



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103155219 A

(43) 申请公布日 2013.06.12

(21) 申请号 201180049820.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011.10.21

H01M 2/16 (2006.01)

(30) 优先权数据

2011-086388 2011.04.08 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.04.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/074258 2011.10.21

(87) PCT申请的公布数据

W02012/137375 JA 2012.10.11

(71) 申请人 帝人株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 西川聪

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 陈剑华 苗莹

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

非水系二次电池用隔膜及非水系二次电池

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种非水系二次电池用隔膜,其与电极的粘合性优异,在与电极粘合后也能够确保充分的离子透过性,具有能够充分耐热压的力学物性和均匀多孔结构的粘合性多孔层。本发明的非水系二次电池用隔膜的特征在于,具备多孔基材、以及在上述多孔基材的至少一面形成的含有聚偏氟乙烯系树脂的粘合性多孔层,上述粘合性多孔层的空孔率为30~60%,且平均孔径为1~100nm。

1. 非水系二次电池用隔膜,其特征在于,具备多孔基材、以及在所述多孔基材的至少一面形成的含有聚偏氟乙烯系树脂的粘合性多孔层,

所述粘合性多孔层的空孔率为 30%~60%,且平均孔径为 1nm~100nm。

2. 根据权利要求 1 所述的非水系二次电池用隔膜,其特征在于,所述粘合性多孔层的空孔率为 30%~50%,

所述聚偏氟乙烯系树脂含有 98mol% 以上的偏氟乙烯。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的非水系二次电池用隔膜,其特征在于,在所述多孔基材的一面上形成的所述粘合性多孔层的重量为 $0.5\text{g}/\text{m}^2 \sim 1.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,其特征在于,所述粘合性多孔层形成在所述多孔基材的表面和背面。

5. 根据权利要求 4 所述的非水系二次电池用隔膜,其特征在于,在所述多孔基材的两面形成的所述粘合性多孔层的两面的总重量为 $1.0\text{g}/\text{m}^2 \sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$,

所述粘合性多孔层的一面侧的重量与另一面侧的重量之差相对于两面总重量在 20% 以下。

6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,其特征在于,所述多孔基材为含有聚乙烯的聚烯烃微多孔膜。

7. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,其特征在于,所述多孔基材为含有聚乙烯和聚丙烯的聚烯烃微多孔膜。

8. 根据权利要求 7 所述的非水系二次电池用隔膜,其特征在于,所述聚烯烃微多孔膜为至少 2 层以上的结构,该 2 层中的一层含有聚乙烯,另一层含有聚丙烯。

9. 非水系二次电池,其使用权利要求 1~8 中任一项所述的隔膜。

非水系二次电池用隔膜及非水系二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水系二次电池用隔膜及非水系二次电池。

背景技术

[0002] 以锂离子二次电池为代表的非水系二次电池被广泛地用作笔记本电脑、手机、数码相机、摄像放像机等便携式电子设备的电源。此外,近年来,由于具有高能量密度这样的特征,这些电池在汽车等的应用也在研究中。

[0003] 伴随着便携式电子设备的小型化、轻量化,非水系二次电池外包装在简约化。起初,使用不锈钢电池罐作为外包装,但随后开发出了铝罐外包装,现在还开发出了铝复合包装的软外包装。使用铝复合软外包装时,外包装柔软,因此,伴随着充放电,电极与隔膜之间有时会有间隙形成,存在循环寿命变差这样的技术课题。从解决该课题的观点出发,将电极与隔膜进行粘合的技术是重要的,已有很多技术提案。

[0004] 作为其中的一个提案,已知有使用将由聚偏氟乙烯系树脂构成的多孔层(以下,也称为粘合性多孔层)成型于作为以往隔膜的聚烯烃微多孔膜上而得的隔膜的技术(例如参见专利文献1)。就粘合性多孔层而言,若在含有电解液的状态下重叠在电极上并热压,则能够使电极与隔膜良好地接合,起到粘合剂的作用。因此,能够改善软包装电池的循环寿命。

[0005] 另外,在使用以往金属罐外包装来制作电池的情况下,将电极与隔膜在重合的状态下进行卷绕来制作电池元件,将该元件与电解液一起封入金属罐外装内,制成电池。另一方面,在使用上述专利文献1这样的隔膜来制作软包装电池的情况下,按与上述金属罐外包装电池同样的方法制作电池元件,将其与电解液一起封入软外包装装内,最后加入热压工序,制成电池。由此,在使用如上所述的具有粘合性多孔层的隔膜的情况下,能够按与上述金属罐外装电池同样的方法制作电池元件,因此还具有无需对以往金属罐外包装电池的制造工序加以大幅变更的优点。

[0006] 从上述背景出发,就聚烯烃微多孔膜上层叠有粘合性多孔层的隔膜而言,过去已有各种技术提案。例如,在专利文献1中,从确保充分的粘合性与兼顾离子透过性这样的观点出发,着眼于聚偏氟乙烯系树脂层的多孔结构与厚度,提出了新的技术方案。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特许第4127989号公报

发明内容

[0010] 但是,一般的非水系二次电池的正极或者负极由集电极与在该集电极上形成的含有电极活性物质及粘合树脂的活性物质层所构成。而且,上述粘合性多孔层在通过热压与电极接合的情况下,会与电极中的粘合树脂粘合。因此,为了确保更良好的粘合性,优选电极内的粘合树脂量多。

[0011] 然而,为了进一步提高电池的能量密度,有必要提高电极中的活性物质的含量,优

选粘合树脂含量少。因此,在现有技术中为了确保充分的粘合性,有必要在更高的温度、更高的压力之类的严格条件下进行热压。而且,在现有技术中,在这样的严格条件下进行热压时,存在由聚偏氟乙烯系树脂构成的粘合性多孔层的多孔结构崩塌的问题。因此,热压工序后的离子透过性会不充分,难以获得良好的电池特性。

[0012] 另外,以往用于电极的粘合树脂通常为聚偏氟乙烯系树脂,与此相对,近年来应用苯乙烯-丁二烯橡胶的情况也在增加。对于这样的使用苯乙烯-丁二烯橡胶的电极,若用以往的具备粘合性多孔层的隔膜,则难以兼顾离子透过性与粘合性而获得充分的电池特性。

[0013] 例如,在专利文献1所记载的隔膜中,由聚偏氟乙烯系树脂构成的多孔层的空孔率为50~90%,空孔率非常高。然而,具有这样高的空孔率的粘合性多孔层存在着在严酷的粘合条件下实施热压工序时会由于力学物性不充分而导致多孔结构崩塌之类的问题。此外,该粘合性多孔层的表面散布有孔径0.05~10 μm 的孔。然而,对于这样不均匀的表面孔结构,在减少电极的粘合树脂的量且缓和热压条件的情况下,难以兼顾与电极的粘合性、离子透过性及电池的循环特性。

