



(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 201334263 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：101138670

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 19 日

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

*H01M2/02 (2006.01)*

*H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2011/10/21 日本

2011-231835

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

日本

(72)發明人：西川聰 NISHIKAWA, SATOSHI (JP)；吉富孝 YOSHITOMI, TAKASHI (JP)；大塚  
淳弘 OTSUKA, ATSUHIRO (JP)；岩井亜由美 IWAI, AYUMI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 53 頁

(54)名稱

非水系蓄電池用分隔器及非水系蓄電池

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

(57)摘要

本發明提供非水系蓄電池用分隔器，其具備：多孔質基材；與，形成在前述多孔質基材的至少一面，且含有下述(1)聚偏二氟乙烯系樹脂 A 及(2)聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之黏著性多孔質層。(1)選自由偏二氟乙烯均聚物，與含有來自偏二氟乙烯的構成單位及來自六氟丙烯的構成單位，而且相對於全部構成單位而言來自六氟丙烯的構成單位之含量為 1.5mol%以下的偏二氟乙烯共聚物所成之群組中之聚偏二氟乙烯系樹脂 A，(2)由含有來自偏二氟乙烯的構成單位及來自六氟丙烯的構成單位，而且相對於全部構成單位而言來自六氟丙烯的構成單位之含量超過 1.5mol%，重量平均分子量為 30 萬~250 萬的偏二氟乙烯共聚物中選出之聚偏二氟乙烯系樹脂 B。



(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 201334263 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：101138670

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 19 日

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

*H01M2/02 (2006.01)*

*H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2011/10/21 日本

2011-231835

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

日本

(72)發明人：西川聰 NISHIKAWA, SATOSHI (JP)；吉富孝 YOSHITOMI, TAKASHI (JP)；大塚  
淳弘 OTSUKA, ATSUHIRO (JP)；岩井亜由美 IWAI, AYUMI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 53 頁

(54)名稱

非水系蓄電池用分隔器及非水系蓄電池

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

(57)摘要

本發明提供非水系蓄電池用分隔器，其具備：多孔質基材；與，形成在前述多孔質基材的至少一面，且含有下述(1)聚偏二氟乙烯系樹脂 A 及(2)聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之黏著性多孔質層。(1)選自由偏二氟乙烯均聚物，與含有來自偏二氟乙烯的構成單位及來自六氟丙烯的構成單位，而且相對於全部構成單位而言來自六氟丙烯的構成單位之含量為 1.5mol%以下的偏二氟乙烯共聚物所成之群組中之聚偏二氟乙烯系樹脂 A，(2)由含有來自偏二氟乙烯的構成單位及來自六氟丙烯的構成單位，而且相對於全部構成單位而言來自六氟丙烯的構成單位之含量超過 1.5mol%，重量平均分子量為 30 萬~250 萬的偏二氟乙烯共聚物中選出之聚偏二氟乙烯系樹脂 B。

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101138670

※申請日：101 年 10 月 19 日

※IPC 分類：

H101M 2/16 (2006.01)

2/02 (2006.01)

10/0525 (2010.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

非水系蓄電池用分隔器及非水系蓄電池

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

二、中文發明摘要：

本發明提供非水系蓄電池用分隔器，其具備：多孔質基材；與，形成在前述多孔質基材的至少一面，且含有下述(1)聚偏二氟乙烯系樹脂 A 及(2)聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之黏著性多孔質層。

(1) 選自由偏二氟乙烯均聚物，與含有來自偏二氟乙烯的構成單位及來自六氟丙烯的構成單位，而且相對於全部構成單位而言來自六氟丙烯的構成單位之含量為 1.5mol% 以下的偏二氟乙烯共聚物所成之群組中之聚偏二氟乙烯系樹脂 A，

(2) 由含有來自偏二氟乙烯的構成單位及來自六氟丙烯的構成單位，而且相對於全部構成單位而言來自六氟丙烯的構成單位之含量超過 1.5mol%，重量平均分子量為 30 萬～250 萬的偏二氟乙烯共聚物中選出之聚偏二氟乙烯系樹脂 B。

### 三、英文發明摘要：

The present invention provides a separator for a non-aqueous type secondary battery that is provided with a porous substrate and an adhesive porous layer formed on at least one surface of the porous substrate, the adhesive porous layer including (1) the following polyvinylidene fluoride-based resin A and (2) the following polyvinylidene fluoride-based resin B.

(1) A polyvinylidene fluoride-based resin A selected from the group consisting of vinylidene fluoride (VDF) homopolymers, and VDF copolymers including a constituent unit derived from VDF and a constituent unit derived from hexafluoropropylene (HFP), in which the content of the constituent unit derived from HFP with respect to the total constituent units is 1.5 mol% or less.

(2) A polyvinylidene fluoride-based resin B selected from VDF copolymers including a constituent unit derived from VDF and a constituent unit derived from HFP, in which the content of the constituent unit derived from HFP with respect to the total constituent units is in excess of 1.5 mol%, and having a weight-average molecular weight of from 300,000 to 2,500,000.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於非水系蓄電池用分隔器及非水系蓄電池。

### 【先前技術】

以鋰離子蓄電池為代表之非水系蓄電池，係廣泛利用作為筆記型個人電腦、行動電話、數位相機、攝影機等的攜帶用電子機器之電源。再者，近幾年，此等電池由於具有高能量密度之特徵，亦檢討對汽車等之適用。

隨著攜帶用電子機器之小型化・輕量化，進行非水系蓄電池的外裝之簡化。最近，作為外裝，代替當初使用的不銹鋼製之電池罐，開發鋁罐製的電池罐，再者於現在開發出鋁層合物包裝（pack）製之軟包裝外裝。

於鋁層合物製的軟包裝外裝時，由於外裝柔軟，隨著充放電，有在電極與分隔器之間形成間隙之情況。此係使循環壽命惡化之一個原因，將電極或分隔器等的黏著部之黏著性保持均勻者係重要的技術課題之一個。

作為與黏著性關聯的技術，提高電極與分隔器的黏著性之技術係有各種提案。作為如此的技術之一個，有提案使用在以往的分隔器之聚烯烴微多孔膜上成形有使用聚偏二氟乙烯系樹脂的多孔質層（以下亦稱為「黏著性多孔質層」）之分隔器的技術（例如參照專利文獻1～4）。黏著性多孔質層係在電極上堆疊而進行壓黏或熱壓時，擔任使電極與分隔器良好地接合的黏著劑之機能。因此，黏著性

多孔質層係有助於軟包裝電池的循環壽命之改善。

如上述，於聚烯烴微多孔膜上層合有黏著性多孔質層的分隔器中，基於充分的黏著性之確保與離子透過性之並存的觀點，有著眼於聚偏二氟乙烯系樹脂層之多孔構造與厚度，或組合 2 種類的聚偏二氟乙烯系樹脂之新的技術提案。

又，於使用以往的金屬罐外裝來製作電池時，使電極與分隔器在疊合的狀態下捲繞而製作電池元件，將此元件與電解液一起封入金屬罐外裝內，以製作電池。另一方面，使用具有上述黏著性多孔質層的分隔器來製作軟包裝電池時，係與上述金屬罐外裝之電池同樣地製作電池元件，將此與電解液一起封入軟包裝外裝內之後，最後設置熱壓步驟以製作電池。因此，使用如此的分隔器時，由於可與上述金屬罐外裝之電池同樣地製作電池元件，故具有不需要對以往的金屬罐外裝電池之製造步驟加以大幅的變更之優點。

〔 先前技術文獻 〕

〔 專利文獻 〕

〔 專利文獻 1 〕發明專利第 4127989 號公報

〔 專利文獻 2 〕發明專利第 4490055 號公報

〔 專利文獻 3 〕發明專利第 4109522 號公報

〔 專利文獻 4 〕發明專利第 4414165 號公報

【 發明內容 】

〔發明所欲解決的問題〕

一般地，非水系蓄電池的正極或負極係由集電體與在此集電體上所形成之含有電極活性物質及黏結劑樹脂的活性物質層所構成。黏著性多孔質層係在藉由壓黏或熱壓而與電極接合時，對電極中的黏結劑樹脂進行黏著。因此，爲了確保更良好的黏著性，電極內的黏結劑樹脂之量較佳爲多者。

另一方面，爲了更提高電池的能量密度，反而必須提高電極中的活性物質之含量，黏結劑樹脂之含量較佳爲少者。因此，於上述的習知技術中，爲了增加活性物質，以確保充分的黏著性爲目的，必須在高的溫度條件或壓力條件下進行壓黏或熱壓。然而，若提高壓黏或熱壓時的溫度條件或壓力條件，則黏著性多孔質層之多孔構造會被壓壞，離子透過性不足，結果有得不到良好的電池特性之問題。

又，如此分隔器係在搬送時黏著性多孔質層容易剝離。特別地，於要將分隔器切割成適當的大小之情況，當黏著性多孔質層的黏性過強等時，切割性係有問題，即有切割後的切割端面發生起毛之現象的問題。

本發明係鑒於如此的背景而完成者。於如此的背景之下，與習知技術比較下，與電極的黏著性優異，即使與電極黏著後也確保良好的離子透過性，同時具有優異的切割性之非水系蓄電池用分隔器係被視爲必要。又，能量密度高、循環特性優異之非水系蓄電池係被視爲必要。

〔 解決問題的手段 〕

本發明爲了解決上述問題，採用以下之構成。

< 1 > 一種非水系蓄電池用分隔器，其具備：多孔質基材，與形成在前述多孔質基材的至少一面，且含有下述（1）聚偏二氟乙烯系樹脂 A 及（2）聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之黏著性多孔質層；

