



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106972140 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(21)申请号 201611048818.6

(22)申请日 2016.11.23

(30)优先权数据

2015-233937 2015.11.30 JP

(71)申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 长谷川博彦

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 葛凡

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

H01M 2/18(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

非水电解液二次电池用层叠间隔件

(57)摘要

本发明提供一种非水电解液二次电池用层叠间隔件,其特征在于,是具备多孔膜和多孔层的层叠多孔膜,所述层叠多孔膜的穿刺强度(S_p)和除去所述多孔层后的穿刺强度(S)满足下述式(1)和(2),并以高水准具有输出特性、关闭特性和穿刺强度。式(1): $2gf \leq S_p - S \leq 25gf$;式(2): $300gf \leq S \leq 400gf$ 。

1. 一种非水电解液二次电池用层叠间隔件,其特征在于,是层叠多孔膜,所述层叠多孔膜具备相对于多孔膜整体的体积包含80体积%以上的聚烯烃成分的多孔膜、和包含树脂的多孔层,

所述多孔膜的膜厚为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,

所述层叠多孔膜的膜厚为 $6\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下,

所述层叠多孔膜的格利值为 $250\text{sec}/100\text{mL}$ 以下,

所述层叠多孔膜的穿刺强度和从所述层叠多孔膜除去所述多孔层后的所述多孔膜的穿刺强度满足下述式(1)和(2),

$$\text{式(1)}: 2\text{gf} \leq S_p - S \leq 25\text{gf}$$

$$\text{式(2)}: 300\text{gf} \leq S \leq 400\text{gf}$$

在此,S表示层叠多孔膜的穿刺强度, S_p 表示从所述层叠多孔膜除去多孔层后残留的多孔膜的穿刺强度。

2. 如权利要求1所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件,其特征在于,所述多孔层还包含填料,

所述填料在所述填料与所述树脂的总量中所占的比例为50质量%以上且99质量%以下。

3. 如权利要求1所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件,其特征在于,所述多孔膜的膜厚为 $6\mu\text{m}$ 以上且 $14\mu\text{m}$ 以下。

4. 一种非水电解液二次电池用构件,其特征在于,是正极、权利要求1~3中任一项所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件、和负极依次配置而成的。

5. 一种非水电解液二次电池,其特征在于,包含权利要求1~3中任一项所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件。

非水电解液二次电池用层叠间隔件

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解液二次电池用层叠间隔件、以及使用其的非水电解液二次电池用构件和非水电解液二次电池。

背景技术

[0002] 非水电解液二次电池、特别是锂二次电池由于能量密度高而被广泛用作个人电脑、便携电话、便携信息终端等中使用的电池。

[0003] 这些以锂二次电池为代表的非水电解液二次电池由于能量密度高、电池的破损或使用电池的设备的破损等而发生内部短路、外部短路的情况下,流过太电流而剧烈发热。因此,对于非水电解液二次电池要求防止一定以上的发热,确保高安全性。

[0004] 作为上述安全性确保方法,通常为如下方法:在异常发热时,凭借间隔件来阻断正-负极之间的离子通过,赋予防止进一步发热的关闭功能。作为对间隔件赋予关闭功能的方法,可以举出使用包含在异常发热时熔融的材质的多孔膜作为间隔件的方法。即,使用该间隔件的电池在异常发热时多孔膜熔融、无孔化,能够阻断离子的通过,抑制进一步发热。

[0005] 作为具有这样的关闭功能的间隔件,可以使用例如包含聚烯烃的多孔膜。包含该多孔膜的间隔件在电池的异常发热时,在约80~180℃时熔融、无孔化从而阻断(关闭)离子的通过,由此抑制进一步发热。提出了用于得到具有这样的关闭功能的聚烯烃制多孔膜的各种制造方法(专利文献1、专利文献2、专利文献3)。

[0006] 另外,为了抑制发热剧烈时等可能发生的短路,提出了几种高温下的形状稳定性优异的非水电解液二次电池用间隔件。作为其中一种,提出了包含将多孔质的耐热层、和作为基材的以聚烯烃为主体的多孔膜(以下,有时称为“基材多孔膜”)层叠而成的层叠多孔膜的非水电解液二次电池用层叠间隔件(例如参照专利文献4、专利文献5)。

[0007] 随着锂二次电池的用途扩大,在进一步开发能量密度高的锂二次电池和输出特性高的锂二次电池,要求安全性更高的间隔件。另外,要求锂二次电池的小型化、薄型化,为此,也在进行维持或提高输出特性、安全性等性能并且更薄型的间隔件的开发。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本公开专利公报“日本特开昭60-242035号公报(1985年12月2日公开)”

[0011] 专利文献2:日本公开专利公报“日本特开平10-261393号公报(1998年9月29日公开)”

[0012] 专利文献3:日本公开专利公报“日本特开2002-69221号公报(2002年3月8日公开)”

[0013] 专利文献4:日本公开专利公报“日本特开2000-30686号公报(2000年1月28日公开)”

[0014] 专利文献5:日本公开专利公报“日本特开2004-227972号公报(2004年8月12日公

开)”

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 然而,对于薄型化的非水电解液二次电池用层叠间隔件而言,难以同时具备充分的穿刺强度、充分的关闭特性、和充分的透气度。

[0017] 用于解决问题的方法

[0018] 本发明人为了解决上述课题,关注作为非水电解液二次电池用层叠间隔件的基材的多孔膜的形成中使用的树脂组合物的混炼性,发现通过改善上述混炼性,能够制作同时具备充分的穿刺强度、充分的关闭特性、和充分的透气度的非水电解液二次电池用层叠间隔件,从而想到本发明。

