(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108539105 B
(45)授权公告日 2020.06.26

(21)申请号 201810175524.2

(22)申请日 2018.03.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108539105 A

(43)申请公布日 2018.09.14

(30)优先权数据
2017-041088 2017.03.03 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 有濑一郎 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 葛凡

(51)Int.Cl.
H01M 2/16(2006.01)
H01M 2/18(2006.01)
H01M 10/0525(2010.01)

审查员 付花荣

权利要求书1页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称

非水电解液二次电池用间隔件

(57)摘要

作为一种能够实现非水电解液二次电池的初次充放电后的电极电阻变化率低的非水电解液二次电池的非水电解液二次电池用间隔件，提供下述非水电解液二次电池用间隔件，其包含聚烯烃多孔膜，浸渍于电解液中的非水电解液二次电池用间隔件的超声波衰减系数曲线中的区域I的切线的斜率的大小为3600mV/s以上且9000mV/s以下。

CN 108539105 B

1.一种非水电解液二次电池用间隔件,其为包含聚烯烃多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件,

所述聚烯烃多孔膜的单位面积的重量基重为4g/m^2～20g/m^2,

浸渍于电解液中的非水电解液二次电池用间隔件的超声波衰减系数曲线中的区域I的切线的斜率的大小为3600mV/s以上且9000mV/s以下,

此处,所述区域I表示:在浸渍于电解液中的非水电解液二次电池用间隔件的超声波衰减系数曲线中,从该非水电解液二次电池用间隔件开始在电解液中浸渍起至最初的拐点为止的区域,

所述超声波衰减系数曲线表示相对于2MHz超声波的超声波衰减系数的时间变化。

2.一种非水电解液二次电池用层叠间隔件,其具备权利要求1所述的非水电解液二次电池用间隔件和绝缘性多孔层。

3.根据权利要求2所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件,其中,所述绝缘性多孔层包含聚酰胺系树脂。

4.一种非水电解液二次电池用构件,其依次配置有:

正极;

权利要求1所述的非水电解液二次电池用间隔件或者权利要求2或3所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件;以及

负极。

5.一种非水电解液二次电池,其具备权利要求1所述的非水电解液二次电池用间隔件或者权利要求2或3所述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

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解液二次电池用间隔件。

背景技术

[0002] 锂二次电池等非水电解液二次电池目前作为用于个人计算机、移动电话和便携式信息终端等设备的电池或车载用的电池而被广泛使用。

[0003] 作为这样的非水电解液二次电池中的间隔件，例如已知专利文献1中记载的以聚烯烃为主要成分的多孔膜。

[0004] 另外，专利文献2中公开了下述方案：为了提供在快速充放电时发挥出优异的高输出特性的非水电解液二次电池用电极板，将电极板浸渍于测定溶剂中，测定自刚浸渍后起的超声波透过强度的经时变化时，在测定开始后的1分钟的期间，着眼于从超声波透过强度开始增长起，至饱和为止的期间的超声波透过强度增加率的最大值。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本公开特许公报“日本特开平11-130900号公报(1999年5月18日公开)”

[0008] 专利文献2：日本公开特许公报“日本特开2007-103040号公报(2007年4月19日公开)”

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 但是，对于具备以专利文献1为代表的现有公知的非水电解液二次电池用间隔件的非水电解液二次电池来说，充放电后电极电阻有时会增加，需要对其进行改善。由此，本发明所要解决的课题在于提供一种非水电解液二次电池用间隔件，其能够实现初次充放电后的电极电阻低的非水电解液二次电池。

[0011] 用于解决课题的方案

[0012] 因此，本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究，结果发现：通过浸渍于电解液中的非水电解液二次电池用间隔件的表示超声波衰减系数的时间变化的超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率的大小为特定范围的非水电解液二次电池用间隔件，能够解决上述课题，从而完成了本发明。

[0013] 本发明包括以下[1]～[4]所示的方案。

[0014] [1]一种非水电解液二次电池用间隔件，其为包含聚烯烃多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件，

[0015] 浸渍于电解液中的非水电解液二次电池用间隔件的超声波衰减系数曲线中的区域I的切线的斜率的大小为3600mV/s以上且9000mV/s以下。

[0016] (此处，上述区域I表示：在浸渍于电解液中的非水电解液二次电池用间隔件的超

声波衰减系数曲线中，从该非水电解液二次电池用间隔件开始在电解液中浸渍起至最初的拐点为止的区域，所述超声波衰减系数曲线表示相对于2MHz超声波的超声波衰减系数的时间变化。)

[0017] [2]一种非水电解液二次电池用层叠间隔件，其具备[1]所述的非水电解液二次电池用间隔件和绝缘性多孔层。

[0018] [3]一种非水电解液二次电池用构件，其依次配置有：

[0019] 正极；

[0020] [1]所述的非水电解液二次电池用间隔件或者[2]所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件；以及

[0021] 负极。

[0022] [4]一种非水电解液二次电池，其具备[1]所述的非水电解液二次电池用间隔件或者[2]所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件。

[0023] 需要说明的是，专利文献2中记载了下述内容：为了提供发挥出高输出特性的非水电解液二次电池用电极板，对非水电解液二次电池用电极板测定了超声波透过强度的经时变化，但是专利文献2中记载的方案与本申请发明所要解决的课题和对象完全不同。

[0024] 发明的效果

[0025] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件可起到下述效果：组装了该非水电解液二次电池用间隔件的非水电解液二次电池的初次充放电后的电极电阻低。

附图说明

[0026] 图1是示出浸渍于电解液中的非水电解液二次电池用间隔件的超声波衰减系数的测定装置和测定方法的示意图。

[0027] 图2是示出浸渍于电解液中的非水电解液二次电池用间隔件的超声波衰减系数曲线(t＝0～5秒)的一例的图。

具体实施方式

[0028] 下面，对本发明的一个实施方式进行说明，但本发明不限定于此。本发明不限定于以下说明的各构成，能够在权利要求书所示的范围内进行各种变更，适当组合分别在不同实施方式中公开的技术方案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，只要在本说明书中没有特别记载，则表示数值范围的“A～B”是指“A以上且B以下”。

[0029] [实施方式1：非水电解液二次电池用间隔件]

[0030] 本发明的实施方式1的非水电解液二次电池用间隔件是包含聚烯烃多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件，浸渍于电解液中的非水电解液二次电池用间隔件的超声波衰减系数曲线中的区域I的切线的斜率的大小为3600mV/s以上且9000mV/s以下。

[0031] 此处，上述区域I表示：在浸渍于电解液中的非水电解液二次电池用间隔件的超声波衰减系数曲线中，从该非水电解液二次电池用间隔件开始在电解液中浸渍起至最初的拐点为止的区域，所述超声波衰减系数曲线表示相对于2MHz超声波的超声波衰减系数的时间变化。

[0032] 上述“超声波衰减系数”是指，通过了上述非水电解液二次电池用间隔件的超声波

的强度相对于上述所照射的超声波的强度的比例。另外，上述“超声波衰减系数曲线”是指，表示对浸渍于非水电解液中的非水电解液二次电池用间隔件照射超声波时的超声波衰减系数与浸渍时间t的关系的曲线。将上述超声波衰减系数曲线的一例示于图2中。图2是示出浸渍于电解液中的非水电解液二次电池用间隔件的超声波衰减系数曲线(t＝0～5秒)的一例的图。需要说明的是，关于超声波衰减系数的测定方法和超声波衰减曲线的制作方法，参照后述的说明和实施例中的说明。