[0014] 从这样的背景出发,本发明的目的在于提供一种非水系二次电池用隔膜,其与现有技术相比,与电极的粘合性优异,在与电极粘合后也能够确保充分的离子透过性,具有能够充分耐受热压的力学物性和均匀多孔结构的粘合性多孔层。

[0015] 本发明为了解决上述课题,采用以下构成。

[0016] 1、一种非水系二次电池用隔膜,其特征在于,具备多孔基材以及在所述多孔基材的至少一面形成的含有聚偏氟乙烯系树脂的粘合性多孔层,

[0017] 其中,所述粘合性多孔层的空孔率为30%~60%,且平均孔径为1nm~100nm。

[0018] 2、根据上述1所述的非水系二次电池用隔膜,其特征在于,所述粘合性多孔层的空孔率为30%~50%,

[0019] 所述聚偏氟乙烯系树脂含有98mol%以上的偏氟乙烯。

[0020] 3、根据上述1或2所述的非水系二次电池用隔膜,其特征在于,在所述多孔基材的一面形成的所述粘合性多孔层的重量为0.5g/m²~1.5g/m²。

[0021] 4、根据上述1~3中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,其特征在于,所述粘合性多孔层形成在所述多孔基材的表面和背面。

[0022] 5、根据上述4所述的非水系二次电池用隔膜,其特征在于,在所述多孔基材的两面形成的所述粘合性多孔层的两面的总重量为1.0g/m²~3.0g/m²,

[0023] 所述粘合性多孔层的一面侧的重量与另一面侧的重量之差相对于两面总重量为20%以下。

[0024] 6、根据上述1~5中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,其特征在于,所述多孔基材为含有聚乙烯的聚烯烃微多孔膜。

[0025] 7、根据上述1~5中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,其特征在于,所述多孔基材为含有聚乙烯与聚丙烯的聚烯烃微多孔膜。

[0026] 8、根据上述7所述的非水系二次电池用隔膜,其特征在于,所述聚烯烃微多孔膜为至少2层以上的结构,该2层中的一层含有聚乙烯,另一层含有聚丙烯。

[0027] 9、一种非水系二次电池,其使用上述1~8中任一项所述的隔膜。

[0028] 根据本发明,能够提供一种非水系二次电池用隔膜,其与现有技术相比,与电极的

粘合性优异,在与电极粘合后也能够确保充分的离子透过性,具有能够充分耐受热压的力学物性和均匀多孔结构的粘合性多孔层。使用这样的本发明的隔膜,能够提供能量密度高、高性能的铝复合外包装的非水系二次电池。

具体实施方式

[0029] 本发明的非水系二次电池用隔膜的特征在于,具备多孔基材以及在上述多孔基材的至少一面形成的含有聚偏氟乙烯系树脂的粘合性多孔层,上述粘合性多孔层的空孔率为30%~60%,且平均孔径为1nm~100nm。以下,对本发明进行详细说明。应予说明,以下在数值范围中示出“~”的数值范围是指包含上限值及下限值的数值范围。

[0030] (多孔基材)

[0031] 在本发明中,所谓多孔基材是指内部具有空孔或空隙的基材。作为这样的基材,可列举出微多孔膜,无纺布、纸状片材等纤维状物构成的多孔性片材,或者在微多孔膜、多孔性片材上层叠1层以上的其它多孔性层而得的复合多孔片材等。应予说明,所谓微多孔膜是指为内部具有多个微孔且这些微孔连接的结构,气体或者液体能够从一面通到另一面的膜。

[0032] 构成多孔基材的材料能够使用具有电绝缘性的有机材料或者无机材料中的任一种。从对基材赋予关断功能的观点出发,特别优选使用热塑性树脂作为基材的构成材料。在此,所谓关断功能是指在电池温度升高的情况下,热塑性树脂会熔化并阻塞多孔基材的孔,从而截断离子的移动、防止电池热失控的功能。作为热塑性树脂,优选熔点低于200℃的热塑性树脂,特别优选聚烯烃。

[0033] 作为使用聚烯烃的多孔基材,优选聚烯烃微多孔膜。作为聚烯烃微多孔膜,可使用具有充分的力学物性与离子透过性的适用于以往的非水系二次电池用隔膜的聚烯烃微多孔膜。而且,就聚烯烃微多孔膜而言,从具有上述关断功能这样的观点出发,优选含有聚乙烯,作为聚乙烯的含量,优选在95重量%以上。

[0034] 另外,从赋予在暴露于高温时不容易破膜的程度的耐热性的观点出发,优选含有聚乙烯与聚丙烯的聚烯烃微多孔膜。作为这样的聚烯烃微多孔膜,可举出聚乙烯与聚丙烯在1张片材中混杂的微多孔膜。在这样的微多孔膜中,从兼顾关断功能与耐热性的观点出发,优选含有95重量%以上的聚乙烯与5重量%以下的聚丙烯。另外,从兼顾关断功能与耐热性的观点出发,还优选聚烯烃微多孔膜为至少2层以上的结构且为该2层中的一层含有聚乙烯、另一层含有聚丙烯的层叠结构的聚烯烃微多孔膜。

[0035] 聚烯烃的重均分子量优选10万~500万。若重均分子量小于10万,则有时难以确保充分的力学物性。另外,若大于500万,则有时关断特性变差,有时成型变得困难。

[0036] 这样的聚烯烃微多孔膜例如可通过以下方法制造。即,可举出如下方法:依次实施(i)将熔融的聚烯烃树脂从T型模挤出、制成片材的工序、(ii)对上述片材实施结晶化处理的工序、(iii)拉伸片材的工序、及(iv)将片材进行热处理的工序,形成微多孔膜。另外,还可举出如下方法等:依次实施(i)将聚烯烃树脂与液体石蜡等增塑剂一起熔融,将其从T型模挤出,再将其冷却、制成片材的工序、(ii)拉伸片材的工序、(iii)从片材提取增塑剂的工序、及(iv)对片材进行热处理的工序,形成微多孔膜。

[0037] 作为由纤维状物构成的多孔性片材,可使用由包括聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚

酯、聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃,芳香族聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚砜、聚砜、聚醚酮、聚醚酰亚胺等耐热性高分子等纤维状物,或者这些纤维状物的混合物构成的多孔性片材。