[0019] 即,本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件的特征在于,

[0020] 是具备相对于多孔膜整体的体积包含80体积%以上的聚烯烃成分的多孔膜、和包含树脂的多孔层的层叠多孔膜,

[0021] 所述多孔膜的膜厚为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,

[0022] 所述层叠多孔膜的膜厚为 $6\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下,

[0023] 所述层叠多孔膜的格利值为 $250\text{sec}/100\text{mL}$ 以下,

[0024] 所述层叠多孔膜的穿刺强度和从所述层叠多孔膜除去所述多孔层后的所述多孔膜的穿刺强度满足下述式(1)和(2)。

[0025] 式(1): $2\text{gf} \leq S_p - S \leq 25\text{gf}$

[0026] 式(2): $300\text{gf} \leq S \leq 400\text{gf}$

[0027] (在此,S表示层叠多孔膜的穿刺强度, S_p 表示从所述层叠多孔膜除去多孔层后残留的多孔膜的穿刺强度)。

[0028] 本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件中,优选所述多孔层还包含填料,所述填料在所述填料与所述树脂的总量中所占的比例为50质量%以上且99质量%以下。另外,本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件中,优选所述多孔膜的膜厚为 $6\mu\text{m}$ 以上且 $14\mu\text{m}$ 以下。

[0029] 本发明的非水电解液二次电池用构件的特征在于,是正极、本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件、和负极依次配置而成的。

[0030] 本发明的非水电解液二次电池的特征在于,包含本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件。

[0031] 发明效果

[0032] 本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件为薄型,并且起到透气度、关闭特性、作为物理强度的穿刺强度优异的效果。

具体实施方式

[0033] 以下,对本发明进行详细说明。以下,“A~B”这一表述表示“A以上且B以下”。

[0034] [实施方式1:非水电解液二次电池用层叠间隔件]

[0035] 本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件的特征在于,是具备相对于多孔膜整

体的体积包含80体积%以上的聚烯烃成分的多孔膜、和包含树脂的多孔层的层叠多孔膜,所述多孔膜的膜厚为5 μm 以上且20 μm 以下,所述层叠多孔膜的膜厚为6 μm 以上且25 μm 以下,所述层叠多孔膜的格利(Gurley)值为250sec/100mL以下,所述层叠多孔膜的穿刺强度和从所述层叠多孔膜除去所述多孔层后的所述多孔膜的穿刺强度满足下述式(1)和(2)。

[0036] 式(1): $2\text{gf} \leq \text{Sp}-\text{S} \leq 25\text{gf}$

[0037] 式(2): $300\text{gf} \leq \text{S} \leq 400\text{gf}$

[0038] (在此,S表示层叠多孔膜的穿刺强度,Sp表示从所述层叠多孔膜除去多孔层后残留的多孔膜的穿刺强度)。

[0039] 对于构成上述非水电解液二次电池用层叠间隔件的各构件在以下进行详细说明。

[0040] <多孔膜(A层)>

[0041] 本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件中的多孔膜(后文中也称为A层)具有在内部具有连结的细孔的结构,能够使气体、液体从一面向另一面透过。多孔膜可以由1层形成,也可以由多层形成。

[0042] A层包含A层整体的80体积%以上的聚烯烃成分,优选包含90体积%以上,更优选包含95体积%以上。在此,聚烯烃成分是指A层中所含的由聚烯烃构成的成分。

[0043] 作为A层中所含的聚烯烃,没有特别限定,可以举出将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯或1-己烯等聚合而成的高分子量的聚合物。上述聚合物可以为均聚物(例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯),也可以为共聚物(例如乙烯-丙烯共聚物)。另外,作为上述聚合物,在该A层和该间隔件为薄膜的情况下,也能够提高A层和包含A层的本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件整体的强度的方面,优选包含重均分子量100万以上的聚烯烃。特别是在能够以更低温阻止(关闭)过大电流流过的方面,优选重均分子量为100万以上的以乙烯为主体的高分子量的聚乙烯。上述聚烯烃成分可以为由1种聚合物构成的成分,也可以为由2种以上的聚合物的混合物构成的成分。例如,可以举出由重均分子量为100万以上的高分子量聚乙烯与重均分子量为1万以下的低分子量聚乙烯的混合物构成的成分。需要说明的是,多孔膜在不损害该层的功能的范围内,包含聚烯烃系树脂以外的成分也无妨。

[0044] A层的格利值(透气度)优选为50~200sec/100ml,更优选为60~180sec/100ml。在本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件的格利值(透气度)成为250sec/100ml以下而该间隔件可以得到充分的离子透过性的方面,优选A层的格利值(透气度)在上述范围内。

[0045] A层的膜厚为5 μm ~20 μm ,优选为6 μm ~14 μm ,更优选为7 μm ~14 μm 。通过A层为上述范围,本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件能够实现包含该间隔件的电池的高能量密度化。另外,在本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件具有充分的穿刺强度、能够充分防止电池的破损等导致的内部短路的方面,优选A层为5 μm 以上,在能够抑制包含该多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件整个区域的锂离子的透过阻抗的增加,防止反复充放电循环时的正极的劣化、倍率特性和循环特性的降低的方面;以及能够通过抑制正极与负极之间的距离的增加从而防止非水电解液二次电池的大型化的方面,优选A层为20 μm 以下。

[0046] 在用作本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件的构件时,在能够提高该非水电解液二次电池用层叠间隔件的强度、厚度、操作性和重量、以及包含该间隔件的非水电解液二次电池的重量能量密度、体积能量密度的方面,A层的单位面积重量通常为4g/m²~12g/m²的范围,优选为5g/m²~8g/m²的范围。

[0047] 在用作非水电解液二次电池用层叠间隔件的构件时,在该非水电解液二次电池中,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切实地阻止(关闭)过大电流流过的功能,A层的空隙率优选为30~50体积%,更优选为35~50体积%。

[0048] 若多孔膜的空隙率低于30体积%,则该多孔膜的电阻增加。另外,若多孔膜的空隙率超过55体积%,则该多孔膜的机械强度降低。

[0049] 另外,将该多孔膜用作非水电解液二次电池用层叠间隔件的构件时,为了能够得到充分的离子透过性、且能够防止粒子进入正极或负极,多孔膜所具有的细孔的孔径优选为0.3 μm 以下,更优选为0.14 μm 以下。

