



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106935777 B

(45) 授权公告日 2021.04.02

(21) 申请号 201611075904.6

(22) 申请日 2016.11.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106935777 A

(43) 申请公布日 2017.07.07

(30) 优先权数据
2015-233936 2015.11.30 JP

(73) 专利权人 住友化学株式会社
地址 日本国东京都

(72) 发明人 吉丸央江 村上力

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 朱丹

(51) Int.Cl.

H01M 50/491 (2021.01)

H01M 50/411 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 10/05 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 104364939 A, 2015.02.18

审查员 韩建华

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

非水电解液二次电池用间隔件、层叠间隔件、构件及非水电解液二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种能够抑制初始倍率特性及反复充放电时的倍率特性降低的非水电解液二次电池用间隔件,其是以聚烯烃为主成分的多孔膜,在将其浸渍于包含3重量%的水的N-甲基吡咯烷酮后以输出功率1800W照射频率2455MHz的微波时的、相对于每单位面积的树脂量的温度上升结束时间为2.9~5.7秒 $\cdot$ m²/g。

1. 一种非水电解液二次电池用间隔件,其特征在于,是包含聚烯烃50体积%以上的多孔膜,

所述多孔膜按照以下方式得到:在将以应变速度为X轴、以拉伸后每单位厚度膜的热固定温度为Y轴的图表上的(每分钟500%, $1.5^{\circ}\text{C}/\mu\text{m}$)、(每分钟900%, $14.0^{\circ}\text{C}/\mu\text{m}$)、(每分钟2500%, $11.0^{\circ}\text{C}/\mu\text{m}$)3点作为顶点的三角形的内侧的范围内,调整应变速度与拉伸后每单位厚度膜的热固定温度,

将其浸渍于包含3重量%的水的N-甲基吡咯烷酮后以输出功率1800W照射频率2455MHz的微波时的、相对于每单位面积的树脂量的温度上升结束时间为 $2.9\text{秒}\cdot\text{m}^2/\text{g}\sim 5.7\text{秒}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 根据权利要求1所述的非水电解液二次电池用间隔件,其特征在于,所述相对于每单位面积的树脂量的温度上升结束时间为 $2.9\text{秒}\cdot\text{m}^2/\text{g}\sim 5.3\text{秒}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 一种非水电解液二次电池用层叠间隔件,其特征在于,具备权利要求1所述的非水电解液二次电池用间隔件和多孔层。

4. 根据权利要求3所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件,其中,所述多孔层包含芳香族聚酰胺。

5. 根据权利要求3所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件,其中,所述多孔层包含全芳香族聚酰胺。

6. 一种非水电解液二次电池用层叠间隔件,其特征在于,具备权利要求2所述的非水电解液二次电池用间隔件和多孔层。

7. 根据权利要求6所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件,其中,所述多孔层包含芳香族聚酰胺。

8. 根据权利要求6所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件,其中,所述多孔层包含全芳香族聚酰胺。

9. 一种非水电解液二次电池用构件,其特征在于,依次配置正极、权利要求1或2所述的非水电解液二次电池用间隔件或者具备所述非水电解液二次电池用间隔件和多孔层的非水电解液二次电池用层叠间隔件、和负极而成。

10. 一种非水电解液二次电池,其特征在于,具备:权利要求1或2所述的非水电解液二次电池用间隔件、或者具备所述非水电解液二次电池用间隔件和多孔层的非水电解液二次电池用层叠间隔件。

非水电解液二次电池用间隔件、层叠间隔件、构件及非水电解液二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解液二次电池用间隔件、非水电解液二次电池用层叠间隔件、非水电解液二次电池用构件及非水电解液二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等非水电解液二次电池由于能量密度高而被广泛用作个人电脑、移动电话、便携式信息终端等设备所使用的电池,最近,还作为车载用电池进行开发。

[0003] 作为锂离子二次电池等非水电解液二次电池中的间隔件,使用以聚烯烃为主成分的微多孔膜(专利文献1)。

[0004] 在非水电解液二次电池中,随着充放电而使电极反复膨胀收缩,因此存在以下问题:在电极与间隔件之间产生应力,并且电极活性物质发生脱落等而使内部电阻增大,循环特性降低。为此,提出了通过在间隔件的表面涂布聚偏氟乙烯等粘接性物质来提高间隔件与电极的密合性的方法(专利文献1、2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利公报“专利第5355823号(2013年11月27日发行)”

[0008] 专利文献2:日本公开专利公报“特开2001-118558号(2001年4月27日公开)”

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 然而,在专利文献1、2的技术中还存在初始倍率特性不够高、或者因反复充放电而使倍率特性降低的问题。

[0011] 本发明是鉴于这种问题点而完成的发明,其目的在于提供初始倍率特性优异且能够抑制反复充放电时的倍率特性降低的非水电解液二次电池用间隔件、非水电解液二次电池用层叠间隔件、非水电解液二次电池用构件及非水电解液二次电池。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明的非水电解液二次电池用间隔件,其特征在于,是以聚烯烃为主成分的多孔膜,将其浸渍于包含3重量%的水的N-甲基吡咯烷酮后以输出功率1800W照射频率2455MHz的微波时的、相对于每单位面积的树脂量的温度上升结束时间为 $2.9 \sim 5.7 \text{秒} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 。

[0014] 进而,本发明的非水电解液二次电池用间隔件的上述相对于每单位面积的树脂量的温度上升结束时间优选为 $2.9 \sim 5.3 \text{秒} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 。

[0015] 另外,本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件具备上述的非水电解液二次电池用间隔件和多孔层。

[0016] 另外,本发明的非水电解液二次电池用构件,其特征在于,依次配置正极、上述非

水电解液二次电池用间隔件或上述非水电解液二次电池用层叠间隔件及负极而成。

[0017] 另外,本发明的非水电解液二次电池,其特征在于,包含上述的非水电解液二次电池用间隔件或上述非水电解液二次电池用层叠间隔件。

[0018] 发明效果

[0019] 根据本发明,发挥出可以提供初始倍率特性优异且能够抑制反复充放电时的倍率特性降低的非水电解液二次电池用间隔件、非水电解液二次电池用层叠间隔件、非水电解液二次电池用构件及非水电解液二次电池的效果。

具体实施方式

[0020] 以下说明本发明的一个实施方式,但是本发明并不限于此。本发明不限于以下说明的各构成,能够在技术方案所示的范围中进行各种变更,适当组合分别在不同实施方式中公开的技术手段而得到的实施方式也包含在本发明的技术范围中。需要说明的是,只要在本说明书没有特别记载,则表示数值范围的“A~B”是指“A以上且B以下”。

[0021] (1.间隔件)

