



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107528033 B

(45) 授权公告日 2021.07.02

(21) 申请号 201710461409.7

(22) 申请日 2017.06.16

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107528033 A

(43) 申请公布日 2017.12.29

(30) 优先权数据
2016-123053 2016.06.21 JP

(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 绪方俊彦 屋铺大三郎 村上力

(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 50/417 (2021.01)

H01M 50/414 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 10/0566 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 101516975 A, 2009.08.26

CN 104051776 A, 2014.09.17

CN 104508864 A, 2015.04.08

JP 2016051696 A, 2016.04.11

审查员 钱玉萍

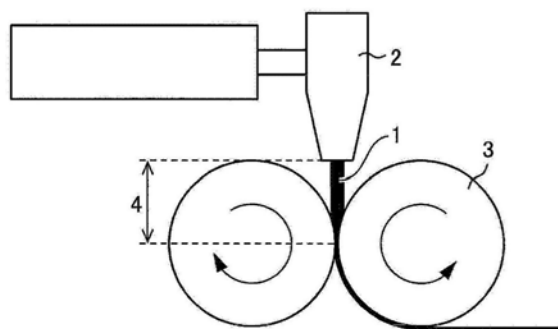
权利要求书1页 说明书23页 附图1页

(54) 发明名称

层叠体

(57) 摘要

本发明提供一种能够抑制卷曲的发生的非水电解液二次电池用间隔件。本发明的层叠体包含：以聚烯烃系树脂为主成分的多孔基材、和层叠于所述多孔基材的至少一个面的含有聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层，对上述多孔基材照射 $255\text{W}/\text{m}^2$ 的紫外线75小时后的上述多孔基材的表面的白度指数、与照射上述紫外线前的上述多孔基材的表面的白度指数的差值为2.5以下，并且将所述聚偏二氟乙烯系树脂中的 α 型晶体和 β 型晶体的含量的总和设为100摩尔%时，所述 α 型晶体的含量为36摩尔%以上。



1. 一种层叠体, 包含以聚烯烃系树脂为主成分的多孔基材和层叠于所述多孔基材的至少一个面的含有聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层,

所述多孔基材的由下述式(1)定义的 ΔWI 的值为2.5以下, 并且

将所述聚偏二氟乙烯系树脂中的 α 型晶体和 β 型晶体的含有率的总和设为100%时, 所述 α 型晶体的含有率为36%以上,

$$\Delta WI = WI_1 - WI_0 \cdots \text{式(1)}$$

其中, WI 为由美国标准测试方法的E313规定的白度指数, WI_0 为对所述多孔基材照射 $255W/m^2$ 的紫外线前用分光测色计测定的所述多孔基材的表面的 WI , WI_1 为对所述多孔基材照射 $255W/m^2$ 的紫外线75小时后用分光测色计测定的所述多孔基材的表面的 WI ,

其中, 将在所述多孔层的IR谱中波数 $775cm^{-1} \sim 745cm^{-1}$ 的范围内获得的吸收强度的最大值作为 $765cm^{-1}$ 的吸收强度, 将在波数 $850cm^{-1} \sim 815cm^{-1}$ 的范围内获得的吸收强度的最大值作为 $840cm^{-1}$ 的吸收强度, 校正系数取平均值1.681, 则 α 型晶体的含有率(%)由下式计算得到:

$$\alpha\text{型晶体的含有率}(\%) = (1 - \{840cm^{-1}\text{的吸收强度} / (765cm^{-1}\text{的吸收强度} \times \text{校正系数} + 840cm^{-1}\text{的吸收强度})\}) \times 100。$$

2. 根据权利要求1所述的层叠体, 其中, 所述聚偏二氟乙烯系树脂为偏二氟乙烯的均聚物、和/或偏二氟乙烯与选自六氟丙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、三氯乙烯及氟化乙烯中的至少1种单体的共聚物。

3. 根据权利要求1所述的层叠体, 其中, 所述聚偏二氟乙烯系树脂的重均分子量为20万以上且300万以下。

4. 根据权利要求2所述的层叠体, 其中, 所述聚偏二氟乙烯系树脂的重均分子量为20万以上且300万以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的层叠体, 其中, 所述多孔层含有填料。

6. 根据权利要求5所述的层叠体, 其中, 所述填料的体积平均粒径为 $0.01\mu m$ 以上且 $10\mu m$ 以下。

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

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

层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种层叠体,更详细而言涉及可以用作非水电解液二次电池用间隔件的层叠体。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等非水电解液二次电池由于能量密度高,因此被广泛用作个人计算机、手机、移动信息终端等设备中使用的电池,另外,最近作为车载用的电池正在进行开发。

[0003] 对于非水电解液二次电池,随着充放电,电极会反复膨胀收缩,因此,在电极与间隔件之间产生应力,电极活性物质会脱落等,从而存在内部电阻增大、循环特性降低的问题。因此,提出了通过在间隔件的表面涂布聚偏二氟乙烯等粘接性物质来提高间隔件与电极的密合性的方法(专利文献1、2)。但是,在涂布粘接性物质的情况下,有间隔件的卷曲变得明显的问题。在间隔件发生卷曲时,制造时的处理变差,因此有时会产生卷绕不良、安装不良等电池的制作上的问题。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本公开特许公报“日本特许第5355823号(2013年11月27日发行)”

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

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 本发明是鉴于上述问题而作出的,其目的在于充分抑制间隔件的卷曲的发生。

[0010] 用于解决问题的方法

[0011] 为了解决上述问题,本发明人进行了深入研究,发现以下见解:通过使用如下层叠体作为间隔件,可以制造能够充分抑制卷曲发生的间隔件,所述层叠体包含:以聚烯烃系树脂为主成分的多孔基材和层叠于该多孔基材上的含有聚偏二氟乙烯系树脂(以下,也称为PVDF系树脂)的多孔层,所述聚偏二氟乙烯系树脂的晶形被适当地控制。另外发现,对多孔基材在规定的条件下照射紫外线时的、照射前后的多孔基材的白度指数(以下,有时称为WI)的变化量与非水电解液二次电池的循环特性具有相关性。而且发现如下见解:上述变化量为规定的值以下时,能够提供具有优异的循环特性的非水电解液二次电池。

[0012] 为了解决上述问题,本发明的一个实施方式所涉及的层叠体包含:以聚烯烃系树脂为主成分的多孔基材、和层叠于所述多孔基材的至少一个面上的含有聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层,所述多孔基材的由下述式(1)定义的 ΔWI 的值为2.5以下,并且将所述聚偏二氟乙烯系树脂中的 α 型晶体和 β 型晶体的含量的总和设为100质量%时,所述 α 型晶体的含量为36摩尔%以上。

[0013] $\Delta WI = WI_1 - WI_0 \cdots$ 式(1)

[0014] (此处, WI为由美国标准测试方法(American Standards Test Methods)的E313规定的白度指数, WI_0 为对上述多孔基材照射 $255W/m^2$ 的紫外线前用分光测色计测定的上述多孔基材的表面的WI, WI_1 为对上述多孔基材照射 $255W/m^2$ 的紫外线75小时后用分光测色计测定的上述多孔基材的表面的WI。)

[0015] (此处, α 型晶体的含量是由所述多孔层的IR谱中的 $765cm^{-1}$ 附近的吸收强度算出的, β 型晶体的含量是由所述多孔层的IR谱中的 $840cm^{-1}$ 附近的吸收强度算出的。)

[0016] 在本发明的一个实施方式所涉及的层叠体中, 优选所述聚偏二氟乙烯系树脂为偏二氟乙烯的均聚物、和/或、偏二氟乙烯与选自六氟丙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、三氯乙烯及氟化乙烯中的至少1种单体的共聚物。

[0017] 另外, 在本发明的一个实施方式所涉及的层叠体中, 优选所述聚偏二氟乙烯系树脂的重均分子量为20万以上且300万以下。

[0018] 另外, 在本发明的一个实施方式所涉及的层叠体中, 优选所述多孔层含有填料。

[0019] 另外, 在本发明的一个实施方式所涉及的层叠体中, 优选所述填料的体积平均粒径为 $0.01\mu m$ 以上且 $10\mu m$ 以下。

[0020] 另外, 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用构件是依次配置正极、上述层叠体以及负极而成的。

[0021] 另外, 本发明的一个实施方式所涉及的非水电解液二次电池包含上述层叠体作为间隔件。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明的一个实施方式, 能够抑制卷曲的发生。

附图说明

[0024] 图1为示出通过进行树脂的挤出及压延来成型上述树脂的片的方式的示意图。

[0025] 附图标记说明

[0026] 1 树脂

[0027] 2 T型模

[0028] 3 辊

[0029] 4 T型模与辊的距离

具体实施方式

[0030] 以下, 详细地对本发明的一个实施方式进行说明。需要说明的是, 本申请中, “A~B”表示A以上且B以下。

[0031] <层叠体>

[0032] 本实施方式所涉及的层叠体包含: 以聚烯烃系树脂为主成分的多孔基材、和层叠于所述多孔基材的至少一个面的含有聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层, (a) 所述多孔基材的由下述式(1)定义的 ΔWI 的值为2.5以下, 并且(b) 将所述聚偏二氟乙烯系树脂中的 α 型晶体和 β 型晶体的含量的总和设为100质量%时, 所述 α 型晶体的含量为36摩尔%以上。

[0033] $\Delta WI = WI_1 - WI_0 \cdots$ 式(1)

[0034] (此处, WI为由美国标准测试方法的E313规定的白度指数, WI_0 为对上述多孔基材

照射 $255\text{W}/\text{m}^2$ 的紫外线前用分光测色计测定的上述多孔基材的表面的WI, WI₁为对上述多孔基材照射 $255\text{W}/\text{m}^2$ 的紫外线75小时后用分光测色计测定的上述多孔基材的表面的WI。)

[0035] (此处, α 型晶体的含量是由所述多孔层的IR谱中的 765cm^{-1} 附近的吸收强度算出的, β 型晶体的含量是由所述多孔层的IR谱中的 840cm^{-1} 附近的吸收强度算出的。)

[0036] (1) 多孔基材

[0037] 多孔基材为本实施方式的层叠体的基材, 以聚烯烃系树脂为主成分。另外, 本实施方式中的多孔基材优选为微多孔膜。即, 多孔基材优选以在其内部具有连接的细孔的结构、使得气体、液体能从一个面向另一个面透过的聚烯烃系树脂为主成分。多孔基材可以由1层形成, 也可以由多层形成。

[0038] 以聚烯烃系树脂为主成分的多孔基材是指多孔基材中的聚烯烃系树脂成分的比率通常为多孔基材整体的50体积%以上、优选为90体积%以上、更优选为95体积%以上。优选多孔基材的聚烯烃系树脂中包含重均分子量为 $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ 的范围的高分子量成分。特别是通过包含重均分子量100万以上的聚烯烃系树脂作为多孔基材的聚烯烃系树脂, 从而具备多孔基材和后述的多孔层的非水电解液二次电池用间隔件整体的强度变高, 因此更优选。