[0038] 作为复合多孔片材,可采用在由微多孔膜、由纤维状物构成的多孔性片材上层叠功能层而得的构成。从可利用功能层而附加进一步的功能的方面出发,优选这样的复合多孔片材。作为功能层,例如从赋予耐热性的观点出发,可使用由耐热性树脂构成的多孔层、由耐热性树脂及无机填料构成的多孔层。作为耐热性树脂,可举出选自芳香族聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚砜、聚砜、聚醚酮、及聚醚酰亚胺中的1种或2种以上的耐热性高分子。作为无机填料,可良好地使用氧化铝等金属氧化物、氢氧化镁等金属氢氧化物等。其中,作为复合化的方法,可举出对多孔性片材涂覆功能层的方法、用粘合剂进行接合的方法、热压合的方法等。

[0039] 在本发明中,从获得良好的力学物性与内部电阻的观点出发,多孔基材的膜厚优选在 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ 的范围。从防止电池短路、获得充分的离子透过性的观点出发,多孔基材的Gurley值(JISP8117)优选在 $50 \sim 800$ 秒/100cc的范围内。从使制造成品率提高的观点出发,多孔基材的穿刺强度优选在300g以上。

[0040] (聚偏氟乙烯系树脂)

[0041] 在本发明的非水系二次电池用隔膜中,应用聚偏氟乙烯系树脂。作为聚偏氟乙烯系树脂,可使用偏氟乙烯的均聚物(即聚偏氟乙烯)、偏氟乙烯与其它能够共聚的单体的共聚物、或者它们的混合物。作为能够与偏氟乙烯共聚的单体,例如可使用四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、三氯乙烯或者氟乙烯等的一种或两种以上。这样的聚偏氟乙烯系树脂可通过乳液聚合或悬浮聚合而得到。

[0042] 本发明的非水系二次电池用隔膜中使用的聚偏氟乙烯系树脂优选含有98mol%以上的作为其构成单元的偏氟乙烯。在偏氟乙烯含量在98mol%以上的情况下,即使在严酷的热压条件下,也能够确保更充分的力学物性与耐热性。

[0043] 本发明中使用的聚偏氟乙烯系树脂的重均分子量优选在30万~300万的范围内。30万~200万的范围更佳,50万~150万的范围尤佳。若重均分子量小于30万,则粘合性多孔层有时不具有能够耐受与电极的粘合工序的程度的力学物性,且有时得不到充分的粘合性。另外,若重均分子量大于300万,则含有树脂的浆料的粘度高,导致粘合性多孔层难以成型,或有时无法在粘合性多孔层中形成良好的晶体,难以得到合适的多孔结构,因而不适宜。

[0044] (粘合性多孔层)

[0045] 在本发明中,粘合性多孔层的多孔结构是重要的技术要素。其多孔结构的空孔率为30~60%,且平均孔径为 $1 \sim 100\text{nm}$ 。在此,所谓粘合性多孔层是指如下多孔层:含有聚偏氟乙烯系树脂,为内部具有多个微孔且这些微孔连接的结构,气体或者液体可从一面流通到另一面。另外,平均孔径是使用由氮气吸附量算出的粘合性多孔层的空孔表面积 S 和由空孔率算出的粘合性多孔层的空孔体积 V 并假定所有的孔为圆柱状,由以下的式1算出。

[0046] $d = 4 \times V / S \dots$ (式1)

[0047] d :粘合性多孔层的平均孔径

[0048] V :粘合性多孔层的空孔体积

[0049] S :粘合性多孔层的空孔表面积

[0050] 为了求出粘合性多孔层的空孔表面积 S , 首先, 测出在氮气吸附法中使用的多孔基材的比表面积 (m^2/g) 和形成有粘合性多孔层的复合膜的比表面积 (m^2/g)。然后, 将各自的单位面积重量 (g/m^2) 与各自的比表面积相乘, 求出片材的每单位面积的空孔表面积, 从复合膜的空孔表面积减去多孔基材的空孔表面积, 从而求出粘合性多孔层的空孔表面积 S 。

[0051] 在本发明中, 粘合性多孔层的空孔率为 30 ~ 60%。若粘合性多孔层的空孔率为 30% 以上, 则可得到良好的离子透过性, 能够获得充分的电池特性。若粘合性多孔层的空孔率为 60% 以下, 则能够获得在热压工序中使之与电极粘合时多孔结构不会崩塌的程度的充分的力学物性。另外, 若空孔率为 60% 以下, 则表面开孔率低, 具有粘合功能的聚偏氟乙烯系树脂所占的面积增加, 因此能够确保充分的粘合力。此外, 若粘合性多孔层的空孔率为 30 ~ 50%, 则更加优选。

[0052] 在本发明中, 粘合性多孔层的平均孔径为 1 ~ 100nm。若粘合性多孔层的平均孔径为 100nm 以下, 则易于形成均匀的空孔均匀分散的多孔结构, 与电极粘合的点均匀分散, 因此能够获得良好的粘合性。另外, 在该情况下, 离子的移动也均匀, 因此能够获得充分的循环特性, 进而可得到良好的负荷特性。另一方面, 就平均孔径而言, 从均匀性的观点出发, 优选尽可能小, 但是实际上难以形成小于 1nm 的多孔结构。另外, 使电解液浸渗粘合性多孔层时, 聚偏氟乙烯系树脂虽会膨润, 但是若平均孔径过小, 则会因膨润而导致孔闭塞, 阻碍离子透过性。从这样的观点出发, 平均孔径优选为 1nm 以上。此外, 若粘合性多孔层的平均孔径为 20 ~ 100nm, 则更优选。

[0053] 上述电解液所致的膨润还会视聚偏氟乙烯系树脂的种类、电解液的组成而异, 由膨润引起的不良状况的程度也会不同。若着眼于聚偏氟乙烯系树脂, 例如使用含有大量六氟丙烯之类的共聚成分的共聚物时, 聚偏氟乙烯系树脂易于膨润。因此, 在本发明中, 在 1 ~ 100nm 的平均孔径的范围内, 优选选择不会引起由上述膨润导致的不良状况的聚偏氟乙烯系树脂。从这样的观点出发, 优选使用含有 98mol% 以上的偏氟乙烯的聚偏氟乙烯系树脂。

[0054] 另外, 若着眼于电解液, 例如使用介电常数高的碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯之类的环状碳酸酯的含量高的电解液时, 聚偏氟乙烯系树脂易于膨润。其结果是, 由上述膨润导致的不良状况也容易发生。从这点出发, 若使用含有 98mol% 以上的偏氟乙烯的聚偏氟乙烯系树脂, 则即使在使用仅由环状碳酸酯构成的电解液的情况下, 也可获得充分的离子透过性, 并可获得良好的电池性能, 因此优选。