[0022] (1-1)非水电解液二次电池用间隔件

[0023] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件为在非水电解液二次电池中配置在正极与负极之间的膜状的多孔膜。

[0024] 多孔膜只要是以聚烯烃系树脂为主成分的多孔且膜状的基材(聚烯烃系多孔基材)即可,是在其内部具有连结的细孔、且气体或液体能够从一个面透过至另一面的膜。

[0025] 多孔膜在电池发热时发生熔融而使非水电解液二次电池用间隔件无孔化,从而对该非水电解液二次电池用间隔件赋予关闭功能。多孔膜可以是由1层形成的多孔膜,也可以是由多层形成的多孔膜。

[0026] 本发明人等首先发现将多孔膜浸渍于包含3重量%的水的N-甲基吡咯烷酮后以输出功率1800W对多孔膜照射频率2455MHz的微波时的直至升温结束为止的时间(温度上升结束时间)与初始倍率特性及反复充放电时的倍率特性的降低有关,由此完成了本发明。

[0027] 若进行非水电解液二次电池的充放电,则电极发生膨胀。具体而言,在充电时负极发生膨胀,在放电时正极发生膨胀。因此,非水电解液二次电池用间隔件内部的电解液从发生膨胀的电极侧被挤出至对置的电极侧。根据这种机制,在充放电循环中,电解液在非水电解液二次电池用间隔件的内外发生移动。在此,非水电解液二次电池用间隔件如上述那样具有细孔,由此电解液在该细孔的内外移动。

[0028] 当电解液在非水电解液二次电池用间隔件的细孔内移动时,细孔的壁面受到与该移动相伴的应力。该应力的强度与细孔的结构、即连结的细孔中的毛细管力及细孔的壁的面积有关。具体而言,认为毛细管力越强,细孔的壁面受到的应力越增大,并且细孔的壁的面积越大,细孔的壁面受到的应力越增大。此外,认为该应力的强度还与在细孔内移动的电解液的量有关,在移动的电解液量多、即、使电池在大电流条件下工作的情况下,该应力的强度变大。而且,若该应力增大,则壁面因应力而变形使得细孔发生阻塞,结果使电池输出特性降低。因此,反复进行电池的充放电或使其在大电流条件下工作,导致倍率特性逐渐降低。

[0029] 另外,认为若从非水电解液二次电池用间隔件被挤出的电解液少,则引起与电极

表面对应的电解液减少、或在电极表面上产生局部的电解液枯竭部位,导致电解液分解生成物的产生增加。这种电解液分解生成物成为非水电解液二次电池的倍率特性降低的原因。

[0030] 这样,非水电解液二次电池用间隔件的细孔的结构(细孔内的毛细管力及细孔的壁的面积)以及从非水电解液二次电池用间隔件向电极供给电解液的能力与反复进行电池的充放电或使其在大电流条件下工作时的倍率特性的降低有关。为此,本发明人等着眼于将多孔膜浸渍于包含3重量%的水的N-甲基吡咯烷酮后以输出功率1800W对多孔膜照射频率2455MHz的微波时的温度变化。

[0031] 若对包含含有水的N-甲基吡咯烷酮的多孔膜照射微波,则因水的振动能量而发热。产生的热传导至包含水的N-甲基吡咯烷酮接触的多孔膜的树脂。而且,在发热速度与基于向树脂传热的自然冷却速度相平衡的时间点,温度上升结束。因此,结束升温为止的时间(温度上升结束时间)与多孔膜中所含的液体(在此为包含水的N-甲基吡咯烷酮)和构成多孔膜的树脂的接触程度有关。多孔膜中所含的液体和构成多孔膜的树脂的接触程度与多孔膜的细孔内的毛细管力及细孔壁的面积密切相关,因此可以通过上述的温度上升结束时间来评价多孔膜的细孔的结构(细孔内的毛细管力及细孔壁的面积)。具体而言,温度上升结束时间越短,表示细孔内的毛细管力越大,细孔壁的面积越大。

[0032] 另外,认为液体在多孔膜的细孔内移动越容易时,多孔膜中所含的液体和构成多孔膜的树脂的接触程度越大。因此,利用温度上升结束时间可以评价从非水电解液二次电池用间隔件向电极供给电解液的能力。具体而言,温度上升结束时间越短,表示从非水电解液二次电池用间隔件向电极供给电解液的能力越高。

[0033] 本发明的多孔膜的相对于每单位面积的树脂量(单位面积重量)的上述温度上升结束时间为 $2.9 \sim 5.7 \text{ 秒} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,优选为 $2.9 \sim 5.3 \text{ 秒} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 。

[0034] 在相对于每单位面积的树脂量的温度上升结束时间不足 $2.9 \text{ 秒} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 的情况下,多孔膜的细孔内的毛细管力及细孔壁的面积变得过大,在充放电循环中或大电流条件下的工作时,电解液在细孔内移动时细孔壁受到的应力增大,由此细孔发生阻塞,电池输出特性降低。

[0035] 另外,若相对于每单位面积的树脂量的温度上升结束时间超过 $5.7 \text{ 秒} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,则液体在多孔膜的细孔内变得难以移动,并且在将多孔膜用作非水电解液二次电池用间隔件时的、多孔膜与电极的界面附近的电解液的移动速度变慢,因此电池的倍率特性降低。此外,在反复进行电池的充放电时,在间隔件电极界面或多孔膜内部容易产生局部的电解液枯竭部。其结果导致电池内部的电阻增大、非水电解液二次电池的充放电循环后的倍率特性降低。

[0036] 与此相对,通过使相对于每单位面积的树脂量的温度上升结束时间为 $2.9 \sim 5.7 \text{ 秒} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,可以如后述的实施例所示那样使初始倍率特性优异,还能抑制充放电循环后的倍率特性降低。

[0037] 多孔膜的膜厚只要考虑构成非水电解液二次电池的非水电解液二次电池用构件的膜厚进行适当确定即可,优选为 $4 \sim 40 \mu\text{m}$,更优选为 $5 \sim 30 \mu\text{m}$,进一步优选为 $6 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

[0038] 为了可以在提高电解液的保持量的同时得到在更低温度下可靠地阻止(关闭)过大电流流过的功能,多孔膜的体积基准的空隙率优选为 $20 \sim 80 \text{ 体积}\%$,更优选为 $30 \sim 75 \text{ 体积}\%$ 。

积%。另外,为了在用作间隔件时可以得到充分的离子透过性并且可以防止粒子进入正极或负极,多孔膜所具有的细孔的平均直径(平均细孔径)优选为 $0.30\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $0.14\mu\text{m}$ 以下。

