知相同的方法。有關本發明之非水電解質二次電池用構造體的製造方法為如前所述，其特徵在於以前述(1)~(4)中的任一項來形成前述中間層。

**【0127】** 另外，當於隔離膜或電極上形成前述中間層的情況下，有關本發明之非水電解質二次電池用構造體係為，除了使用已形成前述中間層之隔離膜或已形成前述中間層之電極以外，可利用與習知相同的方法來製造。此外，當藉由從基材剝離而形成前述中間層的情況下，有關本發明之非水電解質二次電池用構造體係為，除了必須要有將前述中間層至少配置在前述正極與隔離膜之間、以及前述負極與隔離膜之間的任一方的製程以外，其他可利用與習知相同的方法來製造。

**【0128】** 另外，在有關本發明之非水電解質二次電池用構造體之中，使用有關本發明之水性乳膠來製造中間層。據此，即便是未進行多孔化製程，因為可在中間層製作電解液注入路徑，故而為佳。

**【0129】** 在有關本發明之非水電解質二次電池用構造體、以及後述非水電解質二次電池之中，由於中間層係使用

有關本發明之水性乳膠所製造，因此，將容易形成隔離膜與中間層之間的接著強度、正極與中間層之間的接著強度、以及負極與中間層之間的接著強度均為優越的情況。據此，即使有關本發明之非水電解質二次電池用構造體、以及後述非水電解質二次電池已被大面積化，在正極與隔離膜之間、及/或負極與隔離膜之間，難以因外力而產生偏移或剝離，因而可長期維持電池性能。此外，容易獲得所期望的容量。

#### <隔離膜/中間層積層體>

【0130】 有關本發明之隔離膜/中間層積層體為具有：設於非水電解質二次電池用之隔離膜、以及前述隔離膜之至少任一方之主面的中間層；前述中間層中包含含有共聚物之聚合物粒子，該共聚物含有：不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位、以及偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位。在上述隔離膜/中間層積層體之中，隔離膜與中間層之間係可直接接觸，或隔離膜與中間層之間亦可夾設其他層。

【0131】 使用在有關本發明之隔離膜/中間層積層體中的隔離膜、中間層及聚合物粒子，為與上述說明者相同。

#### <非水電解質二次電池>

【0132】 有關本發明之非水電解質二次電池，係由前述非水電解質二次電池用構造體所獲得。

【0133】 例如可列舉：硬幣型電池、鈕扣型電池、圓

筒型電池、角型電池等已知的電池構造，作為非水電解質二次電池的電池構造。

【0134】 除了前述非水電解質二次電池用構造體以外，作為構成非水電解質二次電池之構件或材料，例如還可列舉：非水電解液、圓筒罐、覆膜(laminate pouch)等。

【0135】 前述非水電解液係為使電解質溶解至非水性媒質所形成者。

【0136】 可舉例可輸送構成電解質之陽離子及陰離子的非質子性之有機溶媒，且為實質性無損於二次電池之機能的材料，作為前述非水性媒質。作為該等非水系溶劑，可舉出作為鋰離子二次電池之非水電解液通常使用的有機溶劑，例如：可使用碳酸類、鹵化烴、醚類、酮類、腈類、內酯類、酯類、氧戊環(oxolane)化合物等。其中，尤其較佳為：丙烯碳酸、乙烯碳酸、二甲基碳酸酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁二腈、1,3-丙烷磺酸內酯、碳酸氟乙烯、碳酸乙烯等。

【0137】 非水系溶劑為可單獨使用 1 種，亦可使用兩種以上。

【0138】 此外，作為電解質，只要是可藉由上述非水性溶劑輸送構成陽離子及陰離子，且實質上無損於二次電池之機能的材料，則其種類並未有特別的限定。在此，當非水電解質二次電池為鋰離子二次電池的情況下，作為可使用的電解質之例，可列舉： $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  等氟錯合物陰離

子之鋰鹽、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$  等無機鋰鹽、以及  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  等磺酸鋰鹽、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{OSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{OSO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$  等有機鋰鹽。電解質係可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

**【0139】** 另外，雖然可由前述非水電解質二次電池用構造體獲得有關本發明之非水電解質二次電池，但前述非水電解質二次電池用構造體所具有的中間層係為，可藉由在製造電池之際所注入之電解液而膨潤，更可藉由進行熱加壓而提高正極及負極之間的密著性。

