



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I714744 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：106109885

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl. : **H01M2/16 (2006.01)**

(30)優先權：2016/03/29 日本 2016-065131

2016/12/22 日本 2016-248745

(71)申請人：日商東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：甲斐信康 KAI, NOBUYASU (JP)；佃明光 TSUKUDA, AKIMITSU (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

TW 201511388A

JP 2013-187074A

審查人員：張智超

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 49 頁

(54)名稱

二次電池用隔板及二次電池

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種以低成本表現出與電極的接著性及尺寸穩定性的二次電池用隔板。本發明為一種二次電池用隔板，其為於多孔質基材的至少單面上積層有多孔質層的隔板，其中所述多孔質層是以無機粒子及熔點不同的兩種以上的有機樹脂作為主成分，並且所述二次電池用隔板的特徵在於：所述有機樹脂的至少一種為氟樹脂，滿足以下的 (A) 及/或 (B)。(A) 所述多孔質層於 130℃ 以上及 20℃ 以上且小於 130℃ 具有熔點 (B) 所述多孔質層於 130℃ 以上具有熔點，且含有非晶性有機樹脂



申請日：106年3月24日

I714744

## 【發明摘要】

IPC分類：H01M 2/16 (2006.01)

【中文發明名稱】 二次電池用隔板及二次電池

【中文】

本發明的目的在於提供一種以低成本表現出與電極的接著性及尺寸穩定性的二次電池用隔板。本發明為一種二次電池用隔板，其為於多孔質基材的至少單面上積層有多孔質層的隔板，其中所述多孔質層是以無機粒子及熔點不同的兩種以上的有機樹脂作為主成分，並且所述二次電池用隔板的特徵在於：所述有機樹脂的至少一種為氟樹脂，滿足以下的（A）及/或（B）。

（A）所述多孔質層於 130℃ 以上及 20℃ 以上且小於 130℃ 具有熔點

（B）所述多孔質層於 130℃ 以上具有熔點，且含有非晶性有機樹脂

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 二次電池用隔板及二次電池

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種二次電池用隔板及二次電池。

【先前技術】

【0002】 鋰離子電池般的二次電池被廣泛地用於行動電話、筆記型個人電腦 (note personal computer)、數位相機 (digital camera)、數位視訊攝影機 (digital video camera)、可攜式遊戲機等攜帶式數位設備中。近年來，於汽車用途方面，作為混合動力車 (hybrid vehicle)、電動汽車、插電式混合動力車 (plug-in hybrid vehicle) 等的電源的使用不斷擴大。

【0003】 鋰離子電池通常具有如下構成：於將正極活性物質積層於正極集電體上而成的正極、與將負極活性物質積層於負極集電體上而成的負極之間，插入有二次電池用隔板及電解質。

【0004】 二次電池用隔板使用聚烯烴多孔質基材。對二次電池用隔板所要求的特性可列舉：於多孔結構中含有電解液，可實現離子遷移的特性；以及於鋰離子電池異常發熱的情形時，藉由熱而熔融，由此將多孔結構封閉，使離子遷移停止，藉此停止發電的特性。

【0005】 然而，伴隨著近年來的鋰離子電池的高容量化、高輸出化，不僅要求所述特性，而且為了防止因反覆進行充放電而於電極與二次電池用隔板之間產生間隙從而循環特性劣化，對二次電

池用隔板要求於含浸有電解液的狀態下的與電極的接著性（濕式接著性）。另外，伴隨著近年來的鋰離子電池的高容量化、高輸出化，對二次電池用隔板要求高的安全性。另外，為了防止因高溫時二次電池用隔板發生熱收縮而產生的正極與負極的接觸所致的短路，對二次電池用隔板要求尺寸穩定性。另外，於二次電池的製造步驟中，為了於搬運將正極、隔板及負極積層而成的積層體時維持積層體的形狀，或者為了於將經捲繞的正極、隔板及負極的積層體插入至圓筒模具、方形模具等模具中之前進行壓製時使積層體的形狀不被破壞，對二次電池用隔板要求含浸電解液之前的隔板與電極的接著性（乾式接著性）。進而，伴隨著二次電池的普及，要求降低二次電池的製造成本，而對二次電池用隔板要求低成本化。

【0006】 針對這些要求，專利文獻 1、專利文獻 2 中提出有如下二次電池用隔板，其將以具有濕式接著性的聚偏二氟乙烯樹脂作為主成分的多孔質層積層於包含聚烯烴的多孔質基材上，由此與電極的濕式接著性得到提高。於專利文獻 3 中提出有如下二次電池用隔板，其將以包含具有濕式接著性的聚偏二氟乙烯樹脂的粒子作為主成分的多孔質層積層於包含聚烯烴的多孔質基材上，由此與電極的濕式接著性得到提高。另外，於專利文獻 4 中提出有如下二次電池用隔板，其將由包含具有接著性的聚偏二氟乙烯樹脂的粒子及無機粒子所構成的多孔質層積層於包含聚烯烴的多孔質基材上，由此與電極的濕式接著性及尺寸穩定性得到提高。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]日本專利特開 2004-146190 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2012-221741 號公報

[專利文獻 3]日本專利第 5355823 號公報

[專利文獻 4]國際公開第 2013/133074 號手冊

【發明內容】

【0008】 [發明所欲解決之課題]

然而，於專利文獻 1、專利文獻 2 中，作為製造方法，提出了將已溶解於有機溶劑中的氟樹脂塗佈於脫模膜或多孔質基材上，使其浸漬於凝固槽中而形成多孔質層，但該製造方法中，雖然二次電池用隔板與電極的濕式接著性提高，但成為高成本的製法，無法應對如今的對二次電池用隔板的低成本化的要求。另外，未含浸電解液的狀態下的與電極的乾式接著性亦不充分。於專利文獻 3、專利文獻 4 中，所使用的聚偏二氟乙烯樹脂的分子量不適，故無法獲得充分的與電極的濕式接著性。另外，未含浸電解液的狀態下的與電極的乾式接著性亦不充分。

【0009】 因此，鑒於所述問題，本發明的目的在於提供一種以低成本表現出與電極的濕式接著性、乾式接著性及尺寸穩定性的二次電池用隔板。

[用以解決課題之手段]

【0010】 因此，本發明者等人為了以低成本使二次電池用隔板表

現出與電極的濕式接著性、乾式接著性及尺寸穩定性而反覆進行了努力研究。結果發現，若使用具有特定範圍的熔點的氟樹脂及有機樹脂，則表現出與電極的濕式接著性、乾式接著性。進而，藉由利用通用的塗敷方式來塗敷藉由氟樹脂的粒子化而與無機粒子混合的塗劑，能以低成本表現出與電極的濕式接著性、乾式接著性及尺寸穩定性。

【0011】 為了解決所述課題，本發明的二次電池用隔板具有以下構成。

(1) 一種二次電池用隔板，其為於多孔質基材的至少單面上積層有多孔質層的隔板，其中所述多孔質層是以無機粒子及熔點不同的兩種以上的有機樹脂作為主成分，並且所述有機樹脂的至少一種為氟樹脂，滿足以下的 (A) 及/或 (B)：

(A) 所述多孔質層於  $130^{\circ}\text{C}$  以上及  $20^{\circ}\text{C}$  以上且小於  $130^{\circ}\text{C}$  具有熔點；

(B) 所述多孔質層於  $130^{\circ}\text{C}$  以上具有熔點，且含有非晶性有機樹脂。

(2) 一種二次電池用隔板，其為於多孔質基材的至少單面上積層有多孔質層的隔板，其中所述多孔質層是以無機粒子及熔點不同的兩種以上的有機樹脂作為主成分，並且所述有機樹脂的至少一種為氟樹脂，所述多孔質層於  $130^{\circ}\text{C}$  以上及  $20^{\circ}\text{C}$  以上且小於  $130^{\circ}\text{C}$  具有熔點。

(3) 如 (1) 或 (2) 所記載的二次電池用隔板，其滿足以下

的 (C) 及/或 (D)：

(C) 所述多孔質層於 130°C 以上且小於 180°C 及 20°C 以上且小於 130°C 具有熔點；

(D) 所述多孔質層於 130°C 以上且小於 180°C 具有熔點，且含有非晶性有機樹脂。

(4) 如 (1) 至 (3) 中任一項所記載的二次電池用隔板，其含有丙烯酸樹脂及/或烯烴樹脂作為所述有機樹脂。

(5) 如 (1) 至 (4) 中任一項所記載的二次電池用隔板，其中所述有機樹脂中至少一種具有酸性官能基。

(6) 如 (1) 至 (5) 中任一項所記載的二次電池用隔板，其中所述氟樹脂為偏二氟乙烯含有率為 80 mol% 以上且 100 mol% 以下的聚偏二氟乙烯樹脂。

(7) 如 (6) 所記載的二次電池用隔板，其中所述聚偏二氟乙烯樹脂的熔點為 130°C 以上。

(8) 如 (6) 或 (7) 所記載的二次電池用隔板，其中所述聚偏二氟乙烯樹脂為粒子形狀，平均粒徑為 0.01  $\mu\text{m}$  以上且小於 1.00  $\mu\text{m}$ 。

(9) 一種二次電池，其使用如 (1) 至 (8) 中任一項所記載的二次電池用隔板。

[發明的效果]

【0012】 根據本發明，多孔質層以熔點不同的兩種以上的有機樹脂作為主成分，至少一種為氟樹脂，滿足以下的 (A) 及/或 (B)，

由此可賦予充分的與電極的濕式接著性及乾式接著性，藉由在多孔質層中含有無機粒子，可賦予尺寸穩定性。

(A)所述多孔質層於 130℃ 以上及 20℃ 以上且小於 130℃ 具有熔點

(B)所述多孔質層於 130℃ 以上具有熔點，且含有非晶性有機樹脂

藉由使用本發明的二次電池用隔板，可提供高容量、高輸出、長壽命、低成本的鋰離子電池等二次電池。

#### 【圖式簡單說明】

#### 【0013】

無

#### 【實施方式】

【0014】 本發明的二次電池用隔板為於多孔質基材的至少單面上積層有多孔質層的隔板，其中所述多孔質層是以無機粒子及熔點不同的兩種以上的有機樹脂作為主成分，並且所述有機樹脂的至少一種為氟樹脂，滿足以下的 (A) 及/或 (B)。

