



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118451595 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 06

(21) 申请号 202280084523.1

(22) 申请日 2022.11.29

(30) 优先权数据

2021-212291 2021.12.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/043931 2022.11.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/127375 JA 2023.07.06

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 大和田宽人 松村和之 柳沼笃

坂诘功晃 森本行生

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 杜丽利

(51) Int. Cl.

H01M 50/403 (2006.01)

C01B 33/159 (2006.01)

H01M 50/434 (2006.01)

H01M 50/44 (2006.01)

H01M 50/443 (2006.01)

H01M 50/451 (2006.01)

H01M 50/454 (2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

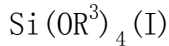
二次电池隔离物用涂布材料及其制造方法、
二次电池隔离物和二次电池

(57) 摘要

提供二次电池隔离物用涂布材料,其包含表面处理球状二氧化硅粒子,所述表面处理球状二氧化硅粒子在表面具有 $R^1SiO_{3/2}$ 单元(式中, R^1 为取代或未取代的碳原子数1~20的一价烷基。)和 $R^2SiO_{1/2}$ 单元(式中, R^2 为彼此相同或不同的取代或未取代的碳原子数1~6的一价烷基。),体积基准粒度分布中的中值粒径为0.01~0.5 μm ,圆形度为0.8~1.0。

1. 二次电池隔离物用涂布材料,其包含表面处理球状二氧化硅粒子,所述表面处理球状二氧化硅粒子在表面具有 $R^1SiO_{3/2}$ 单元和 $R^2_3SiO_{1/2}$ 单元,式中, R^1 为取代或未取代的碳原子数1~20的一价烷基,其中, R^2 为彼此相同或不同的取代或未取代的碳原子数1~6的一价烷基,体积基准粒度分布中的中值粒径为0.01~0.5 μm ,圆形度为0.8~1.0。

2. 二次电池隔离物用涂布材料的制造方法,是权利要求1所述的二次电池隔离物用涂布材料的制造方法,其包括如下工序:通过在碱性物质的存在下使由下述式(I)所示的4官能性硅烷化合物、其部分水解生成物或它们的混合物在亲水性有机溶剂与水的混合液中进行水解、缩合,从而得到了包含 SiO_2 单元的亲水性球状二氧化硅粒子的混合溶剂分散液,



式(I)中, R^3 为彼此相同或不同的碳原子数1~6的一价烷基,

之后,通过在所述亲水性球状二氧化硅粒子的混合溶剂分散液中添加由下述式(II)所示的3官能性硅烷化合物、其部分水解生成物或它们的混合物而对所述亲水性球状二氧化硅粒子的表面进行处理,从而制备在所述亲水性球状二氧化硅粒子的表面引入了 $R^1SiO_{3/2}$ 单元的第一表面处理球状二氧化硅粒子的混合溶剂分散液,式中, R^1 与上述相同,



式(II)中, R^1 与上述相同, R^4 为彼此相同或不同的碳原子数1~6的一价烷基,

其次,通过从所述第一表面处理球状二氧化硅粒子的混合溶剂分散液中将所述亲水性有机溶剂和水的一部分除去,浓缩,从而得到了第一表面处理球状二氧化硅粒子的混合溶剂浓缩分散液,之后,通过在所述第一表面处理球状二氧化硅粒子的混合溶剂浓缩分散液中添加由下述式(III)所示的硅氮烷化合物、由下述式(IV)所示的单官能性硅烷化合物或它们的混合物而对所述第一表面处理球状二氧化硅粒子的表面进行处理,以在所述第一表面处理球状二氧化硅粒子的表面引入 $R^2_3SiO_{1/2}$ 单元,式中, R^2 与上述相同,从而得到表面处理球状二氧化硅粒子作为第二表面处理球状二氧化硅粒子,



式(III)中, R^2 与上述相同,



式(IV)中, R^2 与上述相同,X为OH基或水解性基团。

3. 二次电池隔离物,是具有基材、和在该基材的表面上或在该基材具有的空孔内部形成的根据权利要求1所述的二次电池隔离物用涂布材料的被膜的二次电池隔离物,所述基材每1 cm^2 的所述表面处理球状二氧化硅粒子的量为0.07~0.29mg。

4. 根据权利要求3所述的二次电池隔离物,其中,基材为无纺布。

5. 二次电池,其具备根据权利要求3或4所述的二次电池隔离物。

二次电池隔离物用涂布材料及其制造方法、二次电池隔离物和二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池隔离物用涂布材料及其制造方法、二次电池隔离物和二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子设备的无线化,积极地进行着高性能二次电池的开发,通过充电从而能够多次利用的二次电池在各种设备中使用。作为二次电池的例子,可列举出镍-镉电池、镍-氢电池、锂离子电池等。

[0003] 二次电池具有经常在电解质溶液中浸渍的2个电极、即阳极和阴极,进一步具有将它们分离的隔离物层叠的结构。二次电池的种类根据所使用的电极材料、电解质、隔离物分别最优化,其中,隔离物不仅将阳极与阴极在结构上分离,而且为了避免内部短路,必须具有将两者的电极电绝缘的能力。另外,为了进行阳极、阴极间的电化学反应,隔离物必须具有使离子透过的能力。

[0004] 近年来,使电池的能量密度提高的研究盛行,就隔离物而言,为了增大离子透过的能力,必须尽可能降低内部电阻。另外,对于隔离物,在要求具有这样的高离子透过性的同时,从应用的设备的方面出发,也追求厚度薄。

[0005] 鉴于这样的对隔离物所需的能力,开发了以无纺布为基础的隔离物。

[0006] 无纺布隔离物与一般使用的聚烯烃系隔离物相比,耐热,另外,空孔率高,因此获得高电流密度。该优点对于二次电池极其有效。但是,由于这样的高空孔率,在反复微短路、长期充放电循环的环境中,有时引起短路。

[0007] 由于这样的状况,对于无纺布隔离物,需要不损害高的离子透过能力并且防止短路的性能。作为满足两者的性能的技术,有适当控制空孔率的方法,空孔的尺寸各种各样的无纺布必须根据其空孔的尺寸适当地控制空孔率。

[0008] 另外,在锂离子电池中,防止燃烧也重要。特别地,对于薄化的层叠体型的锂离子电池而言,各个电池单元邻接,由于短路、过热而着火,存在燃烧大幅地扩展的可能性。要防止过热或损伤导致的电池的火灾时,需要即使在着火的情况下阳极与阴极也各自维持电绝缘的状态。因此,对于隔离物,需要以即使在万一着火的情况下燃烧不消失也维持绝缘的状态而残存的能力。

[0009] 作为具有耐热性的隔离物,在专利文献1中提出了具有在聚烯烃系树脂多孔膜涂布了各种填料的结构的隔离物。但是,虽然有对于膜的耐热性的记载,但对于燃烧的耐受性没有触及。

[0010] 另外,在专利文献2中提出了在聚丙烯膜涂布了氧化钛等无机球状粒子的膜。在使用该膜作为隔离物的情况下,虽然记载了通过涂布粒子,从而能够避免内部短路,但没有有关燃烧、耐热性的记载。

