



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106233500 A

(43)申请公布日 2016.12.14

(21)申请号 201580021963.2

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

(22)申请日 2015.05.18

代理人 杨宏军

(30)优先权数据

2014-104352 2014.05.20 JP

2014-168462 2014.08.21 JP

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

H01M 2/18(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.11.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/064224 2015.05.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/178351 JA 2015.11.26

(71)申请人 帝人株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 本多劝

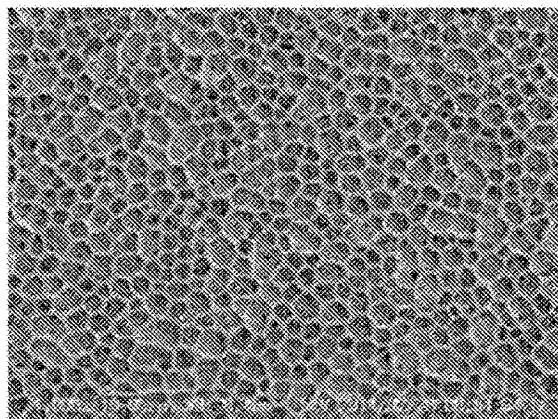
权利要求书1页 说明书22页 附图1页

(54)发明名称

非水系二次电池用隔膜、其制造方法及非水系二次电池

(57)摘要

本发明涉及一种非水系二次电池用隔膜,其具有:多孔基材,所述多孔基材包含热塑性树脂;和多孔层,所述多孔层包含聚偏二氟乙烯系树脂,且被设置于所述多孔基材的一面或两面,所述多孔层具有在该多孔层的面方向上相邻地排列有多个沿与该多孔层的面垂直的方向开口的槽孔的结构,所述多孔层的水接触角为 $115^{\circ} \sim 140^{\circ}$ 。



1. 非水系二次电池用隔膜, 其具有:  
多孔基材, 所述多孔基材包含热塑性树脂; 和  
多孔层, 所述多孔层包含聚偏二氟乙烯系树脂, 且被设置于所述多孔基材的一面或两面, 所述多孔层具有在该多孔层的面向上相邻地排列有多个沿与该多孔层的面向垂直的方向开口的槽孔的结构, 所述多孔层的水接触角为 $115^{\circ} \sim 140^{\circ}$ 。
2. 如权利要求1所述的非水系二次电池用隔膜, 其中, 所述槽孔的开口部的平均直径为 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。
3. 如权利要求1或2所述的非水系二次电池用隔膜, 其中, 所述多孔层的孔隙率为 $40\% \sim 80\%$ 。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的非水系二次电池用隔膜, 其中, 在所述多孔层上测得的静电衰减半衰期为300秒以下。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的非水系二次电池用隔膜, 其中, 将所述非水系二次电池用隔膜浸于电解液中时, 动态润湿张力达到 $1.5\text{mN}$ 的时间为10秒以下。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的非水系二次电池用隔膜, 其中, 所述多孔层还包含HLB值为 $5.0 \sim 8.0$ 的表面活性剂,  
所述聚偏二氟乙烯系树脂和所述表面活性剂在所述多孔层的内部混合存在。
7. 如权利要求6所述的非水系二次电池用隔膜, 其中, 所述多孔层中, 所述聚偏二氟乙烯系树脂与所述表面活性剂的质量比为 $99.9:0.1 \sim 95.0:5.0$ 。
8. 如权利要求1~7中任一项所述的非水系二次电池用隔膜, 其中, 所述多孔基材与所述多孔层之间的剥离强度为 $0.1\text{N}/\text{cm} \sim 2.0\text{N}/\text{cm}$ 。
9. 如权利要求1~8中任一项所述的非水系二次电池用隔膜, 其中, 所述多孔层还包含填料。
10. 如权利要求1~9中任一项所述的非水系二次电池用隔膜, 其中, 在所述多孔基材的两面具有所述多孔层。
11. 如权利要求1~10中任一项所述的非水系二次电池用隔膜, 其中, 所述多孔基材是包含聚乙烯的聚烯烃微多孔膜。
12. 如权利要求1~11中任一项所述的非水系二次电池用隔膜, 其中, 所述多孔基材是包含聚乙烯和聚丙烯的聚烯烃微多孔膜。
13. 非水系二次电池用隔膜的制造方法, 其是制造权利要求6~12中任一项所述的非水系二次电池用隔膜的方法, 所述方法具有以下工序:  
将使聚偏二氟乙烯系树脂和HLB值为 $5.0 \sim 8.0$ 的表面活性剂溶解于溶剂中而得到的溶液涂布于多孔基材的一面或两面, 从而形成涂布层的工序; 和  
从所述涂布层中除去所述溶剂, 从而形成多孔层的工序。
14. 非水系二次电池, 其具有:  
正极;  
负极; 和  
权利要求1~12中任一项所述的非水系二次电池用隔膜, 所述非水系二次电池用隔膜被配置于所述正极和所述负极之间,  
所述非水系二次电池通过锂的掺杂·脱掺杂而获得电动势。

## 非水系二次电池用隔膜、其制造方法及非水系二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及非水系二次电池用隔膜、其制造方法及非水系二次电池。

### 背景技术

[0002] 以锂离子二次电池为代表的非水系二次电池正在作为笔记本电脑、移动电话、数码相机、便携式摄录像机(camcorder)之类的便携式电子设备的电源而广泛普及。

[0003] 近年来,伴随着便携式电子设备的小型化及轻量化,已经实现了非水系二次电池的外部封装的简单化及轻量化,作为外部封装材料,代替不锈钢制的外壳而开发了铝制的外壳,此外,代替金属制的外壳而开发了铝层压膜制的包装(pack)。但是,由于铝层压膜制的包装柔软,因此,在将该包装作为外部封装材料的电池(所谓的软包装电池)中,容易因来自外部的冲击、伴随充放电的电极的膨胀及收缩而在电极与隔膜之间形成间隙,有时会出现循环寿命降低的情况。

[0004] 为了解决上述的课题,提出了提高电极与隔膜的粘接性的技术。作为该技术中的一种,在由聚烯烃微多孔膜等形成的基材上具有包含聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层的隔膜是已知的(例如,参照专利文献1~4)。将该隔膜与电极重叠并进行加压或热压时,该隔膜介由多孔层与电极良好地粘接,因此,可提高电池的循环寿命。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2004-356102号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2005/049318号

[0009] 专利文献3:日本专利第4988972号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2013-54972号公报

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 然而,由于聚偏二氟乙烯系树脂是容易带电的树脂,因此,包含聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层容易带静电,具有该多孔层的隔膜存在操作性差的情况。结果,将具有包含聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层的隔膜与电极重叠并卷绕而制造电池元件时,电极与隔膜容易发生卷偏,产生电池的生产效率降低这样的问题。

[0013] 另一方面,在向外部封装材料中插入电池元件后,注入电解液时,为了在短时间内且均匀性高地在隔膜中含浸电解液,优选电解液的润湿性高的隔膜。

[0014] 本发明的实施方式是基于上述情况而完成的。

[0015] 本发明的实施方式的目的在于提供均衡性良好地实现了优异的操作性和与电解液的高亲和性的非水系二次电池用隔膜。

[0016] 此外,本发明的实施方式的目的在于以高制造效率提供非水系二次电池。

[0017] 用于解决课题的手段

- [0018] 用于解决上述课题的具体手段包括以下的方式。
- [0019] [1]非水系二次电池用隔膜,其具有:
- [0020] 多孔基材,所述多孔基材包含热塑性树脂;和
- [0021] 多孔层,所述多孔层包含聚偏二氟乙烯系树脂,且被设置于上述多孔基材的一面或两面,所述多孔层具有在该多孔层的面向上相邻地排列有多个沿与该多孔层的面向垂直的方向开口的槽孔(cell)的结构,所述多孔层的水接触角为 $115^{\circ} \sim 140^{\circ}$ 。
- [0022] [2][1]所述的非水系二次电池用隔膜,其中,上述槽孔的开口部的平均直径为 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 。
- [0023] [3][1]或[2]所述的非水系二次电池用隔膜,其中,上述多孔层的孔隙率为 $40\% \sim 80\%$ 。
- [0024] [4][1]~[3]中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,其中,在上述多孔层上测得的静电衰减半衰期为300秒以下。
- [0025] [5][1]~[4]中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,其中,将上述非水系二次电池用隔膜浸于电解液中时,动态润湿张力达到 $1.5\text{mN}$ 的时间为10秒以下。
- [0026] [6][1]~[5]中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,其中,上述多孔层还包含HLB值为 $5.0 \sim 8.0$ 的表面活性剂,上述聚偏二氟乙烯系树脂和上述表面活性剂在上述多孔层的内部混合存在。
- [0027] [7][6]所述的非水系二次电池用隔膜,其中,上述多孔层中,上述聚偏二氟乙烯系树脂与上述表面活性剂的质量比为 $99.9:0.1 \sim 95.0:5.0$ 。
- [0028] [8][1]~[7]中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,其中,上述多孔基材与上述多孔层之间的剥离强度为 $0.1\text{N/cm} \sim 2.0\text{N/cm}$ 。
- [0029] [9][1]~[8]中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,其中,上述多孔层还包含填料。
- [0030] [10][1]~[9]中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,其中,在上述多孔基材的两面具有上述多孔层。
- [0031] [11][1]~[10]中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,其中,上述多孔基材是包含聚乙烯的聚烯烃微多孔膜。
- [0032] [12][1]~[11]中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,其中,上述多孔基材是包含聚乙烯和聚丙烯的聚烯烃微多孔膜。
- [0033] [13]非水系二次电池用隔膜的制造方法,其是制造[6]~[12]中任一项所述的非水系二次电池用隔膜的方法,所述方法具有以下工序:
- [0034] 将使聚偏二氟乙烯系树脂和HLB值为 $5.0 \sim 8.0$ 的表面活性剂溶解于溶剂中而得到的溶液涂布于多孔基材的一面或两面,从而形成涂布层的工序;和
- [0035] 从上述涂布层中除去上述溶剂,从而形成多孔层的工序。
- [0036] [14]非水系二次电池,其具有:
- [0037] 正极;
- [0038] 负极;和
- [0039] [1]~[12]中任一项所述的非水系二次电池用隔膜,所述非水系二次电池用隔膜被配置于上述正极和上述负极之间,