[0050] 另外,本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件中,通过后述的方法,在多孔膜上形成多孔层。在所述多孔层的形成中,通过涂布包含水作为介质的涂敷液从而形成所述多孔层的情况下,更优选在形成多孔层之前、即在后述的涂敷涂敷液之前,预先对多孔膜实施亲水化处理。通过对多孔膜预先实施亲水化处理,涂敷液的涂敷性进一步提高,由此能够形成更均匀的多孔层。该亲水化处理在涂敷液中所含的溶剂(分散介质)中所占的水的比例高时是有效的。作为上述亲水化处理,具体来说,可以举出例如:基于酸或碱等的药剂处理、电晕处理、等离子处理等公知的处理。上述亲水化处理中,在能够以较短时间使多孔膜亲水化上,从亲水化仅限于多孔膜的表面附近而不使多孔膜的内部变质出发,更优选电晕处理。

[0051] <多孔膜(A层)的制造方法>

[0052] 本发明中的多孔膜的制造方法若为在层叠后述的耐热层而形成层叠多孔膜时体现出本发明效果的方法,则没有特别限定,可以举出上述专利文献1~3记载的如下方法:

[0053] (i) 向热塑性树脂添加增塑剂并进行膜成形后,用适当的溶剂除去该增塑剂的方法;

[0054] (ii) 使用包含通过公知的方法制造的热塑性树脂的膜,选择性地拉伸该膜的结构上弱的非晶部分而形成微细孔的方法;以及

[0055] (iii) 向超高分子量聚乙烯添加低分子量聚烯烃和微粒并进行膜成型后,除去该微粒的方法;等。

[0056] 虽然还很大程度上取决于多孔层的组成、结构、层叠方法,但是在向上述超高分子量聚乙烯添加低分子量聚烯烃和微粒并进行膜成型后除去该微粒的方法中,通过低分子量聚烯烃原料的粒径、碳酸钙原料的粒径、和碳酸钙原料的表面形状等原料形状的最优化,可以得到适合本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件的构件的聚烯烃多孔膜。另外,通过超高分子量聚乙烯、低分子量聚烯烃、和碳酸钙的混合比率、以及将它们混合而得到的聚烯烃树脂组合物的熔融初期的混炼状态的最优化,可以得到适合本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件的构件的聚烯烃多孔膜。

[0057] <多孔层>

[0058] 本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件中的多孔层包含树脂。另外,该多孔层中,除了树脂以外,优选还包含填料。

[0059] 本发明中的多孔层优选层叠于多孔膜的单面或两面。该多孔层中所含的树脂优选不溶于电池的电解液,而且在该电池的使用范围内电化学稳定。在多孔膜的单面层叠多孔层的情况下,该多孔层优选层叠于形成非水电解液二次电池时的、多孔膜的与正极相对的面,更优选层叠于与正极相接的面。

[0060] 作为构成多孔层的树脂,可以举出例如:聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃;聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯等含氟树脂;偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-三氯乙烯共聚物、偏氟乙烯-氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物等含氟橡胶;芳香族聚酰胺;全芳香族聚酰胺(芳酰胺树脂);苯乙烯-丁二烯共聚物及其氢化物、甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙烯丙烯橡胶、聚乙酸乙烯酯等橡胶类;聚苯醚、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰胺、聚酯等熔点、玻璃化转变温度为180℃以上的树脂;聚乙烯醇、聚乙二醇、纤维素醚、海藻酸钠、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸等水溶性聚合物等。其中,优选聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚碳酸酯、聚缩醛、聚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、芳香族聚酯、聚醚砜、聚醚酰亚胺、纤维素醚类等耐热树脂。这些耐热树脂可以单独使用,或混合使用2种以上。

[0061] 多孔层中可包含的填料可以是微粒,也可以是有机微粒或无机微粒。因此,多孔层中所含的树脂具有作为使填料彼此、以及填料与多孔膜粘结的粘结剂树脂的功能。

[0062] 作为本发明中多孔层中所含的有机微粒,具体来说,可以举出例如:苯乙烯、乙烯基酮、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸甲酯等单体的均聚物或2种以上的共聚物;聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏氟乙烯等含氟树脂;密胺树脂;尿素树脂;聚乙烯;聚丙烯;聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸等。

[0063] 作为本发明中多孔层中所含的无机微粒,具体来说,可以举出例如:由碳酸钙、滑石、粘土、高岭土、二氧化硅、水滑石、硅藻土、碳酸镁、碳酸钡、硫酸钙、硫酸镁、硫酸钡、氢氧化铝、勃母石、氢氧化镁、氧化钙、氧化镁、氧化钛、氮化钛、氧化铝(铝氧化物)、氮化铝、云母、沸石、玻璃等无机物构成的填料。填料可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0064] 上述填料中,适宜为由无机物构成的填料,更优选由二氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化钛、氧化铝、云母、沸石等无机氧化物构成的填料,进一步优选选自二氧化硅、氧化镁、氧化钛、和氧化铝中的至少1种填料,特别优选氧化铝。氧化铝中,存在 α -氧化铝、 β -氧化铝、 γ -氧化铝、 θ -氧化铝等多种晶形,均可以适宜地使用。其中,由于热稳定性和化学稳定性特别高,因此最优选 α -氧化铝。

[0065] 多孔层中包含填料的情况下,该填料相对于该填料与所述树脂的总量所占的比例优选为30体积%以上。填料所占的比例为30体积%以上时,多孔层的除去前后的穿刺强度变化变大,本发明的效果变显著。

[0066] 另外,多孔层中包含填料的情况下,该填料相对于该填料与所述树脂的总量所占的比例更优选为50质量%以上且99质量%以下。通过使填料所占的比例为上述范围,通过填料彼此的接触而形成的空隙被树脂等闭塞的情况变少,可以得到充分的离子透过性,并且能够使每单位面积的重量成为适当的值。

[0067] 本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件的制造中,通常通过使上述树脂溶解或分散于溶剂中,并且使所述填料分散,从而制作用于形成多孔层的涂敷液。

[0068] 上述溶剂(分散介质)只要不对多孔膜产生不良影响,能够将上述树脂均匀且稳定地溶解或分散并使上述填料均匀且稳定地分散即可,没有特别限定。作为上述溶剂(分散介

质),具体来说,可以举出例如:水;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇等低级醇;丙酮、甲苯、二甲苯、己烷、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等。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。