[0011] 在所有的情况下,与无纺布相比,在电流密度方面有差异,在高电流密度下也防止

短路、另外即使在发生了燃烧的情况下也维持绝缘变得困难。

- [0012] 现有技术文献
 [0013] 专利文献
 [0014] 专利文献1:日本特开2013-173283号公报
 [0015] 专利文献2:日本特表2018-538164号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的课题

[0017] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供可形成在长期充放电循环中不损害电池特性并且即使在发生了燃烧的情况下也可维持绝缘的二次电池的二次电池隔离物用涂布材料。

[0018] 用于解决课题的手段

[0019] 本发明人为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现:包含特定的表面处理球状二氧化硅粒子的涂布材料通过涂布于隔离物,从而可实现在长期充放电循环中也不损害电池特性并且即使在发生了燃烧的情况下也可维持绝缘的二次电池,完成了本发明。

[0020] 即,本发明提供:

[0021] 1.二次电池隔离物用涂布材料,其包含表面处理球状二氧化硅粒子,所述表面处理球状二氧化硅粒子在表面具有 $R^1SiO_{3/2}$ 单元(式中, R^1 为取代或未取代的碳原子数1~20的一价烷基。)和 $R^2SiO_{1/2}$ 单元(式中, R^2 为彼此相同或不同的取代或未取代的碳原子数1~6的一价烷基。),体积基准粒度分布中的中值粒径为 $0.01 \sim 0.5\mu m$,圆形度为 $0.8 \sim 1.0$ 。

[0022] 2.二次电池隔离物用涂布材料的制造方法,是根据1所述的二次电池隔离物用涂布材料的制造方法,其包括如下工序:通过在碱性物质的存在下使由下述式(I)所示的4官能性硅烷化合物、其部分水解生成物或它们的混合物在亲水性有机溶剂与水的混合液中进行水解、缩合,从而得到了包含 SiO_2 单元的亲水性球状二氧化硅粒子的混合溶剂分散液,



[0024] (式中, R^3 为彼此相同或不同的碳原子数1~6的一价烷基。)

[0025] 之后,通过在所述亲水性球状二氧化硅粒子的混合溶剂分散液中添加由下述式(II)所示的3官能性硅烷化合物、其部分水解生成物或它们的混合物而对所述亲水性球状二氧化硅粒子的表面进行处理, $R^1Si(OR^4)_3$ (II)

[0026] (式中, R^1 与上述相同, R^4 为彼此相同或不同的碳原子数1~6的一价烷基。)

[0027] 从而制备在所述亲水性球状二氧化硅粒子的表面引入了 $R^1SiO_{3/2}$ 单元(式中, R^1 与上述相同。)的第一表面处理球状二氧化硅粒子的混合溶剂分散液,其次,通过从所述第一表面处理球状二氧化硅粒子的混合溶剂分散液中将所述亲水性有机溶剂和水的一部分除去,浓缩,从而得到了第一表面处理球状二氧化硅粒子的混合溶剂浓缩分散液,之后,通过在所述第一表面处理球状二氧化硅粒子的混合溶剂浓缩分散液中添加由下述式(III)所示的硅氮烷化合物、由下述式(IV)所示的单官能性硅烷化合物或它们的混合物而对所述第一表面处理球状二氧化硅粒子的表面进行处理,以在所述第一表面处理球状二氧化硅粒子的表面引入 $R^2SiO_{1/2}$ 单元(式中, R^2 与上述相同。),从而得到表面处理球状二氧化硅粒子作为第二表面处理球状二氧化硅粒子。



[0029] (式中, R^2 与上述相同。)



[0031] (式中, R^2 与上述相同, X 为OH基或水解性基团。)

[0032] 3. 二次电池隔离物,是具有基材、和在该基材的表面上或在该基材具有的空孔内部形成的根据权利要求1所述的二次电池隔离物用涂布材料的被膜的二次电池隔离物,所述基材每 1cm^2 的所述表面处理球状二氧化硅粒子的量为 $0.07 \sim 0.29\text{mg}$,

[0033] 4. 根据权利要求3所述的二次电池隔离物,其中,基材为无纺布。

[0034] 5. 二次电池,其具备根据3或4所述的二次电池隔离物。

[0035] 发明的效果

[0036] 根据本发明,通过将包含特定的表面处理球状二氧化硅粒子的涂布材料涂布于二次电池隔离物,从而改善长期充放电循环中的电池特性,另外,在着火的情况下,可防止隔离物的蔓延,在燃烧后的状态下也可将阳极与阴极电分离,可维持绝缘,因此能够提供可靠性高的二次电池。

具体实施方式

[0037] 以下对本发明详细地说明。

[0038] 本发明涉及的二次电池隔离物用涂布材料包含表面处理球状二氧化硅粒子,其在表面具有 $R^1SiO_{3/2}$ 单元和 $R^2_3SiO_{1/2}$ 单元,具有规定的体积基准粒度分布中的中值粒径和规定的圆形度。

[0039] [表面处理球状二氧化硅粒子]

[0040] 本发明中使用的表面处理球状二氧化硅粒子由于分散性优异,因此能够进行在隔离物基材上的均匀的涂布。另外,本发明中使用的表面处理球状二氧化硅粒子通过侵入隔离物基材的空孔内,从而能够抑制在涂布面凝聚的粒子的堆积导致的隔离物膜厚的显著的增加。从内部电阻的问题、所应用的器件的要求出发,不使隔离物的厚度增大极其重要。

[0041] [1]表面处理剂

[0042] 二氧化硅粒子表面的上述 $R^1SiO_{3/2}$ 单元和 $R^2_3SiO_{1/2}$ 单元能够通过由下述式(II)表示的3官能性硅烷化合物、其部分水解生成物或它们的混合物与由下述式(III)表示的硅氮烷化合物、由下述式(IV)表示的单官能性硅烷化合物、它们的水解物、其缩合物或它们的混合物与二氧化硅表面结合而形成。



[0046] 上述 R^1 为取代或未取代的碳原子数1~20、优选碳原子数1~6、更优选碳原子数1~3、进一步优选碳原子数1或2的一价烷基。

[0047] 作为 R^1 的一价烷基的具体例,例如可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、正己基等烷基等,其中,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基,特别优选为甲基、乙基。另外,这些一价烷基的氢原子的一部分或全部可被氟原子、氯原子、溴原子等卤素原子、优选氟原子取代。

[0048] 上述 R^2 为彼此相同或不同的取代或未取代的碳原子数1~6、优选碳原子数1~4、更优选碳原子数1或2的一价烃基。

[0049] 作为 R^2 的一价烃基的具体例,例如可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基等烷基等,其中优选为甲基、乙基、丙基,特别优选为甲基、乙基。另外,这些一价烃基的氢原子的一部分或全部可被氟原子、氯原子、溴原子等卤素原子、优选氟原子取代。

[0050] 上述式(II)中, R^4 为彼此相同或不同的碳原子数1~6、优选碳原子数1~3、更优选碳原子数1或2的一价烃基。

[0051] 作为 R^4 的一价烃基的具体例,例如可列举出甲基、乙基、正丙基、正丁基等烷基等,其中优选为甲基、乙基、丙基,特别优选为甲基、乙基。

[0052] 上述式(IV)中,X为OH基或水解性基团。

[0053] 作为X的水解性基团的具体例,例如可列举出氯原子、溴原子等卤素原子,甲氧基、乙氧基等烷氧基,二甲基氨基、二乙基氨基等氨基,乙酰氧基等酰氧基等,其中优选为烷氧基、氨基,特别优选为甲氧基、乙氧基。

