



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117501530 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 02

(21) 申请号 202280042610.0

(22) 申请日 2022.09.09

(30) 优先权数据

2021-160012 2021.09.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/033952 2022.09.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/053910 JA 2023.04.06

(71) 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 泷岛启介 北泽侑造

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

专利代理师 杨卫萍 刘继富

(51) Int.Cl.

H01M 50/489 (2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

非水系二次电池功能层用组合物、非水系二次电池用功能层、非水系二次电池用间隔件和非水系二次电池

(57) 摘要

本申请提供一种非水系二次电池功能层用组合物,其包含非导电性颗粒、水溶性聚合物以及水,非导电性颗粒的BET比表面积为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以下,以下的参数P为35以上。参数 $P = \text{非水系二次电池功能层用组合物的填充率} / \text{Log(非导电性颗粒的BET比表面积)}$,非水系二次电池功能层用组合物的填充率(%) = {(非水系二次电池功能层用组合物中的固体成分(体积%) × 试管内的非水系二次电池功能层用组合物的体积) / 堆积层的体积} × 100%。

1. 一种非水系二次电池功能层用组合物,其包含非导电性颗粒、水溶性聚合物以及水,所述非导电性颗粒的BET比表面积为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以下,

所述非水系二次电池功能层用组合物的下式(1)所表示的参数P为35以上,参数 $P = \text{非水系二次电池功能层用组合物的填充率} / \text{Log(非导电性颗粒的BET比表面积)} \cdots (1)$

式(1)中,非水系二次电池功能层用组合物的填充率通过如下方式求出:对填充在试管内的非水系二次电池功能层用组合物进行离心沉降,由此得到堆积层,根据所述堆积层的高度计算物料平衡,并基于下式(2)求出,

非水系二次电池功能层用组合物的填充率(%) = {(非水系二次电池功能层用组合物中的固体成分(体积%) × 试管内的非水系二次电池功能层用组合物的体积) / 堆积层的体积} × 100% $\cdots (2)$ 。

2. 根据权利要求1所述的非水系二次电池功能层用组合物,其中,所述水溶性聚合物包含交联性单体单元,所述水溶性聚合物中的所述交联性单体单元的含有比例为0.1质量%以上且10质量%以下。

3. 根据权利要求1所述的非水系二次电池功能层用组合物,其中,所述非水系二次电池功能层用组合物的黏度为 $10\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上且 $300\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。

4. 根据权利要求1所述的非水系二次电池功能层用组合物,其中,所述水溶性聚合物的重均分子量为50000以上且1000000以下。

5. 根据权利要求1所述的非水系二次电池功能层用组合物,其中,所述非导电性颗粒的体积平均粒径为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $0.45\mu\text{m}$ 以下。

6. 根据权利要求1所述的非水系二次电池功能层用组合物,其中,所述水溶性聚合物包含含酰胺基单体单元,所述水溶性聚合物中的所述含酰胺基单体单元的含有比例为70质量%以上且98质量%以下。

7. 根据权利要求1所述的非水系二次电池功能层用组合物,其中,所述水溶性聚合物包含含酸性基团单体单元,所述水溶性聚合物中的所述含酸性基团单体单元的含有比例为1质量%以上且20质量%以下。

8. 根据权利要求1所述的非水系二次电池功能层用组合物,其还包含表面活性剂,所述表面活性剂的含量相对于100质量份的所述非导电性颗粒为0.1质量份以上且1.0质量份以下。

9. 一种非水系二次电池用功能层,其为使用权利要求1所述的非水系二次电池功能层用组合物而形成的。

10. 一种非水系二次电池用间隔件,其具有权利要求9所述的非水系二次电池用功能层。

11. 一种非水系二次电池,其具有权利要求10所述的非水系二次电池用间隔件。

非水系二次电池功能层用组合物、非水系二次电池用功能层、 非水系二次电池用间隔件和非水系二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水系二次电池功能层用组合物、非水系二次电池用功能层、非水系二次电池用间隔件及非水系二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等非水系二次电池(以下有时称为“二次电池”)具有小型、轻质、且能量密度高、进而能够反复充放电的特性,被用于广泛的用途中。而且,非水系二次电池通常具有正极、负极、和隔离正极与负极以防止正极与负极之间的短路的间隔件等电池构件。

[0003] 在此,在二次电池中,正在使用具有赋予电池构件期望的性能(例如耐热性、强度等)的功能层的电池构件。具体而言,例如,在间隔件基材上形成功能层而成的间隔件、在集流体上设置电极复合材料层而成的电极基材上形成功能层而成的电极正作为电池构件而使用。此外,作为能够使电池构件的耐热性、强度等提高的功能层,正在使用由将非导电性颗粒用黏结剂(黏结材料)黏结而形成的多孔膜层形成的功能层。而且,这种功能层通过如下方式形成:例如将包含非导电性颗粒、能够作为黏结剂发挥作用的各种聚合物、以及分散介质的功能层用组合物涂敷在基材(间隔件基材、电极基材等)的表面,使涂敷的功能层用组合物干燥。

[0004] 因此,近年来,以二次电池的进一步高性能化为目的,正在积极地进行对用于形成功能层的非水系二次电池功能层用组合物(以下有时简称为“功能层用组合物”)的改良。

[0005] 具体而言,在专利文献1中提出了一种黏结剂组合物,其包含水溶性聚合物和水,上述水溶性聚合物含有含酰胺基单体单元、含酸性基团单体单元和含羟基单体单元,且含酰胺基单体单元与含酸性基团单体单元的含有比例分别在规定的范围内。如果使用包含这种黏结剂组合物和非导电性无机颗粒的非水系二次电池耐热层用浆料组合物,则能够形成耐热收缩性优异的耐热层。

[0006] 此外,在专利文献2中提出了一种非水系二次电池功能层用组合物,其通过并用具有规定的性状的水溶性聚合物和具有规定范围的粒径的非水溶性聚合物这两者,能够形成电解液中的耐振动脱落性和耐热收缩性优异的非水系二次电池用功能层。

[0007] 此外,在专利文献3中提出了一种二次电池多孔膜用组合物,其为包含非导电性颗粒和水溶性聚合物的二次电池多孔膜用组合物,其中,水溶性聚合物以规定的比例包含规定的单体单元,且在规定条件下的水溶性聚合物的储能模量为规定值以上。根据这种二次电池多孔膜用组合物,能够制造残留水分量少、能够容易进行涂敷、且能够使高温循环特性等电池性能提高的多孔膜。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开第2021/020061号;

[0011] 专利文献2:国际公开第2017/195564号;

[0012] 专利文献3:国际公开第2015/122322号。

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 在此,近年来,以二次电池的进一步高密度化为目的,要求将功能层薄膜化。然而,如果为了将功能层薄膜化而减薄将上述现有的功能层用组合物涂敷在基材上时的涂膜,则有时得到的功能层的耐热收缩性不足。此外,上述现有的功能层用组合物在减少使用功能层用组合物形成的功能层中残留的水分量、提高二次电池的高温循环特性方面存在进一步改善的余地。

[0015] 因此,本发明的目的在于提供一种能够形成可确保优异的耐热收缩性且残留水分量少的非水系二次电池用功能层的非水系二次电池功能层用组合物。

[0016] 此外,本发明的目的在于提供一种通过确保优异的耐热收缩性且残留水分量少而能够使非水系二次电池发挥优异的高温循环特性的非水系二次电池用功能层、以及具有该非水系二次电池用功能层的非水系二次电池用间隔件。

[0017] 而且,本发明的目的在于提供高温循环特性优异的非水系二次电池。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 本发明人以解决上述问题为目的进行了深入研究。而且,本发明人新发现,对于包含非导电性颗粒、水溶性聚合物以及水的非水系二次电池功能层用组合物通过使非导电性颗粒的BET比表面积为规定值以下、并且使表示使用非水系二次电池功能层用组合物求出的填充率相对于非导电性颗粒的BET比表面积的对数(Log)的比的参数P为规定值以上,能够形成可确保优异的耐热收缩性且残留水分量少的非水系二次电池用功能层,从而完成了本发明。

[0020] 即,本发明的目的在于有利地解决上述问题,根据本发明,能够提供下述[1]~[8]的非水系二次电池功能层用组合物、下述[9]的非水系二次电池用功能层、下述[10]的非水系二次电池用间隔件以及下述[11]的非水系二次电池。

[0021] [1]一种非水系二次电池功能层用组合物,其包含非导电性颗粒、水溶性聚合物以及水,上述非导电性颗粒的BET比表面积为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以下,上述非水系二次电池功能层用组合物的下式(1)所表示的参数P为35以上。