[0033] 如后述实施例中所示，图2所示的超声波衰减曲线中的超声波衰减系数(纵轴)转换为DC-DC(直流-直流)变换器的电压(mV)来表示。此处，该电压越高，则表示超声波衰减系数越小，即超声波越容易传播。

[0034] 如图2所示，在刚刚将非水电解液二次电池用间隔件浸渍于非水电解液中后，超声波衰减系数曲线中的电压伴随着时间经过而增加，之后转为减少。换言之，可以说在刚刚将非水电解液二次电池用间隔件浸渍于非水电解液中后，超声波衰减系数伴随着时间经过而减少，之后转为增加。即，可以说伴随着时间经过，超声波变得容易传播，之后突然一变，超声波变得难以传播。本说明书中，“区域I”是到超声波衰减系数曲线的最初的拐点(第1拐点)为止的区域(参照图2)。

[0035] 区域I中的超声波衰减系数的减少起因于：在刚刚将非水电解液二次电池用间隔件浸渍于非水电解液中后，该非水电解液附着于在该非水电解液二次电池用间隔件的表面存在的树脂部分，在该间隔件表面存在的空气被逐渐驱赶。超声波(声音)的衰减系数根据传播介质而变动，而且已知与空气相比，液体的衰减系数低。因此，非水电解液附着于上述非水电解液二次电池用间隔件而逐渐将表面存在的空气驱赶时，变得容易在该非水电解液二次电池用间隔件中传播超声波，其结果，穿过上述非水电解液二次电池用间隔件的超声波难以衰减，上述超声波衰减系数减少。

[0036] 根据上文，可以说上述“区域I”中的超声波衰减系数曲线的切线的斜率的大小表示刚刚将非水电解液二次电池用间隔件浸渍于非水电解液中后的、该非水电解液附着在间隔件最外表面的附着速度。换言之，可以说该斜率的大小表示该非水电解液二次电池用间隔件的最外表面与非水电解液的亲和性。

[0037] 区域I是电解液逐渐附着于非水电解液二次电池用间隔件的最外表面的过程的区域，相比在该间隔件的最外表面存在的空气，电解液容易传播超声波，因此是超声波的强度上升的区域。区域I中的特性受非水电解液二次电池用间隔件的最外表面的特性影响，也容易对与该间隔件的最外表面接触的正负极电极造成影响。

[0038] 如后述的实施例所示，组装了本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件的非水电解液二次电池在初次充放电后的电极电阻变化率小于100％，初次充放电后的电极电阻低。

[0039] 此处，“初次充放电”是指，在组装非水电解液二次电池后，为了作为电池使用而进行的老化操作中包含的1个工序。

[0040] “初次充放电”具体为如下方法：以注入了非水电解液的未进行充放电的非水电解液二次电池为对象，利用低倍率(例如电压范围：4.1～2.7V、充电电流值：0.1C)进行CC-CV充电(终止电流条件为0.02C)后，进行放电电流值0.2C的CC放电(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)。

[0041] 此处,CC-CV充电是指如下充电方法:以所设定的恒定电流进行充电,在达到规定的电压后,一边缩小电流一边维持该电压的方法,另外,CC放电是指以所设定的恒定电流放电至规定电压的方法。

[0042] 上述“初次充放电”的目的在于,使电解液渗透至在电解液的注液操作中难以完全渗透的部分。需要说明的是,未渗透电解液的部分由于锂离子等的电荷传导受到阻碍,因此成为电极电阻增加的重要原因。

[0043] 超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率的大小过小的情况下,非水电解液二次电池用间隔件的最外表面与非水电解液的亲和性低,因此与电极接触的间隔件最外表面产生电解液量的不均(疏液之类的现象)。其结果,在间隔件与电极接触的部分产生电解液量少、不能充分传导电荷的部分,因此电极的电阻升高。因此,本发明的一个实施方式的非水二次电池用间隔件的超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率的大小为3600mV/s以上,优选为3800mV/s以上,更优选为4000mV/s以上。

[0044] 另一方面,超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率的大小过大的情况下,非水二次电池用间隔件的最外表面与非水电解液的亲和性过高,因此非水电解液被强力地保持于间隔件侧,非水电解液向电极侧的移动受到阻碍,因此电极的电阻升高。因此,本发明的一个实施方式的非水二次电池用间隔件的超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率的大小为9000mV/s以下,优选为8000mV/s以下,更优选为7000mV/s以下。

[0045] 此处,上述超声波衰减系数曲线的制作以及超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率的大小的确定例如如下实施。超声波衰减系数的测定可以使用动态液体渗透性测定装置(EMTEC公司制造动态液体渗透性测定装置:PDA.C.02Module Standard(模块标准))实施。图1中示出动态液体渗透性测定装置的示意图。

[0046] 首先,准备按照碳酸乙酯(有时记载为“EC”)/碳酸甲乙酯(有时记载为“EMC”)/碳酸二乙酯(有时记载为“DEC”)=3/5/2(体积比)混合而成的非水电解液。接着,将上述非水电解液加入动态液体渗透性测定装置所附带的浴槽1中,直至填满至该浴槽1的基准线。

[0047] 然后,对于该动态液体渗透性测定装置附带的样品架2,使用该动态液体渗透性测定装置附带的双面胶带,将非水电解液二次电池用间隔件3贴附至设于样品架2中的样品贴附位置,准备测定前试样。

[0048] 接着,将上述测定前试样安装至上述动态液体渗透性测定装置,使用上述动态液体渗透性测定装置的附带软件,将测定条件设定为:算法:通用;测定频率:2MHz;测定直径:10mm,从而实施超声波衰减系数的测定。

[0049] 此时,按下上述动态液体渗透性测定装置的试验开始按钮,开始测定。将按下上述试验开始按钮的时间设为t=0ms。若按下上述试验开始按钮,则通过恒速电动机使具备样品架2的测定前试样以恒速开始下落至填充有非水电解液的浴槽1,在下落时间(t=6ms)到达浴槽1的测定位置。之后,在时间:(t=7ms)测定最初的超声波衰减系数的测定数据,之后以测定间隔4ms测定超声波衰减系数。在测定刚开始后,立即记录在计算机中的测定状态监视曲线的纵轴出现的最小点的值,将该最小点的值作为t=7ms下的超声波衰减系数的值。

[0050] 需要说明的是,上述最小点虽然在计算机中未记载单位,但是其为表示DC-DC变换器的电压的值。由此,利用上述方法测定的超声波衰减系数的单位为mV。

[0051] 通过上述超声波衰减系数的测定,对与时间经过相伴的超声波衰减系数的变化作

图，制成图2所示的超声波衰减系数曲线。在上述超声波衰减系数曲线的区域I中，从刚开始测定后起，连结最初的数据测定时间t＝7ms处的超声波衰减系数的值与其后的任意测定点，使用最小二乘法引出切线，将达到该最小二乘法的相关系数最接近0.985的值的时间设为t＝Ams，计算出连结t＝7ms与t＝Ams处的超声波衰减系数而成的直线的斜率的大小。将所计算出的直线的斜率的大小定义为超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率的大小a。

