



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107068949 B

(45)授权公告日 2018.06.08

(21)申请号 201610843651.6

仓金孝辅 吉丸央江

(22)申请日 2015.07.27

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107068949 A

代理人 葛凡

(43)申请公布日 2017.08.18

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(30)优先权数据

2014-175488 2014.08.29 JP

2014-175489 2014.08.29 JP

2014-175490 2014.08.29 JP

2014-175491 2014.08.29 JP

(56)对比文件

CN 103620820 A, 2014.03.05,

CN 103890999 A, 2014.06.25,

JP 2010232048 A, 2010.10.14,

WO 2013125645 A1, 2013.08.29,

(62)分案原申请数据

201580000490.8 2015.07.27

审查员 熊跃

(73)专利权人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 村上力 绪方俊彦 有濑一郎

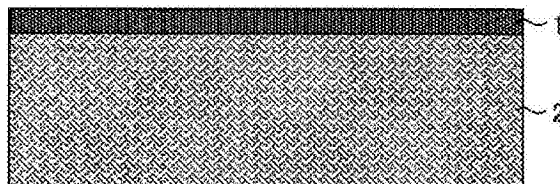
权利要求书1页 说明书60页 附图3页

(54)发明名称

层叠体、间隔件和非水二次电池

(57)摘要

本发明的层叠体是在以聚烯烃为主要成分的多孔质膜的至少一个面层叠有包含树脂的多孔质层的层叠体,其中,所述多孔质层的最外表面的临界表面张力(A)、与使所述层叠体在所述多孔质膜和所述多孔质层之间的界面处剥离的情况下的多孔质膜的界面侧的临界表面张力(B)之间的关系由 $0 \leq (A)-(B) \leq 20 \text{mN/m}$ 表示。



1. 一种层叠体,其是在以聚烯烃为主要成分的多孔质膜的至少一个面层叠有包含树脂的多孔质层的层叠体,其中,

所述树脂为聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,

所述多孔质膜的膜厚为 $4\mu\text{m}$ 以上且 $17\mu\text{m}$ 以下,

所述多孔质膜的每单位面积的重量为 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $12\text{g}/\text{m}^2$ 以下,

所述多孔质层的每单位面积的重量为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下,

所述多孔质层的最外表面的临界表面张力A、与使所述层叠体在所述多孔质膜和所述多孔质层之间的界面处剥离的情况下的多孔质膜的界面侧的临界表面张力B之间的关系由以下所示的式(1)表示,

$0\text{mN}/\text{m} \leq A-B \leq 20\text{mN}/\text{m} \dots (1)$, 并且

所述多孔质膜的平均细孔径C与空隙率D之间的关系由以下所示的式(2)表示,

$C/D \leq 0.13 \dots (2)$

此处,所述多孔质膜的平均细孔径C是将所述多孔质膜中的细孔的孔径的平均值以 μm 单位表示的值,所述空隙率D是表示如下的值:在以假定所述多孔质膜中没有空隙时的该膜的体积为基准的情况下,实际的所述多孔质膜中的空隙所占的体积的比例,

多孔质膜的空隙率D通过下述方法进行测定:将多孔质膜裁切成一边的长度为 10cm 的正方形,测定该裁切后的小片的重量W和厚度E,基于所测定的重量W和厚度E、以及多孔质膜的真比重 ρ ,使用以下式(4)算出多孔质膜的空隙率D,

空隙率 $D = 1 - \{ (W/\rho) \} / (10 \times 10 \times E) \dots (4)$,

其中,重量W的单位为g,厚度E的单位为cm,真比重 ρ 的单位为 g/cm^3 。

2. 一种非水电解液二次电池用间隔件,其包含权利要求1所述的层叠体。

3. 一种非水电解液二次电池,其包含权利要求2所述的非水电解液二次电池用间隔件。

层叠体、间隔件和非水二次电池

[0001] 本申请是申请号:201580000490.8,PCT申请号:PCT/JP2015/071260,申请日:2015.07.27,发明名称:“层叠体、间隔件和非水二次电池”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 第一,本发明涉及层叠体、和包含层叠体的非水电解液二次电池用间隔件。

[0003] 第二,本发明涉及层叠体、非水电解液二次电池用部件和非水电解液二次电池。

[0004] 第三,本发明涉及层叠体、间隔件及其应用,更具体而言,涉及在非水电解液二次电池用间隔件中使用的层叠体、使用该层叠体的间隔件和具备该间隔件的非水二次电池。

[0005] 第四,本发明涉及非水二次电池用间隔件、层叠体、层叠体的制造方法、和非水二次电池。

背景技术

[0006] 第一,锂二次电池等非水电解液二次电池现在广泛用作个人电脑、移动电话、便携信息终端等设备的电池。

[0007] 以锂二次电池为代表的这些非水电解液二次电池的能量密度高,因此,在由于电池的破损或使用电池的设备的破损而发生内部短路或外部短路的情况下,有时流过大电流而发热。因此,对于非水电解液二次电池,要求通过防止一定以上的发热来确保高安全性。

[0008] 作为确保非水电解液二次电池的安全性的方法,通常为赋予在发生异常发热时利用间隔件切断正极和负极间的离子的通行来防止进一步发热的闭合功能的方法。即,通常为如下方法:在非水电解液二次电池中,对在正极和负极之间配置的间隔件赋予如下功能,所述功能为在由于例如正极和负极间的内部短路等导致该电池内流过异常电流时,切断该电流来阻止(闭合)流过过大电流来抑制进一步的发热。此处,上述闭合如下进行:通过在大于通常的使用温度的情况下间隔件由于热而熔融,从而堵塞该间隔件中形成的细孔,由此进行闭合。并且,优选间隔件在进行上述闭合后,即便电池内达到一定程度的高温也不会因热而被破坏,维持闭合的状态。

[0009] 作为上述间隔件,通常使用在发生异常发热时在例如约80~180℃下熔融的以聚烯烃为主要成分的多孔膜。然而,以聚烯烃为主要成分的多孔膜在聚烯烃的熔点以上的高温下不能维持膜结构,引起破膜,因而电池的正极与负极有可能直接接触而引起短路现象。另外,以聚烯烃为主要成分的多孔膜与电极的接合性差,因此有可能引起电池容量的下降、循环特性的下降。

[0010] 出于阻止上述短路现象的发生的目的,存在有在以聚烯烃为主要成分的多孔膜的至少一面层叠有由各种树脂和填料构成的耐热层的间隔件。

[0011] 另外,出于改善间隔件对电极的接合性的目的,存在有在以聚烯烃为主要成分的多孔膜的至少一面层叠有包含聚偏氟乙烯系树脂的多孔质层(接合层)的间隔件。

[0012] 此外,提出了通过调整上述以聚烯烃为主要成分的多孔膜的润湿性(临界表面张力)和上述耐热层的润湿性(临界表面张力),良好地形成了上述耐热层的间隔件(专利文献

1)。

[0013] 再者,为了提高上述耐热层与上述以聚烯烃为主要成分的多孔膜之间的接合性、以及出于提高构成上述耐热层的微粒彼此的接合性的目的,还提出了在上述耐热层中包含有机粘合剂(例如聚偏氟乙烯系树脂)的间隔件(专利文献1)。

[0014] 此外,通常作为用于改善间隔件的表面润湿性、即电池组装时的电解液的注液性的方法,已知通过对间隔件的表面、即上述包含树脂的多孔质层进行电晕处理,从而在上述包含树脂的多孔质层的表面导入极性官能团等。

[0015] 第二,以锂离子二次电池为代表的非水电解液二次电池的能量密度高,因此,现在广泛用作用于个人电脑、移动电话、便携信息终端等设备的电池。

[0016] 并且,在非水电解液二次电池中,以提高安全性等性能为目的,尝试对在正极与负极之间配置的间隔件进行了各种改良。尤其是包含聚烯烃的多孔质膜由于电绝缘性优异并且表现良好的离子透过性,因而广泛用作非水电解液二次电池的间隔件,提出了涉及该间隔件的各种方案。

[0017] 专利文献2中记载了一种聚烯烃系树脂交联发泡体,其包含在聚烯烃系树脂中混配有链烯基磺酸金属盐和发泡剂的聚烯烃系树脂组合物,其是上述聚烯烃系树脂被进行电子束交联,并且含有独立气泡而成的。

[0018] 专利文献3中记载了一种层叠微多孔性膜,该层叠微多孔性膜具备由第1树脂组合物构成的第1微多孔性膜、和由具有低于上述第1树脂组合物的熔点的第2树脂组合物构成的第2微多孔性膜,该层叠微多孔性膜的气孔率为50~70%。

[0019] 另外,若间隔件在电池制造时例如从电极组中抽取卷芯的操作等中受到损伤,则不能维持正负极间的电子绝缘性,产生电池性能不良,使电池组装的生产率下降。为了事先检测上述不良,在电池制造中通常在电解液注液前进行电流的泄漏检查。

[0020] 专利文献4中记载了一种间隔件,该间隔件具有包含使在上述泄漏检查中的不良率降低的耐热性树脂的耐热性多孔膜、覆盖上述耐热性多孔膜的正极侧的整面的第1聚烯烃多孔膜、和覆盖上述耐热性多孔膜的负极侧的整面的第2聚烯烃多孔膜,上述耐热性树脂的熔点或热变形温度高于在上述第1和第2聚烯烃多孔膜中包含的聚烯烃的熔点或热变形温度。

[0021] 第三,锂二次电池等非水电解液二次电池现在广泛用作用于个人计算机、移动电话、便携信息终端等设备的电池。

[0022] 以锂二次电池为代表的这些非水电解液二次电池的能量密度高,因此,在由于电池的破损或使用电池的设备的破损而发生内部短路或外部短路的情况下,有时流过大电流而发热。因此,对于非水电解液二次电池,要求通过防止一定以上的发热来确保高安全性。

[0023] 作为确保非水电解液二次电池的安全性的方法,通常为赋予在发生异常发热时利用间隔件切断正极和负极间的离子的通行来防止进一步发热的闭合功能的方法。即,通常为如下方法:在非水电解液二次电池中,对在正极和负极之间配置的间隔件赋予如下功能,所述功能为在由于例如正极和负极间的内部短路等导致该电池内流过异常电流时,切断该电流来阻止(闭合)流过过大电流来抑制进一步的发热。此处,上述闭合如下进行:通过在大于通常的使用温度的情况下间隔件由于热而熔融,从而堵塞该间隔件中形成的细孔,由此进行闭合。并且,优选间隔件在进行上述闭合后,即便电池内达到一定程度的高温也不会因

热而被破坏,维持闭合的状态。

[0024] 作为上述间隔件,通常使用在发生异常发热时在例如约80~180℃下熔融的以聚烯烃为主要成分的多孔质膜。然而,包含上述多孔质膜的间隔件在高温下的形状稳定性不充分,即使表现出闭合功能,在发生收缩、破膜等时,正极和负极也有可能直接接触而引起内部短路。即,包含上述多孔质膜的间隔件有可能不能充分抑制因内部短路导致的异常发热,因此,要求可确保更高安全性的间隔件。

[0025] 作为耐热性优异的多孔质膜,例如专利文献5中提出了在聚烯烃的微多孔膜上层叠有包含芳香族芳酰胺等芳香族聚合物的耐热多孔层的多孔质膜。

[0026] 另外,随着锂二次电池的大型化,间隔件的卷曲有易于显著化的趋势。若间隔件产生卷曲,则制造时的操作性变差,因此有时在电池的制作中发生卷绕不良、组装不良等问题。作为解决该课题的技术,例如专利文献6中提出了一种即使在高温环境下热收缩也被抑制且具有耐卷曲性的多层多孔膜,多层多孔膜是使用包含多层多孔膜用共聚物组合物和无机粒子的多孔层形成用涂布液而得到的,该多层多孔膜用共聚物组合物是将包含特定单体的单体组合物共聚得到的共聚物的组合物,该多层多孔膜用共聚物组合物中,上述单体组合物中的不饱和羧酸单体的比例小于1.0质量%,根据上述交联性单体以外的单体计算的共聚物的T_g为-25℃以下。

[0027] 第四,锂二次电池等非水电解液二次电池(以下称作“非水二次电池”)现在广泛用于作用于个人计算机、移动电话、便携信息终端等设备的电池。

[0028] 以锂二次电池为代表的这些非水二次电池的能量密度高,因此,在由于电池的破损或使用电池的设备的破损而发生内部短路或外部短路的情况下,有时流过大电流而发热。因此,对于非水二次电池,要求通过防止一定以上的发热来确保高安全性。

[0029] 作为确保非水二次电池的安全性的方法,通常为赋予在发生异常发热时利用间隔件切断正极和负极间的离子的通行来防止进一步发热的闭合功能的方法。即,通常为如下方法:在非水二次电池中,对在正极和负极之间配置的间隔件赋予如下功能,所述功能为在由于例如正极和负极间的内部短路等导致该电池内流过异常电流时,切断该电流来阻止(闭合)流过过大电流来抑制进一步的发热。此处,上述闭合如下进行:通过在大于通常的使用温度的情况下间隔件由于热而熔融,从而堵塞该间隔件中形成的细孔,由此进行闭合。并且,优选间隔件在进行上述闭合后,即便电池内达到一定程度的高温也不会因热而被破坏,维持闭合的状态。

[0030] 作为上述间隔件,通常使用在发生异常发热时在例如约80~180℃下熔融的以聚烯烃为主要成分的膜状的多孔质基材。然而,以聚烯烃为主要成分的多孔质基材在聚烯烃的熔点以上的高温下不能维持膜结构,引起破膜,因而电池的正极与负极有可能直接接触而引起短路现象。另外,以聚烯烃为主要成分的多孔膜与电极的接合性差,因此有可能引起电池容量的下降、循环特性的下降。

[0031] 出于阻止上述短路现象的发生的目的和改善间隔件对电极的接合性的目的,正在进行在以聚烯烃为主要成分的多孔质基材的至少一个面层叠有包含聚偏氟乙烯系树脂的多孔层(接合层)的间隔件的开发。

[0032] 例如,专利文献7中披露了考虑到与电极的接合力和离子透过性,将包含聚偏氟乙烯系树脂的多孔层的孔隙率设为30~60%。

- [0033] 现有技术文献
- [0034] 专利文献
- [0035] 专利文献1:国际公开公报第2011/129169号(2011年10月20日公开)
- [0036] 专利文献2:日本国公开专利公报“特开2000-1561号公报(2000年1月7日公开)”
- [0037] 专利文献3:日本国公开专利公报“特开2013-28099号公报(2013年2月7日公开)”
- [0038] 专利文献4:国际公开公报第2011/013300号小册子(2011年2月3日公开)
- [0039] 专利文献5:日本特开2009-205959号公报
- [0040] 专利文献6:日本特开2012-221889号公报
- [0041] 专利文献7:日本国专利公报“特许5432417号公报(发行日:2014年3月5日)”

发明内容

[0042] 发明要解决的问题

[0043] 关于上述背景技术的第一点,基于现有技术的间隔件存在如下问题:上述包含树脂的多孔质层(耐热层、接合层)的临界表面张力与基材(上述多孔膜)的临界表面张力之间的差异大,上述2层之间对电解液的注液阻力之差增大,因此上述间隔件整体上的、在非水电解液二次电池的组装时对电解液的注液性变差。

[0044] 由此,在组装非水电解液二次电池时,产生电解液注入电池内的工序的时间变长等问题。

[0045] 关于上述背景技术的第二点,如上所述,开发了各种间隔件,但为了得到良好的电池特性仅靠这些还不充分。尤其需要进一步降低产生发生泄漏等的不良率。因此,本发明人认为需要具有高绝缘耐力的新型的二次电池的间隔件,为了得到具有更高绝缘耐力的间隔件进行了研究。

[0046] 本发明是在这样的研究的结果中完成的,在于提供具有高绝缘耐力的适合作为间隔件的层叠体。

[0047] 关于上述背景技术的第三点,如上所述,开发了各种间隔件,但为了得到良好的电池特性,仅靠这些是不充分的。尤其对于抑制卷曲发生的技术而言还有进一步改善的余地。

[0048] 本发明是鉴于上述以往的问题点而完成的,其目的在于提供抑制了卷曲发生的间隔件用层叠体和该层叠体的利用技术。

[0049] 关于上述背景技术的第四点,专利文献7的技术中仅考虑了多孔层本体的孔隙率,没有考虑组装进非水二次电池的状态。

[0050] 包含聚偏氟乙烯系树脂的多孔层在被组装进非水二次电池时,由于电解液而凝胶化,可以提高与电极的密合性。然而,由于多孔层凝胶化,离子的移动速度下降,有可能引起循环特性的下降。具体来说,由于离子移动速度的下降,导致充电时间(尤其电压恒定充电)的增大,其结果是,可知在正极侧的电解液的氧化分解、在负极侧的金属析出等导致容量下降的不良情况。

[0051] 本发明是鉴于这样的问题点而完成的,其目的在于提供在确保与电极的密合性的同时抑制非水二次电池的循环特性下降的非水二次电池用间隔件、层叠体、层叠体的制造方法以及非水二次电池。

[0052] 用于解决问题的方法

[0053] [发明1]

[0054] 关于上述第1课题,本发明的目的在于解决上述问题,本发明的特征在于,其是在以聚烯烃为主要成分的多孔质膜的至少一个面层叠有包含树脂的多孔质层的层叠体,其中,上述多孔质膜的最外表面的临界表面张力(A)、与在使上述层叠体在上述多孔质膜与上述多孔质层之间的界面处发生剥离的情况下的多孔质膜的界面侧的临界表面张力(B)之间的关系由以下所示的式(1)表示,

[0055] $0 \leq (A) - (B) \leq 20 \text{mN/m} \dots (1)$ 。

[0056] 另外,上述多孔质膜的平均细孔径(C)与空隙率(D)之间的关系优选由以下所示的式(2)表示,

[0057] $(C) / (D) \leq 0.13 \dots (2)$ 。

[0058] 此处,上述多孔质膜的平均细孔径(C)是将上述多孔质膜中的细孔的孔径的平均值以 μm 单位表示的值,上述空隙率(D)是表示如下的值:以假定上述多孔质膜中没有空隙时的该膜的体积为基准的情况下,实际的上述多孔质膜中的空隙所占的体积的比例。

[0059] 此外,上述多孔质层中所包含的树脂更优选为聚偏氟乙烯系树脂。

[0060] 再者,本发明的目的在于解决上述问题,本发明的特征在于,其是包含上述层叠体的非水电解液二次电池用间隔件。

[0061] 再者,本发明的目的在于解决上述问题,本发明的特征在于,其是包含上述非水电解液二次电池用间隔件的非水电解液二次电池。

[0062] [发明2]

[0063] 关于上述第2课题,本发明人着眼于构成间隔件的各层中的与每单位面积的树脂的含量的增加相伴的绝缘耐力的上升量。并且发现,通过多孔质膜和在其单面或双层面叠的包含树脂的多孔质层中采用多孔质层中的上述上升量为膜中的上述上升量以上的树脂,能够得到具有更高绝缘耐力的层叠体,从而完成了本发明。

[0064] 即,为了解决上述课题,本发明的层叠体的特征在于,其具备以聚烯烃为主要成分的多孔质膜、和在上述多孔质膜的单面或双层面叠的包含树脂的多孔质层,其中,(A)相对于上述多孔质层的每单位面积所包含的上述树脂的量(g/m^2)的增加量的、该多孔质层的绝缘耐力的上升量($\text{V} \cdot \text{m}^2/\text{g}$)、与(B)相对于上述多孔质膜的每单位面积所包含的上述聚烯烃的量(g/m^2)的增加量的、该多孔质膜的绝缘耐力的上升量($\text{V} \cdot \text{m}^2/\text{g}$)之间的关系由以下所示的式(1)表示,

[0065] $(A) > (B) \dots (1)$

[0066] 并且,上述多孔质膜的平均细孔径(C)与空隙率(D)之间的关系由以下所示的式(2)表示,

[0067] $(C) / (D) \leq 0.13 \dots (2)$ 。

[0068] 此处,上述多孔质膜的平均细孔径(C)是将上述多孔质膜中的细孔的孔径的平均值以 μm 单位表示的值,上述空隙率(D)是表示如下的值:在以假定上述多孔质膜中没有空隙时的该膜的体积为基准的情况下,实际的上述多孔质膜中的空隙所占的体积的比例。

[0069] 另外,本发明的层叠体中,上述(A)和(B)之间还优选满足 $(A) > 2 \times (B)$ 的关系。

[0070] 本发明的层叠体中,上述树脂更优选为聚偏氟乙烯。

[0071] 本发明的层叠体中,上述树脂更优选为芳香族聚酰胺。

[0072] 另外,本发明的非水电解液二次电池用间隔件的特征在于,其包含上述层叠体。

[0073] 此外,本发明的非水电解液二次电池用部件的特征在于,依次配置有正极、本发明的非水电解液二次电池用间隔件、和负极而成。

[0074] 另外,本发明的非水电解液二次电池的特征在于,其包含本发明的非水电解液二次电池用间隔件。

[0075] [发明3]

[0076] 关于上述第3课题,本发明人鉴于上述课题,进行了深入研究,结果发现,(A)构成间隔件的层叠体的吸湿特性与卷曲发生密切相关,(B)层叠体的吸湿特性为特定范围内的情况下可以抑制卷曲的发生,(C)构成间隔件的层叠体的第2多孔层的形状与卷曲发生密切相关、以及(D)第2多孔层的形状为特定形状的情况下可以抑制卷曲的发生,从而完成了本发明。即,本发明包含以下的发明。

[0077] (1)一种层叠体,其是层叠有包含聚烯烃系树脂的第1多孔层、和第2多孔层的层叠体,其中,上述层叠体的(I)在露点为20℃的气氛下的含水率与(II)在露点为-30℃的气氛下的含水率之差为1000ppm以下,第2多孔层的表面的 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上的孔的开孔部的面积为30%以下。

[0078] (2)如(1)所述的层叠体,其在露点为20℃的气氛中的(III)上述第1多孔层的含水量与(IV)上述第2多孔层的含水量之差为 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

[0079] (3)如(1)或(2)所述的层叠体,其中,第2多孔层的表面的 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上的孔的开孔部的面积为5%以下。

[0080] (4)如(1)~(3)中任一项所述的层叠体,其中,上述第2多孔层具有直径 $1\mu\text{m}$ 以下的骨架以三维网状连接的结构,或者包含树脂微粒。

[0081] (5)如(1)~(4)中任一项所述的层叠体,其中,上述第2多孔层包含聚偏氟乙烯系树脂。

[0082] (6)如(4)所述的层叠体,其中,上述树脂微粒是具有来自碳原子数为2~4的 α -烯烃的结构单元的树脂。

[0083] (7)如(1)~(6)中任一项所述的层叠体,其中,上述层叠体的(I)在露点为20℃的气氛下的含水率与(II)在露点为-30℃的气氛下的含水率之差为100ppm以上。

[0084] (8)如(1)~(7)中任一项所述的层叠体,其中,上述在露点为20℃的气氛中的(III)上述第1多孔层的含水量与(IV)上述第2多孔层的含水量之差为 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。

[0085] (9)一种间隔件,其由上述(1)~(8)中任一项所述的层叠体构成。

[0086] (10)一种非水二次电池,其具备上述(9)所述的间隔件。

[0087] [发明4]

[0088] 关于上述第4课题,本发明的非水二次电池用间隔件的目的在于解决上述问题,其特征在于,其是在非水二次电池用的正极和负极之间配置的非水二次电池用间隔件,其具备以聚烯烃为主要成分的多孔质基材、和在上述多孔质基材的至少一个面层叠的包含聚偏氟乙烯系树脂的多孔层,将上述多孔质基材中的细孔的孔径的平均值以 μm 单位表示的值作为上述多孔质基材的平均细孔径(C),将表示在以假定上述多孔质基材中没有空隙时的该基材的体积为基准的情况下,实际的上述多孔质基材中的空隙所占的体积的比例的值作为上述多孔质基材的空隙率(D),此时平均细孔径(C)与空隙率(D)之间的关系满足 $(C)/(D) \leq$

0.13,上述多孔层在将浓度1.0摩尔/升的 LiPF_6 溶于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂后的25℃的电解液中浸渍24小时后,多孔层每1平方米所包含的吸收上述电解液后的树脂的体积为 $0.05\sim 5.00\text{cm}^3$ 。

[0089] 此外,对于本发明的非水二次电池用间隔件而言,上述多孔层在上述电解液中浸渍24小时后,多孔层每1平方米所包含的吸收上述电解液后的树脂的体积优选为 $0.25\sim 1.50\text{cm}^3$ 。

[0090] 此外,对于本发明的非水二次电池用间隔件而言,上述多孔层在上述电解液浸渍24小时后的空隙率优选为 $0.005\sim 0.55$ 。

[0091] 此外,对于本发明的非水二次电池用间隔件而言,上述多孔层在上述电解液中浸渍24小时后的平均细孔径优选为 $0.8\sim 95.0\text{nm}$ 。

[0092] 另外,本发明的层叠体目的在于解决上述的问题,其特征在于,包含上述非水二次电池用间隔件和电极片。

[0093] 另外,本发明的层叠体的制造方法的目的在于解决上述问题,其特征在于,包含将溶解有形成上述多孔层的树脂的溶液涂布干燥于上述多孔质基材或上述电极片的工序。

[0094] 另外,本发明的非水二次电池的目的在于解决上述问题,其特征在于,包含上述非水二次电池用间隔件和电极片。

[0095] 发明效果

[0096] [发明1]

[0097] 发挥如下效果:通过使用本发明的间隔件,改善在非水电解液二次电池的组装时对电解液的注液性。

[0098] [发明2]

[0099] 发挥如下效果:根据本发明,可以提供具有更高绝缘耐力的非水电解液二次电池的间隔件。

[0100] [发明3]

[0101] 发挥如下效果:根据本发明的层叠体,可以在用作电池的间隔件时抑制卷曲的发生。因此,电池制作时的操作性变好,并且还可以期待提高电池性能。

[0102] [发明4]