[0022] 参数 $P = \text{非水系二次电池功能层用组合物的填充率} / \text{Log (非导电性颗粒的BET比表面积)} \cdots (1)$

[0023] 另外,式(1)中,非水系二次电池功能层用组合物的填充率通过如下求出:对填充在试管内的非水系二次电池功能层用组合物进行离心沉降,由此得到堆积层,根据上述堆积层的高度计算物料平衡,并基于下式(2)求出。

[0024] 非水系二次电池功能层用组合物的填充率(%) = { (非水系二次电池功能层用组合物中的固体成分(体积%) × 试管内的非水系二次电池功能层用组合物的体积) / 堆积层的体积 } × 100% $\cdots (2)$

[0025] 像这样,如果使非导电性颗粒的BET比表面积为规定值以下、并且使表示使用非水系二次电池功能层用组合物求出的填充率相对于非导电性颗粒的BET比表面积的对数的比

的参数P为规定值以上,则能够形成可确保优异的耐热收缩性且残留水分量少的非水系二次电池用功能层。

[0026] 另外,在本发明中,“水溶性聚合物”是指在温度25℃将0.5g的聚合物溶解在100g的水中时,不溶成分小于1.0质量%的聚合物。

[0027] 此外,在本发明中,“BET比表面积”是指用BET法测定的氮吸附比表面积。

[0028] [2]根据上述[1]所述的非水系二次电池功能层用组合物,其中,上述水溶性聚合物包含交联性单体单元,上述水溶性聚合物中的上述交联性单体单元的含有比例为0.1质量%以上且10质量%以下。

[0029] 像这样,如果水溶性聚合物包含交联性单体单元、并且水溶性聚合物中的交联性单体单元的含有比例在上述范围内,则能够降低水溶性聚合物的分子量,提高功能层用组合物的涂敷性,并且能够使水溶性聚合物高刚性化,进一步提高功能层的耐热收缩性。

[0030] 另外,在本发明中,聚合物“包含单体单元”是指“使用该单体得到的聚合物中包含来自该单体的重复单元”。

[0031] 此外,在本发明中,聚合物中的单体单元的含有比例能够使用 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR等核磁共振(NMR)法进行测定。

[0032] [3]根据上述[1]或[2]所述的非水系二次电池功能层用组合物,其中,上述非水系二次电池功能层用组合物的黏度为10mPa·s以上且300mPa·s以下。

[0033] 像这样,如果功能层用组合物的黏度在上述范围内,则能够进一步提高非水系二次电池功能层用组合物的涂敷性。

[0034] 另外,在本发明中,非水系二次电池功能层用组合物的“黏度”能够使用本说明书中的实施例所述的方法进行测定。

[0035] [4]根据上述[1]~[3]中任一项所述的非水系二次电池功能层用组合物,其中,上述水溶性聚合物的重均分子量为50000以上且1000000以下。

[0036] 像这样,如果水溶性聚合物的重均分子量在上述范围内,则能够抑制功能层用组合物的黏度的下降,进一步提高涂敷性,并且能够使水溶性聚合物进一步高刚性化,进一步提高功能层的耐热收缩性。

[0037] 另外,在本发明中,水溶性聚合物的“重均分子量”能够使用本说明书中的实施例所述的方法进行测定。

[0038] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的非水系二次电池功能层用组合物,其中,上述非导电性颗粒的体积平均粒径为0.05 μm 以上且0.45 μm 以下。

[0039] 像这样,如果非导电性颗粒的体积平均粒径在上述范围内,则能够即使在使功能层薄层化而高密度化的情况下,也能够充分确保优异的耐热收缩性,并且能够抑制离子传导性下降,进一步提高二次电池的高温循环特性。

[0040] 另外,在本发明中,“非导电性颗粒的体积平均粒径”是指在通过激光衍射法测定的粒径分布(体积基准)中,从小径侧起计算的累积体积成为50%的粒径(D50)。

[0041] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的非水系二次电池功能层用组合物,其中,上述水溶性聚合物包含含酰胺基单体单元,上述水溶性聚合物中的上述含酰胺基单体单元的含有比例为70质量%以上且98质量%以下。

[0042] 像这样,如果水溶性聚合物包含含酰胺基单体单元、并且水溶性聚合物中的含酰

胺基单体单元的含有比例在上述范围内,则能够提高功能层用组合物的分散稳定性,并且能够使水溶性聚合物进一步高刚性化,进一步提高功能层的耐热收缩性。

[0043] [7]根据上述[1]~[6]中任一项所述的非水系二次电池功能层用组合物,其中,上述水溶性聚合物包含含酸性基团单体单元,上述水溶性聚合物中的上述含酸性基团单体单元的含有比例为1质量%以上且20质量%以下。

[0044] 像这样,如果水溶性聚合物包含含酸性基团单体单元、并且水溶性聚合物中的含酸性基团单体单元的含有比例在上述范围内,则能够进一步提高功能层用组合物的分散稳定性和涂敷性,并且能够利用水溶性聚合物与非导电性颗粒的相互作用来减少吸附到功能层的水分量,使功能层中的残留水分量进一步减少。此外,由于功能层用组合物被赋予了触变性,因此能够进一步提高功能层用组合物的涂敷性。

[0045] [8]根据上述[1]~[7]中任一项所述的非水系二次电池功能层用组合物,其还包含表面活性剂,上述表面活性剂的含量相对于100质量份的上述非导电性颗粒为0.1质量份以上且1.0质量份以下。

[0046] 像这样,如果在上述范围内包含表面活性剂,则能够进一步提高功能层的耐热收缩性和功能层用组合物的涂敷性。

[0047] [9]一种非水系二次电池用功能层,其为使用上述[1]~[8]中任一项所述的非水系二次电池功能层用组合物形成的。

[0048] 像这样,使用上述非水系二次电池功能层用组合物形成的功能层即使在薄层化的情况下,也能够确保优异的耐热收缩性且残留水分量少,因此能够使二次电池发挥优异的高温循环特性。

[0049] [10]一种非水系二次电池用间隔件,其具有上述[9]所述的非水系二次电池用功能层。

[0050] 像这样,具有上述非水系二次电池用功能层的非水系二次电池用间隔件能够使非水系二次电池发挥优异的高温循环特性。

[0051] [11]一种非水系二次电池,其具有上述[10]所述的非水系二次电池用间隔件。

[0052] 像这样,具有上述非水系二次电池用间隔件的二次电池的高温循环特性优异。

[0053] 发明效果

[0054] 根据本发明,能够提供一种能够形成可确保优异的耐热收缩性且残留水分量少的非水系二次电池用功能层的非水系二次电池功能层用组合物。

[0055] 此外,根据本发明,能够提供一种通过确保优异的耐热收缩性且残留水分量少而能够使非水系二次电池发挥优异的高温循环特性的非水系二次电池用功能层、以及具有该非水系二次电池用功能层的非水系二次电池用间隔件。

[0056] 而且,根据本发明,能够提供一种高温循环特性优异的非水系二次电池。

具体实施方式

[0057] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0058] 在此,本发明的非水系二次电池功能层用组合物可作为形成非水系二次电池用功能层时的材料使用。而且,本发明的非水系二次电池用功能层可使用本发明的非水系二次电池功能层用组合物形成。此外,本发明的非水系二次电池用间隔件至少具有本发明的非

水系二次电池用功能层。而且,本发明的非水系二次电池至少具有本发明的非水系二次电池用间隔件。

[0059] (非水系二次电池功能层用组合物)

[0060] 本发明的非水系二次电池功能层用组合物是含有非导电性颗粒和水溶性聚合物、并且任意地还含有颗粒状聚合物和添加剂等除非导电性颗粒和水溶性聚合物以外的其它成分的、以水作为分散介质的浆料组合物。而且,本发明的非水系二次电池功能层用组合物的特征在于非导电性颗粒的BET比表面积为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以下、并且表示使用非水系二次电池功能层用组合物求出的填充率相对于非导电性颗粒的BET比表面积的对数(Log)的比的参数P为规定值以上。

[0061] 而且,本发明的非水系二次电池功能层用组合物由于非导电性颗粒具有上述规定的性状、且上述参数P为规定值以上,因此能够形成可确保优异的耐热收缩性且残留水分量少的非水系二次电池用功能层。而且,如果利用使用本发明的非水系二次电池功能层用组合物形成的非水系二次电池用功能层,则能够使非水系二次电池发挥优异的高温循环特性。

[0062] <非导电性颗粒>

[0063] 在此,非导电性颗粒为不溶解于作为分散介质的水和二次电池的非水系电解液、即使在它们之中也维持其形状的颗粒。此外,非导电性颗粒在电化学方面也稳定,因此在二次电池的使用环境下稳定地存在于功能层中。