[0055] 本发明中的粘合性多孔层的特征在于, 虽然具有作为非水系二次电池用隔膜而言适当的空孔率, 但是与以往的多孔层相比, 其平均孔径非常小。这意味着微细的多孔结构发达并均匀。根据这样的多孔结构, 如上所述, 在隔膜与电极的界面中的离子移动变得更加均匀, 从而可得到均匀的电极反应。因此, 可得到电池的负荷特性、循环特性提高的效果。另外, 由于聚偏氟乙烯系树脂在隔膜表面均匀地分布, 因此与电极的粘合性更加良好。

[0056] 此外, 本发明的多孔结构还使多孔基材与粘合性多孔层的界面中的离子迁移变得良好。一般而言, 层叠型隔膜的 2 层间的界面容易发生堵塞, 离子迁移容易下降, 因此有时难以获得良好的电池特性。然而, 在本发明中的粘合性多孔层中, 微细的多孔结构发达、均匀, 且其孔数比较多。因此, 能够良好地连接多孔基材的孔与粘合性多孔层的孔的概率高, 从而还能够显著抑制界面堵塞。

[0057] 如上所述,在本发明的隔膜中,粘合性多孔层具有对热压也能够充分耐受的充分的力学物性和均匀的多孔结构。因此,即使在减少电极的粘合树脂量且缓和热压条件的情况下,也可获得与现有技术相比优异的粘合性,在与电极粘合后也能够确保充分的离子透过性。因此,使用这种隔膜,能够提供能量密度高、高性能的铝复合外包装的非水系二次电池。

[0058] 为了获得如本发明这样的粘合性多孔层,例如可列举出使用重均分子量高的聚偏氟乙烯系树脂的方法,具体而言,优选应用 60 万以上、优选 100 万以上的聚偏氟乙烯系树脂。另外,也可列举出提高聚偏氟乙烯系树脂中的偏氟乙烯含量的方法,具体而言,优选使用含有 98mol% 以上的偏氟乙烯的聚偏氟乙烯系树脂。另外,也可列举出进一步降低凝固浴的温度而形成微细的空孔的方法等。

[0059] 此外,在粘合性多孔层中,在不阻碍本发明的效果的范围内,也可加入由无机物或者有机物构成的填料、其它添加物。通过加入这样的填料,可改善隔膜的滑动性、耐热性。作为无机填料,例如可使用氧化铝等金属氧化物、氢氧化镁等金属氢氧化物等。作为有机填料,例如可使用丙烯酸树脂等。

[0060] (非水系二次电池用隔膜)

[0061] 如上所述,本发明的非水系二次电池用隔膜具备多孔基材、以及在多孔基材的至少一面形成的含有聚偏氟乙烯系树脂的粘合性多孔层。在此,粘合性多孔层为在含有电解液的状态下通过热压与电极与粘合的粘合层,因此有必要作为隔膜的最外层而存在。当然,从循环寿命的观点出发,优选使正极及负极两者与隔膜进行粘合,因此优选在多孔基材的表面和背面形成粘合性多孔层。

[0062] 在本发明中,从离子透过性的观点出发,粘合性多孔层优选为充分多孔化的结构。具体而言,优选所用多孔基材的 Gurley 值与形成粘合性多孔层后的复合隔膜的 Gurley 值之差在 300 秒/100cc 以下,更优选在 150 秒/100cc 以下,尤其优选在 100 秒/100cc 以下。在该差高于 300 秒/100cc 的情况下,有时粘合性多孔层过于致密而阻碍离子透过,得不到充分的电池的特性。

[0063] 从获得充分的电池性能的观点出发,本发明的非水系二次电池用隔膜的 Gurley 值优选在 50 秒/100cc ~ 800 秒/100cc 的范围内。

[0064] 从良好地获得本发明的效果与隔膜的力学物性的观点出发,非水系二次电池用隔膜的空孔率优选在 30% ~ 60% 的范围内。

[0065] 就该聚偏氟乙烯系树脂的重量而言,从与电极的粘合性、离子透过性及电池的负荷特性的观点出发,优选在一个面上的树脂重量在 $0.5\text{g}/\text{m}^2 \sim 1.5\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内。在表背两面形成粘合性多孔层时,聚偏氟乙烯系树脂的总重量优选为 $1.0\text{g}/\text{m}^2 \sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0066] 在本发明中,在多孔基材的两面形成粘合性多孔层时,其表面和背面的重量差也是重要的。具体而言,优选在多孔基材的表面和背面形成的粘合性多孔层两面的总重量为 $1.0 \sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$,粘合性多孔层的一面侧的重量与另一面侧的重量之差相对于两面总重量在 20% 以下。若其超过 20%,则有时翘曲会变得显著,还存在影响操作或循环特性下降的情况。

[0067] 在本发明中,从确保良好的离子透过性的观点出发,非水系二次电池用隔膜的曲折系数(tortuosity)优选在 1.5 ~ 2.5 的范围内。从机械强度与能量密度的观点出发,非

水系二次电池用隔膜的膜厚优选为 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ 。作为粘合性多孔层的单面的膜厚,从确保粘合性与良好的离子透过性的观点出发,优选为 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 。从循环特性的观点出发,粘合性多孔层中的聚偏氟乙烯系树脂的纤丝绸(fibril)直径优选为 $10 \sim 1000\text{nm}$ 。

[0068] 从确保充分的电池的负荷特性的观点出发,非水系二次电池用隔膜的膜电阻优选为 $1 \sim 10\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ 。在此,膜电阻是指使电解液浸渗隔膜时的电阻值,用交流法测定。当然,该值会因电解液的种类、温度不同而异,上述数值为用 1M LiBF_4 碳酸亚丙酯 / 碳酸亚乙酯(1/1 重量比)作为电解液,在 20°C 下测出的数值。

[0069] (非水系二次电池用隔膜的制造方法)

[0070] 上述本发明的非水系二次电池用隔膜可通过如下方法制造,即,将含有聚偏氟乙烯系树脂的溶液直接涂布于多孔基材上并使聚偏氟乙烯系树脂固化,从而将粘合性多孔层一体地形成于多孔基材上。

[0071] 具体而言,首先,将聚偏氟乙烯系树脂溶解于溶剂中,制作涂布液。将该涂布液涂布于多孔基材上,浸渍于恰当的凝固液中。由此,在诱发相分离现象的同时,使聚偏氟乙烯系树脂固化。在该工序中,由聚偏氟乙烯系树脂构成的层成为多孔结构。然后,通过水洗除去凝固液,再进行干燥,从而可将粘合性多孔层一体地形成于多孔基材上。

[0072] 作为上述涂布液,可使用溶解聚偏氟乙烯系树脂的良溶剂。作为这样的良溶剂,例如,可优选使用 N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基甲酰胺等极性酰胺溶剂。从形成良好的多孔结构的观点出发,优选在上述良溶剂的基础上混合诱发相分离的相分离剂进行。作为这样的相分离剂,可举出水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丁二醇、乙二醇、丙二醇、或者三丙二醇等。这样的相分离剂优选在能够确保适于涂布的粘度的范围内进行添加。另外,在将填料、其它添加物加入粘合性多孔层的情况下,使它们混合或溶解在上述涂布液中即可。