[0039] 多孔膜中的聚烯烃成分的比例必须为多孔膜整体的50体积%以上,优选为90体积%以上,更优选为95体积%以上。多孔膜的聚烯烃成分中优选包含重均分子量为 $5\times 10^5\sim 15\times 10^6$ 的高分子量成分。尤其通过包含重均分子量100万以上的聚烯烃成分作为多孔膜的聚烯烃成分,多孔膜和非水电解液二次电池用间隔件整体的强度变高,因此是优选的。

[0040] 作为构成多孔膜的聚烯烃系树脂,可以列举例如将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯等聚合成的分子量的均聚物或共聚物。多孔膜可以是单独包含这些聚烯烃系树脂的层和/或包含2种以上这些聚烯烃系树脂的层。尤其优选以乙烯为主体的分子量的聚乙烯。需要说明的是,多孔膜在不损害该层的功能的范围内可以包含除聚烯烃以外的成分。

[0041] 作为该聚乙烯系树脂,可以举出低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线状聚乙烯(乙烯- α -烯烃共聚物)、重均分子量为100万以上的超高分子量聚乙烯等,其中,进一步优选重均分子量为100万以上的超高分子量聚乙烯。

[0042] 多孔膜的透气度通常以格利(Gurley)值计为30~700秒/100cc的范围,优选为40~400秒/100cc的范围。若多孔膜具有上述范围的透气度,则在用作间隔件时可以得到充分的离子透过性。

[0043] 在能够提高强度、膜厚、操作性、重量以及用作非水电解液二次电池的间隔件时的该电池的重量能量密度、体积能量密度的方面,多孔膜的单位面积重量优选为 $4\sim 20\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $4\sim 12\text{g}/\text{m}^2$,进一步优选为 $5\sim 12\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0044] 接着,对多孔膜的制造方法进行说明。关于以聚烯烃系树脂为主成分的多孔膜的制法,例如,在多孔膜由包含超高分子量聚乙烯及重均分子量为1万以下的低分子量聚烯烃的聚烯烃树脂形成的情况下,优选利用以下所示的方法进行制造。

[0045] 即,可以通过如下的方法得到,该方法包含:(1)将超高分子量聚乙烯、重均分子量为1万以下的低分子量聚烯烃和碳酸钙或增塑剂等的成孔剂混炼而得到聚烯烃树脂组合物的工序;(2)利用压延辊压延上述聚烯烃树脂组合物而成形片材的工序(压延工序);(3)从工序(2)所得的片材中除去成孔剂的工序;(4)将工序(3)所得的片材拉伸而得到多孔膜的工序。

[0046] 在此,多孔膜的细孔的结构(细孔的毛细管力、细孔壁的面积、多孔膜内部的残留应力)受到工序(4)中拉伸时的应变速度及拉伸后每单位厚度膜的拉伸后热固定处理(退火处理)的温度(拉伸后每单位厚度膜的热固定温度)的影响。因此,通过调整该应变速度及拉伸后每单位厚度膜的热固定温度,可以控制多孔膜的细孔的结构和上述相对于每单位面积的树脂量的温度上升结束时间。

[0047] 具体而言,存在以下倾向:在将以应变速度为X轴、以拉伸后每单位厚度膜的热固定温度为Y轴的图表上的(每分钟500%, $1.5^\circ\text{C}/\mu\text{m}$)、(900%, $14.0^\circ\text{C}/\mu\text{m}$)、(2500%, $11.0^\circ\text{C}/\mu\text{m}$)3点作为顶点的三角形的内侧的范围内,调整该应变速度与拉伸后每单位厚度膜的热固定温度,由此得到本申请发明的多孔膜。优选在顶点为(每分钟600%, $5.0^\circ\text{C}/\mu\text{m}$)、(900%, $12.5^\circ\text{C}/\mu\text{m}$)、(2500%, $11.0^\circ\text{C}/\mu\text{m}$)3点的三角形的内侧的条件下调整该应变速度和拉伸后

每单位厚度膜的热固定温度。

[0048] (1-2) 非水电解液二次电池用层叠间隔件

[0049] 在本发明的另一实施方式中,作为间隔件,可以使用具备上述的多孔膜即非水电解液二次电池用间隔件和粘接层、耐热层、保护层等公知的多孔层的非水电解液二次电池用层叠间隔件。

[0050] 当在多孔膜上形成多孔层的情况下,更优选在涂布后述的涂布液之前预先实施亲水化处理。通过预先对多孔膜实施亲水化处理,使涂布液的涂布性进一步提高,因此可以形成更均匀的多孔层。该亲水化处理在水在涂布液中所含的溶剂(分散介质)中所占的比例高的情况下有效。

[0051] 作为上述亲水化处理,具体而言,可以举出例如通过酸或碱等的药剂处理、电晕处理、等离子体处理等公知的处理。在上述亲水化处理中,为了能够在较短时间内将多孔膜亲水化、并且亲水化仅限于表面附近而不使内部改性,更优选电晕处理。

[0052] 多孔层根据需要层叠在作为多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件的单面或两面上。优选构成多孔层的树脂不溶于电池的电解液,并且在该电池的使用范围中电化学稳定。在多孔膜的一面层叠多孔层的情况下,该多孔层优选被层叠于在将间隔件用作非水电解液二次电池的构件时多孔膜的与正极相对的面,更优选被层叠于与正极接触的面。

[0053] 作为构成多孔层的树脂,具体而言,可举出例如:聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃;聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯等含氟树脂;偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-三氯乙烯共聚物、偏氟乙烯-氟代乙烯共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物等含氟橡胶;芳香族聚酰胺;全芳香族聚酰胺(芳族聚酰胺树脂);苯乙烯-丁二烯共聚物及其氢化物、甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙丙橡胶、聚乙酸乙烯酯等橡胶类;聚苯醚、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰胺、聚酯等熔点或玻璃化转变温度为180℃以上的树脂;聚乙烯醇、聚乙二醇、纤维素醚、海藻酸钠、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸等水溶性聚合物等。

[0054] 另外,作为上述芳香族聚酰胺,具体而言,可举出例如聚(对苯二甲酰对苯二胺)、聚(间苯二甲酰间苯二胺)、聚(对苯甲酰胺)、聚(间苯甲酰胺)、聚(4,4'-苯甲酰苯胺对苯二甲酰胺)、聚(对亚苯基-4,4'-亚联苯基二甲酰胺)、聚(间亚苯基-4,4'-亚联苯基二甲酰胺)、聚(对亚苯基-2,6-萘二甲酰胺)、聚(间亚苯基-2,6-萘二甲酰胺)、聚(2-氯对苯二甲酰对苯二胺)、对苯二甲酰对苯二胺/2,6-二氯对苯二甲酰对苯二胺共聚物、间苯二甲酰对苯二胺/2,6-二氯对苯二甲酰对苯二胺共聚物等。其中,更优选聚(对苯二甲酰对苯二胺)。