- [0040] 所述非水系二次电池通过锂的掺杂·脱掺杂而获得电动势。
- [0041] 发明的效果
- [0042] 通过本发明的实施方式,可提供均衡性良好地实现了优异的操作性和与电解液的高亲和性的非水系二次电池用隔膜。
- [0043] 此外,通过本发明的实施方式,可以以高制造效率提供非水系二次电池。

#### 附图说明

- [0044] [图1]为用扫描型电子显微镜从面垂直方向观察实施例A1的隔膜而得到的图像。
- [0045] [图2]为用扫描型电子显微镜从面垂直方向观察比较例A2的隔膜而得到的图像。

#### 具体实施方式

[0046] 以下,对本发明的实施方式进行说明。这些说明及实施例是为了对本发明进行示例,不限制本发明的范围。

[0047] 本说明书中,使用“~”表示的数值范围表示,将“~”的前后所记载的数值分别作为最小值及最大值包含在内的范围。

[0048] 本说明书中,“机械方向”是指长条状的多孔基材及隔膜中的长尺寸方向,“宽度方向”是指与“机械方向”正交的方向。本说明书中,将“机械方向”亦称为“MD方向”,将“宽度方向”亦称为“TD方向”。

[0049] <非水系二次电池用隔膜>

[0050] 本公开文本中的非水系二次电池用隔膜(也简称为“隔膜”。)具有:多孔基材,所述多孔基材包含热塑性树脂;和多孔层,所述多孔层包含聚偏二氟乙烯系树脂,且被设置于上述多孔基材的一面或两面,所述多孔层具有在该多孔层的面方向上相邻地排列有多个沿与该多孔层的面垂直的方向开口的槽孔的结构(以下也称为“蜂巢结构”。),所述多孔层的水接触角为 $115^{\circ} \sim 140^{\circ}$ 。本公开文本的隔膜中,上述多孔层作为隔膜的最外层存在,是与电极接触的层。

[0051] 本公开文本的隔膜作为在包含热塑性树脂的多孔基材的至少一面具有包含聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层的隔膜,可均衡性良好地实现优异的操作性和与电解液的高亲和性。通过本公开文本中的隔膜,可抑制在将隔膜与电极重叠并卷绕而制造电池元件时产生不合格品,可提高电池的制造效率。

[0052] 本公开文本的隔膜中,通过使包含聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层具有蜂巢结构并且水接触角为 $115^{\circ} \sim 140^{\circ}$ ,从而该多孔层不易带静电,并且该多孔层的表面相对于电解液的润湿性高。因此可认为,在将本公开文本的隔膜与电极重叠并卷绕而制造电池元件时,可抑制隔膜的位置偏移。另外可认为,在从电池元件中抽出卷芯时,卷芯容易滑动,可抑制电池元件的变形。此外,在将本公开文本的隔膜与电极重叠并卷绕而制造的电池元件中含浸电解液时,能在短时间内且均匀性高地含浸。因此,通过本公开文本的隔膜,可提高电池的制造效率。

[0053] 隔膜所具有的多孔层的表面的带电性可通过在多孔层上测定静电衰减半衰期而进行比较。静电衰减半衰期越小,表示带电性越低。

[0054] 本公开文本的隔膜在至少一面具有包含聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层作为最外

层,因此,与电极的粘接性优异。因此,对于应用了本公开文本的隔膜的非水系二次电池而言,电池的循环寿命提高。

[0055] 以下,详细说明本公开文本的隔膜所具有的多孔基材及多孔层。

[0056] [多孔基材]

[0057] 本公开文本中,多孔基材是指在内部具有孔隙或空隙的基材。作为这样的基材,可举出微多孔膜;由纤维状物形成的无纺布、纸等多孔性片材;等等。本公开文本中,从隔膜的薄膜化及强度的观点考虑,优选微多孔膜。微多孔膜是指下述膜,所述膜形成为在内部具有大量的微细孔、并且这些微细孔被连结的结构,气体或液体可从一侧的面向另一侧的面通过。

[0058] 多孔基材包含热塑性树脂。作为热塑性树脂,例如,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯;聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃;等等。从向多孔基材赋予关闭(shutdown)功能的观点考虑,热塑性树脂优选为熔点低于200℃的热塑性树脂。关闭功能是指下述功能:在电池温度升高时,材料熔化,将多孔基材的孔闭塞,由此阻断离子的移动,防止电池的热失控。

[0059] 作为多孔基材,优选包含聚烯烃的微多孔膜(称为“聚烯烃微多孔膜”)。作为聚烯烃微多孔膜,例如,可举出在现有的电池隔膜中应用的聚烯烃微多孔膜,优选从其中选择具有充分的力学特性和离子透过性的聚烯烃微多孔膜。

[0060] 对于聚烯烃微多孔膜而言,从呈现关闭功能的观点考虑,优选包含聚乙烯,作为聚乙烯的含量,优选为95质量%以上。

[0061] 对于聚烯烃微多孔膜而言,从赋予在暴露于高温时不会容易地破膜的程度的耐热性这样的观点考虑,优选为包含聚乙烯及聚丙烯的聚烯烃微多孔膜。作为这样的聚烯烃微多孔膜,可举出聚乙烯和聚丙烯在1个层中混合存在的微多孔膜。从同时实现关闭功能和耐热性这样的观点考虑,该微多孔膜中,优选包含95质量%以上的聚乙烯和5质量%以下的聚丙烯。另外,从同时实现关闭功能和耐热性这样的观点考虑,下述聚烯烃微多孔膜也是优选的,所述聚烯烃微多孔膜具有2层以上的层叠结构,且为至少1层包含聚乙烯、至少1层包含聚丙烯的结构。

[0062] 作为聚烯烃微多孔膜中包含的聚烯烃,优选重均分子量(Mw)为10万~500万的聚烯烃。重均分子量为10万以上时,可确保充分的力学特性。另一方面,重均分子量为500万以下时,关闭特性良好,容易进行膜的成型。

[0063] 聚烯烃微多孔膜例如可利用以下的方法制造。即,将熔融后的聚烯烃树脂从T-模挤出而制成片材,对其进行结晶化处理,进行拉伸,然后进行热处理而制成微多孔膜的方法。或者,将与液体石蜡等增塑剂一起熔融后的聚烯烃树脂从T-模挤出,将其冷却而制成片材,进行拉伸,然后提取增塑剂,进行热处理而制成微多孔膜的方法。

[0064] 作为由纤维状物形成的多孔性片材,可举出由热塑性树脂的纤维状物形成的无纺布、纸等多孔性片材。

[0065] 为了提高与用于形成多孔层的涂布液的润湿性,可对多孔基材的表面实施电晕处理、等离子体处理、火焰处理、紫外线照射处理等。

[0066] 从得到良好的力学特性和内电阻的观点考虑,多孔基材的厚度优选为3 $\mu\text{m}$ ~25 $\mu\text{m}$ ,更优选为5 $\mu\text{m}$ ~20 $\mu\text{m}$ 。

[0067] 从防止电池短路和得到充分的离子透过性的观点考虑,多孔基材的Gurley值(JIS

P8117(2009))优选为50秒/100cc~400秒/100cc。

[0068] 从得到适当的薄膜电阻和关闭功能的观点考虑,多孔基材的孔隙率优选为20%~60%。本公开文本中的多孔基材的孔隙率的测定方法如下文所述。

[0069] 从提高制造成品率的观点考虑,多孔基材的戳穿强度优选为200g以上。本公开文本中,多孔基材的戳穿强度是指,使用Kato Tech Co.,Ltd.制KES-G5手持式压缩试验器,在针尖端的曲率半径为0.5mm、戳穿速度为2mm/秒的条件下进行戳穿试验而测得的最大戳穿负荷(g)。

[0070] [多孔层]

[0071] 本公开文本中,多孔层是包含聚偏二氟乙烯系树脂、且被设置于多孔基材的一面或两面作为隔膜的最外层的层,是在将隔膜与电极重叠并进行加压或热压时与电极粘接的层。