（1）選自由偏二氟乙烯均聚物，與含有來自偏二氟乙烯的構成單位及來自六氟丙烯的構成單位，而且相對於全部構成單位而言來自六氟丙烯的構成單位之含量爲 1.5mol% 以下的偏二氟乙烯共聚物所成之群組中之聚偏二氟乙烯系樹脂 A，

（2）由含有來自偏二氟乙烯的構成單位及來自六氟丙烯的構成單位，而且相對於全部構成單位而言來自六氟丙烯的構成單位之含量超過 1.5mol%，重量平均分子量爲 30 萬～250 萬的偏二氟乙烯共聚物中選出之聚偏二氟乙烯系樹脂 B。

< 2 > 如前述 < 1 > 記載之非水系蓄電池用分隔器，其中前述聚偏二氟乙烯系樹脂 B 的重量平均分子量爲 40 萬～100 萬。

< 3 > 如前述 < 1 > 或前述 < 2 > 記載之非水系蓄電池用分隔器，其中前述黏著性多孔質層係空孔率爲 30%～60%，平均孔徑爲 20nm～100nm。

< 4 > 如前述 < 1 > ～前述 < 3 > 中任一項記載之非水

系蓄電池用分隔器，其中前述黏著性多孔質層，係以聚偏二氟乙烯系樹脂 A 及聚偏二氟乙烯系樹脂 B 的合計量為 100 質量份時，前述聚偏二氟乙烯系樹脂 A 之含量為 15～85 質量份，前述聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之含量為 85～15 質量份。

< 5 > 如前述 < 1 > ～前述 < 4 > 中任一項記載之非水系蓄電池用分隔器，其中前述黏著性多孔質層係在前述多孔質基材的一面之量為  $0.5\text{ g/m}^2 \sim 1.5\text{ g/m}^2$ 。

< 6 > 一種非水系蓄電池，其具備正極、負極與配置於前述正極及前述負極之間的如前述 < 1 > ～前述 < 5 > 任一項之非水系蓄電池用分隔器，藉由鋰之摻雜・脫摻雜而得到電動勢。

< 7 > 如前述 < 6 > 記載之非水系蓄電池，其更具備鋁層合薄膜作為外裝材，黏著有前述正極與前述負極和前述非水系蓄電池用分隔器之多層構造係被收納在前述鋁層合薄膜中。

#### 〔發明的效果〕

依照本發明，提供與習知技術比較下，與電極的黏著性優異，即使與電極黏著後也確保良好的離子透過性，同時具有優異的切割性之非水系蓄電池用分隔器。又，依照本發明，提供能量密度高、循環特性優異之非水系蓄電池。再者，可提供高性能的鋁層合物包裝外裝之非水系蓄電池。

## 【實施方式】

### 〔實施發明的最佳形態〕

以下，詳細說明本發明的非水系蓄電池用分隔器及使用其之非水系蓄電池。再者，以下之數值範圍中的「 $\sim$ 」係意味包含上限值及下限值之數值範圍。

### <非水系蓄電池用分隔器>

本發明的非水系蓄電池用分隔器係設置：多孔質基材，與形成在前述多孔質基材的至少一面上之含有聚偏二氟乙烯系樹脂的黏著性多孔質層，而構成者，作為構成黏著性多孔質層的前述聚偏二氟乙烯系樹脂，含有以下所示的（1）聚偏二氟乙烯系樹脂A及（2）聚偏二氟乙烯系樹脂B。

（1）選自由偏二氟乙烯均聚物，與含有來自偏二氟乙烯的構成單位及來自六氟丙烯的構成單位，而且相對於全部構成單位而言來自六氟丙烯的構成單位之含量為1.5mol%以下的偏二氟乙烯共聚物所成之群組中之聚偏二氟乙烯系樹脂A，

（2）由含有來自偏二氟乙烯的構成單位及來自六氟丙烯的構成單位，而且相對於全部構成單位而言來自六氟丙烯的構成單位之含量超過1.5mol%，重量平均分子量為30萬 $\sim$ 250萬的偏二氟乙烯共聚物中選出之聚偏二氟乙烯系樹脂B。

於本發明中，作為構成黏著性多孔質層（其構成分隔器）的黏著性樹脂，使用聚偏二氟乙烯系樹脂，藉由成為組合有特定的聚偏二氟乙烯系樹脂之樹脂組成，即含有聚偏二氟乙烯系樹脂 A 與聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之組成，與不含有聚偏二氟乙烯系樹脂 A、B 中的一者之情況比較下，係與電極的黏著性更優異，而且於與電極的黏著後，得到優異的離子透過性，同時展現優異的切割性。其理由推測如以下。

含有偏二氟乙烯及六氟丙烯作為聚合成分的聚偏二氟乙烯系樹脂（以下亦稱為「VDF-HFP 樹脂」），若增加六氟丙烯的聚合比例，則在電解液中變容易膨潤。因此，亦預料構成黏著性多孔質層的 VDF-HFP 樹脂之六氟丙烯的聚合比例愈多，愈提高黏著性多孔質層與電極之黏著性。

然而，若以六氟丙烯的聚合比例多之 VDF-HFP 樹脂來形成黏著性多孔質層，則空孔率容易變高，孔徑亦容易變大。若黏著性多孔質層的空孔率高且孔徑亦大，則在黏著性多孔質層表面中，成為與電極的黏著地方之 VDF-HFP 樹脂部分的面積係減少，而且 VDF-HFP 樹脂部分變成稀疏地存在。因此，若增加構成黏著性多孔質層的 VDF-HFP 樹脂之六氟丙烯的聚合比例，則與上述預料相反，看到黏著性多孔質層與電極之黏著性倒是降低之傾向。又，若黏著性多孔質層的空孔率高且孔徑亦大，則在電極界面的離子移動變成不均勻，對電池的循環特性及負載特性造成不良影響。

換言之，爲了以不妨礙離子透過性之程度來得到空孔率或孔徑小的黏著性多孔質層，可說只要減少 VDF-HFP 樹脂的六氟丙烯之聚合比例即可。若爲如此的黏著性多孔質層，則在電極界面的離子移動之均勻性高，不對電池的循環特性及負載特性造成影響，從其表面形態學的形態來看，亦預料與電極的黏著性提高。

然而，六氟丙烯的聚合比例少之 VDF-HFP 樹脂，係在電解液中缺乏膨潤性，難以得到對電極的高黏著性。

於是，以往作爲提高電極與分隔器的黏著性之手段，採用提高壓黏或熱壓時的壓力及溫度之策略。然而，壓黏或熱壓時的條件愈高壓・高溫，則黏著性多孔質層的多孔質構造愈會被壓壞，與電極的黏著後之離子透過性係惡化，難以得到良好的電池特性。

因此，本發明係藉由採用六氟丙烯的聚合比例不同之 2 種類的 VDF-HFP 樹脂於黏著性多孔質層，而成爲一邊提高對電極的黏著性，一邊電池特性亦優異者。

即，藉由六氟丙烯的聚合比例比較高之聚偏二氟乙烯系樹脂 B，而確保黏著性多孔質層中的 VDF-HFP 樹脂在電解液中之膨潤性。而且，藉由六氟丙烯的聚合比例比較低之聚偏二氟乙烯系樹脂 A，以不妨礙離子透過性之程度來實現空孔率或孔徑小的黏著性多孔質層。結果，提高在電極界面的離子移動之均勻性，而且獲得適合與電極之黏著的表面形態。

於本發明中，如上述，藉由使黏著性多孔質層樹脂 A

與黏著性多孔質層樹脂 B 一起存在於黏著性多孔質層中，而對與電極的黏著性達成相乘效果，與電極的黏著性更優異，即使與電極黏著後，也確保良好的離子透過性。藉由此，當構成電池時，循環特性及負載特性優異。

再者，本發明的分隔器係在多孔質基材與黏著性多孔質層之間的界面之離子移動亦優異。

以往，在多孔質基材上層合有黏著性多孔質層之分隔器，係兩者的界面容易堵塞，在該界面的離子移動係惡化，會難以實現良好的電池特性。相對於其，本發明中的黏著性多孔質層由於微細的多孔質構造發達，空孔分布的均勻性高且孔數多。又，由於黏著性優異，壓黏或加熱壓時之溫度或壓力的條件之選擇範圍廣，容易避免壓壞的發生。因此，使多孔質基材的孔與黏著性多孔質層的孔良好地連接之機率係升高，可抑制因堵塞所致的電池性能之降低。

除了上述，於本發明中，還使其中一者的聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之重量平均分子量成為 30 萬～250 萬之範圍。HFP 比率高的聚偏二氟乙烯系樹脂 B，由於比較容易膨潤，故藉由聚偏二氟乙烯系樹脂 A 來調節聚偏二氟乙烯系樹脂 B 的分子量係有效。如後述，藉由將分子大小調節至上述範圍，而謀求平衡，以便一邊防止黏著性多孔質層之脆化，一邊抑制強黏性的展現。藉此，保持與多孔質基材的密接，在切割時，維持不因切割端面起毛等之理由而損害端面外觀。

以下，說明本發明的非水系蓄電池用分隔器之各構成。

〔多孔質基材〕

本發明的非水系蓄電池用分隔器，係設置多孔質基材的至少一層而構成。本發明中所謂的多孔質基材，就是意味在內部具有空孔或空隙的基材。作為如此的基材，可舉出微多孔膜，或由不織布、紙狀薄片等的纖維狀物所成之多孔性薄片，或在此等微多孔膜或多孔性薄片上層合有1層以上的其它多孔性層之複合多孔質薄片等。其中，尤其在薄膜化及高強度之觀點中，較佳為微多孔膜。

