



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201729449 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：105136706

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 10 日

(51)Int. Cl.：

*H01M2/14 (2006.01)**H01M10/05 (2010.01)**B32B5/32 (2006.01)**B32B27/30 (2006.01)**C09J7/02 (2006.01)**C09J127/14 (2006.01)**C09J127/20 (2006.01)*

(30)優先權：2015/11/11 日本

2015-221569

(71)申請人：帝人股份有限公司 (日本) TEIJIN LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：本多勸 HONDA, SUSUMU (JP)；西川聡 NISHIKAWA, SATOSHI (JP)；吉富孝 YOSHITOMI, TAKASHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 62 頁

(54)名稱

非水系二次電池用隔板及非水系二次電池

SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明係一種非水系二次電池用隔板，其係多孔質基材、與設置於前述多孔質基材之單面或雙面之接著性多孔質層，其特徵為具備含有聚偏氟乙烯系樹脂 A、與聚偏氟乙烯系樹脂 B 之接著性多孔質層，該聚偏氟乙烯系樹脂 A 係偏氟乙烯單體單位及六氟丙烯單體單位，且偏氟乙烯單體單位與六氟丙烯單體單位的合計所佔有之六氟丙烯單體單位的比例為超過 1.5 莫耳%且 5 莫耳%以下，該聚偏氟乙烯系樹脂 B 係具有偏氟乙烯單體單位及六氟丙烯單體單位，且偏氟乙烯單體單位與六氟丙烯單體單位的合計所佔有之六氟丙烯單體單位的比例為超過 5 莫耳%且 15 莫耳%以下，前述聚偏氟乙烯系樹脂 A 之重量平均分子量與前述聚偏氟乙烯系樹脂 B 之重量平均分子量的加重平均為 60 萬以上 200 萬以下。

A separator for a non-aqueous secondary battery includes: a porous substrate; and an adhesive porous layer provided at one surface or both surfaces of the porous substrate, the adhesive porous layer including a polyvinylidene fluoride resin A having vinylidene fluoride monomer units and hexafluoropropylene monomer units, in which the proportion of hexafluoropropylene monomer units among the total amount of the vinylidene fluoride monomer units and the hexafluoropropylene monomer units is from more than 1.5 mol% to 5 mol%, and a polyvinylidene fluoride resin B having vinylidene fluoride monomer units and hexafluoropropylene monomer units, in which the proportion of hexafluoropropylene monomer units among the total amount of the vinylidene fluoride monomer units and the hexafluoropropylene monomer units is from more than 5 mol% to 15 mol%, and the weighted mean of the weight-average molecular weight of the polyvinylidene fluoride resin A and the weight-average molecular weight of the polyvinylidene fluoride resin B is from 600,000 to 2,000,000.

發明摘要

H01M 2/14 (2006.01)
H01M 10/05 (2010.01)
B32B 5/32 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
C09J 127/14 (2006.01)
C09J 127/20 (2006.01)

※申請案號：105136706

※申請日：105 年 11 月 10 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

非水系二次電池用隔板及非水系二次電池

Separator for non-aqueous secondary battery and non-aqueous secondary battery

【中文】

本發明係一種非水系二次電池用隔板，其係多孔質基材、與設置於前述多孔質基材之單面或雙面之接著性多孔質層，其特徵為具備含有聚偏氟乙烯系樹脂 A、與聚偏氟乙烯系樹脂 B 之接著性多孔質層，該聚偏氟乙烯系樹脂 A 係偏氟乙烯單體單位及六氟丙烯單體單位，且偏氟乙烯單體單位與六氟丙烯單體單位的合計所佔有之六氟丙烯單體單位的比例為超過 1.5 莫耳%且 5 莫耳%以下，該聚偏氟乙烯系樹脂 B 係具有偏氟乙烯單體單位及六氟丙烯單體單位，且偏氟乙烯單體單位與六氟丙烯單體單位的合計所佔有之六氟丙烯單體單位的比例為超過 5 莫耳%且 15 莫耳%以下，前述聚偏氟乙烯系樹脂 A 之重量平均分子量與前述聚偏氟乙烯系樹脂 B 之重量平均分子量的加重平均為 60 萬以上 200 萬以下。

【 英文 】

A separator for a non-aqueous secondary battery includes: a porous substrate; and an adhesive porous layer provided at one surface or both surfaces of the porous substrate, the adhesive porous layer including a polyvinylidene fluoride resin A having vinylidene fluoride monomer units and hexafluoropropylene monomer units, in which the proportion of hexafluoropropylene monomer units among the total amount of the vinylidene fluoride monomer units and the hexafluoropropylene monomer units is from more than 1.5 mol% to 5 mol%, and a polyvinylidene fluoride resin B having vinylidene fluoride monomer units and hexafluoropropylene monomer units, in which the proportion of hexafluoropropylene monomer units among the total amount of the vinylidene fluoride monomer units and the hexafluoropropylene monomer units is from more than 5 mol% to 15 mol%, and the weighted mean of the weight-average molecular weight of the polyvinylidene fluoride resin A and the weight-average molecular weight of the polyvinylidene fluoride resin B is from 600,000 to 2,000,000.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

非水系二次電池用隔板及非水系二次電池

Separator for non-aqueous secondary battery and non-aqueous secondary battery

【技術領域】

[0001] 本發明係關於非水系二次電池用隔板及非水系二次電池。

【先前技術】

[0002] 鋰離子二次電池所代表的非水系二次電池廣泛用作筆記型電腦、行動電話、數位相機、攝錄影機等行動用電子機器之電源。伴隨行動用電子機器之小型化及輕量化，已完成非水系二次電池外裝的簡單化及輕量化，取代作為外裝材之不鏽鋼製的罐，鋁製的罐被開發，進而取代金屬製的罐，正開發鋁層合膜製的包體。惟，鋁層合膜製包體因柔軟，在將該包體作為外裝材之電池(所謂軟包體電池)，藉由來自外部的衝擊、或伴隨充放電之電極的膨脹及收縮，有時會易於電極與隔板之間形成間隙，且降低循環壽命。

[0003] 為了解決上述之課題，提案有提高電極與隔板的接著性之技術。作為該技術之一，已知有具備於聚烯

烴微多孔膜上含聚偏氟乙烯系樹脂之接著性多孔質層的隔板。此隔板以包含電解液的狀態重疊在電極進行熱壓時，由於透過接著性多孔質層在電極成為良好接著，可提昇軟包體電池之循環壽命。於聚烴烴微多孔膜上形成含有聚偏氟乙烯系樹脂之接著性多孔質層的隔板，適合在軟包體電池，針對性能的進一步提昇已有各式各樣的技術提案。

[0004] 例如專利文獻 1 所揭示之隔板，從與電極的接著性和離子透過性兼具的觀點來看，係著重在接著性多孔質層之多孔構造與厚度。專利文獻 2~4 所揭示之隔板，從與電極的接著性的觀點來看，係組合 2 種類之聚偏氟乙烯系樹脂，以形成接著性多孔質層。例如專利文獻 5~8 所揭示之隔板，從與電極接著後亦保持離子透過性的觀點來看，係使用六氟丙烯單體單位的比例不同之 2 種類的聚偏氟乙烯系樹脂，以形成接著性多孔質層。例如專利文獻 9 所揭示之隔板，從得到耐屈曲性及高溫壽命特性優異之鋰二次電池的觀點來看，係使用 2 種類之偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物，以形成接著性多孔質層。例如，專利文獻 10 所揭示之隔板係使用六氟丙烯單體單位的比例為 3 質量%以上之不同 2 種類的偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物，以形成接著性多孔質層。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻 1]日本專利第 4127989 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 4490055 號公報

[專利文獻 3]日本專利第 4109522 號公報

[專利文獻 4]日本專利第 4414165 號公報

[專利文獻 5]國際公開第 2013/058367 號

[專利文獻 6]國際公開第 2013/058368 號

[專利文獻 7]國際公開第 2013/058369 號

[專利文獻 8]國際公開第 2013/058370 號

[專利文獻 9]日本特開 2014-41818 號公報

[專利文獻 10]美國專利申請公開第 2015/0303003 號

說明書

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0006] 近年來，鋰離子二次電池所代表之非水系二次電池，從能量密度高的特徵，正研究作為電力儲藏用或電動車用之電池的適用。作為電力儲藏用或電動車用，使用非水系二次電池的情況下，有必要實現大面積化時，伴隨軟包體電池的大面積化，即使為具備含有聚偏氟乙烯系樹脂之接著性多孔質層的隔板，亦有發生電極與隔板的接著不足，電池容量的降低、充放電特性的惡化、電池膨脹等的情況。伴隨電池的大面積化，期望提昇對於電極之前述接著性多孔質層的接著性。

[0007] 又，藉由對於非水系二次電池更進一步之高容量化及高能量密度化的要求，使用水系接著劑之負極已

普及，期望提昇相對於含有水系接著劑之負極之含有聚偏氟乙烯系樹脂之接著性多孔質層的接著性。

[0008] 然而，使用具有含有聚偏氟乙烯系樹脂之接著性多孔質層的隔板之電池，一般而言，係製造電極與隔板的層合體，將此層合體收容在外裝材並注入電解液，以層合體膨潤在電解液的狀態，進行熱壓處理(在本揭示稱為「濕式熱壓」)而製得。根據濕式熱壓，由於聚偏氟乙烯系樹脂以膨潤在電解液的狀態進行熱壓，電極與隔板的接著良好，且易得到良好之電池特性。

惟，以比較高的溫度進行濕式熱壓的情況下，有分解電解液及電解質於電池內產生氣體，成為降低電池之循環特性及尺寸穩定性的原因。

[0009] 另一方面，係於電極與隔板的層合體未含浸電解液進行熱壓處理(在本揭示稱為「乾式熱壓」)，使電極與隔板接著之技術。若藉由乾式熱壓使電極與隔板充分接著，不需要濕式熱壓，據此，未發生電解液及電解質的分解。

又，即使進行濕式熱壓的情況，在此之前，若於層合體進行乾式熱壓，接著電極與隔板，由於可將濕式熱壓的溫度設定在比較低的溫度，可抑制電解液及電解質的分解。此外，若於將層合體收容在外裝材之前，藉由乾式熱壓使隔板接著在電極，可抑制用以收容在外裝材之搬運時所引起之層合體的變形。

據此，若藉由乾式熱壓使隔板充分接著在電極，期待

保持更大面積化之電池的循環特性及尺寸穩定性。

[0010] 本揭示之實施形態係以上述狀況為本。

本揭示之實施形態係具備含有聚偏氟乙烯系樹脂之接著性多孔質層的隔板，其係以提供一種無論藉由濕式熱壓及乾式熱壓之任一者皆與電極的接著優異之非水系二次電池用隔板為目的。

又，本揭示之實施形態係以提供循環特性及尺寸穩定性優異之非水系二次電池為目的。

[用以解決課題之手段]