(A)所述多孔質層於 130℃ 以上及 20℃ 以上且小於 130℃ 具有熔點

(B)所述多孔質層於 130℃ 以上具有熔點，且含有非晶性有機樹脂

以下，對本發明加以詳細說明。

#### 【0015】 [多孔質層]

（有機樹脂）

本發明的多孔質層是以無機粒子及熔點不同的兩種以上的有機樹脂作為主成分。有機樹脂的至少一種為氟樹脂。此處所謂熔點，於依據「日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）K7121:2012 塑膠的轉移溫度測定方法」的規定的示差掃描熱量測定（Differential Scanning Calorimetry，DSC）中，將最初升溫、冷卻後的第 2 次升溫時的吸熱峰的峰頂（以下有時稱為「峰頂」）的溫度作為熔點。另外，所謂熔點不同，不僅包括有機樹脂彼此具有熔點且該些熔點不同的情形，亦包括一種有機樹脂具有熔點且另一種有機樹脂為非晶性有機樹脂的情形。

【0016】 構成本發明的多孔質層有機樹脂除了氟樹脂以外，亦可列舉：聚乙烯、聚丙烯等烯烴樹脂，丙烯酸樹脂，苯乙烯-丁二烯樹脂，交聯聚苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物，聚醯亞胺，三聚氰胺樹脂，酚樹脂，聚丙烯腈，矽樹脂，胺基甲酸酯樹脂，聚碳酸酯，羧甲基纖維素樹脂等。所謂作為主成分，表示無機粒子及熔點不同的兩種以上的有機樹脂的合計量於多孔質層中所佔的比例為 70 質量%以上。

【0017】 該些樹脂中，可使用兩種以上的熔點不同的氟樹脂。另外，亦可使用氟樹脂、與一種以上的熔點與該氟樹脂不同的氟樹脂以外的有機樹脂。另外，亦可使用兩種以上的熔點與該氟樹脂不同的有機樹脂。尤其就電氣穩定性及耐氧化性的方面而言，熔點與該氟樹脂不同的其他有機樹脂較佳為使用丙烯酸樹脂及/或烯

烴樹脂。

【0018】 本發明的多孔質層的一個態樣於 130℃ 以上及 20℃ 以上且小於 130℃ 具有熔點。即，本發明的多孔質層於利用實施例的項中記載的方法測定多孔質層的熔點時，於 130℃ 以上及 20℃ 以上且小於 130℃ 分別具有至少一個熔點。亦可於 130℃ 以上及 20℃ 以上且小於 130℃ 分別獨立地具有兩個以上的熔點。即，可於 130℃ 以上具有一個熔點，於 20℃ 以上且小於 130℃ 具有兩個以上的熔點，亦可於 130℃ 以上具有兩個以上的熔點，於 20℃ 以上且小於 130℃ 具有一個熔點，亦可於 130℃ 以上及 20℃ 以上且小於 130℃ 分別同時具有兩個以上的熔點。

【0019】 另外，本發明的多孔質層較佳為於 130℃ 以上且小於 180℃ 及 30℃ 以上且小於 120℃ 具有熔點。更佳為於 140℃ 以上且小於 180℃ 及 40℃ 以上且小於 100℃ 具有熔點。

【0020】 本發明的多孔質層中，較佳為使用熔點為 130℃ 以上的有機樹脂及熔點為 20℃ 以上且小於 130℃ 的有機樹脂。更佳為使用熔點為 130℃ 以上且小於 180℃ 的有機樹脂及熔點為 30℃ 以上且小於 120℃ 的有機樹脂。進而佳為使用熔點為 140℃ 以上且小於 180℃ 的有機樹脂及熔點為 40℃ 以上且小於 100℃ 的有機樹脂。熔點為 130℃ 以上的有機樹脂是作為一例而用於獲得與電極的濕式接著性。於熔點小於 130℃ 的情形時，有時無法獲得充分的濕式接著性。另外，熔點為 20℃ 以上且小於 130℃ 的有機樹脂是作為一例而用於獲得與電極的乾式接著性。於熔點小於 20℃ 的情形時，

於反覆進行二次電池的充放電時，有時因變形、及向電解液中的溶出而導致電池特性劣化。另外，於熔點為 130℃ 以上的情形時，有時無法獲得充分的與電極的乾式接著性。

【0021】 本發明的多孔質層的一個態樣於 130℃ 以上具有熔點，且含有非晶性有機樹脂。此處所謂非晶性有機樹脂，表示於利用示差掃描熱量分析裝置的測定中，不具有熔點、即不具有吸熱峰的樹脂。即，本發明的多孔質層於利用實施例的項中記載的方法測定多孔質層的熔點時，於 130℃ 以上具有至少一個熔點。亦可於 130℃ 以上具有兩個以上的熔點。另外，本發明的多孔質層較佳為於 130℃ 以上且小於 180℃ 具有熔點，進而佳為於 140℃ 以上且小於 180℃ 具有熔點。

【0022】 為了提高與電極的濕式接著性，較佳為所述有機樹脂中至少一種具有酸性官能基。另外，於具有酸性官能基的情形時，藉由與電解液的親和性提高而亦可實現於製造二次電池方面的生產性提高、電池特性的提高。所謂酸性官能基，為可釋出質子 ( $H^+$ ) 的官能基。酸性官能基具體可列舉：羧酸基、磺酸基、磷酸基、羥基、酚性羥基等。可使用該些基團中的一種，亦可將兩種以上組合。

【0023】 酸性官能基尤佳為羧酸基，具有羧酸基的單體可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸等單羧酸及其衍生物，以及馬來酸、富馬酸、衣康酸、檸康酸等二羧酸及其酸酐或其衍生物。該些單體可使用一種，亦可將兩種以上組合。該些單體中，較佳為二羧

酸，尤佳為馬來酸。

【0024】 有機樹脂的形狀可為粒子形狀，亦可不具有粒子形狀。粒子的形狀可列舉球狀、板狀、針狀、棒狀、橢圓狀等，可為任意形狀，其中就表面修飾性、分散性、塗敷性的觀點而言，較佳為球狀。另外，亦可於形成多孔質層之前的塗液的狀態下為粒子形狀，於形成時藉由熱而造膜，不具有粒子形狀而成為膜狀。或者亦可局部地造膜，且鄰接的粒子間經膜連接。

【0025】 （氟樹脂）

構成本發明的多孔質層的氟樹脂可列舉：聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚氟乙烯、聚氯三氟乙烯等均聚物，乙烯-四氟乙烯聚合物、乙烯-氯三氟乙烯聚合物等共聚物。另外，亦可列舉均聚物與四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯等的共聚物等。該些氟樹脂中，就電氣穩定性及耐氧化性的方面而言，可合適地使用聚偏二氟乙烯樹脂，尤其可合適地使用包含偏二氟乙烯與六氟丙烯的共聚物的樹脂。

【0026】 另外，聚偏二氟乙烯樹脂的偏二氟乙烯含有率較佳為 80 mol%以上且 100 mol%以下。更佳為 85 mol%以上且 99 mol%以下。進而佳為 90 mol%以上且 98 mol%以下。若偏二氟乙烯含有率小於 80 mol%，則有時無法獲得充分的力學強度。

【0027】 聚偏二氟乙烯樹脂的熔點較佳為 130℃ 以上。更佳為熔點為 130℃ 以上且小於 180℃，進而佳為熔點為 140℃ 以上且小於 180℃。

【0028】 所述氟樹脂的重量平均分子量較佳為 10 萬以上且 500 萬以下。更佳為 30 萬以上且 400 萬以下。進而佳為 60 萬以上且 300 萬以下。尤佳為 80 萬以上且 250 萬以下。於重量平均分子量小於 10 萬的情形時，有時無法獲得充分的與電極的接著性。另外，於大於 500 萬的情形時，有時因黏度上升而操作性、塗敷性降低。

【0029】 另外，本發明的氟樹脂亦可將多種氟樹脂混合。於將多種氟樹脂混合的情形時，較佳為將多種氟樹脂合計的重量平均分子量為 10 萬以上且 500 萬以下。然而，於例如為核殼 (core-shell) 型的粒子且殼為本發明的氟樹脂、核為其他氟樹脂的情形等時，其他氟樹脂的重量平均分子量亦可不為 10 萬以上且 500 萬以下。

【0030】 所述氟樹脂亦可為粒子形狀，較佳的平均粒徑為 0.01  $\mu\text{m}$  以上且 1.00  $\mu\text{m}$  以下。更佳為 0.02  $\mu\text{m}$  以上且 0.40  $\mu\text{m}$  以下。進而佳為 0.04  $\mu\text{m}$  以上且 0.20  $\mu\text{m}$  以下。於平均粒徑小於 0.01  $\mu\text{m}$  的情形時，有時將氟樹脂粒子緊密地積層而透氣度上升變大。另外，於平均粒徑大於 1.00  $\mu\text{m}$  的情形時，有時與電極的接觸面積變小而無法獲得充分的濕式接著性。另外，有時無機粒子間的距離變大，故尺寸穩定性亦降低。

【0031】 再者，所謂該情形的平均粒徑，是如實施例所記載般，對將藉由多孔質層表面的顯微鏡觀察所觀察到的氟樹脂粒子完全包圍的正方形的一邊或長方形的長邊 (長軸徑) 的長度進行測定，算出數量平均值所得。詳細的測定方法將於後述。

【0032】 所述氟樹脂粒子的形狀可列舉球狀、板狀、針狀、棒狀、

橢圓狀等，可為任意形狀。其中，就分散性、塗敷性、多孔質化的觀點而言，尤佳為球狀、板狀。

【0033】 所述氟樹脂粒子的縱橫比較佳為 100 以下，更佳為 50 以下，進而佳為 30 以下。於縱橫比大於 100 的情形時，有時氟樹脂粒子的處理性降低。

【0034】 再者，此處所謂縱橫比，是如實施例所記載般，於利用電子顯微鏡所得的粒子的圖像上描畫出將粒子完全包圍的正方形或長方形，將長方形的長邊（長軸徑）除以短邊（短軸徑）所得的值。再者，正方形的情形時，縱橫比成為 1。