[0103] 发挥如下效果:根据本发明,确保与电极的密合性,并且抑制非水二次电池的循环特性的下降。

附图说明

[0104] 图1是表示本发明的层叠体的示意图(发明1)。

[0105] 图2是表示使用本发明的层叠体的电解液渗透试验的方法的示意图(发明1)。

[0106] 图3是利用扫描电子显微镜对本发明的层叠体的第2多孔层的表面拍摄的图像(发明3)。

[0107] 图4是利用扫描电子显微镜对以往的层叠体(比较例4)的第2多孔层的表面拍摄的图像(发明3)。

具体实施方式

[0108] [第1实施方式:发明1]

[0109] 本发明人进行了深入研究,结果发现,在以聚烯烃为主要成分的多孔质膜(以下有时称作多孔质膜)的至少一个面层叠有包含树脂的多孔质层的层叠体,其中,上述多孔质层的最外表面的临界表面张力(A)、与在使上述层叠体在上述多孔质膜与上述多孔质层之间的界面处剥离的情况下的多孔质膜的界面侧的临界表面张力(B)之间的差异变小时,具体而言作为上述之差的(A)-(B)为0mN/m以上且20mN/m以下的情况下,包含层叠体的非水电解液二次电池用间隔件的润湿性变好,在非水电解液二次电池的组装时对电解液的注液性相比以往的间隔件得到改善,从而完成了本发明。

[0110] 此处,多孔质膜的界面侧的临界表面张力是指,从上述层叠体剥离上述多孔质层后,剩下的多孔质膜(基材)的、存在与上述多孔质层的界面的一侧的表面的临界表面张力。

[0111] 另外,本说明书中的“电解液”中包含所有通常在非水电解液二次电池中使用的电解液。

[0112] (本发明的实施方式)

[0113] 以下,对于本发明的第1实施方式,以下进行详细说明,但本发明不限于此。本发明不限于以下说明的各构成,能够在技术方案所示的范围中进行各种变更,将分别在不同实施方式中公开的技术方法适当组合得到的实施方式也包含在本发明的技术范围中。需要说明的是,只要本说明书中没有特别注明,则表示数值范围的“A~B”是指“A以上且B以下”。

[0114] (非水电解液二次电池用间隔件)

[0115] 本发明的一个实施方式为如下构成:其是在多孔质膜的至少一个面层叠有包含树脂的多孔质层的层叠体,其中,上述多孔质层的最外表面的临界表面张力(A)、与使上述层叠体在上述多孔质膜与上述多孔质层的界面处剥离的情况下的多孔质膜的界面侧的临界表面张力(B)之间的关系由以下所示的式(1)表示,

[0116] $0 \leq (A) - (B) \leq 20 \text{mN/m} \dots (1)$ 。

[0117] <多孔质膜>

[0118] 本发明的多孔质膜为间隔件的基材,以聚烯烃为主要成分,在其内部具有大量连接的细孔,能够使气体、液体从一个面通过至另一个面。

[0119] 聚烯烃在多孔质膜中所占的比例为多孔质膜整体的50体积%以上、更优选为90体积%以上、进一步优选为95体积%以上。另外,上述聚烯烃中更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,若聚烯烃中包含重均分子量为100万以上的高分子量成分,则由于多孔质膜和包含多孔质膜的层叠体的强度提高而更优选。

[0120] 作为作为热塑性树脂的上述聚烯烃,具体来说,可以举出例如将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯等单体进行聚合(共聚)而成的均聚物(例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯)或共聚物(例如乙烯-丙烯共聚物)。其中,由于可以在更低温度阻止过大电流的流过(闭合, shut down),因此更优选聚乙烯。作为该聚乙烯,可以举出低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线状聚乙烯(乙烯- α -烯烃共聚物)、重均分子量为100万以上的超高分子量聚乙烯等,其中,进一步优选重均分子量为100万以上的超高分子量聚乙烯。

[0121] 多孔质膜的膜厚尽管考虑层叠体的膜厚适当确定即可,但是在将多孔质膜用作基材、在多孔质膜的单面或双面层叠多孔质层而形成层叠体的情况下,优选为4~40 μm 、更优选为7~30 μm 。

[0122] 多孔质膜的每单位面积的重量尽管可以考虑层叠体的强度、膜厚、重量和处理性适当确定,但是在将层叠体用作非水电解液二次电池的间隔件的情况下,为了能够提高该电池的重量能量密度、体积能量密度,通常优选为 $4\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 、更优选为 $5\sim 12\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0123] 多孔质膜的透气度以格利值计优选为 $30\sim 500\text{秒}/100\text{mL}$ 、更优选为 $50\sim 300\text{秒}/100\text{mL}$ 。由于多孔质膜具有上述透气度,在将层叠体用作间隔件时可以得到充分的离子透过性。

[0124] 为了可以得到提高电解液的保持量,并且在更低温度可靠地阻止(闭合)过大电流流过的功能,多孔质膜的空隙率(D)优选为 $0.2\sim 0.8$ ($20\sim 80$ 体积%)、更优选为 $0.3\sim 0.75$ ($30\sim 75$ 体积%)。另外,为了在将层叠体用作间隔件时可以得到充分的离子透过性并且可以防止粒子进入正极或负极,多孔质膜所具有的细孔的孔径优选为 $3\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。此外,多孔质膜的细孔的平均孔径(以下也称作平均细孔径(C))与多孔质膜的空隙率(D)之间优选满足 $(C)/(D)\leq 0.13$ 之间的关系,更优选满足 $(C)/(D)\leq 0.10$ 的关系。此处,上述多孔质膜的平均细孔径(C)是将上述多孔质膜中的细孔的孔径的平均值以 μm 单位表示的值,上述空隙率(D)是表示如下的值:在以假定上述多孔质膜中没有空隙时的该膜的体积为基准的情况下,实际的上述多孔质膜中的空隙所占的体积的比例。

[0125] 另外,多孔质膜的平均细孔径(C)使用PMI公司制Perm-Porometer(型号:CFP-1500A)进行测定。在此,测定中使用PMI公司制GalWick(商品名)作为试验液,测定多孔质膜的下述(i)和(ii)所述的曲线。

[0126] (i) 浸渍在试验液中的状态的压力-流量曲线

[0127] (ii) 为在干燥的状态下测定的流量的 $1/2$ 时的压力-流量曲线

[0128] 基于(i)和(ii)的曲线的交点处的压力P的值,使用以下式(3)算出多孔质膜的平均细孔径(C)。

[0129] $(C) = 4\cos\theta r/P \dots (3)$

[0130] 此处,(C):表示平均细孔径(μm)、r:表示试验液的表面张力(N/m)、P:表示以上所示的交点的压力(Pa)、以及 θ :表示多孔质膜与试验液的接触角($^\circ$)。

[0131] 多孔质膜的空隙率(D)通过下述方法进行测定。将多孔质膜裁切成一边的长度为 10cm 的正方形,测定该裁切后的小片的重量:W(g)和厚度:E(cm)。基于所测定的重量(W)和厚度(E)、以及多孔质膜的真比重 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$,使用以下式(4)算出多孔质膜的空隙率(D)。

[0132] $\text{空隙率}(D) = 1 - \{W/\rho\} / (10 \times 10 \times E) \dots (4)$

[0133] 作为控制上述多孔质膜的平均细孔径(C)的方法,例如要减小细孔径的情况下可以举出:在多孔质膜制膜时使无机填料等开孔剂或相分离剂的分散状态均匀化的方法;使无机填料开孔剂的粒径微细化的方法;在包含相分离剂的状态下进行拉伸的方法;和以低的拉伸倍率进行拉伸的方法等方法。另外,作为控制上述多孔质膜的空隙率(D)的方法,例如要得到高空隙率的多孔质膜的情况下,可以举出增加无机填料等开孔剂或相分离剂相对于聚烯烃等树脂的量的方法;除去相分离剂后进行拉伸的方法;和以高的拉伸倍率进行拉伸的方法等方法。

[0134] 上述的多孔质膜的平均细孔径(C)/多孔质膜的空隙率(D)被认为是对于电解液向包含上述多孔质膜的非水电解液二次电池用间隔件的聚烯烃基材内部中的易渗入性的控制因素之一。

[0135] (C)/(D) 的值减少表示多孔质膜的平均细孔径 (C) 减少和/或多孔质膜的空隙率 (D) 增大。

[0136] 认为若多孔质膜的平均细孔径 (C) 减少, 则被推测成为向上述聚烯烃基材内部的细孔中导入上述电解液的驱动力的毛细管力增大。另外, 认为若多孔质膜的空隙率 (D) 增大, 则上述聚烯烃基材中的存在上述电解液无法渗透的聚烯烃的部位的体积减少。因此, 认为若上述的 (C)/(D) 的值减少, 则电解液向包含上述多孔质膜的非水电解液二次电池用间隔件的聚烯烃基材内部中的易渗入 (渗透) 性增大。

[0137] 具体来说, 在上述的 (C)/(D) ≤ 0.13 、优选为 (C)/(D) ≤ 0.10 的情况下, 电解液向包含上述多孔质膜的非水电解液二次电池用间隔件的聚烯烃基材内部的易渗入性能增加至足够实际用作非水电解液二次电池用间隔件的大小。即, 上述的 (C)/(D) 是影响上述的临界表面张力 (B) 的因素, 即, 通过调整 (C)/(D) 可以控制上述 (A) - (B) 的范围。

[0138] 需要说明的是, 本发明的多孔质膜具有细孔, 因而多孔质膜的平均细孔径 (C) 为大于 0 的值。因此, 上述的 (C)/(D) 的值也大于 0。

[0139] 多孔质膜的制造方法没有特别限定, 例如可以举出在聚烯烃等树脂中加入增塑剂后形成膜后, 用适当溶剂除去增塑剂的方法。

[0140] 具体来说, 例如在使用包含超高分子量聚乙烯、和重均分子量为 1 万以下的低分子量聚烯烃的聚烯烃树脂制造多孔质膜的情况下, 从制造成本的观点出发, 优选通过以下所示的方法制造该多孔质膜。

[0141] (1) 将超高分子量聚乙烯 100 重量份、重均分子量为 1 万以下的低分子量聚烯烃 5~200 重量份和碳酸钙等无机填充剂 100~400 重量份进行混炼而得到聚烯烃树脂组合物的工序,

[0142] (2) 使用上述聚烯烃树脂组合物成形出片材的工序,

[0143] 接着,

[0144] (3) 从在工序 (2) 中得到的片材除去无机填充剂的工序,

[0145] (4) 将在工序 (3) 中除去无机填充剂后的片材拉伸而得到多孔质膜的工序。

[0146] 或者,

[0147] (3') 对在工序 (2) 中得到的片材进行拉伸的工序,

[0148] (4') 从在工序 (3') 中进行拉伸后的片材除去无机填充剂而得到多孔质膜的工序。

[0149] 需要说明的是, 多孔质膜还可以使用具有上述物性的市售品。

[0150] 另外, 对于多孔质膜, 在形成多孔质层前、即涂布后述的涂布液前, 可以实施亲水化处理。通过对多孔质膜实施亲水化处理, 可以调整上述临界表面张力 (B)。即, 通过预先根据事先测定的多孔质层的最外表面的临界表面张力 (A) 来调整主要来自多孔质膜的临界表面张力 (B), 可以得到满足上述式 (1) 的关系的层叠体。

[0151] 作为上述亲水化处理, 具体来说, 例如可以举出利用酸、碱等的化学品处理、电晕处理、等离子体处理等公知的处理。上述亲水化处理之中, 从能够以较短时间将多孔质膜亲水化, 并且亲水化仅限于多孔质膜的表面附近而不使多孔质膜的内部改性出发, 更优选电晕处理。

[0152] 多孔质膜根据需要可以包含在包含树脂的多孔质层以外的多孔质层。作为该多孔质层, 可以举出耐热层、接合层、保护层等公知的多孔质层。作为具体的多孔质层, 可以举出

与后述的包含树脂的多孔质层相同组成的多孔质层。

[0153] <多孔质层>

[0154] 本发明的多孔质层优选为在多孔质膜的单面或双面层叠的耐热层或接合层。构成多孔质层的树脂优选不溶于电池的电解液,并且在该电池的使用范围中电化学稳定。在多孔质膜的单面层叠多孔质层的情况下,该多孔质层优选为层叠于在制成非水电解液二次电池时的多孔质膜的与正极相对的面,更优选层叠于与正极接触的面。

[0155] 作为该树脂,具体来说,例如可以举出聚乙烯、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-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、乙丙橡胶、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。

[0156] 另外,作为上述芳香族聚酰胺,具体来说,例如可以举出聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)、聚(间亚苯基间苯二甲酰胺)、聚(对苯甲酰胺)、聚(间苯甲酰胺)、聚(4,4'-苯甲酰苯胺对苯二甲酰胺)、聚(对亚苯基-4,4'-亚联苯基二甲酰胺)、聚(间亚苯基-4,4'-亚联苯基二甲酰胺)、聚(对亚苯基-2,6-萘二甲酰胺)、聚(间亚苯基-2,6-萘二甲酰胺)、聚(2-氯对亚苯基对苯二甲酰胺)、对亚苯基对苯二甲酰胺/2,6-二氯对亚苯基对苯二甲酰胺共聚物、间亚苯基对苯二甲酰胺/2,6-二氯对亚苯基对苯二甲酰胺共聚物等。其中,更优选聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)。

[0157] 上述树脂之中,更优选为含氟树脂和芳香族聚酰胺,含氟树脂之中,更优选为聚偏氟乙烯(PVDF)、偏氟乙烯(VDF)与六氟丙烯(HFP)的共聚物等聚偏氟乙烯系树脂,进一步优选为PVDF。

[0158] 上述多孔质层也可以含有填料。

[0159] 作为本发明中可包含在多孔质层中的填料,可以举出包含有机物的填料和包含无机物填料。作为包含有机物的填料,具体来说,例如可以举出包含苯乙烯、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种以上单体的共聚物;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;三聚氰胺树脂;脲树脂;聚乙烯;聚丙烯;聚丙烯酸;聚甲基丙烯酸;等的填料。作为包含无机物的填料,具体来说,例如可以举出包含碳酸钙、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、氢氧化镁、氧化钙、氧化镁、氧化钛、氮化钛、氧化铝(alumina)、氮化铝、云母、沸石、玻璃等无机物的填料。填料可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0160] 上述填料之中,一般而言,优选被称作填充材料的包含无机物的填料,更优选包含二氧化硅、氧化钙、氧化镁、二氧化钛、氧化铝、云母、沸石等无机氧化物的填料,进一步优选为选自二氧化硅、氧化镁、二氧化钛和氧化铝中的至少1种填料,特别优选氧化铝。氧化铝存在 α -氧化铝、 β -氧化铝、 γ -氧化铝、 θ -氧化铝等多种晶型,均可以适合地使用。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。

[0161] 本发明中,通常通过使上述树脂溶于溶剂,并且根据需要分散有上述填料,由此制作用于形成多孔质层的涂布液。

[0162] 本发明中,临界表面张力是指定义为如下的值:在物质的表面滴加液滴时,接触角为 0° 的情况下的表面张力,临界表面张力是表示该物质的易润湿性的指标。临界表面张力的值越小,则该物质越容易润湿,通常吸液性也变好,但在层叠体的情况下,层与层之间的吸液阻力也对吸液性造成大幅的影响。本说明书中的临界表面张力通过依据JIS K 6768的方法进行测定。

[0163] 具体来说,以层叠体中的多孔质层(涂布层)的最外表面为对象,在 25°C 的环境下使用共和界面化学制的接触角计Drop Master 500,使用纯水和碳酸丙烯酯作为溶剂,测定各溶剂的接触角 θ ,利用Zisman plot算出临界表面张力(A)。另外,用同样的方法,算出从层叠体剥离多孔质层(涂布层)后的该多孔质膜(基材)的剥离了该多孔质层(涂布层)的一侧的表面的临界表面张力(B)。

[0164] 若上述多孔质层的最外表面的临界表面张力(A)、与使上述层叠体在多孔质膜与上述多孔质层之间的界面处剥离的情况下的多孔质膜的界面侧的临界表面张力(B)之差的绝对值变小,并且从上述临界表面张力(A)减去上述临界表面张力(B)后的值为0以上,则上述多孔质膜的层与上述多孔质层之间的吸液阻力差降低,结果间隔件整体的吸液性升高。具体来说, $0\text{mN/m} \leq (A) - (B) \leq 20\text{mN/m}$ 、优选为 $4\text{mN/m} \leq (A) - (B) \leq 19\text{mN/m}$ 、更优选为 $4\text{mN/m} \leq (A) - (B) \leq 15\text{mN/m}$ 的情况,由于间隔件整体对电解液的吸液性足够高而优选。

[0165] (多孔质层的电解液的渗透时间)

[0166] 为了将使用本发明的层叠体作为非水电解液二次电池用间隔件而制造的非水电解液二次电池的内阻降低至实用水平,在组装上述非水电解液二次电池时,通常实施在由正负极和间隔件构成的组中注入电解液的工序;和进而使电解液渗透至间隔件内部的老化工序。在后述方法中测定的对层叠体(非水电解液二次电池用间隔件)的电解液渗透时间与上述两个工序的作业时间(生产节拍)是负相关关系。因此,对上述层叠体的电解液渗透时间被推定为上述两个工序的作业速度、尤其到达间隔件内部的电解液渗透时间的指标。

[0167] 对上述层叠体的电解液渗透时间优选小于50秒、更优选小于30秒。通过将上述层叠体的电解液渗透时间设为上述范围内,可以将使用上述层叠体的非水电解液二次电池用间隔件的组装工序、尤其其中的使电解液渗透至间隔件内部的老化工序的作业时间(生产节拍)缩短至实用水平。

[0168] (非水电解液二次电池用间隔件的制造方法)

[0169] 如图1所示,构成本发明的间隔件的层叠体通过使用例如以下所示的方法(1)~(3)中的任一种方法,在作为基材的多孔质膜的表面上形成包含树脂的多孔质层,由此进行制造。

[0170] (1)将溶解有形成上述多孔质层的树脂的涂布液涂布于上述多孔质膜的表面后,将该膜浸渍于对于上述树脂是不良溶剂的析出溶剂中,由此使由上述树脂构成的多孔质层析出的方法。

[0171] (2)将溶解有形成上述多孔质层的树脂的涂布液涂布于上述多孔质膜的表面后,使用低沸点质子酸使上述涂布液的酸碱性为酸性,由此使由上述树脂构成的多孔质层析出的方法。

[0172] (3)将溶解有形成上述多孔质层的树脂的涂布液涂布于上述多孔质膜的表面后,使用远红外线加热或冷冻干燥,使上述涂布液中的溶剂蒸发,使由上述树脂构成的多孔质层析出的方法。

[0173] 此外,上述方法(1)和(2)的情况下,可以包含在上述多孔质层析出后使所得到的层叠体进一步干燥的工序。

[0174] 使树脂溶解的溶剂(分散介质)只要不对多孔质膜造成不良影响、能够均匀且稳定地溶解上述树脂、能够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,例如可以举出水;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。在上述方法中,例如构成上述多孔质层的树脂为PVDF系树脂的情况下,作为溶解PVDF系树脂的溶剂,优选使用N-甲基吡咯烷酮等酰胺系溶剂、更优选N-甲基吡咯烷酮。

[0175] 上述析出溶剂中,例如可以使用溶于涂布液所含的溶剂(分散介质)且不溶解涂布液所含的树脂的其它溶剂(以下称溶剂X)。将涂布涂布液形成涂膜后的多孔质膜浸渍在上述溶剂X中,将多孔质膜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,由此可以高效地从涂布液除去溶剂(分散介质)。作为析出溶剂,具体来说,例如可以举出水;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇等低级醇;丙酮等。上述析出溶剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。在上述方法(1)中,例如构成上述多孔质层的树脂为PVDF系树脂的情况下,作为用于使上述多孔质层析出的溶剂,优选异丙醇或叔丁醇。

[0176] 通过使树脂溶解的溶剂和析出溶剂的组合,可以调整上述临界表面张力(A)与上述临界表面张力(B)之差。进入多孔质膜的空隙的涂布液即树脂的量根据这些溶剂的特性而变化,因此作为其结果,临界表面张力(B)变动,作为其结果,临界表面张力(A)与临界表面张力(B)之差发生变动。

[0177] 在上述方法(2)中,作为上述低沸点质子酸,例如可以举出盐酸、乙酸等。

[0178] 在上述方法(3)中,与其它干燥方法(风干等)相比,远红外线加热或冷冻干燥具有上述多孔质层的空隙的形状在析出时不易变形的优点。

[0179] 此外,构成本发明的间隔件的层叠体也可以通过在作为基材的多孔质膜的表面上按以下(4)所示的方法形成包含树脂的多孔质层,由此进行制造。

[0180] (4)将形成上述多孔质层的树脂微粒的在水等分散介质中分散的涂布液涂布于基材,干燥除去分散介质,由此形成多孔质层的方法。

[0181] 上述方法(4)中,分散介质优选为水,并且可以通过将干燥前的层叠膜浸渍在低级醇类中,由此将水等分散介质稀释、置换,作为此时的低级醇类,优选异丙醇或叔丁醇。

[0182] 另外,在上述层叠体上进一步层叠耐热层的情况下,除了使用构成上述耐热层的树脂代替构成多孔质层的树脂以外,通过进行与上述方法同样的方法,可以层叠耐热层。

[0183] 此外,上述多孔质层中包含填料的情况下,通过在溶解有形成上述多孔质层的树脂的涂布液中进一步分散填料后进行使用,由此可以形成包含填料的多孔质层。

[0184] 涂布液的对多孔质膜的涂布方法、即在根据需要实施亲水化处理后的多孔质膜的表面上的多孔质层的形成方法没有特别限制。在多孔质膜的双面层叠多孔质层的情况下,可以进行在多孔质膜的一个面形成多孔质层后在另一面形成多孔质层的逐次层叠方法、在

多孔质膜的双面同时形成多孔质层的同时层叠方法。

[0185] 多孔质层的厚度可以通过调节涂布后的湿润状态(wet)的涂布膜的厚度、树脂与填料的重量比、涂布液的固体含量浓度(树脂浓度与填料浓度之和)等来控制。

[0186] 将上述涂布液涂布于多孔质膜的方法只要是可以实现所需的每单位面积的重量、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,可以采用以往公知的方法,具体来说,例如可以举出凹版涂布法、小径凹版涂布法、逆转辊涂布法、转送辊涂布法、吻涂法、浸涂法、刀涂法、气刀涂布法、刮刀涂布法、棒涂法、挤压涂布法、铸涂法、线棒涂布法、模涂法、丝网印刷法、喷涂涂布法等。

[0187] 上述干燥中可以使用通常的干燥装置。为了避免多孔质膜的细孔收缩使透气度下降,干燥温度期望在多孔质膜的透气度不会下降的温度、具体来说为 $10\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下进行。

[0188] 通过上述方法形成的多孔质层的膜厚尽管考虑层叠体的膜厚适当确定即可,但在将多孔质膜用作基材、在多孔质膜的单面或双层面层叠多孔质层而形成层叠体的情况下,优选为 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ (双面的情况下为合计值)、更优选为 $2\sim 15\mu\text{m}$ 。在多孔质层的膜厚大于上述范围的情况下,将层叠体用作间隔件时,非水电解液二次电池的负载特性有可能下降。多孔质层的膜厚小于上述范围的情况下,在由于事故等而在该电池中产生发热时,多孔质层有可能抵抗不住多孔质膜的热收缩而破损,间隔件收缩。

[0189] 多孔质层的每单位面积的重量尽管考虑层叠体的强度、膜厚、重量、和处理性适当确定即可,但为了提高将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、体积能量密度,通常优选为 $0.1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ 、更优选为 $0.5\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 。多孔质层的每单位面积的重量大于上述范围的情况下,将层叠体用作间隔件时非水电解液二次电池变重。

[0190] 为了可以得到充分的离子透过性,多孔质层的空隙率优选为 $0.1\sim 0.9$ ($10\sim 90$ 体积%)、更优选为 $0.3\sim 0.8$ ($30\sim 80$ 体积%)。另外,在将层叠体用作间隔件时,为了可以得到充分的离子透过性并且可以防止粒子进入正极或负极,多孔质层所具有的细孔的孔径优选为 $3\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。另外,上述多孔质膜所具有的细孔的平均孔径(平均细孔直径(C))与多孔质膜的空隙率(D)之间的关系优选为 $(C)/(D)<0.13$ 、更优选为 $(C)/(D)\leq 0.10$ 。

[0191] 将包含上述(C)/(D)为以上所示范围的多孔质膜的层叠体用作非水电解液二次电池用间隔件,可以使电解液向上述非水电解液二次电池用间隔件的聚烯烃基材内部中的易渗入性增大至足够实际用作非水电解液二次电池用间隔件的大小,因而是优选的。

[0192] 本发明不限于上述的各实施方式,能够在技术方案所示的范围中进行各种变更,适当组合分别在不同实施方式中公开的技术方法而得到的实施方式也包含在本发明的技术范围中。

[0193] 本发明还可以包含具备以下所示构成的层叠体和非水电解液二次电池用间隔件。

[0194] [1]一种层叠体,其特征在于,其是在以聚烯烃为主要成分的多孔质膜的至少一个面层叠有包含树脂的多孔质层的层叠体,其中,

[0195] 上述多孔质层的最外表面的临界表面张力(A)、与在使上述层叠体在上述多孔质膜与上述多孔质层的界面处剥离的情况下的多孔质膜的界面侧的临界表面张力(B)之间的关系由以下所示的式(1')表示,

[0196] $| (A) - (B) | < 10\text{mN}/\text{m} \dots (1')$ 。

[0197] [2]如[1]所述的层叠体,其特征在于,上述多孔质层中所包含的树脂为聚偏氟乙烯系树脂。

[0198] [3]一种非水电解液二次电池用间隔件,其包含[1]或[2]所述的层叠体。

[0199] [第2实施方式:发明2]

[0200] 以下对本发明的第2实施方式进行说明,但本发明不限于此。本发明不限于以下说明的各构成,能够在技术方案所示的范围中进行各种变更,适当组合分别在不同的实施方式、实施例中公开的技术方法而得到的实施方式或实施例也包含在本发明的技术范围中。另外,本说明书中记载的学术文献和专利文献在本说明书中全部作为参考文献而被引用。需要说明的是,只要本说明书中没有特别记载,则表示数值范围的“A~B”是指“A以上且B以下”。