所謂的微多孔膜，就是意味在內部具有多數的微細孔，形成連結此等微細孔之構造，氣體或液體可自一側之面通過至另一側之面的膜。

構成多孔質基材的材料，只要是具有電絕緣性的材料，則可為有機材料及無機材料中的任一者。構成多孔質基材的材料，從對多孔質基材賦予關閉（shutdown）機能之觀點來看，較佳為熱塑性樹脂。

所謂的關閉機能，就是指在電池溫度升高時，藉由構成材料熔化而閉塞多孔質基材之孔，遮斷離子之移動，防止電池的熱失控之機能。

作為前述熱塑性樹脂，熔點未達200℃的熱塑性樹脂係適當，聚烯烴為特佳。

作為使用聚烯烴的多孔質基材，聚烯烴微多孔膜係合

適。

作為聚烯烴微多孔膜，可自以往之非水系蓄電池用分隔器所適用的聚烯烴微多孔膜之中，適宜地使用具有充分的力學物性與離子透過性者。

從展現關閉機能之觀點來看，聚烯烴微多孔膜較佳為含有聚乙烯者，聚乙烯之含量較佳為 95 質量%以上。

於上述以外，在賦予暴露於高溫時不容易地破膜之程度的耐熱性之觀點中，含有聚乙烯與聚丙烯的聚烯烴微多孔膜係合適。作為如此的聚烯烴微多孔膜，可舉出聚乙烯與聚丙烯混合存在於一層中的微多孔膜。於如此的微多孔膜中，從關閉機能與耐熱性之並存的觀點來看，較佳為含有 95 質量%以上的聚乙烯與 5 質量%以下的聚丙烯。又，於關閉機能與耐熱性之並存的觀點中，亦較佳為聚烯烴微多孔膜具備 2 層以上之層合構造，至少 1 層含有聚乙烯，至少 1 層含有聚丙烯之構造的聚烯烴微多孔膜。

聚烯烴微多孔膜中所含有的聚烯烴，較宜係重量平均分子量為 10 萬～500 萬者。重量平均分子量若為 10 萬以上，則可確保充分的力學物性。另一方面，重量平均分子量若為 500 萬以下，則關閉特性良好，膜的成形容易。

聚烯烴微多孔膜例如可藉由以下的方法來製造。即，可舉出 (i) 將已熔融的聚烯烴樹脂自 T-模頭壓出、薄片化，(ii) 對此薄片施予結晶化處理後，(iii) 進行延伸，更且 (iv) 藉由將延伸後的薄片予以熱處理，而形成微多孔膜之方法。又，作為其它的方法，亦可舉出 (i)

與流動石蠟等的可塑劑一地將聚烯烴樹脂熔融，將此自 T-模頭壓出，進行冷卻，於薄片化後，（ii）將此薄片延伸，（iii）自延伸後的薄片萃取可塑劑，更且（iv）藉由熱處理，形成微多孔膜之方法等。

作為由纖維狀物所成之多孔性薄片，可舉出由聚對苯二甲酸乙二酯等的聚酯，聚乙烯、聚丙烯等的聚烯烴，芳香族聚醯胺、聚醯亞胺、聚醚砜、聚砜、聚醚酮、聚醚醯亞胺等的耐熱性高分子等的纖維狀物所成之多孔性薄片，或由前述纖維狀物的混合物所成之多孔性薄片。

作為複合多孔質薄片，可採用在由微多孔膜或纖維狀物所成之多孔性薄片上，層合有機能層之構成。如此的複合多孔質薄片，係在可藉由機能層附加進一步的機能之點較佳。作為機能層，例如於賦予耐熱性的觀點中，可採用由耐熱性樹脂所成之多孔質層，或由耐熱性樹脂及無機填料所成之多孔質層。作為耐熱性樹脂，可舉出由芳香族聚醯胺、聚醯亞胺、聚醚砜、聚砜、聚醚酮及聚醚醯亞胺中選出的 1 種或 2 種以上之耐熱性高分子。作為無機填料，可合適地使用氧化鋁等的金屬氧化物，或氫氧化鎂等的金屬氫氧化物等。

再者，作為複合化之手法，可舉出在微多孔膜或多孔性薄片上塗佈機能層之方法，以黏著劑接合微多孔膜或多孔性薄片與機能層之方法，將微多孔膜或多孔性薄片與機能層予以壓黏或熱壓黏之方法等。

多孔質基材的膜厚，從得到良好的力學物性與內部電

阻之觀點來看，合適為  $5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$  之範圍。

多孔質基材的葛雷值（Gurley）（JIS P8117），從電池的短路防止或得到充分的離子透過性之觀點來看，合適為 50 秒/100cc $\sim$ 800 秒/100cc 之範圍。

從提高製造良率之觀點來看，多孔質基材的突刺強度宜為 300g 以上。

#### 〔黏著性多孔質層〕

本發明的非水系蓄電池用分隔器，係在多孔質基材的一面或兩面設有至少一層的黏著性多孔質層。本發明中的黏著性多孔質層，就是意味含有聚偏二氟乙烯系樹脂作為黏著性樹脂而構成，而且在內部具有多數的微細孔，形成連結有此等微細孔之構造，氣體或液體可自一側之面通過至另一側之面的層。

黏著性多孔質層係在多孔質基材的一面或兩面，作為分隔器的最外層設置，可藉由此黏著性多孔質層而與電極黏著。即，黏著性多孔質層，係在將分隔器與電極以重疊的狀態下供壓黏或熱壓時，可使分隔器黏著於電極之層。黏著性多孔質層亦可僅重疊而黏著。

使分隔器與正極及負極這兩者黏著時，由於從循環壽命之觀點來看較佳，故在多孔質基材的一面及另一面這兩者（基材表裏）設有黏著性多孔質層之態樣係較佳。

當本發明的非水系蓄電池用分隔器係僅在前述多孔質基材的一側具有黏著性多孔質層時，黏著性多孔質層係黏

著於正極或負極中的任一者。又，當本發明的非水系蓄電池用分隔器係在前述多孔質基材的兩側具有黏著性多孔質層時，黏著性多孔質層係黏著於正極及負極這兩者。於製作電池的循環特性優異之點，較佳為不僅在多孔質基材的一面設置而且在兩面設置黏著性多孔質層。此係因為黏著性多孔質層在多孔質基材之兩面，而使分隔器的兩面經由黏著性多孔質層與兩電極充分地黏著。

本發明中的黏著性多孔質層，從離子透過性之觀點來看，較佳為具有多孔化的構造。具體地，空孔率較佳為30%～60%。黏著性多孔質層的空孔率若為60%以下，則在使與電極黏著用的加壓步驟中，容易確保用於維持多孔質構造的力學物性。又，空孔率若為60%以下，則表面開孔率變小，由於聚偏二氟乙烯系樹脂部分所佔有的面積增加，而容易確保黏著力。另一方面，黏著性多孔質層的空孔率若為30%以上，則得到良好的離子透過性，電池特性亦容易升高。

又，本發明中的黏著性多孔質層係平均孔徑較佳為20nm～100nm。此處，平均孔徑（直徑，單位：nm）係使用自氮氣吸附量所算出之由聚偏二氟乙烯系樹脂所成的黏著性多孔質層之空孔表面積S，與自空孔率所算出的該黏著性多孔質層之空孔體積V，假設全部的孔為圓柱狀，藉由以下之式1算出。

$$d=4 \cdot V/S \quad \dots \quad (\text{式 } 1)$$

d：黏著性多孔質層的平均孔徑（nm）

$V$ ：黏著性多孔質層之每  $1\text{m}^2$  的空孔體積

$S$ ：黏著性多孔質層之每  $1\text{m}^2$  的空孔表面積

黏著性多孔質層的空孔表面積  $S$  係如以下地求得。

藉由在氮氣吸附法中採用 BET 式，測定多孔質基材的比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 與層合有多孔質基材及黏著性多孔質層的複合膜之比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )。將各自的比表面積乘以各自的單位面積重量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )，算出各自的每  $1\text{m}^2$  之空孔表面積。其次，自分隔器每  $1\text{m}^2$  之空孔表面積減去多孔質基材每  $1\text{m}^2$  之空孔表面積，算出黏著性多孔質層每  $1\text{m}^2$  之空孔表面積  $S$ 。

黏著性多孔質層的平均孔徑若為  $100\text{nm}$  以下，則容易得到均一空孔均勻地分散之多孔質構造，可使與電極的黏著點均勻地散佈存在，容易確保良好的黏著性。於該情況下，離子的移動亦變均勻，得到良好的循環特性，更得到良好的負載特性。

又，平均孔徑若為  $20\text{nm}$  以上，則離子容易移動，容易得到良好的電池性能。關於此點，具體地說明。

首先，使黏著性多孔質層含浸電解液時，聚偏二氟乙烯系樹脂係膨潤。膨潤的程度雖然隨著聚偏二氟乙烯系樹脂的構成而不同，但於本發明的聚偏二氟乙烯系樹脂時，若平均孔徑為  $20\text{nm}$  以上，則在含浸電解液時，容易防止因樹脂的膨潤而孔閉塞。因此，即使於膨潤之狀態，也容易確保離子移動用的空孔部分，與如此的空孔部分被閉塞了的情況比較下，容易得到良好的電池性能。再者，於空