[0055] 上述树脂中,更优选聚烯烃、含氟树脂、芳香族聚酰胺及水溶性聚合物。其中,多孔层与非水电解液二次电池的正极相对配置的情况下,特别优选含氟树脂。

[0056] 包含含氟树脂的多孔层与电极的粘接性优异、并且作为粘接层发挥功能。水溶性聚合物可以使用水作为形成多孔层时的溶剂,因此从工艺、环境负荷的观点出发是优选的。另外,包含芳香族聚酰胺的多孔层的耐热性优异,并且作为耐热层发挥功能。

[0057] 上述多孔层可以包含绝缘性微粒的填料。作为也可以包含于多孔层中的填料,可以举出由有机物构成的填料及由无机物构成的填料。作为由有机物构成的填料,具体而言,

可举出例如由苯乙烯、乙烯基酮、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸甲酯等单体的均聚物或者2种以上的共聚物；聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏氟乙烯等含氟树脂；三聚氰胺树脂；尿素树脂；聚乙烯；聚丙烯；聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸；等构成的填料。作为由无机物构成的填料，具体而言，可以举出例如由碳酸钙、滑石、粘土、高岭土、二氧化硅、水滑石、硅藻土、碳酸镁、碳酸钡、硫酸钙、硫酸镁、硫酸钡、氢氧化铝、勃姆石、氢氧化镁、氧化钙、氧化镁、氧化钛、氮化钛、氧化铝(alumina)、氮化铝、云母、沸石、玻璃等无机物构成的填料。填料可以仅使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0058] 上述填料中，优选由无机物构成的填料，更优选由二氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化钛、氧化铝、云母、沸石、氢氧化铝、勃姆石等无机氧化物构成的填料，进一步优选选自二氧化硅、氧化镁、氧化钛及氧化铝中的至少1种填料，特别优选氧化铝。在氧化铝中存在有 α -氧化铝、 β -氧化铝、 γ -氧化铝、 θ -氧化铝等多种晶型，而且任一种晶型均可适当使用。其中， α -氧化铝由于热稳定性及化学稳定性特别高而最为优选。

[0059] 填料的形状根据作为原料的有机物或无机物的制造方法、制作用于形成多孔层的涂布液时填料的分散条件等而发生变化，可以为球形、椭圆形、矩形(日文：短形)、葫芦形等形状或者不具有特定形状的不定形等任意形状。

[0060] 在多孔层包含填料的情况下，填料的含量优选为多孔层的1~99体积%，更优选为5~95体积%。通过将填料的含量设为上述范围，由填料之间的接触形成的空隙被树脂等堵塞的情况会变少，可以获得充分的离子透过性，并且可以将每单位面积的重量设为合适的值。

[0061] 作为通过使上述树脂溶解于溶剂、并且使上述填料分散来制作用于形成多孔层的涂布液的方法，只要上述溶剂(分散介质)不对多孔膜造成不良影响、能够将上述树脂均匀且稳定地溶解、并且使上述填料均匀且稳定地分散即可，没有特别限定。作为上述溶剂(分散介质)，具体而言，可举出例如：水；甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、叔丁醇等低级醇；丙酮、甲苯、二甲苯、己烷、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺；等。上述溶剂(分散介质)可以仅使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0062] 涂布液只要可以满足获得所需的多孔层必需的树脂固体成分(树脂浓度)、填料量等条件，则无论以何种方法形成均可。作为涂布液的形成方法，具体而言，例如可以举出机械搅拌法、超声波分散法、高压分散法、介质分散法等。

[0063] 另外，例如也可以使用Three One Motor、匀质机、介质型分散机、压力式分散机等以往公知的分散机而使填料分散于溶剂(分散介质)中。此外，也可以在为了获得具有所需的平均粒径的填料的湿式粉碎时，将使树脂溶解或溶胀而得的液体、或树脂的乳化液向湿式粉碎装置内供给，与填料的湿式粉碎同时地制备涂布液。也就是说，也可以在一个工序中同时进行填料的湿式粉碎和涂布液的制备。

[0064] 另外，上述涂布液也可以在不损害本发明的目的的范围内包含分散剂、增塑剂、表面活性剂、pH调节剂等添加剂作为上述树脂及填料以外的成分。需要说明的是，添加剂的添加量只要是不损害本发明的目的的范围内即可。

[0065] 涂布液的向多孔质膜的涂布方法、即、向根据需要实施亲水化处理后的多孔质膜的表面上形成多孔质层的方法没有特别限制。在将多孔层层叠在多孔膜的两面上的情况

下,可以应用在多孔膜的一面上形成多孔层后,在另一面上形成多孔层的逐次层叠方法;或在多孔膜的两面同时形成多孔层的同时层叠方法。

[0066] 作为多孔层的形成方法,可举出例如:将涂布液直接涂布在多孔膜的表面后除去溶剂(分散介质)的方法;将涂布液涂布在适当的支撑体上,并除去溶剂(分散介质)而形成多孔层后,使该多孔层与多孔膜压接,之后剥离支撑体的方法;将涂布液涂布在适当的支撑体之后,使多孔膜压接于涂布面,接着,剥离支撑体后除去溶剂(分散介质)的方法;以及在涂布液中浸渍多孔膜,进行浸涂后除去溶剂(分散介质)的方法;等。

[0067] 多孔层的厚度可以通过调节涂布后湿润状态(湿)的涂布膜的厚度、树脂与微粒的重量比、涂布液的固体成分浓度(树脂浓度与微粒浓度之和)等来控制。需要说明的是,作为支撑体,可以使用例如树脂制的膜、金属制的带或鼓等。

[0068] 将上述涂布液涂布于多孔膜或支撑体的方法只要是能够实现必要的单位面积重量、涂布面积的方法即可,没有特别限制。作为涂布液的涂布方法,可以采用以往公知的方法。作为这样的方法,具体而言,可以举出例如凹版涂布法、小径凹版涂布法、逆转辊涂布法、转送辊涂布法、舔涂法、浸涂法、刮刀涂布法、气刀涂布法、刮板涂布法、线棒(rod)涂布法、挤压涂布法、流延涂布法、刮棒(bar)涂布法、模涂法、丝网印刷法及喷涂法等。

[0069] 溶剂(分散介质)的除去方法一般为基于干燥的方法。作为干燥方法,可以举出自然干燥、送风干燥、加热干燥和减压干燥等,只要能充分地除去溶剂(分散介质),则可以是任何方法。在上述干燥中可以使用通常的干燥装置。