[0201] <层叠体>

[0202] 本发明的层叠体具备以聚烯烃为主要成分的多孔质膜、和在上述多孔质膜的单面或双面层叠的包含树脂的多孔质层,(A)相对于上述多孔质层的每单位面积所包含的上述树脂的量(g/m^2)的增加量的、该多孔质层的绝缘耐力的上升量($\text{V} \cdot \text{m}^2/\text{g}$)、与(B)相对于上述多孔质膜的每单位面积所包含的上述聚烯烃的量(g/m^2)的增加量的、该多孔质膜的绝缘耐力的上升量($\text{V} \cdot \text{m}^2/\text{g}$)之间的关系由以下所示的式(1)表示,

[0203] $(A) > (B) \dots (1)$

[0204] 并且上述多孔质膜的平均细孔径(C)与空隙率(D)之间的关系由以下所示的式(2)表示

[0205] $(C) / (D) \leq 0.13 \dots (2)$ 。

[0206] 如此,通过采用相对于树脂的增加量的绝缘耐力的提高量大的树脂,可以得到具有更高绝缘耐力的间隔件。

[0207] 此处,上述多孔质膜的平均细孔径(C)是将上述多孔质膜中的细孔的孔径的平均值用 μm 单位表示的值,上述空隙率(D)是表示如下的值:在以假定上述多孔质膜中没有空隙时的该膜的体积为基准的情况下,实际的上述多孔质膜中的空隙所占的体积的比例。

[0208] 另外,(C)/(D)被推测为对层叠于膜的多孔质层的均匀性产生影响的因子,所述层叠于膜的多孔质层的均匀性是减少作为在耐电压试验中被检测成不良部位的缺损部位的发生源的涂布间隔件耐电压下降部位所需要的,通过(C)/(D)为0.13以下的值,可以抑制上述缺损部位的发生。

[0209] 多孔质层和多孔质膜的绝缘耐力可以使用日本tecnaart制的脉冲绝缘试验机IMP3800K按照以下步骤进行测定。

[0210] (i) 在上部圆柱电极 $\phi 25\text{mm}$ 、下部圆柱电极 $\phi 75\text{mm}$ 之间夹着作为测定对象的层叠体。

[0211] (ii) 通过在位于装置内部的电容器中积蓄电荷,对位于被电连接于该内部电容器的上部电极与下部电极之间的上述层叠体施加从0V起的直线上的电压。

[0212] (iii) 施加电压直至检测到电压下降(即发生绝缘破坏),测定检测到上述电压下降的电压作为绝缘破坏电压。

[0213] (iv) 将绝缘破坏电压相对于层叠体的多孔质层的树脂每单位面积的重量进行绘图,根据线性拟合出的直线的斜率算出绝缘耐力。

[0214] 此外,在本发明的另一实施方式中,可以在上述非水二次电池用间隔件上层叠在上述多孔层以外的由耐热性的树脂构成的耐热层。作为上述耐热层,优选包含芳酰胺或氧化铝微粒的层。

[0215] [多孔质膜]

[0216] 本发明的多孔质膜为间隔件的基材,以聚烯烃为主要成分,其内部具有大量连接的细孔,能够使气体、液体从一个面通过至另一个面。

[0217] 多孔质膜中所含的聚烯烃的种类和含量等只要在上述(A)和(B)方面满足(A)>(B)的关系,并且多孔质膜的细孔的孔径的平均值(平均细孔径(C))与空隙率(D)之间满足(C)/(D) ≤ 0.13 的关系即可。即,根据该多孔质层所含的树脂的种类和含量、以及作为目标的多孔质膜的性质等适当设定聚烯烃的种类和含量等即可。以下,以满足该关系作为前提,对具体例进行说明。

[0218] 聚烯烃在多孔质膜中所占的比例为多孔质膜整体的50体积%以上、更优选为90体积%以上、进一步优选为95体积%以上。另外,聚烯烃中更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,若聚烯烃中包含重均分子量为100万以上的高分子量成分,则多孔质膜和包含多孔质膜的层叠体的强度提高,因而更优选。需要说明的是,本发明中的“多孔质膜的每单位面积所包含的上述聚烯烃的量”是指在此说明的聚烯烃在多孔质膜中所占的比例。

[0219] 多孔质膜的绝缘耐力可以用以往公知的方法进行测定。例如,可以使用株式会社日本tecnaart制“锂离子电池绝缘试验器型号IMP-1090”依照所附带的说明书进行测定。

[0220] 作为作为热塑性树脂的聚烯烃,具体来说,可以举出例如将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯等单体进行聚合(共聚)而成的均聚物(例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯)或共聚物(例如乙烯-丙烯共聚物)。其中,由于可以更低温度阻止过大电流的流过(闭合, shut down),因此更优选聚乙烯。作为该聚乙烯,可以举出低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线状聚乙烯(乙烯- α -烯烃共聚物)、重均分子量为100万以上的超高分子量聚乙烯等,其中,进一步优选重均分子量为100万以上的超高分子量聚乙烯。

[0221] 多孔质膜的膜厚尽管考虑层叠体的膜厚适当确定即可,但是在将多孔质膜用作基材且在多孔质膜的单面或双面层叠多孔质层而形成层叠体的情况下,优选为4~40 μm 、更优选为7~30 μm 。

[0222] 多孔质膜的每单位面积的聚烯烃的每单位面积的重量(含量)尽管可以考虑层叠体的强度、膜厚、重量和处理性适当确定,但是在将层叠体用作非水电解液二次电池的间隔件的情况下,为了能够提高该电池的重量能量密度、体积能量密度,通常优选为4~20 g/m^2 、更优选为5~12 g/m^2 。

[0223] 多孔质膜的透气度以格利值计优选为30~500秒/100mL、更优选为50~300秒/100mL。由于多孔质膜具有上述透气度,在将层叠体用作间隔件时可以得到充分的离子透过性。

[0224] 为了可以得到提高电解液的保持量,并且在更低温度可靠地阻止(闭合)过大电流的流过的功能,多孔质膜的空隙率(D)优选为0.2~0.8(20~80体积%)、更优选为0.3~0.75(30~75体积%)。另外,为了在将层叠体用作间隔件时可以得到充分的离子透过性并且可以防止粒子进入正极或负极,多孔质膜所具有的细孔的孔径优选为3 μm 以下、更优选为

1 μ m以下。此外,多孔质膜的细孔的平均孔径(以下也称作平均细孔径(C))与多孔质膜的空隙率(D)之间优选满足(C)/(D) $\leq$ 0.13的关系,更优选满足(C)/(D) $\leq$ 0.10的关系。

[0225] 另外,多孔质膜的平均细孔径(C)使用PMI公司制Perm-Porometer(型号:CFP-1500A)进行测定。在此,测定中使用PMI公司制GaIWick(商品名)作为试验液,测定多孔质膜的下述(i)和(ii)所述的曲线。

[0226] (i) 浸渍在试验液中的状态的压力-流量曲线

[0227] (ii) 为在干燥的状态下测定的流量的1/2时的压力-流量曲线

[0228] 基于(i)和(ii)的曲线的交点处的压力P的值,使用以下式(3)算出多孔质膜的平均细孔径(C)。

[0229] $(C) = 4\cos\theta r/P \dots (3)$

[0230] 此处,(C):表示平均细孔径(μ m)、r:表示试验液的表面张力(N/m)、P:表示以上所示的交点的压力(Pa)、以及 θ :表示多孔质膜与试验液的接触角($^{\circ}$)。

[0231] 多孔质膜的空隙率(D)通过下述方法进行测定。将多孔质膜裁切成一边的长度为10cm的正方形,测定该裁切后的小片的重量:W(g)和厚度:E(cm)。基于所测定的重量(W)和厚度(E)、以及多孔质膜的真比重 ρ (g/cm³),使用以下式(4)算出多孔质膜的空隙率(D)。

[0232] 空隙率(D) = $1 - \{W/\rho\} / (10 \times 10 \times E) \dots (4)$

[0233] 作为控制上述多孔质膜的平均细孔径(C)的方法,例如要减小细孔径的情况下可以举出:在多孔质膜制膜时使无机填料等开孔剂或相分离剂的分散状态均匀化的方法;使无机填料开孔剂的粒径微细化的方法;在包含相分离剂的状态下进行拉伸的方法;和以低的拉伸倍率进行拉伸的方法等方法。另外,作为控制上述多孔质膜的空隙率(D)的方法,例如要得到高空隙率的多孔质膜的情况下,可以举出增加无机填料等开孔剂或相分离剂相对于聚烯烃等树脂的量的方法;除去相分离剂后进行拉伸的方法;和以高的拉伸倍率进行拉伸的方法等方法。

[0234] 上述的多孔质膜的平均细孔径(C)/多孔质膜的空隙率(D)被推测为对于层叠于膜的多孔质层的均匀性产生影响的因子,所述层叠于膜的多孔质层的均匀性是减少作为在耐电压试验中被检测成不良部位的缺损部位的发生源的涂布间隔件耐电压下降部位所需要的。

[0235] 作为(C)/(D)的值为上述范围外、即为大于0.13的值的情况,设想多孔质膜的平均细孔径(C)增大的情况或者多孔质膜的空隙率(D)减少的情况。

[0236] 据认为,在多孔质膜的平均细孔径(C)增大的情况下,随着多孔质膜的空隙(细孔)的孔径的增大,容易引起层叠树脂向基材(多孔质膜)细孔内中的渗入,因此作为结果,导致层叠多孔质层的每单位面积所包含的层叠树脂量局部性地减少(有些情况下发生缺失)了的低耐电压部位的产生。另一方面,据认为,在多孔质膜的空隙率(D)减少的情况下,层叠树脂向多孔质膜细孔中的渗入得到抑制,因此作为结果,在包含多孔质膜和多孔质层的层叠体中得不到足够的界面强度,容易局部性地产生层叠多孔质层脱落缺损的低耐电压部位。

[0237] 因此,在上述的(C)/(D)的值为0.13以下的情况下,低耐电压部位的发生被抑制,可以得到在耐电压试验中缺损部位减少的具有更高绝缘耐力的适合作为间隔件的层叠体。

[0238] 需要说明的是,本发明的多孔质膜由于具有细孔,多孔质膜的平均细孔径(C)为大于0的值。因此,上述的(C)/(D)的值也大于0。

[0239] 多孔质膜的制造方法没有特别限定,例如可以举出在聚烯烃等树脂中加入增塑剂后形成膜后,用适当溶剂除去增塑剂的方法。

[0240] 具体来说,从制造成本的观点出发,例如在使用包含超高分子量聚乙烯和重均分子量为1万以下的低分子量聚烯烃的聚烯烃树脂制造多孔质膜的情况下,优选通过以下所示的方法制造该多孔质膜。

[0241] (1) 将超高分子量聚乙烯100重量份、重均分子量为1万以下的低分子量聚烯烃5~200重量份和碳酸钙等无机填充剂100~400重量份进行混炼而得到聚烯烃树脂组合物的工序,

[0242] (2) 使用上述聚烯烃树脂组合物成形出片材的工序,

[0243] 接着,

[0244] (3) 从在工序(2)中得到的片材除去无机填充剂的工序,

[0245] (4) 将在工序(3)中除去无机填充剂后的片材拉伸而得到多孔质膜的工序。

[0246] 或者,

[0247] (3') 对在工序(2)中得到的片材进行拉伸的工序,

[0248] (4') 从在工序(3')中进行拉伸后的片材除去无机填充剂而得到多孔质膜的工序。

[0249] 需要说明的是,多孔质膜还可以使用具有上述物性的市售品。

[0250] 另外,对于多孔质膜,在形成多孔质层前、即涂布后述的涂布液前,更优选预先实施亲水化处理。通过预先对多孔质膜实施亲水化处理,涂布液的涂布性进一步提高,因此可以形成更均匀的多孔质层。该亲水化处理在水在涂布液所含的溶剂(分散介质)中所占的比例高的情况下有效。作为上述亲水化处理,具体来说,例如可以举出利用酸、碱等的化学品处理、电晕处理、等离子体处理等公知的处理。上述亲水化处理之中,从能够在较短时间将多孔质膜亲水化,并且亲水化仅限于多孔质膜的表面附近而不使多孔质膜的内部改性出发,更优选电晕处理。

[0251] [多孔质层]

[0252] 本发明的多孔质层是至少包含树脂而成的、在多孔质膜的单面或双层面叠的耐热层。上述树脂更优选具有三维网状结构。

[0253] 构成多孔质层的树脂只要在上述(A)和(B)方面满足(A)>(B)的关系即可,但优选不溶于电池的电解液并且在该电池的使用范围中电化学稳定。另外,树脂是否具有三维网状结构例如可以通过扫描电子显微镜(SEM)来确认。

[0254] 需要说明的是,本发明中的“多孔质层的每单位面积所包含的上述树脂的量”可以根据在形成多孔质层时使用的树脂、单体、填料等的量和所制造出的多孔质层的面积来算出。

[0255] 多孔质层的绝缘耐力可以用与上述的多孔质膜的绝缘耐力的测定方法同样的方法进行测定。

[0256] 作为多孔质层中所包含的树脂,具体来说,例如可以举出聚乙烯、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-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、乙丙橡胶、聚乙酸乙烯酯等橡胶类;聚苯醚、聚砜、聚醚

砒、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、纤维素醚类、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸等水溶性聚合物等。

[0257] 另外，作为上述芳香族聚酰胺，具体来说，例如可以举出聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)、聚(间亚苯基间苯二甲酰胺)、聚(对苯甲酰胺)、聚(间苯甲酰胺)、聚(4,4'-苯甲酰苯胺对苯二甲酰胺)、聚(对亚苯基-4,4'-亚联苯基二甲酰胺)、聚(间亚苯基-4,4'-亚联苯基二甲酰胺)、聚(对亚苯基-2,6-萘二甲酰胺)、聚(间亚苯基-2,6-萘二甲酰胺)、聚(2-氯对亚苯基对苯二甲酰胺)、对亚苯基对苯二甲酰胺/2,6-二氯对亚苯基对苯二甲酰胺共聚物、间亚苯基对苯二甲酰胺/2,6-二氯对亚苯基对苯二甲酰胺共聚物等。其中，更优选聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)。

[0258] 作为聚酰亚胺，优选由芳香族的二酐与二胺之间的缩聚而制造的全芳香族聚酰亚胺。作为二酐，例如可以举出均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯砒四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2'-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐。作为二胺，例如可以举出二氨基二苯醚、对苯二胺、二苯甲酮二胺、3,3'-亚甲基二苯胺、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯基砒、1,5'-萘二胺。

[0259] 作为聚酰胺酰亚胺，可以举出：使用芳香族二羧酸和芳香族二异氰酸酯，由它们的缩聚而得到的聚酰胺酰亚胺；使用芳香族二酐和芳香族二异氰酸酯，由它们的缩聚而得到的聚酰胺酰亚胺。作为芳香族二羧酸，例如可以举出间苯二甲酸、对苯二甲酸。作为芳香族二酐，例如可以举出偏苯三酸酐。作为芳香族二异氰酸酯，例如可以举出4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、邻甲苯二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯。

[0260] 上述树脂之中，更优选聚烯烃、含氟树脂、芳香族聚酰胺和水溶性聚合物。另外，芳香族聚酰胺和聚偏氟乙烯由于可得到高的绝缘耐力而更优选。

[0261] 多孔质层可以包含填料。因此，多孔质层包含填料的情况下，上述树脂具有作为粘结剂树脂的功能。

[0262] 作为本发明中可包含在多孔质层中的填料，可以举出包含有机物的填料和包含无机物填料。作为包含有机物的填料，具体来说，例如可以举出包含苯乙烯、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种以上单体的共聚物；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；三聚氰胺树脂；脲树脂；聚乙烯；聚丙烯；聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸；等的填料。作为包含无机物的填料，具体来说，例如可以举出包含碳酸钙、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、氢氧化镁、氧化钙、氧化镁、二氧化钛、氮化钛、氧化铝(alumina)、氮化铝、云母、沸石、玻璃等无机物的填料。填料可以仅使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0263] 上述填料之中，优选无机粒子。无机粒子一般而言是被称作填充材料的包含无机物的填料。例如，作为无机粒子，更优选包含二氧化硅、氧化钙、氧化镁、二氧化钛、氧化铝、云母、沸石等无机氧化物的填料，进一步优选为选自二氧化硅、氧化镁、二氧化钛和氧化铝中的至少1种填料，特别优选氧化铝。氧化铝存在 α -氧化铝、 β -氧化铝、 γ -氧化铝、 θ -氧化铝等多种晶型，均可以适合地使用。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。

[0264] 填料的形状随着作为原料的有机物或无机物的制造方法、制作用于形成多孔质层的涂布液时的填料的分散条件等而变化,尽管存在球形、椭圆形、矩形、葫芦形等形状或者没有特定形状的无定形等各种各样的形状,但是只要具有下述粒径,则可以为任何形状。

[0265] 多孔质层包含填料,在填料为无机粒子的情况下,填料的含量相对于多孔质层的总量优选为10~90重量%、更优选为25~75重量%。通过无机粒子相对于树脂层的总量为90重量%以下、优选为75重量%以下,可以进一步提高树脂层的绝缘耐力。作为制造本发明的层叠体的方法,例如通过使树脂溶于溶剂并且根据需要分散有上述填料,由此制作用于形成多孔质层的涂布液,接着,通过将该涂布液涂布于多孔质膜的单面或双面并使之干燥,由此形成本发明的多孔质层。即,通过将涂布液涂布于多孔质膜的单面或双面并使之干燥,由此制造在多孔质膜的单面或双面层叠有多孔质层的本发明的层叠体。

[0266] 本发明的层叠体只要可以得到上述层叠体就没有特别限定,可以用各种方法进行制造。

[0267] 例如,如果是使用含氟树脂制成多孔质层的情况,可以通过如下方法进行制造:通过将包含含氟树脂的涂布液涂布于多孔质膜上而形成涂布层,接着使涂布层的含氟树脂固化,由此在多孔质膜上以一体化的方式形成多孔质层。

[0268] 包含含氟树脂的多孔质层例如可以通过如下湿式涂布法形成,通过这样的方法进行形成,可以得到具有三维网状结构的多孔质层。首先,使含氟树脂溶于溶剂,在其中分散填料制备涂布液即可。将该涂布液溶于多孔质膜,接着,浸渍于适当凝固液,由此引发相分离的同时使含氟树脂固化。经过该工序,在多孔质膜上形成包含含氟树脂的多孔质结构(优选为三维网状结构)的层。之后,进行水洗和干燥,从多孔质结构的层除去凝固液。

[0269] 例如,可以列举以下的方法。

[0270] (方法1)

[0271] (a) 制备含氟树脂溶于溶剂的溶液。

[0272] (b) 将该溶液涂布于多孔质膜,形成涂布膜。

[0273] (c) 用将湿润状态的该涂布膜浸渍在不溶解该含氟树脂的溶剂中等方法,使含氟树脂从上述涂布膜析出。

[0274] (d) 根据需要使湿润状态的析出有该含氟树脂的涂布膜在不溶解该含氟树脂的溶剂中进一步浸渍洗涤。

[0275] (e) 对湿润状态的析出有该含氟树脂的涂布膜进行干燥。

[0276] 适于本发明的湿式涂布法的细节如下所述。

[0277] 作为用于制备涂布液的溶解含氟树脂的溶剂(以下也称作“良溶剂”),优选使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基甲酰胺等极性酰胺溶剂。

[0278] 从形成良好的多孔质结构的观点出发,优选使引发相分离的相分离剂混入良溶剂。作为相分离剂,可以举出水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丁二醇、乙二醇、丙二醇、三丙二醇等。相分离剂优选在可以确保适于涂布的粘度的范围中进行添加。

[0279] 从形成良好的多孔质结构的观点出发,作为溶剂,优选包含良溶剂60质量%以上、相分离剂5质量%~40质量%的混合溶剂。从形成良好的多孔质结构的观点出发,涂布液中,含氟树脂优选以3质量%~10质量%的浓度包含。

[0280] 另外,从对多孔质层赋予顺滑性的观点和形成良好的多孔质结构的观点出发,涂布液中优选填料在含氟树脂和填料的总量中所占的比例为1质量%~30质量%、更优选为3质量%~28质量%。

[0281] 凝固液通常由用于制备涂布液的良溶剂和相分离剂以及水构成。良溶剂与相分离剂的混合比在生产上优选与用于溶解含氟树脂的混合溶剂的混合比匹配。从形成多孔质结构和生产率的观点出发,水的浓度优选为40质量%~90质量%。

[0282] 涂布液在多孔质膜上的涂布可以应用迈耶棒、模涂机、逆转辊涂布机、凹版涂布机等以往的涂布方式。

[0283] 多孔质层在上述的湿式涂布法以外还可以用干式涂布法进行制造。此处,干式涂布法是指,将包含含氟树脂、填料和溶剂的涂布液涂布于多孔质膜,使该涂布层干燥而挥发除去溶剂,由此得到多孔层的方法。但是,干式涂布法与湿式涂布法相比,涂布层容易变得致密,因而从得到良好的多孔质结构(三维网状结构)的方面考虑优选湿式涂布法。

[0284] 间隔件也可以通过如下方法制造:以独立的片材的形式制作多孔质层,将该多孔质层重叠于多孔质膜,通过热压接、接合剂进行复合化。作为以独立的片材的形式制作多孔质层的方法,可以举出将包含含氟树脂和填料的涂布液涂布于剥离片上,应用上述的湿式涂布法或干式涂布法形成多孔质层,从剥离片剥离多孔质层的方法。

[0285] 另外,使用含氟树脂以外的树脂作为多孔质层的情况下,可以通过如下方法等得到层叠体:分别制作多孔质膜和多孔质层后进行贴合的方法;以及制作包含多孔质层的成分和介质的涂布液,涂布在多孔质膜上除去介质的方法等。后者的方法简便而优选。

[0286] 介质是溶剂或分散介质,只要是多孔质层的成分可均匀且稳定地溶解或分散的介质即可。作为介质,可以举出水、甲醇、乙醇、异丙醇等醇类;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。介质可以单独使用,也可以在相容的范围内混合使用多种。

[0287] 从工艺、环境负荷的方面考虑,介质优选80重量%以上为水、更优选仅为水。

[0288] 将上述涂布液涂布于多孔质膜的涂布方法只要是可均匀地进行湿式涂布的方法就没有特别限制,可以采用以往公知的方法。作为涂布方法,例如可以举出毛细管涂布法、旋涂法、狭缝模涂法、喷涂法、辊涂法、丝网印刷法、柔性版印刷法、棒涂法、凹版涂布法、模涂法等。多孔质层的厚度可以通过调节上述涂布液的涂布量、上述涂布液中的聚合物的浓度、上述涂布液包含微粒时微粒相对于聚合物的比例来进行控制。

[0289] 作为得到上述涂布液的方法,要是可以得到均质的涂布液就没有特别限定。尤其在上述涂布液包含填料的情况下,优选为机械搅拌法、超声波分散法、高压分散法、介质分散法等方法,从容易更均匀分散的方面出发,更优选高压分散法。此时的混合顺序只要没有沉淀物的产生等特殊问题,就是任意的,可以将聚合物和填料等其它成分一次性添加进介质中并混合,也可以按照任意顺序添加进介质中并混合,可选各自溶解或分散在介质中进行混合等。

[0290] 上述涂布液的介质包含水的情况下,优选在将上述涂布液涂布在多孔质膜上之前预先对多孔质膜进行亲水化处理。通过对多孔质膜进行亲水化处理,涂布性进一步提高,可以得到更均质的多孔质层。该亲水化处理尤其在介质中的水的浓度高时有效。

[0291] 作为亲水化处理,可以举出利用酸、碱等的化学品处理、电晕处理、等离子体处理

等。

[0292] 从能够以较短时间对多孔质膜进行亲水化、并且利用电晕放电的聚烯烃的改性仅限于多孔质膜的表面附近而不会使多孔质膜内部的性质变化、可以确保高涂布性的方法出发,优选电晕处理。

[0293] 对于从在多孔质膜上涂布的上述涂布液中除去介质而言,干燥是简便的,从而优选。作为干燥方法,例如可以举出自然干燥、送风干燥、加热干燥、减压干燥等,优选为加热干燥。虽然也取决于所使用的介质,但干燥温度优选为30~80℃、更优选为50~80℃。如果为30℃以上,则可以得到充足的干燥速度,如果为80℃以下,则可以得到外观良好的层叠多孔质膜。

[0294] 通过上述的方法形成的本发明的多孔质层的膜厚尽管考虑层叠体的膜厚进行适当确定即可,但在将多孔质膜用作基材、在多孔质膜的单面或双面层叠多孔质层而形成层叠体的情况下,优选为0.1~20μm(双面的情况下为合计值)、更优选为2~15μm。在多孔质层的膜厚大于上述范围的情况下,在将层叠体用作间隔件时,非水电解液二次电池的负载特性有可能下降。多孔质层的膜厚小于上述范围的情况下,在由于事故等而在该电池中产生发热时,多孔质层有可能抵抗不住多孔质膜的热收缩而破损,间隔件收缩。

[0295] 在关于多孔质层的物性的下述说明中,在多孔质膜的双面层叠多孔质层的情况下,是指层叠于在制成非水电解液二次电池时的多孔质膜的与正极相对的面的多孔质层的物性。

[0296] 多孔质层的每单位面积的每单位面积的重量尽管考虑层叠体的强度、膜厚、重量和处理性进行适当确定即可,但为了提高将层叠体用作非水电解液二次电池的间隔件的情况下的该电池的重量能量密度、体积能量密度,通常优选为0.1~5g/m²、更优选为0.5~3g/m²。多孔质层的每单位面积的重量大于上述范围的情况下,在将层叠体用作间隔件时,非水电解液二次电池变重。