[0054] 作为由上述式(II)表示的3官能性硅烷化合物,例如可列举出甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、十七氟癸基三甲氧基硅烷等三烷氧基硅烷等,能够单独使用1种或将2种以上组合使用。这些中,优选为甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷,更优选为甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、或它们的部分水解(缩合)生成物。

[0055] 作为由上述式(III)表示的硅氮烷化合物,例如可列举出六甲基二硅氮烷、六乙基二硅氮烷等,能够单独使用1种或将2种以上组合使用。这些中,优选为六甲基二硅氮烷。

[0056] 作为由上述式(IV)表示的单官能性硅烷化合物,例如可列举出三甲基硅烷醇、三乙基硅烷醇等单硅烷醇化合物;三甲基氯硅烷、三乙基氯硅烷等单氯硅烷;三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷等单烷氧基硅烷;三甲基甲硅烷基二甲基胺、三甲基甲硅烷基二乙基胺等单氨基硅烷;三甲基乙酰氧基硅烷等单酰氧基硅烷等,能够单独使用1种或将2种以上组合使用。这些中,优选为三甲基硅烷醇、三甲基甲氧基硅烷、三甲基甲硅烷基二乙基胺,特别优选为三甲基硅烷醇、三甲基甲氧基硅烷。

[0057] [2]二氧化硅粒子

[0058] 合成二氧化硅粒子根据其制法,大致分为燃烧法二氧化硅、爆燃法二氧化硅、湿法二氧化硅、溶胶凝胶法二氧化硅(所谓的Stoeber法)。这些中,特别地,采用溶胶凝胶法得到的二氧化硅的单分散性优异,形状也为球状,粒径也宽,可控制,进而,二氧化硅核内部成为多孔性,因此在浸入电解质的状态下也不阻碍离子的移动性等,因此适合作为本发明的二次电池隔离物用涂布材料。

[0059] [3]表面处理二氧化硅粒子的制造方法

[0060] 以下对采用溶胶凝胶法的表面处理球状二氧化硅粒子的优选的制造方法的一例进行说明。

[0061] 本发明中使用的表面处理球状二氧化硅粒子例如能够采用包括

[0062] 工序(A1):亲水性二氧化硅粒子的合成工序、

[0063] 工序(A2):采用3官能性硅烷化合物的表面处理工序、

[0064] 工序(A3):浓缩工序、

[0065] 工序(A4):采用单官能性硅烷化合物的表面处理工序的制造方法得到。

[0066] 即,本发明中使用的表面处理球状二氧化硅粒子的制造方法具有:

[0067] 工序(A1):通过在碱性物质的存在下使由下述式(I)



[0069] (式中, R^3 为彼此相同或不同的碳原子数1~6的一价烷基。)

[0070] 表示的4官能性硅烷化合物、其部分水解生成物或它们的混合物在亲水性有机溶剂与水的混合液中水解、缩合,从而得到包含 SiO_2 单元的亲水性二氧化硅粒子的混合溶剂分散液的工序;

[0071] 工序(A2):通过在上述亲水性二氧化硅粒子的混合溶剂分散液中添加由下述式(II)



[0073] (式中, R^1 和 R^4 与上述相同。)

[0074] 表示的3官能性硅烷化合物、其部分水解生成物或它们的混合物,对上述亲水性二氧化硅粒子的表面进行处理,从而在上述亲水性二氧化硅粒子的表面引入 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 单元(式中, R^1 与上述相同。),得到第一表面处理二氧化硅粒子的混合溶剂分散液的工序;

[0075] 工序(A3):通过从上述第一表面处理二氧化硅粒子的混合溶剂分散液中将上述亲水性有机溶剂和水的一部分除去,浓缩,从而得到第一表面处理二氧化硅粒子的混合溶剂浓缩分散液的工序;

[0076] 工序(A4):在上述第一表面处理二氧化硅粒子的混合溶剂浓缩分散液中添加由下述式(III)表示的硅氮烷化合物、由下述式(IV)表示的单官能性硅烷化合物或它们的混合物,



[0079] (式中, R^2 和 X 与上述相同。)

[0080] 对上述第一表面处理二氧化硅粒子的表面进一步处理,在上述第一表面处理二氧化硅粒子的表面引入 $\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元(式中, R^2 与上述相同。),得到第二表面处理二氧化硅粒子的工序。

[0081] 以下依次对工序(A1)~(A4)的各工序进行说明。

[0082] [3-1]工序(A1):亲水性二氧化硅粒子的合成工序

[0083] 在本工序中,通过在碱性物质的存在下使由式(I):



[0085] 表示的4官能性硅烷化合物、其部分水解(缩合)生成物或它们的混合物在亲水性有机溶剂与水的混合液中水解、缩合,从而得到亲水性二氧化硅粒子混合溶剂分散液。

[0086] 式(I)中, R^3 为彼此相同或不同的碳原子数1~6、优选碳原子数1~4、更优选碳原子数1或2的一价烷基。

[0087] 作为 R^3 的一价烷基的具体例,例如可列举出甲基、乙基、正丙基、正丁基等烷基;苯基等芳基等。其中,优选为甲基、乙基、正丙基、正丁基,更优选甲基、乙基。

[0088] 作为由上述式 (I) 表示的4官能性硅烷化合物,例如可列举出四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷等四烷氧基硅烷;四苯氧基硅烷等四芳氧基硅烷等,能够单独使用1种或将2种以上组合使用。这些中,优选为四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷,更优选为四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷。

[0089] 另外,作为由式 (I) 表示的4官能性硅烷化合物的部分水解缩合生成物,例如可列举出硅酸甲酯、硅酸乙酯等。

[0090] 作为上述亲水性有机溶剂,只要将由上述式 (I) 表示的4官能性硅烷化合物、其部分水解缩合生成物和水溶解,则并无特别限制,例如可列举出醇类;甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、醋酸溶纤剂等溶纤剂类;丙酮、甲乙酮等酮类;二噁烷、四氢呋喃等醚类等,能够单独使用1种或将2种以上组合使用。这些中,优选为醇类、溶纤剂类,更优选为醇类。

[0091] 作为该醇类,可列举出由下述式 (V)



[0093] 表示的醇。

[0094] 上述式 (V) 中, R^5 为碳原子数1~6、优选碳原子数1~4、更优选碳原子数1或2的一价烃基。

[0095] 作为 R^5 的一价烃基的具体例,例如可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基等烷基等,其中优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基,更优选为甲基、乙基。

[0096] 作为由上述式 (V) 表示的醇,例如可列举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等,其中,优选为甲醇、乙醇。

[0097] 如果醇的碳原子数增加,具有生成的二氧化硅粒子的粒径变大的倾向。因此,为了获得目标的小粒径二氧化硅粒子,优选甲醇。

[0098] 另外,作为上述碱性物质,可列举出氨、二甲胺、二乙胺等,其中,优选为氨、二乙胺,更优选为氨。这些碱性物质在将所需量溶解于水后,只要得到的水溶液(碱性)与上述亲水性有机溶剂混合即可。