孔部分閉塞了之情況，離子只能在含有電解液的凝膠狀之聚偏二氟乙烯系樹脂中移動，與空孔未閉塞的情況相比，離子之移動變極慢。

依照本發明，作為非水系蓄電池用分隔器，得到具有適當的空孔率，而且與以往者相比，具有非常小的平均孔徑之黏著性多孔質層。此意味微細的多孔構造發達且均勻。如此的多孔構造，係如前述在分隔器電極界面中，離子的移動之均勻性良好。因此，均勻性高的電極反應係成為可能，具有使電池的負載特性、循環特性升高之效果。又，由於有助於黏著的聚偏二氟乙烯系樹脂部之面內分布的均勻性亦高，而達成與電極的良好黏著。

再者於本發明中，多孔構造係在多孔質基材與黏著性多孔質層之間的界面中，離子移動亦良好。如本發明的層合型之分隔器，係兩層界面容易堵塞，在界面的離子移動亦容易惡化。因此，會難以得到良好的電池特性。然而，本發明中的黏著性多孔質層，由於微細的多孔構造發達，空孔分布的均勻性高，而且該孔之數目多。因此，使多孔質基材之孔與使用聚偏二氟乙烯系樹脂所形成的黏著性多孔質層之孔能良好地連接之機率係變高，可顯著抑制因堵塞所致的性能降低。

於上述之中，平均孔徑更佳為 30nm～90nm 之範圍。

#### －聚偏二氟乙烯系樹脂－

本發明中的黏著性多孔質層，係含有以下所示的

(1) 聚偏二氟乙烯系樹脂 A 之至少一種與 (2) 聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之至少一種。藉由混合此等 2 種類的聚偏二氟乙烯系樹脂，與各自採用 1 種類的聚偏二氟乙烯系樹脂之情況比較下，與電極的黏著性係格外地升高。

(1) 聚偏二氟乙烯系樹脂 A：偏二氟乙烯均聚物，及/或含有來自偏二氟乙烯的構成單位及來自六氟丙烯的構成單位，而且相對於全部構成單位而言來自六氟丙烯的構成單位之含量為（超過 0mol%）1.5mol% 以下的偏二氟乙烯共聚物，

(2) 聚偏二氟乙烯系樹脂 B：含有來自偏二氟乙烯的構成單位及來自六氟丙烯的構成單位，而且相對於全部構成單位而言來自六氟丙烯的構成單位之含量超過 1.5mol%，重量平均分子量為 30 萬～250 萬的偏二氟乙烯共聚物。

#### (1) 聚偏二氟乙烯系樹脂 A

聚偏二氟乙烯系樹脂 A 係至少含有來自偏二氟乙烯（VDF）的構成單位與相對於全部構成單位而言 1.5mol% 以下之來自六氟丙烯（HFP）的構成單位之聚合物。含有 HFP 作為共聚成分時，係含有來自 VDF 的構成單位及來自 HFP 的構成單位之偏二氟乙烯共聚物。又，來自 HFP 的構成單位亦可為 0（零）mol%，此時係含有偏二氟乙烯均聚物（偏二氟乙烯同元聚合物）作為聚偏二氟乙烯系樹脂 A。聚偏二氟乙烯系樹脂 A 中的六氟丙烯之共聚合比例

若超過 1.5mol%，則變成相當於後述的聚偏二氟乙烯系樹脂 B，成為不含有 HFP 量在指定範圍內相異的至少二種之構成，結果在電解液中的膨潤性變過大，難以使前述的表面形態成為適合者。因此，得不到與電極的良好黏著性。聚偏二氟乙烯系樹脂 A 亦可為混合有偏二氟乙烯均聚物與共聚物之混合物。

來自六氟丙烯的構成單位在聚偏二氟乙烯系樹脂 A 中之含量，較佳為 0.5mol%以上 1.5mol%以下之範圍，更佳為 1.0mol%以上 1.4mol%以下之範圍。

又，聚偏二氟乙烯系樹脂 A 的重量平均分子量（Mw）較佳為 20 萬～300 萬之範圍。重量平均分子量若為 20 萬以上，則可確保能耐得住與電極的黏著時所進行之壓黏或熱壓的力學強度。又，重量平均分子量若未達 300 萬，則塗佈液的黏度不會過高，可良好地維持成形性。

其中，基於上述同樣的理由，聚偏二氟乙烯系樹脂 A 的 Mw 較佳為 20 萬～50 萬之範圍。

再者，聚偏二氟乙烯系樹脂的重量平均分子量（Mw；道耳吞），係藉由凝膠滲透層析術（以下亦稱為 GPC），在下述的條件下測定，以聚苯乙烯換算所表示之分子量。

< 條件 >

・GPC：GPC-900（日本分光公司製）

- 管柱：TSKgel Super AWM-H×2 支（東曹公司製）
- 移動相溶劑：二甲基甲醯胺（DMF）
- 標準試料：單分散聚苯乙烯〔東曹（股）製〕
- 管柱溫度：40℃
- 流量：10ml/分鐘

## （2）聚偏二氟乙烯系樹脂 B

聚偏二氟乙烯系樹脂 B 係至少含有來自偏二氟乙烯的構成單位與來自六氟丙烯的構成單位之共聚物，相對於其全部構成單位而言，以超過 1.5mol%之範圍含有來自六氟丙烯的構成單位。

藉由含有上述聚偏二氟乙烯系樹脂 A 連同六氟丙烯的共聚合比例高之聚偏二氟乙烯樹脂 B，可確保在電解液中的膨潤性。聚偏二氟乙烯系樹脂 B 亦可為混合有 2 種以上的共聚物之混合物。

來自六氟丙烯的構成單位在聚偏二氟乙烯系樹脂 B 中之含量，相對於全部構成單位而言較佳為 1.8mol%以上。又，來自六氟丙烯的構成單位之含量，相對於全部構成單位而言較佳為未達 25mol%，更佳為未達 15mol%。其中，來自六氟丙烯的構成單位之含量更佳為超過 2.0mol%且未達 15mol%之範圍。

聚偏二氟乙烯系樹脂 B 的重量平均分子量（Mw）為 30 萬～250 萬之範圍。重量平均分子量若未達 30 萬，則所成形的黏著性多孔質層係顯著變脆，黏著性多孔質層與

多孔質基材之黏著性降低。因此，於分隔器的製造步驟中線路搬送時，招致黏著性多孔質層容易自多孔質基材剝落之現象（處理性的降低）。另外，重量平均分子量超過 250 萬時，由於在黏著性多孔質層產生強黏性，因切割步驟後的切割端面起毛等之理由，變難以良好地確保端面外觀。即，在切割步驟的品質確保（切割性）上發生問題。又，重量平均分子量超過 250 萬時，於將黏著性多孔質層成形之際，所調製的塗佈液之黏度變過高，而難以高速塗佈，生產性降低。

其中，基於上述同樣的理由，聚偏二氟乙烯系樹脂 B 的  $M_w$  較佳為 40 萬～100 萬之範圍。

$M_w$  係藉由與上述之聚偏二氟乙烯系樹脂 A 之情況同樣的方法所測定之值。

如上述，藉由混合使用聚偏二氟乙烯系樹脂 A 及聚偏二氟乙烯系樹脂 B，而在與電極的黏著性中展現相乘效果，可格外地提高黏著性。又，藉由混合聚偏二氟乙烯系樹脂 A 及聚偏二氟乙烯系樹脂 B，而提高多孔質基材與黏著性多孔質層之間的剝離力。

於本發明中，作為聚偏二氟乙烯系樹脂 A、聚偏二氟乙烯系樹脂 B，較佳為使用僅將偏二氟乙烯及六氟丙烯共聚合之共聚物。此外，亦可使用更共聚合有偏二氟乙烯及六氟丙烯以外之其它單體的共聚物。作為如此的其它單體，例如可舉出四氟乙烯、三氟乙烯、三氯乙烯或氟乙烯等之一種類或二種類以上。

如上述，分子量比較高的聚偏二氟乙烯系樹脂較佳可藉由乳化聚合或懸浮聚合，特佳可藉由懸浮聚合而得。又，亦可選擇能滿足樹脂 A、B 的共聚合比及分子量之市售的樹脂。

當聚偏二氟乙烯系樹脂 A 及聚偏二氟乙烯系樹脂 B 的合計量為 100 質量份時，黏著性多孔質層較佳為以 15 質量份～85 質量份之範圍含有聚偏二氟乙烯系樹脂 A，以 85 質量份～15 質量份之範圍含有聚偏二氟乙烯系樹脂 B。由於聚偏二氟乙烯系樹脂 A 為 15 質量份以上（即聚偏二氟乙烯系樹脂 B 為 85 質量份以下），容易得到上述合適的表面形態，可提高與電極的黏著性。又，由於聚偏二氟乙烯系樹脂 B 為 15 質量份以上，確保在上述電解液中的膨潤性，與電極的黏著性變良好。

其中，作為黏著性多孔質層中所含有的聚偏二氟乙烯系樹脂 A 與聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之質量比（樹脂 A/樹脂 B），較佳為 25/75～75/25，更佳為 35/65～65/35。

#### — 填料 —

本發明中的黏著性多孔質層亦可含有由無機物或有機物所成之填料或其它成分。藉此，可改善分隔器的滑動性或耐熱性。於該情況下，填料較佳成為不妨礙本發明之效果的程度之含量或粒子大小。