[0052] 需要说明的是，可以将最初的数据测定时间t＝7ms处的超声波衰减系数设为100％，利用与上述同样的方法制成其它的超声波衰减系数曲线。并且，可以基于该其它的超声波衰减系数曲线，利用与上述计算方法同样的方法，计算出上述其它的超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率的大小a’。该情况下，本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件的超声波衰减系数曲线的区域I的切线的斜率的大小为20％/s以上(优选为25％/s以上、更优选为30％/s以上)，且为65％/s以下(优选为60％/s以下、更优选为55％/s以下)。

[0053] 在上述超声波衰减系数的测定法中，作为非水电解液而使用了EC/EMC/DEC＝3/5/2(体积比)的混合电解液，但也可以使用能够用于非水电解液二次电池的其它非水电解液。能够用于非水电解液二次电池的非水电解液的导电性在一定范围内。因此，上述其它非水电解液与非水电解液二次电池用间隔件的最外表面的亲和性以及上述混合电解液与非水电解液二次电池用间隔件的最外表面的亲和性也是同等的。因此，即便在使用上述其它非水电解液的情况下，上述超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率的大小也与使用上述混合电解液时的大小基本相同。

[0054] 本发明的实施方式1的非水电解液二次电池用间隔件包含聚烯烃多孔膜，优选由聚烯烃多孔膜构成。此处，“聚烯烃多孔膜”是指以聚烯烃系树脂为主要成分的多孔膜。另外，“以聚烯烃系树脂为主要成分”是指聚烯烃系树脂在多孔膜中所占的比例为构成多孔膜的材料整体的50体积％以上，优选为90体积％以上，更优选为95体积％以上。

[0055] 上述聚烯烃多孔膜能够成为本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件或后述的本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用层叠间隔件的基材。另外，上述聚烯烃多孔膜在其内部具有大量连结的细孔，能够使气体、液体从一个面通过至另一个面。

[0056] 上述聚烯烃系树脂中更优选包含重均分子量为3×10^5～15×10^6的高分子量成分。特别是，若聚烯烃系树脂中包含重均分子量为100万以上的高分子量成分，则上述聚烯烃多孔膜和包含上述聚烯烃多孔膜的非水电解液二次电池用层叠间隔件的强度提高，因此更为优选。

[0057] 作为上述聚烯烃多孔膜的主要成分的聚烯烃系树脂没有特别限定，例如可以举出作为热塑性树脂的、将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯等单体(共聚)聚合而成的均聚物(例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯)或共聚物(例如乙烯-丙烯共聚物)。聚烯烃多孔膜能够为单独包含这些聚烯烃系树脂的层、或者包含这些聚烯烃系树脂中的2种以上的层。其中，为了可以在更低温度下阻止(关闭)过大电流流过的情况，更优选聚乙烯，特别优选以乙烯为主体的高分子量的聚乙烯。需要说明的是，聚烯烃多孔膜可在不损害该层的功能的范围内包含除聚烯烃以外的成分。

[0058] 作为聚乙烯，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，进一步优选包含重均分子量为5×10^5～15×10^6的高分子量成分。

[0059] 上述聚烯烃多孔膜的膜厚没有特别限定，优选为4～40μm，更优选为5～20μm。

[0060] 若上述聚烯烃多孔膜的膜厚为4μm以上，从能够充分防止电池的内部短路的观点考虑是优选的。

[0061] 另一方面，若上述聚烯烃多孔膜的膜厚为40μm以下，从能够防止非水电解液二次电池的大型化的观点考虑是优选的。

[0062] 为了能够提高电池的重量能量密度、体积能量密度，上述聚烯烃多孔膜的单位面积的重量基重通常优选为4～20g/m^2，更优选为5～12g/m^2。

[0063] 关于上述聚烯烃多孔膜的透气度，从显示出充分的离子透过性的观点考虑，以格利(Gurley)值计优选为30～500sec/100mL，更优选为50～300sec/100mL。

[0064] 为了能够得到在提高电解液的保持量的同时在更低温度下可靠地阻止(关闭)过大电流流过的功能，上述聚烯烃多孔膜的空隙率优选为20体积%～80体积%，更优选为30～75体积%。

[0065] 从充分的离子透过性以及防止构成电极的粒子进入的观点考虑，上述聚烯烃多孔膜所具有的细孔的孔径优选为0.3μm以下，更优选为0.14μm以下。

[0066] 除了上述聚烯烃多孔膜以外，本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件可以根据需要包含多孔层。作为该多孔层，可以举出构成后述的非水电解液层叠间隔件的绝缘性多孔层(以下也简称为“多孔层”)、以及作为其它多孔层的耐热层或粘接层、保护层等公知的多孔层。

[0067] [聚烯烃多孔膜的制造方法]

[0068] 上述聚烯烃多孔膜的制造方法没有特别限定，例如可以举出下述方法：对聚烯烃系树脂、常温(约25℃)下为固体的添加剂(i)和常温下为液态的添加剂(ii)进行混炼后挤压，由此制成片状的聚烯烃树脂组合物，对该聚烯烃树脂组合物进行拉伸后，用适当的溶剂进行清洗、干燥/热固定。

[0069] 具体而言，可以举出以下所示的方法。

[0070] (A)将聚烯烃系树脂和常温下为固体的添加剂(i)加入到混炼机中进行熔融混炼，得到熔融混合物的工序；

[0071] (B)在所得熔融混合物中进一步加入常温下为液态的添加剂(ii)并进行混炼，得到聚烯烃树脂组合物的工序；

[0072] (C)将所得聚烯烃树脂组合物从挤出机的T模头挤出，一边冷却一边成型为片状，得到片状的聚烯烃树脂组合物的工序；

[0073] (D)对所得片状的聚烯烃树脂组合物进行拉伸的工序；

[0074] (E)使用清洗液对所拉伸的聚烯烃树脂组合物进行清洗的工序；

[0075] (F)将清洗后的聚烯烃树脂组合物进行干燥/热固定，由此得到聚烯烃多孔膜的工序。

[0076] 在工序(A)中，将所得聚烯烃树脂组合物的重量设为100重量%时，聚烯烃树脂的

使用量优选为6重量％～45重量％，更优选为9重量％～36重量％。

[0077] 作为工序(A)中使用的上述添加剂(i)，可以举出石油树脂。作为该石油树脂，优选软化点为90℃～125℃的脂肪族烃树脂和软化点为90℃～125℃的脂环族饱和烃树脂，更优选具有上述软化点的脂环族饱和烃树脂。石油树脂在结构中具有大量容易生成自由基的不饱和键或叔碳，因此与聚烯烃相比具有容易被氧化的特点。通过添加石油树脂，能够将所得聚烯烃多孔膜(间隔件)适度地氧化，因此具有该间隔件与非水电解液的亲和性提高的倾向。