[0069] 涂敷液若能满足为了得到所期望的多孔层所必要的树脂固体成分(树脂浓度)、填料量等条件,则可以利用任何方法形成。作为涂敷液的形成方法,具体来说,可以举出例如: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微粒分散于溶剂(分散介质)中。对于此时的混合顺序,只要没有沉淀物产生等特殊问题,可以将树脂和填料等其它成分一次地添加于溶剂进行混合,也可以以任意顺序向溶剂中添加并混合,还可以在分别溶解或分散于溶剂后分别进行混合。另外,在不损害本发明目的范围内,作为除上述树脂和填料以外的成分,上述涂敷液可以包含分散介质、增塑剂、表面活性剂、pH调节剂等添加剂。需要说明的是,添加剂的添加量只要在不损害本发明目的范围内即可。

[0070] 涂敷液向多孔膜的涂布方法、即多孔层向根据需要实施过亲水化处理的多孔膜的表面的形成方法没有特别限制。在多孔膜的两面层叠多孔层的情况下,可以进行在多孔膜的一面形成多孔层后,在另一面形成多孔层的逐次层叠方法;在多孔膜的两面同时形成多孔层的同时层叠方法。作为多孔层的形成方法,可以举出例如:将涂敷液直接涂布于多孔膜的表面后,除去溶剂(分散介质)的方法;将涂敷液涂布于适当的支承体,除去溶剂(分散介质)而形成多孔层后,使该多孔层与多孔膜压接,然后将支承体剥下的方法;将涂敷液涂布于适当的支承体后,使多孔膜压接于涂布面,然后将支承体剥下后除去溶剂(分散介质)的方法;在涂敷液中浸渍多孔膜,进行浸涂后除去溶剂(分散介质)的方法等。多孔层的厚度可以通过调节涂敷后的湿润状态(湿)的涂敷膜的厚度、树脂与填料的重量比、涂敷液的固体成分浓度(树脂浓度与填料浓度之和)等来控制。需要说明的是,作为支承体,可以使用例如:树脂制的膜、金属制的带、鼓(drum)等。

[0071] 将上述涂敷液涂布于多孔膜或支承体的方法只要是能够实现必要的单位面积重量、涂敷面积的方法即可,没有特别限制。作为涂敷液的涂布方法,可以采用现有公知的方法,具体来说,可以举出例如: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。

[0072] 溶剂(分散介质)的除去方法一般是基于干燥的方法。作为干燥方法,可以举出:自然干燥、送风干燥、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。另外,可以在将涂敷液中所含的溶剂(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,可以举出例如:使用溶于涂敷液中所含的溶剂(分散介质)、且不溶解涂敷液中所含的树脂的其它溶剂(以下,溶剂X),将涂布涂敷液而形成涂膜的多孔膜或支承体浸渍于上述溶剂X中,用溶剂X置换多孔膜上或支承体上的涂膜中的溶剂(分散介质)后,使溶剂X蒸发的方法。该方法能够从涂敷液高效地除去溶剂(分散介质)。需要说明的是,在从形成于多孔膜或支承体的涂敷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,为了避免多孔膜的细孔收缩而透气度降低,理想的是在多孔膜的透气度不降低的温度,具体来说,30~120℃、更优选40~80℃下进行。

[0073] 通过上述方法形成的本发明的多孔层的厚度考虑制造的非水电解液二次电池用层叠间隔件的厚度适当决定即可,但是在使用多孔膜作为基材并在多孔膜的单面或两面层叠多孔层的情况下,优选为 $0.5\sim 15\mu\text{m}$ (每单面),更优选为 $2\sim 10\mu\text{m}$ (每单面)。

[0074] 关于多孔层的物性的下述说明中,在多孔膜的两面层叠多孔层的情况下,至少是指形成非水电解液二次电池时的、多孔膜的与正极相对的面上层叠的多孔层的物性。

[0075] 多孔层的每单位面积的重量(每单面)考虑本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件的强度、厚度、操作性、和重量适当决定即可,但为了提高包含该非水电解液二次电池用层叠间隔件作为构件的非水电解液二次电池的重量能量密度、体积能量密度,通常优选为 $1\sim 20\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 。多孔层的单位面积重量在上述范围内由于将具备该多孔层的非水电解液二次电池用层叠间隔件作为构件的非水电解液二次电池的重量变轻而优选。

[0076] 在具备该多孔层的非水电解液二次电池用层叠间隔件可以得到充分的离子透过性的方面,多孔层的空隙率优选为 $20\sim 90$ 体积%,更优选为 $30\sim 80$ 体积%。另外,在具备该多孔层的非水电解液二次电池用层叠间隔件可以得到充分的离子透过性的方面,多孔层所具有的细孔的孔径优选为 $1\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以下。

[0077] <层叠多孔膜>

[0078] 本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件是具备上述多孔膜和上述多孔层的层叠多孔膜。

[0079] 本发明中的层叠多孔膜的膜厚为 $6\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下,优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。通过该层叠多孔膜的膜厚为 $6\mu\text{m}$ 以上,能够充分防止电池的破损等导致的内部短路,通过上述膜厚为 $25\mu\text{m}$ 以下,能够抑制作为该层叠多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件整个区域的锂离子的透过阻抗的增加,防止反复充放电循环时的正极的劣化、倍率特性和循环特性的降低,另外,通过抑制正极和负极之间的距离的增加,能够防止非水电解液二次电池的大型化。

[0080] 本发明中的层叠多孔膜的格利值(透气度)为 $250\text{sec}/100\text{mL}$ 以下,优选为 $200\text{sec}/100\text{mL}$ 以下。通过该层叠多孔膜的格利值为 $250\text{sec}/100\text{mL}$ 以下,本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件可以得到充分的离子透过性。

[0081] 本发明中的层叠多孔膜的穿刺强度(S)和从该层叠多孔膜除去多孔层后残留的多孔膜的穿刺强度(S_p)通过包括以下的(i)~(iii)工序的方法进行测定。