作為無機填料，可使用上述的金屬氧化物或金屬氫氧化物等。

又，作為有機填料，例如可使用丙烯酸樹脂等。

黏著性多孔質層（較佳為聚偏二氟乙烯系樹脂）在多孔質基材的一面之質量宜為  $0.5\text{ g/m}^2 \sim 1.5\text{ g/m}^2$ 。黏著性多孔質層之量若為  $0.5\text{ g/m}^2$  以上，則與電極的黏著性變良好。又，黏著性多孔質層之量若為  $1.5\text{ g/m}^2$  以下，則離子透過性變良好，電池的負載特性升高。

於黏著性多孔質之表裏兩面形成黏著性多孔質層時，形成在表裏的黏著性多孔質層（較佳為聚偏二氟乙烯系樹脂）之合計質量宜為  $1.0\text{ g/m}^2 \sim 3.0\text{ g/m}^2$ 。

於本發明中，在多孔質基材之兩面形成黏著性多孔質層時，其表裏之重量差亦重要。具體地，形成在多孔質基材的表裏之黏著性多孔質層的合計質量較佳為  $1.0\text{ g/m}^2 \sim 3.0\text{ g/m}^2$ ，一面的黏著性多孔質層之質量與另一方面的黏著性多孔質層之質量的差，相對於兩面合計質量而言，較佳為 20% 以下。此差若超過 20%，則會顯著地出現捲曲，在處理上成為障礙，循環特性有降低之情況。

#### ～ 分隔器之諸特性 ～

本發明的非水系蓄電池用分隔器，從機械強度與成為電池時的能量密度之觀點來看，全體的膜厚較佳為  $5\text{ }\mu\text{m} \sim 35\text{ }\mu\text{m}$ 。

本發明的非水系蓄電池用分隔器之空孔率，從本發明的效果與機械強度、處理性及離子透過性之觀點來看，較佳為 30% 以上 60% 以下之範圍。

本發明的非水系蓄電池用分隔器之葛雷值（JIS P8117），在機械強度與膜電阻之平衡良好之點中，較佳為 50 秒/100cc～800 秒/100cc 之範圍。

本發明的非水系蓄電池用分隔器，從離子透過性之觀點來看，較佳為多孔化之構造。具體地，自形成有黏著性多孔質層之狀態的非水系蓄電池用分隔器之葛雷值減去多孔質基材之葛雷值後之值，較佳為 300 秒/100cc 以下，更佳為 150 秒/100cc 以下，尤佳為 100 秒/100cc 以下。由於此值為 300 秒/100cc 以下，黏著性多孔質層不過度緻密，而確保良好的離子透過性，得到優異的電池特性。

#### ～非水系蓄電池用分隔器之製造方法～

本發明的非水系蓄電池用分隔器，係可藉由將含有聚偏二氟乙烯系樹脂的塗佈液塗佈在多孔質基材上以形成塗佈層，接著使塗佈層的樹脂固化，而將黏著性多孔質層在多孔質基材上一體地形成之方法來製造。

使用聚偏二氟乙烯系樹脂作為黏著性樹脂的黏著性多孔質層，例如可藉由以下的濕式塗佈法來合適地形成。

具體地，首先使聚偏二氟乙烯系樹脂溶解於溶劑中以調製塗佈液。將此塗佈液塗佈到多孔質基材上，浸漬於適當的凝固液中。藉此，一邊誘發相分離現象，一邊使聚偏二氟乙烯系樹脂固化。此時，使用聚偏二氟乙烯系樹脂所形成的層，係成為多孔構造。然後，進行水洗以去除凝固液，藉由乾燥可將黏著性多孔質層在多孔質基材上一體地

形成。

於上述塗佈液中，可使用能溶解聚偏二氟乙烯系樹脂之良溶劑。作為如此的良溶劑，例如可合適地使用 N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基甲醯胺等之極性醯胺溶劑。從形成良好的多孔質構造之觀點來看，除了上述的良溶劑，較佳為還混合能誘發相分離的相分離劑者。作為如此的相分離劑，可舉出水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丁二醇、乙二醇、丙二醇或三丙二醇等。如此的相分離劑較佳為以可確保適合塗佈的黏度之範圍添加。又，於黏著性多孔質層中混入填料或其它添加物時，只要混合或溶解於塗佈液中即可。

從形成良好的多孔構造之觀點來看，塗佈液較佳為以 3 質量%～10 質量%之濃度含有聚偏二氟乙烯系樹脂。

又，從形成適當的多孔構造之觀點來看，塗佈液較佳為使用含有 60 質量%以上的良溶劑且以 5 質量%～40 質量%之範圍含有相分離劑之混合溶劑。

作為凝固液，可使用水、水與前述良溶劑之混合溶劑、或水與前述良溶劑和前述相分離劑之混合溶劑。特別地，較佳為水與良溶劑和相分離劑之混合溶劑。此時，從生產性之觀點來看，良溶劑與相分離劑之混合比宜配合聚偏二氟乙烯系樹脂之溶解時所用的混合溶劑之混合比。從形成良好的多孔構造，提高生產性之觀點來看，水的濃度較佳為 40～90 質量%。

塗佈液對多孔質基材之塗佈，可採用美亞桿、口模式

塗佈機、逆輥塗佈機、凹槽輥塗佈機等以往的塗佈方式。於多孔質基材的兩面形成黏著性多孔質層時，亦可能在每一面塗佈塗佈液後，進行凝固、水洗及乾燥，但從生產性之觀點來看，宜為將塗佈液同時兩面塗佈在多孔質基材上後，進行凝固、水洗及乾燥。

除了上述的濕式塗佈法以外，黏著性多孔質層還可藉由乾式塗佈法來製造。此處，所謂的乾式塗佈法，就是指藉由將含有聚偏二氟乙烯系樹脂與溶劑的塗佈液塗佈於多孔質基材上，藉由乾燥此而揮發去除溶劑，得到多孔膜之方法。惟，與濕式塗佈法比較下，乾式塗佈法由於塗佈膜容易變緻密，如果沒有在塗佈液中添加填料等，則難以得到多孔質層。又，即使添加如此的填料等，也難以得到良好的多孔質構造。因此，從如此的觀點來看，於本發明中較佳為使用濕式塗佈法。

又，本發明的分隔器亦可藉由個別地製作黏著性多孔質層與多孔質基材，將此等的薄片疊合，經由壓黏或熱壓或黏著劑進行複合化之方法等來製造。作為以獨立的薄片得到黏著性多孔質層之方法，可舉出將塗佈液塗佈於剝離薄片上，使用上述的濕式塗佈法或乾式塗佈法來形成黏著性多孔質層，僅剝離黏著性多孔質層之方法等。

#### 〔非水系蓄電池〕

本發明的非水系蓄電池，係使用上述本發明的分隔器，設置正極、負極及配置在所述正極與所述負極之間的

上述本發明的非水系蓄電池用分隔器而構成。再者，所謂的摻雜，就是意味吸留、擔持、吸附或插入，意味鋰離子進入正極等的電極之活性物質內的現象。

非水系蓄電池係具有將在負極與正極隔著分隔器相向的構造體中含浸有電解液的電池要素封入外裝材內之構造。本發明的非水系蓄電池係適合非水電解質蓄電池，尤其鋰離子蓄電池。

正極係可成為在集電體上成形有含正極活性物質及黏結劑樹脂的活性物質層之構造。活性物質層亦可更含有導電助劑。

作為正極活性物質，例如可舉出鈷酸鋰、鎳酸鋰、尖晶石構造之錳酸鋰或橄欖石構造之磷酸鐵鋰等。於本發明中，當在正極側配置分隔器的黏著性多孔質層時，由於聚偏二氟乙烯系樹脂係耐氧化性優異，亦具有容易適用以 4.2V 以上的高電壓可作動之  $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  等之正極活性物質的優點。

作為黏結劑樹脂，例如可舉出聚偏二氟乙烯系樹脂等。

作為導電助劑，例如可舉出乙炔黑、廚黑、石墨粉末等。

作為集電體，例如可舉出厚度  $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$  之鋁箔等。

作為負極，可採用在負極集電體上形成有由負極活性物質及黏結劑樹脂所成之電極層的構成，視需要亦可在電

極層中添加導電助劑。

作為負極活性物質，例如可使用電化學地吸留鋰之碳材料、或矽或錫等與鋰合金化之材料等。

作為黏結劑樹脂，例如可舉出聚偏二氟乙烯系樹脂或苯乙烯-丁二烯橡膠等。於本發明的非水系蓄電池用分隔器之情況，由於黏著性良好，故作為負極黏結劑，即使不僅聚偏二氟乙烯系樹脂而且使用苯乙烯-丁二烯橡膠時，也可確保良好的黏著性。

作為導電助劑，例如可舉出乙炔黑、廚黑、石墨粉末等。作為集電體，例如可舉出厚度  $5\sim 20\mu\text{m}$  之銅箔等。

又，代替上述負極，亦可使用金屬鋰箔作為負極。

電解液係在非水系溶劑中溶解有鋰鹽之溶液。

作為鋰鹽，例如可舉出  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$  等。

作為非水系溶劑，例如可合適地使用碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、氟碳酸仲乙酯、二氟碳酸仲乙酯等之環狀碳酸酯，或碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯及其氟取代物等之鏈狀碳酸酯， $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -戊內酯等之環狀酯，或此等的混合溶劑。

特別地，作為電解液，以質量比（環狀碳酸酯/鏈狀碳酸酯） $20/80\sim 40/60$  之範圍混合環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯，溶解有  $0.5\text{M}\sim 1.5\text{M}$  之鋰鹽者係合適。