[0072] 本公开文本中,从电池的循环寿命提高的观点考虑,与多孔层仅存在于多孔基材的一面的情况相比,多孔层存在于多孔基材的两面的情况是优选的。这是因为,多孔层存在于多孔基材的两面时,隔膜的两面介由多孔层与两个电极良好地粘接。

[0073] 本公开文本中,多孔层具有下述结构:在多孔层的面方向(即隔膜的面方向)上相邻地排列有多个沿与多孔层的面垂直的方向(即隔膜的面垂直方向)开口的槽孔。即,多孔层通过在与多孔层的面垂直的方向(即隔膜的面垂直方向)或接近垂直的方向上竖立的网格状的间隔壁,而被划分成多个具有开口部的槽孔。

[0074] 上述槽孔的横向的形状(沿多孔层的面方向切断槽孔时出现的截面的形状)没有限制。作为上述槽孔的横向的形状,例如,可举出圆形、椭圆形、三角形、四边形、五边形、六边形、八边形等,多种形状可以混合存在。上述槽孔的纵向的形状(沿与多孔层的面垂直的方向切断槽孔时出现的截面的形状)没有限制。作为上述槽孔的纵向的形状,可举出柱状、锥状、圆锥状、倒圆锥状等,多种形状可以混合存在。

[0075] 本说明书中,将在多孔层的面方向上相邻地排列有多个沿与多孔层的面垂直的方向开口的槽孔的结构亦称为“蜂巢结构”。本说明书中,将上述结构称为“蜂巢结构”时,构成上述结构的槽孔的横向的形状及纵向的形状没有限制,作为横向的形状,包括圆形、椭圆形、三角形、四边形、五边形、六边形、八边形等,作为纵向的形状,包括柱状、锥状、圆锥状、倒圆锥状等。

[0076] 本公开文本中,对于多孔层而言,可认为通过具有蜂巢结构,从而不易带静电,另外,相对于电解液的润湿性提高。

[0077] 本公开文本中,作为构成蜂巢结构的槽孔的开口部的平均直径,优选为0.1 $\mu$ m~10 $\mu$ m,更优选为0.5 $\mu$ m~10 $\mu$ m,进一步优选为1 $\mu$ m~10 $\mu$ m。槽孔的开口部的平均直径为0.1 $\mu$ m以上时,操作性变得更良好,因而优选。槽孔的开口部的平均直径为10 $\mu$ m以下时,电解液的润湿性变得更良好,因而优选。对于槽孔的开口部的平均直径而言,用扫描型电子显微镜观察多孔层表面,从得到的图像中任意选择20个槽孔,针对各槽孔的开口部的内缘,分别求出最大直径及最小直径,算出{(最大直径+最小直径)/2},将20个的平均值作为槽孔的开口部的平均直径。

[0078] 本公开文本中,构成蜂巢结构的槽孔可以是贯通多孔层的孔,也可以是未贯通多孔层的凹坑。上述槽孔为未贯通多孔层的凹坑时,在上述槽孔的孔隙与多孔基材表面之间,

作为多孔层的一部分,存在包含聚偏二氟乙烯系树脂的薄薄的层状区域。从多孔层与多孔基材的粘接性的观点考虑,上述槽孔优选为未贯通多孔层的凹坑。

[0079] 对于本公开文本的隔膜而言,多孔层中构成蜂巢结构的槽孔的孔隙、与多孔基材的微细孔连结,气体或液体可从隔膜的一侧的面向另一侧的面通过。在上述槽孔为未贯通多孔层的凹坑的情况下,优选的是,存在于上述槽孔的孔隙与多孔基材表面之间的层状区域在内部具有大量的微细孔,通过该微细孔而将上述槽孔的孔隙与多孔基材的微细孔连结。

[0080] 作为本公开文本中的多孔层的实施方式的优选的一例,可举出具有层状区域和存在于上述层状区域之上的蜂巢结构的多孔层,所述层状区域与多孔基材接触,且在内部具有大量的微细孔。

[0081] 本公开文本的隔膜中,气体或液体可从一侧的面向另一侧的面通过,这可参考Gurley值而进行确认。具体而言,从隔膜的Gurley值减去多孔基材的Gurley值而得到的值优选为1800秒/100cc以下,更优选为1500秒/100cc以下,进一步优选为1000秒/100cc以下,更进一步优选为900秒/100cc以下,再进一步优选为800秒/100cc以下。

[0082] 本公开文本中,构成蜂巢结构的间隔壁(即,将多孔层划分成多个槽孔的间隔壁)的厚度例如为 $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 。优选在构成蜂巢结构的间隔壁上存在有大量的微细孔,优选通过该微细孔而将相邻的槽孔的孔隙彼此连结。

[0083] 本公开文本中,在多孔层的表面上,水接触角为 $115^\circ\sim 140^\circ$ 。多孔层表面的水接触角小于 $115^\circ$ 时,容易带静电,操作性存在困难。从该观点考虑,水接触角为 $115^\circ$ 以上,更优选为 $120^\circ$ 以上。另一方面,多孔层表面的水接触角大于 $140^\circ$ 时,与电解液的润湿性不充分。从该观点考虑,水接触角为 $140^\circ$ 以下,更优选为 $135^\circ$ 以下。

[0084] 本公开文本中,对于水接触角,使用接触角计(例如协和界面科学公司制DropMaster DM-301),使用蒸馏水作为水,使用注射器在多孔层的表面上形成 $1\mu\text{L}$ 的水滴而进行测定。

[0085] 多孔层中的蜂巢结构的有无、构成蜂巢结构的槽孔的大小、及多孔层表面的水接触角可通过将多孔层形成于多孔基材上时的各条件而进行控制。在后述的隔膜的制造方法的说明中将详细记述。

[0086] 本公开文本中,从与电解液的润湿性及离子透过性的观点考虑,多孔层的孔隙率优选为 $40\%\sim 80\%$ 。本公开文本中的多孔层的孔隙率的测定方法如下文所述。

[0087] 对于多孔层的厚度而言,从与电极的粘接性及离子透过性的观点考虑,在多孔基材的一面中,优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以上,优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $4\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $3\mu\text{m}$ 以下。

[0088] 本公开文本中,多孔层被设置于多孔基材的一面或两面,是至少包含聚偏二氟乙烯系树脂的多孔层。本公开文本中,多孔层还可包含聚偏二氟乙烯系树脂以外的其他树脂、填料等其他成分。

[0089] 对于多孔层中包含的聚偏二氟乙烯系树脂的质量而言,从与电极的粘接性及离子透过性的观点考虑,在多孔基材的一面中,优选为 $0.5\text{g}/\text{m}^2\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ ,更优选为 $0.5\text{g}/\text{m}^2\sim 1.5\text{g}/\text{m}^2$ 。在多孔基材的两面形成多孔层时,作为两面的合计,多孔层中包含的聚偏二氟乙烯系树脂的质量优选为 $1.0\text{g}/\text{m}^2\sim 6.0\text{g}/\text{m}^2$ ,更优选为 $1.0\text{g}/\text{m}^2\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 。



[0090] [聚偏二氟乙烯系树脂]

[0091] 本公开文本中,作为聚偏二氟乙烯系树脂,可举出偏二氟乙烯的均聚物(即聚偏二氟乙烯);偏二氟乙烯与其他可共聚的单体的共聚物(聚偏二氟乙烯共聚物);它们的混合物。作为可与偏二氟乙烯共聚的单体,例如,可举出四氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、三氯乙烯、氟乙烯等,可使用1种或2种以上。聚偏二氟乙烯系树脂优选含有70mol%以上的偏二氟乙烯作为结构单元,从在与电极的接合工序中确保充分的力学物性这样的观点考虑,优选含有94mol%以上的偏二氟乙烯。

[0092] 本公开文本中,聚偏二氟乙烯系树脂的重均分子量( $M_w$ )优选为10万~300万的范围。重均分子量为10万以上时,存在多孔层相对于电极的粘接力更好的倾向。从该观点考虑,重均分子量更优选为40万以上。另一方面,重均分子量为300万以下时,可抑制涂布液的粘度,成型性良好,多孔层的多孔化良好。从该观点考虑,重均分子量更优选为200万以下,进一步优选为120万以下。聚偏二氟乙烯系树脂的重均分子量可利用凝胶渗透色谱法(GPC法)求出。分子量较高的聚偏二氟乙烯系树脂可利用乳液聚合或悬浮聚合得到,优选利用悬浮聚合得到。

[0093] [其他树脂]

[0094] 本公开文本中,多孔层可包含聚偏二氟乙烯系树脂以外的其他树脂。作为其他树脂,可举出氟系橡胶、丙烯酸系树脂、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)的均聚物或共聚物、羧甲基纤维素、羟基烷基纤维素、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚醚(聚环氧乙烷、聚环氧丙烷等)等。

[0095] 多孔层中的其他树脂的含量优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下,特别优选实质上不含其他树脂。

[0096] [其他添加物]

[0097] 本公开文本中,为了提高隔膜的滑动性、耐热性,多孔层可包含由无机物或有机物形成的填料、其他添加物。该情况下,优选设定为不妨碍本文公开的效果的程度的含量、粒子尺寸。