[0011] 用以解決前述課題之具體手段係包含以下之態樣。

[0012] [1] 一種非水系二次電池用隔板，其特徵係具備多孔質基材、與設置於前述多孔質基材之單面或雙面之接著性多孔質層，該接著性多孔質層為具備含有聚偏氟乙烯系樹脂 A、與聚偏氟乙烯系樹脂 B 之接著性多孔質層，該聚偏氟乙烯系樹脂 A 係偏氟乙烯單體單位及六氟丙烯單體單位，且偏氟乙烯單體單位與六氟丙烯單體單位的合計所佔有之六氟丙烯單體單位的比例為超過 1.5 莫耳%且 5 莫耳%以下，該聚偏氟乙烯系樹脂 B 係具有偏氟乙烯單體單位及六氟丙烯單體單位，且偏氟乙烯單體單位與六氟丙烯單體單位的合計所佔有之六氟丙烯單體單位的比例為超過 5 莫耳%且 15 莫耳%以下，前述聚偏氟乙烯系樹脂 A 之重量平均分子量與前述聚偏氟乙烯系樹脂 B 之重量平均分

子量的加重平均為 60 萬以上 200 萬以下。

[2] 如上述[1]之非水系二次電池用隔板，其中，在前述接著性多孔質層之前述聚偏氟乙烯系樹脂 A 與前述聚偏氟乙烯系樹脂 B 的含量比以質量基準計為 15：85～85：15。

[3] 如上述[1]或[2]之非水系二次電池用隔板，其中，前述聚偏氟乙烯系樹脂 A 的重量平均分子量為 40 萬以上 200 萬以下，且前述聚偏氟乙烯系樹脂 B 的重量平均分子量為 40 萬以上 200 萬以下。

[4] 如上述[1]或[2]之非水系二次電池用隔板，其中，前述聚偏氟乙烯系樹脂 A 的重量平均分子量為 60 萬以上 200 萬以下，且前述聚偏氟乙烯系樹脂 B 的重量平均分子量為 60 萬以上 200 萬以下。

[5] 如上述[1]～[4]中任一項之非水系二次電池用隔板，其中，前述接著性多孔質層係空孔率為 45%以上 75%以下。

[6] 如上述[1]～[5]中任一項之非水系二次電池用隔板，其中，前述接著性多孔質層係進一步含有填料。

[7] 如上述[6]之非水系二次電池用隔板，其中，前述接著性多孔質層所包含之前述填料的含量為前述接著性多孔質層所包含之全固形分量的 30 質量%以上 80 質量%以下。

[8] 一種非水系二次電池，其係具備正極、與負極、與配置在前述正極及前述負極之間的如上述[1]～[7]中任一項之非水系二次電池用隔板，藉由鋰之摻雜暨脫摻雜而得到電動勢(Electromotive force)。

[發明的效果]

[0013] 根據本揭示之實施形態，提供一種非水系二次電池用隔板，其係具備含有聚偏氟乙烯系樹脂之接著性多孔質層的隔板，無論藉由濕式熱壓及乾式熱壓之任一者皆可與電極的接著優異之非水系二次電池用隔板。

又，根據本揭示之實施形態，提供一種循環特性及尺寸穩定性優異之非水系二次電池。

【實施方式】

[0014] 於以下針對實施形態進行說明。尚，此等之說明及實施例係例示實施形態，並非限制實施形態的範圍。

[0015] 在本揭示使用「～」之數值範圍，係表示將「～」之前後所記載之數值分別作為最小值及最大值包含的範圍。

[0016] 在本揭示所謂「步驟」之辭語，並非僅為獨立之步驟，即使為無法與其他步驟明確區別的情況下，只要能達成該步驟所期望之目的，皆包含在本用語。

[0017] 關於本揭示之隔板，所謂「長度方向」，係意指細長狀所製造之多孔質基材及隔板的長度方向，「寬度方向」，係意指與「長度方向」垂直之方向。亦可將「長度方向」稱為「MD 方向」，亦可將「寬度方向」稱為「TD 方向」。

[0018] 在本揭示，所謂聚偏氟乙烯系樹脂之「單體單位」，係意指樹脂之構成單位，係聚合單體而成之構成單位。

[0019]

<非水系二次電池用隔板>

本揭示之非水系二次電池用隔板(亦單稱為「隔板」)，係具備多孔質基材、與設置於多孔質基材之單面或雙面之接著性多孔質層。在本揭示之隔板，接著性多孔質層係含有聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B，接著性多孔質層所包含之聚偏氟乙烯系樹脂 A 的重量平均分子量、與接著性多孔質層所包含之聚偏氟乙烯系樹脂 B 的重量平均分子量的加重平均為 60 萬以上 200 萬以下。

[0020] 在本揭示，聚偏氟乙烯系樹脂 A 係具有偏氟乙烯單體單位及六氟丙烯單體單位，偏氟乙烯單體單位與六氟丙烯單體單位的合計所佔有之六氟丙烯單體單位的比例為超過 1.5 莫耳%且 5 莫耳%以下。聚偏氟乙烯系樹脂 A 可為僅具有偏氟乙烯單體單位及六氟丙烯單體單位之二元共聚物，進而亦可為具有其他單體單位之多元共聚物。

[0021] 在本揭示，聚偏氟乙烯系樹脂 B 係具有偏氟乙烯單體單位及六氟丙烯單體單位，偏氟乙烯單體單位與六氟丙烯單體單位的合計所佔有之六氟丙烯單體單位的比例為超過 5 莫耳%且 15 莫耳%以下。聚偏氟乙烯系樹脂 B 可為僅具有偏氟乙烯單體單位及六氟丙烯單體單位之二元共聚物，進而亦可為具有其他單體單位之多元共聚物。

[0022] 以下，亦可將偏氟乙烯單體單位稱為「VDF 單位」，亦可將六氟丙烯單體單位稱為「HFP 單位」，亦可將具有 VDF 單位及 HFP 單位之聚偏氟乙烯系樹脂(進而可具有其他單體單位)稱為「VDF-HFP 共聚物」。

[0023] 本揭示之隔板，藉由具備含有聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 之接著性多孔質層，與具備未含有聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 當中一者之接著性多孔質層的情況相比較，無論藉由濕式熱壓及乾式熱壓之任一者皆與電極的接著優異。此機制雖尚未一定明朗，但如下推測。

[0024] VDF-HFP 共聚物係 HFP 單位的比例越多，加熱時之聚合物鏈的運動性越高。因此，進行乾式熱壓的情況下，VDF-HFP 共聚物係 HFP 單位的比例越多越容易與電極接著，又，即使於更低溫之熱壓條件亦接著。

又，VDF-HFP 共聚物係 HFP 單位的比例越多，越易膨潤在電解液。因此，進行濕式熱壓的情況下，VDF-HFP 共聚物係 HFP 單位的比例有某種程度多者易適度膨潤且易與電極接著。

據此，若著重在 VDF-HFP 共聚物的特性，在 VDF-HFP 共聚物之 HFP 單位的比例有某種程度多者對電極之接著有利。

[0025] 惟，以 HFP 單位的比例較多之 VDF-HFP 共聚物形成接著性多孔質層時，空孔率易增高，孔徑亦易增大。接著性多孔質層的空孔率增高孔徑易增大時，在接著

性多孔質層表面，成為與電極的接著處之 VDF-HFP 共聚物部分的面積減少，且 VDF-HFP 共聚物成為稀疏的存在。因此，構成接著性多孔質層之 VDF-HFP 共聚物的 HFP 單位的比例過多時，有接著性多孔質層與電極的接著弱化的傾向。此外，接著性多孔質層的空孔率增高孔徑易增大時，在電極界面之離子移動變不均勻，對電池之循環特性及負荷特性帶來不良影響。

又，VDF-HFP 共聚物之 HFP 單位的比例過多時，有易溶解於電解液，與電極的接著弱化的傾向。

據此，若著重在接著性多孔質層的表面形態，VDF-HFP 共聚物之 HFP 單位的比少者為有利，且為了使 VDF-HFP 共聚物不溶解於電解液，以 VDF-HFP 共聚物之 HFP 單位的比例不會過多者較佳。

[0026] 因此，本實施形態係將 HFP 單位的比例不同 2 種類的 VDF-HFP 共聚物適用在接著性多孔質層。藉由 HFP 單位的比例比較多之聚偏氟乙烯系樹脂 B，確保加熱時之聚合物鏈的運動性的高度及對電解液之膨潤的容易性。另一方面，藉由 HFP 單位的比例比較少之聚偏氟乙烯系樹脂 A，於不阻礙離子透過性的程度實現空孔率或孔徑較小之接著性多孔質層，提高在電極界面之離子移動的均一性，且實現與電極的接著所適合之表面形態。又，藉由 HFP 單位的比例比較少之聚偏氟乙烯系樹脂 A，於電解液含浸後抑制 VDF-HFP 共聚物過度膨潤，保持與電極的接著。

據此，含有聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 之接著性多孔質層，係藉由乾式熱壓之接著與藉由濕式熱壓之接著的兩者皆優異。

[0027] 接著性多孔質層僅含有 1 種或 2 種以上聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 的任一種的情況下，藉由作為 VDF-HFP 共聚物之聚合物的特性、與接著性多孔質層之表面形態的平衡，在乾式熱壓及/或濕式熱壓，有對於電極之接著不夠充分的情況。

接著性多孔質層未含有聚偏氟乙烯系樹脂 A，且 HFP 單位的比例為含有未滿 1.5 莫耳%之 VDF-HFP 共聚物與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的情況，缺乏加熱時之聚合物鏈的運動性，以比較低的溫度進行熱壓的情況，對於電極難以得到強力接著。

接著性多孔質層未含有聚偏氟乙烯系樹脂 B，含有 HFP 單位的比例為超過 15 莫耳%之 VDF-HFP 共聚物與聚偏氟乙烯系樹脂 A 的情況，有對電解液之膨潤或溶解的程度提高、或與電極的接著減弱的傾向。

接著性多孔質層為含有聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 的任一者與 VDF 均聚物的情況，由於 VDF 均聚物之結晶性較高，為了表現與電極的接著，有必要將熱壓的溫度比較性提高故不佳。又，由於 VDF 均聚物的結晶性較高，有接著性多孔質層形成用之塗佈液凝膠化而降低流動性的情況，有阻礙多孔質構造的形成的情況。

[0028] 本揭示之隔板係接著性多孔質層所包含之聚

偏氟乙烯系樹脂 A 的重量平均分子量、與接著性多孔質層所包含之聚偏氟乙烯系樹脂 B 的重量平均分子量的加重平均(將兩樹脂的重量平均分子量以含量比(質量基準)進行加權之平均)為 60 萬以上 200 萬以下。兩樹脂的重量平均分子量的加重平均為 60 萬以上時，接著性多孔質層可確保耐得住與電極的接著處理的力學特性，與電極的接著更為優異。從此觀點來看，兩樹脂的重量平均分子量的加重平均更佳為 70 萬以上，再更佳為 80 萬以上，又再更佳為 90 萬以上。另一方面，兩樹脂的重量平均分子量的加重平均為 200 萬以下時，由於藉由熱壓樹脂易軟化，接著性多孔質層易接著在電極，又，用以塗佈成形接著性多孔質層之塗佈液的黏度不會過高，成形性及結晶形成良好，接著性多孔質層的多孔化良好。從此觀點來看，兩樹脂的重量平均分子量的加重平均更佳為 150 萬以下，再更佳為 120 萬以下，又再更佳為 110 萬以下。