[0039] 作为聚烯烃系树脂, 例如可列举出将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯等聚合而成的高分子量的均聚物(例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯)或共聚物(例如乙烯-丙烯共聚物)。多孔基材为包含1种这些聚烯烃系树脂的层、和/或、包含2种以上这些聚烯烃系树脂的层。特别是, 在能够以更低温阻止(切断)过大电流流动的方面, 优选以乙烯为主体的高分子量的聚乙烯系树脂。需要说明的是, 多孔基材可以在不损害该层的功能的范围内包含除聚烯烃系树脂以外的成分。

[0040] 作为该聚乙烯系树脂, 可列举出低密度聚乙烯、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。

[0041] 多孔基材的膜厚优选为 $4 \sim 40\mu\text{m}$ 、更优选为 $5 \sim 30\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $6 \sim 15\mu\text{m}$ 。

[0042] 对于多孔基材的每单位面积的单位面积重量, 只要考虑强度、膜厚、重量、及处理性来适宜确定即可, 但为了提高将包含多孔基材的层叠体用于非水电解液二次电池时的该电池的重量能量密度、体积能量密度, 所述单位面积重量优选为 $4 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 、更优选为 $4 \sim 12\text{g}/\text{m}^2$ 、进一步优选为 $5 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0043] 多孔基材的透气度以葛尔莱值(Gurley值)计优选为 $30 \sim 500\text{sec}/100\text{mL}$ 、更优选为 $50 \sim 300\text{sec}/100\text{mL}$ 。通过使多孔基材具有上述透气度, 从而能够得到充分的离子透过性。

[0044] 对于多孔基材的孔隙率, 为了提高电解液的保持量, 并且能够得到以更低温可靠地阻止(切断)过大电流流动的功能, 优选为 $20 \sim 80$ 体积%、更优选为 $30 \sim 75$ 体积%。另外, 对于多孔基材所具有的细孔的孔径, 为了能够得到充分的离子透过性、并且能够防止颗粒进入到正极、负极中, 优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $0.14\mu\text{m}$ 以下。

[0045] 对于本实施方式所涉及的层叠体的多孔基材, 由上述式(1)定义的 ΔWI 的值为2.5以下。WI为表示样品的色调(白色调)的指标, 用作染料的退色性、透明/白色系树脂的加工时的氧化劣化度的指标, 可以说WI越高白颜色度越高。

[0046] 多孔基材可以通过例如如下方法来制造: (1) 向在聚烯烃等树脂中加入填料或

增塑剂等孔形成剂而成形为片后,用适当的溶剂将孔形成剂去除,对去除了孔形成剂的片进行拉伸,从而得到多孔基材的方法;(2)向聚烯烃等树脂中加入孔形成剂而成形为片后,对该片进行拉伸,从经拉伸的片去除孔形成剂而得到多孔基材的方法。

[0047] 片的成型例如可以通过将包含孔形成剂的上述树脂从T型模等挤出,用一对辊进行压延从而薄膜化来进行。图1为示出通过进行树脂的挤出及压延来将上述树脂的片成型的方式的示意图。图1中,1表示作为间隔件的原料的树脂、2表示T型模、3表示辊、4表示T型模2与辊3的距离。

[0048] 例如,在后述的比较制造例1、2中,将即将从T型模2挤出之前的上述树脂1的温度分别设为253℃、252℃,在上述辊3的表面温度为150℃这样的条件下进行片成形。该条件为间隔件的制造时通常可获得的公知的条件。此时,树脂1在从T型模2挤出后到接触辊3为止的期间在高温的状态下曝露于大气中,因此因树脂1与氧的接触而会产生树脂1的氧化物。该氧化物成为电池的充放电时副反应的原因,结果引起电池的寿命降低。因此,优选的是多孔基材中的上述氧化物的含量尽可能少。

[0049] 另一方面,上述氧化物在照射紫外线时会退色。因此可以说将照射紫外线前的多孔基材的表面的WI与照射紫外线后的多孔基材的表面的WI进行比较时,WI的变化越大,为上述氧化物的含量越多的多孔基材。

[0050] 因此,本发明人考虑到通过制造包含上述WI的变化少的、即上述氧化物的含量少的多孔基材的层叠体,能够排除上述氧化物给循环特性带来的影响、实现电池的高寿命化,并进行了研究。结果明确了,多孔基材的由上述式(1)定义的 ΔWI 的值为2.5以下的情况下,具备包含该多孔基材的层叠体作为非水电解液二次电池用间隔件(以下,有时称为间隔件)的非水电解液二次电池显示出优异的循环特性。

[0051] 如式(1)所规定的那样, ΔWI 是对多孔基材照射强度为 $255\text{W}/\text{m}^2$ 的紫外线前用分光测色计测定的上述多孔基材的表面的WI(WI_0)与对上述多孔基材照射强度为 $255\text{W}/\text{m}^2$ 的紫外线75小时后用分光测色计测定的上述多孔基材的表面的WI(WI_1)的差值。 WI_0 为照射 $255\text{W}/\text{m}^2$ 的紫外线前的(开始 $255\text{W}/\text{m}^2$ 的紫外线的照射前的)多孔基材的表面的WI。

[0052] 作为分光测色计,为了能够容易并且正确地测定WI,例如可以适当地使用积分球分光测色计。积分球分光测色计是对样品照射氙气灯的光,用覆盖照射部位的周围的积分球将来自样品的反射光收集到光接收部来实施光学分光测定的装置,可以实现各种光学参数的测定。但是,分光测色计不限于积分球分光测色计,只要是能够测定WI的分光测色计,就没有特别限定。

[0053] 上述“多孔基材的表面”是指在多孔基材中接收来自分光测色计照射的光的部分。基于分光测色计的上述多孔基材的表面的WI的测定只要根据使用的分光测色计的说明书进行即可,对测定法没有特别限定,为了容易将基于多孔基材的反射光收集到分光测色计的光接收部,例如优选将多孔基材放置在黑色纸上,进行对多孔基材的光照射。

[0054] 上述 $255\text{W}/\text{m}^2$ 的紫外线的照射优选使用能进行连续的紫外线照射的装置来进行。例如,可以使用JIS B 7753中规定的耐光性试验机或耐气候性试验机(例如,Suga Test Instruments Co.,Ltd.制、Sunshine Weather Meter S80)。上述紫外线的照射通过如下进行:用日光碳弧(超长寿命碳4对)光源,设定为放电电压50V、放电电流60A,在黑板温度60℃、相对湿度50%的条件下对试验片照射75小时。

[0055] 上述试验机以紫外线灯为中心,通过使贴附有样品的金属板在紫外线灯的周围旋转,可以连续进行对样品的紫外线曝露。如果为耐气候性试验机,则能进行近似太阳光的人工光源的照射并进行断续的水喷射,或重复近似太阳光的人工光源的照射和基于熄灯的黑暗,在黑暗时对试验片的背面进行冷水的喷射。由此能再现雨天(高湿度)时的条件,但本实施方式中,只要能对上述多孔基材引起能够算出上述 WI_0 与 WI_1 的差值的程度的退色即可,因此再现雨天(高湿度)时的条件不是特别必要的。

[0056] 若由式(1)定义的 ΔWI 的值为2.5以下,则如后述的制造例所示,使用上述多孔基材制造的非水电解液二次电池的放电容量维持率即使经过180个循环的充放电后也显示出超过70.0%的高水平。对于 ΔWI 的值,如上所述,与上述多孔基材中的氧化物的含量相关,可以说越高氧化物的含量越多,因此越小越优选。因此, ΔWI 必须为2.5以下,更优选为2.3以下、进一步优选为2.2以下。另外, ΔWI 的下限值优选为-10以上、更优选为-5以上、最优选为0。

[0057] ΔWI 为2.5以下的多孔基材可以通过在片形成时缩短树脂在高温的状态下曝露于大气中的时间来制造。作为实现上述目的的方法,以图1为例子,可列举出:(1)降低从T型模2挤出的树脂1的温度(挤出温度);(2)加快树脂1的挤出速度,缩短树脂1与氧接触的时间;(3)缩短T型模2与辊3的距离4等。

[0058] 将为了进行挤出必须将树脂1设为某种程度的高温、和缩短树脂1在高温的状态下曝露于大气的时间进行比较考虑时,上述(1)的挤出温度优选为200~250℃、更优选为220~249℃、进一步优选为240~248℃。需要说明的是,上述挤出温度是指树脂即将从挤出机的排出口(T型模等)挤出之前的温度,与排出口的设定温度相等。

[0059] 另外,关于上述(2)的挤出速度,由于也依赖于挤出机的处理能力,因此不能一概而论,优选为1~10m/分钟、更优选为2~8m/分钟、进一步优选为2.5~5m/分钟。

[0060] 需要说明的是,如后述的比较例1所示,挤出温度超过250℃的情况下,即使加快挤出速度也能看到树脂中的氧化物的含量增加的倾向。因此可以认为通过在将挤出温度设为上述优选的温度的基础上加快挤出速度,能进一步减少多孔基材中的氧化物量。

[0061] 关于上述(3)的距离4,优选在不妨碍辊3的动作下尽可能缩短。另外,辊3的表面温度优选为120~160℃、更优选为130~155℃、进一步优选为140~150℃。

[0062] 以上为进行树脂的挤出时的条件,但(4)从由辊3压延而形成的片中去除孔形成剂时,在使片通过的溶剂中添加表面活性剂也是有效的。例如,在通过使用盐酸水溶液作为溶剂、使分散于片中的碳酸钙等孔形成剂溶解于该水溶液中而去除的情况下,通过将表面活性剂添加到该水溶液中,能够提高盐酸水溶液对构成片的聚烯烃系树脂的浸透度。其结果,由于为有机物而通常在盐酸水溶液中不溶的树脂中的氧化物变得容易溶解于盐酸水溶液,能够促进氧化物至盐酸水溶液中的提取。

[0063] 作为表面活性剂,可以使用阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂中的任意种,为了难以受酸、碱的影响,优选使用非离子性表面活性剂。表面活性剂的添加量越多,孔形成剂的清洗(去除)效率越高,上述氧化物的去除效率也越高,但添加量过多时,有表面活性剂残留在间隔件的可能性。因此,将上述清洗液的重量设为100重量%时,表面活性剂的添加量优选为0.1重量%以上且15重量%以下、更优选为0.1重量%~10重量%。