[0070] 另外,也可以将涂布液中所含的溶剂(分散介质)置换为其他的溶剂后进行干燥。作为将溶剂(分散介质)置换为其他的溶剂后除去的方法,可以举出例如如下的方法:使用溶解于涂布液中所含的溶剂(分散介质)、并且不会溶解涂布液中所含的树脂的其他溶剂(以下记作溶剂X),将被涂布了涂布液而形成有涂膜的多孔膜或支撑体浸渍在上述溶剂X中,将多孔膜上或支撑体上的涂膜中的溶剂(分散介质)用溶剂X置换后,使溶剂X蒸发。利用该方法,能够从涂布液高效地除去溶剂(分散介质)。

[0071] 需要说明的是,在为了从形成于多孔膜或支撑体的涂布液的涂膜中除去溶剂(分散介质)或溶剂X而进行加热的情况下,为了避免多孔膜的细孔收缩而使透气度降低,理想的是在透气度不降低的温度下、具体为10~120℃、更优选为20~80℃下进行。

[0072] 在将多孔膜用作基材并在多孔膜的单面或两面层叠多孔层从而形成非水电解液二次电池用层叠间隔件的情况下,利用上述的方法形成的上述多孔层的膜厚优选为0.5~15μm(按单面计),更优选为2~10μm(按单面计)。

[0073] 若多孔层的膜厚按两面的合计不足1μm,则在用于非水电解液二次电池的情况下,不能充分防止由非水电解液二次电池的破损等导致的内部短路。另外,多孔层中的电解液的保持量降低。

[0074] 另一方面,若多孔层的膜厚按两面的合计超过30μm,则在用于非水电解液二次电池的情况下,由于该非水电解液二次电池用层叠间隔件整个区域内的锂离子的透过电阻增加,因而若反复充放电循环,则非水电解液二次电池的正极劣化,且倍率特性、循环特性降低。另外,由于正极和负极间的距离增加,因而非水电解液二次电池大型化。

[0075] 在涉及多孔层的物性的下述说明中,在多孔膜的两面上层叠多孔层的情况下,至少是指制成非水电解液二次电池时的、层叠于与正极相对的面上的多孔层的物性。

[0076] 多孔层的单位面积的重量(按单面计)只要考虑非水电解液二次电池用层叠间隔件的强度、膜厚、重量及操作性进行适当确定即可,多孔层的单位面积的重量通常优选为 $1\sim 20\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0077] 通过将多孔层的每单位面积的重量设为这些数值范围,能够提高具备该多孔层的非水电解液二次电池的重量能量密度、体积能量密度。在多孔层的单位面积重量超过上述范围的情况下,具备该层叠间隔件的非水电解液二次电池变重。

[0078] 为了能够得到充分的离子透过性,多孔层的空隙率优选为 $20\sim 90$ 体积%,更优选为 $30\sim 80$ 体积%。另外,多孔层所具有的细孔的孔径优选为 $1\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以下。通过将细孔的孔径设为这些尺寸,具备包含该多孔层的非水电解液二次电池用层叠间隔件的非水电解液二次电池能够得到充分的离子透过性。

[0079] 上述非水电解液二次电池用层叠间隔件的透气度以格利值计优选为 $30\sim 1000\text{sec}/100\text{mL}$,更优选为 $50\sim 800\text{sec}/100\text{mL}$ 。通过具有上述透气度,在作为非水电解液二次电池用的构件使用时可以获得充分的离子透过性。

[0080] 在透气度超过上述范围的情况下,由于空隙率高,因此意味着非水电解液二次电池用层叠间隔件的层叠结构变粗,结果间隔件的强度降低,特别是高温下的形状稳定性有可能变得不充分。另一方面,在透气度不足上述范围的情况下,在将上述非水电解液二次电池层叠间隔件作为非水电解液二次电池用的构件使用时,无法获得充分的离子透过性,有时会使非水电解液二次电池的电池特性降低。

[0081] (2.非水电解液二次电池用构件、非水电解液二次电池)

[0082] 本发明的非水电解液二次电池用构件为依次配置正极、非水电解液二次电池用间隔件或非水电解液二次电池用层叠间隔件及负极而成的非水电解液二次电池用构件。另外,本发明的非水电解液二次电池具备非水电解液二次电池用间隔件或非水电解液二次电池用层叠间隔件。以下,列举锂离子二次电池用构件为例对非水电解液二次电池用构件进行说明,并列举锂离子二次电池为例对非水电解液二次电池进行说明。需要说明的是,除上述非水电解液二次电池用间隔件及上述非水电解液二次电池用层叠间隔件以外的非水电解液二次电池用构件、非水电解液二次电池的构成要素并不限于下述说明的构成要素。

[0083] 在本发明的非水电解液二次电池中,例如可以使用将锂盐溶解于有机溶剂中而成的非水电解液。作为锂盐,可举出例如 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂盐、 LiAlCl_4 等。上述锂盐可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。上述锂盐中,更优选选自 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 中的至少1种含氟锂盐。

[0084] 作为构成非水电解液的有机溶剂,具体而言,可举出例如:碳酸乙烯酯、碳酸丙二醇酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、4-三氟甲基-1,3-二氧杂戊环-2-酮、1,2-二(甲氧基羰基氧基)乙烷等碳酸酯类;1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷、五氟丙基甲基醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲基醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等醚类;甲酸甲酯、乙酸甲酯、 γ -丁内酯等酯类;乙腈、丁腈等腈类; N,N -二甲基甲酰胺、 N,N -二甲基乙酰胺等酰胺类;3-甲基-2-噁唑烷酮等氨基甲酸酯类;环丁砜、二甲基亚砜、1,3-丙磺酸内酯等含硫化合物;以及在上述有机溶剂中引入氟基而成的含氟有机溶剂;等。上述有机溶剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。上述有机溶剂中,更优选碳酸酯类,进一步优选环状碳酸酯与非

环状碳酸酯的混合溶剂、或者环状碳酸酯与醚类的混合溶剂。作为环状碳酸酯与非环状碳酸酯的混合溶剂,从工作温度范围广、并且在使用天然石墨、人造石墨等石墨材料作为负极活性物质的情况下也显示出难分解性的方面出发,进一步优选包含碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯及碳酸甲乙酯的混合溶剂。

[0085] 作为正极,通常使用在正极集电体上担载有包含正极活性物质、导电材料及粘结剂的正极合剂的片状的正极。

[0086] 作为上述正极活性物质,可以举出例如能够嵌入、脱嵌锂离子的材料。作为该材料,具体而言,可以举出例如含有V、Mn、Fe、Co、Ni等过渡金属的至少1种的锂复合氧化物。上述锂复合氧化物中,从平均放电电位高的方面出发,更优选镍酸锂、钴酸锂等具有 α -NaFeO₂型结构的锂复合氧化物、锂锰尖晶石等具有尖晶石型结构的锂复合氧化物。该锂复合氧化物也可以含有各种金属元素,更优选复合镍酸锂。此外,若以相对于选自Ti、Zr、Ce、Y、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、In及Sn中的至少1种金属元素的摩尔数与镍酸锂中的Ni的摩尔数之和而使上述至少1种金属元素的比例为0.1~20摩尔%的方式使用包含该金属元素的复合镍酸锂,则在高容量下使用时的循环特性优异,因此特别优选。其中,从具备包含该活性物质的正极的非水电解液二次电池在高容量下使用时的循环特性优异的方面出发,特别优选包含Al或Mn且Ni比率为85%以上、更优选为90%以上的活性物质。