再者，於以往之具備黏著性多孔質層的分隔器中，取決於所使用的電解液之種類，亦有難以發揮對電極的黏著性之情況，但依照本發明的分隔器，在不論電解液的種類

爲何，可發揮良好的黏著性之點亦具有大的優點。

本發明的非水系蓄電池用分隔器亦可適用於金屬罐外裝之電池，但由於與電極的黏著性良好，而較宜適用於具有鋁層合薄膜作爲外裝材之軟包裝電池。作爲製作如此的電池之方法，隔著分隔器接合正極及負極，使此接合體含浸電解液，封入鋁層合薄膜內。然後，藉由將此壓黏或熱壓，可得到非水系蓄電池。藉由如此的構成，良好地黏著電極與分隔器，得到循環壽命優異之非水系蓄電池。又，由於電極與分隔器之黏著性良好，而成爲安全性亦優異之電池。電極與分隔器之接合方法，有使電極與分隔器層合的堆疊方式，將電極與分隔器一起捲繞之方式等，本發明係皆可適用。

#### 〔實施例〕

以下，藉由實施例來說明本發明。惟，本發明係不受以下的實施例所限定。

#### （測定・評價）

對於以下顯示的實施例及比較例所製作的分隔器及鋰離子蓄電池，進行以下的測定、評價。測定及評價之結果係顯示於下述的表中。

#### 〔聚偏二氟乙烯系樹脂之重量平均分子量〕

聚偏二氟乙烯系樹脂之重量平均分子量，係藉由凝膠

滲透層析術（GPC），在下述的條件下測定，進行聚苯乙烯換算而求得。

< 條件 >

- GPC：GPC-900（日本分光公司製）
- 管柱：TSKgel Super AWM-H（2支）（東曹公司製）
- 移動相溶劑：二甲基甲醯胺（DMF）
- 標準試料：單分散聚苯乙烯〔東曹（股）製〕
- 管柱溫度：40℃
- 流量：10ml/分鐘

〔聚偏二氟乙烯系樹脂之組成〕

聚偏二氟乙烯系樹脂之組成係由 NMR 光譜求得。  
NMR 光譜係使聚偏二氟乙烯系樹脂 20mg 在 100℃溶解於重二甲亞砜 0.6ml 中，於 100℃測定  $^{19}\text{F}$ -NMR 光譜而得。

〔膜厚〕

分隔器之膜厚（ $\mu\text{m}$ ）係藉由接觸式厚度計（LITEMATIC，MITUTOYO 公司製），測定 10cm×10cm 內的任意之 20 點，將其測定值予以算術平均而求得。測定係使用直徑 5mm 的圓柱狀之測定端子，於測定中以施加 7g 的荷重之方式進行調整。

〔單位面積重量〕

切出  $10\text{cm} \times 10\text{cm}$  的分隔器，測定其質量。將此質量除以面積而求得單位面積重量。

〔平均孔徑〕

黏著性多孔質層的平均孔徑係藉由下述的方法求得。

藉由在氮氣吸附法中採用 BET 式，分別測定聚烯烴微多孔膜的比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 與層合有聚烯烴微多孔膜及黏著性多孔質層的複合膜之分隔器的比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )。將此等比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 乘以各自的單位面積重量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )，算出各自的薄片每  $1\text{m}^2$  的空孔表面積。自分隔器的空孔表面積減去聚烯烴微多孔膜的空孔表面積，算出黏著性多孔質層每  $1\text{m}^2$  的空孔表面積  $S$ 。另途，自空孔率算出薄片每  $1\text{m}^2$  的空孔體積  $V$ 。此處，假設全部的孔為圓柱狀，自空孔表面積  $S$  及空孔體積  $V$ ，由以下之式 2 來算出黏著性多孔質層的平均孔徑 (直徑)  $d$ 。

$$d = 4 \cdot V / S \quad \dots \quad (\text{式 } 2)$$

$d$ ：黏著性多孔質層之平均孔徑 ( $\text{nm}$ )

$V$ ：黏著性多孔質層之每  $1\text{m}^2$  的空孔體積

$S$ ：黏著性多孔質層之每  $1\text{m}^2$  的空孔表面積

將此平均孔徑  $d$  當作由聚偏二氟乙烯系樹脂所成的多孔質層之平均孔徑。

[ 空 孔 率 ]

非水系蓄電池用分隔器及多孔質基材的空孔率係由下述式 3 求得。

$$\epsilon = \{ 1 - W_s / ( d_s \cdot t ) \} \times 100 \dots \text{ ( 式 3 )}$$

此處， $\epsilon$ ：空孔率（%）， $W_s$ ：單位面積重量（ $g/m^2$ ）， $d_s$ ：真密度（ $g/cm^3$ ）， $t$ ：膜厚（ $\mu m$ ）。

具體地，例如層合有僅由聚乙烯多孔質基材與聚偏二氟乙烯系樹脂所成之多孔質層的複合分隔器之空孔率 $\epsilon$ （%），係藉由以下之式 4 算出。

$$\epsilon = \{ 1 - ( W_a / 0.95 + W_b / 1.78 ) / t \} \times 100 \dots \text{ ( 式 4 )}$$

此處， $W_a$  為聚乙烯多孔質基材的單位面積重量（ $g/m^2$ ）， $W_b$  為聚偏二氟乙烯系樹脂的重量（ $g/m^2$ ）， $t$  為膜厚（ $\mu m$ ）。

再者，算出黏著性多孔質層的空孔率時， $W_a=0$ （ $g/m^2$ ）， $t$  可為黏著性多孔質層之厚度，即自分隔器的膜厚扣除基材的膜厚後之值。

[ 聚偏二氟乙烯系樹脂之質量 ]

對於分隔器的各面，使用能量分散型螢光 X 射線分析裝置（EDX-800HS，島津製作所），由  $FK\alpha$  的光譜強度測

定聚偏二氟乙烯系樹脂之重量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )。於此測定中，測定已照射 X 射線的面之聚偏二氟乙烯系樹脂的重量。因此，於表裏兩面形成有使用聚偏二氟乙烯系樹脂的多孔質層時，藉由進行表裏各自的測定，而測定表裏各自的聚偏二氟乙烯系樹脂之質量，將其測定值合計而求得表裏合計的質量。

〔葛雷值〕

依照 JIS P8117，使用葛雷式透氣度測定儀 (G-B2C，東洋精機公司製) 來測定。

〔分隔器之電阻〕

使分隔器含浸作為電解液的 1M  $\text{LiBF}_4$ -碳酸伸丙酯/碳酸伸乙酯 (=1/1 [質量比])，將此夾在附引線頭的鋁箔電極，封入鋁包裝內以製作試驗電池單元 (cell)。在  $20^\circ\text{C}$  下，藉由交流阻抗法 (測定頻率：100kHz) 來測定此試驗電池單元的電阻 ( $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ )。

〔剝離力〕

於分隔器的兩面，黏貼膠帶 (3M 公司製 SCOTCH (註冊商標) 修補膠帶 810)，切出  $10\text{mm} \times 200\text{mm}$  而成為試驗片。於此試驗片的長度方向之一端部，剝離兩面的膠帶各自之端部，於拉伸試驗機 (ORIENTEC 公司製 Tensilon 萬能試驗機 RTC-1210A)，抓住所剝落的兩膠帶

之端部。然後，在拉伸方向：與試驗片之面正交的方向，拉伸速度：20mm/min 之條件下實施剝離試驗。將 30mm～100mm 的應力值（在自拉伸開始起 30mm～100mm 剝落間連續測定而得之值）之平均當作剝離力（N/cm）。

#### 〔熱收縮率〕

由分隔器切出 18cm（MD 方向）×6cm（TD 方向），當作試驗片。於 105℃的烘箱中，以 MD 方向成為重力方向之方式，吊掛試驗片，在無張力下進行 30 分鐘的熱處理。熱處理後，自烘箱取出，對於 MD 方向及 TD 方向之各自，由以下之式算出熱收縮率（%）。

熱收縮率（%）=（熱處理前的試驗片之長度－熱處理後的試驗片之長度）/（熱處理前的試驗片之長度）×100

#### 〔平衡含水量〕

於溫度 20℃、相對濕度 40%之環境下，靜置分隔器 3 日以調濕，於 120℃的水分氣化裝置（VA-100 型，三菱分析科技公司製）中使水分氣化後，使用卡爾費雪水分計（CA-100，三菱化學公司製）測定水分。

#### 〔與電極之黏著性〕

將 5 個試驗用電池解體，使用拉伸試驗機，測定自分隔器將負極與正極各自剝落時的剝離強度，分別算出對負極的剝離強度之平均值與對正極的剝離強度之平均值。然

後，將對負極的剝離強度之平均值與對正極的剝離強度之平均值予以平均，將此當作評價黏著性之指標。

再者，將與實施例 1 的分隔器有關之對正極與負極的剝離強度之平均值當作 100，以相對值顯示與各分隔器有關之對正極與負極的剝離強度之平均值。

#### 〔循環特性〕

對於試驗用電池，充電條件為 1C、4.2V 之恆電流恆電壓充電，放電條件為 1C、2.75V 截止之恆電流放電，實施在 25℃下重複充放電之操作（循環試驗）。此時，循環特性係以 100 個循環後的容量維持率（%）作為指標來評價。

$$\text{容量維持率（\%）} = (\text{第 100 個循環之放電容量}) / (\text{初期之放電容量}) \times 100$$

#### 〔負載特性〕

對於試驗用電池，測定在 25℃下以 0.2C 放電時的放電容量，與以 2C 放電時的放電容量，將藉由下述式所求得之相對放電容量（%）當作評價負載特性之指標。此處，充電條件為 0.2C、4.2V 之恆電流恆電壓充電 8 小時，放電條件為 2.75V 截止之恆電流放電。

$$\text{相對放電容量（\%）} = (\text{以 2C 的放電容量}) / (\text{以 0.2C 的放電容量}) \times 100$$

再者，負載特性之指標亦為黏著後之分隔器的離子透

過性之指標。

〔剝落〕

以搬送速度：20m/min、捲出張力：0.3N/cm、捲取張力：0.1N/cm 來搬送分隔器時，目視觀察黏著性多孔質層有無剝落，藉由下述的評價基準來評價。再者，計數因剝落而產生的異物落下者，夾於捲取輥的端面而被看到者。