[0064] 对于上述溶剂的温度(清洗温度),越升高温度,孔形成剂的去除效率越高,但过高时,会引起清洗液的蒸发,因此例如溶剂为水的情况下,优选为25℃以上且60℃以下、更优选为30℃以上且55℃以下、特别优选为35℃以上且50℃以下。需要说明的是,上述“清洗温度”是指浸渍上述片的上述清洗液的温度。

[0065] 另外,进行了使用上述溶剂的清洗后,可以进而进行水洗。对于该水洗时的水洗温度,也是越高清洗效率越高,但温度过高时,会引起清洗液(水)的蒸发,因此优选为25℃以上且60℃以下、更优选为30℃以上且55℃以下、特别优选为35℃以上且50℃以下。需要说明的是,上述“水洗温度”是指浸渍上述片的上述水的温度。

[0066] 形成多孔基材时,通过采用选自上述(1)~(4)中的1种以上的方法,能够减少多孔基材中的氧化物的含量,因此能够制造 ΔWI 为2.5以下的多孔基材。其中,为了使条件的调整容易、并且能够有效地去除氧化物,更优选组合调整树脂的挤出温度(上述(1))和向溶剂中添加表面活性剂(上述(4))的方法。

[0067] 作为上述填料(孔形成剂),没有特别限定,可列举出在含有酸的水系溶剂、含有碱的水系溶剂、或主要由水形成的水系溶剂中各自能溶解的无机填料等。

[0068] 作为能溶解于含有酸的水系溶剂的无机填料,例如可列举出碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡、氧化锌、氧化钙、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、硫酸钙等,从容易得到廉价、微细的粉末的方面出发,优选碳酸钙。

[0069] 作为能溶解于含有碱的水系溶剂的无机填料,例如可列举出硅酸、氧化锌等,为了容易得到廉价、微细的粉末,优选硅酸。

[0070] 作为能溶解于主要由水形成的水系溶剂的无机填料,例如可列举出氯化钙、氯化钠、硫酸镁等。

[0071] 作为上述增塑剂(孔形成剂),没有特别限定,可列举出液体石蜡等低分子量的烃。

[0072] 本实施方式所涉及的层叠体的多孔基材,由于上述 ΔWI 的值为2.5以下,因此氧化物的含量比以往公知的间隔件少。因此,如果将本实施方式所涉及的层叠体用作非水电解液二次电池用间隔件,则能够减少非水电解液二次电池的充放电时的副反应,其结果,能够提供显示出优异的循环特性的非水电解液二次电池。

[0073] <层叠体>

[0074] 进而,本实施方式的层叠体具备粘接层、耐热层、保护层等公知的多孔层。

[0075] 对于多孔基材,更优选在形成多孔层之前、即在涂布后述涂布液之前实施亲水化处理。通过预先对多孔基材实施亲水化处理,从而进一步提高涂布液的涂布性,因此,能够形成更均匀的多孔层。该亲水化处理在水在涂布液中所含的溶剂(分散介质)中所占的比率高的情况下是有效的。

[0076] 作为上述亲水化处理,具体而言,例如可列举出基于酸、碱等的化学试剂处理、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,从能够以较短时间对多孔基材进行亲水化、而且亲水化仅限于多孔基材的表面附近、而多孔基材的内部不变质的方面出发,更优选电晕处理。

[0077] (多孔层)

[0078] 多孔层优选为包含树脂而成的树脂层。构成多孔层的树脂优选在非水电解液二次电池的电解液中不溶并且在其非水电解液二次电池的使用范围中电化学稳定。多孔层层叠

在多孔基材的单面的情况下,该多孔层优选层叠在多孔基材的与非水电解液二次电池的正极相对的面,更优选层叠在与上述正极接触的面。

[0079] 本实施方式中的多孔层的特征在于,为含有聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层,将所述聚偏二氟乙烯系树脂中的 α 型晶体和 β 型晶体的含量的总和设为100摩尔%时,所述 α 型晶体的含量为36摩尔%以上。

[0080] 此处, α 型晶体的含量是由所述多孔层的IR谱中的 765cm^{-1} 附近的吸收强度算出的, β 型晶体的含量是由所述多孔层的IR谱中的 840cm^{-1} 附近的吸收强度算出的。

[0081] 本实施方式中的多孔层含有聚偏二氟乙烯系树脂(PVDF系树脂)。多孔层为在内部具有多个细孔且这些细孔被连接而成的结构,是气体或液体能从一个面向另一个面通过的层。另外,本实施方式中的多孔层在作为构成非水电解液二次电池用间隔件的构件而使用的情况下,所述多孔层作为该间隔件的最外层可以成为能与电极粘接的层。

[0082] 作为PVDF系树脂,例如可列举出偏二氟乙烯的均聚物(即聚偏二氟乙烯);偏二氟乙烯与其他可共聚的单体的共聚物(聚偏二氟乙烯共聚物);它们的混合物。作为能与偏二氟乙烯共聚的单体,例如可列举出六氟丙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、三氯乙烯、氟化乙烯等,可以使用1种或2种以上。PVDF系树脂可以通过乳液聚合或悬浮聚合来合成。

[0083] 对于PVDF系树脂,作为其结构单元,通常包含85摩尔%以上、优选90摩尔%以上、更优选95摩尔%以上、进一步优选98摩尔%以上的偏二氟乙烯。包含85摩尔%以上的偏二氟乙烯时,容易确保能耐受电池制造时的加压、加热的机械强度和耐热性。

[0084] 另外,也优选多孔层含有例如六氟丙烯的含量彼此不同的2种PVDF系树脂(下述第一树脂和第二树脂)的实施方式。

[0085] • 第一树脂:六氟丙烯的含量超过0摩尔%且为1.5摩尔%以下的偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物、或偏二氟乙烯均聚物(六氟丙烯的含量为0摩尔%)。

[0086] • 第二树脂:六氟丙烯的含量超过1.5摩尔%的偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物。

[0087] 含有所述2种PVDF系树脂的多孔层与不含有任一者的多孔层相比,与电极的粘接性提高。另外,含有所述2种PVDF系树脂的多孔层与不含有任一者的多孔层相比,与构成非水电解液二次电池用间隔件的其他层(例如多孔基材层)的粘接性提高,其层间的剥离力提高。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15:85~85:15的范围。

[0088] PVDF系树脂的重均分子量优选为20万~300万的范围。重均分子量为20万以上时,有能够确保多孔层能耐受与电极的粘接处理这种力学物性,可获得充分的粘接性的倾向。另一方面,重均分子量为300万以下时,有涂布成型时的涂布液的粘度不会变得过高,从而成型性优异的倾向。重均分子量更优选为20万~200万的范围,进一步优选为50万~150万的范围。

[0089] 对于PVDF系树脂的原纤维直径,从包含所述多孔层的非水电解液二次电池的循环特性的观点出发,优选为10nm~1000nm的范围。

[0090] 本实施方式所涉及的多孔层可以含有除PVDF系树脂以外的其他树脂。作为其他树脂,例如可列举出苯乙烯-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。

[0091] 本实施方式中的多孔层可含有填料。所述填料可以为无机填料或有机填料。本实

施方式中的多孔层包含填料的情况下,对于所述填料的含量,所述填料在所述聚偏二氟乙烯系树脂及所述填料的总量中所占的比率优选为1质量%以上且99质量%以下、更优选为10质量%以上且98质量%以下。通过含有填料,能提高包含所述多孔层的间隔件的润滑性、耐热性。作为填料,只要是在非水电解液中稳定、并且电化学稳定的无机填料或有机填料,就没有特别限定。从确保电池的安全性的观点出发,优选耐热温度为150℃以上的填料。

[0092] 作为有机填料,例如可列举出交联聚丙烯酸、交联聚丙烯酸酯、交联聚甲基丙烯酸、交联聚甲基丙烯酸甲酯等交联聚甲基丙烯酸酯;交联聚硅氧烷、交联聚苯乙烯、交联聚二乙烯基苯、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物交联物、聚酰亚胺、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、苯并胍胺-甲醛缩合物等交联高分子微粒;聚砜、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。

[0093] 构成有机填料的树脂(高分子)可以为所述例示出的分子物质的混合物、改性物、衍生物、共聚物(无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物)、或交联物。

[0094] 作为无机填料,例如可列举出氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铬、氢氧化锆、氢氧化镍、氢氧化硼等金属氢氧化物;氧化铝、氧化锆等金属氧化物、及其水合物;碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐;硫酸钡、硫酸钙等硫酸盐;硅酸钙、滑石等粘土矿物等。从赋予阻燃性等提高电池安全性的观点出发,优选金属氢氧化物、金属氧化物的水合物、碳酸盐,从绝缘性以及耐氧化性的观点出发,优选金属氧化物。

[0095] 所述填料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上,或者也可以将有机填料及无机填料组合使用。

[0096] 对于所述填料的体积平均粒径,从良好的粘接性和润滑性的确保及层叠体的成型性的观点出发,优选为0.01 μm ~10 μm 的范围。作为其下限值,更优选0.05 μm 以上、进一步优选0.1 μm 以上。作为其上限值,更优选5 μm 以下、进一步优选1 μm 以下。

[0097] 所述填料的形状是任意的,没有特别限定。所述填料的形状可以为颗粒状,例如可以为球形形状、椭圆形状、板状、棒状、不定形状中任意者。从防止电池的短路的观点出发,所述填料优选为板状的颗粒、未聚集的一次颗粒。

[0098] 填料通过多孔层的表面形成微细的凹凸从而能提高润滑性。因此,在填料为板状的颗粒、未聚集的一次颗粒的情况下,由填料在多孔层的表面上形成的凹凸变得更微细,多孔层与电极的粘接性变得更良好。

[0099] 对于本实施方式中的多孔层的平均膜厚,从确保与电极的粘接性及高能量密度的观点出发,在多孔基材的单面上优选为0.5 μm ~10 μm 的范围、更优选为1 μm ~5 μm 的范围。

[0100] 多孔层的膜厚在多孔基材的单面上不足0.5 μm 时,将层叠体用于非水电解液二次电池时,不能充分防止由非水电解液二次电池的破损等导致的内部短路。另外,多孔层中的电解液的保持量会降低。

[0101] 另一方面,多孔层的膜厚在多孔基材的单面上超过10 μm 时,将层叠体用于非水电解液二次电池时,该层叠体整个区域的锂离子的透过电阻增加。因此,反复循环时,非水电解液二次电池的正极会劣化,倍率特性、循环特性会降低。另外,由于正极和负极间的距离增加,因此非水电解液二次电池变得大型化。