[0297] 通过上述的方法在多孔质膜的单面或双面层叠多孔质层,由此形成本发明的层叠体。即,本发明的层叠体是在多孔质膜的单面或双面层叠上述多孔质层而构成的。

[0298] 层叠体的透气度以格利值计优选为30~800秒/100mL、更优选为50~500秒/100mL。通过层叠体具有上述透气度,在将层叠体用作间隔件时,可以得到充分的离子透过性。在透气度大于上述范围的情况下,由于层叠体的空隙率高,因此意味着层叠结构变粗糙,作为结果,层叠体的强度下降,尤其在高温下的形状稳定性有可能变得不充分。另一方面,透气度小于上述范围的情况下,在用作间隔件时不能得到充分的离子透过性,有时使非水电解液二次电池的电池特性下降。

[0299] 层叠体中,上述(A)和上述(B)更优选满足“(A)>2×(B)”的关系。通过上述(A)和上述(B)满足上述关系,所得到的层叠体的层叠多孔质层中的缺损部的耐电压性提高,可以得到即便在上述层叠多孔质层中存在结构缺损部、厚度下降的部位等的情况下,也不会在耐电压试验中不良化的层叠体和包含上述层叠体的非水电解液二次电池用间隔件。

[0300] 在对层叠体进行耐电压试验(即对层叠体施加电压)时,由于耐电压试验产生的缺损数的数量优选为30个以下、更优选为25个以下。通过将上述缺损数抑制在上述范围内,使用该层叠体作为间隔件而组装成的非水电解液二次电池的运转不良率能够减少。

[0301] 需要说明的是,本发明的层叠体在上述多孔质膜和多孔质层以外还可以根据需要

在不损害本发明目的的范围内包含耐热层、接合层、保护层等公知的多孔膜。

[0302] <非水电解液二次电池>

[0303] 本发明的非水电解液二次电池包含层叠体作为间隔件。更具体而言,本发明的非水电解液二次电池包含依次配置正极、层叠体和负极而成的非水电解液二次电池用部件。以下,作为非水电解液二次电池,举出锂离子二次电池作为例子进行说明。需要说明的是、层叠体以外的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。

[0304] 在本发明的非水电解液二次电池中,例如可以使用将锂盐溶于有机溶剂而成的非水电解液。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。上述锂盐之中,更优选为选自 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 和 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 中的至少1种含氟锂盐。

[0305] 作为构成非水电解液的有机溶剂,具体来说,例如可以举出碳酸乙烯酯、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。上述有机溶剂之中,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。作为环状碳酸酯与非环状碳酸酯的混合溶剂,出于工作温度范围广且即便在使用天然石墨、人造石墨等石墨材料作为负极活性物质的情况下也表现出难分解性,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。

[0306] 作为正极,通常使用将包含正极活性物质、导电材料和粘结剂的正极合剂承载于正极集电体上的片状的正极。

[0307] 作为上述正极活性物质,例如可以举出能够嵌入和脱嵌锂离子的材料。作为该材料,具体来说,例如可以举出包含V、Mn、Fe、Co、Ni等过渡金属中的至少1种的锂复合氧化物。上述锂复合氧化物之中,出于平均放电电位高,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。此外,若使用按照选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、In和Sn中的至少1种金属元素的比例相对于上述至少1种金属元素的摩尔量与镍酸锂中的Ni的摩尔量之和为0.1~20摩尔%的方式包含该金属元素的复合镍酸锂,由于在高容量的使用中的循环特性优异,因而是特别优选的。

[0308] 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、热解碳类、碳纤维、有机高分子化合物烧制体等碳质材料等。上述导电材料可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上,例如混合使用人造石墨和炭黑等。

[0309] 作为上述粘结剂,例如可以举出聚偏氟乙烯、偏氟乙烯的共聚物、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、聚丙烯等热塑性树

脂。需要说明的是,粘结剂还具有作为增稠剂的功能。

[0310] 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;使用适当有机溶剂将正极活性物质、导电材料和粘结剂制成糊状而得到正极合剂的方法;等。

[0311] 作为上述正极集电体,例如可以举出Al、Ni、不锈钢等导电体,出于容易加工成薄膜且廉价,更优选为Al。

[0312] 作为片状的正极的制造方法、即使正极合剂承载于正极集电体的方法,例如可以举出:将形成正极合剂的正极活性物质、导电材料和粘结剂在正极集电体上进行加压成型的方法;使用适当有机溶剂将正极活性物质、导电材料和粘结剂制成糊状得到正极合剂后,将该正极合剂涂布于正极集电体,对干燥得到的片状的正极合剂进行加压而固定于正极集电体的方法;等。

[0313] 作为负极,通常使用将包含负极活性物质的负极合剂承载于负极集电体上的片状的负极。

[0314] 作为上述负极活性物质,例如可以举出能够嵌入、脱嵌锂离子的材料、锂金属或锂合金等。作为该材料,具体来说,例如可以举出天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑、热解碳类、碳纤维、有机高分子化合物烧制体等碳质材料;在低于正极的电位下进行锂离子的嵌入、脱嵌的氧化物、硫化物等的硫属元素化合物。上述负极活性物质之中,出于由于电位平坦性高并且平均放电电位低而在与正极组合时可得到大的能量密度,更优选以天然石墨、人造石墨等石墨材料作为主要成分的碳质材料。

[0315] 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加压而得到负极合剂的方法;使用适当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。

[0316] 作为上述负极集电体,例如可以举出Cu、Ni、不锈钢等,尤其出于在锂离子二次电池中不易与锂形成合金且易于加工成薄膜,更优选Cu。

[0317] 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,例如可以举出:将形成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;使用适当有机溶剂将负极活性物质制成糊状得到负极合剂后,将该负极合剂涂布于负极集电体,对干燥所得到的片状的负极合剂进行加压而固定于负极集电体的方法;等。

[0318] 依次配置上述正极、层叠体和负极而形成非水电解液二次电池用部件后,在作为非水电解液二次电池壳体的容器中放入该非水电解液二次电池用部件,接着,将该容器内用非水电解液填满后,进行减压并密封,由此可以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,可以为薄板(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,可以采用以往公知的制造方法。

[0319] 本发明的非水电解液二次电池具有高的绝缘耐力,因而泄漏等不良的发生率低。

[0320] 本发明不限于上述的各实施方式,能够在技术方案所示的范围中进行各种变更,适当组合分别在不同实施方式中公开的技术方法而得到的实施方式也包含在本发明的技术范围中。此外,通过组合分别在各实施方式中公开的技术方法,可以形成新的技术特征。

[0321] 本发明还可以包含具备以下所示构成的层叠体、非水电解液二次电池用部件和非

水电解液二次电池。

[0322] [1]一种层叠体,其具备以聚烯烃为主要成分的多孔质膜、和

[0323] 在上述多孔质膜的单面或双面层叠的包含树脂的多孔质层,

[0324] (A)相对于上述多孔质层的每单位面积所包含的上述树脂的量(g/m^2)的增加量的、该多孔质层的绝缘耐力的上升量($\text{V} \cdot \text{m}^2/\text{g}$)、与

[0325] (B)相对于上述多孔质膜的每单位面积所包含的上述聚烯烃的量(g/m^2)的增加量的、该多孔质膜的绝缘耐力的上升量($\text{V} \cdot \text{m}^2/\text{g}$)之间

[0326] 的关系为(A) > (B)。

[0327] [2]如[1]所述的层叠体,其中,上述树脂为聚偏氟乙烯。

[0328] [3]如[1]所述的层叠体,其中,上述树脂为芳香族聚酰胺。

[0329] [4]一种非水电解液二次电池用部件,其是依次配置正极、[1]~[3]中任一项所述的层叠体和负极而成的。

[0330] [5]一种非水电解液二次电池,其包含[1]~[3]中任一项所述的层叠体作为间隔件。

[0331] [第3实施方式:发明3]

[0332] 以下说明本发明的第3实施方式,本发明不限于此。本发明不限于以下说明的各构成,能够在技术方案所示的范围中进行各种变更,适当组合分别在不同实施方式中公开的技术方法而得到的实施方式也包含在本发明的技术范围中。另外,在本说明书中记载的学术文献和专利文献在本说明书中全部作为参考文献而被引用。需要说明的是,只要在本说明书没有特别记载,则表示数值范围的“A~B”是指“A以上且B以下”。

[0333] [1.层叠体]

[0334] 本发明的层叠体是层叠有包含聚烯烃系树脂的第1多孔层、和第2多孔层的层叠体。

[0335] 本发明中,上述层叠体的吸湿特性是重要的。本发明人发现,构成间隔件的层叠体的吸湿特性与间隔件中的卷曲的发生密切相关,并且层叠体的吸湿特性为特定的范围内时,可以抑制卷曲的发生。具体来说,层叠有上述第1多孔层和第2多孔层的层叠体的(I)在露点为 20°C 的气氛下的含水率与(II)在露点为 -30°C 的气氛下的含水率之差优选为1000ppm以下。另外,上述(I)与(II)之差优选为800ppm以下、更优选为600ppm以下、进一步优选为500ppm以下、特别优选为400ppm以下。需要说明的是,上述(I)和(II)的值通过后述的实施例所述的方法进行计算。

[0336] 上述(I)与(II)之差为上述数值以下的情况下、即不同的两个露点(20°C 与 -30°C 之)间的含水率之差为规定值以下的情况下,在将上述层叠体用作间隔件时,可以抑制卷曲的发生。对于其作用机制,本发明人推测为:降低露点的情况下的层叠体的含水率的变化量大于规定值的情况下,层叠体发生卷曲,因此将层叠体的含水率的变化量控制在规定值以下是重要的。

[0337] 另外,上述层叠体中的上述(I)与(II)之差优选为100ppm以上。如果为该数值以上,则在将上述层叠体用作间隔件时,电解液容易渗透,不易对倍率特性等造成不良影响。

[0338] 此外,作为另外的重要的吸湿特性,露点 20°C 气氛中的(III)上述第1多孔层的含水量与(IV)上述第2多孔层的含水量之差优选为 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。另外,上述(III)与(IV)之差

优选为 $8\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、更优选为 $7\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、进一步优选为 $6\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、特别优选为 $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。上述(III)和(IV)的值通过后述的实施例所述的方法算出。

[0339] 上述(III)与(IV)之差为上述的数值以下的情况下,在将上述层叠体用作间隔件时,可以抑制卷曲的发生。本发明人推测这是由于在构成层叠体的第1多孔层所保持的水分量与第2多孔层所保持的水分量之差大于规定值的情况下,层叠体发生卷曲,因此控制第1多孔层与第2多孔层的水分量之差是重要的。需要说明的是,第2多孔层所保持的水分量越少,则越不会引起因水分导致的电池内副反应,越不会使电池特性下降,因而优选第2多孔层所保持的水分量少。

[0340] 另外,上述(III)与(IV)之差优选为 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。如果为该范围,则在将上述层叠体用作间隔件时,电解液容易渗透,不易对倍率特性等造成不良影响。

[0341] 另外,本发明中,上述构成层叠体的第2多孔层的形状是重要的。本发明人发现,构成间隔件的层叠体的第2多孔层的形状与间隔件中的卷曲的发生密切相关,并且在第2多孔层的形状为特定形状的情况下,可以抑制卷曲的发生。具体来说,第2多孔层的表面(层叠有第1多孔层的一侧的相反侧的表面)处的 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上的大孔的开孔部的面积优选为30%以下。更优选为20%以下,进一步优选为10%以下,特别优选为5%以下。另外,从离子透过性的观点出发,优选为0.001以上,更优选为0.1%以上。需要说明的是,第2多孔层的表面的 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上的大孔的开孔部的面积通过后述的实施例所述的方法算出。如果上述第2多孔层的表面的 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上的大孔的开孔部的面积为上述的范围内,则可有效地抑制卷曲的发生,因此是优选的。

[0342] 接着,对本发明的构成层叠体的第1多孔层、第2多孔层进行说明。

[0343] [1-1.第1多孔层]

[0344] 第1多孔层只要包含聚烯烃系树脂即可,优选为微多孔膜。即,第1多孔层优选为具有在其内部具有连接的细孔的结构,气体、液体能够从一个面透过至另一个面的以聚烯烃为主要成分的多孔质膜。另外,电池发热时发生熔融,使层叠体(换言之,间隔件)无孔化,由此可对该层叠体赋予闭合功能。第1多孔层可以由1个层构成,也可以由多个层形成。

[0345] 第1多孔层中的聚烯烃成分的比例必须为第1多孔层所含成分整体的50体积%以上、优选为90体积%以上、更优选为95体积%以上。第1多孔层的聚烯烃成分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。尤其通过包含重均分子量100万以上的聚烯烃成分作为第1多孔层的聚烯烃成分,由此第1多孔层和包含第1多孔层的层叠体整体的强度提高,因此是优选的。

[0346] 作为聚烯烃,例如可以列举将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯等聚合的高分子量的均聚物或共聚物。第1多孔层可以是含有单独一种这些聚烯烃的层、和/或、包含这些聚烯烃中的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。需要说明的是,第1多孔层在不损害该层的功能的范围内含有聚烯烃以外的成分也无妨。

[0347] 第1多孔层是在其内部具有连接的细孔的结构,气体、液体和离子等能够从一个面透过至另一个面。其透过率通常以透气度表示。第1多孔层的透气度通常以格利值计为30~1000秒/100cc的范围、优选为50~800秒/100cc的范围。若第1多孔层具有上述范围的透气度,则在用作间隔件时,可以得到充分的离子透过性。

[0348] 从提高电解液的保持量并且可以可靠地得到闭合功能的方面考虑,第1多孔层的

空隙率优选为20~80体积%、更优选为30~70体积%。空隙率小于20体积%的情况下,电解液的保持量有可能减少,若大于80体积%,则闭合所产生的降温中的无孔化有可能变得不充分。即,在电池剧烈发热时有可能无法切断电流。

[0349] 从在将本发明的间隔件装入电池时可得到充分的离子透过性并且可以防止粒子进入正极、负极的方面考虑,第1多孔层的孔径优选为3 μm 以下、更优选为1 μm 以下。

[0350] 第1多孔层的膜厚在考虑层叠体的层叠数后适当确定。尤其在将第1多孔层用作基材、在第1多孔层的单面(或双面)形成第2多孔层的情况下,第1多孔层的膜厚优选为4~40 μm 、更优选为5~30 μm 。若厚度小于4 μm ,则第1多孔层的强度有可能变得不充分,若大于40 μm ,则变得过厚,电池容量有可能减小。

[0351] 从可提高层叠体的强度、膜厚、处理性和重量、以及用作电池的间隔件时的电池的重量能量密度和体积能量密度的方面考虑,第1多孔层的每单位面积的重量通常为4~15g/m²、优选为5~12g/m²。

[0352] 作为这样的第1多孔层,可适宜地利用例如日本特开2013-14017号公报的多孔质聚烯烃层、日本特开2012-54229号公报的聚烯烃多孔膜和日本特开2014-040580号公报的聚烯烃基材多孔质膜等。

[0353] 第1多孔层的制造方法也可以使用公知的方法,没有特别限定。例如可以举出如日本特开平7-29563号公报所记载的那样,在热塑性树脂中加入增塑剂并进行膜成形后,用适当溶剂除去该增塑剂的方法。

[0354] 具体来说,例如在第1多孔层由包含超高分子量聚乙烯和重均分子量1万以下的低分子量聚烯烃的聚烯烃树脂形成的情况下,从制造成本的观点出发,优选通过以下所示的方法进行制造。

[0355] (a) 将超高分子量聚乙烯100重量份、重均分子量1万以下的低分子量聚烯烃5~200重量份和碳酸钙等无机填充剂100~400重量份进行混炼而得到聚烯烃树脂组合物的工序

[0356] (b) 使用上述聚烯烃树脂组合物成形出片材的工序

[0357] (c) 从在工序(b)中得到的片材中除去无机填充剂的工序

[0358] (d) 将在工序(c)中得到的片材拉伸而得到第1多孔层的工序

[0359] 此外,可以利用上述的各专利文献中记载的方法。

[0360] 另外,第1多孔层可以使用具有上述特性的市售品。

[0361] 第1多孔层的含水率可以通过构成其的原料进行调整,也可以通过对第1多孔层进行亲水化处理来调整。通过进行亲水化处理,使第1多孔层的含水率为所期望的值,由此可以得到本发明的层叠体。作为亲水化处理,可以举出利用酸、碱等的化学品处理、电晕处理、等离子体处理等。

[0362] [1-2. 第2多孔层]

[0363] 第2多孔层只要表现上述的吸湿特性即可,具体构成没有特别限定。第2多孔层可以在内部具有大量的微细孔、形成了这些微细孔被连接的结构、气体或液体能够从一个面通过至另一个面的层。另外,第2多孔层也可以是作为层叠体的最外层被设置在第1多孔层的单面、在用作间隔件时可与电极接合的层。

[0364] 第2多孔层可以由多个层构成。例如,第2多孔层可以例示出包含耐热层和功能层

中至少之一的构成。第2多孔层包含耐热层和功能层的情况下,可以在上述第1多孔层与功能层之间设置耐热层(即,形成顺序为第1多孔层/耐热层/功能层的层叠体)。作为另一方案,可以形成顺序为上述第1多孔层/功能层/耐热层的层叠体。作为又一方案,可以为在功能层与耐热层之间夹入上述第1多孔层的结构(即,耐热层/第1多孔层/功能层)。但是,为了使间隔件的厚度变薄,优选第2多孔层仅由功能层构成。这是为了有助于电池的高容量化。

[0365] 以下,对功能层和耐热层进行说明。

[0366] 第2多孔层的含水率可以通过构成其的原料进行调整,但也可以通过对第2多孔层进行亲水化处理来调整。通过进行亲水化处理,将第2多孔层的含水率设为所期望的值,由此可以得到本发明的层叠体。作为亲水化处理,可以举出利用酸、碱等的化学品处理、电晕处理、等离子体处理等。

[0367] <功能层>

[0368] 作为构成第2多孔层的功能层,只要表现出上述吸湿特性即可,其构成没有特别限定,例如优选包含具有直径1 μ m以下的骨架以三维网状连接的结构树脂。该树脂例如优选包含聚偏氟乙烯系树脂(以下有时仅称为“PVDF系树脂”)。

[0369] 作为PVDF系树脂,可以举出偏氟乙烯的均聚物(即聚偏氟乙烯);偏氟乙烯与其它可共聚的单体的共聚物(聚偏氟乙烯共聚物);它们的混合物。作为可与偏氟乙烯共聚的单体,可以举出例如六氟丙烯、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系树脂可以用乳液聚合或悬浮聚合进行合成。

[0370] PVDF系树脂优选包含95摩尔%以上(更优选为98摩尔%以上)的偏氟乙烯作为其结构单元。若包含95摩尔%以上的偏氟乙烯,则容易确保可耐受电池制造时的加压和加热的机械强度和耐热性。

[0371] 功能层也优选为含有六氟丙烯含量不同的2种PVDF系树脂(下述的第一树脂和第二树脂)的方案。

[0372] • 第一树脂:六氟丙烯含量为大于0摩尔%且1.5摩尔%以下的偏氟乙烯/六氟丙烯共聚物、或者偏氟乙烯均聚物(六氟丙烯含量为0摩尔%)

[0373] • 第二树脂:六氟丙烯含量大于1.5摩尔%的偏氟乙烯/六氟丙烯共聚物

[0374] 含有上述2种PVDF系树脂的功能层与不含有其中任一种的功能层相比,与电极的密合性提高。另外,含有上述2种PVDF系树脂的功能层与不含有其中任一种的功能层相比,与第1多孔层的接合性提高,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。

[0375] PVDF系树脂的重均分子量优选为30万~300万。若重均分子量为30万以上,则可以确保第2多孔层的可耐受与电极的接合处理的力学物性,可以得到充分的密合性。另一方面,若重均分子量为300万以下,则形成涂布成形时的涂布液的粘度不会过度提高,成形性优异。重均分子量更优选为30万~200万的范围,进一步优选为50万~150万的范围。

[0376] 从循环特性的观点出发,PVDF系树脂的原纤维径优选为10nm~1000nm。

[0377] 上述功能层可以包含PVDF系树脂以外的其它树脂。作为其它树脂,可以举出苯乙烯-丁二烯共聚物;丙烯腈、甲基丙烯腈等乙烯基腈类的均聚物或共聚物;聚环氧乙烷、聚环氧丙烷等聚醚类;等。

[0378] 此外,上述功能层可以含有包含无机物或有机物的填料。通过含有填料,可以提高

间隔件的顺滑性、耐热性。作为填料,可以任选自在非水电解液中稳定且电化学稳定的有机填料和无机填料。

[0379] 作为有机填料,可以举出例如交联聚丙烯酸、交联聚丙烯酸酯、交联聚甲基丙烯酸、交联聚甲基丙烯酸酯、交联聚甲基丙烯酸甲酯、交联聚硅酮、交联聚苯乙烯、交联聚二乙烯苯、苯乙烯-二乙烯苯共聚物交联物、聚酰亚胺、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、苯并胍胺-甲醛缩合物等交联高分子微粒;聚砒、聚丙烯腈、聚芳酰胺、聚缩醛、热塑性聚酰亚胺等耐热性高分子微粒;等。

[0380] 构成有机填料的树脂(高分子)可以是上文中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)、交联物。

[0381] 作为无机填料,可以举出例如氢氧化铝、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;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、除电效果的观点出发,优选为金属氢氧化物。

[0382] 各种填料可以使用单独1种,也可以组合使用2种以上。

[0383] 从确保良好的密合性和滑动性以及间隔件的成形性的观点出发,填料的体积平均粒径优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。作为其下限值,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,作为上限值更优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0384] 填料的粒子形状是任意的,可以任选自球形、椭圆形、板状、棒状、无定形。从防止电池短路的观点出发,优选为板状的粒子、未凝聚的一次粒子。

[0385] 填料可通过在功能层的表面形成微细的凹凸来提高顺滑性,但填料为板状的粒子、未凝聚的一次粒子的情况下,通过填料在功能层的表面形成的凹凸变得更微细,与电极的密合性更好。

[0386] 上述功能层中,填料在PVDF系树脂和填料的总量中所占的比例优选为1质量%~30质量%。若填料的含有比例为1质量%以上,则容易发挥在功能层的表面形成微细的凹凸而使间隔件的顺滑性提高的效果。从该观点考虑,填料的含有比例更优选为3质量%以上。另一方面,若填料的含有比例为30质量%以下,则功能层和间隔件的机械强度得以保持,例如在将电极和间隔件重叠卷绕来制造电极体时,间隔件不容易发生破裂等。从该观点考虑,填料的含有比例更优选为20质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0387] 功能层中,从在对间隔件进行分切时抑制在分切端面发生的毛边、弯折、切屑的混入的观点考虑,填料在PVDF系树脂和填料的总量中所占的比例优选为1质量%以上、更优选为3质量%以上。

[0388] 从确保与电极的密合性和高能量密度的观点出发,功能层的平均厚度在第1多孔层的单面上优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、更优选为 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。

[0389] 从离子透过性的观点出发,功能层优选为充分多孔化的结构。具体来说,孔隙率优选为30%~60%。功能层的平均孔径优选为20nm~100nm。

[0390] 功能层的表面粗糙度以十点平均粗糙度(Rz)计优选为 $0.8\mu\text{m}\sim 8.0\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.9\mu\text{m}\sim 6.0\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $1.0\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 。十点平均粗糙度(Rz)是通过依据JIS B 0601-1994(或JIS B 0601-2001的Rz jis)的方法测定的值。具体来说,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、温度湿度25℃/50%RH的条件下测定的

值。

[0391] 功能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。动摩擦系数是通过依据JIS K7125的方法测定的值。具体来说,本发明中的动摩擦系数是使用heidon公司制的表面性能测试仪(Surface Property Tester)测定的值。

[0392] 从与电极的密合性和离子透过性的观点出发,功能层的涂布量在第1多孔层的单面上优选为 $0.5\text{g}/\text{m}^2 \sim 1.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0393] 另外,构成第2多孔层的功能层可以包含树脂微粒。上述树脂微粒优选为具有来自碳原子数为2~4的 α -烯烃的结构单元的树脂或PVDF系树脂。另外,这样的功能层可以在树脂微粒以外还包含粘结剂树脂。上述粘结剂树脂优选为具有使树脂微粒彼此粘结的性质、对电池的电解液为不溶性、在电池的使用环境下电化学稳定的聚合物(即粘结剂树脂)。另外,粘结剂树脂可以是水溶性的聚合物,也可以是非水溶性的聚合物。

[0394] 作为粘结剂树脂,例如可以举出聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃;聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯等含氟树脂;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;苯乙烯-丁二烯共聚物或其氢化物、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、乙丙橡胶、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、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰胺、聚酯等熔点、玻璃化转变温度为 180°C 以上的树脂;聚乙烯醇、聚乙二醇、纤维素醚类、海藻酸钠、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸等聚合物。这些粘结剂树脂可以单独使用或混合使用两种以上。作为纤维素醚类,例如可以举出羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)、羧乙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、氰乙基纤维素、氧乙基纤维素等。

[0395] 另外,作为功能层的其它方案,功能层可以列举包含具有来自碳原子数为2~4的 α -烯烃的结构单元的树脂或PVDF系树脂的微粒的集合体层。在该功能层中还包含含有有机化合物和无机化合物中至少一种的填料。在第1实施方式中,填料的含量相对于微粒与填料的合计质量为20质量%~80质量%,在第2实施方式中,相对于微粒的体积与填料的体积的合计体积,填料的体积为15体积%~90体积%。另外,功能层每层的微粒的含量为 $0.1\text{g}/\text{m}^2 \sim 6.0\text{g}/\text{m}^2$ 。填料可以适宜地例示出上述的填料。

[0396] 由于功能层为该构成,因此间隔件的离子透过性和处理性优异,并且在通过热压将电极和间隔件接合时可以确保良好的密合性。

[0397] 功能层可以形成微粒的集合体层,所述微粒的集合体层以集合体形式包含上述微粒。在此,作为“微粒的集合体层”,例如可以举出下面(i)的构成和下面(ii)的构成。

[0398] (i)的构成是微粒以一次粒子的形式在第1多孔层上固定化后的构成、或、以微粒彼此的凝聚体或微粒与填料的凝聚体(二次粒子)的形式在第1多孔层上固定化后的构成。