[0099] 就此时所使用的水的量而言,相对于由上述式 (I) 表示的4官能性硅烷化合物、其部分水解缩合生成物或它们的混合物的羟基的合计1摩尔,优选0.5~5摩尔,更优选为0.6~2摩尔,进一步优选为0.7~1摩尔。

[0100] 相对于水的亲水性有机溶剂的摩尔比率用质量比表示,优选0.5~10,更优选为3~9,进一步优选为5~8。亲水性有机溶剂的量越多,越成为所希望的小粒径二氧化硅粒子。

[0101] 就碱性物质的量而言,相对于由上述式 (I) 表示的4官能性硅烷化合物、其部分水解缩合生成物或它们的混合物的羟基的合计1摩尔,优选0.01~2摩尔,更优选为0.02~0.5摩尔,进一步优选为0.04~0.12摩尔。碱性物质的量越少,越容易成为所希望的小粒径二氧化硅粒子,如果多,有时成为大粒径二氧化硅粒子。

[0102] 由上述式 (I) 表示的4官能性硅烷化合物等的水解和缩合能够通过公知的方法,即,在包含碱性物质的亲水性有机溶剂与水的混合物中添加由上述式 (I) 表示的4官能性硅烷化合物等而进行。就反应条件而言,也能够公知的条件下进行,通常优选在10~80°C左右下进行1~20小时左右。

[0103] 本工序(A1)中得到的亲水性二氧化硅粒子混合溶剂分散液中的二氧化硅粒子的浓度一般为3~15质量%,优选为5~10质量%。

[0104] [3-2]工序(A2):采用3官能性硅烷化合物的表面处理工序

[0105] 在本工序中,通过在工序(A1)中得到的亲水性二氧化硅粒子混合溶剂分散液中添加由下述式(II)



[0107] 表示的3官能性硅烷化合物、其部分水解生成物或它们的混合物,由此对亲水性二氧化硅粒子表面进行处理,从而在上述亲水性二氧化硅粒子的表面引入 $R^1SiO_{3/2}$ 单元(式中, R^1 与上述相同。),得到第一表面处理二氧化硅粒子的混合溶剂分散液。

[0108] 本工序(A2)是在接下来的工序即浓缩工序(A3)中为了抑制二氧化硅粒子的凝聚不可缺少的。如果不能抑制该凝聚,则得到的二氧化硅系粉体的各个粒子不能维持一次粒子直径,因此作为其结果,在隔离物上涂布时,有时发生二氧化硅粒子之间的凝聚、不均匀存在。

[0109] 上述式(II)中的 R^1 、 R^4 、和由式(II)表示的3官能性硅烷化合物的具体例等与对于二氧化硅微粒的表面处理剂说明的内容相同。

[0110] 就上述式(II)所示的3官能性硅烷化合物的添加量而言,相对于亲水性二氧化硅粒子的Si原子1摩尔,优选为0.001~1摩尔,更优选为0.01~0.1摩尔,进一步优选为0.01~0.05摩尔。如果该添加量为0.001摩尔以上,则分散性改善。另外,如果上述添加量为1摩尔以下,也不会发生二氧化硅粒子的凝聚。反应条件优选在10~80℃左右下1~20小时左右。

[0111] 本工序(A2)中得到的第一表面处理二氧化硅粒子的混合溶剂分散液中的该二氧化硅粒子的浓度通常为3质量%以上且不到15质量%,优选为5~10质量%。如果该浓度为3质量%以上,则生产率提高,如果为不到15质量%,则也不会发生二氧化硅粒子的凝聚。

[0112] [3-3]工序(A3)浓缩工序

[0113] 在本工序中,从工序(A2)中得到的第一表面处理二氧化硅粒子混合溶剂分散液中将亲水性有机溶剂和水的一部分除去,进行浓缩,从而得到所需的浓缩的第一表面处理二氧化硅粒子的混合溶剂浓缩分散液。此时,可预先加入疏水性有机溶剂,或者在工序中加入。

[0114] 作为疏水性溶剂,优选烃系溶剂、酮系溶剂等。具体地,可列举出甲苯、二甲苯;甲乙酮、甲基异丁基酮等,能够单独使用1种或将2种以上组合使用。这些中,优选为甲基异丁基酮。作为将亲水性有机溶剂和水的一部分除去的方法,例如可列举出馏除、减压馏除等。此时的条件优选10~150℃左右下1~20小时左右。

[0115] 得到的浓缩分散液的二氧化硅粒子浓度优选15~40质量%,更优选为20~35质量%,进一步优选为25~30质量%。如果上述二氧化硅粒子浓度为15质量%以上,则后工序的表面处理很好地进行,如果为40质量%以下,也不会发生二氧化硅粒子的凝聚。

[0116] 为了抑制在接下来的工序(A4)中作为表面处理剂使用的由式(III)表示的硅氮烷化合物和由式(IV)表示的单官能性硅烷化合物与醇、水反应而使表面处理变得不充分、然后进行干燥时发生凝聚、得到的二氧化硅粉体不能维持一次粒径这样的不利情形,本工序(A3)是不可欠缺的。

[0117] [3-4]工序(A4):采用单官能性硅烷化合物的表面处理工序

[0118] 在本工序中,通过在工序(A3)中得到的第一表面处理二氧化硅粒子的混合溶剂浓缩分散液中添加由下述式(III)表示的硅氮烷化合物、由下述式(IV)表示的单官能性硅烷

化合物或它们的混合物,对上述第一表面处理二氧化硅粒子表面进一步进行表面处理,从而在上述第一表面处理二氧化硅粒子的表面引入 $R^2_3SiO_{1/2}$ 单元(式中, R^2 与上述相同。),得到第二表面处理二氧化硅粒子。



[0121] 在该工序中,通过上述的处理,以在第一表面处理二氧化硅粒子的表面残存的硅烷醇基进行三有机甲硅烷基化的形式,将 $R^2_3SiO_{1/2}$ 单元引入表面。

[0122] 上述式中的 R^2 、X、由式(III)表示的硅氮烷化合物和由式(IV)表示的单官能性硅烷化合物的具体例等与对于二氧化硅微粒子的表面处理剂说明的内容相同。

[0123] 上述硅氮烷化合物、单官能性硅烷化合物的使用量相对于亲水性二氧化硅粒子的Si原子1摩尔,优选为0.1~0.5摩尔,更优选为0.2~0.4摩尔,特别优选为0.25~0.35摩尔。其使用量如果为0.1摩尔以上,则分散性变得良好。另外,如果上述使用量为0.5摩尔以下,则在经济上有利。反应条件优选10~150°C左右下1~20小时左右。

[0124] 得到的上述表面处理球状二氧化硅粒子能够直接作为二次电池隔离物用涂布材料使用,优选使用将适量的表面处理球状二氧化硅粒子和溶剂混合、分散而成的混合物。上述表面处理球状二氧化硅粒子的分散性优异,即使在溶剂中混合的状态下也维持高分散状态,不仅使在隔离物基材的涂布变得容易,而且能够均匀地涂布。

[0125] 在进行该混合工序之前,优选预先进行表面处理球状二氧化硅粒子的脱水处理,脱水处理优选通过加热进行。具体地,优选设置在160~260°C的温度下、在常压或减压下干燥12小时以上的脱水处理工序。