[0102] 在关于多孔层的物性的下述说明中,多孔层层叠在多孔基材的两面的情况下,至少是指制成非水电解液二次电池时的、层叠在多孔基材的与正极相对的面的多孔层的物

性。

[0103] 对于多孔层的每单位面积的单位面积重量(每单面),考虑层叠体的强度、膜厚、重量、及处理性来适宜确定即可。将层叠体用于非水电解液二次电池的情况下,多孔层的每单位面积的单位面积重量通常优选为 $0.5\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 、更优选为 $0.5\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0104] 通过将多孔层的每单位面积的单位面积重量设为所述数值范围,从而能够提高具备该多孔层的非水电解液二次电池的重量能量密度、体积能量密度。多孔层的单位面积重量超过上述范围的情况下,具备该层叠间隔件的非水电解液二次电池变重。

[0105] 为了能够得到充分的离子透过性,多孔层的孔隙率优选为 $20\sim 90$ 体积%、更优选为 $30\sim 80$ 体积%。另外,多孔层所具有的细孔的孔径优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以下。通过将细孔的孔径设为所述尺寸,从而具备包含该多孔层的层叠体的非水电解液二次电池能够得到充分的离子透过性。

[0106] 上述层叠体的透气度以葛尔莱值计优选为 $30\sim 1000\text{sec}/100\text{mL}$ 、更优选为 $50\sim 800\text{sec}/100\text{mL}$ 。通过使层叠体具有上述透气度,从而将上述层叠体用作非水电解液二次电池用的构件时,能够得到充分的离子透过性。

[0107] 透气度超过上述范围的情况下,由于层叠体的孔隙率高,因此意味着层叠体的层叠结构变粗糙,结果存在间隔件的强度降低,从而尤其是在高温下的形状稳定性变得不充分的风险。另一方面,透气度不足上述范围的情况下,将上述层叠体用作非水电解液二次电池用的构件时,有时无法得到充分的离子透过性、非水电解液二次电池的电池特性降低。

[0108] 对于具备本实施方式所涉及的层叠体的多孔基材,如上所述,由于 ΔWI 的值为2.5以下,因此氧化物的含量比以往公知的间隔件少。因此,上述层叠体也与上述多孔基材同样地,能减少非水电解液二次电池的充放电时的副反应,其结果,能够提供显示出优异的循环特性的非水电解液二次电池。

[0109] <PVDF系树脂的晶形>

[0110] 本实施方式中使用的多孔层中所含的PVDF系树脂中,将 α 型晶体及 β 型晶体的含量的总和设为100摩尔%时, α 型晶体的含量为36摩尔%以上、优选为63摩尔%以上、更优选为70摩尔%以上、进一步优选为80摩尔%以上。另外,优选为95摩尔%以下。通过使所述 α 型晶体的含量为36摩尔%以上,从而包含所述多孔层的层叠体可以作为抑制了卷曲发生的非水电解液二次电池用间隔件等构成非水电解液二次电池的构件来利用。

[0111] 作为本实施方式中使用的多孔层可作为抑制了卷曲发生的构成非水电解液二次电池的构件利用的理由,认为是以下示出的理由。

[0112] 作为本实施方式的层叠体能够抑制变形为卷曲状的理由,认为是以下的(a)、(b)等。(a)与多孔基材的密合性强的 β 型晶体在PVDF系树脂中的含量变少,由此对多孔基材的变形的追随性适度地变小。(b)有刚性的 α 型晶体的PVDF系树脂的含量变多,由此对变形的耐性提高。

[0113] α 型晶体的PVDF系树脂的特征在于,在构成PVDF系树脂的聚合物所含的PVDF骨架中,对于键合在位于所述骨架中的分子链中的1个主链碳原子上的氟原子(或氢原子),键合在一个相邻的碳原子上的氢原子(或氟原子)存在于反式的位置,并且键合在另一个(相反侧)相邻的碳原子上的氢原子(或氟原子)存在于旁式(gauche)的位置(60° 的位置),并且其立体结构的链为2个以上连续的下述[式1],其中分子链为下述[式2]型, C-F_2 、 C-H_2 键的偶极

矩在与分子链垂直的方向和平行的方向分别具有成分。

[0114] [式1]

[0115] (TGT $\overline{\text{G}}$ 型结构)

[0116] [式2]

[0117] TGT $\overline{\text{G}}$

[0118] 对于 α 型晶体的PVDF系树脂,在IR谱中在1212 cm^{-1} 附近、1183 cm^{-1} 附近及765 cm^{-1} 附近具有特征峰(特征吸收),在粉末X射线衍射分析中在 $2\theta=17.7^\circ$ 附近、 18.3° 附近及 19.9° 附近具有特征峰。

[0119] β 型晶体的PVDF系树脂的特征在于,在构成PVDF系树脂的聚合物所含的PVDF骨架中,键合在与所述骨架中的分子链的1个主链碳相邻的碳原子上的氟原子和氢原子分别为反式的立体配置(TT型结构),即键合在相邻碳原子上的氟原子和氢原子从碳-碳键的方向上看处于 180° 的位置。

[0120] 对于 β 型晶体的PVDF系树脂,在构成PVDF系树脂的聚合物所含的PVDF骨架中,所述骨架整体可以具有TT型结构。另外,也可以所述骨架的一部分具有TT型结构,并且在至少4个连续的PVDF单体单元的单位(unit)中具有所述TT型结构的分子链。在任意情况均是TT型结构的部分构成TT型的主链的碳-碳键具有平面锯齿结构,C-F₂、C-H₂键的偶极矩具有与分子链垂直方向的成分。

[0121] 对于 β 型晶体的PVDF系树脂,在IR谱中在1274 cm^{-1} 附近、1163 cm^{-1} 附近及840 cm^{-1} 附近具有特征峰(特征吸收),在粉末X射线衍射分析中在 $2\theta=21^\circ$ 附近具有特征峰。

[0122] 需要说明的是,对于 γ 型晶体的PVDF系树脂,在构成PVDF系树脂的聚合物所含的PVDF骨架中具有TT型结构与TG型结构交替连续地构成的立体结构,在IR谱中在1235 cm^{-1} 附近及811 cm^{-1} 附近具有特征峰(特征吸收),在粉末X射线衍射分析中在 $2\theta=18^\circ$ 附近具有特征峰。

[0123] <PVDF系树脂中的 α 型晶体、 β 型晶体的含有率的计算方法>

[0124] PVDF系树脂中的 α 型晶体、 β 型晶体的含有率可以通过例如以下的(i)~(iii)中记载的方法来计算。

[0125] (i) 计算式

[0126] Beer定律: $A=\epsilon bC \cdots (1)$

[0127] (式中,A表示吸光度、 ϵ 表示摩尔吸光系数、b表示光路长度、C表示浓度)

[0128] 所述式(1)中,将 α 型晶体的特征吸收的吸光度设为 A^a 、将 β 型晶体的特征吸收的吸光度设为 A^b 、将 α 型晶体的PVDF系树脂的摩尔吸光系数设为 ϵ^a 、将 β 型晶体的PVDF系树脂的摩尔吸光系数设为 ϵ^b 、将 α 型晶体的PVDF系树脂的浓度设为 C^a 、将 β 型晶体的PVDF系树脂的浓度设为 C^b 时, α 型晶体和 β 型晶体各自的吸光度的比率为

[0129] $A^b/A^a = (\epsilon^b/\epsilon^a) \times (C^b/C^a) \cdots (1a)。$

[0130] 此处,将摩尔吸光系数的校正系数(ϵ^b/ϵ^a)设为 $E^{b/a}$ 时, β 型晶体的PVDF系树脂相对于 α 型晶体及 β 型晶体的总和的含有率 $F(\beta) = (C^b/(C^a+C^b))$ 由下式(2a)表示。

[0131] $F(\beta) = \{ (1/E^{b/a}) \times (A^a/A^b) \} / \{ 1 + (1/E^{b/a}) \times (A^a/A^b) \}$

[0132] $= A^b / \{ (E^{b/a} \times A^a) + A^b \} \cdots (2a)$

[0133] 因此,若确定了校正系数 $E^{\beta/\alpha}$,则可以由实际测定的 α 型晶体的特征吸收的吸光度 A^α 、 β 型晶体的特征吸收的吸光度 A^β 的值算出 β 型晶体的PVDF系树脂相对于 α 型晶体及 β 型晶体的总和的含有率 $F(\beta)$ 。另外,可以由算出的 $F(\beta)$ 算出 α 型晶体的PVDF系树脂相对于 α 型晶体及 β 型晶体的总和的含有率 $F(\alpha)$ 。

[0134] (ii) 校正系数 $E^{\beta/\alpha}$ 的确定方法

[0135] 将仅由 α 型晶体形成的PVDF系树脂的样品和仅由 β 型晶体形成的PVDF系树脂的样品混合,制备已经判明 β 型晶体的PVDF系树脂的含有率 $F(\beta)$ 的样品,并测定IR谱。在得到的IR谱中,测定 α 型晶体的吸光特性的吸光度(峰高度) A^α 、 β 型晶体的吸光特性的吸光度(峰高度) A^β 。

[0136] 接着,代入对式(2a)关于 $E^{\beta/\alpha}$ 求解而得到的下式(3a),求出校正系数 $E^{\beta/\alpha}$ 。

[0137] $E^{\beta/\alpha} = \{A^\beta \times (1 - F(\beta))\} / (A^\alpha \times F(\beta)) \cdots (3a)$

[0138] 对改变了混合比的多个样品进行IR谱的测定,用所述方法分别对各个样品求出校正系数 $E^{\beta/\alpha}$,并算出它们的平均值。

[0139] (iii) 试样中的 α 型晶体、 β 型晶体的含有率的计算

[0140] 基于在所述(ii)中算出的校正系数 $E^{\beta/\alpha}$ 的平均值和试样的IR谱的测定结果,算出各试样中的 α 型晶体的PVDF系树脂相对于 α 型晶体及 β 型晶体的总和的含有率 $F(\alpha)$ 。

[0141] 具体而言,通过后述的制作方法制作包含所述多孔层的层叠体,切出该层叠体而制作测定用的试样后,在室温(约25℃)下使用FT-IR光谱仪(Bruker Optics K.K.制;ALPHA Platinum-ATR型),对所述试样,以分解能 4cm^{-1} 、扫描次数512次,对测定区域即波数 $4000\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$ 的红外线吸收光谱进行测定。此处,切出的测定用试样优选为 $80\text{mm} \times 80\text{mm}$ 见方的正方形。但是,由于只要是能够测定上述红外线吸收光谱的大小就足够,因此测定用试样的大小、形状不限于此。然后,由所得光谱求出作为 α 型晶体的特征吸收的 765cm^{-1} 的吸收强度(A^α)和作为 β 型晶体的特征吸收的 840cm^{-1} 的吸收强度(A^β)。用直线将形成对应于所述波数的各峰的开始的点和结束的点连接,将该直线与峰波数的长度作为吸收强度。对于 α 型晶体,将能够在波数 $775\text{cm}^{-1} \sim 745\text{cm}^{-1}$ 的范围内获得的吸收强度的最大值作为 765cm^{-1} 的吸收强度(A^α),对于 β 型晶体,将能够在波数 $850\text{cm}^{-1} \sim 815\text{cm}^{-1}$ 的范围内获得的吸收强度的最大值作为 840cm^{-1} 的吸收强度(A^β)。需要说明的是,在本说明书中,所述校正系数 $E^{\beta/\alpha}$ 的平均值为1.681(参考日本特开2005-200623号公报的记载),并算出所述 α 型晶体的含有率 $F(\alpha)$ (%)。其计算式为下式(4a)。