**【0140】** 作為進行前述熱加壓之際的溫度，以常溫 $\sim 160^\circ\text{C}$ 為佳，以  $40\sim 120^\circ\text{C}$ 為較佳。進行前述熱加壓之際的壓力，以  $0.01\sim 10\text{ MPa}$ 為佳，以  $0.1\sim 8\text{ MPa}$ 為較佳。在進行前述熱加壓之際，預熱時間係以 1 秒 $\sim 1$  小時為佳，加壓時間則以 1 秒至 1 小時為佳。在進行前述熱加壓之際，預熱時間係以 1 秒 $\sim 1$  小時為佳，加壓時間則以 1 秒至 1 小時為佳。

**【0141】** 如上所述之非水電解質二次電池，為可形成在正極-中間層-隔離膜及/或負極-中間層-隔離膜間之密著性極為優越的電極。

### **【實施例】**

**【0142】** 接著，針對本發明以實施例所示內容進行更詳細的說明，不過，本發明並非為該等實施例所限定。

〔製作正極〕

【0143】 將鋰鈷氧化物 (Cell Seed C5-H、日本化學工業製造)、導電助劑 (SuperP、TIMCAL 製造)、以及 PVDF (聚偏二氟乙烯, KF#1100, 株式會社 KUREHA 製造), 以 93:3:4 的質量比與 N-甲基-2-吡咯烷酮混合, 製作出固形分濃度 69 質量%的漿料。使用 115  $\mu\text{m}$  之間隔物(spacer), 將該漿料被覆於鋁箔上之後, 以 120°C 乾燥 3 小時, 之後進行加壓, 獲得容積密度 3.6  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、基礎重量 150  $\text{g}/\text{m}^2$  的正極。

[ 製作負極 ]

【0144】 將 BTR918 (改質天然石墨、BTR 製造)、導電助劑 (SuperP、TIMCAL 製造)、SBR (苯乙烯-丁二烯橡膠乳膠、BM-400、日本 ZEON 株式會社製造)、及 CMC (羧甲基纖維素、SEROGEN 4H、第一工業製藥), 以 90:2:3.1 的質量比與水混合, 製作出固形分濃度 53 質量%的漿料。使用 90  $\mu\text{m}$  之間隔物, 將該漿料被覆於銅箔上之後, 以 120°C 乾燥 3 小時, 之後進行加壓, 獲得容積密度 1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、基礎重量 56  $\text{g}/\text{m}^2$  的負極。

[實施例 1]

【0145】 在高壓釜中置入 280 質量份的水, 脫氣後, 置入 0.5 質量份之全氟辛酸(PFOA)鉍鹽與 0.05 質量份之乙酸乙酯, 接著, 置入 20 質量份之偏二氟乙烯(VDF)與 5 質量份之六氟丙烯(HFP)。

【0146】 當溫度提升至 80°C 之後。添加 0.3 質量份過

硫酸銨(APS)進行聚合，之後再添加 75 質量份 VDF 與 0.3 質量份馬來酸單甲酯(MMM)。此時，使用 3 質量%之水溶液形態下的馬來酸單甲酯，每當消費 VDF 5 質量份，便添加相當於以馬來酸單甲酯換算之 0.02 質量份的量之上述水溶液。當罐內壓力下降到 1.5 MPa 之處時，結束聚合反應，獲得 VDF-HFP-MMM 共聚物乳膠。

【0147】 將已獲得之 VDF-HFP-MMM 共聚物乳膠以 80℃乾燥 3 小時，測定樹脂濃度之結果為 22.7 質量%。此外，當使用大塚電子製的 ELSZ-2 求出平均粒徑的結果係為 187 nm。將已獲得之乳膠以 0.5 質量%氯化鈣水溶液鹽析而得的漿料進行兩次水洗後，以 80℃乾燥 21 小時，獲得粉末。將已獲得之粉末以 200℃加壓，測定 IR 光譜的結果，吸光度比( $A_{1740\text{ cm}^{-1}}/A_{3020\text{ cm}^{-1}}$ )係為 0.16。另外，將 IR 光譜之測定結果揭示於圖 1。