[0078] 在将所得聚烯烃树脂组合物的重量设为100重量％的情况下，上述添加剂(i)的使用量优选为0.5重量％～40重量％，更优选为1重量％～30重量％。

[0079] 作为在工序(B)中使用的添加剂(ii)，可以举出邻苯二甲酸二辛酯等邻苯二甲酸酯类、油醇等不饱和高级醇、硬脂醇等饱和高级醇、石蜡等低分子量的聚烯烃系树脂、以及液体石蜡等。优选使用作为造孔剂发挥功能的液体石蜡等增塑剂。

[0080] 在将所得聚烯烃树脂组合物的重量设为100重量％的情况下，添加剂(ii)的使用量优选为50重量％～90重量％，更优选为60重量％～85重量％。

[0081] 在工序(B)中，将上述添加剂(ii)加入到混炼机中时的混炼机内部的温度优选为166℃以上且180℃以下。通过将混炼机内部的温度控制为上述范围，能够在聚烯烃系树脂与添加剂(i)适当混合的状态下加入添加剂(ii)。其结果，能够更适宜地得到将聚烯烃系树脂与添加剂(i)混合的效果。

[0082] 在工序(C)中，T模头挤出温度优选为200℃～220℃，更优选为205℃～215℃。通过将T模头挤出温度设为上述范围，能够将片状的聚烯烃树脂组合物的最外表面适度地氧化，其结果，具有可在聚烯烃多孔膜的表面导入与非水电解液的亲和性高的极性官能团的倾向。

[0083] 在工序(D)中，上述片状的聚烯烃树脂组合物的拉伸可以使用市售的拉伸装置。具体而言，拉伸可以使用利用夹具抓住片的端部而拉长的方法；也可以使用通过改变搬运片的辊的转速而拉长的方法；还可以使用利用一对辊对片进行压延的方法。

[0084] 拉伸可以仅在MD方向进行，也可以仅在TD方向进行，还可以在MD方向和TD方向这两个方向进行。作为在MD方向和TD方向这两个方向进行拉伸的方法，可以举出：在MD方向拉伸后接着在TD方向拉伸的逐次双轴拉伸；以及，同时进行MD方向和TD方向的拉伸的同时双轴拉伸。

[0085] 沿着MD拉伸时的拉伸倍率优选为3.0～7.0倍，更优选为4.5～6.5倍。另外，沿着MD拉伸时，上述片状的聚烯烃树脂组合物的温度优选为130℃以下，更优选为100～130℃。

[0086] 工序(E)中使用的清洗液只要是能够除去造孔剂的溶剂就没有特别限定，例如可以举出庚烷、二氯甲烷等。

[0087] 在工序(F)中，上述热固定的温度优选为100℃以上且140℃以下，更优选为115℃以上且135℃以下。另外，关于上述热固定的时间，优选用0.5分钟以上且30分钟以下、更优选用1分钟以上且15分钟以下的时间来实施。

[0088] [实施方式2：非水电解液二次电池用层叠间隔件]

[0089] 本发明的实施方式2的非水电解液二次电池用层叠间隔件具备本发明的实施方式1的非水电解液二次电池用间隔件和绝缘性多孔层。因此，本发明的实施方式2的非水电解

液二次电池用层叠间隔件包含构成上述本发明的实施方式1的非水电解液二次电池用间隔件的聚烯烃多孔膜。

[0090] [绝缘性多孔层]

[0091] 构成本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用层叠间隔件的绝缘性多孔层通常为包含树脂而成的树脂层，优选为耐热层或粘接层。构成绝缘性多孔层的树脂优选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。

[0092] 多孔层根据需要层叠于非水电解液二次电池用间隔件的单面或双面。在聚烯烃多孔膜的单面层叠有多孔层的情况下，该多孔层优选在制成非水电解液二次电池时层叠于聚烯烃多孔膜中的与正极相向的面，更优选层叠于与正极接触的面。

[0093] 作为构成多孔层的树脂，例如可以举出聚烯烃；(甲基)丙烯酸酯系树脂；含氟树脂；聚酰胺系树脂；聚酰亚胺系树脂；聚酯系树脂；橡胶类；熔点或玻璃化转变温度为180℃以上的树脂；水溶性聚合物等。

[0094] 此外，在上述树脂之中，优选聚烯烃、丙烯酸酯系树脂、含氟树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂和水溶性聚合物。作为聚酰胺系树脂，优选全芳香族聚酰胺(芳族聚酰胺树脂)。作为聚酯系树脂，优选聚芳酯和液晶聚酯。

[0095] 多孔层可以包含微粒。本说明书中的微粒是指通常被称为填料的有机微粒或无机微粒。因此，在多孔层包含微粒的情况下，多孔层中包含的上述树脂具有作为将微粒彼此粘结、以及将微粒与多孔膜粘结的粘结剂树脂的功能。另外，上述微粒优选为绝缘性微粒。

[0096] 作为多孔层中包含的有机微粒，可以举出由树脂构成的微粒。

[0097] 作为多孔层中包含的无机微粒，具体而言，例如可以举出由碳酸钙、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、沸石和玻璃等无机物构成的填料。这些无机微粒为绝缘性微粒。上述微粒可以仅使用1种，也可以将2种以上组合使用。

[0098] 在上述微粒中，优选由无机物构成的微粒，更优选由二氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化钛、氧化铝、云母、沸石、氢氧化铝或勃姆石等无机氧化物构成的微粒，进一步优选选自由二氧化硅、氧化镁、氧化钛、氢氧化铝、勃姆石和氧化铝组成的组中的至少1种微粒，特别优选氧化铝。

[0099] 多孔层中的微粒的含量优选为多孔层的1～99体积％，更优选为5～95体积％。通过使微粒的含量为上述范围，因微粒彼此的接触而形成的空隙被树脂等堵塞的情况减少。由此，能够得到充分的离子透过性，同时能够使多孔层的单位面积的基重为适当的值。

[0100] 微粒可以将粒子或比表面积相互不同的2种以上组合使用。

[0101] 关于多孔层的厚度，非水电解液二次电池用层叠间隔件的每一层优选为0.5～15μm，更优选为2～10μm。

[0102] 若多孔层的厚度小于1μm，有时无法充分防止由电池破损等导致的内部短路。另外，多孔层中的电解液的保持量有时会降低。另一方面，若多孔层的厚度以两面的合计计超过30μm，则倍率特性或循环特性有时会降低。

[0103] 多孔层的单位面积的重量基重(每一层)优选为1～20g/m^2，更优选为4～10g/m^2。

[0104] 另外，多孔层的每1平方米中包含的多孔层构成成分的体积(每一层)优选为0.5～

20cm^3、更优选为1～10cm^3、进一步优选为2～7cm^3。

[0105] 为了能够得到充分的离子透过性，多孔层的空隙率优选为20～90体积％、更优选为30～80体积％。另外，为了使非水电解液二次电池用层叠间隔件得到充分的离子透过性，多孔层所具有的细孔的孔径优选为3μm以下、更优选为1μm以下。

[0106] [层叠体]

[0107] 作为本发明的实施方式2的非水电解液二次电池用层叠间隔件的层叠体具备本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件和绝缘性多孔层，优选具备在本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件的单面或双面层叠有上述绝缘性多孔层的构成。