[0142] $F(\alpha)(\%) = \{1 - \{840\text{cm}^{-1}\text{的吸收强度}(A^\beta) / (765\text{cm}^{-1}\text{的吸收强度}(A^\alpha) \times \text{校正系数}(E^{\beta/\alpha}) (1.681) + 840\text{cm}^{-1}\text{的吸收强度}(A^\beta))\} \} \times 100 \cdots (4a)$ 。

[0143] [多孔层、层叠体的制造方法]

[0144] 作为本实施方式中的多孔层及层叠体的制造方法,没有特别限定,可列举出各种方法。

[0145] 例如,在作为多孔基材的聚烯烃系树脂微多孔膜的表面上,用以下所示的工序(1)~(3)中的任一工序,形成包含PVDF系树脂及任选地填料的多孔层。在工序(2)及(3)的情况下,使多孔层析出后,进而使其干燥,去除溶剂,由此可进行制造。需要说明的是,对于工序(1)~(3)中的涂布液,在用于包含填料的多孔层的制造时,优选为填料进行分散、并且PVDF系树脂溶解的状态。

[0146] 本实施方式中的多孔层的制造方法中所使用的涂布液通常可以通过使本实施方式中的多孔层中所含的树脂溶解于溶剂,并且使本实施方式中的多孔层中所含的微粒分散来制备。

[0147] (1) 将用于形成所述多孔层的包含PVDF系树脂的微粒及任选地填料的微粒的涂布液涂布在多孔基材上,将所述涂布液中的溶剂(分散介质)干燥去除,由此形成多孔层的工序。

[0148] (2) 将用于形成所述多孔层的包含PVDF系树脂的微粒及任选地填料的微粒的涂布液涂布在所述多孔基材的表面后,将该多孔基材浸渍于作为对所述PVDF系树脂为不良溶剂的析出溶剂中,由此使包含所述PVDF系树脂及任选地所述填料的多孔层析出的工序。

[0149] (3) 将用于形成所述多孔层的包含PVDF系树脂的微粒及任选地填料的微粒的涂布液涂布在所述多孔基材的表面后,使用低沸点有机酸而使所述涂布液的液性成为酸性,由此使包含所述PVDF系树脂及任选地所述填料的多孔层析出的工序。

[0150] 所述涂布液中的溶剂(分散介质)只要对多孔基材没有不良影响、能够使PVDF系树脂均匀且稳定溶解或分散、使所述填料均匀且稳定地分散即可,没有特别限定。作为所述溶剂(分散介质),例如可列举出N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、及水。

[0151] 所述析出溶剂中可以使用例如在涂布液中所含的溶剂(分散介质)中溶解、且不使涂布液中所含的PVDF系树脂溶解的其他溶剂(以下也称为溶剂X)。将涂布了涂布液而形成了涂膜的多孔基材浸渍于所述溶剂X,将多孔基材上或支撑体上的涂膜中的溶剂(分散介质)用溶剂X置换后,使溶剂X蒸发,由此能够将溶剂(分散介质)从涂布液中有效地去除。作为析出溶剂,例如,优选使用异丙醇或叔丁醇。

[0152] 所述工序(3)中,作为低沸点有机酸,例如可以使用对甲苯磺酸、乙酸等。

[0153] 涂布液只要能够满足获得期望的多孔层所需的树脂固体成分(树脂浓度)、微粒量等条件,则无论以哪种方法形成都可以。作为具体的涂布液的形成方法,例如,可列举出机械搅拌法、超声波分散法、高压分散法、介质分散法等。另外,也可以使用例如Three One电机、匀质机、介质型分散机、压力式分散机等以往公知的分散机来使微粒分散至溶剂(分散介质)中。进而,也可以将使树脂溶解或溶胀而成的液体、或树脂的乳化液在用于得到具有期望的平均粒径的微粒的湿式粉碎时供给至湿式粉碎装置内,与微粒的湿式粉碎同时制备涂布液。即,也可以在一个工序中同时进行微粒的湿式粉碎和涂布液的制备。另外,上述涂布液在不损害本发明的目的的范围可以包含分散剂、增塑剂、表面活性剂、pH调节剂等添加剂作为除上述树脂及微粒以外的成分。需要说明的是,添加剂的添加量只要为不损害本发明的目的的范围即可。

[0154] 对于涂布液向多孔基材的涂布方法、即多孔层在根据需要实施了亲水化处理的多孔基材的表面上的形成方法,没有特别限制。在多孔基材的两面上层叠多孔层的情况下,可以进行如下方法:在多孔基材的一个面上形成多孔层后,在另一个面上形成多孔层的逐次层叠方法;在多孔基材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即层叠体的制造方法,例如可列举出:将涂布液直接涂布在多孔基材的表面上后,去除溶剂(分散介质)的方法;将涂布液涂布在适当的支撑体上并去除溶剂(分散介质)从而形成多孔层后,将该多孔层和多孔基材压接,接着剥离支撑体的方法;将涂布液涂布在合适的支撑体

上后,将多孔基材压接在涂布面上,接着剥离支撑体,然后去除溶剂(分散介质)的方法;将多孔基材浸渍于涂布液中,进行浸渍涂布后,去除溶剂(分散介质)的方法等。多孔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、树脂与微粒的重量比、涂布液的固体成分浓度(树脂浓度和微粒浓度的和)等来控制。需要说明的是,作为支撑体,例如可以使用树脂制的膜、金属制的带、卷筒等。

[0155] 对于将上述涂布液涂布在多孔基材或支撑体上的方法,只要是能够实现所需的单位面积重量、涂布面积的方法即可,没有特别限制。作为具体的涂布液的涂布方法,可以采用以往公知的方法,例如可列举出凹版涂布法、微型凹版涂布法、反向辊涂布法、转印辊涂布法、吻合式涂布法、浸涂法、刀涂(Knife coat)法、空气刮刀涂布法、刮刀涂布(Blade coat)法、棒式涂布(Rod coat)法、挤出涂布法、流延涂布法、棒涂(bar coat)法、模涂法、丝网印刷法、喷涂法等。

[0156] 溶剂(分散介质)的去除方法通常是利用干燥的方法。作为干燥方法,可列举出自然干燥、送风干燥、加热干燥、减压干燥等,只要能够将溶剂(分散介质)充分去除,使用任何方法都可以。另外,可以将涂布液中所含的溶剂(分散介质)置换为其他溶剂后进行干燥。作为将溶剂(分散介质)置换为其他溶剂后进行去除的方法,例如可列举出如下方法:使用在涂布液中所含的溶剂(分散介质)中溶解、且不使涂布液中所含的树脂溶解的其他溶剂(以下称为溶剂X),将涂布了涂布液而形成了涂膜的多孔基材或支撑体浸渍于上述溶剂X,将多孔基材上或支撑体上的涂膜中的溶剂(分散介质)用溶剂X置换后,使溶剂X蒸发。该方法能够将溶剂(分散介质)从涂布液中有效地去除。需要说明的是,在将溶剂(分散介质)或溶剂X从形成于多孔基材或支撑体的涂布液的涂膜中去除时进行加热的情况下,为了避免多孔基材的细孔发生收缩从而透气度降低,优选的是在多孔基材的透气度不降低的温度下、具体而言10~120℃、更优选20~80℃下进行。

[0157] 作为溶剂(分散介质)的去除方法,特别优选将涂布液涂布在基材上后,使该涂布液干燥,由此形成多孔层。根据上述构成,多孔层的孔隙率的变动率更小,另外,能够实现褶皱少的多孔层。

[0158] 上述干燥中可以使用通常的干燥装置。

[0159] 对于多孔层的涂布量(单位面积重量),从与电极的粘接性及离子透过性的观点出发,在多孔基材的单面中通常以固体成分计优选为0.5~20g/m²、更优选为0.5~10g/m²、进一步优选为0.5g/m²~1.5g/m²的范围。即,优选以得到的层叠体及非水电解液二次电池用间隔件中的多孔层的涂布量(单位面积重量)成为上述范围的方式,对涂布至所述多孔基材上的所述涂布液的量进行调节。

[0160] 另外,在所述层叠体上进一步层叠耐热层等其他层的情况下,用构成所述耐热层的树脂代替构成多孔层的树脂,除此以外,进行与上述方法同样的方法,由此能够层叠耐热层。

[0161] 本实施方式中,在所述工序(1)~(3)中,改变将用于形成多孔层的树脂溶解或分散而成的溶液中的树脂量,由此能够调整浸渍于电解液后的每1平方米多孔层中所含的吸收了电解液的树脂的体积。

[0162] 另外,通过改变使用于形成多孔层的树脂溶解或分散的溶剂量,从而能够对浸渍于电解液后的多孔层的孔隙率、平均细孔径进行调整。

[0163] <PVDF系树脂的晶形的控制方法>

[0164] 另外,本实施方式所涉及的层叠体可以通过调节上述方法中的干燥条件(干燥温度、干燥时的风速及风向等)和/或析出温度(用析出介质或低沸点有机酸使包含PVDF系树脂的多孔层析出时的析出温度)来控制得到的多孔层中所含的PVDF系树脂的晶形而制造。具体而言,以在所述PVDF系树脂中,将 α 型晶体和 β 型晶体的含量的总和设为100摩尔%时的、 α 型晶体的含量成为36摩尔%以上(优选63摩尔%以上、更优选70摩尔%以上、进一步优选80摩尔%以上。另外优选95摩尔%以下)的方式,对所述干燥条件及所述析出温度进行调节,从而能制造本实施方式中的层叠体。

[0165] 用于使所述PVDF系树脂中、将 α 型晶体和 β 型晶体的含量的总和设为100摩尔%时的 α 型晶体的含量为36摩尔%以上的所述干燥条件及所述析出温度,可以根据所述多孔层的制造方法、使用的溶剂(分散介质)、析出溶剂及低沸点有机酸的种类等而进行适宜改变。