[0126] 本发明中使用的表面处理球状二氧化硅粒子的体积基准粒度分布中的中值粒径(50%累积直径)为0.01~0.5 μ m,优选为0.01~0.4 μ m,更优选为0.01~0.35 μ m。再有,体积基准粒度分布中的中值粒径的测定方法如后所述。

[0127] 本发明中使用的表面处理二氧化硅粒子的形状为球状。在本发明中,所谓球状,是指圆形度为0.8~1.0。圆形度优选为0.8~0.95。再有,圆形度的测定方法如后所述。

[0128] [二次电池隔离物用涂布材料]

[0129] [1]表面处理球状二氧化硅粒子

[0130] 本发明的二次电池隔离物用涂布材料含有上述表面处理球状二氧化硅粒子。表面处理球状二氧化硅粒子的含量相对于涂布材料全部量,优选为1~50质量%,更优选为2~40质量%。

[0131] [2]溶剂

[0132] 在本发明的二次电池隔离物用涂布材料中,为了使表面处理球状二氧化硅粒子在涂布材料中分散,优选使用溶剂。

[0133] 作为溶剂,能够使用醇类、酯类、碳酸酯类、酮类、内酯类、醚类、亚砜类、酰胺类等。

[0134] 作为醇类,例如可列举出甲醇、乙醇、异丙醇等。作为酯类,例如可列举出醋酸乙酯、丙酸甲酯、醋酸丁酯等。作为碳酸酯类,例如可列举出碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等。作为酮类,例如可列举出甲乙酮、甲基异丁基酮、甲基丙基酮、二乙基酮等。作为内酯类,例如可列举出 γ -丁内酯等。作为醚类,例如可列举出三甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙基醚、2-乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢

呋喃等。作为亚砷类,例如可列举出二甲基亚砷等。作为酰胺类,例如可列举出N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等。这些能够单独使用1种或将2种以上组合使用。这些中,优选N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺类。

[0135] 在使用溶剂的情况下,其含量相对于涂布材料全部量,优选为10~80质量%,更优选为20~70质量%。

[0136] [3]粘合剂

[0137] 在本发明的二次电池隔离物用涂布材料中,为了使上述表面处理球状二氧化硅粒子与隔离物基材粘结,可添加粘合剂。

[0138] 作为粘合剂,能够使用偏氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP)的共聚物、偏氟乙烯(VDF)和四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP)的共聚物、偏氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP)和全氟甲基乙烯基醚(PFMV)和四氟乙烯(TFE)的共聚物等偏氟乙烯共聚物的树脂;聚四氟乙烯(PTFE)等氟系的树脂;氟橡胶;苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、乙烯-丙烯橡胶(EPDM);苯乙烯-丙烯腈共聚物等聚合物;羧甲基纤维素(CMC)等多糖类;聚酰亚胺树脂;有机硅树脂等,但并不限于这些。这些能够单独使用1种或将2种以上组合使用。这些中,优选偏氟乙烯共聚物树脂。

[0139] 在使用粘合剂的情况下,其含量优选为1~20质量%,更优选为2~10质量%。

[0140] [4]涂布材料的制造方法

[0141] 本发明的二次电池隔离物用涂布材料能够通过将采用包括上述工序(A1)~(A4)的方法等制造的表面处理二氧化硅粒子根据需要进行与溶剂、粘合剂等,按照常规方法混合,进行除泡处理等而得到。

[0142] [隔离物]

[0143] 作为将本发明的二次电池隔离物用涂布材料涂布于隔离物基材的方法,并无特别限定,例如可列举出棒涂器法、旋涂法、浸涂法、胶版印刷法、丝网印刷法等。

[0144] 将本发明的二次电池隔离物用涂布材料涂布于隔离物基材的单面或两面,或浸渍后,通过干燥,将多余的溶剂除去,从而能够在基材表面上、和基材具有空孔的情况下在该空孔内部形成涂布材料的被膜。由此,能够得到使表面处理球状二氧化硅粒子与隔离物基材表面或空孔内部粘结的隔离物。

[0145] 作为隔离物的基材,只要是通常二次电池中所使用的基材,则并无特别限制,其中能够优选使用无纺布。作为无纺布,可列举出纤维直径为0.1~5 μm (例如0.1 μm 、1 μm 、5 μm 等)的无纺布,因各种工法而异,在本发明中并无特别限定。

[0146] 另外,作为纤维,可列举出纤维素纤维、纸浆纤维、碳纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维、芳族聚酰胺纤维、维尼纶纤维、聚酰胺纤维等,从耐燃烧性的方面出发,优选芳族聚酰胺纤维,成为防止延烧效果更高的纤维。

[0147] 基材的厚度优选为30 μm 以下,更优选为20 μm 以下。对下限值并无特别限制,优选为1 μm 以上。

[0148] 无纺布优选在涂布本发明的二次电池隔离物用涂布材料之前预先进行脱水处理,具体地,优选设置在130~260 $^{\circ}\text{C}$ 、特别是140~200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下在常压或减压下干燥12小时以上的脱水处理工序。

[0149] 上述表面处理球状二氧化硅粒子的对于隔离物基材的涂布量为0.07~0.29mg/

cm^2 , 优选 $0.11 \sim 0.29 \text{mg}/\text{cm}^2$ 。如果不到 $0.07 \text{mg}/\text{cm}^2$, 则得到的二次电池隔离物在长期充放电循环中的电池特性和阻燃性变差, 如果超过 $0.29 \text{mg}/\text{cm}^2$, 则产生隔离物膜厚增大、内部电阻增大的问题。

[0150] 得到的隔离物的厚度优选为 $30 \mu\text{m}$ 以下, 更优选为 $25 \mu\text{m}$ 以下, 进一步优选为 $24 \mu\text{m}$ 以下。对下限值并无特别限制, 优选为 $1 \mu\text{m}$ 以上。

[0151] [二次电池]

[0152] 作为使用涂布了本发明的涂布材料的隔离物的二次电池, 并无特别限制, 优选具备正极和负极的电极、在这些电极间插入的隔离物、和非水电解质的二次电池, 更优选锂离子二次电池。

[0153] [1] 正极

[0154] 在正极材料中, 作为正极材料, 包含正极活性物质、导电剂、粘结剂、粘度调节剂等。正极活性物质只要是锂或含有锂的化合物即可, 能够单独使用1种或将2种以上适当地组合使用。

[0155] 作为含有锂的化合物的具体例, 例如可列举出含有锂的锂复合氧化物等。其中, 为了提高能量密度, 优选以 Li_pMetO_2 为主体的锂复合氧化物。应予说明, Met优选钴、镍、铁和锰中的至少一种, p 通常为 $0.05 \leq p \leq 1.10$ 的范围内的值。作为这样的锂复合氧化物的具体例, 可列举出具有层结构的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 $\text{Li}_q\text{Ni}_r\text{Co}_{1-r}\text{O}_2$ (式中, q 和 r 的值根据电池的充放电状态而异, 通常为 $0 < q < 1$ 、 $0.7 < r \leq 1$)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、尖晶石结构的 LiMn_2O_4 、斜方晶 LiMnO_2 等。进而, 作为适应高电压的类型, 也使用 $\text{LiMet}_s\text{Mn}_{1-s}\text{O}_4$ ($0 < s < 1$) 作为置换尖晶石锰化合物, 这种情况的Met可列举出钛、铬、铁、钴、镍、铜、锌等。