[0064] 而且,作为非导电性颗粒,能够使用例如各种无机微粒、有机微粒,通常使用无机微粒。其中,作为非导电性颗粒的材料,优选在非水系二次电池的使用环境下稳定地存在、电化学方面稳定的材料。当从这样的观点出发来列举非导电性颗粒的优选例时,可举出:氧化铝(矾土)、氧化铝的水合物(勃姆石)、氧化硅、氧化镁(镁砂)、氧化钙、氧化钛(Titania)、 BaTiO_3 、 ZrO_2 、氧化铝-二氧化硅复合氧化物等氧化物颗粒;氮化铝、氮化硼等氮化物颗粒;硅、金刚石等共价键性晶体颗粒;硫酸钡、氟化钙、氟化钡等难溶性离子晶体颗粒;滑石、蒙脱石等粘土微粒等。此外,这些颗粒也可以根据需要进行元素置换、表面处理、固溶体化等。在这些之中,作为非导电性颗粒,优选氧化铝、勃姆石以及硫酸钡。

[0065] 另外,上述非导电性颗粒可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0066] 此外,作为非导电性颗粒的形状,可举出例如椭球形、多边形、四角锥体(Tetrapot)状、板状、鳞片状等。而且,非导电性颗粒的长径比没有特别限定,优选为1.5以上且20以下。

[0067] 而且,非导电性颗粒的BET比表面积为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以下,优选为 $23\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下。如果非导电性颗粒的BET比表面积为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以下,则能够减少功能层中的残留水分量。

[0068] 另外,非导电性颗粒的BET比表面积能够例如通过变更非导电性颗粒的粒径、颗粒形状等进行调节。

[0069] 此外,非导电性颗粒的体积平均粒径优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.15\mu\text{m}$ 以上,优选为 $0.45\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.4\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.35\mu\text{m}$ 以下。如果非导电性颗粒的体积平均粒径为上述下限值以上,则能够抑制离子传导性的下降,进一步提高二次电池的循环特性。此外,如果非导电性颗粒的体积平均粒径为上述上限值

以下,则能够即使在使功能层薄膜化而高密度化的情况下,也能够充分确保优异的耐热收缩性。

[0070] <水溶性聚合物>

[0071] 水溶性聚合物在本发明的功能层用组合中是作为黏结材料而被包含的。在此,水溶性聚合物优选含有选自交联性单体单元、含酰胺基单体单元以及含酸性基团单体单元中的至少一种单体单元。此外,水溶性聚合物可以任意地进一步含有除交联性单体单元、含酰胺基单体单元以及含酸性基团单体单元以外的单体单元(以下称为“其它单体单元”)。

[0072] [交联性单体单元]

[0073] 作为能够形成交联性单体单元 of 交联性单体,能够使用在聚合时能够形成交联结构的单体。具体而言,可举出具有热交联性的交联性基团及每一个分子中具有一个烯属不饱和键的单官能性单体、以及每一个分子中具有两个以上烯属不饱和键的多官能性单体。作为单官能性单体所包含的热交联性的交联性基团的例子,可举出环氧基、N-羟甲基酰胺基、氧杂环丁基、咪唑啉基及它们的组合。

[0074] 而且,交联性单体可以为疏水性,也可以为亲水性。

[0075] 另外,在本发明中,交联性单体为“疏水性”是指该交联性单体不包含亲水性基团,交联性单体为“亲水性”是指该交联性单体包含亲水性基团。在此,交联性单体中的“亲水性基团”是指羧酸基、羟基、磺酸基、磷酸基、环氧基、硫醇基、醛基、酰胺基、氧杂环丁基、咪唑啉基。

[0076] 作为疏水性的交联性单体,可举出:(甲基)丙烯酸烯丙酯、二(甲基)丙烯酸亚乙酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯、三羟甲基丙烷-三(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯类;二丙二醇二烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、三乙二醇二烯丙基醚、对苯二酚二烯丙基醚、四烯丙氧基乙烷等多官能烯丙基/烯基醚类;以及二烯基苯等。

[0077] 作为亲水性的交联性单体,可举出乙烯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯、N-羟甲基丙烯酰胺、烯丙基甲基丙烯酰胺等。

[0078] 在这些之中,作为交联性单体,优选甲基丙烯酸缩水甘油酯和N-羟甲基丙烯酰胺。如果使用甲基丙烯酸缩水甘油酯、N-羟甲基丙烯酰胺,则能够进一步提高功能层的耐热收缩性。

[0079] 另外,交联性单体可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0080] 而且,水溶性聚合物中的交联性单体单元的含有比例优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上,优选为10质量%以下,更优选为9质量%以下,进一步优选为8质量%以下。如果交联性单体单元的含有比例为上述下限值以上,则能够使水溶性聚合物高刚性化,进一步提高功能层的耐热收缩性。此外,如果交联性单体单元的含有比例为上述上限值以下,则能够减小水溶性聚合物的分子量,提高功能层用组合物的涂敷性。

[0081] [含酰胺基单体单元]

[0082] 作为能够形成含酰胺基单体单元的含酰胺基单体,可举出例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、二乙基丙烯酰胺等。在此,在本发明中,含酰胺基单体是指在酰胺

基的N原子上键合有氢或烷基的单体。

[0083] 在这些之中,作为含酰胺基单体,优选丙烯酰胺。如果使用丙烯酰胺,则能够对水溶性聚合物的主骨架赋予耐热分解性,进一步提高功能层的耐热收缩性。

[0084] 另外,含酰胺基单体可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0085] 而且,水溶性聚合物中的含酰胺基单体单元的含有比例优选为70质量%以上,更优选为73质量%以上,进一步优选为80质量%以上,优选为98质量%以下,更优选为96质量%以下,进一步优选为90质量%以下。如果含酰胺基单体单元为上述下限值以上,则能够使水溶性聚合物进一步高刚性化,进一步提高功能层的耐热收缩性。此外,如果含酰胺基单体单元的含有比例为上述上限值以下,则能够提高功能层用组合物的分散稳定性。

[0086] [含酸性基团单体单元]

[0087] 作为能够形成含酸性基团单体单元的含酸性基团单体,可举出例如具有羧酸基的单体、具有磺酸基的单体、具有磷酸基的单体以及具有羟基的单体。

[0088] 而且,作为具有羧酸基的单体,可举出例如单羧酸、二羧酸等。作为单羧酸,可举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等。作为二羧酸,可举出例如马来酸、富马酸、衣康酸等。

[0089] 此外,作为具有磺酸基的单体,可举出例如乙烯基磺酸、甲基乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺酸乙酯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、3-烯丙氧基-2-羟基丙磺酸等。另外,在本发明中,“(甲基)烯丙基”是指烯丙基和/或甲基烯丙基,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0090] 进而,作为具有磷酸基的单体,可举出例如磷酸-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸甲基-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸乙基-(甲基)丙烯酰氧基乙酯等。另外,在本发明中,“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。

[0091] 此外,作为具有羟基的单体,可举出例如丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟丙酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟丙酯等。

[0092] 在这些之中,作为含酸基单体,优选丙烯酸。如果使用丙烯酸,则能够对水溶性聚合物赋予阴离子性,通过水溶性聚合物与非导电性颗粒表面的相互作用来抑制水分吸附到功能层。

[0093] 另外,含酸基单体可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0094] 而且,水溶性聚合物中的含酸性基团单体单元的含有比例优选为1质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上,优选为20质量%以下,更优选为18质量%以下,进一步优选为15质量%以下。如果含酸性基团单体单元的含有比例为上述下限值以上,则水溶性聚合物与非导电性颗粒的相互作用会进一步提高,因此能够进一步减少吸附到功能层的水分量,进一步减少功能层中的残留水分量,并且对功能层用组合物赋予触变性,因此能够进一步提高功能层用组合物的涂敷性。此外,如果含酸性基团单体单元的含有比例为上述上限值以下,则功能层用组合物的分散稳定性和涂敷性会进一步提高。

[0095] [其它单体单元]

[0096] 作为能够形成水溶性聚合物所能够包含的其它单体单元的其它单体,只要能够与上述交联性单体、含酰胺基单体以及含酸性基团单体中的任一种共聚即可,没有特别限定。

[0097] 另外,水溶性聚合物所包含的其它单体单元的含有比例优选小于10质量%,更优选小于5质量%,进一步优选小于1质量%,特别优选为0质量%。

[0098] [水溶性聚合物的分子量]

[0099] 在此,水溶性聚合物的重均分子量(Mw)优选为50000以上,更优选为100000以上,进一步优选为200000以上,优选为1000000以下,更优选为900000以下,进一步优选为700000以下。如果水溶性聚合物的重均分子量(Mw)为上述下限值以上,则能够使水溶性聚合物进一步高刚性化,进一步提高功能层的耐热收缩性。此外,如果水溶性聚合物的重均分子量(Mw)为上述上限值以下,则功能层用组合物的涂敷性会进一步提高。