[0166] 不使用所述工序(1)这样的析出溶剂、而仅使涂布液干燥的情况下,所述干燥条件可以根据涂布液中的溶剂、PVDF系树脂的浓度、及含有填料的情况下的填料的量、以及涂布液的涂布量等而适宜改变。在上述工序(1)中形成多孔层的情况下,干燥温度优选为30℃~100℃,干燥时的热风的风向优选为相对于涂布了涂布液的多孔基材或电极片为垂直方向,风速优选为0.1m/s~40m/s。具体而言,在涂布包含作为使PVDF系树脂溶解的溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮、PVDF系树脂1.0质量%、作为无机填料的氧化铝9.0质量%的涂布液的情况下,优选将所述干燥条件设为:干燥温度:40℃~100℃、干燥时的热风的风向:相对于涂布了涂布液的多孔基材或电极片为垂直方向、风速:0.4m/s~40m/s。

[0167] 另外,在上述工序(2)中形成多孔层的情况下,析出温度优选为-25℃~60℃、干燥温度优选为20℃~100℃。具体而言,在使用N-甲基吡咯烷酮作为使PVDF系树脂溶解的溶剂、使用异丙醇作为析出溶剂在上述工序(2)中形成多孔层的情况下,析出温度优选设为-10℃~40℃、干燥温度优选设为30℃~80℃。

[0168] <非水电解液二次电池用构件、非水电解液二次电池>

[0169] 本实施方式所涉及的非水电解液二次电池包含上述层叠体作为间隔件。更具体而言,本实施方式所涉及的非水电解液二次电池包含依次配置正极、上述层叠体、及负极而成的非水电解液二次电池用构件。即,该非水电解液二次电池用构件也包含在本发明的范围中。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来进行说明。需要说明的是,除间隔件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。

[0170] 在本实施方式所涉及的非水电解液二次电池中,例如可以使用将锂盐溶解于有机溶剂而成的非水电解液。作为锂盐,例如可列举出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。

[0171] 上述锂盐之中,更优选选自LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂及LiC(CF₃SO₂)₃中的至少1种含氟锂盐。

[0172] 作为构成非水电解液的有机溶剂,具体而言,例如可列举出碳酸乙烯酯、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、二甲基亚砜、1,3-丙烷磺内酯等含硫化合物;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。

[0173] 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、或环状碳酸酯与醚类的混合溶剂。

[0174] 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、且即使使用天然石墨、人造石墨等石墨材料作为负极活性物质时也显示出难分解性的方面出发,进一步优选包含碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯及碳酸甲乙酯的混合溶剂。

[0175] 作为正极,通常使用正极集电体上负载有包含正极活性物质、导电材料及粘结剂的正极合剂的片状的正极。

[0176] 作为上述正极活性物质,例如可列举出能使锂离子掺杂/脱掺杂的材料。作为该材料,具体而言,例如可列举出包含至少1种V、Mn、Fe、Co、Ni等过渡金属的锂复合氧化物。

[0177] 上述锂复合氧化物之中,从平均放电电位高的方面出发,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金属元素,进一步优选复合镍酸锂。

[0178] 进而,以相对于选自Ti、Zr、Ce、Y、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、In及Sn中的至少1种金属元素的摩尔数与镍酸锂中的Ni的摩尔数之和,上述至少1种金属元素的比率成为0.1~20摩尔%的方式使用包含该金属元素的复合镍酸锂时,在高容量下的使用时的循环特性优异,因此特别优选。其中,对于包含Al或Mn、且Ni比率为85摩尔%以上、进一步优选为90摩尔%以上的活性物质,由于具备包含该活性物质的正极的非水电解液二次电池在高容量下使用时的循环特性优异,因此特别优选。需要说明的是,此时,相对于Al或Mn的摩尔数与镍酸锂中的Ni的摩尔数之和,Al或Mn为0.1~20摩尔%,Ni为85摩尔%以上、进一步优选为90摩尔%以上,并且Al或Mn的摩尔%与Ni的摩尔%的总和为100摩尔%。

[0179] 作为上述导电材料,例如可列举出天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑、热分解碳类、碳纤维、有机高分子化合物烧成体等碳质材料等。上述导电材料可以仅使用1种,例如也可以将人造石墨和炭黑混合使用等组合使用2种以上。

[0180] 作为上述粘结剂,例如可列举出聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯的共聚物、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚的共聚物、乙烯-四氟乙烯的共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯的共聚物、热塑性聚酰亚胺、聚乙烯、及聚丙烯等热塑性树脂、丙烯酸类树脂、以及苯乙烯丁二烯橡胶。需要说明的是,粘结剂也具有作为增稠剂的功能。

[0181] 作为获得正极合剂的方法,例如可列举出将正极活性物质、导电材料及粘结剂在正极集电体上加压而得到正极合剂的方法;用适当的有机溶剂将正极活性物质、导电材料及粘结剂制成糊状而得到正极合剂的方法等。

[0182] 作为上述正极集电体,例如可列举出Al、Ni、不锈钢等导电体,从容易加工成薄膜、且廉价的方面出发,Al更优选。

[0183] 作为片状的正极的制造方法、即使正极合剂负载于正极集电体上的方法,例如可列举出将作为正极合剂的正极活性物质、导电材料及粘结剂在正极集电体上进行加压成型

的方法;用适当的有机溶剂将正极活性物质、导电材料及粘结剂制成糊状而得到正极合剂后,对该正极合剂涂布在正极集电体上并进行干燥而得到的片状的正极合剂进行加压,从而固着于正极集电体上的方法等。

[0184] 作为负极,通常使用负极集电体上负载有包含负极活性物质的负极合剂的片状的负极。片状的负极中优选包含上述导电材料及上述粘结剂。

[0185] 作为上述负极活性物质,例如可列举出能使锂离子掺杂/脱掺杂的材料、锂金属或锂合金等。作为该材料,具体而言,例如可以使用天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑、热分解碳类、碳纤维、有机高分子化合物烧成体等碳质材料;在低于正极的电位下进行锂离子的掺杂/脱掺杂的氧化物、硫化物等硫属化合物(chalcogen compound);与碱金属进行合金化的铝(Al)、铅(Pb)、锡(Sn)、铋(Bi)、硅(Si)等金属;能将碱金属插入至晶格间的立方晶系的金属间化合物(AlSb 、 Mg_2Si 、 NiSi_2);锂氮化合物($\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (M:过渡金属))等。

[0186] 上述负极活性物质之中,从电位平坦性高、并且由于平均放电电位低从而与正极组合时可获得大的能量密度的方面出发,更优选以天然石墨、人造石墨等石墨材料为主成分的碳质材料,进一步优选为石墨材料和硅的混合物且其Si相对于C的比率为5%以上、进一步优选为10%以上的负极活性物质。即,相对于石墨材料的C的摩尔数与Si的摩尔数之和(100摩尔%),更优选Si为5摩尔%以上、进一步优选为10摩尔%以上。

[0187] 作为获得负极合剂的方法,例如可列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;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。

[0188] 作为上述负极集电体,例如可列举出Cu、Ni、不锈钢等,特别是从在锂离子二次电池中难以与锂形成合金、且容易加工成薄膜的方面出发,更优选Cu。

[0189] 作为片状的负极的制造方法、即使负极合剂负载于负极集电体上的方法,例如可列举出将作为负极合剂的负极活性物质在负极集电体上进行加压成型的方法;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,对该负极合剂涂布在负极集电体上并进行干燥而得到的片状的负极合剂进行加压,从而固着于负极集电体的方法等。上述糊中优选包含上述导电助剂及上述粘结剂。

[0190] 依次配置上述正极、上述层叠体、以及上述负极而形成非水电解液二次电池用构件后,将该非水电解液二次电池用构件放入作为非水电解液二次电池的壳体的容器中,接着,用非水电解液填满该容器内后,进行减压并进行密闭,由此能够制造本实施方式所涉及的非水电解液二次电池。对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、长方体等棱柱型等之类的形状。需要说明的是,对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。

[0191] 如上所述,本实施方式所涉及的非水电解液二次电池具备具有 ΔWI 为2.5以下的多孔基材和上述多孔层的层叠体作为间隔件。上述层叠体由于成为充放电时副反应的原因的树脂的氧化物的含量少,因此上述非水电解液二次电池能够显示出优异的循环特性。例如,在后述的制造例中,具备上述多孔基材的非水电解液二次电池显示出了超过70.0%的高放电容量维持率,因此认为具备上述层叠体的非水电解液二次电池也显示出同样的放电容量维持率。

[0192] 上述放电容量维持率是指,将未经充放电循环的新的非水电解液二次电池供至规

定的充放电循环后的放电容量相对于初次放电容量的比率,放电容量维持率越高,意味着循环特性越优异,即电池寿命越长。关于放电容量维持率的计算法,在后面的实施例中进行叙述。

[0193] 在<多孔基材的各种物性等测定方法>中根据后述的式(3)算出的放电容量维持率为70.0%以上时,从使电池长寿命化的观点出发,可以说为具有充分循环特性的电池。而且,本实施方式的非水电解液二次电池用构件及本实施方式的非水电解液二次电池包含以上示出的“含有PVDF系树脂,将所述聚偏二氟乙烯系树脂中的 α 型晶体和 β 型晶体的含量的总和设为100摩尔%时,所述 α 型晶体的含量为36摩尔%以上”的多孔层。因此,本实施方式的非水电解液二次电池用构件及本实施方式的非水电解液二次电池中,可抑制卷曲的发生。

[0194] 本发明不限于上述各实施方式,可以在权利要求中示出的范围进行各种变更,将不同的实施方式中各自公开的技术方案适宜组合而得到的实施方式也包含在本发明的技术范围内。进而,通过将各实施方式中各自公开的技术方案组合,能够形成新的技术特征。

[0195] 实施例

[0196] 以下,利用实施例及比较例更详细地对本发明的实施方式进行说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0197] <多孔基材的各种物性等测定方法>

[0198] 实施例及比较例中的间隔件、及多孔层的物性等通过以下的方法来测定。

[0199] (1) 膜厚(单位: μm):

[0200] 膜厚是使用Mitutoyo Corporation制的高精度数字测长仪测定的。

[0201] (2) 孔隙率(单位:%):

[0202] 将膜切下为一边的长度为8cm的正方形,对重量:W(g)和厚度:D(cm)进行测定。通过计算算出样品中的材质的重量,用各自材质的重量:W_i(g)除以真比重,算出各自的材质的体积,并由下式求出孔隙率(体积%)。

[0203] 孔隙率(体积%) = $100 - \left[\left\{ (W_1/\text{真比重}_1) + (W_2/\text{真比重}_2) + \cdots + (W_n/\text{真比重}_n) \right\} / (8 \times 8 \times D) \right] \times 100$

[0204] (3) 耐气候性试验

[0205] 依据JIS B 7753,使用Sunshine Weather Meter S80(Suga Test Instruments Co.,Ltd.制),对制造例及比较制造例中制造的多孔基材(间隔件)的试验片照射紫外线。具体而言,将日光碳弧(超长寿命碳4对)光源设定为放电电压50V、放电电流60A,在黑板温度60℃、相对湿度50%的条件下对试验片照射255W/m²的强度的紫外线75小时。