[0098] 填料的平均粒径优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。作为其下限值,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,作为上限值,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0099] 填料的粒度分布优选为 $0.1\mu\text{m} < d_{90} - d_{10} < 3\mu\text{m}$ 。此处, $d_{10}$ 表示从小粒子侧起算的重量累积粒度分布中累积10%的平均粒径( $\mu\text{m}$ ), $d_{90}$ 表示累积90%的平均粒径( $\mu\text{m}$ )。关于粒度分布的测定,例如,可举出使用激光衍射式粒度分布测定装置(Sysmex Corporation制 Mastersizer 2000),使用水作为分散介质,使用微量的非离子性表面活性剂Triton X-100作为分散剂的方法。

[0100] [无机填料]

[0101] 作为本公开文本中的无机填料,优选为相对于电解液稳定、并且电化学稳定的无机填料。具体而言,例如,可举出氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铬、氢氧化锆、氢氧化铈、氢氧化镍、氢氧化硼等金属氢氧化物;二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化镁等金属氧化物;碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐;硫酸钡、硫酸钙等硫酸盐;硅酸钙、滑石等粘土矿物;等等。无机填料优选包含金属氢氧化物及金属氧化物中的至少一种,从赋予阻燃性、除静电效果的观点考虑,更优选包含金属氢氧化物中的至少一种,进一步优选包含氢氧化镁。这些无机填

料可单独使用1种,也可组合2种以上而使用。无机填料可以是利用硅烷偶联剂等进行了表面改性的无机填料。

[0102] 对无机填料的粒子形状没有限制,可以是接近于球形的形状,也可以是板状的形状,从抑制电池短路的观点考虑,优选为板状的粒子、未凝集的一次粒子。

[0103] 本公开文本中,多孔层中的无机填料的含量优选为1质量%~95质量%,更优选为5质量%~80质量%,进一步优选为10质量%~50质量%。

[0104] [有机填料]

[0105] 作为本公开文本中的有机填料,例如,可举出交联聚甲基丙烯酸甲酯等交联丙烯酸系树脂、交联聚苯乙烯等,优选为交联聚甲基丙烯酸甲酯。

[0106] [HLB值为5.0~8.0的表面活性剂]

[0107] 从提高隔膜的离子透过性的观点考虑,本公开文本中的多孔层包含HLB值为5.0~8.0的表面活性剂,且该表面活性剂和聚偏二氟乙烯系树脂在多孔层的内部混合存在是优选的。可认为通过使上述表面活性剂存在于多孔层与多孔基材之间的界面而发挥功能,从而隔膜的离子透过性提高。

[0108] 本公开文本中,HLB值(亲水亲油平衡值,hydrophile-lipophile balance value)是表示表面活性剂的亲水性和亲油性的程度的值,是利用下式算出的值。

[0109]  $HLB值 = 20 \times \text{亲水部的式量的总和} / \text{分子量}$

[0110] 本公开文本中,HLB值为5.0~8.0的表面活性剂可以是混合多种表面活性剂而成的混合表面活性剂。混合表面活性剂的HLB值是用质量百分率将成分表面活性剂各自的HLB值进行加权而得到的算术平均值。

[0111] 本公开文本中,优选的是,从例如聚氧乙烯脂肪酸二酯、聚氧乙烯脂肪酸单酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧亚烷基烷基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物等中,选择HLB值为5.0~8.0的表面活性剂;或将多种上述化合物等组合,制备HLB值为5.0~8.0的表面活性剂。本公开文本中,更优选的是,从山梨糖醇酐脂肪酸酯中,选择HLB值为5.0~8.0的表面活性剂;或将多种山梨糖醇酐脂肪酸酯组合,制备HLB值为5.0~8.0的表面活性剂。

[0112] 多孔层中的聚偏二氟乙烯系树脂与HLB值为5.0~8.0的表面活性剂的质量比优选为99.9:0.1~95.0:5.0。上述表面活性剂的质量比为0.1以上时,多孔层的离子透过性提高。从该观点考虑,上述表面活性剂的质量比更优选为0.2以上。另一方面,上述表面活性剂的质量比为5.0以下时,可确保多孔基材与多孔层之间的剥离强度。从该观点考虑,上述表面活性剂的质量比更优选为3.0以下。因此,上述质量比优选为99.9:0.1~95.0:5.0,更优选为99.9:0.1~97.0:3.0,进一步优选为99.8:0.2~97.0:3.0。

[0113] 本公开文本中的多孔层可包含各种分散剂,例如,可出于提高分散性、涂布性及保存稳定性的目的而向用于形成多孔层的涂布液中添加分散剂。另外,本公开文本中的多孔层中可包含润湿剂、消泡剂、pH调节剂等各种添加剂,例如可出于改善与多孔基材的亲亲和性的目的、抑制向涂布液中混入空气的目的、或调节pH的目的而向涂布液中添加上述添加剂。

[0114] [非水系二次电池用隔膜的诸特性]

[0115] 从电池的能量密度及输出功率特性的观点考虑,本公开文本的隔膜的膜厚优选为30 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为25 $\mu\text{m}$ 以下。

[0116] 本公开文本的隔膜的戳穿强度优选为250g~1000g,更优选为300g~600g。隔膜的戳穿强度的测定方法与多孔基材的戳穿强度的测定方法同样。

[0117] 从与电极的粘接性、操作性、离子透过性、及力学特性的观点考虑,本公开文本的隔膜的孔隙率优选为30%~60%。本公开文本中的隔膜的孔隙率的测定方法与多孔基材的孔隙率的测定方法(后述)同样。

[0118] 从离子透过性与机械强度的均衡性的观点考虑,本公开文本的隔膜的Gurley值(JIS P8117(2009))优选为50秒/100cc~1500秒/100cc,更优选为100秒/100cc~1500秒/100cc,进一步优选为500秒/100cc~1500秒/100cc。

[0119] 本公开文本的隔膜中包含的水分量(以质量为基准)优选为1000ppm以下。隔膜的水分量越少,越能抑制电池中电解液与水的反应,可抑制电池内的气体产生,电池的循环特性提高。从该观点考虑,隔膜中包含的水分量(以质量为基准)更优选为800ppm以下,进一步优选为500ppm以下。

[0120] 本公开文本的隔膜中,从与电极的粘接性及离子透过性的观点考虑,多孔层与多孔基材之间的剥离强度优选为0.1N/cm~2.0N/cm。上述剥离强度为0.1N/cm以上时,多孔层与多孔基材的粘接性优异,结果,电极与隔膜的粘接性变得良好。从该观点考虑,上述剥离强度优选为0.1N/cm以上,更优选为0.2N/cm以上,进一步优选为0.3N/cm以上,更进一步优选为0.4N/cm以上。上述剥离强度为2.0N/cm以下时,隔膜的离子透过性优异。从该观点考虑,上述剥离强度优选为2.0N/cm以下,更优选为1.5N/cm以下。本公开文本中的剥离强度的测定方法如下文所述。

[0121] 对于本公开文本的隔膜而言,优选在多孔层上测得的静电衰减半衰期为300秒以下。通过使在多孔层上测得的静电衰减半衰期为300秒以下,可抑制因静电而导致的操作性的恶化。结果,在将隔膜与电极重叠并卷绕而制造电池元件时,可抑制不合格品的产生,可提高电池的制造效率。从该观点考虑,在多孔层上测得的静电衰减半衰期的值越低越优选。

[0122] 本公开文本中,隔膜的静电衰减半衰期的测定方法如下所述。

[0123] 将隔膜切出3片MD方向45mm×TD方向45mm的大小,将其作为试验片。将试验片在干燥室(露点为-60℃)内放置1小时,然后用静电消除器除静电10秒,接下来,使用SHISHIDO ELECTROSTATIC,LTD.制STATIC HONESTMETER H-0110型,在多孔层上测定静电衰减半衰期(秒)。针对3片试验片,分别测定静电衰减半衰期,求出测定值的平均值。

[0124] 从在短时间内且均匀性高地含浸电解液、得到充分的电池性能的观点考虑,将本公开文本的隔膜浸于电解液中时,动态润湿张力达到1.5mN的时间优选为10秒以下,更优选为5秒以下。从该观点考虑,上述时间越短越优选。

[0125] 本公开文本中,上述时间的测定方法如下所述。

[0126] 将隔膜切出3片MD方向25mm×TD方向25mm的大小,将其作为试验片。使用应用了Wilhelmy法的动态润湿性试验机(RHESCA Co.,Ltd.制WET-6200),在室温下将试验片浸渍于电解液中,测定动态润湿张力达到1.5mN的时间(秒)。作为电解液,使用1M LiBF<sub>4</sub>-碳酸亚乙酯:碳酸甲乙酯=3:7(质量比)。针对3片试验片,分别测定上述时间,求出测定值的平均值。

[0127] 隔膜的静电衰减半衰期及润湿性例如可通过在多孔层中具有蜂巢结构、构成蜂巢结构的槽孔的大小、多孔层中包含的成分、多孔层的厚度等来控制。

[0128] <非水系二次电池用隔膜的制造方法>

[0129] 本公开文本的隔膜例如可利用下述方法制造:通过将至少包含聚偏二氟乙烯系树脂的涂布液涂布于多孔基材上而形成涂布层,接下来使涂布层中包含的聚偏二氟乙烯系树脂固化,从而将多孔层形成于多孔基材上。作为形成具有蜂巢结构的多孔层的方法,具体而言,可举出下述方法(i)~(iii),其中,优选下述方法(i)。