[0100] 另外,水溶性聚合物的重均分子量没有特别限定,能够例如在水溶性聚合物的制备中,通过调节聚合时间、调节制备中使用的各种添加剂、特别是链转移剂等聚合助剂、聚合引发剂等的配合量来进行控制。

[0101] [水溶性聚合物的配合量]

[0102] 而且,在本发明的功能层组合物中,水溶性聚合物的含量相对于100质量份的非导电性颗粒优选为0.5质量份以上且5质量份以下。如果水溶性聚合物的含量在上述范围内,则能够进一步提高功能层的耐热收缩性。

[0103] [水溶性聚合物的制备方法]

[0104] 水溶性聚合物能够通过将包含上述单体的单体组合物在例如水等水系溶剂中聚合来制造。此时,单体组合物中的各单体的含有比例能够根据水溶性聚合物中的各重复单元(单体单元)的含有比例来确定。

[0105] 而且,聚合方式没有特别限制,能够使用溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法、乳液聚合法等中的任一方法。此外,作为聚合反应,能够使用离子聚合、自由基聚合、活性自由基聚合等中的任一反应。

[0106] 此外,聚合中所使用的乳化剂、分散剂、聚合引发剂、聚合助剂等添加剂能够使用通常使用的乳化剂、分散剂、聚合引发剂、聚合助剂等添加剂。这些添加剂的使用量也能够为通常使用的量。聚合条件能够根据聚合方法和聚合引发剂的种类等适当调节。

[0107] <颗粒状聚合物>

[0108] 本发明的功能层用组合物所能够任意包含的颗粒状聚合物为非水溶性的聚合物。颗粒状聚合物以维持颗粒形状的状态分散在功能层用组合物中,与上述水溶性聚合物一起作为黏结材料发挥作用。而且,通过并用水溶性聚合物与颗粒状聚合物作为黏结材料,能够进一步提高非导电性颗粒的再分散性,并且提高使用功能层用组合物形成的功能层的柔软性。

[0109] 另外,在本发明中,聚合物为“非水溶性”是指在25℃将0.5g的该聚合物溶解在100g的水中时,不溶成分为90质量%以上。

[0110] [颗粒状聚合物的组成]

[0111] 而且,作为颗粒状聚合物,没有特别限定,能够使用在形成功能层时能够作为黏结材料使用的已知的颗粒状聚合物。具体而言,作为颗粒状聚合物,没有特别限定,能够使用共轭二烯系聚合物、氟系聚合物、丙烯酸系聚合物等,尤其优选丙烯酸系聚合物。这些颗粒状聚合物可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0112] 在此,能够优选作为颗粒状聚合物使用的共轭二烯系聚合物为包含共轭二烯单体单元的聚合物。而且,作为共轭二烯系聚合物的具体例子,没有特别限定,可举出包含苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)等芳香族乙烯基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元的共聚物、丁

二烯橡胶(BR)、丙烯酸橡胶(NBR)(包含丙烯腈单元和丁二烯单元的共聚物)、以及它们的氢化物等。

[0113] 而且,能够优选作为颗粒状聚合物使用的氟系聚合物为包含含氟单体单元的聚合物。具体而言,作为氟系聚合物,可举出一种以上含氟单体的均聚物或共聚物、一种以上含氟单体和不含氟的单体(以下称为“不含氟单体”)的共聚物。

[0114] 另外,在将氟系聚合物中的全部单体单元作为100质量%的情况下,氟系聚合物中的含氟单体单元的比例通常为70质量%以上,优选为80质量%以上。此外,在将氟系聚合物中的全部单体单元作为100质量%的情况下,氟系聚合物中的不含氟单体单元的比例通常为30质量%以下,优选为20质量%以下。

[0115] 在此,作为能够形成含氟单体单元的含氟单体,可举出偏二氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯、氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚等。在这些之中,作为含氟单体,优选偏二氟乙烯。

[0116] 此外,作为能够形成不含氟单体单元的不含氟单体,可举出能够与含氟单体共聚的不含氟的单体,例如:乙烯、丙烯、1-丁烯等1-烯烃;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯等芳香族乙烯基化合物;(甲基)丙烯腈等不饱和腈化合物;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸酯化合物;(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺化合物;(甲基)丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、马来酸等含有羧基的乙烯基化合物;烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含环氧基不饱和化合物;(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯等含氨基不饱和化合物;苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸等含磺酸基不饱和化合物;3-烯丙氧基-2-羟基丙烷硫酸等含硫酸基不饱和化合物;(甲基)丙烯酸-3-氯-2-磷酸丙酯、3-烯丙氧基-2-羟基丙烷磷酸等含磷酸基不饱和化合物等。

[0117] 此外,能够优选作为颗粒状聚合物使用的丙烯酸系聚合物为包含(甲基)丙烯酸酯单体单元的聚合物。在此,作为能够形成(甲基)丙烯酸酯单体单元的(甲基)丙烯酸酯单体,能够使用丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸-2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0118] 而且,丙烯酸系聚合物优选除了含有(甲基)丙烯酸酯单体单元以外,还含有选自(甲基)丙烯腈单体单元、含酸性基团单体单元以及交联性单体单元中的至少一种单体单元,更优选含有(甲基)丙烯腈单体单元、含酸性基团单体单元以及交联性单体单元。另外,作为能够形成含酸性基团单体单元的含酸性基团单体和能够形成交联性单体单元的交联性单体,能够使用与上述水溶性聚合物同样的单体。此外,在本发明中,“(甲基)丙烯腈”是指丙烯腈和/或甲基丙烯腈。

[0119] [颗粒状聚合物的性状]

[0120] 在此,颗粒状聚合物优选体积平均粒径为0.05 μm 以上且1.0 μm 以下。如果使颗粒状聚合物的体积平均粒径在上述范围内,则能够充分提高功能层的强度和柔软性。

[0121] 另外,在本发明中,“颗粒状聚合物的体积平均粒径”是指通过激光衍射法测定的粒径分布(体积基准)中从小径侧起计算的累积体积成为50%的粒径(D50)。

[0122] 进而,颗粒状聚合物的玻璃化转变温度(Tg)优选小于20℃。如果颗粒状聚合物的

玻璃化转变温度小于20℃,则能够充分提高功能层的柔软性和黏结性这两者。

[0123] 另外,在本发明中,“颗粒状聚合物的玻璃化转变温度”能够根据JIS K6240通过差示扫描量热分析来进行测定。

[0124] [颗粒状聚合物的配合量]

[0125] 而且,本发明的功能层用组合物中所能够包含的颗粒状聚合物的量相对于100质量份的非导电性颗粒优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1.0质量份以上,优选为15质量份以下,更优选为10质量份以下,进一步优选为8质量份以下。通过使颗粒状聚合物的含量为上述下限值以上,能够充分提高非导电性颗粒的再分散性,并且能够充分提高功能层的柔软性。进而,如果使颗粒状聚合物的含量为上述下限值以上,则能够充分确保黏结力、并且抑制非导电性颗粒从功能层脱落(掉粉)。此外,通过使颗粒状聚合物的含量为上述上限值以下,能够充分确保功能层的多孔性,抑制二次电池的输出特性降低。

[0126] [颗粒状聚合物的制备方法]

[0127] 颗粒状聚合物能够通过将包含颗粒状聚合物的聚合中使用的单体的单体组合物在例如水等水系溶剂中进行聚合来制造。此时,单体组合物中的各单体的含有比例能够根据颗粒状聚合物中的各重复单元(单体单元)的含有比例来确定。

[0128] 而且,聚合方式没有特别限制,能够使用溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法、乳液聚合法等中的任一方法。此外,作为聚合反应,能够使用离子聚合、自由基聚合、活性自由基聚合等中的任一反应。

[0129] 此外,聚合中所使用的乳化剂、分散剂、聚合引发剂、聚合助剂等添加剂能够使用通常使用的乳化剂、分散剂、聚合引发剂、聚合助剂等添加剂。这些添加剂的使用量也能够为通常使用的量。聚合条件能够根据聚合方法和聚合引发剂的种类等适当调节。

[0130] <添加剂>

[0131] 本发明的功能层用组合物所能够任意包含的添加剂只要不影响电池反应则没有特别限定,能够使用公知的添加剂。添加剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0132] 作为添加剂,可举出例如表面活性剂、分散剂等已知的添加剂。

[0133] <<表面活性剂>>

[0134] 作为表面活性剂,没有特别限定,能够使用环氧乙烷·环氧丙烷系表面活性剂(以下也称为“EO·PO系表面活性剂”)、氟系表面活性剂、硅系表面活性剂等。其中,优选使用EO·PO系表面活性剂、氟系表面活性剂,更优选使用EO·PO系表面活性剂。