[0087] 作为上述导电材料,可以举出例如天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑、热分解碳类、碳纤维、有机高分子化合物烧成体等碳质材料等。上述导电材料可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上,例如将人造石墨和炭黑混合使用等。

[0088] 作为上述粘结剂,可举出例如:聚偏氟乙烯、偏氟乙烯的共聚物、聚四氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚的共聚物、乙烯-四氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯-四氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯-三氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯-三氯乙烯的共聚物、偏氟乙烯-氟代乙烯的共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯的共聚物、热塑性聚酰亚胺、聚乙烯及聚丙烯等热塑性树脂;丙烯酸类树脂;以及苯乙烯丁二烯橡胶。需要说明的是,粘结剂也具有作为增稠剂的功能。

[0089] 作为得到正极合剂的方法,可举出例如:将正极活性物质、导电材料及粘结剂在正极集电体上加压从而得到正极合剂的方法;使用适当的有机溶剂使正极活性物质、导电材料及粘结剂成为糊状而得到正极合剂的方法;等。

[0090] 作为上述正极集电体,可以举出例如Al、Ni、不锈钢等导体,从容易加工成薄膜且廉价的方面出发,更优选Al。

[0091] 作为片状的正极的制造方法、即、使正极合剂担载于正极集电体方法,可以举出例如:将成为正极合剂的正极活性物质、导电材料和粘结剂在正极集电体上加压成型的方法;使用适当的有机溶剂将正极活性物质、导电材料和粘结剂制成糊状而得到正极合剂后,将该正极合剂涂布于正极集电体并干燥,对所得的片状的正极合剂加压从而固定粘着于正极集电体的方法等。

[0092] 作为负极,通常使用在负极集电体上担载有包含负极活性物质的负极合剂的片状的负极。片状的负极中优选包含上述导电材料及上述粘结剂。

[0093] 作为上述负极活性物质,可以举出例如能够嵌入、脱嵌锂离子的材料、锂金属或锂合金等。作为该材料,具体而言,可以使用例如:天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑、热分解

碳类、碳纤维、有机高分子化合物烧成体等碳质材料；在比正极低电位进行锂离子的嵌入、脱嵌的氧化物、硫化物等硫属化合物；与碱金属合金化的铝(Al)、铅(Pb)、锡(Sn)、铋(Bi)、硅(Si)等金属，能够将碱金属插入晶格间的立方晶系的金属间化合物(AlSb、Mg₂Si、NiSi₂)、锂氮化合物(Li_{3-x}M_xN(M:过渡金属))等。上述负极活性物质中，从由于电位平坦性高、且平均放电电位低而在与正极组合时可获得大的能量密度的方面出发，更优选天然石墨、人造石墨等以石墨材料为主成分的碳质材料，更优选为石墨与硅的混合物且该混合物的Si相对于C的比率为5%以上的负极活性物质，进一步优选该比率为10%以上的负极活性物质。

[0094] 作为得到负极合剂的方法，可以举出例如：将负极活性物质在负极集电体上加压从而得到负极合剂的方法；使用适当的有机溶剂将负极活性物质制成糊状从而得到负极合剂的方法等。

[0095] 作为上述负极集电体，可以举出例如Cu、Ni、不锈钢等，特别是在锂离子二次电池中，从难以与锂形成合金、并且容易加工成薄膜的方面出发，更优选Cu。

[0096] 作为片状的负极的制造方法、即、使负极合剂担载于负极集电体的方法，可以举出例如：将成为负极合剂的负极活性物质在负极集电体上加压成型的方法；使用适当的有机溶剂将负极活性物质制成糊状而得到负极合剂后，将该负极合剂涂布于负极集电体并干燥，对所得的片状的负极合剂加压从而固定粘着于负极集电体的方法等。上述糊剂中优选包含上述导电助剂及上述粘结剂。

[0097] 在依次配置上述正极、非水电解液二次电池用间隔件或非水电解液二次电池用层叠间隔件及负极而形成本发明的非水电解液二次电池用构件后，向成为非水电解液二次电池的壳体的容器中放入该非水电解液二次电池用构件，接着，用非水电解液将该容器内充满后，在减压的同时密封，由此可以制造本发明的非水电解液二次电池。非水电解液二次电池的形状没有特别限定，可以是薄板(纸)型、圆盘型、圆筒型、长方体等棱柱型等任何形状。需要说明的是，非水电解液二次电池的制造方法没有特别限定，可以采用以往公知的制造方法。

[0098] 实施例

[0099] <各种物性的测定方法>

[0100] 通过以下的方法对以下的实施例及比较例的非水电解液二次电池用间隔件的各种物性进行了测定。

[0101] (1) 微波照射时的温度上升结束时间

[0102] 从非水电解液二次电池用间隔件切割8cm×8cm的试验片，测定重量W(g)。然后，根据单位面积重量(g/m²)=W/(0.08×0.08)的式子计算单位面积重量。

[0103] 接着，将上述的试验片浸渍于添加了3wt%的水的N-甲基吡咯烷酮(NMP)后，在特氟隆(注册商标)片(尺寸：12cm×10cm)上展开，以夹着用聚四氟乙烯(PTFE)包覆的光纤式温度计(ASTEC株式会社制、Neoptix Reflex温度计)的方式对折。

[0104] 接着，在具备转台的微波照射装置(微电子公司制，9kW微波烘箱，频率2455MHz)内固定夹着温度计的状态的添加水的NMP含浸试验片后，以1800W照射微波2分钟。

[0105] 然后，用上述的光纤式温度计每0.2秒测定开始微波照射后试验片的温度变化。在该温度测定中，将1秒以上温度未上升时的温度设为升温结束温度，并将开始微波照射后至

到达升温结束温度为止的时间设为温度上升结束时间。这样得到的温度上升结束时间除以上述的单位面积重量,由此计算相对于每单位面积的树脂量的温度上升结束时间。

[0106] (2) 初始倍率特性

[0107] 将25℃下的电压范围:4.1~2.7V、电流值:0.2C(将基于1小时率的放电容量的额定容量用1小时放出的电流值设为1C,以下也同样)作为1次循环,对如后述那样组装的非水电解液二次电池进行4次循环的初始充放电。