【0035】 所述氟樹脂粒子的製法可使用乳化聚合、懸浮聚合、分散聚合等公知的製法。另外，為了將藉由所述製法所得的氟樹脂粒子製成目標平均粒徑及形狀，亦可進一步進行加工。例如可列舉：凝固法、相分離法、乾式粉碎法、濕式粉碎法、噴霧乾燥法等。

【0036】 凝固法可列舉：將氟樹脂溶解於溶劑、或溶劑與水中，將氟樹脂溶液添加至不良溶劑中，由此使氟樹脂粒子析出的方法。

【0037】 例如，用於溶解氟樹脂的溶劑只要為溶解氟樹脂且與水混合的溶劑即可。

【0038】 關於具體的溶劑，可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮（N-Methyl-2-pyrrolidone，以下有時亦簡稱為 NMP）等 N-烷基吡咯啉酮系溶劑，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮（1,3-dimethyl-2-imidazolidinone，以下有時亦簡稱為 DMI）等脲

系溶劑，N,N-二甲基乙醯胺（N,N-Dimethylacetamide，以下有時亦簡稱為 DMAc）、N,N-二甲基甲醯胺（N,N-Dimethylformamide，以下有時亦簡稱為 DMF）等鏈狀醯胺系溶劑，二甲基亞砜（Dimethyl Sulfoxide，以下有時亦簡稱為 DMSO）、二甲基砜、四亞甲基砜等硫氧化物系極性溶劑，丙酮、甲基乙基酮等酮系溶劑，乙腈、丙腈等腈系溶劑。其中，就溶劑的穩定性及工業處理的容易程度而言，較佳為 NMP、DMI、丙酮、甲基乙基酮、乙腈，更佳為 NMP、乙腈。

【0039】 關於溶解槽的環境，為了抑制氟樹脂的分解、劣化，較佳為降低氧氣濃度。因此，較佳為將溶解槽配置於惰性氣體環境下。惰性氣體可列舉：氮氣、二氧化碳氣體、氦氣、氬氣等。考慮到經濟性、獲取容易性，較佳為氮氣、氬氣、二氧化碳氣體。尤佳為使用氮氣或氬氣。

【0040】 溶解方法並無特別限定，於製作氟樹脂溶液的情形時，於既定的容器中加入氟樹脂、溶劑及水，一面攪拌一面溶解。於常溫下不溶解的情形時，藉由加熱而加以溶解。

【0041】 亦可於將氟樹脂溶解於溶劑中後，添加水。於溶解後添加水的方法中，利用既定的容器製作氟樹脂溶液後，於氟樹脂溶液中添加水。於添加水時，可使用送液泵、吸移管等。若一次性加入大量的水，則氟樹脂析出，將氟樹脂溶解需要長時間，故較佳為緩緩添加水。為了製造粒徑一致的氟樹脂粒子，較佳為使氟樹脂完全溶解於溶劑中後添加至不良溶劑中，或進行閃蒸晶析而

使其析出。亦可存在未溶解的氟樹脂。

【0042】 所添加的水的量視進行溶解的氟樹脂濃度、溶劑的種類而不同。於溶劑與所添加的水的合計量 100 質量%中，所添加的水的量較佳為 1 質量%以上且 25 質量%以下。若所添加的水的量過少，則有時生成異形粒子，若所添加的水的量過多，則有時氟樹脂析出。

【0043】 溶解溫度視所使用的溶劑的種類或氟樹脂的濃度而不同。通常為常溫～200℃，較佳為常溫～100℃或溶劑的沸點以下。

【0044】 溶解時間視溶劑的種類、氟樹脂的濃度、溶解溫度而不同。通常為 5 分鐘～50 小時的範圍，較佳為 10 分鐘～40 小時的範圍。

【0045】 若氟樹脂濃度高，則將氟樹脂溶液添加至不良溶劑中而使氟樹脂粒子析出時，有時產生氟樹脂粒子彼此的熔合等。因此，有時無法獲得粒徑小的氟樹脂粒子或粒徑一致的氟樹脂粒子。

【0046】 因此，關於氟樹脂溶液中的氟樹脂的量，於不含水的情形時，較佳為於溶劑 100 質量%中將氟樹脂設為 0.1 質量%以上且 15 質量%以下，於含有水的情形時，較佳為於溶劑與水的合計 100 質量 t%中將氟樹脂設為 0.1 質量%以上且 15 質量%以下。更佳為 0.5 質量%以上且 10 質量%以下。

【0047】 關於不良溶劑將於下文中詳述。

【0048】 若於溶劑與水的合計 100 質量%中氟樹脂為 0.1 質量%以上且 15 質量%以下，則對工業生產的可應用性提高，故較佳。

本實施態樣中，使氟樹脂溶解於所述溶劑、或溶劑與水中後，將氟樹脂溶液供於析出步驟。

【0049】 析出步驟可列舉下述(a1 步驟)，尤其可列舉(a2 步驟)。

(a1 步驟) 向不良溶劑中添加氟樹脂溶液而使氟樹脂粒子析出的步驟

(a2 步驟) 將氟樹脂溶液向不良溶劑中閃蒸晶析而使氟樹脂粒子析出的步驟

(a1 步驟) 中，向氟樹脂的不良溶劑中添加氟樹脂溶液而使氟樹脂粒子析出。於向氟樹脂的不良溶劑中添加氟樹脂溶液時，可自加入有氟樹脂溶液的容器連續地注入至加入有氟樹脂的不良溶劑的容器(以下有時稱為「受槽」)中，亦可自加入有氟樹脂溶液的容器滴加至加入有氟樹脂的不良溶劑的容器中。另外，亦可自不良溶劑之上經由氣相而添加氟樹脂溶液。就可獲得微細且粒徑一致的粒子的方面而言，較佳為直接加入至不良溶劑中。

【0050】 使氟樹脂與不良溶劑接觸而製作氟樹脂粒子的方法中，有向加入有不良溶劑的受槽中添加氟樹脂溶液而製作粒子化液後，將粒子化液抽出並供於下一步驟的方法(批次式)與連續流通式(有時簡稱為連續式)此兩種方法。用於連續流通式的反應器中，有連續槽型反應器(continuous stirred tank reactor，簡稱：CSTR)及管型反應器(plug flow reactor，簡稱：PFR)。於氟樹脂的粒子化時，可應用任一反應器。

【0051】 使用 CSTR 的方法為於受槽(於連續式中有時稱為反應

器) 中加入不良溶劑，添加氟樹脂溶液而製作氟樹脂粒子後，繼而一面於該粒子化液中同時滴加氟樹脂溶液與不良溶劑，一面自受槽中連續地抽出氟樹脂的粒子化液，連續地粒子化的方法。另外，亦可於藉由批次式所製作的氟樹脂的粒子化液中，一面同時滴加氟樹脂溶液與不良溶劑，一面自受槽中連續地抽出氟樹脂的粒子化液而製作粒子化液。

【0052】 於使用 CSTR 的情形時，較佳為同時滴加氟樹脂溶液與不良溶劑。關於相對於氟樹脂溶液滴加速度的不良溶劑的滴加速度比，只要可生成氟樹脂粒子即可，並無特別限定，但就生產性的觀點而言，相對於氟樹脂溶液滴加速度的不良溶劑的滴加速度比較佳為 0.1~100，更佳為 0.2~50。

【0053】 將受槽內的粒子化液質量相對於自受槽（反應器）的粒子化液抽出流量之比視為滯留時間。滯留時間只要可獲得微細且粒徑一致的粒子，則並無特別限定，較佳為 1 秒鐘~10 小時，更佳為 1 分鐘~1 小時。

【0054】 於受槽中，為了保持粒子化液的均勻性，亦可設置混合裝置。混合裝置的例子可列舉攪拌翼或雙軸混合機、均質機、超音波照射等。

【0055】 使用 PFR 的方法為將氟樹脂溶液及不良溶劑以一定速度向配管中通液，於配管中使氟樹脂溶液與不良溶劑混合而進行粒子化，並連續地取出粒子化液的方法，可使用各種配管。例如於使用兩個配管的情形時，亦可於內管中將氟樹脂溶液以一定速

度通液，於外管中將不良溶劑以一定速度通液，於外管中使氟樹脂溶液與不良溶劑混合而粒子化。另外，亦可於外管中將氟樹脂溶液通液，於內管中將不良溶劑通液。

【0056】 於使用一個配管連續進行粒子化的情形時，例如亦可於 T 字型配管中，相對於氟樹脂溶液的液流而自 90 度的方向將不良溶劑通液，使氟樹脂溶液與不良溶劑接觸而粒子化。

【0057】 可使用各種配管使氟樹脂溶液與不良溶劑混合而連續地粒子化，故 PFR 的方法不限定於所述方法。

【0058】 於使用 PFR 的情形時，氟樹脂溶液通液速度及不良溶劑的通液速度只要可生成氟樹脂粒子即可，並無特別限定。就生產性的觀點而言，氟樹脂溶液通液速度相對於不良溶劑的通液速度之比較佳為 0.1~100，更佳為 0.2~50。

【0059】 另外，氟樹脂溶液與不良溶劑的混合部分可僅為配管，亦可設置管狀混合裝置。管狀混合裝置可列舉所述混合裝置或靜態混合器（static mixer）等收容有靜態混合結構物的管狀混合裝置等。

【0060】 氟樹脂溶液與不良溶劑的混合時間只要為與所述滯留時間相同的範圍內即可。關於配管的內徑，只要氟樹脂溶液與不良溶劑混合即可，並無特別限定。就生產性的觀點而言，較佳為 0.1 mm~1 m，更佳為 1 mm~1 m。

【0061】 於將兩個配管用作內管及外管的情形時，內管徑與外管徑之比只要形成粒子化液則並無特別限定。較佳為外管徑/內管徑

= 1.1~500，更佳為外管徑/內管徑 = 1.1~100。

【0062】 氟樹脂粒子的不良溶劑可列舉：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷等脂肪族烴系溶劑，苯、甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、萘等芳香族烴系溶劑，乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、丙酸丁酯等酯系溶劑，二乙醚、二異丙醚、四氫呋喃、二噁烷等醚系溶劑，甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇系溶劑，水等。