[0135] 在此,作为EO·PO系表面活性剂的具体例子,能够举出聚氧亚烷基二醇系表面活性剂等。作为氟系表面活性剂的具体例子,能够举出氟烷基酯等。作为硅系表面活性剂的具体例子,能够举出二甲基聚硅氧烷等。其中,作为表面活性剂,优选EO·PO系表面活性剂。

[0136] 而且,功能层用组合物中的表面活性剂的含量相对于100质量份的非导电性颗粒优选为0.05质量份以上,更优选为0.1质量份以上,优选为1.0质量份以下,更优选为0.5质量份以下,进一步优选为0.3质量份以下。如果表面活性剂的含量为上述下限值以上,则能够进一步提高功能层用组合物的涂敷性。此外,如果表面活性剂的含量为上述上限值以下,则能够进一步提高功能层的耐热收缩性。

[0137] <<分散剂>>

[0138] 作为分散剂,没有特别限定,能够使用例如丙烯酸・磷酸系单体共聚物、特殊的聚丙烯酸钠盐、特殊的聚丙烯酸铵盐等。

[0139] 而且,功能层用组合物中的分散剂的含量相对于100质量份的非导电性颗粒优选为5质量份以下,更优选为3质量份以下。如果分散剂的含量为5质量份以下,则能够使功能层中的残留水分量进一步减少,并且能够进一步提高功能层的耐热收缩性。

[0140] <分散介质>

[0141] 本发明的非水系二次电池功能层组合物包含水作为分散介质。另外,非水系二次电池功能层用组合物可以含有少量的有机溶剂等除水以外的介质作为分散介质。

[0142] <非水系二次电池功能层用组合物的制备>

[0143] 本发明的非水系二次电池功能层用组合物没有特别限定,能够在作为分散介质的水的存在下混合上述的非导电性颗粒、水溶性聚合物、根据需要使用的任意的颗粒状聚合物、表面活性剂、分散剂等来得到。

[0144] 在此,上述成分的混合方法和混合顺序没有特别限制,为了使各成分高效地分散,优选使用分散机作为混合装置进行混合。而且,分散机优选为能够将上述成分均匀地分散和混合的装置。作为分散机,可举出球磨机、砂磨机、珠磨机、颜料分散机、磨碎机、超声波分散机、均质器、行星式搅拌机等。

[0145] <非水系二次电池功能层用组合物的性状>

[0146] 而且,本发明的功能层用组合物的黏度优选为10mPa・s以上,更优选为30mPa・s以上,优选为300mPa・s以下,更优选为200mPa・s以下。如果功能层用组合物的黏度在上述范围内,则功能层用组合物的涂敷性会进一步提高。

[0147] <参数P>

[0148] 而且,对于本发明的功能层用组合物,表示使用功能层用组合物求出的填充率相对于功能层用组合物中所包含的非导电性颗粒的BET比表面积的对数(Log)的比的、下式(1)所表示的参数P为35以上,优选为35.5以上,优选为36以上。如果参数P为35以上,则能够在即使使功能层薄膜化而高密度化的情况下,也能够确保优异的耐热收缩性,并且能够减少功能层中的残留水分量。

[0149] 参数 $P = \text{非水系二次电池功能层用组合物的填充率} / \text{Log (非导电性颗粒的BET比表面积)} \cdots (1)$

[0150] 在此,上式(1)中,非水系二次电池功能层用组合物的填充率可通过如下求出:即对填充在试管内的非水系二次电池功能层用组合物进行离心沉降,由此得到堆积层,根据堆积层的高度计算物料平衡,并基于下式(2)求出。

[0151] 非水系二次电池功能层用组合物的填充率(%) = { (非水系二次电池功能层用组合物中的固体成分(体积%) × 试管内的非水系二次电池功能层用组合物的体积) / 堆积层的体积} × 100% ... (2)

[0152] (非水系二次电池用功能层)

[0153] 本发明的非水系二次电池用功能层是由上述非水系二次电池功能层用组合物形成的,例如能够通过如下的方式形成:在适当的基材的表面涂敷上述的功能层用组合物而形成涂膜后,将形成的涂膜进行干燥。本发明的非水系二次电池用功能层由上述的功能层用组合物的干燥物形成,通常含有上述的规定的非导电性颗粒和水溶性聚合物。

[0154] 而且,本发明的非水系二次电池用功能层是使用上述的功能层用组合物形成的,因此能够发挥优异的耐热收缩性,并且功能层中的残留水分量少。因此,如果使用本发明的非水系二次电池用功能层,则能够使非水系二次电池发挥优异的高温循环特性。

[0155] <基材>

[0156] 在此,涂敷功能层用组合物的基材没有限制,作为基材,能够使用例如间隔件基材、电极基材。

[0157] [间隔件基材]

[0158] 作为间隔件基材没有特别限定,可举出有机间隔件基材等已知的间隔件基材。有机间隔件基材是由有机材料形成的多孔性构件。作为有机间隔件基材的例子,可举出包含聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂、芳香族聚酰胺树脂等的微多孔膜或无纺布等,其中,从强度优异的方面出发,优选聚乙烯的微多孔膜、无纺布。另外,间隔件基材的厚度能够为任意的厚度,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $18\mu\text{m}$ 以下。如果间隔件基材的厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上,则能够得到充分的稳定性。此外,如果间隔件基材的厚度为 $30\mu\text{m}$ 以下,则能够抑制间隔件基材的热收缩力增大,提高耐热收缩性。

[0159] [电极基材]

[0160] 作为电极基材(正极基材和负极基材)没有特别限定,可举出在集流体上形成有电极复合材料层的电极基材。

[0161] 在此,集流体、电极复合材料层中的电极活性物质(正极活性物质、负极活性物质)和电极复合材料层用黏结材料(正极复合材料层用黏结材料、负极复合材料层用黏结材料)、以及在集流体上形成电极复合材料层的方法能够使用已知的那些,能够使用例如日本特开第2013-145763号公报和国际公开第2015/129408号所述的那些。

[0162] <非水系二次电池用功能层的形成方法>

[0163] 作为在上述的间隔件基材、电极基材等基材上形成功能层的方法,可举出以下的方法。

[0164] 1) 在间隔件基材或电极基材的表面(在电极基材的情况下为电极复合材料层侧的表面,以下相同)涂敷本发明的非水系二次电池功能层用组合物,接着进行干燥的方法;

[0165] 2) 将间隔件基材或电极基材浸渍于本发明的非水系二次电池功能层用组合物中,然后将其进行干燥的方法;

[0166] 3) 在脱模基材上涂敷本发明的非水系二次电池功能层用组合物,进行干燥而制造功能层,将得到的功能层转印到间隔件基材或电极基材的表面的方法;

[0167] 在这些之中,上述1)的方法由于容易控制功能层的层厚,因此特别优选。详细而言,上述1)的方法包含在基材上涂敷功能层用组合物的工序(涂敷工序)和使涂敷在基材上的功能层用组合物干燥而形成功能层的工序(功能层形成工序)。

[0168] [涂敷工序]

[0169] 而且,在涂敷工序中,作为在基材上涂敷功能层用组合物的方法,没有特别限制,可举出例如刮刀法、逆转辊法、直接辊法、凹印法、挤出法、刷涂法等方法。

[0170] [功能层形成工序]

[0171] 此外,在功能层形成工序中,作为将基材上的功能层用组合物进行干燥的方法,没有特别限定,能够使用公知的方法,可举出例如:利用暖风、热风、低湿风的干燥;真空干燥;

利用红外线、电子束等的照射的干燥法。干燥条件没有特别限定,干燥温度优选为50~150℃,干燥时间优选为3~30分钟。

[0172] 另外,从充分确保功能层的耐热收缩性的观点出发,如上述那样形成的功能层的厚度优选为0.1 μm 以上,优选为10 μm 以下,更优选为5 μm 以下,进一步优选为3 μm 以下。

[0173] (非水系二次电池用间隔件)

[0174] 本发明的非水系二次电池用间隔件(以下也称为“二次电池用间隔件”)具有使用上述的本发明的功能层用组合物形成的非水系二次电池用功能层。具体而言,本发明的非水系二次电池用间隔件在间隔件基材的至少一个表面上具有上述的非水系二次电池用功能层。

[0175] 在此,作为二次电池用间隔件中使用的间隔件基材,没有特别限定,能够使用作为涂敷上述功能层用组合物的基材而举出的间隔件基材。

[0176] 此外,作为二次电池用间隔件的制造方法,没有特别限定,能够按照在上述的非水系二次电池用功能层的形成方法项目中记载的方法进行制造。

[0177] (非水系二次电池)