[0130] 方法(i),包括下述步骤:

[0131] 将聚偏二氟乙烯系树脂溶解于混合良溶剂和不良溶剂而成的混合溶剂中,制作涂布液,

[0132] 将涂布液涂布于多孔基材上而形成涂布层,以及,

[0133] 通过从涂布层中选择性地除去良溶剂,从而诱发相分离现象,然后从涂布层中除去不良溶剂。

[0134] 方法(ii),包括下述步骤:

[0135] 将聚偏二氟乙烯系树脂溶解于包含孔形成剂的良溶剂中,制作涂布液,

[0136] 将涂布液涂布于多孔基材上而形成涂布层,以及,

[0137] 通过从涂布层中选择性地除去良溶剂,从而使聚偏二氟乙烯系树脂及孔形成剂固化,然后利用孔形成剂的良溶剂除去孔形成剂。

[0138] 方法(iii),包括下述步骤:

[0139] 将聚偏二氟乙烯系树脂溶解于良溶剂中而制作涂布液,

[0140] 将涂布液涂布于多孔基材上而形成涂布层,以及,

[0141] 通过控制涂布层的周围的温度及湿度而诱发相分离现象,然后从涂布层中除去良溶剂。

[0142] 在上述方法(i)的情况下,作为涂布液中使用的良溶剂,例如,可举出甲基乙基酮、丙酮、四氢呋喃、氟系溶剂及它们的混合物等。其中,优选甲基乙基酮、丙酮、四氢呋喃。作为涂布液中使用的不良溶剂,只要是不溶解聚偏二氟乙烯系树脂的溶剂即可,没有特别限制,可举出水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丁二醇、乙二醇、丙二醇、三丙二醇、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯及它们的混合物等。优选添加可确保能稳定地涂布的涂布液的适量的不良溶剂。从首先从涂布层中选择性地除去良溶剂的观点考虑,在干燥气氛中,良溶剂比不良溶剂先挥发是优选的,因此,良溶剂的沸点低于不良溶剂的沸点是优选的。

[0143] 在上述方法(i)的情况下,涂布液中的聚偏二氟乙烯系树脂的含量优选为1质量%~20质量%。涂布液中的良溶剂与不良溶剂的质量比优选为80:20~99.5:0.5,更优选为90:10~99:1。上述方法(i)中,通过适当选择溶剂的种类、聚偏二氟乙烯系树脂的种类、涂布液的组成、多孔层的厚度、多孔层的涂布量、干燥气氛及干燥条件(温度、速度)等,可控制蜂巢结构及微细的多孔结构。

[0144] 在上述方法(ii)的情况下,作为涂布液中使用的良溶剂,只要是溶解聚偏二氟乙烯系树脂的溶剂即可,没有特别限制,例如,可举出N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 $\gamma$ -丁内酯、碳酸亚乙酯、甲基乙基酮、丙酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、氟系溶剂等。其中,优选N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 $\gamma$ -丁内酯、甲基乙基酮、丙酮、四氢呋喃。作为涂布液中使用的孔形成剂,只要是不溶于良溶剂的孔形成剂即可,没有特别限制,可举出NaCl等溶解于水的无机盐、二氧化硅等溶解于强酸的金

属氧化物及它们的混合物等。

[0145] 在上述方法(ii)的情况下,涂布液中的聚偏二氟乙烯系树脂的含量优选为1质量%~20质量%。涂布液中的聚偏二氟乙烯系树脂与孔形成剂的质量比优选为10:90~90:10,更优选为20:80~80:20。上述方法(ii)中,通过适当选择溶剂的种类、聚偏二氟乙烯系树脂的种类、孔形成剂的种类、涂布液的组成、多孔层的厚度、多孔层的涂布量、干燥气氛及干燥条件(温度、速度)等,可控制蜂巢结构及微细的多孔结构。

[0146] 在上述方法(iii)的情况下,作为涂布液中使用的良溶剂,例如,可举出甲基乙基酮、丙酮、四氢呋喃、氟系溶剂及它们的混合物等。其中,优选氟系溶剂。在上述方法(iii)的情况下,在涂布层表面上,发生水滴的浓缩、水滴的生长、及由毛细管现象引起的水滴的堆积(packing),形成蜂巢结构的模板(template)。接着,在良溶剂挥发后,水滴挥发,由此形成蜂巢结构。因此,作为涂布液中使用的良溶剂,优选与水无相容性、且沸点低于水的溶剂。

[0147] 在上述方法(iii)的情况下,涂布液中的聚偏二氟乙烯系树脂的含量优选为1质量%~20质量%。上述方法(iii)中,通过适当选择溶剂的种类、聚偏二氟乙烯系树脂的种类、涂布液的组成、多孔层的厚度、多孔层的涂布量、干燥气氛及干燥条件(温度、速度)等,可控制蜂巢结构及微细的多孔结构。

[0148] 上述方法(i)~(iii)中,在多孔层中含有填料、其他添加物的情况下,使其溶解或分散于涂布液中即可。涂布液可含有表面活性剂等分散剂、增稠剂、润湿剂、消泡剂、pH调节剂等。对于这些添加剂而言,如果在非水系二次电池的使用范围内电化学稳定、且不妨碍电池内反应,则也可残留。

[0149] 在形成聚偏二氟乙烯系树脂和HLB值为5.0~8.0的表面活性剂在内部混合存在的多孔层作为多孔层的情况下,上述方法(i)~(iii)中,使聚偏二氟乙烯系树脂及HLB值为5.0~8.0的表面活性剂溶解于溶剂而制作涂布液即可。

[0150] 上述方法(i)~(iii)中,作为向多孔基材涂布涂布液的方法,可举出刮刀涂布法、凹版涂布法、迈耶棒法、模涂法、逆转辊涂布法、辊涂法、丝网印刷法、喷墨法、喷涂法、浸渍法等。在将多孔层形成于多孔基材的两面时,可逐面涂布涂布液,但从生产率的观点考虑,优选同时在两面上涂布涂布液。

[0151] <非水系二次电池>

[0152] 本公开文本的非水系二次电池是通过锂的掺杂·脱掺杂而获得电动势的非水系二次电池,具有正极、负极、和本公开文本的非水系二次电池用隔膜。掺杂是指吸藏、担载、吸附、或嵌入,是指锂离子进入到正极等电极的活性物质中的现象。

[0153] 本公开文本的非水系二次电池具有正极、负极、和被配置于正极和负极之间的隔膜。本公开文本的非水系二次电池例如具有电池元件与电解液一同被封入到外部封装材料内而成的结构,所述电池元件是使负极和正极隔着隔膜对置而得到的。本公开文本的非水系二次电池适合于非水电解质二次电池,特别适合于锂离子二次电池。

[0154] 通过使用本公开文本的隔膜作为隔膜,能够以高制造效率来制造本公开文本的非水系二次电池。

[0155] 以下,对本公开文本的非水系二次电池所具有的正极、负极、电解液及外部封装材料的方式进行举例说明。

[0156] 正极例如是包含正极活性物质及粘结剂树脂的活性物质层被成型在集电体上而

成的结构。活性物质层还可包含导电助剂。作为正极活性物质,例如,可举出含锂的过渡金属氧化物等,具体而言,可举出 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 等。作为粘结剂树脂,例如,可举出聚偏二氟乙烯系树脂等。作为导电助剂,例如,可举出乙炔黑、科琴黑、石墨粉末之类的碳材料。作为集电体,例如,可举出厚度为 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的铝箔、钛箔、不锈钢箔等。

[0157] 本公开文本的非水系二次电池中,在将隔膜的多孔层配置在正极侧时,由于该层的耐氧化性优异,因而容易应用可在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,是有利的。

[0158] 负极例如是包含负极活性物质及粘结剂树脂的活性物质层被成型在集电体上而成的结构。活性物质层还可包含导电助剂。作为负极活性物质,可举出能电化学地吸藏锂的材料,具体而言,例如,可举出碳材料;硅、锡、铝等与锂的合金;等等。作为粘结剂树脂,例如,可举出聚偏二氟乙烯系树脂、苯乙烯-丁二烯橡胶等。作为导电助剂,例如,可举出乙炔黑、科琴黑、石墨粉末之类的碳材料。作为集电体,例如,可举出厚度为 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的铜箔、镍箔、不锈钢箔等。另外,代替上述的负极,也可使用金属锂箔作为负极。

[0159] 电解液例如是将锂盐溶解于非水系溶剂而得到的溶液。作为锂盐,例如,可举出 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 等。作为非水系溶剂,例如,可举出碳酸亚乙酯、碳酸1,2-亚丙酯、氟代碳酸亚乙酯、二氟代碳酸亚乙酯、碳酸亚乙烯酯等环状碳酸酯;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; $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯等环状酯;等等,它们可单独使用,也可混合使用。作为电解液,将环状碳酸酯和链状碳酸酯以20:80~40:60的质量比(环状碳酸酯:链状碳酸酯)混合、并溶解0.5M~1.5M锂盐而得到的电解液是优选的。