[0082] (i) 将层叠多孔膜用 $12\text{mm}\Phi$ 的垫片固定,测定由该层叠多孔膜的多孔层侧将针(针径 $1\text{mm}\Phi$ 、顶端 0.5R)以 $200\text{mm}/\text{min}$ 穿刺时的最大应力(gf),将该测定值作为层叠多孔膜的穿刺强度(S)。

[0083] (ii) 然后,从上述层叠多孔膜除去多孔层。

[0084] (iii) 将从层叠多孔膜除去多孔层后残留的多孔膜用 $12\text{mm}\Phi$ 的垫片固定,测定将针(针径 $1\text{mm}\Phi$ 、顶端 0.5R)以 $200\text{mm}/\text{min}$ 穿刺时的最大应力(gf),将该测定值作为从层叠多孔膜除去多孔层后残留的多孔膜的穿刺强度(S_p)。

[0085] 需要说明的是,从层叠多孔膜除去多孔层的方法没有特别限定,可以举出例如:使用胶带(3M公司制:Scotch)使多孔层由层叠多孔膜剥离的方法;使层叠多孔膜浸渍于水中,施以超声波进行清洗,并在室温下干燥的方法等。

[0086] 本发明中的层叠多孔膜的穿刺强度(S)和从该层叠多孔膜除去多孔层后残留的多孔膜的穿刺强度(S_p)满足下述式(1)和(2)。

[0087] 式(1): $2gf \leq S_p - S \leq 25gf$

[0088] 式(2): $300gf \leq S \leq 400gf$

[0089] [实施方式2:非水电解液二次电池用构件、实施方式3:非水电解液二次电池]

[0090] 本发明的实施方式2的非水电解液二次电池用构件是正极、本发明的实施方式1的非水电解液二次电池用层叠间隔件、和负极依次配置而成的非水电解液二次电池用构件。另外,本发明的实施方式3的非水电解液二次电池具备本发明的实施方式1的非水电解液二次电池用层叠间隔件。以下,作为非水电解液二次电池用构件,举出锂离子二次电池用构件为例,作为非水电解液二次电池,举出锂离子二次电池为例进行说明。需要说明的是,上述非水电解液二次电池用层叠间隔件以外的非水电解液二次电池用构件、非水电解液二次电池的构成要素不限于下述说明的构成要素。

[0091] 在本发明的非水电解液二次电池用构件和非水电解液二次电池中,可以使用例如将锂盐溶于有机溶剂而成的非水电解液。作为锂盐,可以举出例如:LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、Li₂B₁₀Cl₁₀、低级脂肪族羧酸锂盐、LiAlCl₄等。上述锂盐可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。上述锂盐中,更优选选自LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、和LiC(CF₃SO₂)₃中的至少1种含氟锂盐。

[0092] 作为构成非水电解液的有机溶剂,具体来说,可以举出例如:碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、4-三氟甲基-1,3-二氧杂环戊烷-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、二甲亚砜、1,3-丙磺酸内酯等含硫化合物;以及在上述有机溶剂中导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。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、或环状碳酸酯与醚类的混合溶剂。作为环状碳酸酯与非环状碳酸酯的混合溶剂,从工作温度范围广、且作为负极活性物质使用天然石墨、人造石墨等石墨材料的情况下也显示难分解性出发,进一步优选包含碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯的混合溶剂。

[0093] 作为正极,通常使用将包含正极活性物质、导电材和粘结剂的正极合剂担载于正极集电体上的片状的正极。

[0094] 作为上述正极活性物质,可以举出例如:能够掺杂、去掺杂锂离子的材料。作为该材料,具体来说,可以举出例如至少包含V、Mn、Fe、Co、Ni等过渡金属中的1种的锂复合氧化物。上述锂复合氧化物中,从平均放电电位高出发,更优选镍酸锂、钴酸锂等具有α-NaFeO₂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各样的金属元素,进一步优选复合镍酸锂。进而,若使用按照相对于选自Ti、Zr、Ce、Y、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、In和Sn中的至少1种金属元素的摩尔量与镍酸锂中的Ni的摩尔量之和,上述至少1种金属元素的比例成为0.1~20摩尔%的方式包含该

金属元素的复合镍酸锂,则在高容量下使用中的循环特性优异,因而更优选。其中,从具备包含该活性物质的正极的非水电解液二次电池的高容量下的使用中的循环特性优异出发,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。

[0095] 作为上述导电材,可以举出例如:天然石墨、人造石墨、焦炭类、碳黑、热解碳类、碳纤维、有机高分子化合物烧成体等碳质材料等。上述导电材可以仅使用1种,也可以将例如人造石墨和碳黑混合使用等组合使用2种以上。

[0096] 作为上述粘结剂,可以举出例如:聚偏氟乙烯、偏氟乙烯的共聚物、聚四氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、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、偏氟乙烯-四氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯-三氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯-三氯乙烯的共聚物、偏氟乙烯-氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯的共聚物、热塑性聚酰亚胺、聚乙烯、和聚丙烯等热塑性树脂、丙烯酸系树脂、以及苯乙烯丁二烯橡胶。需要说明的是,粘结剂还具有作为增稠剂的功能。

[0097] 作为得到正极合剂的方法,可以举出例如:将正极活性物质、导电材和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、导电材和粘结剂制成糊状而得到正极合剂的方法等。

[0098] 作为上述正极集电体,可以举出例如:Al、Ni、不锈钢等导电体,从容易加工成薄膜、廉价出发,更优选Al。

[0099] 作为片状的正极的制造方法,即,使正极合剂担载于正极集电体的方法,可以举出例如:将成为正极合剂的正极活性物质、导电材和粘结剂在正极集电体上加压成型的方法;使用适当的有机溶剂将正极活性物质、导电材和粘结剂制成糊状而得到正极合剂后,将该正极合剂涂敷于正极集电体,将干燥而得到的片状的正极合剂加压而固定粘着于正极集电体的方法等。