[0178] 本发明的二次电池具有上述的本发明的非水系二次电池用间隔件。更具体而言,本发明的非水系二次电池具有正极、负极、间隔件以及电解液,间隔件为上述的本发明的非水系二次电池用间隔件。而且,本发明的二次电池由于具有非水系二次电池用间隔件,因此高温循环特性优异。

[0179] <正极、负极以及间隔件>

[0180] 本发明的二次电池中使用的间隔件为上述的本发明的间隔件。此外,作为正极和负极,没有特别限定,能够使用已知的正极和负极。

[0181] <电解液>

[0182] 作为电解液,通常可使用在有机溶剂中溶解有支持电解质的有机电解液。作为支持电解质,例如在锂离子二次电池中可使用锂盐。作为锂盐,可举出例如 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 等。其中,由于易溶于溶剂且显示高的解离度,因此优选 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 。另外,电解质可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。通常,存在使用解离度越高的支持电解质则锂离子传导率越高的倾向,因此能够根据支持电解质的种类来调节锂离子传导率。

[0183] 作为电解液中使用的有机溶剂,只要能够溶解支持电解质,则没有特别限定,例如在锂离子二次电池中,可优选地使用:碳酸二甲酯(DMC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等碳酸酯类; γ -丁内酯,甲酸甲酯等酯类;1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃等醚类;环丁砜、二甲基亚砜等含硫化合物类等。此外,也可以使用这些溶剂的混合液。其中,因为介电常数高、稳定的电位区域宽,所以优选碳酸酯类。通常,存在所用的溶剂的黏度越低则锂离子传导率越高的倾向,因此能够通过溶剂的种类来调节锂离子传导率。

[0184] 另外,电解液中的电解质的浓度能够适当调节。此外,可以在电解液中添加已知的添加剂。

[0185] (非水系二次电池的制造方法)

[0186] 本发明的非水系二次电池能够通过例如如下方法制造：将正极和负极隔着间隔件重叠，根据需要将其按照电池形状进行卷绕、折叠等，放入电池容器，在电池容器中注入电解液，进行封口。另外，作为间隔件，使用本发明的非水系二次电池用间隔件。此外，为了防止二次电池的内部的压力上升、过充放电等的发生，可以根据需要设置保险丝、PTC元件等防过电流元件、多孔金属网、导板等。二次电池的形状可以为例如硬币型、纽扣型、片型、圆筒型、方形、扁平型等中的任一种。

[0187] 实施例

[0188] 以下，基于实施例对本发明进行具体说明，但本发明并不限于这些实施例。另外，在以下的说明中，只要没有特别说明，表示量的“%”和“份”为质量基准。

[0189] 此外，只要没有另外说明，在聚合多种单体而制造的聚合物中，聚合某单体而形成的单体单元在上述聚合物中的比例通常与该某单体在该聚合物的聚合中使用的全部单体中所占的比率(进料比)一致。

[0190] 在实施例和比较例中，水溶性聚合物的重均分子量、非导电性颗粒的体积平均粒径、非导电性颗粒的BET比表面积、功能层用组合物的填充率、功能层用组合物的黏度、参数P、功能层用组合物的分散稳定性、功能层用组合物的涂敷性、功能层的耐热收缩性、功能层的含水量、二次电池的高温循环特性通过以下的方法进行测定和评价。

[0191] <水溶性聚合物的重均分子量>

[0192] 将在实施例和比较例中制作的包含水溶性聚合物的水溶液进行稀释，将浓度调节至0.05%。接着，用PTFE制0.45 μ m膜过滤器进行过滤，得到试样。通过如下条件的凝胶渗透色谱对该试样进行分析，求出水溶性聚合物的重均分子量。

[0193] 装置：凝胶渗透色谱仪GPC(安捷伦公司制，产品名“1260Infinity II HPLC”)

[0194] 检测器：示差折光检测器RI(安捷伦公司制，产品名“1260 Infinity II RI检测器”)

[0195] 色谱柱：TSKgel GMPWXL 2根(ϕ 7.8mm $\times$ 30cm, 东曹株式会社制)

[0196] 溶剂：0.1M Tris缓冲液(pH9, 添加0.1M的氯化钾)

[0197] 流速：0.7mL/分钟

[0198] 色谱柱温度：40 $^{\circ}$ C

[0199] 注入量：0.2mL

[0200] 标准试样：东曹株式会社和西格玛-奥德里奇公司制，单分散聚环氧乙烷(PEO)

[0201] <非导电性颗粒的体积平均粒径>

[0202] 根据JIS Z8825，在用激光衍射法测定的非导电性颗粒的粒径分布(体积基准)中，将从小径侧起计算的累积体积成为50%的粒径(D50)作为非导电性颗粒的体积平均粒径。

[0203] <非导电性颗粒的BET比表面积>

[0204] 使用湿式比表面积测定装置(株式会社岛津制作所制，“FlowSorb III 2305”)来求出非导电性颗粒的BET比表面积。

[0205] <功能层用组合物的填充率>

[0206] 将45mL的在实施例和比较例中制作的功能层用组合物填充到容积为50mL的聚丙烯制的试管中。对填充到试管内的功能层用组合物使用离心机以4000rpm处理3小时进行离心沉降，得到堆积层。根据该堆积层的高度计算物料平衡，按照下式求出功能层用组合物的

填充率。

[0207] 功能层用组合物的填充率(%) = {(功能层用组合物中的固体成分(体积%) × 试管内的功能层用组合物的体积) / 堆积层的体积} × 100 %

[0208] 另外,功能层用组合物中的固体成分(体积%)使用功能层用组合物中所包含的各固体成分的比重根据固体成分(质量%)算出。以下示出各固体成分的比重(单位为kg/m³)。

[0209] 勃姆石(Al₂O₃) : 3.0

[0210] 氧化铝(Al₂O₃) : 4.0

[0211] 硫酸钡(BaSO₄) : 4.5

[0212] 聚丙烯酸铵: 1.2

[0213] 水溶性聚合物: 1.1

[0214] 聚氧亚烷基二醇系表面活性剂(E0 • P0) : 1.1

[0215] <功能层用组合物的黏度>

[0216] 根据JIS Z8803:1991利用单一圆筒形旋转黏度计(25℃,转速=60rpm,主轴形状:2)进行测定,将测定开始60秒后的值作为功能层用组合物的黏度。

[0217] <参数P>

[0218] 使用像上述那样求出的非导电性颗粒的BET比表面积和功能层用组合物的填充率根据下式求出参数P。

[0219] 参数P = 功能层用组合物的填充率 / Log(非导电性颗粒的BET比表面积)

[0220] <功能层用组合物的分散稳定性>

[0221] 将1kg的在实施例和比较例中制备的功能层用组合物放入1L的塑料瓶中,静置10天。用搅拌转子将静置后的塑料瓶连同塑料瓶一起搅拌30分钟。搅拌后,从上部1cm以内对塑料瓶内的功能层用组合物进行取样,然后将取样试样放入铝盘中称量(质量:W0[g])。然后,将装有取样试样的铝盘置于加热至130℃的热板上30分钟,进行干燥,然后进行称量(质量:W1[g])。然后,按照下式(I)测定取样的上清液的固体成分。另外,在下式(I)中,a表示铝盘的质量[g]。

[0222] 上清液的固体成分(%) = {(W1-a) / (W0-a)} × 100 % … (I)

[0223] 此外,搅拌后,对装有功能层用组合物的塑料瓶进行称量(质量:W2[g]),然后抽出塑料瓶内的功能层用组合物,称量塑料瓶(质量:W3[g])。然后,按照下式(II)测定底部的附着物量。另外,在下式(II)中,b表示空的1L塑料瓶的质量[g]。

[0224] 附着物量(%) = {(W3-b) / (W2-b)} × 100 % … (II)

[0225] 然后,基于由上式(I)得到的上清液的固体成分(%)以及由上式(II)得到的附着物量(%),用以下的基准进行评价。搅拌后的上清液的固体成分的比例越高、附着物量越少,则表示功能层用组合物的分散稳定性越高。

[0226] A: 搅拌后的上清液的固体成分为39.5%以上,并且附着物量为0%以上且小于0.5%

[0227] B: 搅拌后的上清液的固体成分为39.5%以上,但是附着物量为0.5%以上

[0228] <功能层用组合物的涂敷性>

[0229] 对于在实施例和比较例中制作的二次电池用间隔件(单面具有功能层的间隔件)的功能层以目视观察外观,用以下的基准进行评价。未观察到凝聚物、条纹和/或缩孔的范