[0160] 作为外部封装材料,可举出金属外壳、铝层压膜制包装等。作为电池的形状,可举出方型、圆筒型、纽扣型等,本公开文本的隔膜适合于任意形状。

[0161] 本公开文本的非水系二次电池例如可通过以下方式制造:使电解液含浸于在正极与负极之间配置本公开文本的隔膜而成的层叠体中,将其收纳在外部封装材料(例如,铝层压膜制包装)中,从上述外部封装材料之上对上述层叠体进行热压。

[0162] 在制造非水系二次电池时,在正极与负极之间配置隔膜的方式可以是依次层叠正极、隔膜、负极各至少1层的方式(所谓堆叠方式),也可以是将正极、隔膜、负极、隔膜依次重叠、并沿长度方向卷绕的方式。

[0163] 实施例

[0164] 以下举出实施例,进一步具体地说明本公开文本的隔膜及非水系二次电池。但是,本公开文本的隔膜及非水系二次电池不限于以下的实施例。

[0165] <测定方法>

[0166] 各实施例及比较例中应用的测定方法如下所述。

[0167] [膜厚]

[0168] 多孔基材及隔膜的膜厚( $\mu\text{m}$ )通过以下方式求出:使用接触式的厚度计(Mitutoyo Corporation制LITEMATIC),测定20个点,求出其平均值。使用直径5mm的圆柱状的端子作为测定端子,进行调整以使得在测定中施加7g的负荷。

[0169] 从隔膜的膜厚减去多孔基材的膜厚而求出多孔层的涂布厚度( $\mu\text{m}$ )。

[0170] [单位面积重量]

[0171] 将隔膜切出10cm×30cm,测定其质量,将该质量除以面积而求出单位面积重量(每1m<sup>2</sup>的质量)。

[0172] [多孔层的涂布量]

[0173] 通过从隔膜的单位面积重量减去多孔基材的单位面积重量而求出多孔层的涂布量(g/m<sup>2</sup>)。

[0174] [Gurley值]

[0175] 按照JIS P8117(2009),使用Gurley式透气度测定仪(东洋精机公司制G-B2C),测定多孔基材及隔膜的Gurley值(秒/100cc)。

[0176] [孔隙率]

[0177] 按照下述计算方法求出多孔基材及多孔层的孔隙率。

[0178] 构成材料为a、b、c、.....、n,各构成材料的质量为W<sub>a</sub>、W<sub>b</sub>、W<sub>c</sub>、.....、W<sub>n</sub>(g/cm<sup>2</sup>),各构成材料的真密度为d<sub>a</sub>、d<sub>b</sub>、d<sub>c</sub>、.....、d<sub>n</sub>(g/cm<sup>3</sup>),将厚度记为t(cm)时,利用下式求出孔隙率ε(%)。

[0179]  $\epsilon = \{1 - (W_a/d_a + W_b/d_b + W_c/d_c + \dots + W_n/d_n) / t\} \times 100$

[0180] [槽孔的开口部的平均直径]

[0181] 使用扫描型电子显微镜(Keyence Corporation制3D真实表面视图显微镜(Real surface view microscope)VE-8800),观察隔膜的表面。从得到的图像中任意选择20个槽孔,针对各槽孔的开口部的内缘,分别求出最大直径及最小直径,算出{(最大直径+最小直径)/2},将20个的平均值作为槽孔的开口部的平均直径。

[0182] [水接触角]

[0183] 使用协和界面科学公司制的接触角计DropMaster DM-301,测定多孔层表面的水接触角。使用蒸馏水作为水,使用注射器在隔膜的表面形成1μL的水滴,进行接触角的测定。针对10个水滴进行接触角的测定,算出平均值。

[0184] [静电衰减半衰期]

[0185] 将隔膜切出3片MD方向45mm×TD方向45mm的大小,将其作为试验片。将试验片在干燥室(露点为-60℃)内放置1小时,然后用静电消除器除静电10秒,接下来,使用SHISHIDO ELECTROSTATIC,LTD.制STATIC HONESTMETER H-0110型,测定静电衰减半衰期(秒)。求出3片试验片的测定值的平均值,作为隔膜的静电衰减半衰期(秒)。

[0186] [与电解液的润湿性]

[0187] 将隔膜切出3片MD方向25mm×TD方向25mm的大小,将其作为试验片。使用动态润湿性试验机(RHESCA Co.,Ltd.制WET-6200),在室温下将试验片浸渍于电解液(1M LiBF<sub>4</sub>-碳酸亚乙酯:碳酸甲乙酯=3:7(质量比))中,测定动态润湿张力达到1.5mN的时间(秒)。求出3片试验片的测定值的平均值,将其作为隔膜的润湿性的指标。

[0188] [剥离强度]

[0189] 将3M公司制的修补胶带(mending tape)以长度方向与隔膜的MD方向一致的方式贴合在隔膜的两面。将在两面贴合有修补胶带的隔膜以10mm宽度切出3片,将其作为试验片。从试验片的长度方向(即隔膜的MD方向)的一端,将修补胶带与紧邻其下方的多孔层一同剥离少许,使TENSILON(Orientec公司制RTC-1210A)把持已分离成2部分的端部,进行T字剥离试验。使T字剥离试验的拉伸速度为20mm/min,测定多孔层从多孔基材剥离时的负荷

(N),测定开始后,以0.4mm的间隔获取从10mm至40mm的负荷,算出其平均值,进而求出3片试验片的测定值的平均值,作为隔膜的剥离强度(N/cm)。

[0190] <实施例A1>

[0191] 在以95:5的质量比混合丙酮和水而成的混合溶剂中,溶解聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP,Arkema公司制KYNAR2800),制作涂布液。使涂布液中的PVDF-HFP的浓度为10质量%。

[0192] 使用刮棒涂布机(bar coater)#6,将该涂布液涂布于作为多孔基材的聚乙烯微多孔膜(膜厚为9.1 $\mu$ m,Gurley值为160秒/100cc,孔隙率为33%)的两面,在多孔基材的两面上形成涂布层。于60 $^{\circ}$ C对该涂布层进行干燥,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用扫描型电子显微镜(SEM)观察该隔膜的表面,确认了多孔层具有蜂巢结构。将从面垂直方向观察该隔膜的表面而得到的SEM图像示于图1。

[0193] <实施例A2>

[0194] 将混合溶剂中的丙酮与水的质量比变更为97.5:2.5,除此之外,与实施例A1同样地操作,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层具有蜂巢结构。

[0195] <比较例A1>

[0196] 基于日本特开2004-356102号公报中记载的实施例,如下所述地制作隔膜。

[0197] 在以89.4:7.1:3.5的质量比混合丙酮、异丙醇和水而成的混合溶剂中,溶解聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP,Arkema公司制KYNAR2800),制作涂布液。使涂布液中的PVDF-HFP的浓度为2.6质量%。

[0198] 使用刮棒涂布机#6,将该涂布液涂布于作为多孔基材的聚乙烯微多孔膜(膜厚为9.1 $\mu$ m,Gurley值为160秒/100cc,孔隙率为33%)的两面,在多孔基材的两面上形成涂布层。于60 $^{\circ}$ C对该涂布层进行干燥,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层不具有蜂巢结构。对于该隔膜而言,容易将多孔层剥离,难以测定多孔层及隔膜的各种物性值,另外,未能使用该隔膜制作电池。

[0199] <比较例A2>

[0200] 将涂布液中的PVDF-HFP的浓度变更为10质量%,除此之外,与比较例A1同样地操作,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层不具有蜂巢结构。将从面垂直方向观察该隔膜的表面而得到的SEM图像示于图2。

[0201] <比较例A3>

[0202] 在以8:2的质量比混合二甲基乙酰胺和三丙二醇而成的混合溶剂中,溶解聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP,Arkema公司制KYNAR2800),制作涂布液。使涂布液中的PVDF-HFP的浓度为8质量%。

[0203] 将该涂布液涂布于作为多孔基材的聚乙烯微多孔膜(膜厚为9.1 $\mu$ m,Gurley值为160秒/100cc,孔隙率为33%)的两面,在多孔基材的两面上形成涂布层。将在多孔基材的两面具有涂布层的复合膜浸渍于凝固液(水:二甲基乙酰胺:三丙二醇=57:30:13[质量比],液温为40 $^{\circ}$ C)中,使涂布层中包含的树脂固化。接下来,对复合膜进行水洗并干燥,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层不具有蜂巢结构。



[0204] <比较例A4>

[0205] 将PVDF-HFP从Arkema公司制KYNAR2800变更为Solvay公司制Solef21216,除此之外,与实施例A1同样地操作,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层具有蜂巢结构。

[0206] <实施例B1>

[0207] 在以95:5的质量比混合丙酮和水而成的混合溶剂中,溶解聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP,Arkema公司制KYNAR2800)、和作为表面活性剂的山梨糖醇酐单棕榈酸酯(HLB值为6.7),制作涂布液。使涂布液中包含的PVDF-HFP与山梨糖醇酐单棕榈酸酯的质量比为99.8:0.2,使涂布液中的两者的合计浓度为10质量%。