[0399] (ii)的构成是如下构成:相互相邻的多个微粒彼此或微粒与填料被一体化地连接而形成层状,该层中的微粒的至少一部分被固定在第1多孔层的表面,呈层状的整体固定(一体化)于第1多孔层。

[0400] 需要说明的是,微粒形成了集合体的情况可以通过用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope;SEM)观察间隔件表面(功能层表面)来确认。

[0401] 功能层只要具有充分的离子透过性就对其结构没有特别限制。从离子透过性这样的观点出发,功能层优选为多孔化的结构。多孔化的功能层也称作接合性多孔质层。

[0402] 另外,上述微粒优选在功能层中保持粒子形状。

[0403] 此处所指的“保持粒子形状”是指,在用例如扫描电子显微镜观察本发明的非水系二次电池用间隔件时可以识别上述微粒的粒子界面的状态。

[0404] 微粒的平均粒径优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.02\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 、特别优选为 $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 。

[0405] 由于微粒的平均粒径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,因而非水系二次电池用间隔件的顺滑性和处理性优异。另一方面,由于微粒的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下,容易使功能层为均匀薄的厚度。

[0406] 功能层的每层中的微粒的质量为 $0.1\text{g}/\text{m}^2\sim 6.0\text{g}/\text{m}^2$,优选为 $1.0\text{g}/\text{m}^2\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 的范围。

[0407] 由于功能层的每层中的微粒的质量为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上,因而间隔件与电极之间的密合性提高。另外,由于功能层的每层中的微粒的质量为 $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下,因而离子容易透过间隔件,可以提高电池的负载特性。

[0408] 功能层是在包含电解液的状态下通过压合或热压而与电极接合的层。

[0409] 另外,上述树脂微粒优选为具有来自碳原子数为2~4的 α -烯烃的结构单元的树脂。例如优选为乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物。

[0410] 微粒的平均粒径优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.02\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 、特别优选为 $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 。

[0411] 作为碳原子数为2~4的 α -烯烃,例如可以列举乙烯、丙烯、1-丁烯等,优选为乙烯。具有来自碳原子数为2~4的 α -烯烃的结构单元的树脂可以是这些碳原子数为2~4的 α -烯烃与其它单体的共聚物。作为其它单体,可以举出乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、己酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等脂肪酸乙烯酯;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸月桂酯等具有碳原子数为1~16的烷基的丙烯酸酯;甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸月桂酯等具有碳原子数为1~16的烷基的甲基丙烯酸酯;丙烯酸、甲基丙烯酸、琥珀酸2-丙烯酰氧基乙酯、琥珀酸2-甲基丙烯酰氧基乙酯、丙烯酸羧基乙酯、甲基丙烯酸羧基乙酯等含酸性基团的乙烯基单体;苯乙烯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯等芳香族乙烯基单体;1,3-丁二烯、异戊二烯等二烯;以及丙烯腈;等。其中优选脂肪酸乙烯酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯,更优选为乙酸乙烯酯、丙烯酸乙酯。

[0412] 具有来自碳原子数为2~4的 α -烯烃的结构单元的树脂优选为具有碳原子数为2~4的 α -烯烃和来自其它单体的结构单元的树脂,更优选为具有来自选自脂肪酸乙烯酯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少一种的结构单元、和来自碳原子数为2~4的 α -烯烃的结构单元的树脂。

[0413] <耐热层>

[0414] 耐热层只要是含有耐热性材料、具有在闭合所产生的高温下的耐热性的层即可,其它构成没有特别限定。耐热层也优选为在内部具有大量微细孔、形成这些微细孔被连接的结构、气体或液体能够从一个面通过至另一个面的层。

[0415] 第2多孔层包含耐热层的情况下,该第2多孔层即便在高温下也可以具有形状稳定性。需要说明的是,本说明书中,耐热性材料定义为在第1多孔层发生熔融的温度(例如第1

多孔层包含聚乙烯的情况下约为130℃)下不会熔融或热解的材料。

[0416] 作为耐热性材料,例如可以举出耐热性树脂、以及包含填料的耐热性树脂组合物等。

[0417] 作为耐热性树脂,例如可以举出聚酰胺、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。这些耐热树脂可以单独使用或者混合使用两种以上。

[0418] 上述的耐热性树脂之中,从进一步提高耐热性的方面考虑,优选为聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚砜、聚醚酰亚胺,更优选为聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺。进一步优选为芳香族聚酰胺(对位芳香族聚酰胺、间位芳香族聚酰胺)、芳香族聚酰亚胺、芳香族聚酰胺酰亚胺等含氮芳香族聚合物,特别优选为芳香族聚酰胺。从耐热性的观点考虑,特别优选的是对位芳香族聚酰胺(以下也称作“对位芳酰胺”)。

[0419] 对位芳酰胺是通过通过对位芳香族二胺与对位芳香族二羧酰卤的缩聚而得到的,基本上是由酰胺键在芳香族环的对位或与其相当的取向位(例如4,4'-亚联苯基、1,5-萘基、2,6-萘基等在相反方向上同轴地或平行地延伸的取向位)键合的重复单元形成的。作为对位芳酰胺,例如可以举出聚(对亚苯基对苯二甲酰胺)、聚(对苯甲酰胺)、聚(4,4'-苯甲酰苯胺对苯二甲酰胺)、聚(对亚苯基-4,4'-亚联苯基二甲酰胺)、聚(对亚苯基-2,6-萘二甲酰胺)、聚(2-氯对亚苯基对苯二甲酰胺)、对亚苯基对苯二甲酰胺/2,6-二氯对亚苯基对苯二甲酰胺共聚物等具有对位型结构或相当于对位型的结构的对位芳酰胺。

[0420] 作为芳香族聚酰亚胺,优选通过芳香族的二酐与二胺的缩聚制造的全芳香族聚酰亚胺。作为二酐,例如可以举出均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2'-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐。作为二胺,例如可以举出二氨基二苯醚、对苯二胺、二苯甲酮二胺、3,3'-亚甲基二苯胺、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯基砜、1,5'-萘二胺。

[0421] 作为芳香族聚酰胺酰亚胺,可以举出:使用芳香族二羧酸和芳香族二异氰酸酯,由它们的缩聚而得到的芳香族聚酰胺酰亚胺;使用芳香族二酸酐和芳香族二异氰酸酯,由它们的缩聚而得到的芳香族聚酰胺酰亚胺。作为芳香族二羧酸,例如可以举出间苯二甲酸、对苯二甲酸。作为芳香族二酸酐,例如可以举出偏苯三酸酐。作为芳香族二异氰酸酯,例如可以举出4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、邻二甲苯二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯。

[0422] 作为纤维素醚类,例如可以举出羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)、羧乙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、氰乙基纤维素、氧乙基纤维素等。

[0423] 其中,优选化学稳定性、热稳定性优异的CMC、HEC,更优选CMC。

[0424] 作为填料,可以使用有机的填料或无机的填料。作为有机的填料,例如可以举出包含苯乙烯、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、丙烯酸甲酯等的单独1种或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(聚偏氟乙烯系树脂)等氟系树脂;三聚氰胺树脂、脲树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸酯等的微粒。

[0425] 作为无机的填料,可以举出包含碳酸钙、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、氢氧化镁、氧化钙、氧化镁、二氧

化钛、氧化铝(例如 α -氧化铝)、云母、沸石、玻璃等的微粒。

[0426] 另外,可以使用上述填料的水合物之类的与上述填料类似的物质。这些填料可以单独使用或者混合使用两种以上。

[0427] 上述填料之中,从进一步提高化学稳定性、高温下的形状稳定性的方面考虑,优选无机氧化物的填料,其中更优选 α -氧化铝。

[0428] 需要说明的是,填料优选为可以形成充分确保第2多孔层中的离子透过性的程度的孔的填料。

[0429] 填料的重量比例相对于耐热性树脂和填料的合计100重量%可以为20~99重量%,优选为30~99重量%,更优选为40~99重量%、更优选为50~99重量%、进一步优选为60~99重量%。由于填料的重量比例为上述特定的范围,因而可以得到离子透过性和不易掉粉性的平衡优异的第2多孔层。需要说明的是,掉粉是指填料从层叠多孔质膜剥离的现象。

[0430] 耐热层中在不损害耐热层功能的范围内可以包含耐热性材料以外的成分。作为这样的成分,例如可以举出分散剂、增塑剂、pH调整剂。

[0431] 耐热层的厚度可以为1~25 μm 以下,优选为5~20 μm 以下的范围。若厚度为1 μm 以上,则在因事故等产生电池发热时,可以抑制第1多孔层的热收缩,可以避免间隔件收缩的可能性。另一方面,在厚度为25 μm 以下的情况下,第2多孔层的厚度不会变的太厚,可以避免电池容量缩小的可能性。

[0432] [2.使用层叠体的间隔件]

[0433] 本发明的层叠体能够用作间隔件(例如非水二次电池用间隔件)。从机械强度和制成电池时的能量密度的观点出发,该间隔件的整体的膜厚优选为5 μm ~35 μm 、更优选为10 μm ~20 μm 。

[0434] 从与电极的密合性、处理性、机械强度和离子透过性的观点出发,间隔件的孔隙率优选为30%~60%。

[0435] 从机械强度与膜电阻的平衡好的方面考虑,间隔件的格利值(JISP8117)优选为50秒/100cc~800秒/100cc。从离子透过性的观点出发,对于间隔件而言,第1多孔层的格利值与在上述第1多孔层上设置有第2多孔层的间隔件的格利值之差优选为300秒/100cc以下、更优选为150秒/100cc以下、进一步优选为100秒/100cc以下。

[0436] 从离子透过性的观点出发,间隔件的迂曲度优选为1.5~2.5。

[0437] 从电池的负载特性的观点出发,间隔件的膜电阻优选为1欧姆 $\cdot\text{cm}^2$ ~10欧姆 $\cdot\text{cm}^2$ 。在此,膜电阻是指在间隔件中浸渗有电解液时的电阻值,用交流法测定。当然,根据电解液的种类、温度而不同,而上述的数值是使用1M LiBF_4 -碳酸丙烯酯/碳酸乙烯酯(质量比1/1)作为电解液在20 $^{\circ}\text{C}$ 测定的数值。

[0438] 间隔件在105 $^{\circ}\text{C}$ 的热收缩率在MD方向、TD方向均优选为10%以下。若热收缩率在该范围内,则可取得间隔件的形状稳定性与闭合特性的平衡。更优选为5%以下。

[0439] [3.间隔件的制造方法]

[0440] 使用本发明的层叠体的间隔件的制造方法只要可以得到该间隔件就没有特别限定,可以用各种方法进行制造。

[0441] 例如,如果是使用PVDF系树脂作为第2多孔层的功能层的情况,则可以用如下方法

制造：通过将包含PVDF系树脂的涂布液涂布在第1多孔层(基材)上形成涂布层，接着使涂布层的PVDF系树脂固化，由此在第1多孔层上以一体化的方式形成第2多孔层。

[0442] 包含PVDF系树脂的第2多孔层例如可以通过如下的湿式涂布法形成。首先，可以使PVDF系树脂溶于溶剂，在其中分散填料来制备涂布液。将该涂布液涂布于第1多孔层，接着，浸渍在适当的凝固液中，由此在引发相分离的同时使PVDF系树脂固化。经过该工序，在第1多孔层上形成包含PVDF系树脂的多孔质结构的层。之后，进行水洗和干燥，从多孔质结构的层除去凝固液。

[0443] 例如，可以列举以下的方法。

[0444] (方法1)

[0445] (a) 制备PVDF系树脂溶于溶剂的溶液。

[0446] (b) 将该溶液涂布于第1多孔层，形成涂布膜。

[0447] (c) 通过将湿润状态的该涂布膜在不溶解该PVDF系树脂的溶剂中浸渍等方法，使PVDF系树脂从上述涂布膜析出。

[0448] (d) 根据需要将湿润状态的析出该PVDF系树脂后的涂布膜在不溶解该PVDF系树脂的溶剂中进一步浸渍并洗涤。

[0449] (e) 对湿润状态的析出该PVDF系树脂后的涂布膜进行干燥。

[0450] (方法2)

[0451] (a) 根据需要，制备在粘结剂树脂溶于水的水溶液中分散有PVDF系树脂的涂布膜。此时，PVDF系树脂可以是微粒。

[0452] (b) 将涂布液涂布于第1多孔层，形成涂布膜。

[0453] (c) 干燥除去水。

[0454] 通过这样的方法制造的第2多孔层通常具有直径 $1\mu\text{m}$ 以下的骨架以三维网状连接的结构。具有直径 $1\mu\text{m}$ 以下的骨架以三维网状连接的结构可以通过利用扫描电子显微镜观察第2多孔层的表面来确认。

[0455] 适于本发明的湿式涂布法的细节如下所述。

[0456] 作为用于制备涂布液的溶解PVDF系树脂的溶剂(以下也称作“良溶剂”)，优选使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基甲酰胺等极性酰胺溶剂。

[0457] 从形成良好的多孔质结构的观点出发，优选使引发相分离的相分离剂混入良溶剂。作为相分离剂，可以举出水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等。但是，优选不使三丙二醇、和乙二醇等沸点大于 150°C 的亲水性的相分离剂混入良溶剂。包含聚烯烃系树脂的第1多孔层在 $80^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 发生熔融变形，因此本发明的层叠体无法在大于 150°C 温度下进行干燥。因此，沸点大于 150°C 的亲水性的相分离剂容易残留在层叠体中，有使在露点为 20°C 的气氛下的含水率上升的趋势。相分离剂优选在可以确保适于涂布的粘度的范围中进行添加。

[0458] 从形成良好的多孔质结构的观点出发，作为溶剂，优选包含60质量%以上的良溶剂、5质量%~40质量%的相分离剂的混合溶剂。从形成良好的多孔质结构的观点出发，涂布液优选以3质量%~10质量%的浓度包含PVDF系树脂。

[0459] 另外，从对第2多孔层赋予顺滑性的观点和形成良好的多孔质结构的观点出发，涂布液中，填料在PVDF系树脂和填料的总量中所占的比例优选为1质量%~30质量%、更优选为3质量%~28质量%。

[0460] 凝固液(不溶解PVDF系树脂的溶剂)通常由用于制备涂布液的良溶剂和相分离剂以及水构成。良溶剂与相分离剂的混合比通常与用于溶解PVDF系树脂的混合溶剂的混合比匹配。从形成多孔质结构和生产率的观点出发,水的浓度优选为40质量%~90质量%。由于与上述良溶剂同样的理由,凝固液中也优选不包含沸点大于150℃的亲水性的相分离剂。

[0461] 涂布液在第1多孔层上的涂布可以应用迈耶棒、模涂机、逆转辊涂布机、凹版涂布机等以往的涂布方式。

[0462] 第2多孔层在上述的湿式涂布法以外还可以用干式涂布法进行制造。此处,干式涂布法是指,将包含PVDF系树脂、填料和溶剂的涂布液涂布于第1多孔层,使该涂布层干燥而挥发除去溶剂,由此得到多孔层的方法。但是,干式涂布法与湿式涂布法相比,涂布层容易变得致密,并且涂布液的良溶剂容易残留在第2的多孔质中,因而从得到良好的多孔质结构的方面考虑,优选湿式涂布法。

[0463] 在干式涂布法中,为了形成多孔质结构,作为溶解PVDF系树脂的溶剂,有时使用良溶剂与沸点高于该良溶剂的不良溶剂的混合溶剂,但从抑制层叠体的卷曲的观点考虑,不优选使用这种混合溶剂。使用该混合溶剂的情况下,良溶剂先蒸发,残留不良溶剂,由此形成多孔层的孔。即,不良溶剂蒸发的痕迹成为孔,但在通过这种方法形成第2多孔层的情况下,上述孔的尺寸有变大的趋势。具体来说,第2多孔层的表面的 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上的大孔的开孔部的面积有大于30%的趋势。

[0464] 上述孔的尺寸变大、第2多孔层的表面的 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上的大孔的开孔部的面积大于30%的情况下,在第1多孔层与第2多孔层的界面处的第2多孔层的孔的尺寸也变大,第1多孔层与第2多孔层的接合点变粗糙。其结果,第2多孔层不能抑制湿度的变化带来的第1多孔层的收缩应力,发生层叠体的卷曲。

[0465] 间隔件也可以用如下方法制造:以独立的片材的形式制作第2多孔层,将该第2多孔层重叠于第1多孔层,通过热压接、接合剂进行复合化。作为以独立的片材的形式制作第2多孔层方法,可以举出如下方法:将包含PVDF系树脂和填料的涂布液涂布在剥离片上,应用上述的湿式涂布法或干式涂布法形成第2多孔层,从剥离片剥离第2多孔层。

[0466] 另外,第2多孔层为耐热层的情况下,可以举出:分别制作第1多孔层和第2多孔层后贴合的方法;制作包含第2多孔层的成分和介质的涂布液,涂布在第1多孔层上后除去介质的方法,后者的方法简便,从而是优选的。

[0467] 介质是溶剂或分散介质,只要是可使第2多孔层的成分均匀且稳定地溶解或分散的介质即可。作为介质,可以举出水、甲醇、乙醇、异丙醇等醇类;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。介质可以单独使用,也可以在相容的范围内混合使用多种。

[0468] 从工艺、环境负荷的方面考虑,介质优选80重量%以上为水、更优选仅为水。

[0469] 将上述涂布液涂布于第1多孔层的涂布方法只要是可以均匀湿涂的方法就没有特别限制,可以采用以往公知的方法。作为涂布方法,例如可以举出毛细管涂布法、旋涂法、狭缝模涂法、喷涂法、辊涂法、丝网印刷法、柔性版印刷法、棒涂法、凹版涂布法、模涂法等。第2多孔层的厚度可以通过调节上述涂布液的涂布量、上述涂布液中的聚合物的浓度、上述涂布液包含微粒时相对于微粒的聚合物之比来控制。通常,上述涂布液在第1多孔层上的涂布、以及从涂布于第1多孔层的上述涂布液除去介质是一边传送第1多孔层一边连续进行

的。通过如此进行,即便第1多孔层为条状,也能够连续地层叠第1多孔层和第2多孔层。

[0470] 作为得到上述涂布液的方法,只要是可得到均质的涂布液的方法就没有特别限定。上述涂布液除聚烯烃以外的聚合物之外包含其它成分、尤其包含填料的情况下,优选机械搅拌法、超声波分散法、高压分散法、介质分散法等方法,从容易更均匀分散的方面考虑,更优选高压分散法。此时的混合顺序也只要没有产生沉淀物等特殊的问题,就可以将聚合物和填料等其它成分一次性添加进介质并混合,也可以按任意的顺序添加进介质并混合,还可选将各自溶解或分散于介质后进行混合等。

[0471] 上述涂布液的介质包含水的情况下,优选在将上述涂布液涂布在第1多孔层上之前预先对第1多孔层进行亲水化处理。通过对第1多孔层进行亲水化处理,涂布性进一步提高,可以得到更均质的第2多孔层。该亲水化处理尤其在介质中的水的浓度高时有效。

[0472] 作为亲水化处理,可以举出利用酸、碱等的化学品处理、电晕处理、等离子体处理等。

[0473] 从能够在较短时间内将第1多孔层亲水化、并且电晕放电导致的聚烯烃的改性仅限于第1多孔层的表面附近而不使第1多孔层的内部性质变化、可确保高涂布性的方面出发,优选电晕处理。

[0474] 对于从涂布在第1多孔层上的上述涂布液除去介质而言,干燥是简便的,从而是优选的。作为干燥方法,例如可以举出自然干燥、送风干燥、加热干燥、减压干燥等,优选加热干燥。干燥温度虽然也依赖于所使用的介质,但优选为30~80℃、更优选50~80℃。如果为30℃以上则可以得到充分的干燥速度,如果为80℃以下,则可以得到外观良好的层叠多孔质膜。

[0475] 另外,作为第2多孔层,举出使用包含PVDF系树脂的微粒的情况为例进行说明。间隔件的制造方法具有:含有包含PVDF系树脂的微粒和包含有机化合物和无机化合物中至少一种的填料的水系分散物涂布于第1多孔层的单面或双面的涂布工序;对所涂布的水系分散物进行干燥的干燥工序,从而制造间隔件。

[0476] 通过将间隔件的制造方法设为上述构成,使水系分散物的溶剂蒸发,由此可以制造本发明的非水系二次电池用间隔件。因此,不需要在间隔件的制造中通常使用的处理丙酮等有机溶剂的设备,可以降低间隔件的制造成本,因此可以高生产率地制造间隔件。

[0477] [涂布工序]

[0478] 涂布工序中,将含有包含PVDF系树脂的微粒和包含有机化合物和无机化合物中至少一种的填料、上述填料的含量相对于上述微粒和上述填料的合计质量为20质量%以上且80质量%以下的水系分散物按照上述微粒每层为0.1g/m²~6.0g/m²的方式涂布于第1多孔层的单面或双面。

[0479] [水系分散物]

[0480] 水系分散物首先将包含PVDF系树脂的微粒、和包含有机化合物和无机化合物中至少一种的填料分别以固体状态在溶剂中分散、悬浮、或乳化来制备。所得到的水系分散物成为涂布于第1多孔层的涂布液。水系分散物可以是乳液,也可以是悬浮液。

[0481] 作为水系分散物的溶剂,至少可使用水,此外,也可以加入水以外的溶剂。

[0482] 作为水以外的溶剂,只要是不溶解PVDF系树脂和填料、能够以固体状态分散、悬浮或乳化的溶剂就没有特别限定。例如可以举出甲醇、乙醇、2-丙醇等醇;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。

[0483] 本发明中,水系乳液是指将包含PVDF系树脂的微粒和填料在水或者水与上述有机溶剂的混合液中乳化后的乳液。

[0484] 从环境、安全性和经济性的观点出发,优选使用在水、或者水与醇的混合液中存在包含PVDF系树脂的微粒和填料的水系乳液。

[0485] 水系分散物的组成只要含有水、微粒和填料即可,此外,填料的含量相对于微粒和填料的合计质量为20质量%以上且80质量%以下的量,或者相对于微粒的体积与填料的体积的合计体积,填料的体积优选为15体积%以上且90体积%以下。

[0486] 另外,在可确保适于涂布的粘度的范围内可以进一步含有公知的增稠剂,而且为了提高水系分散物中的微粒和填料的分散性,可以含有公知的表面活性剂。

[0487] 水系分散物中的包含PVDF系树脂的微粒的含量相对于水系分散物的总质量优选为1质量%~50质量%。通过调节微粒的浓度,可以调整在非水系二次电池用间隔件中存在的包含PVDF系树脂的微粒的质量。

[0488] 水系分散物在第1多孔层(例如聚烯烃微多孔膜)上的涂布能够应用例如迈耶棒、模涂、逆转辊涂布、凹版涂布、微凹版涂布、喷涂等现有的涂布方式。将包含PVDF系树脂的微粒在第1多孔层的正反两面上固定化的情况下,可以逐个单面涂布水系分散物并进行干燥。从生产率的观点出发,优选将水系分散物以同时涂布双面的方式涂布于第1多孔层,对水系分散物进行干燥。

[0489] [干燥工序]

[0490] 干燥工序中,对在涂布工序中涂布于第1多孔层的水系分散物进行干燥。

[0491] 通过对在第1多孔层(例如聚烯烃微多孔膜)的至少一个面上涂布的水系分散物进行干燥,由此将水系分散物的溶剂蒸发,并且形成含有包含PVDF系树脂的微粒的集合体和填料的功能层。

[0492] 通过经历干燥工序而得到的功能层中的包含PVDF系树脂的微粒优选保持着粒子形状。另外,通过进行干燥工序,PVDF系树脂微粒发挥作为粘结剂的功能,形成功能层整体以一体化的方式形成在聚烯烃微多孔膜等第1多孔层上的状态。

[0493] [4.非水二次电池]

[0494] 本发明的非水二次电池只要是通过锂的嵌入·脱嵌得到电动势的非水系二次电池并具备正极、负极和上述间隔件即可,其它构成没有特别限定。非水二次电池具有在负极与正极隔着上述间隔件对置的结构体中浸渗有电解液的电池要素被封入外装材料内的结构。非水二次电池适合于非水电解质二次电池、尤其是锂离子二次电池。需要说明的是,嵌入是指吸收、承载、吸附或插入,是指锂离子进入正极等电极的活性物质的现象。使用上述间隔件制造的非水二次电池由于间隔件的操作性优异,因而制造成品率高。

[0495] 正极可以形成包含正极活性物质和粘结剂树脂的活性物质层被成形在集电极上的结构。活性物质层还可以含有导电助剂。

[0496] 作为正极活性物质,例如可以举出含锂过渡金属氧化物等,具体可以举出 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 等。