围越大,则表示功能层用组合物的涂敷性越优异。

[0230] A:未观察到凝聚物、条纹和/或缩孔的范围为30cm×30cm以上

[0231] B:未观察到凝聚物、条纹和/或缩孔的范围为10cm×10cm以上且小于30cm×30cm

[0232] <功能层的耐热收缩性>

[0233] 将在实施例和比较例中制作的二次电池用间隔件切成宽12cm×长12cm的正方形,在该正方形的内部画出一边为10cm的正方形作为试验片。然后,将试验片放入150℃的恒温槽中放置1小时后,求出在内部画出的正方形的面积变化($= \{ (\text{放置前的正方形的面积} - \text{放置后的正方形的面积}) / \text{放置前的正方形的面积} \} \times 100\%$)作为热收缩率,用以下的基准进行评价。热收缩率越小,则表示功能层的耐热收缩性越优异。

[0234] A:热收缩率小于10%

[0235] B:热收缩率为10%以上且小于20%

[0236] C:热收缩率为20%以上

[0237] <功能层的含水分量>

[0238] 将在实施例和比较例中制作的二次电池用间隔件切成宽10cm×长10cm大小作为试验片。将该试验片在温度25℃、露点温度-60℃放置24小时。其后,使用库伦滴定式水分计通过卡尔费休法(JIS K-0068(2001)),水分气化法,气化温度150℃测定试验片的水分量。将得到的水分量作为功能层的含水分量,用以下的基准进行评价。含水分量越少,则表示功能层中的残留水分量越少。

[0239] A:水分量小于800ppm

[0240] B:水分量为800ppm以上且小于1000ppm

[0241] C:水分量为1000ppm以上

[0242] <二次电池的高温循环特性>

[0243] 对在实施例和比较例中制作的锂离子二次电池进行如下充放电操作,即在45℃以0.3C的充电倍率通过恒电压恒电流(CC-CV)方式充电至4.2V(截止条件:0.02C),以1C的放电倍率通过恒电流(CC)方式放电至3.0V,测定初始容量C0。

[0244] 进而,在45℃环境下,重复进行同样的充放电操作,测定300个循环后的容量C1。然后,算出容量保持率 $\Delta C = (C1/C0) \times 100(\%)$,用以下的基准进行评价。该容量保持率的值越高,则表示放电容量的下降越少、二次电池的高温循环特性越优异。

[0245] A:容量保持率 ΔC 为75%以上

[0246] B:容量保持率 ΔC 为60%以上且小于75%

[0247] C:容量保持率 ΔC 小于60%

[0248] (实施例1)

[0249] <包含水溶性聚合物的水溶液的制备>

[0250] 在带有胶塞的2L烧瓶中投入1267g的离子交换水和34g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液,加热至温度40℃,用流量100mL/分钟的氮气置换烧瓶内部。接着,将224g(86.0%)的作为含酰胺基单体的丙烯酰胺、23g(9.0%)的作为含酸基单体的丙烯酸、13g(5.0%)的作为交联性单体的甲基丙烯酸缩水甘油酯混合,用注射器注入到烧瓶内。其后,用注射器向烧瓶内追加36g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液,将反应温度设定为60℃。两个小时后,为了进一步提高反应转化率,追加18g的作为聚合引发剂的过硫

酸铵的5.0%水溶液和17g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液。再两个小时后,追加18g的作为聚合引发剂的过硫酸铵的5.0%水溶液和17g的作为聚合促进剂的L-抗坏血酸的2.0%水溶液。两个小时后,在烧瓶中加入6.8g的作为反应终止剂的亚硝酸钠5%水溶液,进行搅拌。其后,将上述烧瓶冷却至40℃,使其成为空气气氛,使用8%氢氧化锂水溶液使体系中的pH成为8.0,制备包含水溶性聚合物A的水溶液。

[0251] 然后,测定得到的水溶性聚合物A的重均分子量。结果示于表1。

[0252] <二次电池功能层用组合物的制备>

[0253] 使用作为非导电性颗粒的勃姆石A颗粒(Nabaltec公司制,产品名“ACTILOX 200SM”,体积平均粒径:0.3 μm , BET比表面积:17m²/g)、和作为分散剂的聚丙烯酸铵(东亚合成株式会社制,产品名“ARON A30SL”)。

[0254] 将100份的非导电性颗粒、1.0份的分散剂以及离子交换水混合,用珠磨机(芦泽精美技术株式会社制,产品名“LMZ015”)处理1小时,得到分散液。进而,将以固体成分计2.5份的如上述那样得到的包含水溶性聚合物的水溶液和0.2份的作为表面活性剂的聚氧亚烷基二醇系表面活性剂(圣诺普科株式会社制,产品名“NOPTEx ED-052”)混合,制备固体成分浓度为40%的功能层用组合物。

[0255] 使用像这样得到的功能层用组合物来求出功能层用组合物的填充率。然后,根据得到的功能层用组合物的填充率、非导电性颗粒的BET比表面积,评价参数P(=功能层用组合物的填充率/Log(BET比表面积))、功能层用组合物的黏度、功能层用组合物的分散稳定性以及功能层用组合物的涂敷性。结果示于表1。

[0256] <二次电池用间隔件的制作>

[0257] 准备聚乙烯制的间隔件基材(旭化成株式会社制,产品名“ND412”,厚度:12 μm)作为间隔件基材。使用凹版涂敷机以10m/分钟的速度将上述中制备的功能层用组合物涂敷于该间隔件基材的单面,接着用50℃的干燥炉使其干燥,得到在间隔件基材的单面具有功能层的带功能层的间隔件(功能层的厚度:2 μm)。

[0258] 将这样得到的带功能层的间隔件用作二次电池用间隔件,评价功能层的耐热收缩性和含水分量。结果示于表1。

[0259] <负极的制作>

[0260] 在带搅拌机的5MPa耐压容器中放入33份的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯、3.5份的作为含羧酸基单体的衣康酸、63.5份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯、0.4份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、150份的离子交换水以及0.5份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,充分搅拌后,加热至50℃,引发聚合。在聚合转化率达到96%的时刻进行冷却,终止聚合反应,得到包含颗粒状的黏结剂(苯乙烯-丁二烯共聚物)的混合物。在上述混合物中添加5%氢氧化钠水溶液,调节pH至8后,通过加热减压蒸馏除去未反应单体。其后,将混合物冷却至30℃以下,得到包含负极用黏结材料的水分散液。

[0261] 在行星式搅拌机中投入48.75份的作为负极活性物质的人造石墨(理论容量:360mAh/g)和48.75份的天然石墨(理论容量:360mAh/g)、以及1份(固体成分相当量)的作为增稠剂的羧甲基纤维素。进而,用离子交换水稀释至固体成分浓度成为60%,其后,以转速45rpm混炼60分钟。其后,投入以固体成分相当量计为1.5份的如上述那样得到的包含负极用黏结材料的水分散液,以转速40rpm混炼40分钟。然后,以使黏度成为3000 $\pm$ 500mPa $\cdot$ s(B

型黏度计,在25℃、60rpm测定)的方式加入离子交换水,由此制备负极复合材料层用浆料组合物。

[0262] 用缺角轮涂布机将上述的负极复合材料层用浆料组合物以涂敷量成为 $11 \pm 0.5 \text{ mg/cm}^2$ 的方式涂敷于作为集流体的厚度 $15 \mu\text{m}$ 的铜箔表面。其后,将涂敷有负极复合材料层用浆料组合物的铜箔以400mm/分钟的速度在温度80℃的烘箱内运送2分钟,再在温度110℃的烘箱内运送2分钟,由此使铜箔上的浆料组合物干燥,得到在集流体上形成有负极复合材料层的负极原材料。

[0263] 其后,将制作的负极原材料的负极复合材料层侧在温度 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 的环境下,以线压11t(吨)的条件进行辊压,得到负极复合材料层密度为 1.60 g/cm^3 的负极。

[0264] <正极的制作>

[0265] 在行星式搅拌机中添加96份的作为正极活性物质的Co-Ni-Mn的锂复合氧化物系的活性物质NMC532($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)、2份的作为导电材料的乙炔黑(电化株式会社制,产品名“HS-100”)、2份的作为黏结材料的聚偏二氟乙烯(株式会社吴羽化学制,产品名“KF-1100”),进而,以使总固体成分浓度成为67%的方式加入作为分散介质的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)进行混合,制备正极复合材料层用浆料组合物。

[0266] 接着,使用缺角轮涂布机将得到的正极复合材料层用浆料组合物以使涂敷量成为 $20 \pm 0.5 \text{ mg/cm}^2$ 的方式涂敷于作为集流体的厚度 $20 \mu\text{m}$ 的铝箔上。