[0206] (4) 白度指数(WI)的测定

[0207] 对于间隔件的WI,使用分光测色计(CM-2002,MINOLTA公司制),以SCI(包含镜面正反射光(SpecularComponent Include)(包含正反射光))进行测定。此时,使用黑纸(北越纪州制纸株式会社,彩色高品质纸,黑色,最厚口,四六版T目)铺在间隔件的下面,对WI进行测定。然后,将在供试至上述耐气候性试验之前及之后测定的WI分别设为WI₀、WI₁,根据上述式(1)求出 ΔWI 。

[0208] (5) 放电容量维持率的测定

[0209] 对未经充放电循环的新的非水电解液二次电池,在25℃将电压范围;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小时进行放电的电流值设为1C,下同)设为1个循环,进行3个循环的初期充放电。接着,以电流值1C、5C、10C、20C,每个各3个循环进行充放电。

[0210] 最后以电流值0.2C进行3个循环的充放电,根据下式(2)算出18个循环后的放电容量维持率。

[0211] 18个循环后的放电容量维持率(%)=(第18个循环的0.2C放电容量/初次0.2C放电容量) $\times 100 \cdots (2)$

[0212] 进而,根据下式(3),算出180个循环后的放电容量维持率。

[0213] 180个循环后的放电容量维持率(%)=(第18个循环的0.2C放电容量/初次0.2C放电容量) $^{10} \times 100 \cdots (3)$

[0214] (制造例)

[0215] <间隔件的制造>

[0216] (制造例1)

[0217] 以聚乙烯粉末(超高分子量聚乙烯GUR2024(Ticona公司制)、重均分子量497万)成为68重量%、重均分子量1000的低分子量聚乙烯粉末(聚乙烯蜡FNP-0115(NIPPON SEIRO CO.,LTD.制))成为32重量%的方式将两者混合,从而得到树脂混合物。将使该树脂混合物100重量份、相对于该树脂混合物100重量份为160重量份的碳酸钙(Maruo Calcium Co.,Ltd.制、平均粒径0.10 μ m)、以及抗氧化剂3重量份(IRG1010(Ciba·Specialty·Chemicals Inc.制)/Irf168(Ciba·Specialty·Chemicals Inc.制)=2重量份/1重量份)混合而成的混合物用双轴混炼机在200℃下熔融混炼,得到树脂组合物。

[0218] 将该树脂组合物从设定为240℃的T型模以片状挤出,用表面温度为150℃的一对辊进行压延,制作片。自T型模排出至在辊上冷却为止的大气曝露时间(自T型模排出至接触到辊为止的时间)为3.6秒。需要说明的是,全部的制造例及比较制造例中,使用的挤出机相同,T型模与辊的距离(相当于图1所示的距离4)为15cm。

[0219] 使该片浸渍于40℃的盐酸水溶液(盐酸4mol/L、含有非离子系表面活性剂(Sanmorin11(三洋化成工业株式会社制))1重量%),从而去除碳酸钙,接着使用ICHIKIN Co.,Ltd.制的单轴拉伸型拉幅式拉伸机,在100℃下拉伸至6倍,得到作为聚烯烃多孔基材的间隔件1。

[0220] (制造例2)

[0221] 以聚乙烯粉末(超高分子量聚乙烯GUR4032(Ticona公司制)、重均分子量497万)成为70重量%、低分子量聚乙烯粉末(聚乙烯蜡FNP-0115(NIPPON SEIRO CO.,LTD.制))成为30重量%的方式将两者混合,从而得到树脂混合物。将使该树脂混合物100重量份、相对于该树脂混合物100重量份为160重量份的碳酸钙(Maruo Calcium Co.,Ltd.制、平均粒径0.10 μ m)、以及抗氧化剂3重量份(IRG1010/Irf168=2重量份/1重量份)混合而成的混合物用双轴混炼机在200℃下熔融混炼,得到树脂组合物。

[0222] 将该树脂组合物从设定为247℃的T型模以片状挤出,用表面温度为150℃的一对辊进行压延,制作片。自T型模排出至在辊上冷却为止的大气曝露时间为3.0秒。

[0223] 使该片浸渍于40℃的盐酸水溶液(盐酸4mol/L、含有非离子系表面活性剂6重

量%),从而去除碳酸钙,接着使用ICHIKIN Co.,Ltd.制的单轴拉伸型拉幅式拉伸机,在105℃下拉伸至6倍,得到作为聚烯烃多孔基材的间隔件2。

[0224] (比较制造例1)

[0225] 以聚乙烯粉末(超高分子量聚乙烯GUR4032(Ticona公司制)、重均分子量497万)成为71重量%、低分子量聚乙烯粉末(聚乙烯蜡FNP-0115(NIPPON SEIRO CO.,LTD.制))成为29重量%的方式将两者混合,从而得到树脂混合物。将使该树脂混合物100重量份、相对于该树脂混合物100重量份为160重量份的碳酸钙(Maruo Calcium Co.,Ltd.制、平均粒径0.10 μ m)、以及抗氧化剂3重量份(IRG1010/Irf168=2重量份/1重量份)混合而得到的混合物用双轴混炼机在200℃下熔融混炼,得到树脂组合物。

[0226] 将该树脂组合物从设定为253℃的T型模以片状挤出,用表面温度为150℃的一对辊进行压延,制作片。自T型模排出至在辊上冷却为止的大气曝露时间为2.3秒。

[0227] 使该片浸渍于40℃的盐酸水溶液(盐酸4mol/L、含有非离子系表面活性剂1重量%),从而去除碳酸钙,接着使用ICHIKIN Co.,Ltd.制的单轴拉伸型拉幅式拉伸机,在100℃下拉伸至7倍,得到作为聚烯烃多孔基材的比较用间隔件1。

[0228] (比较制造例2)

[0229] 以聚乙烯粉末(超高分子量聚乙烯GUR4032(Ticona公司制)、重均分子量497万)成为70重量%、低分子量聚乙烯粉末(聚乙烯蜡FNP-0115(NIPPON SEIRO CO.,LTD.制))成为30重量%的方式将两者混合,从而得到树脂混合物。将使该树脂混合物100重量份、相对于该树脂混合物100重量份为160重量份的碳酸钙(Maruo Calcium Co.,Ltd.制、平均粒径0.10 μ m)、以及抗氧化剂3重量份(IRG1010/Irf168=2重量份/1重量份)混合而成的混合物用双轴混炼机在200℃下熔融混炼,得到树脂组合物。

[0230] 将该树脂组合物从设定为252℃的T型模以片状挤出,用表面温度为150℃的一对辊进行压延,制作片。自T型模排出至在辊上冷却为止的大气曝露时间为3.6秒。

[0231] 使该片浸渍于40℃的盐酸水溶液(盐酸4mol/L、含有非离子系表面活性剂6重量%),从而去除碳酸钙,接着使用ICHIKIN Co.,Ltd.制的单轴拉伸型拉幅式拉伸机,在105℃下拉伸至6倍,得到作为聚烯烃多孔基材的比较用间隔件2。

[0232] <非水电解液二次电池的制作>

[0233] 接着,使用各制造例及比较制造例中制作的间隔件1、2及比较用间隔件1、2,按照以下的方法制作非水电解液二次电池。

[0234] (正极)

[0235] 使用通过将作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 92重量份、导电材料5重量份、以及聚偏二氟乙烯(PVDF)3重量份的混合物涂布在铝箔上而制造的市售的正极。从上述正极,以形成有正极活性物质层的部分的大小为40mm \times 35mm、且在其外周残留宽度13mm的未形成正极活性物质层的部分的方式切下铝箔,作为正极。正极活性物质层的厚度为58 μ m、密度为2.50g/cm³。

[0236] (负极)

[0237] 使用通过将作为负极活性物质的石墨98重量份、苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物1重量份、以及羧甲基纤维素钠1重量份的混合物涂布在铜箔上而制造的市售的负极。从上述负极,以形成有负极活性物质层的部分的大小为50mm \times 40mm、且在其外周残留宽度13mm的未

形成负极活性物质层的部分的方式切下铜箔,作为负极。负极活性物质层的厚度为 $49\mu\text{m}$ 、密度为 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0238] (安装)

[0239] 在层压袋内,依次层叠(配置)上述正极、间隔件(间隔件1、2或比较用间隔件1、2)、以及负极,由此得到非水电解液二次电池用构件。此时,以正极的正极活性物质层的主面的全部包含于负极的负极活性物质层的主面的范围(与主面重叠)的方式配置正极及负极。

[0240] 接着,将上述非水电解液二次电池用构件放入将铝层和热封层层叠而成的袋中,进而向该袋中加入非水电解液 0.25mL 。上述非水电解液使用使浓度 1.0 摩尔/升的 LiPF_6 溶解于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯及碳酸乙烯酯的体积比为 $50:20:30$ 的混合溶剂而成的 25°C 的电解液。然后,对袋内进行减压,并将该袋热封,由此制作分别具备间隔件1、2的非水电解液二次电池1、2、及分别具备比较用间隔件1、2的比较用非水电解液二次电池1、2。

[0241] (制造例1、2及比较例1、2)

[0242] 在制造例1、2中,求出分别具备间隔件1、2的非水电解液二次电池1、2的180个循环后的放电容量维持率,在比较例1、2中,求出分别具备比较用间隔件1、2的比较用非水电解液二次电池1、2的180个循环后的放电容量维持率。将结果示于表1。

[0243] 表1中,挤出温度、大气曝露时间、表面活性剂浓度为各制造例及比较例中使用的间隔件的制造时的条件,记载于上述的制造例及比较制造例中。表中,“表面活性剂浓度”表示盐酸水溶液中的非离子系表面活性剂的浓度。

[0244] 表1中,膜厚、孔隙率、 ΔWI 表示各制造例及比较例中使用的间隔件的膜厚、孔隙率、 ΔWI 。

[0245] [表1]

	挤出温度 ($^\circ\text{C}$)	大气曝 露时间 (秒)	表面活 性剂浓 度(wt%)	膜厚 (μm)	孔隙率 (%)	ΔWI	180个循环 后放电容量 维持率(%)
[0246] 制造例 1	240	3.6	1	11	37	2.19	70.7
制造例 2	247	3.0	6	16	52	2.16	70.9
比较例 1	253	2.3	1	12	50	3.26	69.4
比较例 2	252	3.6	6	16	65	2.79	67.8

[0247] 如表1所示,对于具备 ΔWI 为 2.5 以下的间隔件1、2的非水电解液二次电池1、2,明确了180个循环后的放电容量维持率分别超过 70.0% ,显示出高的循环特性。与此相对,对于具备 ΔWI 超过 2.5 的比较用间隔件1、2的比较用非水电解液二次电池1、2,上述放电容量维持率不足 70.0% 。放电容量维持率不足 70.0% 的情况下,从谋求电池的长寿命化的观点出发,可以说是不充分的循环特性。