【0148】 將已獲得之 VDF-HFP-MMM 共聚物乳膠、CMC (SEROGEN 4H，第一工業製藥製造)、以及水混合成 VDF-HFP-MMM 共聚物：CMC (質量比) = 95:5，以形成固形分濃度 8.2 質量%，使用線棒(wire bar)而將所獲得之水分散液以濕式塗覆量 36 g/m<sup>2</sup>的條件下逐次塗覆於隔離膜 (HIPORE ND420、旭化成製造)之雙面，各面均以 70℃乾燥 10 分鐘。當使用哥雷式透氣度測定儀 (東洋精機製作所製造)測定已獲得之被覆隔離膜 (亦即，中間層/隔離膜/中間層積層體)之透氣度時，測定結果為 432s/100 ml。另外，被覆前的隔離膜 (HIPORE (商品名) ND420)之透氣度為 320s/100 ml。塗膜

厚度單面為  $0.7\ \mu\text{m}$ 。

【0149】 將前述正極及負極切割成  $2.5\ \text{cm} \times 5.0\ \text{cm}$ ，將所獲得之被覆隔離膜切成  $3.0\ \text{cm} \times 6.0\ \text{cm}$ ，以正極、被覆隔離膜及負極的順序重疊，在使其等浸漬於  $100\ \text{mg}$  之電解液（碳酸伸乙酯 (ethylene carbonate)/ 碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate)/碳酸乙基甲酯 (ethyl methyl carbonate)（體積比）=  $1/2/2$ 、 $\text{LiPF}_6:1.3\text{M}$ ）後，使用真空封包機，將其等真空排氣封入至鋁袋內。接著，對其在  $90^\circ\text{C}$  環境下進行 3 分鐘的余熱後，以約  $4\ \text{MPa}$  進行 1 分鐘的熱加壓。接著，對其在  $90^\circ\text{C}$  環境下進行 3 分鐘的余熱後，以約  $4\ \text{MPa}$  進行 1 分鐘的熱加壓。在已獲得之正極/被覆隔離膜/負極積層體（亦即，正極/中間層/隔離膜/中間層/負極積層體）中，使用萬能拉力試驗機 (Tensilon)（株式會社 A&D 製造）測定正極與被覆隔離膜之間的  $180^\circ$  剝離強度、以及被覆隔離膜與負極之間的  $180^\circ$  剝離強度，其結果，正極與被覆隔離膜之間的  $180^\circ$  剝離強度為  $1.48\ \text{gf/mm}$ ，被覆隔離膜與負極之間的  $180^\circ$  剝離強度為  $0.33\ \text{gf/mm}$ 。另外，於圖 2 揭示上述剝離強度之測定結果。

#### [實施例 2]

【0150】 除了將過硫酸銨之添加量由 0.3 質量份變更為 0.5 質量份、馬來酸單甲酯之添加量由 0.3 質量份變更為 0.5 質量份、馬來酸單甲酯水溶液之濃度由 3 質量%變更為 5 質量%、以馬來酸單甲酯換算而將上述水溶液之添加量由 0.02 質量份變更為 0.033 質量份以外，均與實施例 1 相同，獲得

VDF-HFP-MMM 共聚物乳膠。當以與實施例 1 相同的方式測定樹脂濃度、平均粒徑、及吸光度比時，所得到的結果為，樹脂濃度為 23.8 質量%、平均粒徑為 187 nm、吸光度比( $A_{1740\text{ cm}^{-1}}/A_{3020\text{ cm}^{-1}}$ )為 0.21。另外，於圖 1 揭示 IR 光譜之測定結果。

【0151】 使用已獲得之 VDF-HFP-MMM 共聚物乳膠，進行與實施例 1 相同的處理，獲得被覆隔離膜。當將已獲得之被覆隔離膜的透氣度進行與實施例 1 相同的測定時，上述透氣度為 478s/100 ml。塗膜之厚度為單面 1.0  $\mu\text{m}$ 。

【0152】 將正極與被覆隔離膜之間的 180°剝離強度、以及被覆隔離膜與負極之間的 180°剝離強度，進行與實施例 1 之測定的結果，正極與被覆隔離膜之間的 180°剝離強度為 1.66 gf/mm，被覆隔離膜與負極之間的 180°剝離強度為 0.54 gf/mm。另外，將上述剝離強度之測定結果揭示於圖 2。