[0029] 本揭示之隔板即使藉由濕式熱壓及乾式熱壓之任一種，不僅對於使用溶劑系接著劑(具體而言為聚偏氟乙烯系樹脂)之電極，即使對於使用水系接著劑(具體而言為苯乙烯-丁二烯共聚物)之電極接著亦優異。因此，適用本揭示之隔板之非水系二次電池係循環特性及尺寸穩定性優異。

[0030] 根據本揭示之隔板，抑制伴隨充放電之電極的膨脹及收縮或因來自外部的衝擊導致之電極與隔板之間的間隙形成。據此，本揭示之隔板係適合將鋁層合膜製包

體作為外裝材之軟包體電池，根據本揭示之隔板，提供電池性能高之軟包體電池。

[0031] 本揭示之隔板的一實施形態係藉由接著性多孔質層含有聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B，即使藉由比較低之壓力及比較低之溫度的熱壓，亦可與電極充分接著。熱壓條件越高壓，且越高溫，則接著性多孔質層的多孔質構造越會崩潰時，根據本揭示之隔板的一實施形態，由於可將熱壓條件以比較穩定的條件進行，保持接著後之隔板的離子透過性，電池特性優異。又，根據本揭示之隔板的一實施形態，由於可將進行濕式熱壓時之溫度設定在比較低的溫度，故抑制起因於電解液及電解質的分解之氣體發生。

[0032] 本揭示之隔板的一實施形態，藉由接著性多孔質層含有聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B，多孔質基材與接著性多孔質層之間的接著性亦提昇，提昇層間之耐剝離性。

[0033] 本揭示之隔板的一實施形態，藉由接著性多孔質層含有聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B，在多孔質基材與接著性多孔質層之間的界面之離子移動亦優異。

以往，於多孔質基材塗佈接著性多孔質層而形成之隔板易堵塞兩者的界面，於該界面之離子移動惡化，有難以實現良好電池特性的情況。

對此，在本揭示之一實施形態之接著性多孔質層由於

微細之多孔質構造發達，空孔的分布均勻且孔的數目多。因此，可連接多孔質基材之孔與接著性多孔質層之孔的準確率提高，可抑制因堵塞導致之電池性能的降低。

[0034] 以下，針對本揭示之隔板的材料、組成、物性等進行詳細說明。

[0035]

[多孔質基材]

在本揭示，所謂多孔質基材，係意指於內部具有空孔或空隙之基材。作為如此之基材，可列舉微多孔膜；由纖維狀物所構成之不織布、紙等之多孔性薄片；於微多孔膜或多孔性薄片層合 1 層以上之其他多孔性之層的複合多孔質薄片；等。所謂微多孔膜，係意指於內部具有多數的微細孔，成為連結此等微細孔的構造，可從一側的面對另一側的面通過氣體或者液體之膜。

[0036] 多孔質基材係含有具電絕緣性之有機材料及/或無機材料。

[0037] 多孔質基材從對多孔質基材賦予關機功能(Shutdown Function)的觀點來看，較佳為含有熱塑性樹脂。所謂關機功能，係指電池溫度提高的情況下，藉由溶解材料閉塞多孔質基材的孔，擋住離子的移動，以防止電池的熱失控之功能。作為熱塑性樹脂，較佳為熔點未滿 200℃ 之熱塑性樹脂。作為熱塑性樹脂，例如可列舉聚對苯二甲酸乙二酯等之聚酯；聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴；等，其中較佳為聚烯烴。

[0038] 作為多孔質基材，較佳為含有聚烯烴之微多孔膜(稱為「聚烯烴微多孔膜」)。作為聚烯烴微多孔膜，例如可列舉適用於以往之非水系二次電池用隔板之聚烯烴微多孔膜，較佳為從此當中選擇具有充分之力學特性與離子透過性者。

[0039] 聚烯烴微多孔膜從表現關機功能的觀點來看，較佳為含有聚乙烯，作為聚乙烯的含量，較佳為聚烯烴微多孔膜全體之質量的 95 質量%以上。

[0040] 聚烯烴微多孔膜從曝露於高溫時輕易賦予不破膜程度的耐熱性的觀點來看，較佳為含有聚乙烯與聚丙烯之聚烯烴微多孔膜。作為如此之聚烯烴微多孔膜，可列舉聚乙烯與聚丙烯在 1 個層混在之微多孔膜。在該微多孔膜中，從關機功能與耐熱性兼具的觀點來看，較佳為含有 95 質量%以上之聚乙烯與 5 質量%以下之聚丙烯。又，從關機功能與耐熱性兼具的觀點來看，聚烯烴微多孔膜為具備 2 層以上之層合構造，至少 1 層含有聚乙烯，至少 1 層為含有聚丙烯之聚烯烴微多孔膜亦佳。

[0041] 作為聚烯烴微多孔膜所含有之聚烯烴，較佳為重量平均分子量(M_w)為 10 萬～500 萬之聚烯烴。聚烯烴之 M_w 為 10 萬以上時，可確保充分之力學特性。另一方面，聚烯烴之 M_w 為 500 萬以下時，關機特性良好，且膜的成形成容易。

[0042] 聚烯烴微多孔膜例如可用以下的方法製造。亦即，將熔融之聚烯烴樹脂從 T-模擠出進行薄片化，將

此進行結晶化處理後進行拉延，進而進行熱處理而成為微多孔膜之方法。或與流動石蠟等之可塑劑一起將熔融之聚烯烴樹脂從 T-模擠出，將此冷卻進行薄片化，拉延後，萃取可塑劑再進行熱處理而成為微多孔膜之方法。

[0043] 作為由纖維狀物所構成之多孔性薄片，可列舉聚對苯二甲酸乙二酯等之聚酯；聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴；芳香族聚醯胺、聚醯亞胺、聚醚砜、聚砜、聚醚酮、聚醚醯亞胺等之耐熱性樹脂；等之由纖維狀物所構成之不織布、紙等。於此所謂耐熱性樹脂，係指熔點為 200℃ 以上之聚合物、或不具有熔點分解溫度為 200℃ 以上之聚合物。

[0044] 作為複合多孔質薄片，可列舉層合功能層於微多孔膜或多孔性薄片之薄片。如此之複合多孔質薄片，從藉由功能層使得進一步之附加功能變可能的觀點來看較佳。作為功能層，從賦予耐熱性的觀點來看，較佳為含有耐熱性樹脂之多孔性的層、或含有耐熱性樹脂及無機填料之多孔性的層。作為耐熱性樹脂，可列舉芳香族聚醯胺、聚醯亞胺、聚醚砜、聚砜、聚醚酮、聚醚醯亞胺等。作為無機填料，可列舉氧化鋁等之金屬氧化物、氫氧化鎂等之金屬氫氧化物等。作為設置功能層於微多孔膜或多孔性薄片之方法，可列舉塗佈功能層於微多孔膜或多孔性薄片之方法、將微多孔膜或多孔性薄片與功能層以接著劑接合之方法、熱壓著微多孔膜或多孔性薄片與功能層之方法等。

[0045] 多孔質基材中，以提昇與用以形成接著性多

孔質層之塗佈液的潤濕性為目的，於不損及多孔質基材之性質的範圍，可實施各種表面處理。作為表面處理，可列舉電暈處理、電漿處理、火焰處理、紫外線照射處理等。

[0046]

[多孔質基材的特性]

多孔質基材的厚度，從得到良好之力學特性與內部電阻的觀點來看，較佳為 $3\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ ，更佳為 $5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ ，再更佳為 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

[0047] 多孔質基材的空孔率從得到適當之膜電阻或關機功能的觀點來看，較佳為 $20\% \sim 60\%$ 。

[0048] 多孔質基材之格利值 (Gurley value)(JIS P8117: 2009)，從防止電池短路或得到充分之離子透過性的觀點來看，較佳為 50 秒/100cc $\sim$ 800 秒/100cc，更佳為 50 秒/100cc $\sim$ 400 秒/100cc。

[0049] 多孔質基材的穿刺強度從提昇製造產出率的觀點來看，較佳為 200g 以上，更佳為 300g 以上。多孔質基材的穿刺強度係指使用加藤技術公司製 KES-G5 手持壓縮試驗器，以針尖端之曲率半徑 0.5mm、穿刺速度 2mm/sec 的條件進行穿刺試驗所測定之最大穿刺荷重(g)。

[0050] 多孔質基材的平均孔徑較佳為 20nm $\sim$ 100nm。多孔質基材的平均孔徑為 20nm 以上時，離子易移動，易得到良好之電池性能。從此觀點來看，多孔質基材的平均孔徑更佳為 30nm 以上，再更佳為 40nm 以上。另一方面，多孔質基材的平均孔徑為 100nm 以下時，可

提昇多孔質基材與接著性多孔質層之間的剝離強度，亦可表現良好之關機功能。從此觀點來看，多孔質基材的平均孔徑更佳為 90nm 以下，再更佳為 80nm 以下。多孔質基材的平均孔徑係使用彼爾姆氣孔計(Palm porometer)所測定之值，例如依照 ASTM E1294-89，可使用彼爾姆氣孔計(PMI 公司製 CFP-1500-A)來測定。

[0051]

[接著性多孔質層]

在本揭示，接著性多孔質層係設置在多孔質基材的單面或雙面，至少含有聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 之多孔質層。

[0052] 接著性多孔質層係於內部具有多數之微細孔，已成為連結此等微細孔之構造，可從一側的面對另一側的面通過氣體或者液體。

[0053] 接著性多孔質層係於多孔質基材的單面或雙面作為隔板的最外層設置，重疊隔板與電極進行熱壓時可與電極接著之層。

[0054] 接著性多孔質層相較於僅有多孔質基材的單面者，從電池的循環特性(容量維持率)優異的觀點來看，有雙面者較佳。係因為於多孔質基材的雙面有接著性多孔質層時，隔板的雙面透過接著性多孔質層與兩電極充分接著。

[0055] 接著性多孔質層係至少含有聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B。接著性多孔質層可進一步含

有聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 以外之其他樹脂或填料等。

[0056]

[聚偏氟乙烯系樹脂]

在本揭示，於聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B，皆包含僅具有 VDF 單位與 HFP 單位的共聚物、及進而具有其他單體單位的共聚物。作為形成其他單體單位之單體，例如可列舉四氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、氟乙烯、三氯乙烯等之含鹵素單體，源自此等單體之 1 種或 2 種以上的單體單位亦可包含在聚偏氟乙烯系樹脂 A 及/或聚偏氟乙烯系樹脂 B。

[0057] 聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 作為含鹵素單體單位，較佳為 VDF 單位與 HFP 單位為主之單體單位。具體而言，聚偏氟乙烯系樹脂 A 所具有之 VDF 單位與 HFP 單位的合計，相對於含鹵素單體單位的合計，較佳為 80 莫耳%以上，更佳為 90 莫耳%以上，再更佳為 100 莫耳%。即使針對聚偏氟乙烯系樹脂 B 亦相同。