[0108] 对于进行了初始充放电的非水电解液二次电池,在55℃下以充电电流值:1C、放电电流值为0.2C和20C的恒定电流各进行3次循环的充放电。然后,计算放电电流值为0.2C和20C时的各自在第3次循环的放电容量之比(20C放电容量/0.2C放电容量)作为初始倍率特性。

[0109] (3) 充放电循环后的倍率特性的维持率

[0110] 将在55℃下的电压范围:4.2~2.7V、充电电流值:1C、放电电流值:10C的恒定电流作为1次循环,对初始倍率特性测定后的非水电解液二次电池进行100次循环的充放电。

[0111] 对进行了100次循环的充放电的非水电解液二次电池,在55℃下以充电电流值:1C、放电电流值为0.2C和20C的恒定电流各进行3次循环的充放电。然后,计算放电电流值为0.2C和20C时的各自在第3次循环的放电容量之比(20C放电容量/0.2C放电容量)作为100次循环的充放电后的倍率特性(100次循环后倍率特性)。

[0112] 由上述的倍率试验结果,根据下式计算充放电循环前后的倍率特性的维持率(%)。

[0113] 倍率特性维持率 = (100次循环后倍率特性) / (初始倍率特性) × 100

[0114] <非水电解液二次电池用间隔件的制作>

[0115] 按照以下方式制作被用作非水电解液二次电池用间隔件的实施例1~4及比较例2~3的多孔膜。

[0116] (实施例1)

[0117] 添加超高分子量聚乙烯粉末(GUR2024,Ticona公司制)68重量%、重均分子量为1000的聚乙烯蜡(FNP-0115,日本精蜡公司制)32重量%,并相对于该超高分子量聚乙烯与聚乙烯蜡的合计100重量份,添加抗氧化剂(Irg1010,Ciba Specialty Chemicals公司制)0.4重量%、(P168,Ciba Specialty Chemicals公司制)0.1重量%、硬脂酸钠1.3重量%,再按照相对于总体积为38体积%的方式添加平均孔径为0.1μm的碳酸钙(丸尾钙公司制),将它们以粉末的状态用亨舍尔混合机混合后,用双轴混炼机进行熔融混炼从而制成聚烯烃树脂组合物。将该聚烯烃树脂组合物利用表面温度为150℃的一对辊进行压延,制成片材。使该片材浸渍于盐酸水溶液(盐酸为4mol/L,非离子系表面活性剂为0.5重量%)中从而除去碳酸钙,接着,在100~105℃、以应变速度为每分钟1250%的速度拉伸至6.2倍,得到膜厚10.9μm的膜。进而在126℃下进行热固定处理,得到实施例1的非水电解液二次电池用间隔件。

[0118] (实施例2)

[0119] 添加超高分子量聚乙烯粉末(GUR4032,Ticona公司制)70重量%、重均分子量为1000的聚乙烯蜡(FNP-0115,日本精蜡公司制)30重量%,并相对于该超高分子量聚乙烯与聚乙烯蜡的合计100重量份,添加抗氧化剂(Irg1010,Ciba Specialty Chemicals公司制)

0.4重量%、(P168,Ciba Specialty Chemicals公司制) 0.1重量%、硬脂酸钠1.3重量%,再按照相对于总体积为36体积%的方式添加平均孔径为0.1 μm 的碳酸钙(丸尾钙公司制),将它们以粉末的状态用亨舍尔混合机混合后,用双轴混炼机进行熔融混炼从而制成聚烯烃树脂组合物。将该聚烯烃树脂组合物利用表面温度为150 $^{\circ}\text{C}$ 的一对辊进行压延,制成片材。使该片材浸渍于盐酸水溶液(盐酸为4mol/L,非离子系表面活性剂为0.5重量%)中从而除去碳酸钙,接着,在100~105 $^{\circ}\text{C}$ 、以应变速度为每分钟1250%的速度拉伸至6.2倍,得到膜厚15.5 μm 的膜。进而在120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热固定处理,得到实施例2的非水电解液二次电池用间隔件。

[0120] (实施例3)

[0121] 添加超高分子量聚乙烯粉末(GUR4032,Ticona公司制) 71重量%、重均分子量为1000的聚乙烯蜡(FNP-0115,日本精蜡公司制) 29重量%,并相对于该超高分子量聚乙烯与聚乙烯蜡的合计100重量份,添加抗氧化剂(Irg1010,Ciba Specialty Chemicals公司制) 0.4重量%、(P168,Ciba Specialty Chemicals公司制) 0.1重量%、硬脂酸钠1.3重量%,再按照相对于总体积为37体积%的方式添加平均孔径为0.1 μm 的碳酸钙(丸尾钙公司制),将它们以粉末的状态用亨舍尔混合机混合后,用双轴混炼机进行熔融混炼从而制成聚烯烃树脂组合物。将该聚烯烃树脂组合物利用表面温度为150 $^{\circ}\text{C}$ 的一对辊进行压延,制成片材。使该片材浸渍于盐酸水溶液(盐酸为4mol/L,非离子系表面活性剂为0.5重量%)中从而除去碳酸钙,接着,在100~105 $^{\circ}\text{C}$ 、以应变速度为每分钟2100%的速度拉伸至7.0倍,得到膜厚11.7 μm 的膜。进而在123 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热固定处理,得到实施例3的非水电解液二次电池用间隔件。

[0122] (实施例4)

[0123] 添加超高分子量聚乙烯粉末(GUR4032,Ticona公司制) 70重量%、重均分子量为1000的聚乙烯蜡(FNP-0115,日本精蜡公司制) 30重量%,并相对于该超高分子量聚乙烯与聚乙烯蜡的合计100重量份,添加抗氧化剂(Irg1010,Ciba Specialty Chemicals公司制) 0.4重量%、(P168,Ciba Specialty Chemicals公司制) 0.1重量%、硬脂酸钠1.3重量%,再按照相对于总体积为36体积%的方式添加平均孔径为0.1 μm 的碳酸钙(丸尾钙公司制),将它们以粉末的状态用亨舍尔混合机混合后,用双轴混炼机进行熔融混炼从而制成聚烯烃树脂组合物。将该聚烯烃树脂组合物利用表面温度为150 $^{\circ}\text{C}$ 的一对辊进行压延,制成片材。使该片材浸渍于盐酸水溶液(盐酸为4mol/L,非离子系表面活性剂为0.5重量%)中从而除去碳酸钙,接着,在100~105 $^{\circ}\text{C}$ 、以应变速度为每分钟750%的速度拉伸至6.2倍,得到膜厚16.3 μm 的膜。进而在115 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热固定,得到实施例4的非水电解液二次电池用间隔件。

[0124] (比较例1)