【0063】 較佳為甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇系溶劑，水等。尤佳為甲醇、乙醇及水。

【0064】 另外，就使氟樹脂粒子於不良溶劑中均勻地分散的觀點而言，氟樹脂的不良溶劑較佳為與用於溶解的溶劑均勻地混合的溶劑。此處所謂均勻地混合，是指即便將兩種以上的溶劑混合並靜置一天亦未出現界面。例如對於水而言，可列舉 NMP、DMF、DMAc、丙酮、DMSO、四氫呋喃、乙腈、甲醇、乙醇等作為均勻地混合的溶劑。

【0065】 另外，氟樹脂的不良溶劑只要與用於溶解的溶劑均勻地混合，則可使用單一的溶劑，亦可將兩種以上的溶劑混合使用。尤其就容易獲得微細且粒徑一致的粒子的方面而言，較佳為使用水-醇類、水-腈類的混合溶劑等含有水的混合溶劑。

【0066】 氟樹脂的不良溶劑的使用量並無特別限定，相對於用於溶解的溶劑 1 質量份，可例示 0.1 質量份以上且 100 質量份以下的範圍。較佳為 0.1 質量份以上且 50 質量份以下，進而佳為 0.1 質

量份以上且 10 質量份以下。

【0067】 於氟樹脂的不良溶劑中添加氟樹脂溶液的情形的受槽溫度可設定為 0℃ 以上且不良溶劑的沸點以下。視所使用的溶劑不同，有時引起粒子彼此的熔合，無法獲得粒子，故即將添加之前的受槽溫度較佳為 0℃ 以上且 40℃ 以下。藉由該添加而自氟樹脂溶液中析出氟樹脂粒子，獲得氟樹脂粒子的分散液或懸浮液。另外，於添加氟樹脂溶液時，較佳為攪拌氟樹脂的不良溶劑。

【0068】 於（a2 步驟）中，將已溶解的氟樹脂溶液閃蒸晶析而使氟樹脂粒子析出。即，於向不良溶劑中添加氟樹脂溶液的方法中，使用閃蒸晶析方法。所謂閃蒸晶析，是指使氟樹脂溶液急速地固化、結晶化的方法。更具體而言為以下方法：經由噴嘴，使處於加熱、加壓下的氟樹脂溶液噴出至小於用於溶解的溶劑的常壓下的沸點（亦可為常溫以下）、且小於將氟樹脂溶液加壓的壓力（亦可為減壓下）的其他容器（以下有時亦稱為受槽）中，進行移液並加以晶析的方法；或經由噴嘴，使處於加壓下的氟樹脂溶液噴出至小於將氟樹脂加壓的壓力（亦可為減壓下）的其他容器（以下有時亦稱為受槽）中，進行移液並加以晶析的方法。

【0069】 於閃蒸晶析時，較佳為直接使氟樹脂溶液噴出至不良溶劑中。較佳為於將噴出氟樹脂溶液的噴嘴的前端放入至受槽側的不良溶劑中的狀態下進行閃蒸晶析。亦可使噴嘴前端遠離不良溶劑，經由氣相自不良溶劑之上進行閃蒸晶析。

【0070】 加以具體說明。較佳為自保持於加熱、加壓下或加壓下

的容器中向大氣壓下（亦可為減壓下）的受槽中噴出氟樹脂溶液，藉此進行閃蒸晶析。例如若於所述溶解步驟中於高壓釜等耐壓容器中加熱、溶解，則容器內因加熱的自生壓力而成為加壓狀態（亦可利用氮氣等惰性氣體進一步加壓）。藉由自該狀態釋放壓力而釋出至大氣壓下的受槽中，可更簡便地進行閃蒸晶析。另外，於在常溫下溶解的情形時，藉由將溶解槽加壓至任意的壓力，向氟樹脂的不良溶劑中進行閃蒸晶析，可獲得氟樹脂粒子。

**【0071】** 於不良溶劑中進行閃蒸晶析的情形時所用的不良溶劑並無特別限制，可使用與（a1 步驟）中說明的不良溶劑相同的不良溶劑。

**【0072】** 氟樹脂的不良溶劑的使用量並無特別限定，相對於用於溶解的溶劑 1 質量份，可例示 0.1 質量份以上且 100 質量份以下的範圍。較佳為 0.1 質量份以上且 50 質量份以下。進而佳為 0.1 質量份以上且 10 質量份以下。

**【0073】** 關於閃蒸晶析時的操作條件，通常可採用以下方法：使於常溫～200℃、較佳為常溫～100℃的範圍內溶解的溶液，在小於以後述範圍進行加壓的壓力、或減壓下的容器中以一階段閃蒸晶析的方法；或在壓力低於放入有溶解液的槽內的容器中以多階段閃蒸晶析的方法等。具體而言，例如若於所述溶解步驟中於高壓釜等耐壓容器中加熱、溶解，則容器內因加熱的自生壓力（由加熱所致的壓力上升）而成為加壓狀態（亦可利用氮氣等惰性氣體進一步加壓）。使已調整為加壓狀態的該溶解液向加入有氟樹脂

的不良溶劑的大氣壓的受槽中閃蒸，或向減壓下的受槽中閃蒸。另外，於在高壓釜等耐壓容器中不加熱而溶解的情形時，使經加壓至任意的壓力而已調整為加壓狀態的溶解液向加入有氟樹脂的不良溶劑的大氣壓的受槽中閃蒸，或向減壓下的受槽中閃蒸。進行閃蒸晶析的溶解液的壓力（錶壓）較佳為 0.2 MPa 以上且 4 MPa 以下。較佳為將處於該環境的溶解液向大氣壓下的受槽中進行閃蒸晶析。

【0074】 受槽的溫度視加入至受槽中的氟樹脂的不良溶劑而不同，較佳為氟樹脂的不良溶劑不凝固的溫度 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，具體而言於水的情形時，以即將進行閃蒸晶析之前的溫度計而較佳為  $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

【0075】 於閃蒸晶析方法中，可列舉：將來自溶解槽的連結管出口放入至受槽的大氣中、或氟樹脂的不良溶劑中，進行閃蒸晶析的方法。加入至不良溶劑中的情況下可獲得更微細的氟樹脂粒子，故較佳。

【0076】 藉由所述析出步驟（a1 步驟）、特別是（a2 步驟）所得的氟樹脂粒子能以分散液或懸浮液的狀態而獲得。再者，於包含所添加氟樹脂的未溶解部分等的粗粒的情形時，亦可藉由過濾等而去除。

【0077】 藉由採用本實施態樣的方法，可穩定地製造微細且粒度一致的氟樹脂粒子。藉由使用氟樹脂粒子、特別是包含偏二氟乙烯與六氟丙烯的共聚物的聚偏二氟乙烯樹脂粒子，不會使透氣度

降低，且可提高濕式接著性。

【0078】 相分離法可列舉：將氟樹脂溶解於溶劑中，利用非溶劑等而使氟樹脂溶液乳液化，與不良溶劑接觸，藉此形成氟樹脂粒子的方法。

【0079】 乾式粉碎法可列舉：藉由使氟樹脂粒子彼此撞擊而粉碎的方式、或藉由撞擊金屬壁而進行粉碎的方式。

【0080】 濕式粉碎法可列舉：於分散有氟樹脂粒子的分散介質中添加氧化鋯等的珠粒，進行攪拌而使珠粒與氟樹脂粒子撞擊，由此進行粉碎的方式。珠粒的材質及珠粒徑可根據目標氟樹脂粒子的形狀、尺寸而使用。

【0081】 另外，噴霧乾燥法可列舉：使氟樹脂溶解於溶劑中，將溶解而成的溶液自噴嘴中噴霧，由此製作液滴並加以乾燥，藉此粒子化的方式。用於噴霧乾燥方式的溶劑只要溶解氟樹脂則並無特別限定，較佳為沸點低於氟樹脂的熔點的溶劑，具體可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、四氫呋喃、環己酮等。

【0082】 （無機粒子）

為了提高二次電池用隔板的尺寸穩定性，較佳為於所述多孔質層中含有無機粒子。對二次電池用隔板所要求的尺寸穩定性只要於 130℃、1 小時條件下的熱收縮為 10%以內，則較佳。關於無機粒子，作為一例而要求於電池內電氣穩定、具有電氣絕緣性及耐熱性。

【0083】 具體而言，無機粒子可列舉：氧化鋁、水鋁土（boehmite）、二氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鐵、氧化鎂等無機氧化物粒子，氮化鋁、氮化矽等無機氮化物粒子，氟化鈣、氟化鋇、硫酸鋇等難溶性的離子結晶粒子，及氫氧化鎂等。該些粒子可使用一種，亦可混合使用兩種以上。

【0084】 所使用的無機粒子的平均粒徑較佳為  $0.10\ \mu\text{m}$  以上且  $5.0\ \mu\text{m}$  以下。更佳為  $0.20\ \mu\text{m}$  以上且  $3.0\ \mu\text{m}$  以下，進而佳為  $0.30\ \mu\text{m}$  以上且  $1.0\ \mu\text{m}$  以下。若小於  $0.10\ \mu\text{m}$ ，則有時多孔質層變得緻密，由此透氣度變高。另外，有時孔隙徑變小，故電解液的含浸性降低而影響生產性。若大於  $5.0\ \mu\text{m}$ ，則有時無法獲得充分的尺寸穩定性，另外有時多孔質層的膜厚增大，致使電池特性降低。

【0085】 所使用的粒子的形狀可列舉球狀、板狀、針狀、棒狀、橢圓狀等，可為任意形狀。其中，就表面修飾性、分散性、塗敷性的觀點而言較佳為球狀。

【0086】 （黏合劑）

為了使所述氟樹脂彼此、所述有機樹脂彼此、所述無機粒子彼此、以及所述氟樹脂與所述有機樹脂、所述氟樹脂與所述無機粒子、所述有機樹脂與所述無機粒子、以及所述氟樹脂、所述有機樹脂、所述無機粒子各自與多孔質基材黏著，視需要亦可使用黏合劑。另外，亦有時藉由添加黏合劑而與電極的濕式接著性、與電極的乾式接著性及尺寸穩定性提高。