[0058] 聚偏氟乙烯系樹脂 A 係 VDF 單位與 HFP 單位的合計所佔有之 HFP 單位的比例為超過 1.5 莫耳%且為 5 莫耳%以下，更佳為超過 1.5 莫耳%且為 4 莫耳%以下。聚偏氟乙烯系樹脂 A 的 HFP 單位的比例為此範圍時，由於於接著性多孔質層微細之多孔質構造易發達，而且可抑制相對於電解液之 VDF-HFP 共聚物的過度膨潤，故不易引

起孔之閉塞，據此，電池的循環特性優異。

聚偏氟乙烯系樹脂 B 係 VDF 單位與 HFP 單位的合計所佔有之 HFP 單位的比例為超過 5 莫耳%且為 15 莫耳%以下，更佳為超過 5 莫耳%且為 10 莫耳%以下。聚偏氟乙烯系樹脂 B 的 HFP 單位的比例為此範圍時，由於接著性多孔質層之空孔率及平均孔徑不會過大，又，由於確保加熱時之聚合物鏈的運動性之高度及對電解液的膨潤的容易性，故即使藉由乾式熱壓及濕式熱壓之任一種，接著性多孔質層與電極的接著皆優異。

[0059] 聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 較佳為分別為重量平均分子量(Mw)為 40 萬~200 萬。聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 的 Mw 分別為 40 萬以上時，可確保接著性多孔質層能耐得住在與電極的接著處理之力學特性，與電極的接著更為優異。從此觀點來看，聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 的 Mw 更佳為分別為 50 萬以上，再更佳為 60 萬以上，又再更佳為 70 萬以上。另一方面，聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 的 Mw 分別為 200 萬以下時，由於藉由熱壓易軟化樹脂，接著性多孔質層易接著於電極，又，用以塗佈成形接著性多孔質層之塗佈液的黏度不會過高，成形性及結晶形成良好，接著性多孔質層的多孔化良好。從此觀點來看，聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 的 Mw 更佳為分別為 150 萬以下，再更佳為 120 萬以下。

[0060] 以聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂

B 之 M_w 一同為 60 萬以上較佳。兩樹脂的 M_w 為 60 萬以上時，接著性多孔質層的熱尺寸穩定性優異，其結果，抑制將電池於高溫下保存時之變形。從此觀點來看，兩樹脂的 M_w 更佳為 70 萬以上，再更佳為 80 萬以上。

[0061] 接著性多孔質層所包含之聚偏氟乙烯系樹脂 A 的 M_w 、與接著性多孔質層所包含之聚偏氟乙烯系樹脂 B 的 M_w 的加重平均(將兩樹脂的 M_w 以含量比(質量基準)加權之平均)，從與電極的接著優異觀點來看，為 60 萬以上 200 萬以下。作為前述加重平均之下限值，較佳為 70 萬以上，更佳為 80 萬以上，再更佳為 90 萬以上，作為前述加重平均之上限值，較佳為 150 萬以下，更佳為 120 萬以下，再更佳為 110 萬以下。

[0062] 在接著性多孔質層之聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的含量比(聚偏氟乙烯系樹脂 A：聚偏氟乙烯系樹脂 B)，以質量基準較佳為 15：85～85：15。即，聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的合計量所佔有之聚偏氟乙烯系樹脂 A 的比例，較佳為 15 質量%～85 質量%(聚偏氟乙烯系樹脂 B 的比例為 15 質量%～85 質量%)。

聚偏氟乙烯系樹脂 A 係聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的合計量的 15 質量%以上時，由於於接著性多孔質層微細之多孔質構造易發達，而且可抑制相對於電解液之 VDF-HFP 共聚物的過度膨潤，故不易引起孔之閉塞。另一方面，聚偏氟乙烯系樹脂 B 係聚偏氟乙烯系

樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的合計量的 15 質量%以上時，確保加熱時之聚合物鏈的運動性之高度及對電解液之膨潤的容易性。據此，聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的含量比為 15：85～85：15 的範圍時，作為 VDF-HFP 共聚物之聚合物的特性、與接著性多孔質層的表面形態的平衡良好，即使藉由乾式熱壓及濕式熱壓之任一種，接著性多孔質層與電極的接著皆更為優異，電池的循環特性及尺寸穩定性優異。

從上述的觀點來看，聚偏氟乙烯系樹脂 A 的比例較佳為 15 質量%以上，更佳為 20 質量%以上，再更佳為 25 質量%以上，又再更佳為 30 質量%以上，又再更佳為 40 質量%以上。從上述的觀點來看，聚偏氟乙烯系樹脂 B 的比例較佳為 15 質量%以上，更佳為 20 質量%以上，再更佳為 25 質量%以上，又再更佳為 30 質量%以上，又再更佳為 40 質量%以上。

在接著性多孔質層之聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的含量比(聚偏氟乙烯系樹脂 A：聚偏氟乙烯系樹脂 B)以質量基準，更佳為 20：80～80：20，再更佳為 25：75～75：25，再更佳為 30：70～70：30，又再更佳為 40：60～60：40。

[0063] 作為製造聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 之方法，可列舉乳化聚合或懸濁聚合。其中，分子量比較大之聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B，較佳為以乳化聚合或懸濁聚合合成，更佳為以懸濁聚

合合成。又，亦可選擇滿足 HFP 單位的比例之市售的聚偏氟乙烯系樹脂。

[0064] 接著性多孔質層可包含聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 以外之其他聚偏氟乙烯系樹脂。作為其他聚偏氟乙烯系樹脂，例如可列舉 HFP 單位的比例與聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 不同之 VDF-HFP 共聚物；偏氟乙烯之均聚物(即聚偏氟乙烯)；偏氟乙烯、與選自四氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、氟乙烯、三氯乙烯等之含鹵素單體中之至少 1 種的共聚物。

惟，接著性多孔質層未包含聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 以外之其他聚偏氟乙烯系樹脂，作為聚偏氟乙烯系樹脂，較佳為僅含有聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B。

[0065]

[聚偏氟乙烯系樹脂以外之樹脂]

接著性多孔質層可含有聚偏氟乙烯系樹脂以外之其他樹脂。

[0066] 作為聚偏氟乙烯系樹脂以外之其他樹脂，可列舉氟系橡膠、丙烯酸系樹脂、苯乙烯-丁二烯共聚物、乙烯基腈化合物(丙烯腈、甲基丙烯腈等)之均聚物或共聚物、羧甲基纖維素、羥烷基纖維素、聚乙烯醇、聚乙烯縮丁醛、聚乙烯吡咯啉酮、聚醚(聚氧化乙烯、聚氧化丙烯等)等。

[0067] 接著性多孔質層所含有之接著劑樹脂，較佳

為實質上僅為聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B。在接著性多孔質層之實施形態例，聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 有時係佔有接著性多孔質層所含之全樹脂的總量之 95 質量%以上，有時佔有 97 質量%以上，有時佔有 99 質量%，有時佔有 100 質量%。

[0068]

[填料]

在本揭示，接著性多孔質層係以提昇隔板的易滑性或耐熱性為目的，較佳為含有由無機物或有機物所構成之填料。該情況下，較佳為成為不妨礙本揭示之效果左右的含量或粒子尺寸。

[0069] 接著性多孔質層所包含之填料的含量，從提昇耐熱性的觀點來看，較佳為接著性多孔質層所包含之全固形分量的 30 質量%以上，更佳為 40 質量%以上，再更佳為 50 質量%以上。另一方面，從確保與電極的接著性的觀點來看，填料的含量，較佳為接著性多孔質層所包含之全固形分量的 80 質量%以下，更佳為未滿 80 質量%，再更佳為 75 質量%以下，又再更佳為 70 質量%以下。

[0070] 填料之平均粒徑較佳為 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。作為其下限值，更佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上，作為上限值，更佳為 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0071] 填料的粒度分布較佳為 $0.1\mu\text{m} < d_{90} - d_{10} < 3\mu\text{m}$ 。於此， d_{10} 係表示從小粒子側起算之在體積基準之粒度分布的累積 10%的粒徑(μm)， d_{90} 係表示從小粒子側起算之

在體積基準之粒度分布的累積 90%的粒徑(μm)。粒度分布的測定，例如使用雷射繞射式粒度分布測定裝置(例如 Sysmex 公司製 Mastersizer 2000)，作為分散媒，使用水，作為分散劑，使用微量非離子性界面活性劑 Triton X-100 進行。

[0072]

[無機填料]

作為在本揭示之無機填料，較佳為對於電解液穩定，且電化學性穩定之無機填料。具體而言，例如可列舉氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鉻、氫氧化鋯、氫氧化鈾、氫氧化鎳、氫氧化硼等之金屬氫氧化物；氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂、二氧化矽、氧化鋯、鈦酸鋇等之金屬氧化物；碳酸鈣、碳酸鎂等之碳酸鹽；硫酸鋇、硫酸鈣等之硫酸鹽；矽酸鈣、滑石等之黏土礦物；等。作為無機填料，較佳為包含金屬氫氧化物及金屬氧化物之至少 1 種，從賦予難燃性或除電效果的觀點來看，較佳為包含金屬氫氧化物，更佳為包含氫氧化鎂。此等之無機填料可單獨 1 種使用，亦可組合 2 種以上使用。無機填料可為藉由矽烷偶合劑等進行表面修飾者。

[0073] 無機填料的粒子形狀並未限制，可為接近球的形狀，雖亦可為板狀之形狀，但從抑制電池的短路的觀點來看，較佳為板狀之粒子、或未凝聚之一次粒子。

[0074]

[有機填料]

作為在本揭示之有機填料，例如可列舉交聯聚甲基丙烯酸甲酯等之交聯丙烯酸樹脂、交聯聚苯乙烯等，較佳為交聯聚甲基丙烯酸甲酯。

[0075]

[其他添加劑]

在本揭示之接著性多孔質層可含有界面活性劑等之分散劑、濕潤劑、消泡劑、pH 調整劑等之添加劑。分散劑係於用以形成接著性多孔質層之塗佈液，以提昇分散性、塗佈性及保存穩定性為目的而添加。濕潤劑、消泡劑、pH 調整劑係於用以形成接著性多孔質層之塗佈液，例如以優化與多孔質基材的熟悉度為目的、抑制對塗佈液之空氣咬入為目的、或調整 pH 為目的而添加。

[0076]

[接著性多孔質層的特性]

接著性多孔質層的塗佈量在多孔質基材的單面，較佳為 $0.5\text{g/m}^2 \sim 5.0\text{g/m}^2$ ，更佳為 $0.75\text{g/m}^2 \sim 4.0\text{g/m}^2$ 。單面的塗佈量為 0.5g/m^2 以上時，與電極的接著性良好，結果電池之循環特性更為優異。另一方面，單面的塗佈量為 5.0g/m^2 以下時，離子透過性良好，結果電池的負荷特性優異。