[0073] 在涂布液的组成中,优选以 $3 \sim 10$ 重量%的浓度含有聚偏氟乙烯系树脂。作为溶剂,从形成适宜的多孔结构的观点出发,优选使用含有 60 重量%以上的良溶剂、 40 重量%以下的相分离剂的混合溶剂。

[0074] 作为凝固液,可使用水,水与上述良溶剂的混合溶剂,或者水、上述良溶剂与上述相分离剂的混合溶剂。特别优选水、良溶剂与相分离剂的混合溶剂,在该情况下,从生产率的观点出发,良溶剂与相分离剂的混合比优选与用于溶解聚偏氟乙烯系树脂的混合溶剂的混合比相适应。从形成良好的多孔结构、使生产率提高的观点出发,水的浓度优选为 $40 \sim 90$ 重量%。

[0075] 涂布液对多孔基材的涂布可应用迈耶棒、模涂布机、逆辊涂布机、凹版涂布机等以往的涂布方式。在将粘合性多孔层形成于多孔基材的两面的情况下,也可将涂布液一个单面一个单面地涂布后进行凝固、水洗及干燥,但是从生产率的观点出发,优选将涂布液同时涂布于多孔基材两面后进行凝固、水洗及干燥。

[0076] 就本发明的隔膜而言,除了上述湿式涂布法以外,也可用干式涂布法进行制造。在此,所谓干式涂布法是指如下方法:将含有聚偏氟乙烯系树脂与溶剂的涂布液涂布于多孔基材上,将其干燥,从而挥发除去溶剂,由此得到多孔膜。但是,在干式涂布法的情况下,与湿式涂布法相比,涂布膜易于成为致密膜,若不在涂布液中添加填料等,则几乎不可能得到多孔层。另外,即使添加这样的填料等,也难以得到良好的多孔结构。由此,若从这样的观

点出发,则在本发明中优选使用湿式涂布法。

[0077] 另外,本发明的隔膜也可通过预先分别制作粘合性多孔层与多孔基材、将这些片材重合并用热压合、粘合剂进行复合化的方法来制作。作为以独立片材的方式得到粘合性多孔层的方法,可举出将涂布液涂布于剥离片材上、使用上述湿式涂布法或者干式涂布法来形成粘合性多孔层、仅剥离粘合性多孔层的方法等。

[0078] (非水系二次电池)

[0079] 本发明的非水系二次电池的特征在于使用上述本发明的隔膜。

[0080] 在本发明中,非水系二次电池为如下构成:隔膜配置在正极及负极之间,这些电池元件与电解液一起被封入外包装内。作为非水系二次电池,优选锂离子二次电池。

[0081] 作为正极,可采用将由正极活性物质、粘合树脂及导电助剂构成的电极层形成于正极集电体上的构成。作为正极活性物质,例如可举出钴酸锂、镍酸锂、尖晶石结构的锰酸锂、或者橄榄石结构的磷酸铁锂等。在本发明中,在将隔膜的粘合性多孔层配置于正极侧的情况下,由于聚偏氟乙烯系树脂的耐酸化性优异,因此还具有如下优点:易于使用能够在 4.2V 以上的高电压下工作的 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 之类的正极活性物质。作为粘合树脂,例如可列举出聚偏氟乙烯系树脂等。作为导电助剂,例如可举出乙炔黑、科琴黑、石墨粉末等。作为集电体,例如可举出厚度为 5 ~ 20 μm 的铝箔等。

[0082] 作为负极,可采用将由负极活性物质和粘合树脂构成的电极层形成于负极集电体上的构成,根据需要,可在电极层中添加导电助剂。作为负极活性物质,例如可使用能够将锂以电化学方式进行吸留的碳材料、硅或者锡等与锂合金化的材料等。作为粘合树脂,例如可举出聚偏氟乙烯系树脂、丁烯-苯乙烯橡胶等。在使用本发明的非水系二次电池用隔膜的情况下,粘合性良好,因此不仅在使用聚偏氟乙烯系树脂作为负极粘结剂的情况下可确保充分的粘合性,在使用丁烯-苯乙烯橡胶作为负极粘结剂的情况下也可确保充分的粘合性。另外,作为导电助剂,例如可举出乙炔黑,科琴黑,石墨粉末等。作为集电体,例如可举出厚度为 5 ~ 20 μm 的铜箔等。另外,也可使用金属锂箔作为负极来代替上述负极。

[0083] 电解液为将锂盐溶于适宜溶剂的构成。作为锂盐,例如可举出 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等。作为溶剂,例如可优选使用碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、氟代碳酸亚乙酯、二氟代碳酸亚乙酯等环状碳酸酯,碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯及其氟取代物等链状碳酸酯, γ -丁内酯、 γ -戊内酯等环状酯,或者它们的混合溶剂。特别优选将 0.5 ~ 1.5M 的锂盐溶解于环状碳酸酯/链状碳酸酯=20 ~ 40/80 ~ 60 重量比的溶剂中而得的电解液。此外,具备以往的粘合性多孔层的隔膜有时会有由于使用的电解液的种类而难以发挥与电极的粘合性的情况,但是,若利用本发明的隔膜,则还具有不论电解液种类如何,都能发挥良好的粘合性这样的很大的优点。

[0084] 本发明的非水系二次电池用隔膜还可适用于金属罐外包装的电池,由于与电极的粘合性良好,可良好地用于铝复合膜外包装的软包装电池。制作这样的电池的方法是,使上述正极及负极介由隔膜而接合,加入电解液,再封入铝复合膜内。通过将其热压,能够得到非水系二次电池。通过这样的本发明的构成,可得到能够使电极与隔膜良好地粘合、循环寿命优异的非水系二次电池。另外,由于电极与隔膜的粘合性良好,电池的安全性也优异。电极与隔膜的接合方法有使电极与隔膜层叠的堆叠方式、将电极与隔膜一起卷绕的方式等,本发明可应用任一种方法。

[0085] 实施例

[0086] 以下,通过实施例来说明本发明。但是,本发明并不由以下实施例所限定。

[0087] (测定方法)

[0088] (粘合性多孔层的平均孔径)