[0108] 本发明的一个实施方式的层叠体的膜厚优选为5.5μm～45μm，更优选为6μm～25μm。

[0109] 本发明的一个实施方式的层叠体的透气度以格利(Gurley)值计优选为30～1000sec/100mL，更优选为50～800sec/100mL。

[0110] 需要说明的是，除了上述聚烯烃多孔膜和绝缘性多孔层以外，本发明的一个实施方式的层叠体可以根据需要在不损害本发明目的的范围内包含耐热层或粘接层、保护层等公知的多孔膜(多孔层)。

[0111] 本发明的一个实施方式的层叠体包含上述超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率为特定范围的非水电解液二次电池用间隔件作为基材。由此，能够降低包含该层叠体作为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的充放电后(尤其初次充放电后)的电极电阻变化率。

[0112] [多孔层、层叠体的制造方法]

[0113] 作为本发明的一个实施方式中的绝缘性多孔层和本发明的一个实施方式的层叠体的制造方法，例如可以举出下述方法：将后述涂布液涂布到本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件所具备的聚烯烃多孔膜的表面，使其干燥而使绝缘性多孔层析出。

[0114] 需要说明的是，将上述涂布液涂布到本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件所具备的聚烯烃多孔膜的表面之前，对于该聚烯烃多孔膜的要涂布涂布液的表面，可以根据需要进行亲水化处理。

[0115] 本发明的一个实施方式中的多孔层的制造方法和本发明的一个实施方式的层叠体的制造方法中使用的涂布液通常可如下制备：使上述多孔层中可包含的树脂溶解于溶剂中，并且使上述多孔层中可包含的微粒分散，由此来制备。此处，溶解树脂的溶剂兼作分散微粒的分散介质。另外，也可以利用溶剂使树脂成为乳液。

[0116] 上述溶剂(分散介质)只要不对聚烯烃多孔膜产生不良影响、能够均匀且稳定地溶解上述树脂、均匀且稳定地分散上述微粒即可，没有特别限定。作为上述溶剂(分散介质)，具体而言，例如可以举出水和有机溶剂。上述溶剂可以仅使用1种，也可以将2种以上组合使用。

[0117] 涂布液只要能满足为了得到所期望的多孔层而需要的树脂固体成分(树脂浓度)或微粒量等条件，就可以利用任意的方法形成。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。另外，上述涂布液也可以在

不损害本发明目的的范围内包含分散剂或增塑剂、表面活性剂、pH调节剂等添加剂作为除了上述树脂和微粒以外的成分。需要说明的是，添加剂的添加量只要在不损害本发明目的的范围内即可。

[0118] 涂布液在聚烯烃多孔膜上的涂布方法、即在聚烯烃多孔膜的表面上形成多孔层的方法没有特别限制。作为多孔层的形成方法，例如可以举出：将涂布液直接涂布到聚烯烃多孔膜的表面后，除去溶剂(分散介质)的方法；将涂布液涂布到适当的支承体上并除去溶剂(分散介质)而形成多孔层后，使该多孔层与聚烯烃多孔膜压接，接着将支承体剥离的方法；将涂布液涂布到适当的支承体后，使聚烯烃多孔膜压接到涂布面，接着在剥离支承体后除去溶剂(分散介质)的方法；等等。

[0119] 作为涂布液的涂布方法，可以采用现有公知的方法，具体而言，例如可以举出凹版涂布法、浸涂法、棒涂法和模具涂布法等。

[0120] 溶剂(分散介质)的除去方法通常为基于干燥的方法。另外，也可以将涂布液中包含的溶剂(分散介质)置换为其它溶剂后再进行干燥。

[0121] [实施方式3：非水电解液二次电池用构件、实施方式4：非水电解液二次电池]

[0122] 本发明的实施方式3的非水电解液二次电池用构件依次配置有正极、本发明的实施方式1的非水电解液二次电池用间隔件或本发明的实施方式2的非水电解液二次电池用层叠间隔件、以及负极。

[0123] 本发明的实施方式4的非水电解液二次电池包含本发明的实施方式1的非水电解液二次电池用间隔件或本发明的实施方式2的非水电解液二次电池用层叠间隔件。

[0124] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池例如为通过锂的掺杂/去掺杂而得到电动势的非水系二次电池，能够具备由正极、本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件和负极依次层叠而成的非水电解液二次电池构件。另外，本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池例如为通过锂的掺杂/去掺杂而得到电动势的非水系二次电池，能够为具备由正极、多孔层、本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件和负极依次层叠而成的非水电解液二次电池构件的锂离子二次电池，即，能够为具备由正极、本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用层叠间隔件和负极依次层叠而成的非水电解液二次电池构件的锂离子二次电池。需要说明的是，非水电解液二次电池用间隔件以外的非水电解液二次电池的构成要素不限定于下述说明的构成要素。

[0125] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池通常具有下述结构：在负极和正极隔着本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件或本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用层叠间隔件相向的结构体中浸渗有电解液的电池要素被封入外装材料内。非水电解液二次电池优选为非水电解质二次电池、特别是锂离子二次电池。需要说明的是，掺杂是指吸收、负载、吸附或插入，是指锂离子进入正极等电极的活性物质的现象。

[0126] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池构件具备本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件或本发明一个实施方式的非水电解液二次电池用层叠间隔件，因而在被组装到非水电解液二次电池中时，能够降低该非水电解液二次电池的初次充放电后的电极电阻变化率。本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池具备上述超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率的大小被调整为特定范围的本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件，因而可起到初次充放电后的电极电阻变化率低的效

果。

[0127] <正极>

[0128] 作为本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池构件和非水电解液二次电池中的正极，只要是通常作为非水电解液二次电池的正极使用的正极就没有特别限定，例如可以使用具备在集电体上成型有包含正极活性物质和粘结剂树脂的活性物质层的结构的正极片。需要说明的是，上述活性物质层可以进一步包含导电剂和/或粘合剂。

[0129] 作为上述正极活性物质，例如可以举出能够掺杂/去掺杂锂离子的材料。作为该材料，具体而言，例如可以举出包含至少1种V、Mn、Fe、Co和Ni等过渡金属的锂复合氧化物。

[0130] 作为上述导电剂，例如可以举出天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑、热解碳类、碳纤维和有机高分子化合物烧成体等碳质材料等。上述导电剂可以仅使用1种，也可以将2种以上组合使用。

[0131] 作为上述粘合剂，例如可以举出聚偏二氟乙烯等氟系树脂、丙烯酸类树脂、以及丁苯橡胶。需要说明的是，粘合剂还具有作为增稠剂的功能。

[0132] 作为上述正极集电体，例如可以举出Al、Ni和不锈钢等导电体。其中，由于容易加工成薄膜、价格低而更优选Al。

[0133] 作为片状的正极的制造方法，例如可以举出：将正极活性物质、导电剂和粘合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、导电剂和粘合剂制成糊料状后，将该糊料涂布到正极集电体上，干燥后加压而粘合于正极集电体上的方法；等等。

[0134] <负极>

[0135] 作为本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池构件和非水电解液二次电池中的负极，只要是通常作为非水电解液二次电池的负极使用的负极就没有特别限定，例如可以使用具备在集电体上成型有包含负极活性物质和粘结剂树脂的活性物质层的结构的负极片。需要说明的是，上述活性物质层可以进一步包含导电剂。