[0100] 作为负极,通常使用将包含负极活性物质的负极合剂担载于负极集电体上的片状的负极。片状的负极中,优选包含上述导电材和上述粘结剂。

[0101] 作为上述负极活性物质,可以举出例如:能够掺杂、去掺杂锂离子的材料、锂金属或锂合金等。作为该材料,具体来说,可以使用例如:天然石墨、人造石墨、焦炭类、碳黑、热解碳类、碳纤维、有机高分子化合物烧成体等碳质材料;以比正极低电位进行锂离子的掺杂、去掺杂的氧化物、硫化物等硫属元素化合物;与碱金属合金化的铝(Al)、铅(Pb)、锡(Sn)、铋(Bi)、硅(Si)等金属、能够将碱金属插入晶格间的立方晶系的金属间化合物(AlSb、Mg₂Si、NiSi₂)、锂氮化合物(Li_{3-x}M_xN(M:过渡金属))等。上述负极活性物质中,从电位平坦性高、而且平均放电电位低因而与正极组合时能够得到大的能量密度出发,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,更优选石墨与硅的混合物,其是Si相对于构成该石墨的碳(C)的比率为5%以上的负极活性物质,进一步优选Si相对于构成该石墨的碳(C)的比率为10%以上的负极活性物质。

[0102] 作为得到负极合剂的方法,可以举出例如:将负极活性物质在负极集电体上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。

[0103] 作为上述负极集电体,可以举出例如:Cu、Ni、不锈钢等,尤其从在锂离子二次电池中难以与锂形成合金、且容易加工成薄膜出发,更优选Cu。

[0104] 作为片状的负极的制造方法,即,使负极合剂承载于负极集电体的方法,可以举出例如:将成为负极合剂的负极活性物质在负极集电体上加压成型的方法;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,将该负极合剂涂敷于负极集电体,将干燥而得到的片状的负极合剂加压而固定粘着于负极集电体的方法等。上述糊料中,优选包含上述导电材和上述粘结剂。

[0105] 将上述正极、本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件、和负极依次配置而形成本发明的非水电解液二次电池用构件后,在成为非水电解液二次电池的壳体的容器中放入该非水电解液二次电池用构件,接着,用非水电解液填满该容器内后,进行减压并密闭,由此能够制造本发明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何形状。需要说明的是,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。

[0106] 本发明的非水电解液二次电池包含如下非水电解液二次电池用层叠间隔件,该非水电解液二次电池用层叠间隔件为薄型、且具备多孔层的层叠多孔膜,并且具备充分的穿刺强度、充分的离子透过性、和充分的关闭特性。因此,本发明的非水电解液二次电池能够兼具优异的输出特性和高安全性。另外,同样,本发明的非水电解液二次电池用构件可以适宜地用于能够兼具优异的输出特性和高安全性的非水电解液二次电池的制造。

[0107] 本发明不限于上述的各实施方式,在技术方案所示范围内可以进行各种变更,适当组合不同实施方式中分别公开的技术方法而得到的实施方式也包含于本发明的技术范围。

[0108] 实施例

[0109] 以下举实施例更具体地说明本发明,但本发明不限于这些。

[0110] [测定方法]

[0111] 在实施例和比较例中,通过以下方法测定层叠多孔膜的特性。

[0112] (1) 厚度测定(单位: μm)

[0113] 膜的厚度根据JIS标准(K7130-1992)进行测定。

[0114] (2) 单位面积重量(单位: g/m^2)

[0115] 将层叠多孔膜的样品切成一边的长度为10cm的正方形,测定重量 W_1 (g)。测定将层叠多孔膜的多孔层用胶带(3M公司制:Scotch)剥离1次后的多孔膜重量 W_2 (g)。用下述式算出多孔膜的单位面积重量、多孔层的单位面积重量。

[0116] 多孔膜的单位面积重量(g/m^2) = W_2 (g) / (0.1m × 0.1m)

[0117] 多孔层的单位面积重量(g/m^2) = $(W_1 - W_2)$ (g) / (0.1m × 0.1m)

[0118] (3) 透气度(单位:sec/100cc)

[0119] 膜的透气度基于JIS P8117,使用株式会社东洋精机制作所制的数字定时器式格利式透气度测定仪进行测定。

[0120] (4) 穿刺强度(gf)

[0121] 按照包括以下的(i) ~ (iii) 工序的方法测定层叠多孔膜的穿刺强度(S)和从该层叠多孔膜除去多孔层后残留的多孔膜的穿刺强度(S_p)。

[0122] (i) 将层叠多孔膜用12mm Φ 的垫片固定,测定由该层叠多孔膜的多孔层侧将针(针径1mm Φ 、顶端0.5R)以200mm/min穿刺时的最大应力(gf),将该测定值作为层叠多孔膜的穿

刺强度(S)。

[0123] (ii) 然后,从上述层叠多孔膜除去多孔层。

[0124] (iii) 将从层叠多孔膜除去多孔层后残留的多孔膜用12mm Φ 的垫片固定,测定将针(针径1mm Φ 、顶端0.5R)以200mm/min穿刺时的最大应力(gf),将该测定值作为从层叠多孔膜除去多孔层后残留的多孔膜的穿刺强度(Sp)。

[0125] (5) 关闭(SD)特性的测定

[0126] 通过SD测定用电池单元(后文中称为“电池单元”)测定SD温度。

[0127] 具体来说,通过以下所示的方法测定SD特性。(a) 在17.5mm Φ 的膜中含浸电解液后,夹持于2片SUS制电极,用夹具固定,制作电池单元。对于电解液,使用在碳酸乙烯酯50vol%:碳酸二乙酯50vol%的混合溶剂中溶解有1mol/L的LiBF₄的电解液。(b) 在组装的电池单元的两极,连接阻抗分析器的端子。(c) 在烘箱中以15 $^{\circ}$ C/分钟的速度升温,同时测定1kHz时的电阻值,将超过500 Ω 时的温度设为SD温度。

[0128] [混炼机的螺杆构成]

[0129] 在实施例、比较例中,使用具备具有以下所示的构成的两种螺杆中的某一种螺杆的双螺杆混炼机。需要说明的是,上述两种螺杆双方均具有由加热、熔融、混炼这3个区构成的以下构成:

[0130] 螺杆有效长:螺杆长(L)/螺杆径(D)=60.5

[0131] 加热区:L/D=12.5

[0132] 仅由正进给区段构成

[0133] 熔融区:L/D=15.5

[0134] 捏合区段总长为L/D=13.5

[0135] 混炼区:L/D=32.5

[0136] 捏合区段总长为L/D=17.5。

[0137] 一种螺杆构成(称为螺杆构成I)是全部使用条数为2的区段作为熔融区的捏合区段的构成,另一种螺杆构成(称为螺杆构成II)是使用熔融区的捏合区段中条数为2的区段为L/D=8.5、条数为3的区段为L/D=5.0的区段的构成。

[0138] [多孔层形成用涂敷液的制备]

[0139] [制造例1]

[0140] 利用以下记载的方法,制备包含作为树脂的聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)、和作为填料的氧化铝的涂敷液A。

[0141] 使具有搅拌桨、温度计、氮流入管和粉体添加口的3升可拆式烧瓶充分干燥后,添加N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)2200g,进一步在200 $^{\circ}$ C用2小时进行真空干燥并添加氯化钙粉末151.07g,将该烧瓶升温至100 $^{\circ}$ C,使上述氯化钙粉末完全溶解。然后,使该烧瓶回到室温,添加对亚苯基二胺68.23g后,使上述对亚苯基二胺完全溶解。在将上述操作中得到的溶液的温度保持在20 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C的状态下,将对苯二甲酰氯124.97g分10份每隔约5分钟分别添加。之后也一边搅拌,一边在将所得到的溶液保持在20 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C的状态下使其熟化1小时后,将上述溶液用1500目的不锈钢金属网过滤,得到对芳酰胺浓度为6重量%的对芳酰胺溶液。将所得到的对芳酰胺浓度为6重量%的对芳酰胺溶液100g称取到烧瓶中,添加300g的NMP,制备对芳酰胺浓度为1.5重量%的溶液并搅拌60分钟。在上述的对芳酰胺浓度为1.5重量%的

溶液中,混合氧化铝C(日本Aerosil公司制)6g、advanced alumina AA-03(住友化学株式会社)6g,搅拌240分钟。将所得到的溶液用1000目的金属网过滤,然后,添加氧化钙0.73g并搅拌240分钟进行中和,在减压下进行脱泡而得到糊状的涂敷液A。

[0142] [制造例2]

[0143] 利用以下记载的方法,制备包含作为树脂的羧甲基纤维素(CMC)和作为填料的氧化铝的涂敷液B。

[0144] 对于纯水:异丙醇的重量比为95:5的介质,按照固体成分浓度成为28重量%的方式以3:100的重量比添加、混合羧甲基纤维素(CMC、Daicel FineChem株式会社制:1110)和氧化铝(住友化学株式会社制:AKP3000),在高压分散条件(50Pa)下处理3次,由此制备包含CMC和氧化铝的溶液。将上述溶液作为涂敷液B。

[0145] [实施例1]

[0146] 相对于超高分子量聚乙烯粉末(Ticona公司制、GUR4032)70重量%和重均分子量1000的聚乙烯蜡(日本精蜡株式会社制、FNP-0115、中值径46 μ m)30重量%、该超高分子量聚乙烯和聚乙烯蜡的总量100重量份,加入抗氧化剂(Ciba Specialty Chemicals公司制、Irg1010)0.4重量%、抗氧化剂(Ciba Specialty Chemicals公司制、P168)0.1重量%、硬脂酸钠1.3重量%,进一步按照相对于总体积成为36体积%的方式加入平均孔径0.1 μ m的碳酸钙(丸尾钙公司制),将它们以粉末的状态用亨舍尔混合机混合。然后,用螺杆构成I的双螺杆混炼机进行熔融混炼而制成聚烯烃树脂组合物。

[0147] 用表面温度为150 $^{\circ}$ C的一对辊压延该聚烯烃树脂组合物,制作膜厚约72 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%)从而除去碳酸钙,接着在105 $^{\circ}$ C沿TD拉伸到6.2倍而得到多孔膜(1)。利用上述测定方法,测定所得到的多孔膜(1)的特性。将其结果示于表2。

[0148] 在所得到的多孔膜(1)的单面用棒涂法涂布涂敷液A,在温度:50 $^{\circ}$ C、湿度:70%的气氛下放置1分钟使聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)析出,用流水清洗5分钟后,在70 $^{\circ}$ C的烘箱内使其干燥5分钟,得到层叠多孔膜(1)。利用上述测定方法,测定所得到的层叠多孔膜(1)和由该层叠多孔膜(1)除去多孔层后残留的多孔膜的特性。将其结果示于表3。

[0149] 需要说明的是,测定从层叠多孔膜(1)除去多孔层后残留的多孔膜的穿刺强度时,多孔层的除去是通过使用胶带(3M公司制:Scotch)反复3次剥离操作来进行的。

[0150] 另外,将上述的制造条件示于表1。

[0151] [实施例2]

[0152] 使用重均分子量1000的聚乙烯蜡(日本精蜡株式会社制、FNP-0115、中值径137 μ m)代替重均分子量1000的聚乙烯蜡(日本精蜡株式会社制、FNP-0115、中值径46 μ m),将双螺杆混炼机的螺杆的构成变更为螺杆构成II,并且,将压延聚烯烃树脂组合物而制作的片材的膜厚设为62 μ m,除此以外,进行与实施例同样的操作,得到多孔膜(2)。另外,使用多孔膜(2),进行与实施例1同样的操作,得到层叠多孔膜(2)。通过上述的测定方法,测定多孔膜(2)、层叠多孔膜(2)、和由该层叠多孔膜(2)除去多孔层后残留的多孔膜的特性。将其测定结果示于表2、3。

[0153] 需要说明的是,从层叠多孔膜(2)除去多孔层的方法使用与实施例1同样的方法。

[0154] [实施例3]

[0155] 将压延聚烯烃树脂组合而制作的片材的膜厚设为68 μm ,除此以外,进行与实施例2同样的操作,得到多孔膜(3)。另外,使用多孔膜(3),进行与实施例1同样的操作,得到层叠多孔膜(3)。通过上述的测定方法,测定多孔膜(3)、层叠多孔膜(3)、和从该层叠多孔膜(3)除去多孔层后残留的多孔膜的特性。将其测定结果示于表2、3。