[0089] 在气体吸附法中应用 BET 式,测定聚烯烃微多孔膜的比表面积(m^2/g)、以及形成有粘合性多孔层的复合隔膜的比表面积(m^2/g)。将各自的单位面积重量(g/m^2)与这些比表面积(m^2/g)相乘,算出每 1m^2 片材的空孔表面积。通过从复合隔膜的空孔表面积减去聚烯烃微多孔膜的空孔表面积,从而算出每 1m^2 粘合性多孔层的空孔表面积 S。另外,由空孔率算出每 1m^2 片材的空孔体积 V。在此,假定所有的孔为圆柱状,则平均孔径(直径) d 由空孔表面积 S 及空孔体积 V 通过下式 2 算出。

[0090] $d = 4 \times V / S \cdots$ (式 2)

[0091] d:粘合性多孔层的平均孔径

[0092] V:粘合性多孔层的空孔体积

[0093] S:粘合性多孔层的空孔表面积

[0094] 将该 d 作为由聚偏氟乙烯系树脂构成的粘合性多孔层的平均孔径。

[0095] (膜厚)

[0096] 用接触式厚度计(LITEMATIC,Mitutoyo 公司产品)进行测定。测定端子为直径 5mm 的圆柱状端子,在荷重调整为 7g 的条件下进行测定。

[0097] (单位面积重量)

[0098] 将样品切出 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$,测定其重量。通过将重量除以面积而求出单位面积重量。

[0099] (聚偏氟乙烯系树脂的重量)

[0100] 使用能量分散型荧光 X 射线分析装置(EDX-800HS 岛津制作所),从 FK α 的光谱强度测出聚偏氟乙烯系树脂的重量。在该测定中,测定 X 射线所照射的面上的聚偏氟乙烯系树脂的重量。由此,在将由聚偏氟乙烯系树脂构成的多孔层形成于表面和背面两面的情况下,通过对表面和背面分别进行测定,测出表面和背面各自的聚偏氟乙烯系树脂的重量,再将其统合,从而可测出表面和背面的总重量。

[0101] (空孔率)

[0102] 复合隔膜的空孔率 ε (%) 由以下式 3 算出。

[0103] $\varepsilon = \{1 - (W_a / 0.95 + W_b / 1.78) / t\} \times 100 \cdots$ (式 3)

[0104] 在此, W_a 为基材的单位面积重量(g/m^2), W_b 为聚偏氟乙烯系树脂的重量(g/m^2), t 为膜厚(μm)。

[0105] 算出粘合性多孔层的空孔率时,在上述式 3 中,使 $W_a=0$ (g/m^2), t 为粘合性多孔层的厚度、即由复合隔膜的膜厚减去基材的膜厚的值,从而求得。

[0106] (Gurley 值)

[0107] 按照 JISP8117,用 Gurley 式 Densometer (G-B2C,东洋精机公司产品)进行测定。

[0108] (实施例 1)

[0109] 作为聚偏氟乙烯系树脂,使用 Kureha 化学公司生产的 KF 聚合物 #9300(偏氟乙烯/六氟丙烯=98.9/1.1mol%,重均分子量 195 万)。将该聚偏氟乙烯系树脂以 5 重量%的浓度溶解于二甲基乙酰胺/三丙二醇=7/3 重量比的混合溶剂中,制作涂布液。将其等量涂

布于膜厚 $9\mu\text{m}$ 、Gurley 值 160 秒 /100cc、空孔率 43% 的聚乙烯微多孔膜 (TN0901 :SK 公司产品) 的两面, 在水 / 二甲基乙酰胺 / 三丙二醇 =57/30/13 重量比的凝固液 (40°C) 中浸渍, 使之固化。将其水洗、干燥, 得到聚烯烃系微多孔膜的表背两面形成有由聚偏氟乙烯系树脂构成的粘合性多孔层的本发明的非水系二次电池用隔膜。对于该隔膜, 将隔膜的膜厚、聚偏氟乙烯系树脂中的 VDF 含量、隔膜 (整体) 与粘合性多孔层 (PVdF 层) 的空孔率、粘合性多孔层 (PVdF 层) 的平均孔径与重量 (两面的总重量、表面的重量、背面的重量、表面侧重量与背面侧重量之差相对于两面总重量的比例)、隔膜的 Gurley 值的测定结果示于表 1 中。将以下的实施例及比较例的隔膜也一并示于表 1 中。

[0110] (实施例 2 ~ 5)

[0111] 使用与实施例 1 同样的涂布液、以及聚乙烯微多孔膜, 用同样的方法, 如表 1 所示, 仅使涂布量变化, 得到本发明的非水系二次电池用隔膜。

[0112] (实施例 6、7)

[0113] 使用与实施例 1 同样的涂布液、以及聚乙烯微多孔膜, 用同样的方法, 如表 1 所示, 仅使表面和背面的涂布量变化, 得到本发明的非水系二次电池用隔膜。

[0114] (实施例 8)

[0115] 将由聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯的 3 层结构构成的膜厚 $12\mu\text{m}$ 、Gurley 值 425 秒 /100cc、空孔率 38% 的聚烯烃微多孔膜 (M824, Celgard 公司) 用作聚烯烃微多孔膜, 除此以外, 与实施例 1 同样进行, 得到本发明的非水系二次电池用隔膜。

[0116] (实施例 9)

[0117] 通过乳液聚合来制作共聚组成为偏氟乙烯 / 六氟丙烯 / 氯代三氟乙烯 =92.0/4.5/3.5 重量比的聚偏氟乙烯系树脂。该聚偏氟乙烯系树脂的重均分子量为 41 万。使用该聚偏氟乙烯, 使两面的涂布量为 $0.8\text{g}/\text{m}^2$, 除此以外, 与实施例 1 同样进行, 得到本发明的非水系二次电池用隔膜。

[0118] (比较例 1)

[0119] 通过乳液聚合来制作共聚组成为偏氟乙烯 / 六氟丙烯 / 氯代三氟乙烯 =92.0/4.5/3.5 重量比的聚偏氟乙烯系树脂。该聚偏氟乙烯系树脂的重均分子量为 41 万。将该聚偏氟乙烯以 12 重量% 的浓度溶解于二甲基乙酰胺 / 三丙二醇 =60/40 重量比的混合溶剂中, 制作涂布液。将其等量涂布于膜厚 $9\mu\text{m}$ 、Gurley 值 160 秒 /100cc、空孔率 43% 的聚乙烯微多孔膜 (TN0901 :SK 公司产品) 的两面, 浸渍于水 / 二甲基乙酰胺 / 三丙二醇 =50/30/20 重量比的凝固液 (40°C) 中, 使之固化。将其水洗、干燥, 得到聚烯烃系微多孔膜上形成有由聚偏氟乙烯系树脂构成的多孔层的非水系二次电池用隔膜。

[0120] (比较例 2)