【0087】 用於黏合劑的樹脂可列舉：氟樹脂、丙烯酸樹脂、苯乙

烯-丁二烯樹脂、交聯聚苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、三聚氰胺樹脂、酚樹脂、聚丙烯腈、矽樹脂、聚碳酸酯、羧甲基纖維素樹脂等，該些樹脂可使用一種，亦可混合使用兩種以上。另外，所述黏合劑樹脂中，就電氣穩定性及耐氧化性的方面而言，較佳為使用氟樹脂、丙烯酸樹脂、苯乙烯-丁二烯樹脂及羧甲基纖維素，尤佳為氟樹脂及丙烯酸樹脂。

**【0088】** 另外，為了提高尺寸穩定性，亦可添加聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚四氟乙烯、聚砜、聚酮、聚醚酮、聚碳酸酯、聚縮醛等耐熱樹脂。此處所謂耐熱樹脂，是指於 150℃ 以上具有熔點的樹脂、或實質上不具有熔點的樹脂。所謂於 150℃ 以上具有熔點的樹脂，是指於 150℃ 以上具有所述峰頂的樹脂。所謂不具有熔點的樹脂，是指於測定溫度範圍 -20℃ ~ 230℃ 內不具有所述峰頂的樹脂。

**【0089】** 另外，所使用的黏合劑可為溶解於溶劑中的黏合劑，亦可為粒子形狀的黏合劑，其形態並無特別限定。

**【0090】** 粒子形狀的黏合劑可於形成多孔質層時局部或全部造膜，另外亦可使用不造膜者。關於使粒子形狀的黏合劑造膜的方法，可藉由使溶劑乾燥時的熱而造膜，或者亦可藉由添加 N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、二丙二醇甲醚、丁基甘醇、丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯等造膜助劑而進行造膜。

【0091】 粒子形狀的黏合劑的平均粒徑較佳為 1  $\mu\text{m}$  以下。於大於 1  $\mu\text{m}$  的情形時，有時黏著所必需的黏合劑的量增加，故使電池性能降低。

【0092】 關於黏合劑的含量，相對於所述氟樹脂、所述有機樹脂及所述無機粒子的合計量 100 質量份，較佳為 0.1 質量份以上且 100 質量份以下，更佳為 0.2 質量份以上。另外，更佳為 50 質量份以下，進而佳為 30 質量份以下。於黏合劑的含量大於 100 質量份的情形時，有時氟樹脂、有機樹脂的含量變少，與電極的接觸面積變小，濕式接著性及乾式接著性變弱。另外，有時透氣度的上升亦變大，電池特性降低。於黏合劑的含量小於 0.1 質量份的情形時，有時難以表現出黏著性，積層於多孔質基材上的氟樹脂及無機粒子脫落而難以形成多孔質層。

【0093】 （多孔質層的形成）

本發明的二次電池用隔板是藉由如下二次電池用隔板的製造方法而獲得，所述二次電池用隔板為於多孔質基材的至少單面上積層有多孔質層的隔板，其中所述多孔質層是以無機粒子及熔點不同的兩種以上的有機樹脂作為主成分，並且所述二次電池用隔板的特徵在於：所述有機樹脂的至少一種為氟樹脂，滿足以下的（A）及/或（B），以下對所述方法加以說明。

（A）所述多孔質層於 130℃ 以上及 20℃ 以上且小於 130℃ 具有熔點

（B）所述多孔質層於 130℃ 以上具有熔點，且含有非晶性有

機樹脂。

【0094】 使藉由乳化聚合、懸浮聚合、分散聚合等公知的製法所製造的氟樹脂或於聚合後經加工成目標平均粒徑、形狀的氟樹脂與無機粒子分散於溶劑中，由此製備塗敷液。此處，關於進行分散的溶劑，就抑制溶劑向多孔質基材中的含浸的方面而言，較佳為以水作為主成分的溶劑。再者，此處所謂主成分，是指於溶劑 100 質量%中含有 50 質量%以上。

【0095】 水於以水作為主成分的該溶劑中所佔的比例較佳為 50 質量%以上，更佳為 60 質量%以上，進而佳為 70 質量%以上。於水的比例小於 50 質量%的情形時，有時於向多孔質基材進行塗敷時，塗敷液含浸至基材中而無法形成所需的多孔質層。另外，有時因含浸塗敷液而多孔質基材的搬送變困難，於搬送中產生皺褶。

【0096】 於使氟樹脂、有機樹脂及無機粒子分散的情形時，視需要亦可使用分散劑。分散劑的種類並無特別限定，例如可列舉：烷基胺鹽、四級銨鹽等陽離子系界面活性劑，烷基硫酸酯鹽、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、脂肪酸鹽等陰離子系界面活性劑，聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯酚、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯等非離子系界面活性劑，烷基甜菜鹼、烷基氧化胺等兩性界面活性劑，及所述陽離子系、陰離子系、非離子系、兩性的氟系界面活性劑、矽系界面活性劑等。除此以外，亦可列舉聚乙烯基吡咯啉酮、聚羧酸鹽、聚磺酸鹽、聚醚等高分子化合物等。該些分散劑可使用一種，亦可混合使用兩種以上。

【0097】 關於分散劑的添加量，相對於進行分散的氟樹脂、有機樹脂及無機粒子的合計 100 質量份，較佳為 0.1 質量份以上且 40 質量份以下，更佳為 0.2 質量份以上，進而佳為 0.5 質量份以上。另外，較佳為 30 質量份以下，進而佳為 20 質量份以下。若分散劑的添加量多於 40 質量份，則有時氟樹脂相對於多孔質層的含量變小，由此濕式接著性及乾式接著性降低。

【0098】 使氟樹脂、有機樹脂及無機粒子分散的方法只要使用公知的方法即可。可列舉球磨機、珠粒磨機、砂磨機、輥磨機、均質機、超音波均質機、高壓均質機、超音波裝置、塗料振盪器 ( paint shaker ) 等。亦可將該些多種混合分散機組合而階段性地進行分散。

【0099】 製備塗敷液的順序並無特別限定。就分散步驟的效率化的觀點而言，較佳為於以水作為主成分的溶劑中添加分散劑進行混合，於該溶液中添加氟樹脂、有機樹脂及無機粒子而製備塗敷液。

【0100】於塗敷液中，為了使粒子彼此或粒子與多孔質基材黏著，視需要亦可添加所述黏合劑。另外，視需要亦可適當將抗氧化劑、穩定劑、消泡劑、調平劑等添加至塗敷液中。

【0101】 調平劑的種類並無特別限定，例如可列舉：烷基胺鹽、四級銨鹽等陽離子系界面活性劑，烷基硫酸酯鹽、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、脂肪酸鹽等陰離子系界面活性劑，聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯酚、甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯等非離子系界面活性劑，烷基甜菜鹼、烷基氧化胺等兩

性界面活性劑，及所述陽離子系、陰離子系、非離子系、兩性的氟系界面活性劑、矽系界面活性劑，聚乙烷基吡咯啉酮、聚羧酸鹽、聚磺酸鹽、聚醚等高分子化合物等。

【0102】 關於調平劑的添加量，相對於氟樹脂、有機樹脂及無機粒子的合計 100 質量份，較佳為 20 質量份以下，更佳為 10 質量份以下，進而佳為 5 質量份以下。若調平劑的添加量多於 20 質量份，則有時會導致接著性的降低及二次電池內的副反應所致的電池特性的降低。

【0103】 繼而，將所得的塗敷液塗敷於多孔質基材上，進行乾燥，積層多孔質層。關於塗敷方法，只要利用公知的方法進行塗敷即可。例如可利用：凹版塗佈、縫模塗佈、刀片塗佈、吻合式塗佈、輥式塗佈、棒式塗佈、噴附塗裝、浸漬塗佈、旋轉塗佈、網版印刷、噴墨印刷、移印印刷、其他種類的印刷等。不限定於該些方法，只要根據所使用的氟樹脂、有機樹脂、無機粒子、黏合劑、分散劑、調平劑、所使用的溶劑、基材等的較佳條件而選擇塗敷方法即可。另外，為了提高塗敷性，例如亦可對多孔質基材進行電暈處理、電漿處理等塗敷面的表面處理。

【0104】 於使多孔質層積層於多孔質基材的兩面上的情形時，亦可對各單面進行塗敷並加以乾燥。兩面同時進行塗敷並加以乾燥的情況下生產性良好而較佳。

【0105】 另外，就濕式接著性及乾式接著性的觀點而言，相較於僅於單面上積層多孔質層的情況，於兩面上積層多孔質層的情況

下，可於正極、負極的兩面獲得濕式接著性及乾式接著性，故循環特性優異，因此較佳。

【0106】 於多孔質層總體的 100 質量%中，多孔質層中的熔點為 130℃ 以上的有機樹脂的比例較佳為 1 質量%以上且 90 質量%以下，更佳為 5 質量%以上且 70 質量%以下。進而佳為 10 質量%以上且 50 質量%以下。於多孔質層中的氟樹脂的比例小於 1 質量%的情形時，有時無法獲得充分的濕式接著性。另外，於大於 90 質量%的情形時，無機粒子的含有率降低，故有時無法獲得充分的尺寸穩定性。

【0107】 於多孔質層總體的 100 質量%中，多孔質層中的熔點為 20℃ 以上且小於 130℃ 的有機樹脂的比例較佳為 1 質量%以上且 90 質量%以下，更佳為 5 質量%以上且 70 質量%以下。進而佳為 10 質量%以上且 50 質量%以下。於多孔質層中的熔點為 20℃ 以上且小於 130℃ 的有機樹脂的比例小於 1 質量%的情形時，有時無法獲得充分的乾式接著性。另外，於大於 90 質量%的情形時，無機粒子的含有率降低，故有時無法獲得充分的尺寸穩定性。

【0108】 關於氟樹脂及有機樹脂，就與電極的濕式接著性及乾式接著性的觀點而言，相較於為同一結構單元、例如於同一粒子內將氟樹脂與有機樹脂混合的狀態，更佳為分別獨立的結構單元，例如氟樹脂粒子與有機樹脂粒子、或氟樹脂粒子與有機樹脂膜。

【0109】 多孔質層的膜厚較佳為 0.10  $\mu\text{m}$  以上且 5.0  $\mu\text{m}$  以下。更佳為 0.3  $\mu\text{m}$  以上且 4.0  $\mu\text{m}$  以下。進而佳為 0.5  $\mu\text{m}$  以上且 3.0  $\mu\text{m}$