[0156] 锂复合氧化物例如能够通过将锂的碳酸盐、硝酸盐、氧化物或氢氧化物与过渡金属的碳酸盐、硝酸盐、氧化物或氢氧化物根据所需的组成粉碎混合, 在氧气氛中, $600 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内的温度下烧成而制备。

[0157] [2] 负极

[0158] 在负极材料中, 作为负极材料, 包含负极活性物质、导电剂、粘结剂、粘度调节剂等。负极活性物质能够单独使用1种或者将2种以上适当地选择使用。

[0159] 作为负极活性物质的具体例, 例如可列举出难石墨化碳、易石墨化碳、石墨(石墨)、热分解碳类、焦炭类、玻璃状碳类、有机高分子化合物烧成体、碳纤维、活性炭等碳材料等。另外, 也可列举出能够吸储和释放锂、包含选自金属元素和半金属元素中的1种以上作为构成元素的材料。

[0160] 作为导电剂, 能够使用Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Si等金属粉末、金属纤维、或天然石墨、人造石墨、各种的焦炭粉末、中间相碳、气相生长碳纤维、沥青系碳纤维、PAN系碳纤维、各种树脂烧成体等石墨等。这些能够单独使用1种或者适当地选择2种以上使用。

[0161] 作为粘结剂, 可列举出聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚偏氟乙烯(PVDF)树脂、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)等。这些能够单独使用1种或者适当地选择2种以上使用。

[0162] 作为粘度调节剂, 可列举出羧甲基纤维素、聚丙烯酸钠、其他的丙烯酸系聚合物或脂肪酸酯等。这些能够单独使用1种或者适当地选择2种以上使用。

[0163] 正极材料中的各成分的优选的含量(固体成分质量%)为正极活性物质 $90 \sim 98$ 质

量%、导电剂0.5~5.0质量%、粘结剂0.5~5.0质量%、粘度调节剂0~3.0质量%。

[0164] 负极材料中的各成分的优选的含量(固体成分质量%)为负极活性物质75~98质量%、导电剂1~20质量%、粘结剂1~20质量%、粘度调节剂0质量%~3.0质量%。

[0165] [3]非水电解质

[0166] 作为非水电解质,例如可列举出轻金属盐。在轻金属盐中有锂盐、钠盐、钾盐等碱金属盐;镁盐、钙盐等碱土类金属盐;铝盐等,根据目的,选择1种或多种。

[0167] 例如,作为锂盐的具体例,可列举出 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_3)_4\text{BLi}$ 、 LiCF_3 、 LiAlCl_4 、 $\text{C}_4\text{B}_8\text{O}_8\text{Li}$ 等,能够单独使用这些中的1种或将2种以上混合使用。

[0168] 在使用包含锂盐的非水电解液的情况下,作为电解液的非水溶剂,只要是作为非水电解液能够使用的非水溶剂,则并无特别限制。一般地,可列举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、 γ -丁内酯等非质子性高介电常数溶剂;碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丙酯、二乙基醚、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,3-二氧戊环、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈、丙腈、茴香醚、醋酸甲酯等醋酸酯类、丙酸酯类等非质子性低粘度溶剂等。优选将这些非质子性高介电常数溶剂与非质子性低粘度溶剂以适当的混合比并用。

[0169] 进而,能够使用使用了咪唑鎓、铵和吡啶鎓型的阳离子的离子液体。对抗衡阴离子并无特别限定,可列举出 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等。离子液体能够与上述的非水电解液溶剂混合来使用。

[0170] 在制成固体电解质、凝胶电解质的情况下,能够含有玻璃系无机固体电解质、聚醚凝胶、有机硅凝胶、有机硅聚醚凝胶、丙烯酸系凝胶、有机硅丙烯酸系凝胶、丙烯腈凝胶、聚(偏氟乙烯)等作为高分子材料。再有,这些可预先聚合,也可在注液后聚合。这些能够单独使用1种或作为2种以上的混合物使用。

[0171] 进而,在非水电解液中,根据需要,可添加各种添加剂。例如,可列举出以提高循环寿命为目的的碳酸亚乙烯酯、碳酸甲基亚乙烯酯、碳酸乙基亚乙烯酯、碳酸4-乙基亚乙烯酯等、以防止过充电为目的的联苯、烷基联苯、环己基苯、叔丁基苯、二苯基醚、苯并呋喃等、以脱酸、脱水为目的的、二氧化碳气体等各种碳酸酯化合物、各种羧酸酐、各种含氮和含硫化物。进而,也优选使用将这些化合物的一部分氟取代的产物。

[0172] 非水电解质二次电池包括将上述电池结构密封的电池壳体,形状为任意的,并无特别限制。一般地,可列举出将冲切为硬币形状的电极和隔离物层叠的硬币型、将电极片与隔离物卷绕成螺旋状的矩形或圆筒形等的电池。

[0173] 实施例

[0174] 以下示出合成例、实施例和比较例,对本发明具体地说明。再有,下述的实施例并不对本发明有任何限制。

[0175] [1]表面处理二氧化硅粒子的合成和评价

[0176] [合成例1]

[0177] • 工序(S1):亲水性二氧化硅粒子的合成工序

[0178] 在具备搅拌器、滴液漏斗、温度计的3升的玻璃制反应器中放入甲醇989.5g、水135.5g、28质量%氨水66.5g,混合。调整该溶液以成为35°C,边搅拌边历时6小时滴入四甲氧基硅烷436.5g(2.87摩尔)。该滴入结束后,通过进一步继续搅拌0.5小时进行水解,从而得到了亲水性二氧化硅粒子的悬浮液。

[0179] • 工序(S2):采用3官能性硅烷化合物的表面处理工序

[0180] 在上述工序(S1)中得到的悬浮液中,在25°C下历时0.5小时滴入甲基三甲氧基硅烷4.4g(0.03摩尔),滴入后也继续搅拌12小时,对二氧化硅粒子表面进行处理,从而得到了第一表面处理二氧化硅粒子分散液。

[0181] • 工序(S3):浓缩工序

[0182] 其次,在玻璃制反应器中安装酯制转接头和冷凝管,将前工序中得到的分散液加热到60~70°C,将甲醇与水的混合物1021g/馏除,得到了第一表面处理二氧化硅粒子的混合溶剂浓缩分散液。此时,浓缩分散液中的二氧化硅粒子含量为28质量%。

[0183] • 工序(S4):采用单官能性硅烷化合物的表面处理工序

[0184] 在前工序中得到的浓缩分散液中,在25°C下添加了六甲基二硅氮烷138.4g(0.86摩尔)后,将该分散液加热到50~60°C,反应9小时,从而使分散液中的二氧化硅粒子三甲基甲硅烷基化。其次,通过将该分散液中的溶剂在130°C、减压下(6650Pa)下馏除,从而得到了第二表面处理二氧化硅粒子[1]186g。

[0185] [合成例2]

[0186] 除了在工序(S1)中将甲醇、水和28质量%氨水的量替换为甲醇1045.7g、水112.6g、28质量%氨水33.2g以外,与合成例1同样地,得到了表面处理二氧化硅粒子[2]188g。

[0187] [合成例3]