[0121] 作为涂布液的组成, 使聚偏氟乙烯系树脂的浓度为 8 重量%, 使二甲基乙酰胺 / 三丙二醇 =55/45 重量比, 除此以外, 与比较例 1 同样进行, 得到非水系二次电池用隔膜。

[0122] (比较例 3)

[0123] 使凝固液的温度为 0°C , 除此以外, 用与实施例 1 同样的方法进行, 得到非水系二次电池用隔膜。

[0124] (比较例 4)

[0125] 作为聚偏氟乙烯系树脂, 使用 Kureha 化学公司生产的 KF 聚合物 #9300 (偏氟乙烯

/六氟丙烯=98.9/1.1mol%，重均分子量 195 万)。将该聚偏氟乙烯以 5 重量%溶解于 NMP，制作涂布液。将其等量涂布于膜厚 9 μm、Gurley 值 160 秒/100cc、空孔率 43%的聚乙烯微多孔膜(TN0901:SK 公司产品)的两面，在 100℃下使之真空干燥 12 小时。然而，所得到的聚偏氟乙烯膜致密，未能形成粘合性多孔层。

[0126] (浸渗电解液时的隔膜的电阻测定)

[0127] 在电解液中使用 1M LiBF₄ 碳酸亚丙酯 / 碳酸亚乙酯 =1/1 重量比，使该电解液浸渗于隔膜。将其夹于带导线极耳(lead tab)的铝箔电极中，封入铝包装中，制成试验电池。通过交流阻抗法(测定频率:100kHz)在 20℃、-20℃下测定该试验电池的电阻。对实施例 1、比较例 1~3 及上述聚乙烯微多孔膜(TN0901:SK 公司产品)实施上述测定。结果示于表 2。另外，通过式 4，由所得到的 20℃的电阻值算出曲折系数。将该结果也示于表 2 中。

[0128] $\tau = \{ (R \cdot \varepsilon / 100) / (r \cdot t) \}^{1/2} \dots$ (式 4)

[0129] τ : 曲折系数

[0130] R (ohm · cm²): 浸渗电解液时的隔膜的电阻

[0131] r (ohm · cm): 电解液的比电阻

[0132] ε (%): 空孔率

[0133] t (cm): 膜厚

[0134] (电阻测定结果的解释)

[0135] 在 -20℃的电阻除以在 20℃的电阻而得的值在实施例 1、比较例 2 及聚烯烃微多孔膜中为同等，而在比较例 1 中的值显著增大。在粘合性多孔层有电解液浸渗的状态下，膨润的树脂中存在的电解液的离子与空孔中存在的电解液的离子相比，移动速度极慢，该差异在低温下变得更加显著。由此推测，比较例 1 与实施例 1 相比，膨润的树脂含有大量的电解液，且空孔中独立存在的电解液量少，因此离子的移动有差异，低温下的电阻值高。比较例 1、2 与实施例 1 相比，在电解液中使用了容易膨润的聚偏氟乙烯系树脂，但使用这样的树脂时，减小孔径会使膨润的树脂中的离子的量增大。因此，使用这样的树脂时，若减小由聚偏氟乙烯系树脂构成的多孔层的孔径，则离子透过性、特别是低温下的离子透过性会下降，因此不适宜。而在实施例 1 中，虽然孔径小，但是，低温下的电阻增大值小。这是由于实施例 1 的聚偏氟乙烯系树脂比较难以在电解液中膨润，由此可知，最好选择对粘合性多孔层的多孔结构合适的聚偏氟乙烯系树脂。

[0136] 比较实施例 1 与比较例 1~3 的曲折系数，可知实施例 1 的曲折系数显著低。考虑到各样品均使用相同的聚烯烃微多孔膜、以及粘合性多孔层的厚度与聚烯烃微多孔膜的厚度相比显著地薄的情况，则推测曲折系数反映了聚烯烃微多孔膜与粘合性多孔层之间的界面的堵塞。即，可以说曲折系数越高，堵塞的程度越大。如上所述，比较例的体系使用了在电解液中容易膨润的聚偏氟乙烯系树脂，因此有必要还考虑该膨润所致的堵塞。根据上述内容，可以认为，对于比较例 2 的平均孔径大的体系，膨润的影响小，但是在这样的体系中曲折系数也显著地高。可以认为，这反映出由于本发明中的粘合性多孔层为微细且均匀的多孔，因此在概率上不易堵塞。由此可以认为，通过形成本发明这样的多孔结构，能够防止界面的堵塞，从离子迁移的角度看，本发明的构成是适宜的。

[0137] 比较例 3 的由聚偏氟乙烯系树脂构成的多孔层的空孔率小，但是在这样的构成中，在该由聚偏氟乙烯系树脂构成的多孔层中形成的孔少，因此与聚烯烃微多孔膜的界面

形成不理想,堵塞显著,由此,曲折系数高。因此,无论在 20℃还是在 -20℃,膜电阻均高,得不到充分的离子透过性。该倾向在 -20℃更加显著。

[0138] (非水系二次电池的制作)

[0139] (负极的制作)

[0140] 将作为负极活性物质的人造石墨(MCMB25-28, Osaka Gas Chemicals 公司产品)300g、作为粘结剂的日本 Zeon 公司生产的“BM-400B”(含有 40 重量%的苯乙烯-丁二烯共聚物改性体的水溶性分散液)7.5g、作为增粘剂的羧甲基纤维素 3g、适量的水用双臂式混合机搅拌,制作负极用浆料。将该负极用浆料涂布于作为负极集电体的厚度 10 μm 的铜箔上,将所得到的涂膜干燥,加压,制成具有负极活性物质层的负极。

[0141] (正极的制作)

[0142] 将作为正极活性物质的钴酸锂(Cellseed C, 日本化学工业公司产品)粉末 89.5g、作为导电助剂的乙炔黑(Denkablack, 电气化学工业公司产品)4.5g、在 NMP 中溶解作为粘结剂的聚偏氟乙烯(KF 聚合物 W#1100, Kureha 化学公司产品)6.0g 而得的溶液用双臂式混合机进行搅拌,制作聚偏氟乙烯为 6 重量%的正极用浆料。将该正极用浆料涂布于作为正极集电体的厚度 20 μm 的铝箔,将所得到的涂膜进行干燥、加压,制成具有正极活性物质层的正极。

[0143] (电池的制作)

[0144] 在上述正极和负极上焊接引线极耳(lead tab),介由隔膜,使这些正负极进行接合,使电解液浸入,使用真空封口机,封入铝包装中。在此,电解液使用 1M LiPF₆ 碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯(3/7 重量比)。用热压机在电极上施加 20kg/cm² 的荷重,进行 90℃、2 分钟的热压,制成试验电池。

[0145] (负荷特性试验)