接著性多孔質層設置在多孔質基材的雙面的情況下，接著性多孔質層的塗佈量作為雙面的合計，較佳為 $1.0\text{g/m}^2 \sim 10.0\text{g/m}^2$ ，更佳為 $1.5\text{g/m}^2 \sim 8.0\text{g/m}^2$ 。

[0077] 接著性多孔質層設置在多孔質基材的雙面的

情況下，一側的面之塗佈量與另一側的面之塗佈量的差，較佳為雙面合計之塗佈量的 20 質量%以下。為 20 質量%以下時，隔板難以捲曲，操作性良好，又電池的循環特性良好。

[0078] 接著性多孔質層的厚度在多孔質基材的單面，較佳為 $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 。前述厚度為 $0.5\mu\text{m}$ 以上時，與電極的接著性良好，結果提昇電池的循環特性。從此觀點來看，前述厚度更佳為 $1\mu\text{m}$ 以上。另一方面，前述厚度為 $5\mu\text{m}$ 以下時，離子透過性良好，結果提昇電池的負荷特性。從此觀點來看，前述厚度更佳為 $4.5\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $4\mu\text{m}$ 以下。

[0079] 接著性多孔質層的空孔率較佳為 45%~75%。空孔率為 75%以下時，可確保能耐得住在與電極接著之沖壓步驟之力學特性，又表面開口率不會過高，適合確保接著力。另一方面，空孔率為 45%以上時，從離子透過性變良好的觀點來看較佳。

[0080] 接著性多孔質層的平均孔徑較佳為 $10\text{nm} \sim 200\text{nm}$ ，更佳為 $20\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 。平均孔徑為 10nm 以上(較佳為 20nm 以上)時，使電解液含浸在接著性多孔質層時，即使膨潤接著性多孔質層所包含之樹脂，亦不易引起孔的閉塞。另一方面，平均孔徑為 200nm 以下(較佳為 100nm 以下)時，在接著性多孔質層的表面，抑制開孔之不均一性，接著點均等散在，對於電極之接著性更為優異。又，平均孔徑為 200nm 以下(較佳為 100nm 以下)時，離子移動

之均一性提高，電池之循環特性及負荷特性更為優異。

[0081] 接著性多孔質層的平均孔徑(nm)係假定全部之孔為圓柱狀，藉由以下之式算出。

$$d=4V/S$$

式中，d 係表示接著性多孔質層的平均孔徑(直徑)，V 係表示接著性多孔質層每 1m^2 之空孔體積、S 係表示接著性多孔質層每 1m^2 之空孔表面積。

接著性多孔質層每 1m^2 之空孔體積 V 係由接著性多孔質層的空孔率算出。

接著性多孔質層每 1m^2 之空孔表面積 S 係用以下之方法求得。

首先，藉由將多孔質基材的比表面積(m^2/g)與隔板的比表面積(m^2/g)，適用 BET 式於氮氣吸附法，由氮氣吸附量算出。於此等之比表面積(m^2/g)乘上個別的單位面積重量(g/m^2)，算出個別每 1m^2 之空孔表面積。而且將多孔質基材每 1m^2 之空孔表面積從隔板每 1m^2 之空孔表面積減去，算出接著性多孔質層每 1m^2 之空孔表面積 S。

[0082]

[非水系二次電池用隔板的特性]

本揭示之隔板的厚度從機械強度、電池的能量密度及輸出特性的觀點來看，較佳為 $5\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$ ，更佳為 $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ ，再更佳為 $10\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ ，又再更佳為 $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

[0083] 本揭示之隔板的空孔率從機械強度、與電極

的接著性、及離子透過性的觀點來看，較佳為 30%～60%。

[0084] 本揭示之隔板的格利值(JIS P8117：2009)從機械強度與膜電阻的平衡良好的觀點來看，較佳為 50 秒/100cc～800 秒/100cc，更佳為 50 秒/100cc～400 秒/100cc。

[0085] 本揭示之隔板從離子透過性的觀點來看，較佳為從隔板(於多孔質基材上形成接著性多孔質層的狀態)之格利值減去多孔質基材之格利值的值(以下稱為「格利值差」)為 300 秒/100cc 以下，更佳為 150 秒/100cc 以下，再更佳為 100 秒/100cc 以下。藉由格利值差為 300 秒/100cc 以下，得到接著性多孔質層不會過於緻密，離子透過性保持良好，優異之電池特性。另一方面，格利值差較佳為 0 秒/100cc 以上，從提高接著性多孔質層與多孔質基材之接著力的觀點來看，較佳為 10 秒/100cc 以上。

[0086] 本揭示之隔板的膜電阻從電池之負荷特性的觀點來看，較佳為 $1\text{ohm}\cdot\text{cm}^2\sim 10\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 。於此所謂膜電阻，係使電解液含浸於隔板時之電阻值，在交流法測定。膜電阻之值因電解液的種類、溫度而不同，上述之值係使用 1mol/L LiBF_4 -碳酸丙烯酯：碳酸乙烯酯(質量比 1：1)之混合溶劑作為電解液，在溫度 20℃ 下測定之值。

[0087] 本揭示之隔板的穿刺強度較佳為 250g～1000g，更佳為 300g～600g。隔板的穿刺強度的測定方法係與多孔質基材之穿刺強度的測定方法相同。

[0088] 本揭示之隔板在 130℃ 之熱收縮率，從形狀穩

定性與關機特性之平衡的觀點來看，較佳為 MD 方向、TD 方向皆為 10%以下。

[0089] 本揭示之隔板的曲路率從離子透過性的觀點來看，較佳為 1.5~2.5。

[0090] 本揭示之隔板所包含之水分量(質量基準)較佳為 1000ppm 以下。隔板的水分量越少，構成電池時，越可抑制電解液與水的反應，可抑制於電池內之氣體發生，提昇電池的循環特性。從此觀點來看，本揭示之隔板所包含之水分量更佳為 800ppm 以下，再更佳為 500ppm 以下。

[0091]

[非水系二次電池用隔板的製造方法]

本揭示之隔板，例如藉由將含有聚偏氟乙烯系樹脂 A 及聚偏氟乙烯系樹脂 B 之塗佈液塗佈在多孔質基材上，形成塗佈層，其次使塗佈層所包含之聚偏氟乙烯系樹脂固化，以將接著性多孔質層形成在多孔質基材上之方法製造。具體而言，接著性多孔質層例如可藉由以下之濕式塗佈法形成。

[0092] 濕式塗佈法係(i)~(v)順序進行之製膜法，(i)使聚偏氟乙烯系樹脂溶解或分散於溶劑，以調製塗佈液之塗佈液調製步驟、(ii)將塗佈液塗佈在多孔質基材上，形成塗佈層之塗佈步驟、(iii)使塗佈層與凝固液接觸，誘發相分離而且使聚偏氟乙烯系樹脂固化，而得到於多孔質基材上具備接著性多孔質層之複合膜之凝固步驟、(iv)水洗

複合膜之水洗步驟、及(v)從複合膜去除水之乾燥步驟。適合在本揭示之隔板之濕式塗佈法的細節，係如以下。

[0093] 作為塗佈液之調製所使用來溶解或分散聚偏氟乙烯系樹脂的溶劑(以下，亦稱為「良溶劑」)，適合使用 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基甲醯胺、二甲基甲醯胺等之極性醯胺溶劑。

[0094] 從形成具有良好之多孔構造的接著性多孔質層的觀點來看，較佳為使相分離誘發之相分離劑混合在良溶劑。作為相分離劑，可列舉水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丁二醇、乙二醇、丙二醇、三丙二醇(TPG)等。相分離劑較佳為於塗佈可確保適當之黏度的範圍來與良溶劑混合。

[0095] 作為塗佈液之調製所使用之溶劑，從形成具有良好之多孔構造的接著性多孔質層的觀點來看，較佳為含有 60 質量%以上之良溶劑、5 質量%~40 質量%之相分離劑的混合溶劑。

[0096] 以往，作為接著性多孔質層形成用之塗佈液，係於 DMAc 或 NMP 等之良溶劑與水或 TPG 等之貧溶劑的混合溶劑，使用溶解聚偏氟乙烯系樹脂之塗佈液(例如參照專利文獻 1~4)。

惟，含有貧溶劑之塗佈液，雖因調製後之環境條件而異，但易凝膠化，凝膠化的情況下，有無法形成微細之多孔質構造發達的接著性多孔質層、或有於接著性多孔質層的表面產生條紋之虞。接著性多孔質層的多孔質構造與表

面形態，由於對與電極的接著性與電池特性帶來影響，故塗佈液尋求保存穩定性。

於本實施形態，接著性多孔質層形成用之塗佈液係含有聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B。藉此，詳細之機制雖不明朗，但塗佈液的保存穩定性較高難以凝膠化。因此，即使調製不立即使用塗佈液，微細之多孔質構造亦發達，形成表面形態良好之接著性多孔質層，電池的循環特性或負荷特性優異。

[0097] 塗佈液之聚偏氟乙烯系樹脂的濃度，從形成具有良好之多孔構造的接著性多孔質層的觀點來看，較佳為塗佈液之全質量的 3 質量%~10 質量%。

[0098] 於接著性多孔質層含有填料或其他成分的情況下，於塗佈液中使填料或其他成分溶解或分散即可。

[0099] 塗佈液可含有界面活性劑等之分散劑、濕潤劑、消泡劑、pH 調整劑等。此等之添加劑在非水系二次電池的使用範圍，若為電化學性穩定且不阻礙電池內反應者，可為殘存於接著性多孔質層者。

[0100] 凝固液一般是由用在塗佈液之調製的良溶劑及相分離劑、與水所構成。良溶劑與相分離劑的混合比，配合用在塗佈液之調製之混合溶劑的混合比，生產上較佳。凝固液之水的含量雖為 40 質量%~90 質量%，但從多孔構造的 formed 及生產性的觀點來看較佳。

[0101] 對多孔質基材之塗佈液的塗佈，可適用使用邁耶棒塗佈機、模塗機、逆向輥塗機、凹版塗佈機等以往

之塗佈方式。於多孔質基材的雙面形成接著性多孔質層的情況下，將塗佈液於雙面同時對基材進行塗佈，從生產性的觀點來看較佳。

[0102] 接著性多孔質層除了上述之濕式塗佈法之外，亦可以乾式塗佈法製得。所謂乾式塗佈法，係藉由將含有聚偏氟乙烯系樹脂及溶劑之塗佈液塗佈在多孔質基材，使此塗佈層乾燥，揮發去除溶劑，而得到接著性多孔質層之方法。惟，乾式塗佈法與濕式塗佈法相比較，由於塗佈層易變緻密，以得到良好之多孔質構造之點來看，以濕式塗佈法者較佳。

[0103] 本揭示之隔板可藉由將接著性多孔質層作為獨立之薄片製得，將此接著性多孔質層重疊在多孔質基材，由熱壓著或藉由接著劑進行複合化之方法製得。作為製作獨立接著性多孔質層之薄片的方法，可列舉適用上述之濕式塗佈法或乾式塗佈法，於剝離薄片上形成接著性多孔質層之方法。