[0208] 使用刮棒涂布机#6,将该涂布液涂布于作为多孔基材的聚乙烯微多孔膜(膜厚为9.1 $\mu\text{m}$ ,Gurley值为160秒/100cc,孔隙率为33%)的两面,在多孔基材的两面上形成涂布层。于60 $^{\circ}\text{C}$ 对该涂布层进行干燥,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层具有蜂巢结构及微小的多孔结构。

[0209] <实施例B2>

[0210] 将涂布液中包含的PVDF-HFP与山梨糖醇酐单棕榈酸酯的质量比变更为99.5:0.5,除此之外,与实施例B1同样地操作,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层具有蜂巢结构及微小的多孔结构。

[0211] <实施例B3>

[0212] 将涂布液中包含的PVDF-HFP与山梨糖醇酐单棕榈酸酯的质量比变更为99:1,除此之外,与实施例B1同样地操作,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层具有蜂巢结构及微小的多孔结构。

[0213] <实施例B4>

[0214] 将涂布液中包含的PVDF-HFP与山梨糖醇酐单棕榈酸酯的质量比变更为98:2,除此之外,与实施例B1同样地操作,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层具有蜂巢结构及微小的多孔结构。

[0215] <实施例B5>

[0216] 在以95:5的质量比混合丙酮和水而成的混合溶剂中,溶解聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP,Arkema公司制KYNAR2800)、和作为表面活性剂的山梨糖醇酐单棕榈酸酯(HLB值为6.7)。使该溶液中包含的PVDF-HFP与山梨糖醇酐单棕榈酸酯的质量比为99:1,使该溶液中的两者的合计浓度为10质量%。

[0217] 进而在上述的溶液中分散作为无机填料的氢氧化镁(协和化学公司制KISUMA 5P),制作涂布液。使涂布液中包含的PVDF-HFP与氢氧化镁的质量比为80:20。

[0218] 使用刮棒涂布机#6,将该涂布液涂布于作为多孔基材的聚乙烯微多孔膜(膜厚为9.1 $\mu\text{m}$ ,Gurley值为160秒/100cc,孔隙率为33%)的两面,在多孔基材的两面上形成涂布层。于60 $^{\circ}\text{C}$ 对该涂布层进行干燥,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层具有蜂巢结构及微小的多孔结构。

[0219] <实施例B6>

[0220] 将涂布液中包含的PVDF-HFP与氢氧化镁的质量比变更为60:40,除此之外,与实施例B5同样地操作,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,

面,确认了多孔层具有蜂巢结构及微小的多孔结构。

[0221] <实施例B7>

[0222] 以65.3:34.7的质量比使用山梨糖醇酐单棕榈酸酯(HLB值为6.7)和山梨糖醇酐三油酸酯(HLB值为1.8)作为表面活性剂,将涂布液中包含的PVDF-HFP与表面活性剂的质量比变更为99:1,除此之外,与实施例B1同样地操作,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层具有蜂巢结构及微小的多孔结构。

[0223] <实施例B8>

[0224] 以84.3:15.7的质量比使用山梨糖醇酐单棕榈酸酯(HLB值为为6.7)和吐温80(PEG-20山梨糖醇酐单油酸酯,HLB值为15.0)作为表面活性剂,将涂布液中包含的PVDF-HFP与表面活性剂的质量比变更为99:1,除此之外,与实施例B1同样地操作,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层具有蜂巢结构及微小的多孔结构。

[0225] <实施例B9>

[0226] 将表面活性剂从山梨糖醇酐单棕榈酸酯(HLB值为6.7)变更为山梨糖醇酐单硬脂酸酯(HLB值为4.7),将涂布液中包含的PVDF-HFP与表面活性剂的质量比变更为99:1,除此之外,与实施例B1同样地操作,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层具有蜂巢结构及微小的多孔结构。

[0227] <实施例B10>

[0228] 在涂布液中不含山梨糖醇酐单棕榈酸酯,除此之外,与实施例B1同样地操作,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。将该隔膜浸渍于将作为表面活性剂的山梨糖醇酐单棕榈酸酯(HLB值为6.7)添加到水中而得到的溶液中,得到向多孔层赋予了表面活性剂的隔膜。在该隔膜的多孔层的内部,未成为聚偏二氟乙烯系树脂与上述表面活性剂混合存在的状态,上述表面活性剂未介在于聚乙烯微多孔膜与多孔层之间。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层具有蜂巢结构及微小的多孔结构。

[0229] <比较例B1>

[0230] 将涂布液中包含的PVDF-HFP与山梨糖醇酐单棕榈酸酯的质量比变更为90:10,除此之外,与实施例B1同样地操作,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层不具有蜂巢结构,而为形成了微量微细孔的结构。

[0231] <比较例B2>

[0232] 在以89.4:7.1:3.5的质量比混合丙酮、异丙醇和水而成的混合溶剂中,溶解聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP,Arkema公司制KYNAR2800)、和作为表面活性剂的山梨糖醇酐单棕榈酸酯(HLB值为6.7),制作涂布液。使涂布液中包含的PVDF-HFP与山梨糖醇酐单棕榈酸酯的质量比为99:1,使涂布液中的两者的合计浓度为10质量%。

[0233] 使用刮棒涂布机#6,将该涂布液涂布于作为多孔基材的聚乙烯微多孔膜(膜厚为9.1 $\mu$ m,Gurley值为160秒/100cc,孔隙率为33%)的两面,在多孔基材的两面上形成涂布层。于60 $^{\circ}$ C对该涂布层进行干燥,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层不具有蜂巢结构,为以高均匀性分布有微细孔的多孔结构。

[0234] <比较例B3>

[0235] 将涂布液中包含的PVDF-HFP与氢氧化镁的质量比变更为40:60,除此之外,与实施

例B5同样地操作,得到在聚乙烯微多孔膜的两面具有多孔层的隔膜。用SEM观察该隔膜的表面,确认了多孔层不具有蜂巢结构,为以高均匀性分布有微细孔的多孔结构。

[0236] <电池制造效率的试验>

[0237] 准备2片隔膜(宽度为108mm)并将其重叠,将MD方向的一端缠绕在不锈钢制的卷芯上。在2片隔膜之间夹入正极(宽度为106.5mm),在一方的隔膜上配置负极(宽度为107mm),卷绕该层叠体,连续制作50个卷绕电极体。将隔膜从正极的伸出量在 $1.5\text{mm} \pm 0.3\text{mm}$ 的范围内、隔膜从负极的伸出量在 $1.0\text{mm} \pm 0.3\text{mm}$ 的范围内、并且2片隔膜的层叠部分无偏离的情况判断为合格。另一方面,将不属于上述情况的情况判断为不合格。而后,算出合格的卷绕电极体的个数比例(%),如下所述地进行分类。

[0238] A:合格的个数比例为100%

[0239] B:合格的个数比例为90%以上且低于100%

[0240] C:合格的个数比例低于90%

[0241] <电池性能的试验>

[0242] [负极的制作]

[0243] 利用双臂式混合机,对300g作为负极活性物质的人造石墨、7.5g作为粘结剂的含有40质量%苯乙烯-丁二烯共聚物的改性物的水溶性分散液、3g作为增稠剂的羧甲基纤维素、及适量的水进行搅拌而将其混合,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为 $10\mu\text{m}$ 的铜箔,干燥后进行加压,得到具有负极活性物质层的负极。

[0244] [正极的制作]

[0245] 将89.5g作为正极活性物质的钴酸锂粉末、4.5g作为导电助剂的乙炔黑、及6g作为粘结剂的聚偏二氟乙烯溶解于N-甲基吡咯烷酮中,使得聚偏二氟乙烯的浓度成为6质量%,利用双臂式混合机进行搅拌,制作正极用浆料。将该正极用浆料涂布于作为正极集电体的厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铝箔,干燥后进行加压,得到具有正极活性物质层的正极。

[0246] [电池的制作]

[0247] 分别在正极和负极上焊接极耳(lead tab),隔着隔膜将该正极与负极接合,制作电池元件。将该电池元件收纳在铝包装中,使电解液渗入,并使用真空密封器封入铝包装中。作为电解液,使用了1M  $\text{LiPF}_6$ -碳酸亚乙酯:碳酸甲乙酯(质量比3:7)。然后,针对收纳有电池元件及电解液的铝包装,利用热压机进行热压(负荷:每 $1\text{cm}^2$ 电极为20kg,温度:90℃,加压时间:2分钟),得到试验用的二次电池。

[0248] [循环特性试验]

[0249] 针对试验用二次电池,进行100个循环的充放电,求出100个循环后的容量保持率(%),将其作为循环特性的指标。该试验中,充电时进行0.5C或1.0C且4.2V的恒电流恒电压充电,放电时进行0.5C或1.0C且2.75V截止(cut off)的恒电流放电。实施例A1等中,使充放电的电流为0.5C,实施例B1等中,使充放电的电流为1.0C。

[0250] [隔膜与电极的粘接性的确认]