[0267] 进而,以200mm/分钟的速度在温度90℃的烘箱内运送2分钟,再在温度120℃的烘箱内运送2分钟,由此使铝箔上的浆料组合物干燥,得到在集流体上形成有正极复合材料层的正极原材料。

[0268] 其后,将制作的正极原材料的正极复合材料层侧在温度 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 的环境下,以线压14t(吨)的条件进行辊压,得到正极复合材料层密度为 3.20 g/cm^3 的正极。

[0269] <锂离子二次电池的制作>

[0270] 切取上述得到的压制后的正极和负极、以及二次电池用间隔件。然后,将切取的二次电池用间隔件的功能层侧的面朝向切取的压制后的正极的正极复合材料层并配置在其上。进而,将切取的压制后的负极的负极复合材料层的面朝向不与配置的二次电池用间隔件的正极接触的未涂覆的面并配置在其上,得到电池构件层叠体(正极/功能层/间隔件基材/负极)。

[0271] 接着,使用作为电池外包装的铝包装材料外包装将得到的层叠体进行包装,以不残留空气的方式注入电解液(溶剂:碳酸亚乙酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)=30/70(重量比)、电解质:浓度 1 mol/L 的 LiPF_6 、添加剂:碳酸亚乙烯酯2体积%(溶剂比))。然后,在温度 150°C 对该铝包装材料外包装的开口进行热封,将铝包装材料外包装密封封口,制造40mAh的层叠型锂离子二次电池。

[0272] 使用该锂离子二次电池,评价高温循环特性。结果示于表1。

[0273] (实施例2,3)

[0274] 在实施例1的包含水溶性聚合物的水溶液的制备中,以使得到的水溶性聚合物中的各种单体单元的含有比例成为如表1所示的比例的方式,变更使用的丙烯酰胺、丙烯酸以及甲基丙烯酸缩水甘油酯的量。除此以外,与实施例1同样地进行,制备包含水溶性聚合物B的水溶液(实施例2)以及包含水溶性聚合物C的水溶液(实施例3)。然后,使用包含水溶性聚

合物B的水溶液(实施例2)以及包含水溶液聚合物C的水溶液(实施例3)来代替包含水溶性聚合物A的水溶液,除此以外,与实施例1同样地进行,准备和制作功能层用组合物、二次电池用间隔件、负极、正极以及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0275] (实施例4)

[0276] 在实施例1的包含水溶性聚合物的水溶液的制备中,使用13g (5.0%)的N-羟甲基丙烯酰胺来代替甲基丙烯酸缩水甘油酯作为交联性单体,制备包含水溶性聚合物D的水溶液。然后,使用包含水溶性聚合物D的水溶液来代替包含水溶性聚合物A的水溶液,除此以外,与实施例1同样地进行,准备和制作功能层用组合物、二次电池用间隔件、负极、正极以及二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0277] (实施例5~7)

[0278] 在实施例1的功能层用组合物的制备中,分别使用以下颗粒来代替勃姆石A颗粒作为非导电性颗粒:在实施例5中使用氧化铝A颗粒(实施例5:住友化学株式会社制,产品名“AKP-20”,体积平均粒径:0.42 μm ,BET比表面积:4.6 m^2/g);在实施例6中使用氧化铝B颗粒(住友化学株式会社制,产品名“AKP-53”,体积平均粒径:0.17 μm ,BET比表面积:13.7 m^2/g);在实施例7中使用硫酸钡颗粒(竹原化学株式会社制,产品名“TS-2”,体积平均粒径:0.36 μm ,BET比表面积:7.5 m^2/g)。除此以外,与实施例1同样地进行,准备和制作功能层用组合物、二次电池用间隔件、负极、正极以及二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0279] (比较例1)

[0280] 在实施例1的包含水溶性聚合物的水溶液的制备中,以使得到的水溶性聚合物中的各种单体单元的含有比例成为表1所示的比例的方式,变更使用的丙烯酰胺和丙烯酸的数量,并且不使用甲基丙烯酸缩水甘油酯,由此制备包含水溶性聚合物E的水溶液。然后使用包含水溶性聚合物E的水溶液来代替包含水溶性聚合物A的水溶液,除此以外,与实施例1同样地进行,准备和制作功能层用组合物、二次电池用间隔件、负极、正极以及二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0281] (比较例2~3)

[0282] 在实施例1的功能层用组合物的制备中,分别使用以下颗粒来代替勃姆石A颗粒作为非导电性颗粒:在比较例2中使用勃姆石B颗粒(Nabaltec公司制,产品名“APYRAL AOH 60”,体积平均粒径:0.9 μm ,BET比表面积:6 m^2/g);在比较例3中使用勃姆石C颗粒(Nabaltec公司制,产品名“APYRAL AOH EXK 012-20”,体积平均粒径:0.12 μm ,BET比表面积:45 m^2/g)。除此以外,与实施例1同样地进行,准备和制作功能层用组合物、二次电池用间隔件、负极、正极以及二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定和评价。结果示于表1。

[0283] [表1]

[0284]

功能层用组合	水溶性聚合物	种类		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2	比较例3		
		组成	含酰胺基单体单元	AAAm	AAAm	AAAm	AAAm	AAAm	AAAm	AAAm	AAAm	AAAm	AAAm	AAAm	
			含有比例[质量%]	86.0	82.0	88.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	88.0	86.0	86.0
			种类	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
			含酸性基团单体单元	9.0	8.0	13.9	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	2.0	9.0	9.0
功能层用组合	水溶性聚合物	种类	GMA	GMA	GMA	NMA	GMA	GMA	GMA	GMA	-	GMA	GMA		
		含有比例[质量%]	5.0	10.0	0.1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	-	5.0	5.0	
		重均分子量(Mw)[-]	300,000	800,000	50,000	350,000	300,000	300,000	300,000	300,000	300,000	40,000	300,000	300,000	
		配含量[质量份]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
		非导电性颗粒	种类	勃姆石A	勃姆石A	勃姆石A	勃姆石A	氧化铝A	氟化铝B	硫酸钡	勃姆石B	勃姆石A	勃姆石B	勃姆石C	
分散剂	非导电性颗粒	体积平均粒径[μm]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.42	0.17	0.36	0.3	0.3	0.3	0.12		
		BET比表面积[m ² /g]	17	17	17	17	4.8	13.7	7.5	7.5	17	6	45	100	
		配合量[质量份]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
		种类	PAA	PAA	PAA	PAA	PAA	PAA	PAA	PAA	PAA	PAA	PAA	PAA	
		配合量[质量份]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
表面活性剂	分散剂	种类	EO-PQ	EO-PQ	EO-PQ	EO-PQ	EO-PQ	EO-PQ	EO-PQ	EO-PQ	EO-PQ	EO-PQ	EO-PQ		
		配合量[质量份]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
		粘度[mPa·s]	183	220	161	185	183	183	184	184	148	166	221	221	
		参数P (=功能层用组合物的填充率(Log(BET比表面积)) [-])	40	40	40	40	36	42.4	38	25	33	25	34	34	
		功能层用组合物的分散稳定性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	
评价	功能层用组合物	功能层用组合物的涂敷性	A	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	
		功能层的耐热收缩性	A	A	B	A	B	A	A	A	C	C	A	A	
		功能层的含水量	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	C	
		二次电池的高温循环特性	A	A	B	A	B	B	A	A	C	C	C	C	

- [0285] 另外,表1中,
- [0286] “AAm”表示丙烯酸酰胺单元,
- [0287] “AA”表示丙烯酸单元,

[0288] “GMA”表示甲基丙烯酸缩水甘油酯单元，

[0289] “NMA”表示N-羟甲基丙烯酰胺单元，

[0290] “PAA”表示聚丙烯酸铵，

[0291] “EO • PO”表示聚氧亚烷基二醇系表面活性剂。

[0292] 由表1可知,当使用实施例1~7的功能层用组合物时,能够得到耐热收缩性优异且功能层中的残留水分量少的功能层。此外,可知,具有使用实施例1~7的功能层用组合物形成的二次电池用间隔件的二次电池的高温循环特性优异。

[0293] 另一方面,由表1可知,当使用比较例1~3的功能层用组合物时,不能得到耐热收缩性优异且功能层中的残留水分量少的功能层。此外,可知,具有使用比较例1~3的功能层用组合物形成的二次电池用间隔件的二次电池的高温循环特性降低。

[0294] 产业上的可利用性

[0295] 根据本发明,能够提供能形成耐热收缩性优异且含水量少的非水系二次电池用功能层的二次电池功能层用组合物。

[0296] 此外,根据本发明,能够提供能够使二次电池发挥优异的高温循环特性的二次电池用功能层和二次电池用间隔件。

[0297] 而且,根据本发明,能够提供高温循环特性优异的二次电池。