[0104]

<非水系二次電池>

本揭示之非水系二次電池係由鋰之摻雜暨脫摻雜而得到電動勢之非水系二次電池，具備正極、與負極、與本揭示之隔板。所謂摻雜，係意指吸藏、載持、吸附、或插入，意指於正極等之電極的活性物質加入鋰離子的現象。

[0105] 本揭示之非水系二次電池，例如具有負極與正極透過隔板對向之電池元件與電解液一起封入外裝材內

之構造。本揭示之非水系二次電池尤其適合在鋰離子二次電池。本揭示之非水系二次電池可藉由使用對電極之接著優異之本揭示之隔板，有效率地製造。

[0106] 本揭示之非水系二次電池藉由具備對電極之接著優異之本揭示之隔板，循環特性及尺寸穩定性優異。

又，本揭示之非水系二次電池的一實施形態，藉由具備接著性多孔質層的多孔質構造非常發達且離子透過性優異之本揭示之隔板，負荷特性優異。

[0107] 以下，說明本揭示之非水系二次電池所具備之正極、負極、電解液、及外裝材的形態例。

[0108] 正極係含有正極活性物質及接著劑樹脂之活性物質層可作為集電器上所成形之構造。活性物質層可進一步含有導電輔助劑。作為正極活性物質，例如可列舉鋰含有過渡金屬氧化物等，具體而言，可列舉 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。作為接著劑樹脂，例如可列舉聚偏氟乙烯系樹脂等。作為導電輔助劑，例如可列舉乙炔黑、科琴黑、石墨粉末等之碳材料。作為集電器，例如可列舉厚度 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 之鋁箔、鈦箔、不鏽鋼箔等。

[0109] 根據本揭示之隔板的一實施形態，接著性多孔質層由於抗氧化性優異，藉由將接著性多孔質層配置在非水系二次電池之正極側，作為正極活性物質，容易適用於 4.2V 以上之高電壓可操作之 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、

$\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 等。

[0110] 負極係含有負極活性物質及接著劑樹脂之活性物質層可作為集電器上所成形之構造。活性物質層可進一步含有導電輔助劑。作為負極活性物質，可列舉可將鋰進行電化學性吸藏之材料，具體而言，例如可列舉碳材料；矽、錫、鋁等與鋰的合金等。作為接著劑樹脂，例如可列舉聚偏氟乙烯系樹脂、苯乙烯-丁二烯共聚物等。作為導電輔助劑，例如可列舉乙炔黑、科琴黑、石墨粉末等之碳材料。作為集電器，例如可列舉厚度 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 之銅箔、鎳箔、不鏽鋼箔等。又，取代上述之負極，可將金屬鋰箔作為負極使用。

[0111] 本揭示之非水系二次電池藉由適用本揭示之隔板，不僅對於使用溶劑系接著劑(具體而言為聚偏氟乙烯系樹脂)之負極，即使對於使用水系接著劑(具體而言為苯乙烯-丁二烯共聚物)之負極，接著亦優異。

[0112] 電極從與隔板的接著性的觀點來看，較佳為於活性物質層大量包含接著劑樹脂。另一方面，從提高電池的能量密度的觀點來看，較佳為於活性物質層大量包含活性物質，相對的以接著劑樹脂量少較佳。本揭示之隔板由於與電極的接著優異，可減少活性物質層之接著劑樹脂量增加活性物質，因此可提高電池的能量密度。

[0113] 電解液係將鋰鹽溶解於非水系溶劑之溶液。作為鋰鹽，例如可列舉 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等。作為非水系溶劑，例如可列舉碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸氟

乙烯酯、碳酸二氟乙烯酯、碳酸乙炔酯等之環狀碳酸酯；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯、及其氟取代體等之鏈狀碳酸酯； γ -丁內酯、 γ -戊內酯等之環狀酯；等，此等可單獨使用，亦可混合使用。作為電解液，適合將環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯以質量比(環狀碳酸酯：鏈狀碳酸酯)20：80～40：60 混合，溶解 0.5mol/L～1.5mol/L 之鋰鹽者。

[0114] 作為外裝材，可列舉金屬罐或鋁層合膜製包體等。電池的形狀雖可為方型、圓筒型、硬幣型等，本揭示之隔板亦適合於任何形狀。

[0115] 本揭示之非水系二次電池係於正極與負極之間，製造配置本揭示之隔板之層合體後，使用此層合體，例如可藉由下述之 1)～3)中之任一種製造。

[0116] 1)於層合體進行熱壓(乾式熱壓)，接著電極與隔板後，收容在外裝材(例如鋁層合膜製包體，以下相同)，對其注入電解液，將外裝材內成為真空狀態後，從外裝材之上進而將層合體進行熱壓(濕式熱壓)，進行電極與隔板的接著、和外裝材的密封。

[0117] 2)將層合體收容在外裝材，對其注入電解液，將外裝材內成為真空狀態後，從外裝材之上將層合體進行熱壓(濕式熱壓)，進行電極與隔板的接著、和外裝材的密封。

[0118] 3)於層合體進行熱壓(乾式熱壓)，接著電極與隔板後，收容在外裝材，對其注入電解液，將外裝材內成

為真空狀態後，進行外裝材的密封。

[0119] 根據上述 1)之製造方法，由於對層合體之外裝材的收容之前，接著電極與隔板，抑制用以收容在外裝材之搬運時所引起之層合體的變形，電池之循環特性及尺寸穩定性優異。

又，根據上述 1)之製造方法，由於隔板的接著性多孔質層所包含之聚偏氟乙烯系樹脂係以膨潤在電解液的狀態進一步熱壓層合體，電極與隔板的接著更為強固，電池的循環特性及尺寸穩定性優異。

又，在上述 1)之製造方法之濕式熱壓，以藉由電解液的含浸，多少使減弱之電極-隔板間的接著恢復的程度之穩定條件即可，亦即由於可將濕式熱壓的溫度設定在比較低的溫度，故抑制在電池製造時之起因於電池內的電解液及電解質的分解之氣體發生，電池的循環特性及尺寸穩定性優異。

[0120] 根據上述 2)之製造方法，由於隔板的接著性多孔質層所包含之聚偏氟乙烯系樹脂以膨潤在電解液的狀態熱壓層合體，電極與隔板充分接著，電池的循環特性及尺寸穩定性優異。

[0121] 根據上述 3)之製造方法，由於對層合體之外裝材的收容之前，先接著電極與隔板，抑制用以收容在外裝材之搬運時所引起之層合體的變形，電池的循環特性及尺寸穩定性優異。

又，根據上述 3)之製造方法，藉由不進行濕式熱壓，

抑制在電池製造時之起因於電池內之電解液及電解質的分解之氣體發生，電池的循環特性及尺寸穩定性優異。

又，根據上述 3)之製造方法，藉由不進行濕式熱壓，隔板與電極的接著性未受到電解液種類的影響。

[0122] 本揭示之隔板由於無論藉由濕式熱壓及乾式熱壓之任一者皆與電極的接著優異，適用本揭示之隔板的非水系二次電池，如上述般製造方法的選擇點廣泛。從對應電池的大面積化，抑制層合體之變形的觀點、及更加抑制電極與隔板的剝離的觀點來看，較佳為上述 1)之製造方法。

[0123] 作為在上述 1)~3)之製造方法之熱壓的條件，以乾式熱壓及濕式熱壓分別為沖壓壓力為 $0.1\text{MPa} \sim 15.0\text{MPa}$ 較佳，溫度為 $60^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 較佳。

[0124] 本揭示之隔板可藉由與電極重疊進行接著。據此，在電池製造，沖壓雖並非必須之步驟，但從更強固電極與隔板的接著的觀點來看，較佳為進行沖壓。進而從更強固電極與隔板的接著的觀點來看，沖壓以邊進行加熱的沖壓(熱壓)較佳。

[0125] 製造層合體時，於正極與負極之間配製置隔板的方式，可為以正極、隔板、負極的順序至少每 1 層層合之方式(所謂堆疊方式)，亦可為以重疊正極、隔板、負極、隔板的順序，捲向長度方向的方式。

[實施例]

[0126] 以下列舉實施例，進一步具體說明本揭示之隔板及非水系二次電池。惟，本揭示之隔板及非水系二次電池並非被限定在以下之實施例。

[0127]

<測定方法、評估方法>

實施例及比較例所適用之測定方法及評估方法係如下。

[0128]

[聚偏氟乙烯系樹脂的重量平均分子量]

聚偏氟乙烯系樹脂的重量平均分子量(Mw)係藉由凝膠滲透層析(GPC)測定。藉由 GPC 之分子量測定係使用日本分光公司製之 GPC 裝置「GPC-900」，管柱則使用 2 管東曹公司製 TSKgel SUPER AWM-H，溶劑則使用二甲基甲醯胺，以溫度 40℃、流量 10mL/分鐘的條件測定，而得到聚苯乙烯換算的分子量。

[0129]

[聚偏氟乙烯系樹脂之 HFP 單位的比例]

聚偏氟乙烯系樹脂之 HFP 單位的比例係從 NMR 光譜求得。具體而言，在 100℃將聚偏氟乙烯系樹脂 20mg 溶解在氘化二甲基亞砷 0.6mL，於 100℃測定 ^{19}F -NMR 光譜。

[0130]

[膜厚]

多孔質基材及隔板的膜厚係使用接觸式之厚度計(三

豐公司製 LITEMATIC)測定。測定端子係使用直徑 5mm 之圓柱狀者，測定中以施加 7g 之荷重的方式進行調整來測定，測定 10cm×10cm 內之任意 20 點，算出其平均值。

[0131]

[接著性多孔質層的塗佈量]

藉由將隔板切出 10cm×10cm 並測定質量，再將此質量以面積除，而求得隔板的單位面積重量。又，藉由將隔板的製作所使用之多孔質基材切出 10cm×10cm 並測定質量，再將此質量以面積除，而求得多孔質基材之單位面積重量。而且藉由從隔板的單位面積重量減去多孔質基材之單位面積重量，求得接著性多孔質層之雙面的合計之塗佈量。

[0132]

[空孔率]

多孔質基材、接著性多孔質層、及隔板的空孔率係藉由下述之算出方法求得。

構成材料為 a、b、c、...、n，各構成材料的質量為 W_a 、 W_b 、 W_c 、...、 $W_n(g/cm^2)$ ，各構成材料的真密度為 d_a 、 d_b 、 d_c 、...、 $d_n(g/cm^3)$ ，將膜厚定為 $t(cm)$ 時，空孔率 $\varepsilon(\%)$ 係藉由以下之式求得。

$$\varepsilon = \{1 - (W_a/d_a + W_b/d_b + W_c/d_c + \dots + W_n/d_n)/t\} \times 100$$

[0133]

[格利值]

多孔質基材及隔板的格利值係依照 JIS P8117：

2009，在格利式密度計(東洋精機公司製 G-B2C)測定。

[0134]

[膜電阻]