[0251] 将循环特性试验后的试验用二次电池拆开,从粘接力及均匀性的观点对隔膜与电极的粘接性进行了确认。

[0252] -粘接力-

[0253] 从铝包装中取出电池元件,分切成2部分,得到2个试验片。对于1个试验片,进行正

极的180度剥离试验,对于另一个试验片,进行负极的180度剥离试验。使用TENSILON (Orientec公司制RTC-1210A),在拉伸速度为20mm/min的条件下进行180度剥离试验。测定从试验片剥离正极或负极时的负荷(N),测定开始后,以0.4mm的间隔获取从10mm至40mm的负荷,算出其平均值。而后,针对正极及负极,分别地,将实施例A1或实施例B1的平均值作为100,算出其他实施例及比较例的相对值。

[0254] -均匀性-

[0255] 针对完成了180度剥离试验后的正极及负极,目视观察与隔膜接触过的一侧的表面,如下所述地进行分类。

[0256] G1:隔膜的多孔层几乎全部附着于电极表面。均匀性良好。

[0257] G2:隔膜的多孔层的大部分附着于电极表面,一部分破损。

[0258] NG:隔膜的多孔层的大部分在180度剥离试验时明显破损,大部分未附着于电极表面。均匀性不良。

[0259] 表1及表3中示出各实施例及各比较例的隔膜的各种物性值。在多孔层不具有蜂巢结构的比较例中,代替槽孔的开口部的平均直径,而记载存在于多孔层表面的微细孔的平均直径。

[0260] 表2及表4中示出使用各实施例及各比较例的隔膜制作的二次电池的评价结果。

[0261]

[表 1]

	多孔层					隔膜						
	涂布厚度 (两面合计) μm	涂布量 (两面合计) g/cm <sup>2</sup>	孔隙率 %	蜂巢 结构	槽孔的 开口部的 平均直径 μm	水接 触角 度	单位面积 重量 g/cm <sup>2</sup>	膜厚 μm	Gurley 值 s/100cc	静电衰减 半衰期 秒	电解液 润湿性 秒	剥离强度 N/cm
实施例 A1	4.5	2.7	67.1	有	4.1	129	8.4	13.6	1257	276	4.0	0.84
实施例 A2	4.6	2.6	68.1	有	4.3	135	8.4	13.7	1210	265	3.8	0.81
比较例 A2	2.4	2.1	52.0	无	0.5	111	7.8	11.5	530	449	3.3	0.68
比较例 A3	2.4	2.1	51.8	无	0.2	95	7.6	11.5	210	954	3.3	0.22
比较例 A4	1.9	2.3	30.8	有	2.5	113	8.1	11.0	5000 以上	492	11.7	1.15

[0262] [表2]

[0263]

	电池制造效率	循环特性 (容量保持率)	与正极的粘接性		与负极的粘接性	
			粘接力	均匀性	粘接力	均匀性
实施例 A1	A	89%	100	G1	100	G1
实施例 A2	A	90%	100	G1	100	G1
比较例 A2	C	86%	86	G1	85	G1
比较例 A3	C	90%	98	G1	99	G1
比较例 A4	C	85%	95	G1	96	G1

[0264]

[表 3]

	PVDF 系树脂: Mg(OH) <sub>2</sub> 质量比				表面活性剂的 HBL 值	PVDF 系树脂: 表面活性剂 质量比		涂布厚度 (两面合计)		涂布量 (两面合计)	孔隙率 %	蜂巢结构	槽孔的开口部平均直径		水接触角 度	单位面积重量		膜厚 μm	Gurley 值 s/100cc	静电衰减 半衰期 秒	电液润湿性 秒	剥离强度 N/cm
	μm	g/cm <sup>2</sup>	μm	度		g/cm <sup>2</sup>	μm	度	g/cm <sup>2</sup>													
实施例 B1	100:0	6.7	99:8:0.2	3.6	2.19	66	有	4.2	129	7.93	12.7	993	275	4.0	0.88							
实施例 B2	100:0	6.7	99:5:0.5	3.7	2.21	66	有	4.1	129	7.95	12.8	825	274	3.9	1.02							
实施例 B3	100:0	6.7	99:1	4.8	2.25	74	有	4.0	128	7.99	13.9	716	270	4.0	0.39							
实施例 B4	100:0	6.7	98:2	4.4	2.75	65	有	4.3	126	8.54	13.5	774	263	3.8	0.30							
实施例 B5	80:20	6.7	99:1	5.6	3.63	63	有	4.0	124	9.36	14.6	697	268	3.6	1.25							
实施例 B6	60:40	6.7	99:1	5.1	3.75	59	有	4.0	124	9.48	14.2	795	267	3.7	1.26							
实施例 B7	100:0	5.0	99:1	4.6	2.35	71	有	3.7	130	8.09	13.7	766	270	3.8	0.42							
实施例 B8	100:0	8.0	99:1	4.7	2.40	71	有	4.4	125	8.14	13.8	742	267	3.8	0.38							
实施例 B9	100:0	4.7	99:1	4.2	2.79	63	有	3.6	128	8.63	13.3	1804	293	4.0	1.87							
实施例 B10	100:0	6.7	向表面赋予	4.6	2.70	67	有	4.1	128	8.44	13.6	1260	280	4.0	0.84							
比较例 B1	100:0	6.7	90:10	2.0	2.26	36	无	0.2	97	8.00	11.1	5000 以上	74	无法测定	无法测定							
比较例 B2	100:0	6.7	99:1	6.3	3.51	69	无	0.5	111	9.24	15.4	386	452	3.3	0.54							
比较例 B3	40:60	6.7	99:1	5.2	3.75	60	无	0.6	114	9.49	14.3	585	310	3.7	0.23							

[0265]

[表 4]

[0266]

	电池制造效率	循环特性 (容量保持率)	与正极的粘接性		与负极的粘接性	
			粘接力	均匀性	粘接力	均匀性
实施例 B1	A	91%	100	G1	100	G1
实施例 B2	A	92%	100	G1	100	G1
实施例 B3	A	94%	100	G1	100	G1
实施例 B4	A	94%	100	G1	100	G1
实施例 B5	A	95%	100	G1	100	G1
实施例 B6	A	94%	100	G1	100	G1
实施例 B7	A	93%	100	G1	100	G1
实施例 B8	A	94%	100	G1	100	G1
实施例 B9	A	86%	100	G1	100	G1
实施例 B10	A	87%	100	G1	100	G1
比较例 B1	A	72%	10	NG	15	NG
比较例 B2	C	96%	100	G1	100	G1
比较例 B3	B	95%	98	G1	98	G1

[0267] 将于2014年5月20日提出申请的日本申请号第2014-104352号、及于2014年8月21日提出申请的日本申请号第2014-168462号的全部公开内容通过参照并入本说明书中。

[0268] 本说明书中记载的所有文献、专利申请、及技术标准通过参照被并入本说明书中，各文献、专利申请、及技术标准通过参照被并入的程度与具体且分别地记载的情况的程度相同。



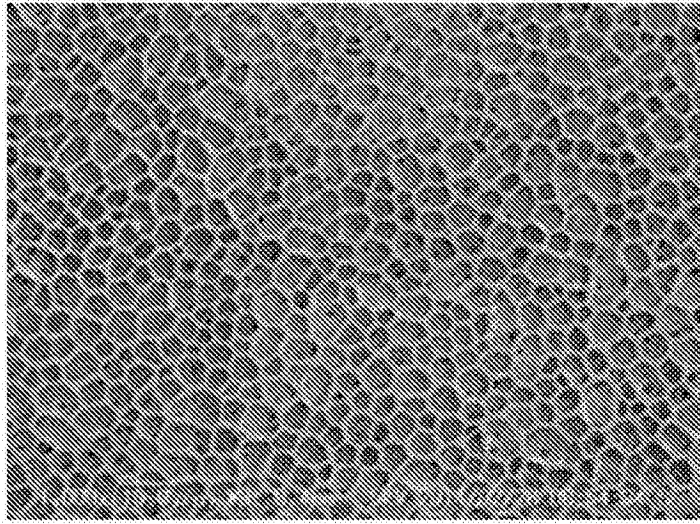


图1

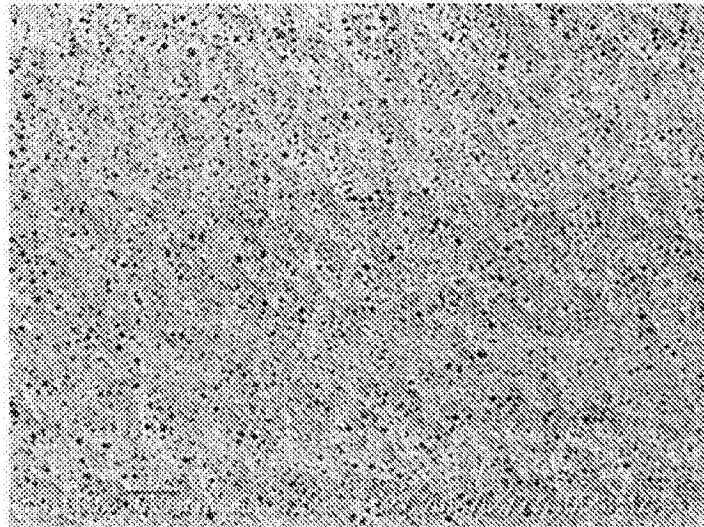


图2