[0146] 负荷特性试验是使用上述制成的非水系二次电池来实施的。电池的负荷特性是在 25℃下测定以 0.2C 的放电容量为基准的 2C 的相对放电容量,将其作为指标。使用实施例 1~9、比较例 1~4 的隔膜的电池进行上述试验。结果示于表 3。

[0147] (充放电循环试验)

[0148] 充放电循环试验是使用上述制成的非水系二次电池来实施的。充电条件为 1C、4.2V 的恒定电流恒定电压充电,放电条件为 1C、2.75V 截止的恒定电流放电,实施循环特性试验。在此,循环特性的指标为 100 循环后的容量维持率。对使用实施例 1~9、比较例 1~4 的隔膜的电池进行上述试验。结果示于表 3。

[0149] (与电极的粘合性的确认)

[0150] 将充放电循环试验后的电池拆解,确认隔膜与电极的粘合性。从粘合力与均匀性的角度确认粘合性,将其结果示于表 3 中。对于正极侧及负极侧的粘合力,分别以使用实施例 1 的隔膜的情况下的剥离强度设为 100 时的相对值表示,结果见表 3。关于均匀性,在对正极侧及负极侧分别进行了剥离试验后,将粘合性多孔层几乎全部附着于电极表面的判断为均匀性良好(O),将粘合性多孔层的大部分附着于电极表面而一部分破损的判断为均匀性呈中等程度(Δ),将粘合性多孔层的大部分不附着于电极表面而显著破损的判断为均匀性不良(X)。

[0151] 比较例 1、2 中粘合性不理想,这是由于粘合性多孔层的平均孔径大、空孔率高,因

此在作为与电极粘合的工序的热压时粘合性多孔层无法在力学上耐受,未能保持在电极与隔膜之间而突出到外部。而在实施例 1~9 中没有这样的情况。从这样的观点可知,本发明非水系二次电池用隔膜的孔径、空孔率是适合的。

[0152] (耐热性评价)

[0153] 将实施例 1 的隔膜与实施例 8 的隔膜耐热性通过热机械物性测定(TMA)进行比较。具体而言,将各个隔膜以宽度 4mm 切出,将其两端用夹具卡住、固定,使夹具间距离为 10mm。将施加荷重设为 10mN,以升温速度 10°C /min 使之升温,测定隔膜断裂时的温度。实施例 1 的隔膜被确认在 155°C 断裂,而实施例 8 的隔膜被确认在 180°C 断裂。由此可知,从耐热性的观点出发,优选应用聚丙烯。(电解液的种类与粘合性)

[0154] 对于实施例 1 与比较例 1~4 的隔膜,使用各种电解液,与上述同样进行,实施与电极的粘合性试验。作为电解液 A,使用 1M LiPF₆ 碳酸亚乙酯 / 碳酸甲乙酯(3/7 重量比),作为电解液 B,使用 1M LiPF₆ 碳酸亚乙酯 / 碳酸亚丙酯 / 碳酸甲乙酯(3/2/5 重量比),作为电解液 C,使用 1M LiPF₆ 碳酸亚乙酯 / 碳酸亚丙酯(1/1 重量比)。结果示于表 4。表 4 中,以由实施例 1 的隔膜的在正极、负极各侧得到的剥离强度设为 100 时的剥离强度的相对值表示,对于正极与负极的剥离强度的平均值在 70 以上的,记为○,对于 50 以上且不足 70 的,记为△,不足 50 的记为×。

[0155] 表 1

[0156]

	膜厚 (μm)	VDF 含量 (mol%)	空孔率 (%)		PVdF层 平均孔径 (nm)	PVdF重量 (g/m ²)				Gurley值 (秒/100cc)
			整体	PVdF层		总计	表面	背面	表面 背面差	
实施例1	11	98.9	4.2	3.8	4.4	2.2	1.1	1.1	0%	2.41
实施例2	10	98.9	4.3	3.6	5.1	0.9	0.5	0.4	11%	2.25
实施例3	10	98.9	4.2	3.4	4.8	1.6	0.8	0.8	0%	2.37
实施例4	11	98.9	4.1	3.3	3.5	2.6	1.3	1.3	0%	2.61
实施例5	13	98.9	4.7	5.5	6.8	3.4	1.7	1.7	0%	3.64
实施例6	11	98.9	4.2	3.8	4.5	2.2	1.3	0.9	1.8%	2.40
实施例7	11	98.9	4.2	3.9	4.1	2.2	1.6	0.6	4.5%	2.43
实施例8	14	98.9	4.2	3.8	4.4	2.2	1.1	1.1	0%	4.99
实施例9	10	92	4.4	5.0	9.5	0.8	0.4	0.4	0%	2.40
比较例1	12	92	4.7	5.9	11.5	2.2	1.1	1.1	0%	3.24
比较例2	13	92	5.0	6.6	20.2	2.6	1.3	1.3	0%	2.48
比较例3	11	98.9	4.0	2.5	1.0	2.2	1.1	1.1	0%	5.45
比较例4	10	98.9	3.8	0	无孔	2.2	1.1	1.1	0%	9.99以上

[0157] 表 2

[0158]

	电阻测定的结果			
	20℃ (ohm·cm ²)	曲折系数 —	-20℃ (ohm·cm ²)	-20℃/20℃
实施例1	3.17	2.03	12.7	4.0
比较例1	4.08	2.25	58.7	14.4
比较例2	4.10	2.30	16.6	4.0
比较例3	6.45	2.84	34.2	5.3
聚烯烃微多孔膜	2.46	1.98	10.1	4.1

[0159] 表 3

[0160]

	负荷特性 试验结果	充放电循环 试验结果	与电极的粘合性确认			
			正极		负极	
			粘合力	均匀性	粘合力	均匀性
实施例1	94%	96%	100	○	100	○
实施例2	94%	91%	90	○	85	○
实施例3	94%	95%	95	○	94	○
实施例4	93%	96%	102	○	110	○
实施例5	90%	96%	103	○	115	○
实施例6	94%	90%	102	○	86	○
实施例7	93%	79%	103	△	80	△
实施例8	89%	75%	101	○	103	○
实施例9	94%	90%	89	△	79	△
比较例1	70%	43%	10	×	5	×
比较例2	65%	40%	8	×	1	×
比较例3	15%	10%	110	○	120	○
比较例4	11%	7%	105	○	113	○

[0161] 表 4

	粘合性		
	电解液 A	电解液 B	电解液 C
实施例1	○	○	○
比较例1	×	△	○
比较例2	×	△	○
比较例3	○	○	○
比较例4	○	○	○

[0162]

[0163] 产业上的可利用性

[0164] 本发明的非水系二次电池隔膜可适用于非水系二次电池,特别适于与电极的接合重要的铝复合外包装的非水系二次电池。