[0125] 使用市售品的聚烯烃多孔膜(烯烃间隔件)作为比较例1的非水电解液二次电池用间隔件。

[0126] (比较例2)

[0127] 添加超高分子量聚乙烯粉末(GUR4032,Ticona公司制) 70重量%、重均分子量为1000的聚乙烯蜡(FNP-0115,日本精蜡公司制) 30重量%,并相对于该超高分子量聚乙烯与聚乙烯蜡的合计100重量份,添加抗氧化剂(Irg1010,Ciba Specialty Chemicals公司制) 0.4重量%、(P168,Ciba Specialty Chemicals公司制) 0.1重量%、硬脂酸钠1.3重量%,再

按照相对于总体积为36体积%的方式添加平均孔径为0.1 μm 的碳酸钙(丸尾钙公司制),将它们以粉末的状态用亨舍尔混合机混合后,用双轴混炼机进行熔融混炼从而制成聚烯烃树脂组合物。将该聚烯烃树脂组合物利用表面温度为150 $^{\circ}\text{C}$ 的一对辊进行压延,制成片材。使该片材浸渍于盐酸水溶液(盐酸为4mol/L,非离子系表面活性剂为0.5重量%)中从而除去碳酸钙,接着,在100~105 $^{\circ}\text{C}$ 、以应变速度为每分钟2000%的速度拉伸至6.2倍,得到膜厚16.3 μm 的膜。进而在123 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热固定,得到比较例2的非水电解液二次电池用间隔件。

[0128] (比较例3)

[0129] 添加超高分子量聚乙烯粉末(GUR4032,Ticona公司制)71重量%、重均分子量为1000的聚乙烯蜡(FNP-0115,日本精蜡公司制)29重量%,并相对于该超高分子量聚乙烯与聚乙烯蜡的合计100重量份,添加抗氧化剂(Irg1010,Ciba Specialty Chemicals公司制)0.4重量%、(P168,Ciba Specialty Chemicals公司制)0.1重量%、硬脂酸钠1.3重量%,再按照相对于总体积为37体积%的方式添加平均孔径为0.1 μm 的碳酸钙(丸尾钙公司制),将它们以粉末的状态用亨舍尔混合机混合后,用双轴混炼机进行熔融混炼从而制成聚烯烃树脂组合物。将该聚烯烃树脂组合物利用表面温度为150 $^{\circ}\text{C}$ 的一对辊进行压延,制成片材。使该片材浸渍于盐酸水溶液(盐酸为4mol/L,非离子系表面活性剂为0.5重量%)中从而除去碳酸钙,接着,在100~105 $^{\circ}\text{C}$ 、以应变速度为每分钟750%的速度拉伸至7.1倍,得到膜厚11.5 μm 的膜。进而在128 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热固定,得到比较例3的非水电解液二次电池用间隔件。

[0130] 将实施例1~4及比较例2~3中的拉伸应变速度、拉伸后膜厚度、热固定温度及热固定温度/拉伸后膜厚度(拉伸后每单位厚度膜的热固定温度)示于以下的表1中。

[0131] 【表1】

	拉伸应变速度 [%/分钟]	拉伸后膜厚度 [μm]	热固定温度 [$^{\circ}\text{C}$]	热固定温度/ 拉伸后膜厚度 [$^{\circ}\text{C}/\mu\text{m}$]
实施例1	1250	10.9	126	11.6
实施例2	1250	15.5	120	7.7
实施例3	2100	11.7	123	10.5
实施例4	750	16.3	115	7.1
比较例2	2000	16.3	123	7.5
比较例3	750	11.5	128	11.1

[0133] <非水电解液二次电池的制作>

[0134] 接着,使用如上述那样制作的实施例1~4和比较例1~3的各个非水电解液二次电池用间隔件,按照以下方式制作了非水电解液二次电池。

[0135] (正极)

[0136] 使用通过将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /导电材料/PVDF(重量比92/5/3)涂布于铝箔而制造的市售的正极。以形成有正极活性物质层的部分的大小为45mm $\times$ 30mm、并且在其外周残留宽度13mm的未形成正极活性物质层的部分的方式切割铝箔,从而将上述正极制成正极。正极活性物质层的厚度为58 μm ,密度为2.50g/ cm^3 ,正极容量为174mAh/g。

[0137] (负极)

[0138] 使用通过将石墨/苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物/羧甲基纤维素钠(重量比98/1/1)涂布于铜箔而制造的市售的负极。以形成有负极活性物质层的部分的大小为50mm $\times$ 35mm、并

且在其外周残留宽度13mm的未形成负极活性物质层的部分的方式切割铜箔,从而将上述负极制成负极。负极活性物质层的厚度为49 μm ,密度为1.40g/cm³,负极容量为372mAh/g。

[0139] (组装)

[0140] 通过在层压袋内依次层叠(配置)上述正极、非水电解液二次电池用间隔件和负极,得到了非水电解液二次电池用构件。此时,以使正极的正极活性物质层的主面的全部被包含于负极的负极活性物质层的主面的范围内(与主面重叠)的方式,配置正极及负极。

[0141] 接下来,将上述非水电解液二次电池用构件装入通过层叠铝层和热封层而成的袋中,再向该袋中加入非水电解液0.25mL。上述非水电解液使用在碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯及碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中溶解有浓度为1.0摩尔/升的LiPF₆的25℃的电解液。然后,在将袋内减压的同时,将该袋热封,由此制作出非水电解液二次电池。非水电解液二次电池的设计容量为20.5mAh。

[0142] <各种物性的测定结果>

[0143] 将关于实施例1~4及比较例1~3的非水电解液二次电池用间隔件的各种物性的测定结果示于表2中。

[0144] 【表2】

[0145]

	单位面积重量 (g/m ²)	温度上升 结束时间 (秒)	温度上升结束 时间/单位面积重量 (秒·m ² /g)	初始倍率 特性	100次循环后 的倍率特性	倍率特性 的维持率 (%)
实施例1	6.4	19.8	3.09	0.597	0.374	63
实施例2	6.9	20.6	2.99	0.771	0.523	68
实施例3	5.4	28.4	5.26	0.784	0.555	71
实施例4	5.3	29.8	5.62	0.840	0.493	59
比较例1	13.9	26.6	1.91	0.482	0.177	37
比较例2	9.6	25.8	2.69	0.141	0.127	90
比较例3	6.2	17.8	2.88	0.691	0.358	52

[0146] 如表2所示,可知:就相对于每单位面积的树脂量(单位面积重量)的温度上升结束时间为2.9~5.7秒·m²/g的实施例1~4的非水电解液二次电池用间隔件而言,初始倍率特性优异,且可以抑制倍率特性的维持率降低,与相对于单位面积重量的温度上升结束时间为2.9~5.7秒·m²/g的范围外的比较例1~3相比更为优异。