[0156] 需要说明的是,从层叠多孔膜(3)除去多孔层的方法使用与实施例1同样的方法。

[0157] [实施例4]

[0158] 在实施例3中得到的多孔膜(3)的单面实施电晕处理后,在该多孔膜(3)的实施了电晕处理的一侧的面上通过凹版法涂布涂敷液B,使其干燥,由此得到层叠多孔膜(4)。将该多孔膜(3)的制造条件示于表1。然后,通过上述的测定方法,测定层叠多孔膜(4)、和从该层叠多孔膜(4)除去多孔层后残留的多孔膜的特性。将其测定结果示于表2、3。

[0159] 需要说明的是,测定从层叠多孔膜(4)除去多孔层后残留的多孔膜的穿刺强度时,多孔层的除去是通过使该层叠多孔膜浸渍于水中,施以超声波清洗3分钟后,在室温下干燥来进行的。

[0160] [比较例1]

[0161] 将双螺杆混炼机的螺杆的构成由螺杆构成II变更为螺杆构成I,除此以外,通过进行与实施例3同样的操作,得到多孔膜(4)和层叠多孔膜(5)。通过上述的测定方法,测定多孔膜(4)、层叠多孔膜(5)、和从该层叠多孔膜(5)除去多孔层后残留的多孔膜的特性。将其测定结果示于表2、3。

[0162] 需要说明的是,从层叠多孔膜(5)除去多孔层的方法使用与实施例1同样的方法。

[0163] [比较例2]

[0164] 使用制成颗粒状的重均分子量1000的聚乙烯蜡(日本精蜡株式会社制、FNP-0115)代替重均分子量1000的聚乙烯蜡(日本精蜡株式会社制、FNP-0115、中直径137 μm),除此以外,进行与比较例1同样的操作,由此得到多孔膜(5)和层叠多孔膜(6)。通过上述的测定方法,测定多孔膜(5)、层叠多孔膜(6)、和从该层叠多孔膜(6)除去多孔层后残留的多孔膜的特性。将其测定结果示于表2、3。

[0165] 需要说明的是,从层叠多孔膜(6)除去多孔层的方法使用与实施例1同样的方法。

[0166] [比较例3]

[0167] 在市售品的多孔膜的单面涂布涂敷液A,在温度:50 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度:70%的气氛下放置1分钟使聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)析出,用流水清洗5分钟后,在70 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内干燥5分钟,得到层叠多孔膜(7)。通过上述的测定方法,测定该市售品的多孔膜、层叠多孔膜(7)、和从该层叠多孔膜(7)除去多孔层后残留的多孔膜的特性。将其测定结果示于表2、3。

[0168] 需要说明的是,从层叠多孔膜(7)除去多孔层的方法使用与实施例1同样的方法。

[0169] [结果]

[0170] 将实施例1~4、比较例1~3中的制造条件示于表1。

[0171] 【表1】

[0172] 表1:制造条件

[0173]

	WAX 粒径 (μm)	碳酸钙粒径 (μm)	螺杆构成	涂敷液
实施例 1	46	0.1	I	A
实施例 2	137	0.1	II	A
实施例 3	137	0.1	II	A
实施例 4	137	0.1	II	B
比较例 1	137	0.1	I	A
比较例 2	颗粒	0.1	I	A

[0174] 另外,将实施例1~4、比较例1~3中的测定结果示于表2、3。

[0175] 【表2】

[0176] 表2:多孔膜的特性

[0177]

	多孔膜	基材膜厚 (μm)	基材单位 面积重量 (g/m^2)	透气度 ($\text{sec}/100\text{cc}$)
实施例 1	多孔膜 (1)	17.1	8.2	120
实施例 2	多孔膜 (2)	13.0	6.2	133
实施例 3	多孔膜 (3)	15.6	6.9	121
实施例 4	多孔膜 (3)	15.6	6.9	121
比较例 1	多孔膜 (4)	13.9	7.0	116
比较例 2	多孔膜 (5)	19.0	7.1	73
比较例 3	市售品	10.3	5.6	108

[0178] 【表3】

[0179] 表3:层叠多孔膜的特征

[0180]

	膜厚 (μm)	多孔层单位 面积重量 (g/m^2)	透气度 ($\text{cc}/100\text{cc}$)	穿刺强度 S (gf)	多孔层除去后 的穿刺强度 Sp (gf)	变化量 Sp-S (gf)	SD温度 ($^{\circ}\text{C}$)
实施例 1	21.9	3.0	217	397	402	5	133.2
实施例 2	16.6	2.9	230	361	378	17	133.4
实施例 3	18.8	3.1	228	328	350	22	133.3
实施例 4	18.9	5.3	139	335	353	18	133.2
比较例 1	20.3	3.9	243	320	351	31	134.8
比较例 2	21.4	2.8	182	246	280	34	134.6
比较例 3	14.8	2.5	188	388	428	39	135.4

[0181] 由表3可知,实施例中制造的层叠多孔膜与比较例中制造的层叠多孔膜相比,关闭(SD)温度变低(实施例:约 133°C 、比较例:约 135°C)。即,可知满足层叠多孔膜的穿刺强度(S)与从层叠多孔膜除去多孔层后残留的多孔膜的穿刺强度(Sp)之差(Sp-S)为 $2\text{gf}\sim 25\text{gf}$ 、且S为 $300\text{gf}\sim 400\text{gf}$ 的条件的实施例中制造的层叠多孔膜,与Sp和S不满足上述条件的比较例中制造的层叠多孔膜相比,具有优异的关闭特性。因此,可知Sp、S满足上述条件的本发明的层叠多孔膜可以用作薄型、且具有多孔层、并且关闭特性优异的非水电解液二次电池用层叠间隔件。

[0182] 产业上的可利用性

[0183] 本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件为薄型,并且具有高输出特性、优异的SD特性,且作为物理强度的穿刺强度也优异。因此,本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件可以用于具备高输出特性、安全性高的非水电解液二次电池的制造。