[0188] • 工序(S1):亲水性二氧化硅粒子的合成工序

[0189] 在具备搅拌器、滴液漏斗、温度计的3升的玻璃制反应器中放入甲醇623.7g、水41.4g、28质量%氨水49.8g,混合。将该溶液调整为35°C,边搅拌边同时开始添加四甲氧基硅烷1163.7g和5.4质量%氨水418.1g,前者历时6小时滴入,而且,后者历时4小时滴入。四甲氧基硅烷滴入后,继续搅拌0.5小时进行水解,得到了亲水性二氧化硅粒子的悬浮液。

[0190] • 工序(S2):采用3官能性硅烷化合物的表面处理工序

[0191] 在上述工序(S1)中得到的悬浮液中,在25°C下历时0.5小时滴入甲基三甲氧基硅烷11.6g(相对于四甲氧基硅烷,以摩尔比计,为0.01当量),滴入后搅拌12小时,得到了第一表面处理二氧化硅粒子。

[0192] • 工序(S3):浓缩工序

[0193] 其次,在玻璃制反应器中安装酯适配器 and 冷凝管,在前工序中得到的分散液中添加甲基异丁基酮1440g后,加热到80~110°C,历时7小时将甲醇与水的混合物馏除,得到了第一表面处理二氧化硅粒子的混合溶剂浓缩分散液。

[0194] • 工序(S4):采用单官能性硅烷化合物的表面处理工序

[0195] 在前工序中得到的浓缩分散液中,在25°C下添加六甲基二硅氮烷357.6g,加热到120°C,反应3小时,使二氧化硅粒子三甲基甲硅烷基化。然后,将溶剂在减压下馏除,得到了第二表面处理二氧化硅粒子[3]472g。

[0196] [合成例4]

[0197] 在工序(S1)中,除了使四甲氧基硅烷的水解温度为27°C以外,进行与合成例3同样的操作,得到了表面处理二氧化硅粒子[4]469g。

[0198] [合成例5]

[0199] 在工序(S1)中,除了使四甲氧基硅烷的水解温度为20°C以外,进行与合成例3同样的操作,得到了表面处理二氧化硅粒子[5]461g。

[0200] [比较合成例1]

[0201] 在具备搅拌器和温度计的0.3升的玻璃制反应器中装入爆燃法二氧化硅(商品名:S0-C1、アドマテックス公司制)100g,在搅拌下添加纯水1g,密闭后,进一步在60°C下搅拌了10小时。其次,冷却到25°C后,在搅拌下添加六甲基二硅氮烷2g,密闭后,进一步搅拌了24小时。升温到120°C,边使氮气流通,边将残存原料和生成的氨除去,得到了表面处理二氧化硅粒子[6]100g。

[0202] [比较合成例2]

[0203] 在具备搅拌器和温度计的0.3升的玻璃制反应器中装入爆燃法二氧化硅(商品名:S0-C1、アドマテックス公司制)100g,在搅拌下添加纯水1g,密闭后,进一步在60°C下搅拌了10小时。其次,冷却到25°C后,在搅拌下添加甲基三甲氧基硅烷1g,密闭后,进一步搅拌了24小时。其次,在搅拌下添加六甲基二硅氮烷2g,密闭后,进一步搅拌了24小时。升温到120°C,边使氮气流通,边将残存原料和生成的氨除去,得到了表面处理二氧化硅粒子[7]101g。

[0204] [比较合成例3]

[0205] 在工序(S4)中,除了没有添加六甲基二硅氮烷,将该分散液中的溶剂在130°C、减压下(6650Pa)馏除以外,进行与合成例1同样的操作,得到了表面处理二氧化硅粒子[8]179g。

[0206] [比较合成例4]

[0207] 在具备搅拌器和温度计的0.3升的玻璃制反应器中装入采用气相法制造的BET比表面积50m²/g的二氧化硅粉末100g,在搅拌下添加纯水1g,密闭后,进一步在60°C下搅拌了10小时。其次,冷却到25°C后,在搅拌下添加六甲基二硅氮烷2g,密闭后,进一步搅拌了24小时。升温到120°C,边使氮气流通,边将残存原料和生成的氨除去,得到了表面处理二氧化硅粒子[9]100g。

[0208] 对于合成例1~5和比较合成例1~4中得到的表面处理二氧化硅粒子(表面处理二氧化硅粒子[1]~[9]),按照下述的方法进行了测定。将其结果示于表1。

[0209] [粒径]

[0210] 在甲醇中添加表面处理二氧化硅粒子以成为0.5质量%,施加10分钟超声波,从而使该粒子分散,采用动态光散射法/激光多普勒法Nanotrack粒度分布测定装置(商品名:UPA-EX150、日机装(株)制)测定体积基准的粒度分布,计算出其粒度分布中的中值粒径(50%累积直径)。

[0211] [形状观察]

[0212] 采用电子显微镜(商品名:S-4700型、倍率:10万倍、(株)日立制作所制)进行观察,确认了形状。将粒子二维投影时的圆形度在0.8~1的范围的情形记为“球状”,将其以外记为“不定形”。其中,所谓圆形度,意指(与将粒子二维投影时的图形的面积相等的真圆的周

长)/(将粒子二维投影时的图形的面积的周长),测定1次粒子100个,使用了平均的值。

[0213] [表1]

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	比较合成例1	比较合成例2	比较合成例3	比较合成例4
[0214] 粒径 (nm)	52	11	115	240	302	300	300	5340	340
形状	球状	球状	球状	球状	球状	球状	不定形	不定形	不定形
圆形度	0.86	0.92	0.90	0.81	0.83	0.80	0.65	-	-

[0215] [2]二次电池隔离物用涂布材料的制造

[0216] [实施例1-1~1-5、比较例1-1~1-4]

[0217] 将上述合成例1~5、比较合成例1~4中得到的表面处理二氧化硅粒子(2质量%、5质量%、10质量%、20质量%、30质量%)、作为粘合剂的VDF-HFP共聚物(KYNAR(注册商标)2851、ARKEMA公司制)5质量%、和作为溶剂的NMP混合后,采用旋转式除泡器,以2000rpm除泡处理5分钟,得到了二次电池隔离物用涂布材料。

[0218] [3]二次电池隔离物的制造和评价

[0219] [实施例2-1~2-15、比较例2-1~2-31]

[0220] 在切割为 $10 \times 10 \text{cm}^2$ 大小的无纺布(将厚 $15 \mu\text{m}$ 的芳族聚酰胺纤维无纺布预先用 150°C 加热12小时并脱水的产物)的单面,将上述得到的二次电池隔离物用涂布材料以表2、3所示的涂布量涂布,用刮刀将多余量刮除后,用 150°C 的烘箱干燥12小时,得到了二次电池隔离物。再有,每 1cm^2 的表面处理二氧化硅粒子的涂布量由涂布干燥前后的隔离物的质量算出。

[0221] 将得到的二次电池隔离物的厚度、燃烧测试试验结果、锂离子电池特性示于表2、3。另外,将在无纺布没有涂布涂布材料的二次电池隔离物的结果示于比较例2-31。

[0222] [隔离物的厚度]

[0223] 采用厚度计测定了得到的二次电池隔离物的厚度。在厚度为 $24 \mu\text{m}$ 以下的情况下记为○,在超过 $24 \mu\text{m}$ 且 $30 \mu\text{m}$ 以下的情况下记为△,在超过 $30 \mu\text{m}$ 的情况下记为×。