以下。於多孔質層的厚度薄於  $0.10\ \mu\text{m}$  的情形時，有時無法獲得與電極的充分的濕式接著性及乾式接著性。另外，於厚於  $5.0\ \mu\text{m}$  的情形時，有時透氣度的上升變大，或濕式接著性及乾式接著性變得不充分。另外，於僅積層於單面上的情形時，有時捲曲變明顯，故較佳為使多孔質層積層於多孔質基材的兩面上。另外，由於相同的原因，於積層於兩面上的情形時，各面的多孔質層的膜厚差較佳為設為  $1\ \mu\text{m}$  以下。

【0110】 由多孔質層的積層所致的透氣度的上升較佳為 5 倍以下。更佳為 3 倍以下。若因多孔質層的積層而透氣度大於 5 倍，則有時二次電池用隔板總體的透氣度亦增大，無法獲得充分的離子遷移性，電池特性降低。

【0111】 [多孔質基材]

於本發明中，多孔質基材可列舉內部具有孔隙的多孔膜、不織布、或包含纖維狀物的多孔膜片材等。關於構成多孔質基材的材料，較佳為包含為電氣絕緣性、且電氣穩定、對電解液亦穩定的樹脂。另外，就賦予關機（shut down）功能的觀點而言，所使用的樹脂較佳為熔點為  $200^{\circ}\text{C}$  以下的熱塑性樹脂。所謂此處的關機機能，為於鋰離子電池異常發熱的情形時，藉由熱而熔融，由此將多孔結構關閉而使離子遷移停止，停止發電的功能。

【0112】 熱塑性樹脂例如可列舉聚烯烴樹脂，所述多孔質基材較佳為聚烯烴多孔質基材。另外，所述聚烯烴多孔質基材更佳為熔點為  $200^{\circ}\text{C}$  以下的聚烯烴系多孔質基材。聚烯烴樹脂具體可列舉聚

乙烯、聚丙烯、其共聚物及將該些樹脂組合的混合物等，例如可列舉：含有 90 質量%以上的聚乙烯的單層的多孔質基材、包含聚乙烯與聚丙烯的多層的多孔質基材等。

【0113】 多孔質基材的製造方法可列舉：將聚烯烴樹脂製成片材後加以延伸，由此進行多孔質化的方法；或使聚烯烴樹脂溶解於液態石蠟等溶劑中而製成片材後提取溶劑，由此進行多孔質化的方法。

【0114】 多孔質基材的厚度較佳為 5  $\mu\text{m}$  以上且 50  $\mu\text{m}$  以下，更佳為 5  $\mu\text{m}$  以上且 30  $\mu\text{m}$  以下。若多孔質基材的厚度厚於 50  $\mu\text{m}$ ，則有時多孔質基材的內部電阻變高。另外，若多孔質基材的厚度薄於 5  $\mu\text{m}$ ，則製造變困難，另外有時無法獲得充分的力學特性。

【0115】 多孔質基材的透氣度較佳為 50 s/100 cc 以上且 1,000 s/100 cc 以下。更佳為 50 s/100 cc 以上且 500 s/100 cc 以下。若透氣度大於 1,000 s/100 cc，則有時無法獲得充分的離子遷移性，電池特性降低。於小於 50 s/100 cc 的情形時，有時無法獲得充分的力學特性。

#### 【0116】 [二次電池用隔板]

如上所述，本發明的二次電池用隔板為於多孔質基材的至少單面上積層有多孔質層的隔板，其中所述多孔質層是以無機粒子及熔點不同的兩種以上的有機樹脂作為主成分，並且所述有機樹脂的至少一種為氟樹脂，滿足以下的 (A) 及/或 (B)。

(A) 所述多孔質層於 130°C 以上及 20°C 以上且小於 130°C 具

有熔點

(B)所述多孔質層於 130°C 以上具有熔點，且含有非晶性有機樹脂。

【0117】 所積層的多孔質層較佳為充分地進行多孔化以具有離子透過性，二次電池用隔板的透氣度較佳為 50 s/100 cc 以上且 1,000 s/100 cc 以下。更佳為 50 s/100 cc 以上且 500 s/100 cc 以下。若透氣度大於 1,000 s/100 cc，則有時無法獲得充分的離子遷移性，電池特性降低。於小於 50 s/100 cc 的情形時，有時無法獲得充分的力學特性。

#### 【0118】 [二次電池]

本發明的二次電池用隔板可合適地用於鋰離子電池等二次電池。鋰離子電池成為以下構成：於將正極活性物質積層於正極集電體上而成的正極、與將負極活性物質積層於負極集電體上而成的負極之間，插入有二次電池用隔板及電解質。

【0119】 正極是將包含活性物質、黏合劑樹脂及導電助劑的正極材料積層於集電體上而成，活性物質可列舉： $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  等層狀結構的含鋰過渡金屬氧化物， $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等尖晶石型錳氧化物，及  $\text{LiFePO}_4$  等鐵系化合物等。黏合劑樹脂只要使用耐氧化性高的樹脂即可。具體可列舉氟樹脂、丙烯酸樹脂、苯乙烯-丁二烯樹脂等。導電助劑可使用碳黑、石墨等碳材料。集電體合適的是金屬箔，尤其大多情況下使用鋁。

【0120】 負極是將包含活性物質及黏合劑樹脂的負極材料積層

於集電體上而成，活性物質可列舉：人造石墨、天然石墨、硬碳、軟碳等碳材料，錫或矽等鋰合金系材料，Li 等金屬材料，及鈦酸鋰（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）等。黏合劑樹脂可使用氟樹脂、丙烯酸樹脂、苯乙烯-丁二烯樹脂等。集電體合適的是金屬箔，尤其大多情況下使用銅箔。

【0121】 電解液成為於二次電池中使離子於正極與負極之間遷移的場所，具有使電解質溶解於有機溶劑中的構成。電解質可列舉  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  及  $\text{LiClO}_4$  等，就於有機溶劑中的溶解性、離子導電度的觀點而言，可合適地使用  $\text{LiPF}_6$ 。有機溶劑可列舉：碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、氟代碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯、 $\gamma$ -丁內酯及環丁砜等，亦可將該些有機溶劑混合使用兩種以上。

【0122】 關於二次電池的製作方法，首先將活性物質及導電助劑分散於黏合劑溶液中而製備電極用塗佈液，將該塗佈液塗敷於集電體上，使溶劑乾燥，由此分別獲得正極、負極。乾燥後的塗敷膜的膜厚較佳為設為  $50\ \mu\text{m}$  以上且  $500\ \mu\text{m}$  以下。於所得的正極與負極之間以與各電極的活性物質層接觸的方式配置二次電池用隔板，封入至鋁層壓膜等外飾材料中，注入電解液後進行熱壓。其後，設置負極引線或安全閥，將外飾材料密封。如此所得的二次電池由於電極與二次電池用隔板的接著性良好，故循環特性優異，且尺寸穩定性優異，另外可實現低成本的製造。

[實施例]

【0123】 以下，藉由實施例對本發明加以具體說明，但本發明不受該些實施例的任何限制。以下示出本實施例中所用的測定法。

【0124】 [測定方法]

(1) 熔點

於依據「JIS K7121:2012 塑膠的轉移溫度測定方法」的規定的示差掃描熱量測定(DSC)中，使用帕金-埃爾瑪(PerkinElmer)製造的示差掃描熱量分析裝置(Differential scanning calorimeter, DSC)，於測定鍋(pan)中加入 6 mg~7 mg 的樹脂或多孔質層作為測定用試樣，於以下的條件下進行測定。初次升溫、冷卻後，將第 2 次升溫時的吸熱峰的峰頂的溫度作為熔點。

升溫、冷卻速度： $\pm 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

測定溫度範圍： $-20^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 。

【0125】 (2) 平均粒徑

使用場發射式掃描電子顯微鏡(日立製作所(股)製造的 S-3400N)，以 5 萬倍的倍率對多孔質層的表面進行觀察。此時的圖像尺寸為  $2.5\ \mu\text{m} \times 1.8\ \mu\text{m}$ 。再者，畫素數為 1,280 畫素 $\times$ 960 畫素，一個畫素的大小為  $2.0\ \text{nm} \times 1.9\ \text{nm}$ 。

【0126】 另外，關於平均粒徑，於所得的圖像上描畫出將一個粒子完全包圍的面積最小的正方形或長方形，即，描畫出粒子的端部與正方形或長方形的四邊接觸的正方形或長方形，正方形的情形時將一邊的長度作為粒徑，長方形的情形時將長邊的長度(長軸徑)作為粒徑。對任意的 100 個粒子測定各自的粒徑，將其數

量平均值作為平均粒徑。再者，於所拍攝的圖像中觀察到 100 個以上的粒子的情形時，將該圖像中的任意 100 個粒徑的數量平均值作為平均粒徑，於圖像中未觀察到 100 個粒子的情形時，拍攝多個圖像，將合計 100 個粒徑的數量平均值作為平均粒徑。

**【0127】** （3）重量平均分子量

氟樹脂的重量平均分子量是使用凝膠滲透層析（gel permeation chromatography）法，與由聚苯乙烯所得的校準曲線進行對比而算出。

**【0128】** 裝置：島津製作所股份有限公司製造的 LC-10A 系列

管柱：昭和電工股份有限公司製造的 KD-806M×2 根

移動相：二甲基甲醯胺

流量：1.0 ml/min

檢測：示差折射率計

管柱溫度：40℃。

**【0129】** （4）多孔質層的膜厚

利用切片機（microtome）切出樣本剖面，利用場發射式掃描電子顯微鏡（日立製作所（股）製造的 S-3400N）對該剖面進行觀察，於該觀察區域內選擇距與多孔質基材的界面最高之處，作為多孔質層的膜厚而進行測量。自 100 mm×100 mm 尺寸的樣本中對任意 5 處分別觀察、選擇、測量並加以平均。