< 評價基準 >

A：無剝落。

B：因剝落而產生的異物為每 1000m<sup>2</sup> 有 1 個以上 5 個以下。

C：因剝落而產生的異物為每 1000m<sup>2</sup> 比 5 個多且 20 個以下。

D：因剝落而產生的異物為每剝落 1000m<sup>2</sup> 比 20 個多。

〔切割性〕

以搬送速度：20m/min、捲出張力：0.3N/cm、捲取張力：0.1N/cm 來搬送分隔器，目視觀察邊搬送邊使用切刀將分隔器切割處理後之端面（切割端面）的外觀，藉由下述的評價基準來評價。

< 評價基準 >

A：端面位置的偏移為 0.5mm 以下。

B：端面位置的偏移為比 0.5mm 大且 2mm 以下。

C：端面位置的偏移為比 2mm 大且 5mm 以下。

D：端面位置的偏移為比 5mm 大。

(實施例 1)

— 非水系蓄電池用分隔器之製作 —

作為聚偏二氟乙烯系樹脂 A，準備偏二氟乙烯均聚物（重量平均分子量：50 萬）。又，作為聚偏二氟乙烯系樹脂 B，藉由懸浮聚合來製作重量平均分子量為 40 萬之偏二氟乙烯/六氟丙烯（=95/5 [mol%]）共聚物。

將上述的聚偏二氟乙烯系樹脂 A 與 B 以 50/50 [質量比] 之比例混合，以濃度成為 5 質量%之方式，使所混合的聚偏二氟乙烯系樹脂之混合物溶解在二甲基乙醯胺（DMAc）與三丙二醇（TPG）以 7/3 之比率（=DMAc/TPG；質量比）所混合的混合溶劑中，而成為塗佈液。將此塗佈液等量塗佈在聚乙烯微多孔膜（膜厚：9 $\mu$ m，葛雷值：160 秒/100cc，空孔率 39%）之兩面，浸漬於混合有水與二甲基乙醯胺和三丙二醇的 40℃之凝固液（水/DMAc/TPG=57/30/13 [質量比]）中。藉由浸漬使塗佈膜固化後，進行水洗、乾燥，得到在聚烯烴系微多孔膜上形成有黏著性多孔質層之非水系蓄電池用分隔器。

對於所得之分隔器，藉由上述的方法測定構成黏著性多孔質層的聚偏二氟乙烯系樹脂 A、B 中的六氟丙烯（HFP）之含量、聚偏二氟乙烯系樹脂 A、B 之混合比、

聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之重量平均分子量 ( Mw ) 、 分隔器之膜厚及單位面積重量、黏著性多孔質層之平均孔徑、分隔器與黏著性多孔質層之空孔率、黏著性多孔質層 ( PVDF 樹脂 ) 之質量 ( 兩面的合計重量，表面側的質量與裏面側的質量之差相對於兩面合計質量之比例 ) 、及分隔器的葛雷值。測定結果係顯示於下述表 1 中。

再者，對於以下所示的實施例及比較例之分隔器，亦進行同樣的測定，表 1 中彙總顯示測定結果。

#### － 非水系蓄電池之製作 －

##### ( 負極之製作 )

藉由雙腕式混合機將負極活性物質之人造石墨 300g、黏結劑之含有 40 質量 % 的苯乙烯-丁二烯共聚物的改性體之水溶性分散液 7.5g、增黏劑之羧甲基纖維素 3g 及適量的水攪拌，以製作負極用漿體。將此負極用漿體塗佈在負極集電體之厚度 10 $\mu$ m 的銅箔上，乾燥所得之塗膜，加壓以製作具有負極活性物質層的負極。

##### ( 正極之製作 )

將正極活性物質之鈷酸鋰粉末 89.5g、導電助劑之乙炔黑 4.5g、黏結劑之聚偏二氟乙烯以成為 6 質量 % 之方式溶解於 NMP 中之溶液，以聚偏二氟乙烯的重量成為 6 質量 % 之方式，藉由雙腕式混合機攪拌，以製作正極用漿體。將此正極用漿體塗佈於正極集電體之厚度 20 $\mu$ m 的鋁

箔上，乾燥所得之塗膜，加壓以製作具有正極活性物質層的正極。

（電池之製作）

將引線頭焊接於如上述所製作的正極與負極，使上述實施例及比較例所製作的分隔器介於正負極間，將此等接合，使電解液滲入，使用真空密封器封入鋁包裝中。此處，電解液係使用 1M  $\text{LiPF}_6$  碳酸仲乙酯/碳酸乙基甲酯（3/7 重量比）。藉由熱壓機對此施加電極每  $1\text{cm}^2$  之 20kg 的荷重，於  $90^\circ\text{C}$  進行 2 分鐘的熱壓，而製作試驗用電池。

（實施例 2）

除了於實施例 1 中，將作為聚偏二氟乙烯系樹脂 B 使用的  $M_w 40$  萬之偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物換成藉由懸浮聚合所製作的重量平均分子量為 190 萬之偏二氟乙烯/六氟丙烯（=95/5 [mol%]）共聚物以外，與實施例 1 同樣地，製作本發明的非水系蓄電池用分隔器，更製作非水系蓄電池。

（實施例 3）

除了於實施例 1 中，將作為聚偏二氟乙烯系樹脂 A 使用的  $M_w 50$  萬之偏二氟乙烯均聚物換成藉由懸浮聚合所製作的重量平均分子量為 70 萬之偏二氟乙烯/六氟丙烯

( =98.6/1.4 [ mol% ] ) 共聚物以外，與實施例 1 同樣地，製作本發明的非水系蓄電池用分隔器，更製作非水系蓄電池。

( 實施例 4 )

除了於實施例 1 中，將聚偏二氟乙烯系樹脂 A 與聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之混合比率 ( 樹脂 A/樹脂 B [ 質量比 ] ) 由 50/50 變更爲 10/90 以外，與實施例 1 同樣地，製作本發明的非水系蓄電池用分隔器，更製作非水系蓄電池。

( 實施例 5 )

除了於實施例 1 中，將聚偏二氟乙烯系樹脂 A 與聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之混合比率 ( 樹脂 A/樹脂 B [ 質量比 ] ) 由 50/50 變更爲 20/80 以外，與實施例 1 同樣地，製作本發明的非水系蓄電池用分隔器，更製作非水系蓄電池。

( 實施例 6 )

除了於實施例 1 中，將聚偏二氟乙烯系樹脂 A 與聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之混合比率 ( 樹脂 A/樹脂 B [ 質量比 ] ) 由 50/50 變更爲 80/20 以外，與實施例 1 同樣地，製作本發明的非水系蓄電池用分隔器，更製作非水系蓄電池。

( 實施例 7 )

除了於實施例 1 中，將聚偏二氟乙烯系樹脂 A 與聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之混合比率（樹脂 A/樹脂 B〔質量比〕）由 50/50 變更爲 90/10 以外，與實施例 1 同樣地，製作本發明的非水系蓄電池用分隔器，更製作非水系蓄電池。

( 實施例 8 )

除了於實施例 1 中，將作為聚偏二氟乙烯系樹脂 B 使用的 Mw40 萬之偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物換成藉由懸浮聚合所製作的重量平均分子量爲 90 萬之偏二氟乙烯/六氟丙烯（=95/5〔mol%〕）共聚物以外，與實施例 1 同樣地，製作本發明的非水系蓄電池用分隔器，更製作非水系蓄電池。

( 比較例 1 )

除了於實施例 1 中，將作為聚偏二氟乙烯系樹脂 B 使用的 Mw40 萬之偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物換成藉由懸浮聚合所製作的重量平均分子量爲 20 萬之偏二氟乙烯/六氟丙烯（=95/5〔mol%〕）共聚物以外，與實施例 1 同樣地，製作本發明的非水系蓄電池用分隔器，更製作非水系蓄電池。

## ( 比較例 2 )

除了於實施例 1 中，將作為聚偏二氟乙烯系樹脂 B 使用的  $M_w$ 40 萬之偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物換成藉由懸浮聚合所製作的重量平均分子量為 260 萬之偏二氟乙烯/六氟丙烯 ( =95/5 [ mol% ] ) 共聚物以外，與實施例 1 同樣地，製作本發明的非水系蓄電池用分隔器，更製作非水系蓄電池。

## ( 比較例 3 )

除了於實施例 1 中，將聚偏二氟乙烯系樹脂 A 與聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之混合比率 ( 樹脂 A/樹脂 B [ 質量比 ] ) 由 50/50 變更為 0/100 以外，與實施例 1 同樣地，製作本發明的非水系蓄電池用分隔器，更製作非水系蓄電池。

## ( 比較例 4 )

除了於實施例 1 中，將聚偏二氟乙烯系樹脂 A 與聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之混合比率 ( 樹脂 A/樹脂 B [ 質量比 ] ) 由 50/50 變更為 100/0 以外，與實施例 1 同樣地，製作本發明的非水系蓄電池用分隔器，更製作非水系蓄電池。