[0136] 作为上述负极活性物质，例如可以举出能够掺杂/去掺杂锂离子的材料、锂金属或锂合金等。作为该材料，例如可以举出碳质材料等。作为碳质材料，可以举出天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑和热解碳类等。

[0137] 作为上述负极集电体，例如可以举出Cu、Ni和不锈钢等导电体，特别是，由于在锂离子二次电池中难以与锂形成合金、并且容易加工成薄膜，因而更优选Cu。

[0138] 作为片状的负极的制造方法，例如可以举出：将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料状后，将该糊料涂布到负极集电体上，干燥后加压而粘合于负极集电体上的方法；等等。上述糊料中优选包含上述导电剂和上述粘合剂。

[0139] <非水电解液>

[0140] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池中的非水电解液只要是通常在非水电解液二次电池中使用的非水电解液就没有特别限定，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，例如可以举出$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、低级脂肪族羧酸锂盐和$LiAlCl_4$等。上述锂盐可以仅使用1种，也可以将2种以上组合使用。

[0141] 作为构成非水电解液的有机溶剂，例如可以举出碳酸酯类、醚类、酯类、腈类、酰胺类、氨基甲酸酯类和含硫化合物、以及在这些有机溶剂中导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，也可以将2种以上组合使用。

[0142] 〈非水电解液二次电池用构件和非水电解液二次电池的制造方法〉

[0143] 作为本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用构件的制造方法，例如可以举出依次配置上述正极、本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件或本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用层叠间隔件和负极的方法。

[0144] 另外，作为本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池的制造方法，例如利用上述方法形成非水电解液二次电池用构件后，将该非水电解液二次电池用构件放入作为非水电解液二次电池的壳体的容器中，接着，用非水电解液充满该容器内，然后一边减压一边密闭，由此可以制造本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池。

[0145] 实施例

[0146] 下面，通过实施例和比较例来更详细地说明本发明，但本发明不限定于这些实施例。

[0147] [测定方法]

[0148] 使用以下的方法，测定以下所示的实施例和比较例中制造的聚烯烃多孔膜的物性等、以及后述的非水电解液二次电池的初次充放电后的电极电阻变化率。

[0149] [膜厚]

[0150] 使用Mitutoyo Corporation制造的高精度数字测长仪(VL-50)，测定以下所示的实施例和比较例中制造的聚烯烃多孔膜的膜厚。

[0151] [重量基重]

[0152] 从以下所示的实施例和比较例中制造的聚烯烃多孔膜切下一边长度为8cm的正方形作为样品，测定该样品的重量W(g)。并且，根据下式计算出聚烯烃多孔膜的重量基重。

[0153] 重量基重(g/m^2)＝W/(0.08×0.08)

[0154] [透气度]

[0155] 依据JIS P8117测定以下所示的实施例和比较例中制造的聚烯烃多孔膜的透气度。

[0156] [超声波衰减系数的测定]

[0157] 使用EMTEC公司制造的动态液体渗透性测定装置(PDA.C.02Module Standard(模块标准))实施超声波衰减系数的测定。以下记载具体方法(参照图1)。

[0158] 准备按照EC/EMC/DEC＝3/5/2(体积比)混合而成的非水电解液。接着，将上述非水电解液加入上述动态液体渗透性测定装置所附带的浴槽1中，直至填满至该浴槽1的基准线。

[0159] 然后，对于该动态液体渗透性测定装置附带的样品架2，使用该动态液体渗透性测定装置附带的双面胶带，将以下所示的实施例和比较例中制造的聚烯烃多孔膜(非水电解液二次电池用间隔件3)贴附至设于样品架2的样品贴附位置，准备测定前试样。

[0160] 接着，将上述测定前试样安装至上述动态液体渗透性测定装置，使用上述动态液体渗透性测定装置的附带软件，将测定条件设定为：算法：通用；测定频率：2MHz；测定直径：10mm，实施超声波衰减系数的测定。

[0161] 此时，按下上述动态液体渗透性测定装置的试验开始按钮，开始测定。将按下上述试验开始按钮的时间设为t＝0ms。若按下上述试验开始按钮，则通过恒速电动机使具备样品架2的测定前试样以恒速开始下落至填充有非水电解液的浴槽1，在经过下落时间(t＝6ms)后到达浴槽1的测定位置。之后，在时间：(t＝7ms)测定最初的超声波衰减系数的测定数据，之后以测定间隔4ms测定超声波衰减系数。在测定刚开始后，立即记录在计算机中的测定状态监视曲线的纵轴出现的最小点的值，将该最小点的值作为t＝7ms下的超声波衰减系数的值。需要说明的是，该最小点在计算机上虽未记载单位，但其为表示DC-DC变换器的电压的值。另外，利用上述方法测定的超声波衰减系数的单位为mV。

[0162] [区域I中的超声波衰减系数曲线的切线的斜率的大小的计算]

[0163] 通过上述超声波衰减系数的测定，对与时间经过相伴的超声波衰减系数的变化作图，制作出图2所示的超声波衰减系数曲线。在从上述超声波衰减系数曲线的测定开始起至超声波衰减系数减小而观测到最初的峰为止的区域(区域I)中，从刚开始测定后起，连结最初的数据测定时间t＝7ms处的超声波衰减系数的值与其后的任意测定点，使用最小二乘法引出切线，将达到该最小二乘法的相关系数最接近0.985的值的时间设为t＝Ams，计算出连结t＝7ms和t＝Ams处的超声波衰减系数而得到的直线的斜率的大小。将所计算出的直线的斜率的大小定义为“超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率的大小a”。

[0164] 另外，将最初的数据测定时间t＝7ms处的超声波衰减系数设为100％，利用与上述同样的方法制成其它的超声波衰减系数曲线。基于上述其它的超声波衰减系数曲线，利用与上述举出的计算方法同样的方法，计算出上述其它的超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率的大小a’。

[0165] [初次充放电后的电极电阻变化率]

[0166] ＜初次充放电前的电极电阻的测定＞

[0167] 使用日置电机公司制造的LCR仪(商品名：化学阻抗计：型号3532-80)，测定实施例、比较例中制造的未经充放电的非水电解液二次电池的电极电阻。具体而言，在室温25℃下，对上述非水电解液二次电池施加电压振幅10mV，计算出奈奎斯特图。在上述奈奎斯特图中，读取与X轴截距的交点作为液体电阻R_0和测定频率10Hz的实数部的电阻值R_{10Hz}，计算出$R_{10Hz}-R_0$，得到了其值R_1。将上述R_1作为初次充放电前的电极电阻的值。

[0168] ＜初次充放电后的电极电阻的测定＞

[0169] 对于上述测定中测定了初次充放电前的电极电阻的非水电解液二次电池，在25℃下、电压范围：4.1～2.7V、充电电流值：0.1C的CC-CV充电(终止电流条件为0.02C)、放电电流值为0.2C的CC放电(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，以下也相同)的条件下进行1次循环的充放电。此处，CC-CV充电是指下述充电方法：以所设定的恒定电流进行充电，在达到规定的电压后，一边缩小电流一边维持该电压。另外，CC放电是指以所设定的恒定电流放电至规定电压的方法，以下也相同。