[0248] 如表1所示,来自T型模的树脂的挤出温度在制造例1、2中分别为 240°C 、 247°C ,而在比较制造例1、2中分别为 253°C 、 252°C 。

[0249] 如此,对于制造例1、2,认为:由于使用由在相较于比较例1、2更低的温度下曝露于大气的树脂得到的间隔件,因此间隔件1、2的 ΔWI 为 2.5 以下,其结果,非水电解液二次电池

1、2能够显示出优异的循环特性。

[0250] 另一方面,对于比较制造例1、2,认为:由于上述挤出温度超过250℃,因此在树脂自被挤出起至接触到辊为止的期间,树脂中的氧化物增加,所得间隔件的 ΔWI 超过2.5,使用该间隔件的比较用非水电解液二次电池1、2的放电容量维持率为不足70.0%这样的不足的值。

[0251] 对于比较制造例1,大气曝露时间为2.3秒,为全部制造例及比较制造例之中最短时间,但认为:由于挤出温度为253℃,因此挤出温度大于250℃的高温的影响超过了大气曝露时间为短时间所带来的优点。

[0252] [层叠体物性各种测定方法]

[0253] 以下的各实施例1~7及比较例3、4中, α 比计算法、卷曲特性等物性通过以下的方法来测定。

[0254] (6) α 比计算法

[0255] 以下的实施例1~7及比较例3、4中,将所得层叠体的多孔层中所含的PVDF系树脂的 α 型晶体相对于 α 型晶体和 β 型晶体的总和的含量的摩尔比(%)设为 α 比(%),通过以下所示的方法对该 α 比进行测定。

[0256] 将层叠体切出为80mm×80mm见方的正方形,在室温(约25℃)下使用FT-IR光谱仪(Bruker Optics K.K.制;ALPHA Platinum-ATR型),以分解能4cm⁻¹、扫描次数512次得到测定区域即波数4000cm⁻¹~400cm⁻¹的红外线吸收光谱。由所得光谱求出作为 α 型晶体的特征吸收的765cm⁻¹的吸收强度和作为 β 型晶体的特征吸收的840cm⁻¹的吸收强度。用直线将形成对应于所述波数的各峰的开始的点和结束的点连接,将该直线与峰波数的长度作为吸收强度,对于 α 型晶体,将在波数775cm⁻¹~745cm⁻¹的范围内能够获得的吸收强度的最大值作为765cm⁻¹的吸收强度,对于 β 型晶体,将在波数850cm⁻¹~815cm⁻¹的范围内能够获得的吸收强度的最大值作为840cm⁻¹的吸收强度。

[0257] 对于 α 比的计算,如前所述,求出与 α 型晶体相对应的765cm⁻¹的吸收强度及与 β 型晶体相对应的840cm⁻¹的吸收强度,参考日本特开2005-200623号公报的记载,使用 α 型晶体的吸收强度乘以校正系数1.681而得到的数值,根据下式(4a)算出。

[0258] α 比(%) = $\{1 - \{840\text{cm}^{-1}\text{的吸收强度} / (765\text{cm}^{-1}\text{的吸收强度} \times \text{校正系数}(1.681) + 840\text{cm}^{-1}\text{的吸收强度})\}\} \times 100 \cdots (4a)$

[0259] (7) 卷曲测定

[0260] 将层叠体切出为8cm×8cm见方的正方形,在室温(约25℃)下、露点-30℃下保持一天后,按照以下的基准对外观进行判断。需要说明的是,C表示完全卷曲的状态,优选A及B的状态,A为最优选的状态。

[0261] • A:端部未翘起。

[0262] • B:端部有翘起,但除端部以外的大部分未翘起,为平坦的状态。

[0263] • C:两端部接近,为卷成筒状的状态。

[0264] [实施例1]

[0265] 将PVDF系树脂(聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物)的N-甲基-2-吡咯烷酮(以下有时也称为“NMP”)溶液(Kureha Corporation制;商品名“L#9305”、重均分子量;1000000)作为涂布液,在制造例1中制作的多孔基材上通过刮刀法以涂布液中的PVDF系树脂为每1平方米

6.0g的方式进行涂布。将所得涂布物在涂膜为溶剂湿润状态下浸渍于2-丙醇中,在25℃下静置5分钟,得到层叠多孔基材(1-i)。将所得层叠多孔基材(1-i)在浸渍溶剂湿润状态下再浸渍于另外的2-丙醇中,在25℃下静置5分钟,得到层叠多孔基材(1-ii)。使所得层叠多孔基材(1-ii)在65℃下干燥5分钟,得到层叠体(1)。将所得层叠体(1)的评价结果示于表2。

[0266] (实施例2)

[0267] 多孔基材使用制造例2中制作的多孔基材,除此以外,通过使用与实施例1同样的方法,制作层叠体(2)。将所得层叠体(2)的评价结果示于表2。

[0268] (实施例3)

[0269] 将通过与实施例1同样的方法得到的涂布物在涂膜为溶剂湿润状态下浸渍于2-丙醇中,在0℃下静置5分钟,得到层叠多孔基材(3-i)。将所得层叠多孔基材(3-i)在浸渍溶剂湿润状态下再浸渍于另外的2-丙醇中,在25℃下静置5分钟,得到层叠多孔基材(3-ii)。使所得层叠多孔基材(3-ii)在30℃下干燥5分钟,得到层叠体(3)。将所得层叠体(3)的评价结果示于表2。

[0270] (实施例4)

[0271] 将通过与实施例2同样的方法得到的涂布物通过与实施例3同样的方法进行处理,由此制作层叠体(4)。将所得层叠体(4)的评价结果示于表2。

[0272] (实施例5)

[0273] 将通过与实施例1同样的方法得到的涂布物在涂膜为溶剂湿润状态下浸渍于2-丙醇中,在-5℃下静置5分钟,得到层叠多孔基材(5-i)。将所得层叠多孔基材(5-i)在浸渍溶剂湿润状态下再浸渍于另外的2-丙醇中,在25℃下静置5分钟,得到层叠多孔基材(5-ii)。使所得层叠多孔基材(5-ii)在30℃下干燥5分钟,得到层叠体(5)。将所得层叠体(5)的评价结果示于表2。

[0274] (实施例6)

[0275] 将通过与实施例2同样的方法得到的涂布物通过与实施例5同样的方法进行处理,由此制作层叠体(6)。将所得层叠体(6)的评价结果示于表2。

[0276] (实施例7)

[0277] 将通过与实施例2同样的方法得到的涂布物在涂膜为溶剂湿润状态下浸渍于2-丙醇中,在-10℃下静置5分钟,得到层叠多孔基材(7-i)。将所得层叠多孔基材(7-i)在浸渍溶剂湿润状态下再浸渍于另外的2-丙醇中,在25℃下静置5分钟,得到层叠多孔基材(7-ii)。使所得层叠多孔基材(7-ii)在30℃下干燥5分钟,得到层叠体(7)。将所得层叠体(7)的评价结果示于表2。

[0278] (比较例3)

[0279] 将通过与实施例1同样的方法得到的涂布物在涂膜为溶剂湿润状态下浸渍于2-丙醇中,在-78℃下静置5分钟,得到层叠多孔基材(8-i)。将所得层叠多孔基材(8-i)在浸渍溶剂湿润状态下再浸渍于另外的2-丙醇中,在25℃下静置5分钟,得到层叠多孔基材(8-ii)。使所得层叠多孔基材(8-ii)在30℃下干燥5分钟,得到层叠体(8)。将所得层叠体(8)的评价结果示于表2。

[0280] (比较例4)

[0281] 将通过与实施例2同样的方法得到的涂布物通过与比较例3同样的方法进行处理,

由此制作层叠体 (9)。将所得层叠体 (9) 的评价结果示于表2。

[0282] [表2]

[0283]

	α 比 (%)	卷曲测定
实施例1	100	A
实施例2	100	A
实施例3	84	A
实施例4	87	A
实施例5	63	A
实施例6	74	A
实施例7	36	B
比较例3	21	C
比较例4	27	C

[0284] (结果)

[0285] 层叠体的多孔层中所含的包含 α 型晶体及 β 型晶体的PVDF系树脂中的 α 型晶体的含有率(α 比)为36%以上的实施例1~7中制造的层叠体(1)~(7)中,由测定结果观测到抑制了卷曲的发生。另一方面,所述 α 比不足36%的比较例3、4中制造的层叠体(8)及(9)中,观测到了强的卷曲发生。

[0286] 由上述事项表示,所述 α 比为36%以上的实施例1~7的层叠体中,能抑制卷曲的发生。

[0287] 需要说明的是,具备层叠体的非水电解液二次电池的循环特性依赖于层叠体的 Δ WI。而且该层叠体的 Δ WI主要依赖于多孔基材的 Δ WI。此处,实施例1~7中制造的层叠体使用制造例1、2中任一者制造的多孔基材来制造。如表1所示,具备制造例1~3中任一者中制造的多孔基材的非水电解液二次电池显示出高的循环特性。因此,理解为具备实施例1~7中制造的层叠体的非水电解液二次电池也同样地显示出优异的循环特性。

[0288] 由此,由上述的制造例、实施例、比较例的结果可以理解,对于实施例1~7中制造的层叠体,能够对具备该层叠体作为间隔件的非水电解液二次电池赋予优异的循环特性,并且能够抑制卷曲的发生。

[0289] 产业上的可利用性

[0290] 本发明可以广泛用于利用非水电解液二次电池的产业领域,例如个人计算机、手机、移动信息终端等领域中。

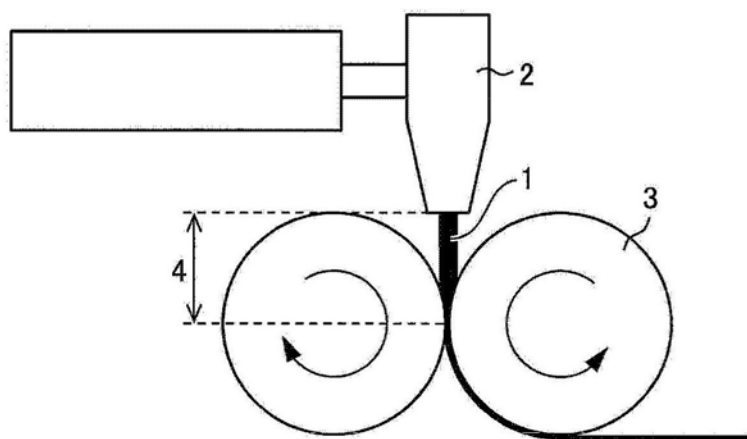


图1