## ( 比較例 5 )

除了於實施例 1 中，將作為聚偏二氟乙烯系樹脂 A 使

用的  $M_w 50$  萬之偏二氟乙烯均聚物換成藉由懸浮聚合所製作的重量平均分子量為 70 萬之偏二氟乙烯/六氟丙烯 ( $=98.0/2.0$  [mol%]) 共聚物以外，與實施例 1 同樣地，製作本發明的非水系蓄電池用分隔器，更製作非水系蓄電池。

(比較例 6)

使用重量平均分子量 40 萬的聚偏二氟乙烯樹脂，與重量平均分子量 27 萬、莫耳比 94.5/5.5、重量比換算為 88/12 之偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物，以重量比成為 60/40 之方式所混合者。將此偏二氟乙烯樹脂混合物溶解於 1-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 中，將所得之塗佈液等量塗佈在聚乙烯微多孔膜 (膜厚  $9\mu\text{m}$ ，葛雷值 160 秒/100cc，空孔率 39%) 之兩面，浸漬於甲醇中而使固化。接著，將此水洗、乾燥，而得到在聚乙烯微多孔膜之兩面形成有由聚偏二氟乙烯系樹脂所成之黏著性多孔質層的分隔器。

【表 1】

|       | PVDF系樹脂中的HFP之含量(mol%) |     | PVDF系樹脂的混合比率[質量%] |     | 樹脂B的Mw | 膜厚(μm) | 單位面積重量(g/m <sup>2</sup> ) | 多孔質層的孔徑(nm) | 空孔率(%) |      | PVDF系樹脂的質量(g/m <sup>2</sup> ) |     | 葛雷值秒/100cc |
|-------|-----------------------|-----|-------------------|-----|--------|--------|---------------------------|-------------|--------|------|-------------------------------|-----|------------|
|       | 樹脂A                   | 樹脂B | 樹脂A               | 樹脂B |        |        |                           |             | 分隔器    | 多孔質層 | 合計                            | 表裏差 |            |
| 實施例 1 | 0                     | 5   | 50                | 50  | 40萬    | 12     | 7.76                      | 56          | 40     | 45   | 2.48                          | 0%  | 210        |
| 實施例 2 | 0                     | 5   | 50                | 50  | 190萬   | 12     | 7.83                      | 58          | 40     | 44   | 2.55                          | 0%  | 211        |
| 實施例 3 | 1.4                   | 5   | 50                | 50  | 40萬    | 12     | 7.77                      | 59          | 40     | 47   | 2.49                          | 0%  | 209        |
| 實施例 4 | 0                     | 5   | 10                | 90  | 40萬    | 12     | 7.78                      | 89          | 43     | 57   | 2.5                           | 0%  | 204        |
| 實施例 5 | 0                     | 5   | 20                | 80  | 40萬    | 12     | 7.76                      | 80          | 43     | 55   | 2.48                          | 0%  | 203        |
| 實施例 6 | 0                     | 5   | 80                | 20  | 40萬    | 11     | 7.78                      | 38          | 38     | 35   | 2.5                           | 0%  | 223        |
| 實施例 7 | 0                     | 5   | 90                | 10  | 40萬    | 11     | 7.77                      | 35          | 37     | 33   | 2.49                          | 0%  | 231        |
| 實施例 8 | 0                     | 5   | 50                | 50  | 90萬    | 11     | 7.76                      | 45          | 39     | 40   | 2.48                          | 0%  | 220        |
| 比較例 1 | 0                     | 5   | 50                | 50  | 20萬    | 12     | 7.84                      | 65          | 39     | 43   | 2.56                          | 0%  | 223        |
| 比較例 2 | 0                     | 5   | 50                | 50  | 260萬   | 12     | 7.78                      | 50          | 40     | 46   | 2.5                           | 0%  | 235        |
| 比較例 3 | -                     | 5   | 0                 | 100 | 40萬    | 16     | 7.79                      | 1231        | 56     | 79   | 2.51                          | 0%  | 196        |
| 比較例 4 | 0                     | -   | 100               | 0   | -      | 11     | 7.8                       | 18          | 36     | 25   | 2.52                          | 0%  | 586        |
| 比較例 5 | 2                     | 5   | 50                | 50  | 40萬    | 15     | 7.78                      | 965         | 52     | 75   | 2.5                           | 0%  | 197        |
| 比較例 6 | 0                     | 5.5 | 60                | 40  | 27萬    | 19     | 9.73                      | 1450        | 58     | 75   | 4.45                          | 0%  | 295        |

【表 2】

|       | 電阻值<br>(ohm/cm <sup>2</sup> ) | 與電極之<br>黏著性 | 剝離力<br>(N/cm) | 熱收縮率<br>(MD/TD<br>; %) | 剝落 | 切削性 | 循環特性<br>(%) | 負載特性<br>(%) |
|-------|-------------------------------|-------------|---------------|------------------------|----|-----|-------------|-------------|
| 實施例 1 | 3.12                          | 100         | 0.21          | 5/2                    | A  | A   | 84          | 96          |
| 實施例 2 | 3.13                          | 101         | 0.2           | 5/2                    | B  | B   | 86          | 95          |
| 實施例 3 | 3.1                           | 98          | 0.25          | 5/2                    | A  | A   | 85          | 94          |
| 實施例 4 | 3.11                          | 99          | 0.23          | 5/2                    | A  | A   | 86          | 95          |
| 實施例 5 | 3.21                          | 99          | 0.19          | 5/2                    | A  | A   | 84          | 95          |
| 實施例 6 | 3.23                          | 97          | 0.11          | 5/2                    | A  | A   | 83          | 93          |
| 實施例 8 | 3.12                          | 99          | 0.2           | 5/2                    | A  | A   | 86          | 95          |
| 比較例 1 | 3.25                          | 99          | 0.25          | 5/2                    | C  | D   | 80          | 93          |
| 比較例 2 | 3.35                          | 99          | 0.11          | 5/2                    | D  | C   | 78          | 92          |
| 比較例 3 | 3.54                          | 59          | 0.3           | 5/2                    | C  | C   | 55          | 93          |
| 比較例 4 | 5.31                          | 53          | 0.1           | 5/2                    | D  | D   | 32          | 41          |
| 比較例 5 | 3.55                          | 63          | 0.23          | 5/2                    | C  | D   | 60          | 93          |
| 比較例 6 | 6.01                          | 80          | 0.35          | 5/2                    | D  | D   | 76          | 90          |

又，測定上述實施例及比較例的分隔器之平衡含水量，結果任一個分隔器皆為 1000ppm 以下。

如表 2 所示，於實施例中，得到與電極之黏著性良好，剝落及切割性優異之分隔器。

〔產業上的利用可能性〕

本發明的非水系蓄電池用分隔器係適合用於非水系蓄電池，尤其適合於與電極之接合為重要的具有鋁層合物外裝材之非水系蓄電池。

日本申請 2011-231835 之揭示，係其全體藉由參照而納入本說明書中。

本說明書中記載的所有文獻、專利申請及技術規格，係將各個文獻、專利申請及技術規格藉由參照而納入者，具體的且與各個記載時相同之程度，藉由參照而納入本說明書中。

七、申請專利範圍：

1. 一種非水系蓄電池用分隔器，其具備：

多孔質基材，與

形成在前述多孔質基材的至少一面，且含有下述

(1) 聚偏二氟乙烯系樹脂 A 及 (2) 聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之黏著性多孔質層；

(1) 選自由偏二氟乙烯均聚物，與含有來自偏二氟乙烯的構成單位及來自六氟丙烯的構成單位，而且相對於全部構成單位而言來自六氟丙烯的構成單位之含量為 1.5mol% 以下的偏二氟乙烯共聚物所成之群組中之聚偏二氟乙烯系樹脂 A，

(2) 由含有來自偏二氟乙烯的構成單位及來自六氟丙烯的構成單位，而且相對於全部構成單位而言來自六氟丙烯的構成單位之含量超過 1.5mol%，重量平均分子量為 30 萬～250 萬的偏二氟乙烯共聚物中選出之聚偏二氟乙烯系樹脂 B。

2. 如申請專利範圍第 1 項之非水系蓄電池用分隔器，其中前述聚偏二氟乙烯系樹脂 B 的重量平均分子量為 40 萬～100 萬。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之非水系蓄電池用分隔器，其中前述黏著性多孔質層係空孔率為 30%～60%，平均孔徑為 20nm～100nm。

4. 如申請專利範圍第 1～3 項中任一項之非水系蓄電池用分隔器，其中前述黏著性多孔質層，係以聚偏二氟乙

烯系樹脂 A 及聚偏二氟乙烯系樹脂 B 的合計量為 100 質量份時，前述聚偏二氟乙烯系樹脂 A 之含量為 15～85 質量份，前述聚偏二氟乙烯系樹脂 B 之含量為 85～15 質量份。

5. 如申請專利範圍第 1～4 項中任一項之非水系蓄電池用分隔器，其中前述黏著性多孔質層係在前述多孔質基材的一面之量為  $0.5\text{ g/m}^2 \sim 1.5\text{ g/m}^2$ 。

6. 一種非水系蓄電池，其具備正極、負極與配置於前述正極及前述負極之間的如申請專利範圍第 1～5 項中任一項之非水系蓄電池用分隔器，藉由鋰之摻雜・脫摻雜而得到電動勢。

7. 如申請專利範圍第 6 項之非水系蓄電池，其更具備鋁層合薄膜作為外裝材，黏著有前述正極與前述負極和前述非水系蓄電池用分隔器之多層構造係被收納在前述鋁層合薄膜中。