[0170] 以进行了上述1次循环的充放电后的非水电解液二次电池作为对象，与初次充放电前的电极电阻的测定方法同样地施加电压振幅10mV，计算出奈奎斯特图。然后，在上述奈奎斯特图中，读取与X轴截距的交点作为液体电阻R'_0和测定频率10Hz的实数部的电阻值R'_{10Hz}，计算出$R'_{10Hz}-R'_0$，得到其值R'_1。将上述R'_1作为初次充放电后的电极电阻的值。

[0171] ＜初次充放电后的电极电阻变化率的计算＞

[0172] 计算出上述测定所得到的初次充放电后的电极电阻R'_1相对于初次充放电前的电极电阻R_1的比例(%):$(100\times R'_1/R_1)$的值。将所计算出的值作为初次充放电后的电极电阻变化率(单位:%)。

[0173] [实施例1]

[0174] 准备超高分子量聚乙烯粉末(Hi-Zex-Million 145M、三井化学株式会社制造)18重量份、氢化系石油树脂(熔点164℃、软化点125℃)2重量份。将这些粉末用混合器破碎混合至粉末的粒径达到相同为止,得到混合物。利用定量给料器将上述混合物加入到双螺杆混炼机中进行熔融混炼,得到熔融混炼物。

[0175] 另外,在上述熔融混炼时,在加压下用泵将液体石蜡80重量份侧向进料至双螺杆混炼机中,一起熔融混炼。此时,按照即将投入液体石蜡前(分段式料筒1,segment barrel 1)的双螺杆混炼机内部的温度和液体石蜡投入部(分段式料筒2)中的双螺杆混炼机内部的温度的平均温度达到173℃的方式进行设定。需要说明的是,"双螺杆混炼机内部的温度"是指,双螺杆混炼机中的分段型的料筒内部的温度,在分段式料筒1之后连结分段式料筒2。

[0176] 之后,将上述熔融混炼物经齿轮泵由设定为210℃的T模头以片状挤出,制成片状的聚烯烃树脂组合物。

[0177] 将上述片状的聚烯烃树脂组合物进行逐次拉伸,在MD方向上拉伸为6.4倍后,在TD方向上拉伸为6倍。用清洗液(庚烷)对上述拉伸后的聚烯烃树脂组合物进行清洗。之后,对于上述清洗后的聚烯烃树脂组合物,在室温下用10分钟进行干燥后,在132℃的温度下用15分钟的时间进行热固定,制作出膜厚13μm、透气度151sec/100mL的聚烯烃多孔膜。将所制作出的聚烯烃多孔膜作为聚烯烃多孔膜1。

[0178] [实施例2]

[0179] 在120℃的温度用1分钟的时间进行热固定,除此以外,利用与实施例1同样的方法制作出膜厚18μm、透气度118sec/100mL的聚烯烃多孔膜。将所制作出的聚烯烃多孔膜作为聚烯烃多孔膜2。

[0180] [实施例3]

[0181] 使用氢化系石油树脂(熔点131℃、软化点90℃),按照即将投入液体石蜡前(分段式料筒1)的双螺杆混炼机内部的温度和液体石蜡投入部(分段式料筒2)中的双螺杆混炼机内部的温度的平均温度达到168℃的方式进行设定,在133℃的温度下用15分钟的时间进行热固定,除此以外,利用与实施例1同样的方法制作出膜厚13μm、透气度131sec/100mL的聚烯烃多孔膜。将所制作出的聚烯烃多孔膜作为聚烯烃多孔膜3。

[0182] [比较例1]

[0183] 使用超高分子量聚乙烯粉末(Hi-Zex-Million 145M、三井化学株式会社制)20重量份,不添加氢化系石油树脂(熔点164℃、软化点125℃),此外,按照即将投入液体石蜡前(分段式料筒1)的双螺杆混炼机内部的温度和液体石蜡投入部(分段式料筒2)中的双螺杆混炼机内部的温度的平均温度达到165℃的方式进行设定,在133℃的温度下用15分钟的时间进行热固定,除此以外,利用与实施例1同样的方法,制作出膜厚13μm、透气度163sec/100mL的聚烯烃多孔膜。将所制作出的聚烯烃多孔膜作为聚烯烃多孔膜4。

[0184] [比较例2]

[0185] 使超高分子量聚乙烯粉末(GUR2024、Ticona公司制造)为68重量%、重均分子量为

1000的聚乙烯蜡(FNP-0115、日本精蜡公司制造)为32重量%,以该超高分子量聚乙烯与聚乙烯蜡的合计为100重量份,加入抗氧化剂(Irg1010、Ciba Specialty Chemicals公司制造)0.4重量份、(P168、Ciba Specialty Chemicals公司制造)0.1重量份、硬脂酸钠1.3重量份,进而以相对于总体积为38体积%的方式加入平均粒径为0.1μm的碳酸钙(MARUO CALCIUM公司制造),将它们以粉末的状态用亨舍尔混合机混合后,用双螺杆混炼机熔融混炼,制成聚烯烃树脂组合物。将上述聚烯烃树脂组合物用表面温度为150℃的一对辊进行压延,制成片。将上述片浸渍到盐酸水溶液(盐酸为4mol/L、非离子型表面活性剂为0.5重量%)中,由此将碳酸钙从该片除去。接着,对于上述除去了碳酸钙的片,在105℃的拉伸温度下拉伸6.2倍,制作了膜厚16μm、透气度37sec/100mL的聚烯烃多孔膜。将所制作的聚烯烃多孔膜作为聚烯烃多孔膜5。

[0186] [非水电解液二次电池的制造]

[0187] 使用实施例1～3和比较例1、2中制造的聚烯烃多孔膜1～5作为非水电解液二次电池用间隔件,按照以下所示的方法制作出非水电解液二次电池。

[0188] (正极的制作)

[0189] 使用通过将$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$/导电剂/PVDF(重量比为92/5/3)涂布到铝箔上所制造的市售的正极。对于上述正极,按照形成有正极活性物质层的部分的大小为45mm×30mm、并且在其外周以13mm的宽度残留有未形成正极活性物质层的部分的方式切下铝箔,作为正极。正极活性物质层的厚度为58μm,密度为2.50g/cm^3,正极容量为174mAh/g。

[0190] (负极的制作)

[0191] 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(重量比为98/1/1)涂布到铜箔上所制造的市售的负极。对于上述负极,按照形成有负极活性物质层的部分的大小为50mm×35mm、并且在其外周以13mm的宽度残留有未形成负极活性物质层的部分的方式切下铜箔,作为负极。负极活性物质层的厚度为49μm,密度为1.40g/cm^3,负极容量为372mAh/g。

[0192] (非水电解液二次电池的组装)

[0193] 在层压袋内依次层叠(配置)上述正极、作为非水电解液二次电池用间隔件的聚烯烃多孔膜和负极,由此得到非水电解液二次电池用构件。此时,按照正极的正极活性物质层中的主表面全部包含于负极的负极活性物质层中的主表面的范围内(与主表面重叠)的方式来配置正极和负极。