**【0130】** （5）透氣度

自 3 片 100 mm×100 mm 尺寸的試樣中分別選出任意一處，使

用王研式透氣度測定裝置（旭精工（股）公司製造的 EG01-5-1MR）依據 JIS P 8117（2009）進行測定，將其平均值作為透氣度（s/100 cc）。

#### 【0131】（6）濕式接著強度

製備將碳酸二乙酯與碳酸仲乙酯以 7:3 的質量比混合而成的溶劑，使下述實施例中所製作的二次電池用隔板膜 15 mm×100 mm 及活性物質為  $\text{LiCoO}_2$ 、黏合劑為偏二氟乙烯樹脂、導電助劑為碳黑的正極 15 mm×100 mm 於該溶劑中浸漬 10 分鐘，取出後，以活性物質與多孔質層接觸的方式設置，利用熱壓機以 0.5 MPa、100℃、2 分鐘的條件進行熱壓，使用鑷子手動剝離，按下述四個等級對濕式接著強度進行評價。同樣地，亦測定活性物質為石墨、黏合劑為偏二氟乙烯樹脂、導電助劑為碳黑的負極與二次電池用隔板的濕式接著強度，進行正極及負極各自的評價，作為濕式接著強度。

- ・濕式接著強度 S：電極與二次電池用隔板側因強力而剝離
- ・濕式接著強度 A：電極與二次電池用隔板因稍強的力而剝離
- ・濕式接著強度 B：電極與二次電池用隔板因弱力而剝離
- ・濕式接著強度 C：電極與二次電池用隔板因極弱的力而剝離。

#### 【0132】（7）乾式接著強度

將活性物質為  $\text{LiCoO}_2$ 、黏合劑為偏二氟乙烯樹脂、導電助劑

為碳黑的正極 15 mm×100 mm 與二次電池用隔板以活性物質與多孔質層接觸的方式設置，利用熱輥壓機以 0.5 MPa、80℃、0.4 m/min 的條件進行熱壓，使用鑷子手動剝離，按下述四個等級對乾式接著強度進行評價。同樣地，亦測定活性物質為石墨、黏合劑為偏二氟乙烯樹脂、導電助劑為碳黑的負極與二次電池用隔板的乾式接著強度，進行正極及負極各自的評價，作為乾式接著強度。

- ・乾式接著強度 S：電極與二次電池用隔板側因強力而剝離
- ・乾式接著強度 A：電極與二次電池用隔板因稍強的力而剝離
- ・乾式接著強度 B：電極與二次電池用隔板因弱力而剝離
- ・乾式接著強度 C：電極與二次電池用隔板因極弱的力而剝離。

#### 【0133】（8）熱收縮率（尺寸穩定性）

對 100 mm×100 mm 尺寸的試樣的一邊的中點至對邊的中點的長度進行測定，於 130℃ 的烘箱中於無張力條件下進行 1 小時熱處理。於熱處理後將試樣取出，對與熱處理前相同部位的中點間的長度進行測定，藉由以下的式子算出熱收縮率。由 1 片試樣同時算出兩處，將其平均值作為熱收縮率。

熱收縮率（%）＝[（熱處理前的中點間的長度－熱處理後的中點間的長度）/（熱處理前的中點間的長度）]×100。

#### 【0134】（實施例 1）

使包含偏二氟乙烯與六氟丙烯的共聚物的氟樹脂（聚偏二氟

乙烯樹脂，偏二氟乙烯含有率 95 mol%，含有羧酸基作為酸性官能基，熔點 160℃）於 80℃ 下溶解於相對於該偏二氟乙烯與六氟丙烯的共聚物 100 質量份而為 9,000 質量份的乙腈中，於該溶液中添加相對於乙腈 100 質量份而為 11 質量份的水，製作聚偏二氟乙烯樹脂溶液。將 76℃ 的所述聚偏二氟乙烯樹脂溶液連續添加至相對於該偏二氟乙烯與六氟丙烯的共聚物 100 質量份而為 5,000 質量份的常溫的水的槽（以下稱為「粒子化槽」）中，獲得粒子化液。

【0135】 繼而，一面將另製備的聚偏二氟乙烯樹脂溶液（76℃）與相對於該共聚物 100 質量份而為 5,000 質量份的水（常溫）分別以 6 分鐘完成滴加的速度同時滴加至所述粒子化槽中，一面以保持粒子化液的液面的方式自粒子化槽底部抽出粒子化液（粒子化液 A）。繼而，一面將另製備的聚偏二氟乙烯樹脂溶液（76℃）與相對於該共聚物 100 質量份而為 5,000 質量份的水（常溫）分別以 6 分鐘完成滴加的速度同時滴加至所述粒子化槽中，一面以保持粒子化液的液面的方式自粒子化槽底部抽出粒子化液（粒子化液 B）。

【0136】 將粒子化液 A、粒子化液 B 及殘留於所述粒子化槽中的粒子化液 C 彙集，將乙腈減壓蒸餾去除後，將殘渣離心過濾。相對於所得的含水濾餅 100 質量份而添加 500 質量份的離子交換水進行漿料清洗，實施離心過濾。相對於含水濾餅中的氟樹脂 100 質量份而添加 4 質量份的作為分散劑的聚乙基吡咯啉酮後，以氟樹脂的濃度成為 6 質量%的方式添加離子交換水，利用均質攪拌器進行預分散。利用超音波（輸出 120 W）對該預分散液進行處

理後，藉由離心沈降將粗粒分離而獲得包含平均粒徑為  $0.10\ \mu\text{m}$  的氟樹脂粒子的水分散液。對所得的氟樹脂的重量平均分子量進行測定，結果為 220 萬。

【0137】 於所述氟樹脂水分散液中，將作為與所述氟樹脂不同的有機樹脂（以下有時稱為「有機樹脂」）的聚乙烯（熔點  $80^{\circ}\text{C}$ ）、及作為無機粒子的氧化鋁粒子（平均粒徑  $0.50\ \mu\text{m}$ ）以按不揮發性固體成分的質量比計成為 1：1：3 的方式混合，另外相對於氟樹脂、有機樹脂及無機粒子的合計 100 質量份而添加 0.95 質量份的作為黏合劑的丙烯酸樹脂，相對於氟樹脂與氧化鋁粒子的合計 100 質量份而添加 0.7 質量份的作為界面活性劑的全氟烷基化合物，製備塗敷液。藉由凹版塗佈將該塗敷液塗敷於聚乙烯多孔質基材（厚度  $7\ \mu\text{m}$ 、透氣度  $120\ \text{s}/100\ \text{cc}$ ）的兩面上，進行乾燥直至所含有的溶劑揮發為止，由此形成多孔質層，獲得本發明的二次電池用隔板。

【0138】 將氟樹脂的熔點、氟樹脂的重量平均分子量、氟樹脂粒子的平均粒徑、氟樹脂的偏二氟乙烯含有率、氟樹脂的酸性官能基的有無、氟樹脂及有機樹脂以及無機粒子的合計量中的氟樹脂的比例（表中記作「氟樹脂的比例」）、與所述氟樹脂不同的有機樹脂（以下有時稱為「有機樹脂」）的種類、有機樹脂的熔點、氟樹脂及有機樹脂以及無機粒子的合計量中的有機樹脂的比例（表中記作「有機樹脂的比例」）示於表 1 中。氟樹脂的比例為 19 質量%，有機樹脂的比例為 19 質量%。

【0139】 對所得的二次電池隔板測定多孔質層的膜厚、多孔質層的熔點、透氣度、濕式接著強度、乾式接著強度及熱收縮率。將測定結果示於表 2 中。

【0140】 （實施例 2）

關於有機樹脂，使用聚偏二氟乙烯（熔點 90℃），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

【0141】 （實施例 3）

關於有機樹脂，以按質量比計成為 1:4 的方式使用聚乙烯（熔點 80℃）與聚偏二氟乙烯（熔點 90℃），且將氟樹脂及有機樹脂以及無機粒子的合計量中的氟樹脂的比例設為 19 質量%，將有機樹脂的比例設為 23 質量%，除此以外，與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

【0142】 （實施例 4）

關於有機樹脂，使用聚丙烯（熔點 100℃），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

【0143】 （實施例 5）

關於有機樹脂，以按質量比計成為 1:4 的方式使用聚丙烯（熔點 100℃）與聚偏二氟乙烯（熔點 90℃），且將氟樹脂及有機樹脂以及無機粒子的合計量中的氟樹脂的比例設為 19 質量%，將有機樹脂的比例設為 23 質量%，除此以外，與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

【0144】 （實施例 6）

關於有機樹脂，使用聚乙烯（熔點 120℃），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

**【0145】** （實施例 7）

除了使用熔點 130℃、重量平均分子量 50 萬的氟樹脂以外，與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

**【0146】** （實施例 8）

關於有機樹脂，使用丙烯酸樹脂（熔點 80℃），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

**【0147】** （實施例 9）

除了使用熔點 180℃ 的氟樹脂以外，與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

**【0148】** （實施例 10）

關於氟樹脂，使用包含偏二氟乙烯與六氟丙烯的共聚物的樹脂（聚偏二氟乙烯樹脂，偏二氟乙烯含有率 95 mol%，無酸性官能基，熔點 160℃），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

**【0149】** （實施例 11）

關於有機樹脂，使用作為非晶性有機樹脂的聚偏二氟乙烯（非晶質），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

**【0150】** （實施例 12）

關於有機樹脂，以按質量比計成為 3:2 的方式使用聚乙烯（熔

點 80℃) 與作為非晶性有機樹脂的聚偏二氟乙烯(非晶質), 且將氟樹脂及有機樹脂以及無機粒子的合計量中的氟樹脂的比例設為 19 質量%, 將有機樹脂的比例設為 23 質量%, 除此以外, 與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

**【0151】 (實施例 13)**

除了使用熔點 190℃、重量平均分子量 200 萬、平均粒徑 0.25  $\mu\text{m}$  的氟樹脂以外, 與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

**【0152】 (實施例 14)**

除了將氟樹脂的比例設為 10 質量%以外, 與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

**【0153】 (實施例 15)**

除了將氟樹脂的比例設為 10 質量%以外, 與實施例 3 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

**【0154】 (實施例 16)**

除了將熔點與氟樹脂不同的有機樹脂的比例設為 5 質量%以外, 與實施例 14 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