- [0497] 作为粘结剂树脂,例如可以举出PVDF系树脂等。
- [0498] 作为导电助剂,例如可以举出乙炔黑、科琴黑、石墨粉末之类碳材料。
- [0499] 作为集电体,例如可以举出厚度 $5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 的铝箔、钛箔、不锈钢箔等。
- [0500] 负极可以形成包含负极活性物质和粘结剂树脂的活性物质层被成形在集电体上的结构。活性物质层还可以包含导电助剂。作为负极活性物质,可以举出可电化学性地吸藏锂的材料,具体来说,例如可以举出碳材料;硅、锡、铝等与锂的合金;等。
- [0501] 作为粘结剂树脂,例如可以举出PVDF系树脂、丁苯橡胶等。本发明的间隔件即便在使用丁苯橡胶作为负极粘结剂的情况下也可确保对负极的充分的密合性。
- [0502] 作为导电助剂,例如可以举出乙炔黑、科琴黑、石墨粉末之类的碳材料。
- [0503] 作为集电体,例如可以举出厚度 $5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 的铜箔、镍箔、不锈钢箔等。另外,也可以使用金属锂箔作为负极代替上述负极。
- [0504] 电解液是在非水系溶剂中溶解有锂盐的溶液。作为锂盐,例如可以举出 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等。
- [0505] 作为非水系溶剂,例如可以举出碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、氟碳酸乙烯酯、二氟碳酸乙烯酯等环状碳酸酯;碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯及其氟取代物等链状碳酸酯; γ -丁内酯、 γ -戊内酯等环状酯;等,这些可以单独使用也可以混合使用。
- [0506] 作为电解液,优选将环状碳酸酯和链状碳酸酯按质量比(环状碳酸酯/链状碳酸酯)20/80~40/60混合,溶解 0.5M ~ 1.5M 锂盐而得的物质。
- [0507] 作为外装材料,可以举出金属罐、铝层压膜制包装等。电池的形状有方形、圆筒形、纽扣形等。
- [0508] 非水二次电池例如可以如下制造:使在正极与负极之间配置有上述间隔件的层叠体中浸渗电解液后容纳于外装材料(例如铝层压膜制包装)中,从上述外装材料的上方对上述层叠体进行压制,由此进行制造。
- [0509] 另外,使用PVDF系树脂作为间隔件的情况下,该间隔件可以通过与电极重叠来进行接合。因此,在电池制造中上述压制并非必需的工序,但为了提高电极与间隔件的密合性,优选进行压制。为了进一步提高电极与间隔件的密合性,压制优选为在进行加热的同时进行的压制(热压)。
- [0510] 在正极与负极之间配置间隔件的方式可以是将正极、间隔件、负极依次各层叠至少1层的方式(所谓的堆叠方式),也可以是将正极、间隔件、负极、间隔件依次重叠,沿长度方向卷绕的方式。
- [0511] [第4实施方式:发明4]
- [0512] 以下说明本发明的第4实施方式,但本发明不限于此。本发明不限于以下说明的各构成,能够在技术方案所示的范围中进行各种变更,适当组合分别在不同实施方式中公开的技术方法得到的实施方式也包含在本发明的技术范围中。需要说明的是,只要本说明书中没有特别注明,则表示数值范围的“A~B”是指“A以上且B以下”。
- [0513] [1.非水二次电池用间隔件]
- [0514] 本发明的非水二次电池用间隔件在非水二次电池中配置在正极与负极之间,包含以聚烯烃为主要成分的膜状的多孔质基材和在该多孔质基材的至少一个面层叠的多孔层。
- [0515] 此外,在本发明的另一实施方式中,上述非水二次电池用间隔件中,在上述多孔层

以外还层叠有由耐热性的树脂构成的耐热层。作为上述耐热层,优选为包含芳香族聚酰胺的层。

[0516] 以下,对构成本发明的非水二次电池用间隔件的多孔质基材和多孔层进行说明。

[0517] [1-1.多孔质基材]

[0518] 多孔质基材只要是以聚烯烃为主要成分的多孔质且膜状的基材(聚烯烃系多孔质基材)即可,优选为微多孔膜。即,多孔质基材优选为具有在其内部具有连接的细孔的结构,气体、液体能够从一个面透过至另一个面的以聚烯烃为主要成分的多孔质膜。另外,在电池发热时发生熔融,使非水二次电池用间隔件无孔化,由此可对该非水二次电池用间隔件赋予闭合功能。多孔质基材可以由1个层构成,也可以由多个层形成。

[0519] 为了可以得到提高电解液的保持量,并且在更低温度可靠地阻止(闭合)过大电流的流过的功能,多孔质基材的体积基准的空隙率(D)优选为0.2~0.8(20~80体积%)、更优选为0.3~0.75(30~75体积%)。另外,为了在用作间隔件时可以得到充分的离子透过性并且可以防止粒子进入正极或负极,多孔质基材所具有的细孔的孔径优选为3 μm 以下、更优选为1 μm 以下。此外,多孔质基材的细孔的平均孔径(以下也称作平均细孔径(C))与多孔质基材的空隙率(D)之间满足 $(C)/(D) \leq 0.13$ 的关系,优选满足 $(C)/(D) \leq 0.10$ 的关系。此处,上述多孔质基材的平均细孔径(C)是将上述多孔质基材中的细孔的孔径的平均值以 μm 单位表示的值,上述空隙率(D)是表示如下的值:假定上述多孔质基材中没有空隙时,以该膜的体积(E)为基准的情况下,实际的上述多孔质基材中的空隙所占的体积(F)的比例 $((E)/(F))$ 。

[0520] 多孔质基材的平均细孔径(C)使用PMI公司制Perm-Porometer(型号:CFP-1500A)进行测定。在此,测定中使用PMI公司制GalWick(商品名)作为试验液,测定多孔质基材的下述(i)和(ii)所述的曲线。

[0521] (i) 浸渍在试验液中的状态的压力-流量曲线

[0522] (ii) 为在干燥的状态下测定的流量的1/2时的压力-流量曲线

[0523] 基于(i)和(ii)的曲线的交点处的压力P的值,使用以下式(1)算出多孔质基材的平均细孔径(C)。

[0524] $(C) = 4 \cos \theta r / P \dots (1)$

[0525] 此处,C:表示平均细孔径(μm)、r:表示试验液的表面张力(N/m)、P:表示以上所示的交点的压力(Pa)、以及 θ :表示层叠体与试验液的接触角($^{\circ}$)。

[0526] 多孔质基材的空隙率(D)通过下述方法进行测定。将多孔质基材裁切成一边的长度为10cm的正方形,测定该裁切后的小片的重量:W(g)和厚度:E(cm)。基于所测定的重量(W)和厚度(E)、以及多孔质基材的真比重 ρ (g/cm^3),使用以下式(2)算出多孔质膜的空隙率(D)。

[0527] $\text{空隙率}(D) = 1 - \{ (W/\rho) \} / (10 \times 10 \times E) \dots (2)$

[0528] 作为控制上述多孔质基材的平均细孔径(C)的方法,例如要减小细孔径的情况下可以举出:在多孔质基材制膜时使无机填料等开孔剂或相分离剂的分散状态均匀化的方法;使无机填料开孔剂的粒径微细化的方法;在包含相分离剂的状态下进行拉伸的方法;和以低的拉伸倍率进行拉伸的方法等方法。另外,作为控制上述多孔质基材的空隙率(D)的方法,例如要得到高空隙率的多孔质基材的情况下,可以举出增加无机填料等开孔剂或相分离剂相对于聚烯烃等树脂的量的方法;除去相分离剂后进行拉伸的方法;和以高的拉伸倍

率进行拉伸的方法等方法。

[0529] 上述的多孔质基材的平均细孔径 (C) / 多孔质基材的空隙率 (D) 被认为是对于电解液向包含上述多孔质基材的非水电解液二次电池用间隔件的聚烯烃基材内部中的易渗入性的控制因素之一。

[0530] (C) / (D) 的值减少表示多孔质基材的平均细孔径 (C) 减少和/或多孔质基材的空隙率 (D) 增大。

[0531] 认为若多孔质基材的平均细孔径 (C) 减少, 则推测成为向上述聚烯烃基材内部的细孔中导入上述电解液的驱动力的毛细管力增大。另外, 由于平均细孔径 (C) 小, 因而可以抑制锂金属导致的枝晶 (树枝状晶) 的生成。

[0532] 另外, 认为若多孔质基材的空隙率 (D) 增大, 则上述聚烯烃基材中的存在上述电解液无法渗透的聚烯烃的部位体积减少。因此, 认为若上述的 (C) / (D) 的值减少, 则电解液向包含上述多孔质基材的非水电解液二次电池用间隔件的聚烯烃基材内部中的易渗入 (渗透) 性增大。

[0533] 具体来说, 在上述的 (C) / (D) ≤ 0.13 、优选为 (C) / (D) ≤ 0.10 的情况下, 电解液向包含上述多孔质基材的非水电解液二次电池用间隔件的聚烯烃基材内部的易渗入性能增加至足够实际用作非水电解液二次电池用间隔件的大小。需要说明的是, 本发明的多孔质基材具有细孔, 因而多孔质膜的平均细孔径 (C) 为大于 0 的值。因此, 上述的 (C) / (D) 的值也大于 0。

[0534] 多孔质基材中的聚烯烃成分的比例必须为多孔质基材整体的 50 体积% 以上, 优选为 90 体积% 以上, 更优选为 95 体积% 以上。多孔质基材的聚烯烃成分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。尤其通过包含重均分子量 100 万以上的聚烯烃成分作为多孔质基材的聚烯烃成分, 由此多孔质基材和非水二次电池用间隔件整体的强度提高, 因此是优选的。

[0535] 作为聚烯烃, 例如可以列举将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯等聚合的高分子量的均聚物或共聚物。多孔质基材可以是包含这些聚烯烃中的一种的层和/或包含这些聚烯烃中的 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。需要说明的是, 多孔质基材在不损害该层的功能的范围内包含聚烯烃以外的成分也无妨。

[0536] 多孔质基材的透气度通常以格利值计为 30~500 秒/100cc 的范围, 优选为 50~300 秒/100cc 的范围。若多孔质基材具有上述范围的透气度, 则在用作间隔件时, 可以得到充分的离子透过性。

[0537] 多孔质基材的膜厚在考虑非水二次电池用间隔件的层叠数后适当确定。尤其在多孔质基材的单面 (或双面) 形成多孔层的情况下, 多孔质基材的膜厚优选为 4~40 μm , 更优选为 7~30 μm 。

[0538] 从可提高层叠体的强度、膜厚、处理性和重量以及用作非水二次电池的间隔件时的该电池的重量能量密度、体积能量密度的方面考虑, 多孔质基材的每单位面积的重量通常为 4~20 g/m^2 、优选为 5~12 g/m^2 。

[0539] 作为这样的多孔质基材, 例如可适宜地利用日本特开 2013-14017 号公报的多孔质聚烯烃层、日本特开 2012-54229 号公报的聚烯烃多孔膜和日本特开 2014-040580 号公报的聚烯烃基材多孔质膜等。

[0540] 多孔质基材的制造方法也可以使用公知的方法,没有特别限定。例如可以举出如日本特开平7-29563号公报中记载的那样,在热塑性树脂中加入增塑剂并进行膜成形后,用适当溶剂除去该增塑剂的方法。

[0541] 具体来说,例如在多孔质基材由包含超高分子量聚乙烯和重均分子量1万以下的低分子量聚烯烃的聚烯烃树脂形成的情况下,从制造成本的观点出发,优选通过以下所示的方法进行制造。

[0542] (1) 将超高分子量聚乙烯100重量份、重均分子量1万以下的低分子量聚烯烃5~200重量份和碳酸钙等无机填充剂100~400重量份混炼而得到聚烯烃树脂组合物的工序

[0543] (2) 使用聚烯烃树脂组合物成形出片的工序

[0544] (3) 从在工序(2)中得到的片中除去无机填充剂的工序

[0545] (4) 将在工序(3)中得到的片拉伸而得到A层的工序

[0546] 此外,可以利用上述的各专利文献所述的方法。

[0547] 另外,多孔质基材可以使用具有上述特性的市售品。

[0548] [1-2. 多孔层]

[0549] 本发明的多孔层包含聚偏氟乙烯系树脂(PVDF系树脂)。多孔层可以是在内部具有大量的细孔、形成这些细孔连接的结构、气体或液体能够从一个面通过至另一个面的层。另外,本实施方式中,多孔层是被设置在多孔质基材的单面作为间隔件的最外层、可与电极接合的层。

[0550] 本发明人进行了深入研究,结果发现,使多孔层在碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中溶解有浓度1.0摩尔/升的 LiPF_6 的电解液中于25℃浸渍24小时后,使多孔层每1平方米所包含的多孔层(在此为吸收电解液后的树脂)的体积为 $0.05\sim 5.00\text{cm}^3$,由此可以在确保与电极的密合性的同时抑制循环特性的下降。

[0551] 尤其发现,通过将平均细孔径(C)和空隙率(D)满足 $(C)/(D) \leq 0.13$ 的关系的多孔质基材、和电解液浸渍后的多孔层每1平方米所包含的吸收该电解液后的树脂的体积为 $0.05\sim 5.00\text{cm}^3$ 的多孔层组合,可以在确保与电极的密合性的同时抑制循环特性的下降。即,在具有层叠有聚烯烃系的多孔质基材和包含聚偏氟乙烯系树脂的多孔层的结构的非水电解液二次电池用间隔件中,通过满足如下两者,可以在确保与电极的密合性的同时抑制循环特性的下降:多孔质基材的平均细孔径(C)与空隙率(D)满足 $(C)/(D) \leq 0.13$ 的关系;和电解液浸渍后的多孔层每1平方米所包含的体积为 $0.05\sim 5.00\text{cm}^3$ 。

[0552] 此外,通过将平均细孔径(C)与空隙率(D)满足 $(C)/(D) \leq 0.13$ 的关系的多孔质基材、和电解液浸渍后的多孔层每1平方米所包含的吸收该电解液后的树脂的体积为 $0.05\sim 5.00\text{cm}^3$ 的多孔层组合,可以进一步抑制枝晶的生成,并且实现提高闭合特性。

[0553] 如上所述,通过为了满足 $(C)/(D) \leq 0.13$ 的关系而减小多孔质基材的平均细孔径(C),可以抑制多孔质基材中的因锂金属导致的枝晶(树枝状晶)的生成。并且,通过使用吸收电解液后的树脂的体积为 5.00cm^3 以下的多孔层,即便在吸收电解液后的情况下,构成多孔层的树脂(凝胶)也可以保持适度的硬度,可以抑制枝晶的生成。若吸收电解液后的树脂的体积大于 5.00cm^3 ,则构成多孔层的凝胶变得过于柔软,难以抑制枝晶的生成。如此,根据本实施方式,可以在多孔质基材和多孔层这两者中抑制枝晶的生成。另外,由于构成多孔层的吸收电解液后的树脂(凝胶)保持适度的硬度,因此该凝胶难以进入满足 $(C)/(D) \leq 0.13$

的关系的多孔质基材的细孔。由此,可以防止该凝胶进入多孔质基材的细孔而导致的闭合特性的下降。即,可以实现提高闭合特性。

[0554] 此处,将浓度1.0摩尔/升的 LiPF_6 溶于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中的电解液是指用于非水二次电池的电解液的一例。因此,在25℃的该电解液中浸渍24小时的多孔层以模拟的方式表现了被装入非水二次电池的状态的多孔层。

[0555] 另外,吸收电解液后的树脂表现出构成多孔层的树脂因电解液而溶胀的状态、即凝胶化的状态。

[0556] 此外,多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积(每单位面积的体积)如下测定计算。

[0557] 1) 电解液溶胀后增加重量的计算

[0558] 将聚偏氟乙烯系树脂涂布于铝制杯,在120℃真空干燥8小时。将在此得到的膜状的无孔性的聚偏氟乙烯系树脂裁切成2cm的方形,测定了试料的重量 W_1 。将该试料在将浓度1.0摩尔/升的 LiPF_6 溶于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中的电解液中于25℃浸渍24小时后,取出试料测定重量 W_2 ,由下述式算出溶胀后增加重量。

[0559] 溶胀后增加重量 $W_2' = W_2 - W_1$

[0560] [式中, W_1 表示浸渍前的重量。 W_2 表示浸渍起24小时后的重量]

[0561] 2) 电解液溶胀后树脂的体积溶胀度的计算

[0562] 聚偏氟乙烯系树脂的电解液溶胀后的体积溶胀度由下述式算出。

[0563] 体积溶胀度 $= (W_1/\rho_1 + W_2'/\rho_2) / (W_1/\rho_1)$

[0564] [式中, ρ_1 表示在25℃的PVDF系树脂的比重, ρ_2 表示25℃时的将浓度1.0摩尔/升的 LiPF_6 溶于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中的电解液的比重。]

[0565] 3) 电解液溶胀后的多孔层的每单位面积的体积的计算

[0566] 测定干燥状态下的多孔层的每单位面积的重量的(每1平方米的重量的) W_d ,通过将该每单位面积的重量的除以在25℃的PVDF系树脂的比重,算出干燥状态下的多孔层的树脂成分的每单位面积的体积(每1平方米的树脂体积) V_d 。

[0567] 对于该干燥状态下的多孔层的树脂成分的每单位面积的体积 V_d ,通过乘以上述电解液溶胀后树脂的体积溶胀度,可以求出电解液溶胀后的多孔层的每单位面积的体积(即,多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积) V_w 。

[0568] 并且,通过使在电解液中浸渍后的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积为 0.05cm^3 以上,可以确保多孔层与电极的密合性。即,多孔层每1平方米的吸收电解液后的树脂的体积小于 0.05cm^3 的情况下,凝胶化的树脂的量少,难以维持与电极的密合性,但通过设为 0.05cm^3 以上,可以确保与电极的密合性。需要说明的是,更优选将多孔层每1平方米的吸收电解液后的树脂的体积设为 0.25cm^3 以上。

[0569] 另外,通过在电解液中浸渍后使多孔层每1平方米的吸收电解液后的树脂的体积为 5.00cm^3 以下,可以提高组装有该多孔层的非水二次电池的循环特性。即,多孔层每1平方米的吸收电解液后的树脂的体积大于 5.00cm^3 的情况下,会导致凝胶化的多孔层中的离子

的透过阻力增大。然而,通过设为 5.00cm^3 以下,可以抑制凝胶化的多孔层中的离子移动速度的下降,从而抑制充电时间的增加。其结果,在将该多孔层组装进非水二次电池时,可以抑制在正极侧的电解液的氧化分解、在负极侧的金属析出,可以提高循环特性。

[0570] 需要说明的是,更优选将多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积设为 1.50cm^3 以下。

[0571] 另外,在本发明的多孔层中,优选将在 25°C 的上述电解液中浸渍24小时后的空隙率设为 $0.5\sim 55.0\%$ 。

[0572] 此处,在电解液中浸渍24小时后的多孔层的空隙率可以如下求出。首先,在包含空隙的状态下测量在电解液中浸渍24小时后的多孔层的体积A。另外,测定在电解液中浸渍24小时后的多孔层的重量,将该重量除以吸收电解液后的树脂的真密度,由此求出树脂(因电解液而凝胶化的树脂)自身的体积B。并且,利用空隙率 $=100\times (A-B)/A$ 求出空隙率。

[0573] 在非水二次电池中组装多孔层,若多孔层因电解液而凝胶化,则凝胶内的电解液的扩散速度变慢。因此,在多孔层内电解液由于某些影响而局部地枯竭时变得无法对该部位供给电解液。其结果,电解液枯竭的状态被维持,循环特性有可能下降。

[0574] 然而,通过将在电解液浸渍24小时后的多孔层的空隙率设为 0.005 (0.5 体积%)以上,在将该多孔层组装进非水二次电池时,在空隙的部分中电解液以液体状存在,即便发生局部的电解液的枯竭,在附近的空隙中存在的电解液被供给至该部位。其结果,可以防止电解液枯竭的状态被维持,可以抑制循环特性的下降。

[0575] 另外,通过将在电解液中浸渍24小时后的多孔层的空隙率设为 0.55 (55 体积%)以下,可以维持凝胶化的多孔层的强度,并且在组装进非水二次电池时,可以确保与电极接触的凝胶化的多孔层的面积,因此可以防止与电极的密合性的下降。由此,可以防止因充放电循环中的正极-负极间距离的增大而导致的容量下降。

[0576] 此外,在本发明的多孔层中,优选将在 25°C 的上述电解液中浸渍24小时后的平均细孔径设为 $0.8\sim 95.0\text{nm}$ 。

[0577] 此处,在电解液中浸渍24小时后的平均细孔径可以通过扫描型探针显微镜(SPM)进行测定。

[0578] 在非水二次电池中,有时会因微量混入的水分而生成无机固体物。若这样的无机固体物堵塞多孔层中的细孔,则会使电池产生容量下降。

[0579] 然而,通过将在电解液中浸渍24小时后的多孔层的平均细孔径设为 0.8nm 以上,可以降低这样的无机固体物堵塞细孔的几率,可以抑制电池的容量下降。

[0580] 另外,通过将在电解液中浸渍24小时后的多孔层的平均细孔径设为 95.0nm 以下,可以维持凝胶化的多孔层的强度,并且在组装进非水二次电池时,可以确保与电极接触的凝胶化的多孔层的面积,因此可以维持与电极的密合性。由此,可以防止因充放电循环中的正极-负极间距离的增大导致的容量下降。

[0581] 构成多孔层的树脂包含聚偏氟乙烯系树脂,优选包含具有直径 $1\mu\text{m}$ 以下的骨架以三维网状连接的结构树脂。

[0582] 作为聚偏氟乙烯系树脂,可以举出偏氟乙烯的均聚物(即聚偏氟乙烯);偏氟乙烯与其它可共聚的单体的共聚物(聚偏氟乙烯共聚物);这些的混合物。作为和偏氟乙烯可共聚的单体,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。聚偏氟乙烯系树脂可通过乳液聚合或悬浮聚合进行合成。

[0583] 聚偏氟乙烯系树脂优选包含95摩尔%以上(更优选为98摩尔%以上)的偏氟乙烯作为其结构单元。若包含95摩尔%以上的偏氟乙烯,则容易确保可耐受电池制造时的加压、加热的机械强度和耐热性。

[0584] 另外,多孔层还优选为含有六氟丙烯含量不同的2种聚偏氟乙烯系树脂(下述的第一树脂和第二树脂)的方案。

[0585] • 第一树脂:六氟丙烯含量为大于0摩尔%且1.5摩尔%以下的偏氟乙烯/六氟丙烯共聚物、或偏氟乙烯均聚物(六氟丙烯含量为0摩尔%)

[0586] • 第二树脂:六氟丙烯含量大于1.5摩尔%的偏氟乙烯/六氟丙烯共聚物

[0587] 含有上述2种聚偏氟乙烯系树脂的多孔层与不含有其中任一种的多孔层相比,与电极的接合性提高。另外,含有上述2种聚偏氟乙烯系树脂的多孔层与不含有其中任一种的多孔层相比,与多孔质基材的接合性提高,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。

[0588] 聚偏氟乙烯系树脂的重均分子量优选为30万~300万。若重均分子量为30万以上,则可以确保多孔层可耐受与电极的接合处理的力学物性,可得到充分的接合性。另一方面,若重均分子量为300万以下,则涂布成形时的涂布液的粘度不会过度升高从而成形性优异。重均分子量更优选为30万~200万的范围,进一步优选为50万~150万的范围。

[0589] 从循环特性的观点出发,聚偏氟乙烯系树脂的原纤维径优选为10nm~1000nm。

[0590] 多孔层可以包含聚偏氟乙烯系树脂以外的其它树脂。作为其它树脂,可以举出苯乙烯-丁二烯共聚物;丙烯腈、甲基丙烯腈等乙烯基腈类的均聚物或共聚物;聚环氧乙烷、聚环氧丙烷等聚醚类;等。

[0591] 此外,多孔层可以含有包含无机物或有机物的填料。通过含有填料,可以提高间隔件的顺滑性、耐热性。作为填料,可以任选自在非水电解液中稳定且电化学稳定的有机填料和无机填料。从确保电池的安全性的观点出发,优选耐热温度为150℃以上的填料。

[0592] 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、交联聚甲基丙烯酸酯、交联聚甲基丙烯酸甲酯、交联聚硅酮、交联聚苯乙烯、交联聚二乙烯苯、苯乙烯-二乙烯苯共聚物交联物、聚酰亚胺、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、苯并胍胺-甲醛缩合物等交联高分子微粒;聚砒、聚丙烯腈、聚芳酰胺、聚缩醛、热塑性聚酰亚胺等耐热性高分子微粒;等。

[0593] 构成有机填料的树脂(高分子)可以是上述例示的分子种类的混合物、改性体、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)、交联体。

[0594] 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;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。从赋予阻燃性和除电效果的观点出发,优选金属氢氧化物。

[0595] 各种填料可以使用单独1种,也可以组合使用2种以上。

[0596] 从确保良好的接合性和滑动性以及间隔件的成形性的观点出发,填料的体积平均粒径优选为0.01μm~10μm。作为其下限值,更优选为0.1μm以上,作为上限值,更优选为5μm以下。

[0597] 填料的粒子形状是任意的,可以任选自球形、椭圆形、板状、棒状、无定形。从防止电池短路的观点出发,优选为板状的粒子、未凝聚的一次粒子。

[0598] 填料可以通过在多孔层的表面形成微细的凹凸来提高顺滑性,但填料为板状的粒子、未凝聚的一次粒子的情况下,因填料而在多孔层的表面形成的凹凸变得更微细,与电极的接合性更好。

[0599] 在多孔层中,填料在聚偏氟乙烯系树脂和填料的总量中所占的比例优选为1质量%~30质量%。若填料的含有比例为1质量%以上,则容易发挥在多孔层的表面形成微细的凹凸而提高间隔件的顺滑性的效果。从该观点考虑,填料的含有比例更优选为3质量%以上。另一方面,若填料的含有比例为30质量%以下,则多孔层的机械强度得以保持,例如在将电极和间隔件重叠并卷绕来制造电极体时,间隔件难以发生破裂等。从该观点考虑,填料的含有比例更优选为20质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0600] 在多孔层中,从抑制在分切间隔件时在分切端面产生的毛边、弯折、切屑的混入的观点考虑,填料在聚偏氟乙烯系树脂和填料的总量所占的比例优选为1质量%以上、更优选为3质量%以上。

[0601] 从确保与电极的接合性和高能量密度的观点出发,多孔层的平均膜厚在多孔质基材的单面上优选为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 、更优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 。

[0602] 从离子透过性的观点出发,多孔层优选为充分多孔化的结构。具体来说,孔隙率优选为30%~60%。多孔层的平均孔径优选为20nm~100nm。

[0603] 多孔层的表面粗糙度以十点平均粗糙度(Rz)计优选为 $0.8\mu\text{m}$ ~ $8.0\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.9\mu\text{m}$ ~ $6.0\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $1.0\mu\text{m}$ ~ $3.0\mu\text{m}$ 。十点平均粗糙度(Rz)是通过依据JIS B 0601-1994(或JIS B 0601-2001的Rz jis)的方法测定的值。具体来说,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、温度湿度25℃/50%RH的条件下测定的值。

[0604] 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。动摩擦系数是通过依据JIS K7125的方法测定的值。具体来说,本发明中的动摩擦系数是使用heidon公司制的表面性能测试仪测定的值。