[0194] 接着,将上述非水电解液二次电池用构件装入由铝层和热封层层叠而成的袋中,进而在该袋中加入非水电解液0.25mL。上述非水电解液使用以$LiPF_6$的浓度为1.0摩尔/升的方式将$LiPF_6$溶解于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸亚乙酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中而成的25℃的电解液。并且,一边对袋内进行减压一边将该袋热封,由此制作出非水电解液二次电池。非水电解液二次电池1的设计容量为20.5mAh。将使用聚烯烃多孔膜1～5作为聚烯烃多孔膜所制造的非水电解液二次电池分别作为非水电解液二次电池1～5。

[0195] [结果]

[0196] 将实施例1～3、比较例1～2中制造的聚烯烃多孔膜1～5的“超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率的大小a”、“超声波衰减系数曲线的区域I中的切线的斜率的大小a'”、以及分别使用实施例1～3、比较例1～2中制造的聚烯烃多孔膜1～5所制造的非水电解

液二次电池1～5的“初次充放电后的电极电阻变化率”示于以下的表1中。

[0197] [表1]

[0198]

	超声波衰减系数曲线的区域Ⅰ中的切线的斜率的大小：a [mV／s]	超声波衰减系数曲线的区域Ⅰ中的切线的斜率的大小：a' [%／s]	初次充放电后的电极电阻变化率 [%]
实施例１	６１０２	３７	９６
实施例２	６４８６	４９	９３
实施例３	３８７４	２１	８８
比较例１	３５８９	１８	１００
比较例２	９５５７	７０	１２３

[0199] [结论]

[0200] 实施例1～3中制造的聚烯烃多孔膜1～3在超声波衰减曲线的区域I中的切线的斜率的大小a为3600mV/s以上且9000mV/s以下。另一方面，比较例1、2中制造的聚烯烃多孔膜4、5在超声波衰减曲线的区域I中的切线的斜率的大小a为上述范围外。

[0201] 根据表1的记载，组装了包含比较例1、2中制造的聚烯烃多孔膜4、5的非水电解液二次电池用间隔件的非水电解液二次电池的初次充放电后的电极电阻变化率为100％以上。与此相对，组装了包含聚烯烃多孔膜1～3的非水电解液二次电池用间隔件的非水电解液二次电池的初次充放电后的电极电阻变化率小于100％，均低于比较例1、2，呈现初次充放电前后的电极电阻下降的结果。

[0202] 即可知：本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件能够减小非水电解液二次电池的初次充放电后的电极电阻。

[0203] 产业上的可利用性

[0204] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件能够降低具备该非水电解液二次电池用间隔件的非水电解液二次电池的初次充放电后的电极电阻变化率。由此，本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件能够在使用非水电解液二次电池的各种工业中适合地应用。

[0205] 附图标记说明

[0206] 1 浴槽

[0207] 2 样品架

[0208] 3 非水电解液二次电池用间隔件

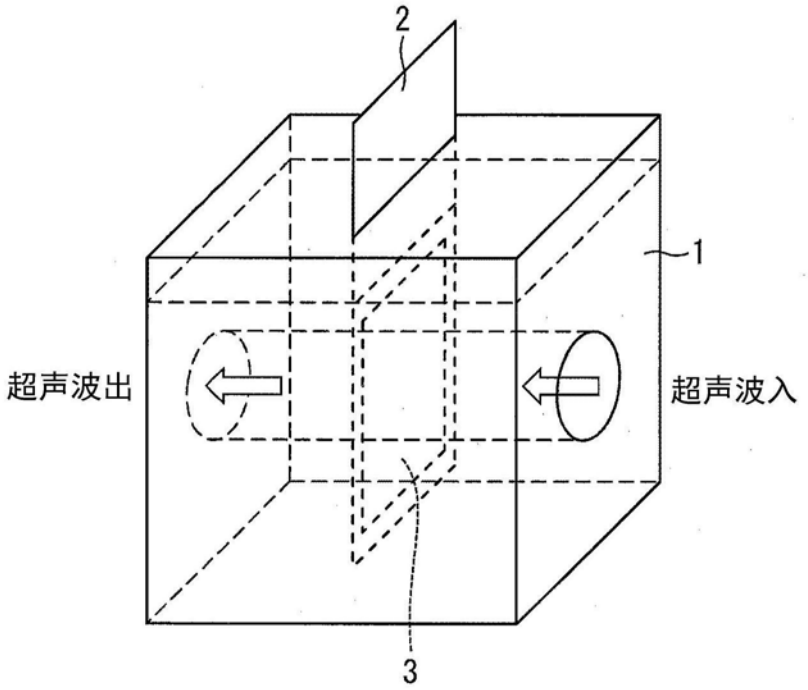
2
1
超声波出
超声波入
3

图1

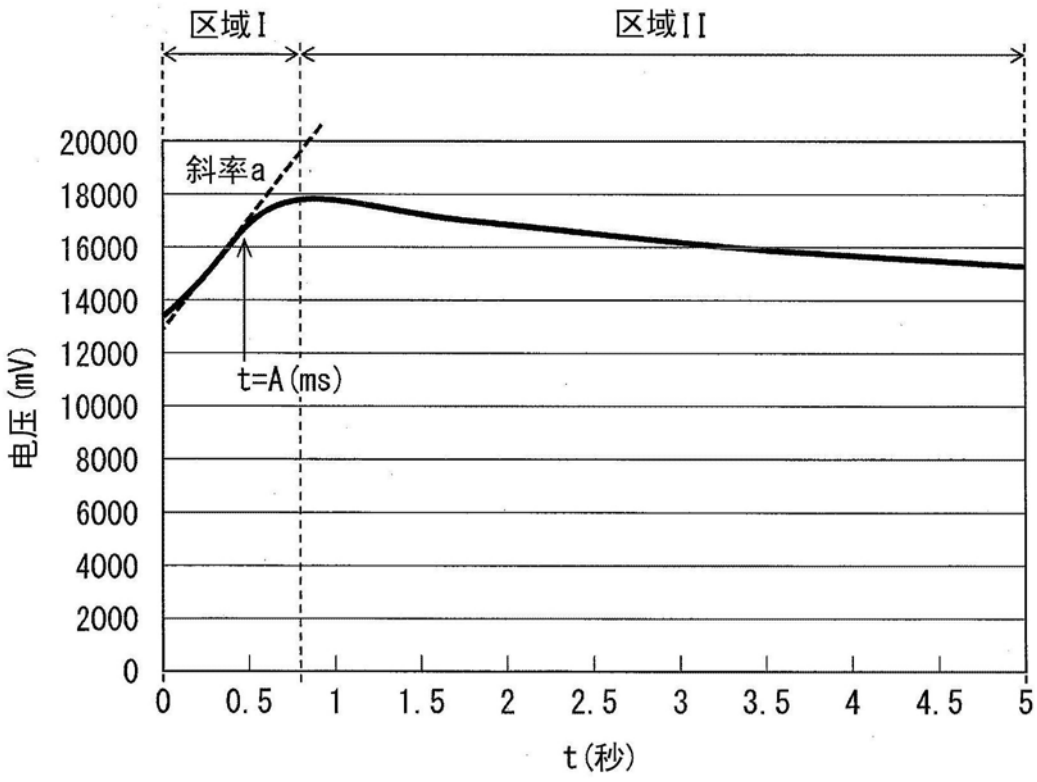
区域I
区域II
20000
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
斜率a
t=A(ms)
电压(mV)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
t(秒)

图2