[0224] [燃烧测试]

[0225] 将得到的二次电池隔离物切割为 $3.5 \times 6.5 \text{cm}$ 大小,将纵向方向(6.5cm方向)的两端部采用2个台架以平行且隔离物维持不松动形状的形式固定。从隔离物的中央下部着火,通过目视确认放置直至灭火后的隔离物,将维持着形状的情形记为○,将未能维持形状、分离的情形记为×。

[0226] [电池特性试验]

[0227] 对于采用下述步骤制造的锂离子二次电池,评价了电池特性。

[0228] (正极材料)

[0229] 使作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与金属板层叠粘接,将引出电极(极片)电熔接在无正极活性物质的金属部,形成了正极材料。将未与隔离物密合的背面侧整面地粘帖聚酰亚胺带,确保了电绝缘。

[0230] (负极材料)

[0231] 使作为负极活性物质的石墨与金属板层叠粘接,将引出电极(极片)电熔接在未涂

布负极活性物质的金属部,形成了负极材料。将未与隔离物密合的背面侧整面地粘贴聚酰亚胺带,确保了电绝缘。

[0232] (锂离子电池各构件的层叠)

[0233] 将带有聚烯烃膜的铝膜在使聚烯烃膜为上面的状态下配置,将未放置有按照负极材料、上述得到的二次电池隔离物、正极材料的顺序层叠的层叠体的部分的铝膜折曲,制成外装密封的结构。

[0234] 再有,将隔离物以涂布材料涂布面朝向正极的方式配置。

[0235] (铝膜端面的热熔接)

[0236] 将铝膜的端面分别在180°C下加热挤压,使其压接密封。此时,只对引出电极没有出现的端面进行压接,使其开放。将这样得到的层叠体在减压下130°C的温度下干燥了12小时。

[0237] (电解液的封入)

[0238] 对于干燥后的上述层叠体,在用干燥N₂填充的手套箱内,从没有进行压接的端面注入电解液。电解液使用了LiPF₆ 1摩尔/L[碳酸亚乙酯:碳酸亚乙酯(1:1体积%)]溶液。

[0239] 然后,在手套箱内采用真空加热层压机使开放部分熔接,得到了锂离子电池。

[0240] 对于上述得到的锂离子电池,进行预充放电(化成处理),然后,在30°C恒温槽中,用0.2cA的电流值充电到4.1V,然后,用4.1V的恒电压充电直至电流值成为0.02cA。充电后,用0.2cA的电流值放电到2.7V,将其反复进行。求出将初期容量设为100%时的充放电500循环后的电池容量,计算出维持率。将维持率为85%以上记为○,将80%以上记为△,将不到80%记为×。

[0241] [表2]

[0242]

	涂布材料	表面处理的二氧化硅粒子	二氧化硅粒子涂布量 (mg/cm ²)	隔离物厚度 (μm)	燃烧测试	电池特性 500次循环
比较例 2-1	实施例 1-1	合成例 1	0.03	16○	×	65%×
实施例 2-1			0.07	16○	○	83%△
实施例 2-2			0.14	18○	○	85%○
实施例 2-3			0.29	21○	○	86%○
比较例 2-2			0.43	26△	○	79%×
比较例 2-3	实施例 1-2	合成例 2	0.03	16○	×	65%×
实施例 2-4			0.07	16○	○	83%△
实施例 2-5			0.14	17○	○	85%○
实施例 2-6			0.29	19○	○	86%○
比较例 2-4			0.43	26△	○	79%×
比较例 2-5	实施例 1-3	合成例 3	0.03	16○	×	65%×
实施例 2-7			0.07	17○	○	83%△
实施例 2-8			0.14	19○	○	85%○
实施例 2-9			0.29	22○	○	86%○
比较例 2-6			0.43	28△	○	79%×
比较例 2-7	实施例 1-4	合成例 4	0.03	16○	×	65%×
实施例 2-10			0.07	18○	○	83%△
实施例 2-11			0.14	20○	○	85%○
实施例 2-12			0.29	22○	○	86%○
比较例 2-8			0.43	29△	○	79%×
比较例 2-9	实施例 1-5	合成例 5	0.03	16○	×	65%×
实施例 2-13			0.07	18○	○	83%△
实施例 2-14			0.14	20○	○	85%○
实施例 2-15			0.29	23○	○	86%○
比较例 2-10			0.43	29△	○	79%×

[0243] [表3]

[0244]

	涂布材料	表面处理的二氧化硅粒子	二氧化硅粒子涂布量 (mg/cm ²)	隔离物厚度 (μm)	燃烧测试	电池特性 500次循环
比较例 2-11	比较例 1-1	比较合成例1	0.03	16○	×	65%×
比较例 2-12			0.07	22○	○	79%×
比较例 2-13			0.14	25△	○	78%×
比较例 2-14			0.29	29△	○	72%×
比较例 2-15			0.43	42×	○	70%×
比较例 2-16	比较例 1-2	比较合成例2	0.03	16○	×	65%×
比较例 2-17			0.07	25△	○	79%×
比较例 2-18			0.14	29△	○	78%×
比较例 2-19			0.29	33×	○	72%×
比较例 2-20			0.43	42×	○	70%×
比较例 2-21	比较例 1-3	比较合成例3	0.03	18○	×	65%×
比较例 2-22			0.07	29△	○	79%×
比较例 2-23			0.14	35×	○	78%×
比较例 2-24			0.29	44×	○	72%×
比较例 2-25			0.43	52×	○	70%×
比较例 2-26	比较例 1-4	比较合成例4	0.03	19○	×	65%×
比较例 2-27			0.07	31×	○	79%×
比较例 2-28			0.14	54×	○	78%×
比较例 2-29			0.29	75×	○	72%×
比较例 2-30			0.43	82×	○	70%×
比较例 2-31	-	-	-	15○	×	79%×

[0245] 如表2所示,作为二次电池隔离物用涂布材料,使用了合成例1~5的表面处理球状二氧化硅粒子的情况下,在涂布量为0.07~0.29mg/cm²的范围中,隔离物的厚度、燃烧试验、电池特性都为良好的结果(实施例2-1~2-15)。

[0246] 另一方面,在涂布量少的0.03mg/cm²和涂布量多的0.43mg/cm²的条件下,在电池特性试验结果中,充放电500次循环后的电池容量维持率成为了不充分的结果。另外,在涂布量少的0.03mg/cm²的条件下,燃烧测试的结果不充分。

[0247] 在涂布量少的0.03mg/cm²的条件下,认为表面处理球状二氧化硅粒子的效果不充分,发生了短路。另一方面,在涂布量多的0.43mg/cm²的条件下,认为发生了内部电阻增大导致的电池特性的劣化。

[0248] 如表3所示,作为二次电池隔离物用涂布材料,使用了比较合成例1~4的表面处理二氧化硅粒子的情况下,具有隔离物的总厚容易增大的倾向,另外,电池特性也差。认为这些二氧化硅粒子由于容易凝聚,因此隔离物涂布时膜厚增大,发生了内部电阻增大导致的电池特性的降低。

[0249] 另外,如比较例2-31所示,没有涂布二氧化硅粒子的隔离物在电池特性试验中成为了不充分的结果。认为这是因为发生了短路。另外,在燃烧测试中也为不适合的结果。