於隔板，含浸 1mol/L LiBF_4 -碳酸丙烯酯：碳酸乙烯酯(質量比 1：1)作為電解液，再將此挾在附引導垂片(Lead tab)之鋁箔電極封入鋁包體，以製作測試單元。將此測試單元的電阻($\Omega \cdot \text{cm}^2$)於溫度 20℃ 下，藉由交流阻抗(Impedance)法(測定頻率 100kHz)測定。

[0135]

[與電極的乾式接著力]

以聚偏氟乙烯的濃度成為 5 質量%的方式將正極活性物質之鈷酸鋰粉末 91g、導電輔助劑之乙炔黑 3g、及接著劑之聚偏氟乙烯 3g，溶解在 N-甲基-吡咯啉酮，在雙臂式混合機進行攪拌，調製正極用漿料。將此正極用漿料塗佈在厚度 20 μm 之鋁箔的單面，乾燥後進行沖壓，而得到具有正極活性物質層之正極(單面塗佈)。

[0136] 將負極活性物質之人造石墨 300g、接著劑之含有 40 質量%的苯乙烯-丁二烯共聚物之改質體的水溶性分散液 7.5g、增黏劑之羧甲基纖維素 3g、及適量的水在雙臂式混合機進行攪拌並混合，製作負極用漿料。將此負極用漿料塗佈在負極集電器之厚度 10 μm 之銅箔的單面，乾燥後進行沖壓，而得到具有負極活性物質層之負極(單面塗佈)。

[0137] 分別將上述所得之正極、負極及鋁箔(厚度

20 μ m)切成寬度 1.5cm 長度 7cm，將於以下之實施例及比較例所得之各隔板切成寬度 1.8cm 長度 7.5cm。依電極(正極或負極)-隔板-鋁箔的順序層合來製作層合體，將層合體收容在鋁層合膜製包體中。其次，使用真空封口機將包體內成為真空狀態，使用熱壓機將每一包體之層合體進行熱壓，接著電極與隔板。熱壓的條件定為荷重 1MPa、溫度 85℃、沖壓時間 30 秒。然後開封包體取出層合體，將從層合體去除鋁箔者定為測定試料。

[0138] 將測定試料的電極(正極或負極)之無塗佈面以雙面膠帶固定在金屬板，並將金屬板固定在萬能拉力機(A & D 製 STB-1225S)的下部夾盤。此時，以測定試料的長度方向成為重力方向的方式將金屬板固定在萬能拉力機。將隔板從下部之末端至 2cm 左右從電極剝離，將該端部固定在上部夾盤，使拉伸角度(相對於測定試料之隔板的角度)成為 180°。以拉伸速度 20mm/min 拉伸隔板，測定從電極剝離隔板時之荷重。將從測定開始 10mm 至 40mm 為止的荷重以 0.4mm 間隔採取。進行 3 次此測定，算出平均，作為與電極的乾式接著力(N/15mm、藉由乾式熱壓之電極與隔板之間的接著力)。

[0139]

[與電極的濕式接著力]

與在上述[與電極的乾式接著力]之電極製作同樣進行，來製作正極(單面塗佈)及負極(單面塗佈)。分別將正極、負極及鋁箔(厚度 20 μ m)切成寬度 1.5cm 長度 7cm，將

於以下之實施例及比較例所得之各隔板切成寬度 1.8cm 長度 7.5cm。依電極(正極或負極)-隔板-鋁箔的順序層合來製作層合體，使電解液(1mol/L LiBF_4 -碳酸乙烯酯：碳酸丙烯酯[質量比 1：1])沉浸在層合體，並收容在鋁層合膜製包體中。其次，使用真空封口機將包體內成為真空狀態，使用熱壓機將每一包體之層合體進行熱壓，接著電極與隔板。熱壓的條件定為荷重 1MPa、溫度 85℃、沖壓時間 1 分鐘。然後開封包體取出層合體，將從層合體去除鋁箔者定為測定試料。

使用此測定試料，以與前述之與電極的乾式接著力的測定相同之方法，測定與電極的濕式接著力(N/15mm、藉由濕式熱壓之電極與隔板之間的接著力)。

[0140]

[循環特性(容量維持率)]

與在上述[與電極的乾式接著力]之電極製作同樣進行，來製作正極(單面塗佈)及負極(單面塗佈)。

[0141] 準備 2 片於以下之實施例及比較例所得之各隔板(寬度 108mm)並重疊，將 MD 方向之一端捲繞在不鏽鋼製之捲芯。於 2 片隔板之間挾住溶接引導垂片之正極(寬度 106.5mm)，於另一個隔板上配置溶接引導垂片之負極(寬度 107mm)，捲繞此層合體，連續製作 60 個捲繞電極體。將所得之捲繞電極體藉由熱壓機進行熱壓(乾式熱壓)(荷重 1MPa、溫度 85℃、沖壓時間 30 秒)，而得到電池元件。將此電池元件收容在鋁層合膜製包體中，並沉浸

在電解液，使用真空封口機封入。作為電解液，使用 1mol/L LiPF_6 -碳酸乙烯酯：碳酸乙基甲酯(質量比 3：7)。然後，對於電池元件及收容電解液之鋁層合膜製包體，藉由熱壓機進行熱壓(濕式熱壓)(荷重 1MPa、溫度 85℃、沖壓時間 1 分鐘)，而得到試驗用之二次電池 60 個。

[0142] 於試驗用二次電池 60 個進行 100 循環之充放電。在此試驗，充電定為 0.5C 且 4.2V 之定電流定電壓充電，放電定為 0.5C 且 2.75V 截止之定電流放電。將第 100 循環個放電容量以第 1 循環個放電容量除，進而算出 60 個平均，以作為容量維持率(%)。

[0143]

[尺寸穩定性]

在循環試驗前後，測定試驗用二次電池的厚度，將其變化為 5%以下之電池判定為合格，不符合此的電池判定為不合格。而且算出合格之試驗用二次電池的個數比例(%)，如下述進行分類。

- A：合格之個數比例為 100%。
- B：合格之個數比例為 95%以上未滿 100%。
- C：合格之個數比例為 90%以上未滿 95%。
- D：合格之個數比例為未滿 90%。

[0144]

[高溫保存穩定性]

與在上述[循環特性(容量維持率)]之二次電池製作同樣進行，製作試驗用二次電池 60 個。將試驗用二次電池

60 個以 SOC(State of Charge、充電率)100%的狀態，於溫度 60℃ 下保管 30 天。將自初期容量的容量維持率較 80% 更大，且相對於初期單元厚之變化率為 15%以下之電池判定為合格，不符合此的電池判定為不合格。而且算出合格之試驗用二次電池的個數比例(%)，如下述進行分類。

A：合格之個數比例為 100%。

B：合格之個數比例為 95%以上未滿 100%。

C：合格之個數比例為 90%以上未滿 95%。

D：合格之個數比例為未滿 90%。

[0145]

<隔板的製造>

於以下之實施例及比較例使用之聚偏氟乙烯系樹脂係在懸濁聚合或乳化聚合製得、或購入市售品。

[0146]

[實施例 1]

作為聚偏氟乙烯系樹脂 A，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=97.6：2.4 之二元共聚物(重量平均分子量 113 萬)。

作為聚偏氟乙烯系樹脂 B，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=94.3：5.7 之二元共聚物(重量平均分子量 86 萬)。

將聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 以質量比 75：25 混合，以樹脂濃度成為 5 質量%的方式，溶解於二甲基乙醯胺與三丙二醇的混合溶劑(二甲基乙醯

胺：三丙二醇=80：20[質量比])，製作接著性多孔質形成用之塗佈液。將此塗佈液等量塗佈於聚乙烯微多孔膜(膜厚 $9\mu\text{m}$ 、空孔率 38%、格利值 160 秒/100cc)的雙面，並浸漬在溫度 40°C 之凝固液(水：二甲基乙醯胺：三丙二醇=62：30：8[質量比])使其固化。其次，水洗此微多孔膜並進行乾燥，而得到於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0147]

[實施例 2]

除了將聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的混合比變更為 25：75 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0148]

[實施例 3]

除了將聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的混合比變更為 50：50 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0149]

[實施例 4]

除了將聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的混合比變更為 80：20 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層

的隔板。

[0150]

[實施例 5]

除了將聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的混合比變更為 20 : 80 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0151]

[實施例 6]

除了於溶解樹脂之塗佈液進一步添加氫氧化鎂(協和化學工業公司製 Kisma5P、平均粒徑 $0.8\mu\text{m}$ 、BET 比表面積 $6.8\text{m}^2/\text{g}$)作為填料，攪拌至均勻為止，製作聚偏氟乙烯系樹脂與氫氧化鎂的質量比為 40 : 60 之塗佈液之外，其他與實施例 3 同樣進行，來製作塗佈液。將此塗佈液等量塗佈於聚乙烯微多孔膜(膜厚 $6\mu\text{m}$ 、空孔率 35%、格利值 127 秒/100cc)的雙面，並浸漬在溫度 40°C 之凝固液(水：二甲基乙醯胺：三丙二醇=62 : 30 : 8[質量比])使其固化。其次，水洗此微多孔膜並進行乾燥，製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0152]

[實施例 7]

作為聚偏氟乙烯系樹脂 A，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF : HFP=95.2 : 4.8 之二元共聚物(重量平均分子量 47 萬)。

作為聚偏氟乙烯系樹脂 B，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=94.3：5.7 之二元共聚物(重量平均分子量 86 萬)。

除了使用上述之聚偏氟乙烯系樹脂，將聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的混合比變更為 60：40 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0153]

[實施例 8]

作為聚偏氟乙烯系樹脂 A，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=97.6：2.4 之二元共聚物(重量平均分子量 113 萬)。

作為聚偏氟乙烯系樹脂 B，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=86.0：14.0 之二元共聚物(重量平均分子量 25 萬)。

除了使用上述之聚偏氟乙烯系樹脂，將聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的混合比變更為 50：50 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0154]

[實施例 9]

作為聚偏氟乙烯系樹脂 A，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=98.4：1.6 之二元共聚物(重量平均分子量 122 萬)。

作為聚偏氟乙烯系樹脂 B，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=94.3：5.7 之二元共聚物(重量平均分子量 86 萬)。

除了使用上述之聚偏氟乙烯系樹脂，將聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的混合比變更為 50：50 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0155]

[實施例 10]

作為聚偏氟乙烯系樹脂 A，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=97.3：2.7 之二元共聚物(重量平均分子量 200 萬)。

作為聚偏氟乙烯系樹脂 B，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=94.3：5.7 之二元共聚物(重量平均分子量 86 萬)。

除了使用上述之聚偏氟乙烯系樹脂，將聚偏氟乙烯系樹脂 A 與聚偏氟乙烯系樹脂 B 的混合比變更為 50：50 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0156]

[比較例 1]

除了未使用聚偏氟乙烯系樹脂 A，僅以聚偏氟乙烯系樹脂 B 製作塗佈液之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0157]

[比較例 2]

取代聚偏氟乙烯系樹脂 A，改準備 VDF 均聚物(重量平均分子量 157 萬)。

作為聚偏氟乙烯系樹脂 B，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=94.3：5.7 之二元共聚物(重量平均分子量 86 萬)。