**【0155】 (比較例 1)**

除了不使用氟樹脂以外, 與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

**【0156】 (比較例 2)**

關於氟樹脂, 使用熔點 100℃、重量平均分子量 40 萬的氟樹脂, 除此

以外，與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

**【0157】** （比較例 3）

關於有機樹脂，使用聚乙烯（熔點 150℃），除此以外，與實施例 1 同樣地獲得本發明的二次電池用隔板。

【0158】 [表 1]

|        | 氟樹脂       |                    |                  |                        |              |                 | 熔點與下述氟樹脂不同的有機樹脂 |           |                      | 無機粒子平均<br>粒徑<br>(μm) |
|--------|-----------|--------------------|------------------|------------------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------|----------------------|----------------------|
|        | 熔點<br>(℃) | 重量平均分子<br>量<br>(萬) | 平均粒<br>徑<br>(μm) | 偏二氟乙烯含有<br>率<br>(mol%) | 酸性官能基的<br>有無 | 氟樹脂的比例<br>(質量%) | 種類              | 熔點<br>(℃) | 有機樹脂的比<br>例<br>(質量%) |                      |
| 實施例 1  | 160       | 220                | 0.10             | 95                     | 有            | 19              | 聚乙烯             | 80        | 19                   | 0.50                 |
| 實施例 2  | 160       | 220                | 0.10             | 95                     | 有            | 19              | 聚偏二氟乙烯          | 90        | 19                   | 0.50                 |
| 實施例 3  | 160       | 220                | 0.10             | 95                     | 有            | 19              | 聚乙烯/<br>聚偏二氟乙烯  | 80/90     | 23                   | 0.50                 |
| 實施例 4  | 160       | 220                | 0.10             | 95                     | 有            | 19              | 聚丙烯             | 100       | 19                   | 0.50                 |
| 實施例 5  | 160       | 220                | 0.10             | 95                     | 有            | 19              | 聚丙烯/<br>聚偏二氟乙烯  | 100/90    | 23                   | 1.30                 |
| 實施例 6  | 160       | 220                | 0.10             | 95                     | 有            | 19              | 聚乙烯             | 120       | 19                   | 0.50                 |
| 實施例 7  | 130       | 50                 | 0.10             | 95                     | 有            | 19              | 聚乙烯             | 80        | 19                   | 0.50                 |
| 實施例 8  | 160       | 220                | 0.10             | 95                     | 有            | 19              | 丙烯酸樹脂           | 80        | 19                   | 0.50                 |
| 實施例 9  | 180       | 220                | 0.10             | 95                     | 有            | 19              | 聚乙烯             | 80        | 19                   | 0.50                 |
| 實施例 10 | 160       | 220                | 0.10             | 95                     | 無            | 19              | 聚乙烯             | 80        | 19                   | 0.50                 |
| 實施例 11 | 160       | 220                | 0.10             | 95                     | 有            | 19              | 聚偏二氟乙烯          | 非晶質       | 19                   | 0.50                 |
| 實施例 12 | 160       | 220                | 0.10             | 95                     | 有            | 19              | 聚乙烯/<br>聚偏二氟乙烯  | 80/非晶質    | 23                   | 0.50                 |
| 實施例 13 | 190       | 200                | 0.25             | 95                     | 無            | 19              | 聚乙烯             | 80        | 19                   | 0.50                 |
| 實施例 14 | 160       | 220                | 0.10             | 95                     | 有            | 10              | 聚乙烯             | 80        | 19                   | 0.50                 |
| 實施例 15 | 160       | 220                | 0.10             | 95                     | 有            | 10              | 聚乙烯/<br>聚偏二氟乙烯  | 80/90     | 23                   | 0.50                 |
| 實施例 16 | 160       | 220                | 0.10             | 95                     | 有            | 10              | 聚乙烯             | 80        | 5                    | 0.50                 |
| 比較例 1  | -         | -                  | -                | -                      | -            | -               | 聚乙烯             | 80        | 19                   | 0.50                 |
| 比較例 2  | 100       | 40                 | 0.10             | 95                     | 有            | 19              | 聚乙烯             | 80        | 19                   | 0.50                 |
| 比較例 3  | 160       | 220                | 0.10             | 95                     | 有            | 19              | 聚乙烯             | 150       | 19                   | 0.50                 |

【0159】 [表 2]

|        | 多孔質層<br>的膜厚<br>( $\mu\text{m}$ ) | 多孔質層<br>的熔點<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 透氣度<br>( $\text{s}/100\text{cc}$ ) | 濕式接<br>著強度 | 乾式接<br>著強度 | 熱收縮率<br>(%) |
|--------|----------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------|------------|-------------|
| 實施例 1  | 1.5                              | 80,160                                | 150                                | S          | A          | 5           |
| 實施例 2  | 1.5                              | 90,160                                | 150                                | S          | A          | 5           |
| 實施例 3  | 1.5                              | 80,90,160                             | 160                                | S          | S          | 5           |
| 實施例 4  | 1.5                              | 100,160                               | 150                                | S          | A          | 5           |
| 實施例 5  | 1.6                              | 90,100,160                            | 170                                | S          | A          | 8           |
| 實施例 6  | 1.5                              | 120,160                               | 150                                | S          | B          | 5           |
| 實施例 7  | 1.5                              | 80,130                                | 150                                | A          | A          | 5           |
| 實施例 8  | 1.5                              | 80,160                                | 150                                | S          | A          | 5           |
| 實施例 9  | 1.5                              | 80,160                                | 150                                | A          | A          | 5           |
| 實施例 10 | 1.5                              | 80,160                                | 150                                | A          | A          | 5           |
| 實施例 11 | 1.5                              | 160                                   | 150                                | S          | S          | 5           |
| 實施例 12 | 1.5                              | 80,160                                | 150                                | S          | S          | 5           |
| 實施例 13 | 1.5                              | 80,190                                | 150                                | B          | S          | 5           |
| 實施例 14 | 1.5                              | 80,160                                | 140                                | A          | A          | 4           |
| 實施例 15 | 1.5                              | 80,90,160                             | 145                                | A          | S          | 4           |
| 實施例 16 | 1.5                              | 80,160                                | 140                                | A          | B          | 4           |
| 比較例 1  | 1.6                              | 80                                    | 160                                | C          | S          | 5           |
| 比較例 2  | 1.5                              | 80,100                                | 200                                | C          | S          | 5           |
| 比較例 3  | 1.5                              | 150,160                               | 200                                | S          | C          | 5           |

【0160】 根據表 1、表 2，本發明的實施例 1～實施例 10、實施例 13～實施例 16 均為積層有以無機粒子及熔點不同的兩種以上的有機樹脂作為主成分的多孔質層的隔板，並且所述有機樹脂的至少一種為氟樹脂，(A) 所述多孔質層於  $130^{\circ}\text{C}$  以上及  $20^{\circ}\text{C}$  以上且小於  $130^{\circ}\text{C}$  具有熔點，故可獲得與電極的良好的濕式接著強度及乾式接著強度，且可獲得低的熱收縮性（高的尺寸穩定性）。

【0161】 另外，實施例 11、實施例 12 均為積層有以無機粒子及熔點不同的兩種以上的有機樹脂作為主成分的多孔質層的隔板，並且所述有機樹脂的至少一種為氟樹脂，(B) 所述多孔質層於  $130$

℃以上具有熔點，且含有非晶性有機樹脂，故可獲得與電極的良好的濕式接著強度及乾式接著強度，且可獲得低的熱收縮性（高的尺寸穩定性）。

【0162】 另一方面，比較例 1 不含氟樹脂，故無法獲得與電極的充分的濕式接著強度。比較例 2 由於氟樹脂的熔點低，故無法獲得與電極的充分的濕式接著強度。比較例 3 由於有機樹脂的熔點高，故無法獲得與電極的充分的乾式接著強度。

【符號說明】

無

## 【發明申請專利範圍】

【第 1 項】 一種二次電池用隔板，其為於多孔質基材的至少單面上積層有多孔質層的隔板，其中所述多孔質層是以無機粒子及熔點不同的兩種以上的有機樹脂作為主成分，並且所述有機樹脂的至少一種為氟樹脂，滿足以下的（A）及/或（B）：

（A）所述多孔質層於  $130^{\circ}\text{C}$  以上及  $20^{\circ}\text{C}$  以上且小於  $130^{\circ}\text{C}$  具有熔點；

（B）所述多孔質層於  $130^{\circ}\text{C}$  以上具有熔點，且含有非晶性有機樹脂，

其中所述氟樹脂為偏二氟乙烯含有率為 80 mol%以上且 99 mol%以下的聚偏二氟乙烯樹脂。

【第 2 項】 一種二次電池用隔板，其為於多孔質基材的至少單面上積層有多孔質層的隔板，其中所述多孔質層是以無機粒子及熔點不同的兩種以上的有機樹脂作為主成分，並且所述有機樹脂的至少一種為氟樹脂，所述多孔質層於  $130^{\circ}\text{C}$  以上及  $20^{\circ}\text{C}$  以上且小於  $130^{\circ}\text{C}$  具有熔點，

其中所述氟樹脂為偏二氟乙烯含有率為 80 mol%以上且 99 mol%以下的聚偏二氟乙烯樹脂。

【第 3 項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的二次電池用隔板，其滿足以下的（C）及/或（D）：

（C）所述多孔質層於  $130^{\circ}\text{C}$  以上且小於  $180^{\circ}\text{C}$  及  $20^{\circ}\text{C}$  以上且小於  $130^{\circ}\text{C}$  具有熔點；

(D) 所述多孔質層於 130°C 以上且小於 180°C 具有熔點，且含有非晶性有機樹脂。

【第 4 項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的二次電池用隔板，其含有丙烯酸樹脂及/或烯烴樹脂作為所述有機樹脂。

【第 5 項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的二次電池用隔板，其中所述有機樹脂中至少一種具有酸性官能基。

【第 6 項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的二次電池用隔板，其中所述聚偏二氟乙烯樹脂的熔點為 130°C 以上。

【第 7 項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的二次電池用隔板，其中所述聚偏二氟乙烯樹脂為粒子形狀，平均粒徑為 0.01  $\mu\text{m}$  以上且小於 1.00  $\mu\text{m}$ 。

【第 8 項】 一種二次電池，其使用如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的二次電池用隔板。