[比較例 1]

【0153】 除了將過硫酸銨的添加量由 0.3 質量份變更為 0.06 質量份，沒有添加馬來酸單甲酯以外，藉由與實施例 1 同樣的方法得到了 VDF-HFP 共聚物乳膠。對樹脂濃度、平均粒徑、及吸光度比，藉由與實施例 1 同樣的方法進行測定的結果、樹脂濃度為 24.6 質量%、平均粒徑為 195 nm、吸光度比( $A_{1740\text{ cm}^{-1}}/A_{3020\text{ cm}^{-1}}$ )為 0.06。另外，於圖 1 揭示 IR 光譜之測定結果。

【0154】 利用所得到的 VDF-HFP 共聚物乳膠，藉由實施例 1 同樣的方法得到被覆隔離膜。將得到的被覆隔離膜透

氣度藉由實施例 1 同樣的方法進行測定的結果，上述透氣度為 405s/100 ml。塗膜厚度為單面為 0.7  $\mu\text{m}$ 。

【0155】 對正極與被覆隔離膜之間的 180°剝離強度、及被覆隔離膜與負極之間的 180°剝離強度進行與實施例 1 同樣的測定的結果，正極與被覆隔離膜之間的 180°剝離強度為 1.28 gf/mm，被覆隔離膜與負極之間的 180°剝離強度為 0.12 gf/mm。另外，於圖 2 揭示上述剝離強度的測定結果。

〔評估〕

【0156】 在使用馬來酸單甲酯而獲得乳膠的實施例 1 與實施例 2 中，吸光度比( $A_{1740\text{ cm}^{-1}}/A_{3020\text{ cm}^{-1}}$ )為 0.10 以上。相較於此，在未使用馬來酸單甲酯而獲得乳膠的比較例 1 中，吸光度比( $A_{1740\text{ cm}^{-1}}/A_{3020\text{ cm}^{-1}}$ )係未達 0.10。

【0157】 此外，在與比較例 1 比較之下，在實施例 1 及實施例 2 之中，正極與被覆隔離膜之間的 180°剝離強度、以及被覆隔離膜與負極之間的 180°剝離強度均呈現較高的強度，特別在被覆隔離膜與負極之間的 180°剝離強度有著顯著的提升。

## 申請專利範圍

1. 一種水性乳膠，包含已分散於水中之聚合物粒子，其特徵在於，  
前述聚合物粒子含有共聚物，該共聚物係含有：不飽和二鹽基酸衍生之構造單位及/或不飽和二鹽基酸單酯衍生之構造單位、以及偏二氟乙烯系單體衍生之構造單位；  
前述聚合物粒子中，前述共聚物係單獨使用，  
在具有正極、負極、以及積層於前述正極與前述負極之間的隔離膜之非水電解質二次電池用構造體中，前述水性乳膠係用於至少設在前述正極與前述隔離膜之間、以及前述負極與前述隔離膜之間任一方的中間層之製造中。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之水性乳膠，其中有關於前述聚合物粒子， $1740\text{ cm}^{-1}$  中的紅外線吸收光譜之吸光度  $A_{1740\text{ cm}^{-1}}$  與  $3020\text{ cm}^{-1}$  中的紅外線吸收光譜之吸光度  $A_{3020\text{ cm}^{-1}}$  之比  $A_{1740\text{ cm}^{-1}}/A_{3020\text{ cm}^{-1}}$  為 0.10 以上。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之水性乳膠，其中前述聚合物粒子的平均粒徑為 50 nm 以上、700 nm 以下。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 所述之水性乳膠，其中前述聚合物粒子係以乳化聚合所製造。
5. 一種隔離膜/中間層積層體，其特徵在於，

具有：非水電解質二次電池用之隔離膜、以及設於前述隔離膜之至少任一方之主面的中間層；前述中間層係使用如申請專利範圍第 1 至 4 中任一項所述之水性乳膠所形成之層。

6. 一種非水電解質二次電池用構造體，具有正極、負極、以及積層在前述正極及前述負極之間的如申請專利範圍第 5 項所述之隔離膜/中間層積層體。