[0605] 从与电极的接合性和离子透过性的观点出发,多孔层的涂布量在多孔质基材的单面上优选为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ ~ $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0606] [2.非水二次电池用间隔件的制造方法]

[0607] 对于本发明的非水二次电池用间隔件而言,只要可以得到上述的非水二次电池用间隔件就没有特别限定,可以通过各种方法制造。

[0608] 例如,通过以下所示的方法(1)~(3)中的任一方法在作为多孔质基材的聚烯烃系树脂微多孔膜的表面上形成包含聚偏氟乙烯系树脂的多孔层,由此进行制造。

[0609] (1)将溶解有形成上述多孔层的树脂的溶液涂布于多孔质基材的表面后,将该多孔质基材浸渍于对于上述树脂是不良溶剂的析出溶剂中,由此使由上述树脂构成的多孔层析出的方法。

[0610] (2)将溶解有形成上述多孔层的树脂的溶液涂布于多孔质基材的表面后,使用低沸点有机酸使上述溶液的酸碱性为酸性,由此使由上述树脂构成的多孔层析出的方法。

[0611] (3)将溶解有形成上述多孔层的树脂的溶液涂布于多孔质基材的表面后,使用远

红外线加热或冷冻干燥,使上述溶液中的溶剂蒸发,使由上述树脂构成的多孔层析出的方法。

[0612] 此外,上述方法(1)和(2)的情况下,可以包含在上述多孔层析出后进一步对所得到的层叠体进行干燥的工序。

[0613] 在上述方法中,例如在构成上述多孔层的树脂为PVDF系树脂的情况下,作为溶解PVDF系树脂的溶剂,优选使用N-甲基吡咯烷酮。

[0614] 在上述方法(1)中,例如在构成上述多孔层的树脂为PVDF系树脂的情况下,作为用于使上述多孔层析出的溶剂,优选异丙醇或叔丁醇。

[0615] 另外,可以对用上述方法(1)制备的多孔层照射电子束(EB:Electric Beam)。由此,可以使多孔层的树脂中的交联增加。

[0616] 在上述方法(2)中,作为上述有机酸,例如可以举出对甲苯磺酸、乙酸等。

[0617] 在上述方法(3)中,远红外线加热或冷冻干燥与其它干燥方法(风干等)相比,具有上述多孔层的空隙的形状在析出时不易变形的优点。

[0618] 另外,对上述层叠体进一步层叠耐热层的情况下,除了使用构成上述耐热层的树脂代替构成多孔层的树脂以外,进行与上述方法同样的方法,由此可以层叠耐热层。

[0619] 此外,上述多孔层中包含填料的情况下,作为溶解有形成上述多孔层的树脂的溶液的替代,通过在该溶液中进一步分散填料后进行使用,由此可以形成包含填料的多孔层。

[0620] 对于本实施方式而言,在上述方法(1)~(3)中,通过改变溶解有形成多孔层的树脂的溶液中的树脂量,可以调整在电解液浸渍后的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积。

[0621] 另外,通过改变溶解形成多孔层的树脂的溶剂量,可以调整在电解液中浸渍后的多孔层的空隙率、平均细孔径。

[0622] [3.非水二次电池]

[0623] 本发明的非水二次电池只要是通过锂的嵌入·脱嵌得到电动势的非水系二次电池并具备层叠有正极片、负极片和本发明的非水系二次电池用间隔件的层叠体即可,其它构成没有特别限定。非水二次电池具有在负极片与正极片隔着上述非水系二次电池用间隔件对置的结构体中浸渗有电解液的电池要素被封入外装材料内的结构。非水二次电池适合于非水电解质二次电池、尤其锂离子二次电池。需要说明的是,嵌入是指吸收、负载、吸附或插入,是指锂离子进入正极等电极的活性物质的现象。使用上述的本发明的非水系二次电池用间隔件制造的非水二次电池由于间隔件的操作性优异,因而制造成品率高。

[0624] 正极片可以为包含正极活性物质和粘结剂树脂的活性物质层被成形在集电体上的结构。活性物质层还可以含有导电助剂。

[0625] 作为正极活性物质,例如可以举出含锂过渡金属氧化物等,具体可以举出 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 等。

[0626] 作为粘结剂树脂,例如可以举出聚偏氟乙烯系树脂等。

[0627] 作为导电助剂,例如可以举出乙炔黑、科琴黑、石墨粉末之类碳材料。

[0628] 作为集电体,例如可以举出厚度 $5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 的铝箔、钛箔、不锈钢箔等。

[0629] 负极片可以为包含负极活性物质和粘结剂树脂的活性物质层被成形在集电体上

的结构。活性物质层还可以包含导电助剂。作为负极活性物质,可以举出可电化学性地吸藏锂的材料,具体来说,例如可以举出碳材料;硅、锡、铝等与锂的合金;等。

[0630] 作为粘结剂树脂,例如可以举出聚偏氟乙烯系树脂、丁苯橡胶等。本发明的间隔件即便在使用丁苯橡胶作为负极粘结剂的情况下也可确保对负极的充分的接合性。

[0631] 作为导电助剂,例如可以举出乙炔黑、科琴黑、石墨粉末之类碳材料。

[0632] 作为集电体,例如可以举出厚度 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的铜箔、镍箔、不锈钢箔等。另外,也可以使用金属锂箔作为负极代替上述负极。

[0633] 电解液是在非水系溶剂中溶解有锂盐的溶液。作为锂盐,例如可以举出 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等。

[0634] 作为非水系溶剂,包括所有通常用在非水二次电池中的溶剂,不限于上述的混合溶剂(碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30)。

[0635] 例如可以举出碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、氟碳酸乙烯酯、二氟碳酸乙烯酯等环状碳酸酯;碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯及其氟取代物等链状碳酸酯; γ -丁内酯、 γ -戊内酯等环状酯;等,这些可以单独使用也可以混合使用。

[0636] 作为电解液,优选为在环状碳酸酯和链状碳酸酯按质量比(环状碳酸酯/链状碳酸酯)20/80 $\sim$ 40/60(更优选为30/70)混合而成的溶剂中溶解0.5M $\sim$ 1.5M锂盐而得的物质。

[0637] 作为外装材料,可以举出金属罐、铝层压膜制包装等。电池的形状有方形、圆筒形、纽扣形等。

[0638] 非水二次电池例如可以如下制造:使在正极片与负极片之间配置有上述间隔件的层叠体中浸渗电解液后容纳于外装材料(例如铝层压膜制包装)中,从上述外装材料之上对上述层叠体进行压制,由此进行制造。

[0639] 另外,使用聚偏氟乙烯系树脂作为上述非水系二次电池用间隔件的情况下,该间隔件可以通过与电极重叠来进行接合。因此,在电池制造中上述压制并非必需的工序,但为了提高电极与间隔件的接合性,优选进行压制。为了进一步提高电极与间隔件的接合性,压制优选为在进行加热的同时进行的压制(热压)。

[0640] 在正极片与负极片之间配置间隔件的方式可以是将正极片、间隔件、负极片依次各层叠至少1层的方式(所谓的堆叠方式),也可以是将正极片、间隔件、负极片、间隔件依次重叠,沿长度方向卷绕的方式。

[0641] [其它实施方式]

[0642] 在上述说明中,制造在多孔质基材上形成有多孔层的非水二次电池用间隔件,以夹着该非水二次电池用间隔件的方式重叠正极片和负极片,由此制造包含非水二次电池用间隔件和电极的层叠体。然而,本发明的非水二次电池的制造方法不限于此。

[0643] 例如,可以通过将溶解有形成多孔层的树脂的溶液涂布在正极片或负极片的至少一个面上来形成多孔层。作为该形成方法,可以使用上述方法(1) $\sim$ (3)中的任一种。然后,通过以夹着多孔质基材的方式层叠正极片和负极片并进行热压,由此制造包含非水二次电池用间隔件和电极的层叠体。此时,对于形成有多孔层的电极片,多孔层可以按照与多孔质基材对置的方式配置。由此,可以制造层叠有电极、多孔层、多孔质基材、(多孔层)、电极的层叠体。其结果,在电极与多孔质基材之间配置多孔层,可以在确保多孔质基材与电极的密合性的同时提高循环特性。

[0644] 实施例

[0645] [关于发明1的实施例]

[0646] (多孔质膜的平均细孔径(C))

[0647] 使用PMI公司制Perm-Porometer (型号:CFP-1500A) 测定平均细孔径(C)。在此,测定中使用PMI公司制GalWick (商品名) 作为试验液,测定了多孔质膜的下述(i)和(ii)所述的曲线。

[0648] (i) 浸渍在试验液中的状态的压力-流量曲线

[0649] (ii) 为在干燥的状态下测定的流量的1/2时的压力-流量曲线

[0650] 基于(i)和(ii)的曲线的交点处的压力P的值,使用以下式(3)算出多孔质膜的平均细孔径(C)。

[0651] $(C) = 4\cos\theta r/P \dots (3)$

[0652] 此处,(C)表示平均细孔径(μm),r表示试验液的表面张力(N/m),P表示上文所示的交点的压力(Pa),以及 θ 表示多孔质膜与试验液的接触角($^\circ$)。

[0653] (多孔质膜的空隙率(D))

[0654] 将多孔质膜裁切成一边的长度为10cm的正方形,测定该裁切后的小片的重量:W(g)和厚度:E(cm)。基于所测定的重量(W)和厚度(E)、以及多孔质膜的真比重 ρ (g/cm^3),使用以下式(4)算出多孔质膜的空隙率(D)。

[0655] $\text{空隙率}(D) = 1 - \{ (W/\rho) \} / (10 \times 10 \times E) \dots (4)$

[0656] (间隔件的制造)

[0657] [实施例1]

[0658] 将偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HEP)共聚物按7重量%的浓度溶解于N-甲基吡咯烷酮,制成了涂布液。将该涂布液涂布于膜厚为 $17\mu\text{m}$ 且具有以下表1所示的平均细孔径(C)和空隙率(D)、 $(C)/(D) = 0.08$ 的聚乙烯多孔质膜(基材)的单面,浸渍于异丙醇,由此使由聚偏氟乙烯系树脂(PVDF-HEP共聚物)构成的多孔质层析出。此外,通过对在其表面形成有上述多孔质层的聚乙烯多孔质膜进行干燥,得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由聚偏氟乙烯系树脂(PVDF-HEP共聚物)构成的多孔质层的层叠体。

[0659] [实施例2]

[0660] 使用聚偏氟乙烯(PVDF)树脂代替PVDF-HEP共聚物,除此以外,与实施例1同样地进行,得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由PVDF构成的多孔质层的层叠体。

[0661] [实施例3]

[0662] 使用三井化学制聚烯烃水性分散液CHEMIPEARL W401代替PVDF-HEP共聚物,除此以外,与实施例1同样地进行,得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由三井化学制聚烯烃水性分散液CHEMIPEARL W401构成的多孔质层的层叠体。

[0663] [实施例4]

[0664] 作为基材,使用具有以下表1所示的平均细孔径(C)和空隙率(D)且 $(C)/(D) = 0.13$ 的聚乙烯多孔质膜代替 $(C)/(D) = 0.08$ 的聚乙烯多孔质膜,除此以外,与实施例1同样地进行,得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由PVDF-HEP共聚物构成的多孔质层的层叠体。

[0665] [比较例1]

[0666] 作为基材,使用具有以下表1所示的平均细孔径(C)和空隙率(D)且 $(C)/(D) = 0.18$

的聚乙烯多孔质膜代替(C)/(D)=0.08的聚乙烯多孔质膜,除此以外,与实施例1同样地进行,得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由PVDF-HEP共聚物构成的多孔质层的层叠体。

[0667] [比较例2]

[0668] 使用羧甲基纤维素(CMC)代替PVDF-HEP共聚物,除此以外,与实施例1同样地进行,得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由CMC构成的多孔质层的层叠体。

[0669] [比较例3]

[0670] 使用三井化学制聚烯烃水性分散液CHEMIPEARL S300代替PVDF-HEP共聚物,除此以外,与实施例1同样地进行,得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由三井化学制聚烯烃水性分散液CHEMIPEARL S300构成的多孔质层的层叠体。

[0671] [比较例4]

[0672] 使用三井化学制聚烯烃水性分散液CHEMIPEARL S600代替PVDF-HEP共聚物,除此以外,与实施例1同样地进行,得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由三井化学制聚烯烃水性分散液CHEMIPEARL S600构成的多孔质层的层叠体。

[0673] [比较例5]

[0674] 作为基材,使用具有以下表1所示的平均细孔径(C)和空隙率(D)且(C)/(D)=0.16的聚乙烯多孔质膜代替(C)/(D)=0.08的聚乙烯多孔质膜,除此以外,与实施例1同样地进行,得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由PVDF-HEP共聚物构成的多孔质层的层叠体。

[0675] (临界表面张力试验)

[0676] 对于在实施例1~6和比较例1~5中得到的各层叠体,以该层叠体的上述多孔质层(涂布层)的最外表面作为对象,在25℃的环境下使用共和界面化学制的接触角计Drop Master 500,使用纯水和碳酸丙烯酯作为溶剂,测定各溶剂的接触角 θ ,通过Zisman plot算出临界表面张力(A)。另外,用同样的方法,算出从上述层叠体剥离上述多孔质层(涂布层)后的上述多孔质膜(基材)的剥离了上述多孔质层(涂布层)的一侧的表面的临界表面张力(B)。

[0677] (电解液渗透试验)

[0678] 对于在实施例1~4和比较例1~5中得到的各层叠体,如图2所示,将所得到的层叠体以多孔质层作为上部,使用双面胶带固定在玻璃板上后,在露点为-20℃的环境下使用移液器由上述多孔质层的上方滴加电解液(碳酸二乙酯(DEC))2 μ l。接着,将从滴加后起至滴加的液面的光泽消失为止的时间,作为上述滴加的电解液渗透至上述层叠体内部的时间(以下称为渗透时间)进行测定。

[0679] (测定结果)

[0680] 对于在实施例1~4和比较例1~5中得到的各层叠体,将所使用的基材(多孔质膜)的平均细孔径(C)、空隙率(D)、和平均细孔径(C)/空隙率(D)、以及所得到的层叠体的临界表面张力(A)、临界表面张力(B)及其差值((A)-(B))以及渗透时间的测定结果汇总示于表1中。

[0681] 【表1】

[0682] 表1:基材(多孔质膜)和层叠体的性质、以及渗透试验的结果

[0683]

	基材(多孔质膜)			临界表面张力 $\gamma_c(\text{mN/m})$			渗透试验
	平均细孔径 (C) (μm)	空隙率 (D)	平均细孔径 (C)/ 空隙率(D)	涂布层 (A)	涂布层 剥离后基材 (B)	差 (A)-(B)	
实施例 1	0.035	0.44	0.08	40	27.8	12.2	21
实施例 2	0.035	0.44	0.08	40.2	35.3	4.9	21
实施例 3	0.035	0.44	0.08	29.7	14.3	15.4	22
实施例 4	0.040	0.30	0.13	39	20.1	18.9	28
比较例 1	0.096	0.54	0.18	40.2	15.4	24.8	57
比较例 2	0.035	0.44	0.08	14.1	15.9	-1.8	297
比较例 3	0.035	0.44	0.08	21.9	25.8	-3.9	140
比较例 4	0.035	0.44	0.08	20.4	24.1	-3.7	380
比较例 5	0.063	0.39	0.16	38.8	16.3	22.5	51

[0684] 在实施例1~4中得到的层叠体满足下述式(1)的关系。

[0685] $0\text{mN/m} \leq (A) - (B) \leq 20\text{mN/m} \dots (1)$

[0686] 另一方面,在比较例1~5中得到的层叠体不满足上述式(1)的关系。

[0687] 另外,在实施例1~4和比较例2~4中得到的层叠体满足下述式(2)的关系。

[0688] $(C) / (D) \leq 0.13 \dots (2)$

[0689] 另一方面,在实施例6、比较例1和比较例5中得到的层叠体不满足上述式(2)的关系。

[0690] 若将在实施例1~4中得到的层叠体的渗透时间与在比较例1~5中得到的层叠体的渗透时间相比较,可知在实施例1~4中得到的层叠体的渗透时间更短。即,可知满足上述式(1)的层叠体与不满足上述式(1)的层叠体相比,电解液的渗透更容易。

[0691] 另外,若将在实施例1中得到的层叠体的渗透时间、与在多孔质膜的(C)/(D)不同但多孔质层的构成要素相同的实施例4以及在比较例1和比较例5中得到的层叠体的渗透时间相比较,可知,多孔质膜中的平均细孔径(C)/空隙率(D)的值小时,渗透时间短,电解液容易渗透。

[0692] [关于发明2的实施例]

[0693] (多孔质膜的平均细孔径(C))

[0694] 使用PMI公司制Perm-Porometer(型号:CFP-1500A)测定平均细孔径(C)。在此,测定中使用PMI公司制GalWick(商品名)作为试验液,测定了多孔质膜的下述(i)和(ii)所述的曲线。

[0695] (i) 浸渍在试验液中的状态的压力-流量曲线

[0696] (ii) 为在干燥的状态下测定的流量的1/2时的压力-流量曲线

[0697] 基于(i)和(ii)的曲线的交点处的压力P的值,使用以下式(3)算出多孔质膜的平均细孔径(C)。

[0698] $(C) = 4\cos\theta r / P \dots (3)$

[0699] 此处,(C)表示平均细孔径(μm),r表示试验液的表面张力(N/m),P表示上文所示的交点的压力(Pa),以及 θ 表示多孔质膜与试验液的接触角($^\circ$)。

[0700] (多孔质膜的空隙率(D))

[0701] 将多孔质膜裁切成一边的长度为10cm的正方形,测定该裁切后的小片的重量:W(g)和厚度:E(cm)。基于所测定的重量(W)和厚度(E)、以及多孔质膜的真比重 ρ (g/cm³),使用以下式(4)算出多孔质膜的空隙率(D)。

[0702] 空隙率(D) = $1 - \{ (W/\rho) \} / (10 \times 10 \times E) \dots (4)$

[0703] (间隔件的制造)

[0704] [实施例5]

[0705] 制作将全芳香族聚酰胺(芳酰胺树脂)按7重量%的浓度溶于N-甲基吡咯烷酮且分散有氧化铝粒子的涂布液。将该涂布液涂布于膜厚为17 μ m且具有以下表2所示的平均细孔径(C)和空隙率(D)、(C)/(D)=0.08的聚乙烯多孔质膜(基材)的单面,浸渍于异丙醇中,由此使由在芳酰胺树脂基体中分散有氧化铝粒子的树脂构成的多孔质层析出。此外,对在其表面析出有上述多孔质层的聚乙烯多孔质膜进行干燥,由此得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由在芳酰胺树脂基体中分散有氧化铝粒子的树脂构成的多孔质层的层叠体。

[0706] [实施例6]

[0707] 使用聚偏氟乙烯系树脂(偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HEP)共聚物)代替芳酰胺树脂和氧化铝粒子,除此以外,与实施例5同样地进行,得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由聚偏氟乙烯系树脂(PVDF-HEP共聚物)构成的多孔质层的层叠体。

[0708] [实施例7]

[0709] 作为基材,使用具有以下表2所示的平均细孔径(C)和空隙率(D)且(C)/(D)=0.13的聚乙烯多孔质膜代替(C)/(D)=0.08的聚乙烯多孔质膜,除此以外,与实施例6同样地进行,得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由聚偏氟乙烯系树脂(PVDF-HEP共聚物)构成的多孔质层的层叠体。

[0710] [比较例6]

[0711] 作为基材,使用具有以下表2所示的平均细孔径(C)和空隙率(D)且(C)/(D)=0.16的聚乙烯多孔质膜代替(C)/(D)=0.08的聚乙烯多孔质膜,除此以外,与实施例6同样地进行,得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由聚偏氟乙烯系树脂(PVDF-HEP共聚物)构成的多孔质层的层叠体。

[0712] [比较例7]

[0713] 作为基材,使用具有以下表2所示的平均细孔径(C)和空隙率(D)且(C)/(D)=0.18的聚乙烯多孔质膜代替(C)/(D)=0.08的聚乙烯多孔质膜,除此以外,与实施例6同样地进行,得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由聚偏氟乙烯系树脂(PVDF-HEP共聚物)构成的多孔质层的层叠体。

[0714] [比较例8]

[0715] 向在20重量%乙醇水溶液中溶解有羧甲基纤维素钠(CMC、第一工业制药株式会社制:Cellogen 3H)的CMC溶液(CMC浓度:0.70重量%)100重量份中添加氧化铝(AKP3000、住友化学株式会社制)25重量份,制成了混合的涂布液。通过将该涂布液涂布于具有以下表2所示的平均细孔径(C)和空隙率(D)且(C)/(D)=0.18的聚乙烯多孔质膜(基材)的单面并进行干燥,由此得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由氧化铝和CMC构成的多孔质层的层叠体。

[0716] [比较例9]

[0717] 作为基材,使用具有以下表2所示的平均细孔径(C)和空隙率(D)且 $(C)/(D)=0.08$ 的聚乙烯多孔质膜代替 $(C)/(D)=0.18$ 的聚乙烯多孔质膜,除此以外,与比较例8同样地进行,得到了在聚乙烯多孔质膜的表面形成有由氧化铝和CMC构成的多孔质层的层叠体。

[0718] (绝缘耐力试验)

[0719] 对于在实施例5~7和比较例6~9中得到的层叠体,使用日本tecnaart制的脉冲绝缘试验机IMP3800K以如下步骤进行多孔质层和多孔质膜的绝缘耐力试验。

[0720] (i) 在上部圆柱电极 $\phi 25\text{mm}$ 、下部圆柱电极 $\phi 75\text{mm}$ 之间夹着作为测定对象的层叠体。

[0721] (ii) 通过在位于装置内部的电容器中积蓄电荷,对位于电连接于该内部电容器的上部电极与下部电极之间的上述层叠体从0V起沿直线上施加电压。

[0722] (iii) 施加电压直至发生绝缘破坏、即检测到电压下降为止,测定检测到上述电压下降的电压,作为绝缘破坏电压。

[0723] (iv) 将绝缘破坏电压相对于层叠体的多孔质层的树脂每单位面积的重量进行绘制,根据线性拟合出的直线的斜率算出绝缘耐力。

[0724] (耐电压不良数判定试验)

[0725] 对于在实施例5~7和比较例6~9中得到的层叠体,将各层叠体裁切成 $13\text{cm}\times 13\text{cm}$ 的尺寸,使用菊水电子工业株式会社制的耐电压试验机TOS-9201实施了耐电压试验。上述耐电压试验的试验条件如下所述。

[0726] (i) 在上部圆柱电极 $\phi 25\text{mm}$ 、下部圆柱电极 $\phi 75\text{mm}$ 之间夹着作为测定对象的层叠体。

[0727] (ii) 在上述电极间,以升压速度 40V/s 升压至800V后,将该电压(800V)维持60秒钟。

[0728] (iii) 在同一层叠体内的25处用与(i)、(ii)所述的方法同样的方法进行了耐电压试验。

[0729] (iv) 使用数字静态相机对于(iii)所述的耐电压试验之后的层叠体拍摄照片。

[0730] (v) 将在(iv)中拍摄的照片的数据读入个人电脑,使用美国国立卫生研究所(NIH: National Institutes of Health)发行的图像分析免费软件IMAG EJ,进行耐电压不良数判定,算出缺损部位的个数。

[0731] (测定结果)

[0732] 对于在实施例5~7和比较例6~9中得到的各层叠体,将所使用的基材(多孔质膜)的平均细孔径(C)、空隙率(D)和平均细孔径(C)/空隙率(D)、以及所得到的层叠体中的多孔质层的绝缘耐力(A)和多孔质膜的绝缘耐力(B)、以及耐电压不良数判定试验的测定结果汇总示于表2中。

[0733] 【表2】

[0734] 表2:基材(多孔质膜)和层叠体的性质、以及耐电压不良数判定试验的结果

[0735]

	基材(多孔质膜)			绝缘强度试验($V \cdot m^2/g$)		耐电压试验不良
	平均细孔径(C)[μm]	空隙率(D)	平均细孔径(C)/空隙率(D)	绝缘强度(A) 多孔质层	绝缘强度(B) 多孔质聚烯烃膜	缺损数
实施例 5	0.035	0.44	0.08	690	176	3
实施例 6	0.035	0.44	0.08	270	176	5
实施例 7	0.040	0.30	0.13	270	176	22
比较例 6	0.063	0.39	0.16	270	176	36
比较例 7	0.096	0.54	0.18	270	254	77
比较例 8	0.096	0.54	0.18	21	254	200
比较例 9	0.035	0.44	0.08	21	176	46

[0736] 由实施例6、7与比较例6、7的比较可知,在具备同样绝缘耐力的层叠体中,(C)/(D)小时,耐电压试验中的缺损数的数量减少,尤其(C)/(D)为0.13以下的情况下,缺损数为作为优选的范围的30个以下。

[0737] 由实施例5~7与比较例7、8的比较可知,满足以下式(1)的层叠体与不满足式(1)的层叠体相比,缺损数减少。

[0738] $(A) > (B) \dots (1)$

[0739] 由实施例5与实施例6、7的比较可知,满足 $(A) > 2 \times (B)$ 的在实施例5中得到的层叠体与不满足 $(A) > 2 \times (B)$ 的在实施例6、7中得到的层叠体相比,缺损数进一步减少。

[0740] [关于发明3的实施例]

[0741] 在以下的各实施例、比较例和参考例中,层叠体的吸湿性、卷曲特性等物性用以下的方法进行测定。

[0742] (1) 层叠体的吸湿性

[0743] • 层叠体的含水率:

[0744] 将层叠体裁切出三张 $8cm \times 8cm$ 见方的正方形,在室温下、露点为 $20^\circ C$ 下以及露点为 $-30^\circ C$ 下保持1天后,使用微量水分测定装置(Mitsubishi Chemical Analytech制;CA-200、VA-230),测定在 $200mL/min$ 的流速的氮气流下加热至 $150^\circ C$ 后检测到的水分量。求出上述水分量相对于在 $150^\circ C$ 加热前的层叠体的总重量的比例作为含水率(质量%)。

[0745] • 含水率差:

[0746] 将从在露点 $20^\circ C$ 下的含水率减去在露点 $-30^\circ C$ 下的含水率后的值作为含水率差。

[0747] • 在特定露点下的聚烯烃多孔膜(第1多孔层)与涂布膜(第2多孔层)之间的含水量差:

[0748] 对于在露点 $20^\circ C$ 下的聚烯烃多孔膜和涂布膜各自的含水率,乘以每1平方米的聚烯烃重量或涂布膜重量,算出聚烯烃多孔膜和涂布膜各自每1平方米的含水量,将这些差的绝对值作为聚烯烃多孔膜与涂布膜之间的含水量差。

[0749] (2) 第2多孔层的表面的 $0.5\mu m^2$ 以上的孔的开孔部的面积的测定

[0750] 使用扫描电子显微镜(株式会社日立高新技术制、SU1510),以2000倍观察第2多孔

层的表面,对于其图像,使用美国国立卫生研究所(NIH:National Institutes of Health)发行的图像分析的免费软件IMAGEJ,孔以可检测的亮度进行分离。为了可以将孔内全部检测为孔面积,填充位于孔内的亮度的坑。之后,根据测定范围,检测全部面积为 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上的孔,算出其面积的合计。由测定范围的总面积算出面积为 $0.5\mu\text{m}^2$ 以上的孔所占的比例。

[0751] (3) 卷曲测定

[0752] 将层叠体裁成 $8\text{cm}\times 8\text{cm}$ 见方的正方形,在室温下、露点为 -30°C 下保持一天后,测定端部的翘起的高度。另外,按照以下标准判断外观。需要说明的是,C表示完全卷曲的状态,优选A和B的状态,A为最优选的状态。

[0753] • A:端部无翘起。

[0754] • B:端部有翘起,但端部以外的大部分为无翘起的平坦状态。

[0755] • C:两端部相接近、卷成筒状的状态。

[0756] (实施例8)

[0757] 以 65°C 、30分钟的条件进行搅拌,使PVDF系树脂(ARKEMA公司制;商品名“KYNAR2801”)按照固体成分为7质量%的方式溶于N-甲基-2-吡咯烷酮(以下有时也称作“NMP”)。将所得到的溶液作为涂布液,通过刮刀法涂布在聚乙烯的多孔膜(厚度 $17\mu\text{m}$ 、空隙率36%)上,使得涂布液中的PVDF系树脂在每1平方米为1.0g。将作为所得到的涂布物的层叠体在保持涂膜为NMP湿润状态下浸渍于2-丙醇中,在 25°C 静置5分钟,得到了层叠多孔质膜(1-i)。将所得到的层叠多孔质膜(1-i)在浸渍溶剂湿润状态下进一步浸渍在另外的2-丙醇中,在 25°C 中静置5分钟,得到了层叠多孔质膜(1-ii)。使所得到的层叠多孔质膜(1-ii)在 65°C 干燥5分钟,得到了涂布间隔件(1)。将所得到的涂布间隔件(1)的评价结果示于表3中。需要说明的是,涂布间隔件(1)所具有的第2多孔层具有直径 $1\mu\text{m}$ 以下的骨架以三维网状连接的结构。

[0758] (实施例9)

[0759] 将涂布液中的PVDF系树脂在每1平方米的量变更为3.0g,除此以外,以与实施例8同样的方法得到了涂布间隔件(2)。将所得到的涂布间隔件(2)的评价结果示于表3中。需要说明的是,涂布间隔件(2)所具有的第2多孔层具有直径 $1\mu\text{m}$ 以下的骨架以三维网状连接的结构。

[0760] (比较例10)

[0761] 在氧化铝微粒(住友化学公司制;商品名“AKP3000”)100重量份、羧甲基纤维素(Daicel finechem制;编号1110)3重量份的混合物中添加水使得固体成分达到29质量%,将所得到的混合物利用自转公转混合器“去泡搅拌太郎”(株式会社thinky制;注册商标)在室温下、2000rpm、30秒的条件下搅拌混合2次。在所得到的混合物中加入2-丙醇14质量份进行混合,得到了固体成分为28质量%的涂布液。将所得到的涂布液通过刮刀法涂布于实施电晕处理 $20\text{W}/(\text{m}^2/\text{分钟})$ 后的聚乙烯的多孔膜(厚度 $17\mu\text{m}$ 、空隙率36%)上,使得涂布液中的氧化铝微粒与羧甲基纤维素的重量之和为每1平方米7.0g。将作为所得到的涂布物的层叠体在 65°C 干燥5分钟,得到了层叠多孔质膜(3)。将所得到的层叠多孔质膜(3)的评价结果示于表3中。需要说明的是,层叠多孔质膜(3)所具有的第2多孔层没有直径 $1\mu\text{m}$ 以下的骨架以三维网状连接的结构。

[0762] (比较例11)

[0763] 以65℃、30分钟的条件进行搅拌,使PVDF系树脂(ARKEMA公司制;商品名“KYNAR2801”)溶于二甲基乙酰胺/三丙二醇=7/3[WR]的混合溶剂中,使得固体成分达到7质量%。将所得到的溶液作为涂布液,通过刮刀法涂布于聚乙烯的多孔膜(厚度17μm、空隙率36%)上,使得涂布液中的PVDF系树脂在每1平方米为1.0g。将作为所得到的涂布物的层叠体在保持涂膜为混合溶剂湿润状态下浸渍在水/二甲基乙酰胺/三丙二醇=57/30/13[WR]中,在25℃静置5分钟,得到了层叠多孔质膜(2-i)。将所得到的层叠多孔质膜(2-i)在浸渍溶剂湿润状态下进一步浸渍于另外的2-丙醇中,在25℃静置5分钟,得到了层叠多孔质膜(2-ii)。使所得到的层叠多孔质膜(2-ii)在65℃干燥5分钟,得到了涂布间隔件(4)。将所得到的涂布间隔件(4)的评价结果示于表3中。需要说明的是,涂布间隔件(4)所具有的第2多孔层具有直径1μm以下的骨架以三维网状连接的结构。

[0764] (比较例12)

[0765] 除了使层叠多孔质膜(2-ii)在65℃干燥1小时这一点以外,以与比较例11同样的方法得到了涂布间隔件(5)。将所得到的涂布间隔件(5)的评价结果示于表3中。需要说明的是,涂布间隔件(5)所具有的第2多孔层具有直径1μm以下的骨架以三维网状连接的结构。

[0766] (比较例13)

[0767] 以40℃、30分钟的条件进行搅拌,使PVDF系树脂(ARKEMA公司制;商品名“KYNAR2801”)溶于丙酮(良溶剂)/2-丙醇(不良溶剂)/水=130/10/5[WR]的混合溶剂中,使得固体成分达到7质量%。将所得到的溶液作为涂布液,通过刮刀法涂布于聚乙烯的多孔膜(厚度17μm、空隙率36%)上,使得涂布液中的PVDF系树脂在每1平方米为1.0g。使作为所得到的涂布物的层叠体在调整为湿度40%的箱内于25℃干燥5分钟,得到了涂布间隔件(6)。将所得到的涂布间隔件(6)的评价结果示于表3中。

[0768] (参考例1)

[0769] 将在实施例8和9以及比较例10、11、12和13中使用的聚乙烯的多孔膜的评价结果示于表3中。

[0770] 【表3】

[0771]

	隔膜含水率 (重量 ppm)		含水率差 (重量 ppm)	露点 20℃下的 第1多孔层与 第2多孔层的 含水量差 (mg/m ²)	第2多孔层 表面处的 0.5μm ² 以上的 孔所占的比例	卷曲
	露点 -30℃	露点 20℃				
实施例8	161	445	284	4	3%	A
实施例9	253	577	324	2	26%	A
比较例10	926	2632	1706	35	-	C
比较例11	152	4946	4794	46	-	C
比较例12	88	2215	2127	16	-	B
比较例13	60	579	519	3	61%	B
参考例	33	450	417	-	-	A

[0772] [关于发明4的实施例]

[0773] <间隔件的制作>

[0774] 如下述那样,制作了实施例10~13和比较例14~18的非水二次电池用间隔件。

[0775] (实施例10)

[0776] 以65℃、30分钟的条件进行搅拌,使PVDF系树脂(ARKEMA公司制;商品名“KYNAR2801”)溶于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),使得固体成分达到7质量%。将所得到的溶液作为涂布液,通过刮刀法涂布于包含聚乙烯的多孔质基材(厚度12μm、空隙率0.44(44体积%)、平均细孔径(C)/空隙率(D)=0.08)上,使得涂布液中的PVDF系树脂含量在每1平方米为1.0g。将所得到的涂布物在保持涂膜为NMP湿润状态下浸渍于2-丙醇中,在25℃静置5分钟,得到了层叠多孔质膜(1-i)。将所得到的层叠多孔质膜(1-i)在浸渍溶剂湿润状态下进一步浸渍于另外的2-丙醇中,在25℃静置5分钟,得到了层叠多孔质膜(1-ii)。使所得到的层叠多孔质膜(1-ii)在65℃干燥5分钟,得到了实施例10的非水二次电池用间隔件。

[0777] 将实施例10的非水二次电池用间隔件在将浓度1.0摩尔/升的LiPF₆溶于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂后的25℃的电解液中浸渍24小时后,包含上述PVDF系树脂的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积为0.8cm³。

[0778] (实施例11)

[0779] 使用包含不同的聚乙烯的多孔质基材(厚度9μm、空隙率0.35(35体积%)、平均细孔径(C)/空隙率(D)=0.13)替换实施例10的多孔质基材,除了这一点以外,在与实施例10相同的条件下得到了实施例11的非水二次电池用间隔件。

[0780] 将实施例11的非水二次电池用间隔件在将浓度1.0摩尔/升的LiPF₆溶于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中的25℃的电解液中浸渍24小时后,包含上述PVDF系树脂的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积为0.8cm³。

[0781] (实施例12)

[0782] 使用PVDF系树脂(ARKEMA公司制;商品名“KYNAR2500”)替换PVDF系树脂(ARKEMA公司制;商品名“KYNAR2801”),除此以外,在与实施例10相同的条件下得到了实施例12的非水二次电池用间隔件。

[0783] 将实施例12的非水二次电池用间隔件在将浓度1.0摩尔/升的LiPF₆溶于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中的25℃的电解液中浸渍24小时后,包含上述PVDF系树脂的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积为1.3cm³。

[0784] (实施例13)

[0785] 使用将PVDF系树脂(ARKEMA公司制;商品名“KYNAR2801”)和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物系树脂按70:30的比例混合的树脂替换PVDF系树脂(ARKEMA公司制;商品名“KYNAR2801”),除此以外,在与实施例10相同的条件下得到了实施例13的非水二次电池用间隔件。

[0786] 将实施例13的非水二次电池用间隔件在将浓度1.0摩尔/升的LiPF₆溶于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中的25℃的电解液中浸渍24小时后,包含PVDF系树脂和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物系树脂的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积为4.3cm³。

[0787] (比较例14)

[0788] 使用包含不同的聚乙烯的多孔质基材(厚度16μm、空隙率0.39(39体积%)、平均细

孔径(C)/空隙率(D)=0.16)代替实施例10的多孔质基材,除这一点以外,在与实施例10相同的条件下得到了比较例14的非水二次电池用间隔件。

[0789] 将比较例14的非水二次电池用间隔件在将浓度1.0摩尔/升的 LiPF_6 溶于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中的25℃的电解液中浸渍24小时后,包含PVDF系树脂的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积为 0.8cm^3 。

[0790] (比较例15)

[0791] 使用包含不同的聚乙烯的多孔膜(厚度 $17\mu\text{m}$ 、空隙率0.54(54体积%)、平均细孔径(C)/空隙率(D)=0.18)替换实施例10的多孔质基材,除这一点以外,在与实施例10相同的条件下得到了比较例15的非水二次电池用间隔件。

[0792] 将比较例15的非水二次电池用间隔件在将浓度1.0摩尔/升的 LiPF_6 溶于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中的25℃的电解液中浸渍24小时后,包含PVDF系树脂的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积为 0.8cm^3 。

[0793] (比较例16)

[0794] 使用将PVDF系树脂(ARKEMA公司制;商品名“KYNAR2801”)和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物系树脂按55:45的比例混合的树脂替换PVDF系树脂(ARKEMA公司制;商品名“KYNAR2801”),除此以外,在与实施例10相同的条件下得到了比较例16的非水二次电池用间隔件。

[0795] 将比较例16的非水二次电池用间隔件在将浓度1.0摩尔/升的 LiPF_6 溶于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中的25℃的电解液中浸渍24小时后,包含PVDF系树脂和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物系树脂的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积为 6cm^3 。

[0796] (比较例17)

[0797] 除了使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物系树脂替换PVDF系树脂(ARKEMA公司制;商品名“KYNAR2801”),除此以外,在与实施例10相同的条件下得到了比较例17的非水二次电池用间隔件。

[0798] 将比较例17的非水二次电池用间隔件在将浓度1.0摩尔/升的 LiPF_6 溶于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中的25℃的电解液中浸渍24小时后,包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物系树脂的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积为 12cm^3 。

[0799] (比较例18)

[0800] 除了使PVDF系树脂(ARKEMA公司制;商品名“KYNAR2801”)的固体含量浓度为0.3质量%以外,在与实施例10相同的条件下得到了比较例18的非水二次电池用间隔件。

[0801] 将比较例18的非水二次电池用间隔件在将浓度1.0摩尔/升的 LiPF_6 溶于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中的25℃的电解液中浸渍24小时后,包含PVDF系树脂的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积为 0.03cm^3 。

[0802] <非水电解液二次电池的制作>

[0803] 接着,使用如上进行而制作的实施例10~13和比较例14~18的各个非水二次电池用间隔件,如下制作了非水二次电池。

[0804] (正极)

[0805] 使用通过将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /导电材料/PVDF(重量比92/5/3)涂布于铝箔而制造的市售的正极。对于上述正极,按照形成有正极活性物质层的部分的尺寸为 $40\text{mm} \times 35\text{mm}$ 、并且在其外周以宽度13mm残留有未形成正极活性物质层的部分的方式,对铝箔进行裁切,作为正极。正极活性物质层的厚度为 $58\mu\text{m}$ 、密度为 $2.50\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0806] (负极)

[0807] 使用通过将石墨/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。对于上述负极,按照形成有负极活性物质层的部分的尺寸为 $50\text{mm} \times 40\text{mm}$ 、并且在其外周以宽度13mm残留有未形成负极活性物质层的部分的方式,对铜箔进行裁切,作为负极。负极活性物质层的厚度为 $49\mu\text{m}$ 、密度为 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0808] (组装)

[0809] 通过在层压袋内依次层叠(配置)上述正极、非水二次电池用间隔件和负极,得到了非水电解液二次电池用部件。此时,按照正极的正极活性物质层的主面的全部被包含在负极的负极活性物质层的主面的范围中(在主面重叠)的方式配置正极和负极。

[0810] 接着,将上述非水电解液二次电池用部件放入层叠铝层和热封层层叠而成的袋中,进而在该袋中加入非水电解液0.25mL。上述非水电解液使用将浓度1.0摩尔/升的 LiPF_6 溶于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中的 25°C 的电解液。并且,通过边对袋内进行减压边对该袋进行热封,制作了非水二次电池。

[0811] 对于在比较例18以外的非水二次电池用间隔件,可以通过上述方法制作非水二次电池,但比较例18的非水二次电池用间隔件不能与电极密合,未能制作非水二次电池。如此,对于电解液浸渍后的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积小于 0.05cm^3 的比较例18的非水二次电池用间隔件而言,确认到无法确保与电极的密合性。另一方面,对于在比较例18以外的实施例10~13和比较例14~17的非水二次电池用间隔件而言,电解液浸渍后的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积为 0.05cm^3 以上,确认到可以确保与电极的密合性。

[0812] <循环试验>

[0813] 对于未经充放电循环的新的非水二次电池,将在 25°C 、电压范围:4.1~2.7V、电流值:0.2C(将基于1小时率的放电容量的额定容量以1小时放电的电流值作为1C,下同)作为1个循环,进行4个循环的初始充放电。

[0814] 接着,在 55°C 根据下式算出初始电池特性维持率。

[0815] 初始电池特性维持率(%) = (20C放电容量/0.2C放电容量) $\times$ 100

[0816] 接着,将在 55°C 从充电状态50%起以充电电流值:1.0C、放电电流值:10C的恒电流以充放电容量达到4mAh的方式进行充放电作为1个循环,进行了100个循环的充放电。并且根据下式,算出100个循环后的电池特性维持率。在表4中示出结果。

[0817] 电池特性维持率(%) = (第100个循环的20C放电容量/第100个循环的0.2C放电容量) $\times$ 100

[0818] 【表4】

[0819]

	电解液浸渍后的 多孔层每1m ² 所 包含的吸收电解 液后的树脂的体 积 (cm ³)	多孔质基材中的 平均细孔径(C)/ 空隙率(D)	初始电池特性保 持率 (%)	100个循环后的电池 特性保持率 (%)
实施例10	0.8	0.08	73	65
实施例11	0.8	0.13	64	54
实施例12	1.3	0.08	76	73
实施例13	4.3	0.08	64	62
比较例14	0.8	0.16	46	31
比较例15	0.8	0.18	59	40
比较例16	6	0.08	33	27
比较例17	12	0.08	37	31

[0820] 如表4所示,对于使用在电解液浸渍后的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积大于5.00cm³的比较例16、17的非水二次电池用间隔件的非水二次电池而言,确认到初始电池特性维持率小于60%、100个循环后的电池特性维持率低至40%以下。另外,对于使用多孔质基板中的平均细孔径(D)/空隙率(C)大于0.13的比较例14、15的非水二次电池用间隔件的非水二次电池而言,确认到初始电池特性维持率小于37%、100个循环后的电池特性维持率进一步低至31%以下。

[0821] 与此相对,对于使用电解液浸渍后的多孔层每1平方米所包含的吸收电解液后的树脂的体积为0.05~5.00cm³、并且多孔质基板中的平均细孔径(D)/空隙率(C)为0.13以下的实施例10~13的非水二次电池用间隔件的非水二次电池而言,确认到初始电池特性维持率为60%以上,100个循环后的电池特性维持率也为50%以上,可以抑制循环特性的下降。

[0822] 产业上的可利用性

[0823] [发明1]

[0824] 本发明涉及层叠体和包含层叠体的非水电解液二次电池用间隔件。本发明的非水电解液二次电池用间隔件在非水电解液二次电池组装时对电解液的注液性得到改善,将电解液注入电池内的工序的时间被缩短。因此,本发明的非水电解液二次电池用间隔件可以用于制造电池组装所需时间短且生产率优异的非水电解液二次电池。

[0825] [发明2]

[0826] 本发明的多孔质层和层叠多孔质层而成的层叠体可以广泛用于非水电解液二次电池的制造领域。

[0827] [发明3]

[0828] 本发明可以广泛用于非水电解液二次电池的制造领域。

[0829] [发明4]

[0830] 本发明可以广泛用于非水二次电池的制造领域。

[0831] 符号说明

[0832] 1 包含树脂的多孔质层

[0833] 2 以聚烯烃为主要成分的多孔质膜

[0834] 3 移液器

- [0835] 4 电解液
- [0836] 5 多孔质层
- [0837] 6 多孔质膜
- [0838] 7 双面胶带
- [0839] 8 玻璃板

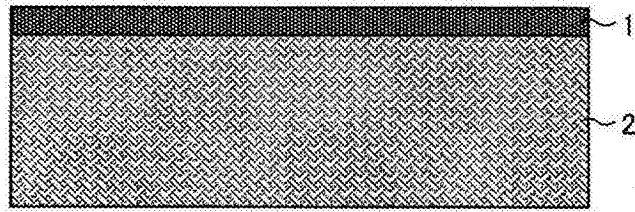


图1

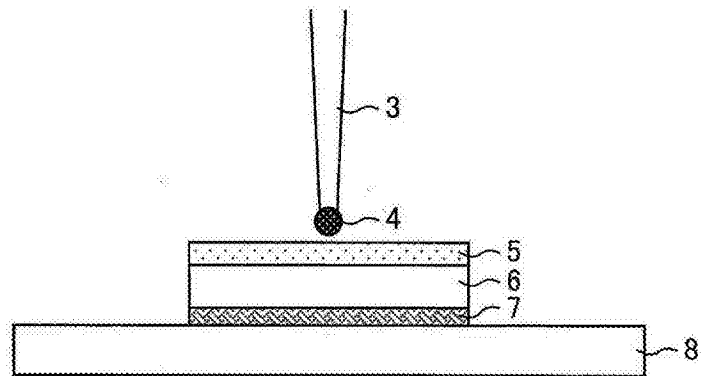


图2

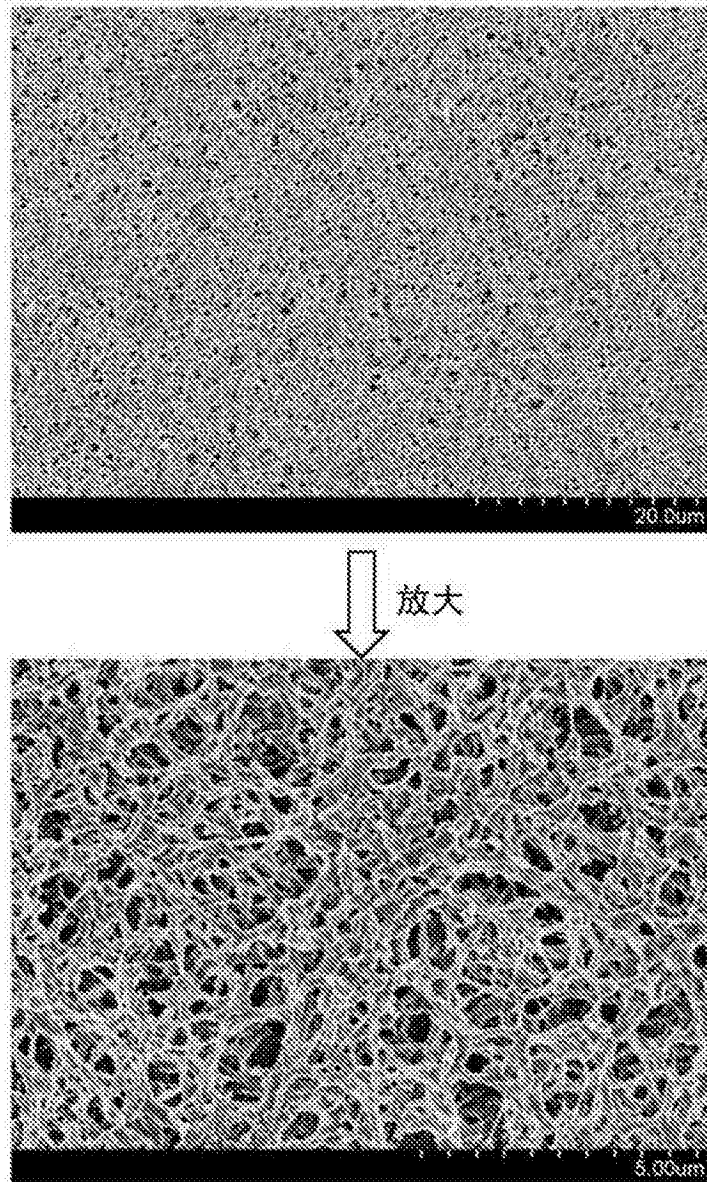


图3

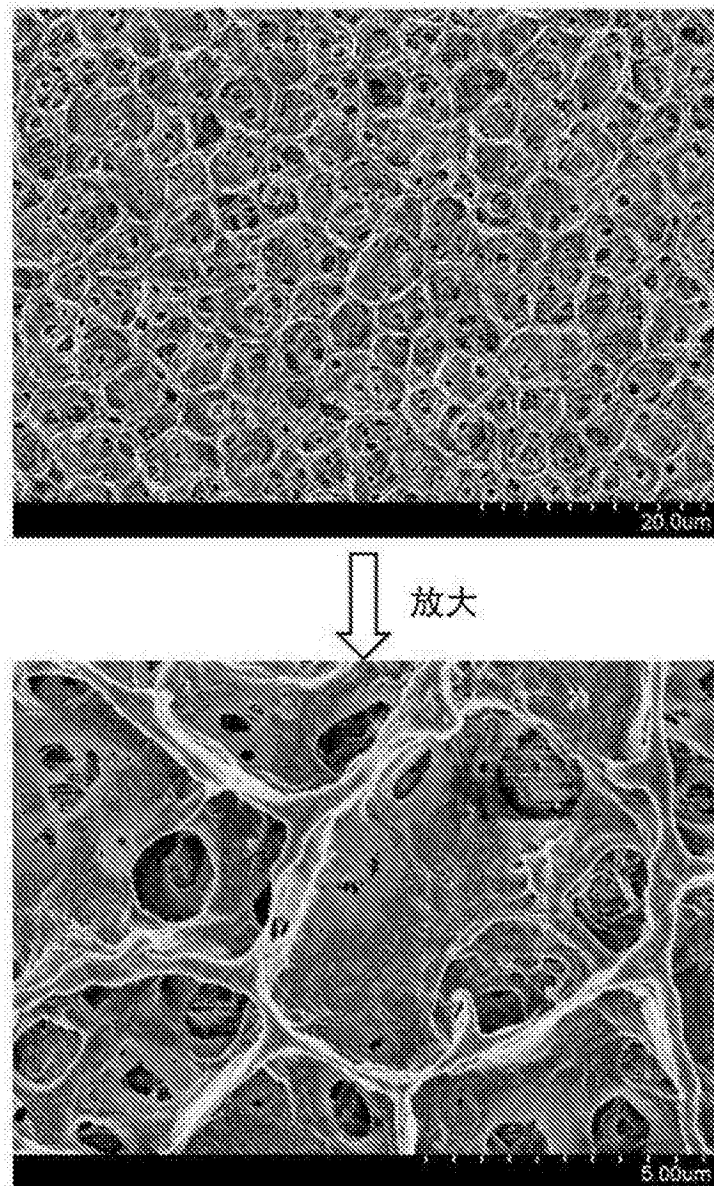


图4