除了使用上述之 VDF 均聚物與二元共聚物，兩樹脂的混合比改為 50：50 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0158]

[比較例 3]

取代聚偏氟乙烯系樹脂 A，改準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=98.9：1.1 之二元共聚物(重量平均分子量 193 萬)。

作為聚偏氟乙烯系樹脂 B，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=94.3：5.7 之二元共聚物(重量平均分子量 86 萬)。

除了使用上述之聚偏氟乙烯系樹脂，將兩樹脂的混合比變更為 50：50 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0159]

[比較例 4]

取代聚偏氟乙烯系樹脂 A，改準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=94.8：5.2 之二元共聚物(重量平均分子量 48 萬)。

作為聚偏氟乙烯系樹脂 B，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=94.3：5.7 之二元共聚物(重量平均分子量 86 萬)。

除了使用上述之聚偏氟乙烯系樹脂，將兩樹脂的混合比變更為 50：50 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0160]

[比較例 5]

除了未使用聚偏氟乙烯系樹脂 B，僅以聚偏氟乙烯系樹脂 A 製作塗佈液之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0161]

[比較例 6]

作為聚偏氟乙烯系樹脂 A，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=97.6：2.4 之二元共聚物(重量平均分子量 113 萬)。

取代聚偏氟乙烯系樹脂 B，改準備 VDF 均聚物(重量平均分子量 64 萬)。

除了使用上述之二元共聚物與 VDF 均聚物，兩樹脂的混合比改為 50：50 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔

板。

[0162]

[比較例 7]

作為聚偏氟乙烯系樹脂 A，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=97.6：2.4 之二元共聚物(重量平均分子量 113 萬)。

取代聚偏氟乙烯系樹脂 B，改準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=84.8：15.2 之二元共聚物(重量平均分子量 20 萬)。

除了使用上述之聚偏氟乙烯系樹脂，將兩樹脂的混合比變更為 50：50 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0163]

[比較例 8]

作為聚偏氟乙烯系樹脂 A，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=97.6：2.4 之二元共聚物(重量平均分子量 113 萬)。

取代聚偏氟乙烯系樹脂 B，改準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=95.2：4.8 之二元共聚物(重量平均分子量 44 萬)。

除了使用上述之聚偏氟乙烯系樹脂，將兩樹脂的混合比變更為 50：50 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0164]

[比較例 9]

作為聚偏氟乙烯系樹脂 A，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=97.6：2.4 之二元共聚物(重量平均分子量 63 萬)。

作為聚偏氟乙烯系樹脂 B，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=90.8：9.2 之二元共聚物(重量平均分子量 28 萬)。

混合 4 質量份之樹脂 A、與 15 質量份之樹脂 B、與 100 質量份之氧化鋁粒子(平均粒徑 $0.4\mu\text{m}$)，以樹脂濃度成為 5 質量%的方式，溶解及分散於二甲基乙醯胺與三丙二醇的混合溶劑(二甲基乙醯胺：三丙二醇=80：20[質量比])，以製作接著性多孔質形成用之塗佈液。除了使用此塗佈液之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0165]

[比較例 10]

作為聚偏氟乙烯系樹脂 A，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=95.2：4.8 之二元共聚物(重量平均分子量 47 萬)。

作為聚偏氟乙烯系樹脂 B，係準備聚合比(莫耳比)為 VDF：HFP=93.2：6.8 之二元共聚物(重量平均分子量 39 萬)。

除了使用上述之聚偏氟乙烯系樹脂，將兩樹脂的混合比變更為 50：50 之外，其他與實施例 1 同樣進行，來製

作於聚乙烯微多孔膜的雙面形成接著性多孔質層的隔板。

[0166] 將實施例 1~10 及比較例 1~10 之各隔板的物性及評估結果示於表 1 及表 2。

[0167]

[表 1]

	樹脂A		樹脂B		A與B之 混合比 (質量基準)	Mw之 加重 平均	填料		多孔質 基材	接著性 多孔質層		隔板之特性			
	HFP 單位之比例 [莫耳%]	Mw	HFP 單位之比例 [莫耳%]	Mw			種	填料 含量 [質量%]		塗佈量 [g/m ²]	空孔率 [%]	膜厚 [μm]	空孔率 [%]	格利值 [s/100cc]	膜電阻 [Ω·cm ²]
實施例 1	2.4	113萬	5.7	86萬	75:25	106萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	213	3.5
實施例 2	2.4	113萬	5.7	86萬	25:75	93萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	210	3.3
實施例 3	2.4	113萬	5.7	86萬	50:50	100萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	211	3.4
實施例 4	2.4	113萬	5.7	86萬	80:20	108萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	214	3.6
實施例 5	2.4	113萬	5.7	86萬	20:80	91萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	215	3.3
實施例 6	2.4	113萬	5.7	86萬	50:50	100萬	Mg(OH) ₂	60	6	3.5	63	10.5	50	160	2.8
實施例 7	4.8	47萬	5.7	86萬	60:40	63萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	212	3.4
實施例 8	2.4	113萬	14.0	25萬	50:50	69萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	219	3.7
實施例 9	1.6	122萬	5.7	86萬	50:50	104萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	216	3.3
實施例 10	2.7	200萬	5.7	86萬	50:50	143萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	215	3.2
比較例 1	—	—	5.7	86萬	0:100	86萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	224	3.8
比較例 2	0.0	157萬	5.7	86萬	50:50	122萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	218	3.7
比較例 3	1.1	193萬	5.7	86萬	50:50	140萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	217	3.4
比較例 4	5.2	48萬	5.7	86萬	50:50	67萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	219	3.7
比較例 5	2.4	113萬	—	—	100:0	113萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	212	3.4
比較例 6	2.4	113萬	0.0	64萬	50:50	89萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	215	3.3
比較例 7	2.4	113萬	15.2	20萬	50:50	67萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	228	3.8
比較例 8	2.4	113萬	4.8	44萬	50:50	79萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	223	3.8
比較例 9	2.4	63萬	9.2	28萬	4:15	35萬	Al ₂ O ₃	84	9	3.5	73	13.0	49	183	3.1
比較例 10	4.8	47萬	6.8	39萬	50:50	43萬	—	0	9	2.1	71	13.0	46	225	3.8

[0168]

[表 2]

	特性評估						
	與正極之 乾式 接著力 [N/15mm]	與正極之 濕式 接著力 [N/15mm]	與負極之 乾式 接著力 [N/15mm]	與負極之 濕式 接著力 [N/15mm]	循環特性 (容量維持率) [%]	尺寸 穩定性	高溫保存 穩定性
實施例 1	0.083	0.377	0.273	0.177	93	A	A
實施例 2	0.092	0.213	0.284	0.133	93	A	A
實施例 3	0.087	0.257	0.279	0.152	93	A	A
實施例 4	0.056	0.377	0.104	0.203	86	B	A
實施例 5	0.173	0.149	0.410	0.119	85	B	A
實施例 6	0.065	0.153	0.251	0.125	95	A	A
實施例 7	0.062	0.235	0.213	0.124	93	A	A
實施例 8	0.090	0.208	0.280	0.122	93	A	A
實施例 9	0.063	0.214	0.214	0.126	93	A	A
實施例 10	0.052	0.386	0.101	0.215	93	A	A
比較例 1	0.188	0.001	0.432	0.002	70	D	D
比較例 2	0.055	0.002	0.098	0.002	68	D	D
比較例 3	0.054	0.002	0.098	0.002	71	C	D
比較例 4	0.085	0.092	0.278	0.095	74	C	D
比較例 5	0.015	0.386	0.012	0.224	75	C	D
比較例 6	0.000	0.011	0.000	0.012	65	D	D
比較例 7	0.090	0.020	0.282	0.020	64	D	D
比較例 8	0.020	0.263	0.020	0.154	73	C	D
比較例 9	0.005	0.008	0.003	0.003	64	D	D
比較例 10	0.092	0.012	0.291	0.015	63	D	D

[0169] 2015 年 11 月 11 日所申請之日本國申請案號第 2015-221569 號的揭示，係藉由參照其全體，而納入本說明書。

[0170] 本說明書所記載之全部文獻、專利申請、及技術規格係藉由參照個別文獻、專利申請、及技術規格而納入，與具體且個別記入的情況為相同，於本說明書中由

參照納入。

申請專利範圍

1. 一種非水系二次電池用隔板，其特徵係具備多孔質基材、與設置於前述多孔質基材之單面或雙面之接著性多孔質層，該接著性多孔質層為含有聚偏氟乙烯系樹脂 A、與聚偏氟乙烯系樹脂 B 之接著性多孔質層，該聚偏氟乙烯系樹脂 A 係具有偏氟乙烯單體單位及六氟丙烯單體單位，且偏氟乙烯單體單位與六氟丙烯單體單位的合計中佔有之六氟丙烯單體單位的比例為超過 1.5 莫耳%且 5 莫耳%以下，該聚偏氟乙烯系樹脂 B 係具有偏氟乙烯單體單位及六氟丙烯單體單位，且偏氟乙烯單體單位與六氟丙烯單體單位的合計中佔有之六氟丙烯單體單位的比例為超過 5 莫耳%且 15 莫耳%以下，前述聚偏氟乙烯系樹脂 A 之重量平均分子量與前述聚偏氟乙烯系樹脂 B 之重量平均分子量的加重平均為 60 萬以上 200 萬以下。

2. 如請求項 1 之非水系二次電池用隔板，其中，在前述接著性多孔質層之前述聚偏氟乙烯系樹脂 A 與前述聚偏氟乙烯系樹脂 B 的含量比以質量基準計為 15：85～85：15。

3. 如請求項 1 或請求項 2 之非水系二次電池用隔板，其中，前述聚偏氟乙烯系樹脂 A 的重量平均分子量為 40 萬以上 200 萬以下，且前述聚偏氟乙烯系樹脂 B 的重量平均分子量為 40 萬以上 200 萬以下。

4. 如請求項 1 或請求項 2 之非水系二次電池用隔板，其中，前述聚偏氟乙烯系樹脂 A 的重量平均分子量為

60 萬以上 200 萬以下，且前述聚偏氟乙烯系樹脂 B 的重量平均分子量為 60 萬以上 200 萬以下。

5. 如請求項 1～請求項 4 中任一項之非水系二次電池用隔板，其中，前述接著性多孔質層係空孔率為 45%以上 75%以下。

6. 如請求項 1～請求項 5 中任一項之非水系二次電池用隔板，其中，前述接著性多孔質層係進一步含有填料。

7. 如請求項 6 之非水系二次電池用隔板，其中，前述接著性多孔質層所包含之前述填料的含量為前述接著性多孔質層所包含之全固形分量的 30 質量%以上 80 質量%以下。

8. 一種非水系二次電池，其係具備正極、與負極、與配置在前述正極及前述負極之間的如請求項 1～請求項 7 中任一項之非水系二次電池用隔板，藉由鋰之摻雜暨脫摻雜而得到電動勢(Electromotive force)。