

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-139972

(P2019-139972A)

(43) 公開日 令和1年8月22日(2019.8.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0567 (2010.01)	H O 1 M 10/0567	5 H O 2 1
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	5 H O 2 9
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M 2/16	P

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2018-22485 (P2018-22485)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成30年2月9日 (2018.2.9)		住友化学株式会社
			東京都中央区新川二丁目27番1号
		(74) 代理人	100127498
			弁理士 長谷川 和哉
		(74) 代理人	100146329
			弁理士 鶴田 健太郎
		(72) 発明者	柏崎 栄子
			大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9
			8号 住友化学株式会社内
		(72) 発明者	米山 賢史
			愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学
			株式会社内
		Fターム(参考)	5H021 CC02 EE04 HH00 HH01
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】ハイレート放電後の充電容量の低下を抑制できる非水電解液二次電池の提供。

【解決手段】ブロッキング試験で測定される剥離強度が0.2N以上であり、前記ブロッキング試験前後における突刺強度の変化率が15%以下であるポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータと、所定の添加剤を0.5ppm以上、300ppm以下含有する非水電解液と、を備える非水電解液二次電池。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータと、非水電解液と、を備え、

前記ポリオレフィン多孔質フィルムは、ブロッキング試験にて測定される剥離強度が 0 . 2 N 以上であり、

前記ポリオレフィン多孔質フィルムは、前記ブロッキング試験前の突刺強度に対する、前記ブロッキング試験後の突刺強度の変化率が 1 5 % 以下であり、

前記非水電解液は、下記式 (A) で表されるイオン電導度低下率 L が 1 . 0 % 以上、 6 . 0 % 以下である添加剤を 0 . 5 p p m 以上、 3 0 0 p p m 以下含有する、非水電解液二次電池。

10

$$L = (L A - L B) / L A \cdots (A)$$

(式 (A) 中、 L A は、エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジエチルカーボネート = 3 / 5 / 2 (体積比) の割合で含む混合溶媒に、 L i P F ₆ の濃度が 1 m o l / L となるように L i P F ₆ を溶解させた参照用電解液のイオン電導度 (m S / c m) を表し、

L B は、前記参照用電解液に、添加剤を 1 . 0 重量 % 溶解させた電解液のイオン電導度 (m S / c m) を表す。

前記ブロッキング試験は、 8 0 m m × 8 0 m m の 2 枚の前記ポリオレフィン多孔質フィルムを、 1 0 0 m m × 1 0 0 m m の治具で挟み込み、 3 . 5 k g の荷重をかけながら 1 3 3 ± 1 の雰囲気下で 3 0 分静置した後、前記荷重を取り除き、室温まで冷却した後に、 2 7 m m × 8 0 m m の試験片に切り出し、当該試験片に対して 1 0 0 m m / m i n の条件で剥離強度を測定する試験である。)

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

非水電解液二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高いためパーソナルコンピュータ、携帯電話、携帯情報端末などに用いる電池として広く使用され、また最近では電動工具、掃除機等の民生用の電池および車載用の電池として開発が進められている。

30

【 0 0 0 3 】

非水電解液二次電池として、例えば、特許文献 1 に記載されたようなポリオレフィンを主成分とする多孔質フィルム (多孔質膜) を備える非水電解液二次電池が知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 1 3 0 9 0 0 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

上述の電池、特に電動工具、掃除機等の民生用の電池および車載用の電池等において、作動時に、ハイレート放電 (例えば、民生用の電池の場合は 5 C 放電、車載用の電池の場合は 1 0 C 放電) を行うことが必要となる場合がある。

【 0 0 0 6 】

ここで、特許文献 1 に開示されたような従来の多孔質膜からなる非水電解液二次電池用セパレータを備える非水電解液二次電池においては、上述のハイレート放電後に充電容量が低下するといった問題があった。

50

【 0 0 0 7 】

本発明の一態様は、このような問題点に鑑みなされたものであって、ハイレート放電後の充電容量の低下が抑制された非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は、以下の〔 1 〕に示す発明を含む。

〔 1 〕ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータと、非水電解液と、を備え、

前記ポリオレフィン多孔質フィルムは、ブロッキング試験で測定される剥離強度が 0 . 2 N 以上であり、

前記ポリオレフィン多孔質フィルムは、前記ブロッキング試験前の突刺強度に対する、前記ブロッキング試験後の突刺強度の変化率が 1 5 % 以下であり、

前記非水電解液は、下記式 (A) で表されるイオン電導度低下率 L が 1 . 0 % 以上、 6 . 0 % 以下である添加剤を 0 . 5 p p m 以上、 3 0 0 p p m 以下含有する、非水電解液二次電池。

【 0 0 0 9 】

$$L = (L A - L B) / L A \cdots (A)$$

(式 (A) 中、 $L A$ は、エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート / ジエチルカーボネート = 3 / 5 / 2 (体積比) の割合で含む混合溶媒に、 $L i P F_6$ の濃度が 1 m o l / L となるように $L i P F_6$ を溶解させた参照用電解液のイオン電導度 (m S / c m) を表し、

$L B$ は、前記参照用電解液に、添加剤を 1 . 0 重量 % 溶解させた電解液のイオン電導度 (m S / c m) を表す。

【 0 0 1 0 】

前記ブロッキング試験は、8 0 m m × 8 0 m m の 2 枚の前記ポリオレフィン多孔質フィルムを、1 0 0 m m × 1 0 0 m m の治具で挟み込み、3 . 5 k g の荷重をかけながら $1 3 3 \pm 1$ の雰囲気下で 3 0 分静置した後、前記荷重を取り除き、室温まで冷却した後に、2 7 m m × 8 0 m m の試験片に切り出し、当該試験片に対して 1 0 0 m m / m i n の条件で剥離強度を測定する試験である。)

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、ハイレート放電後の充電容量の低下を抑制することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

本発明の一実施形態に関して以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「 A ~ B 」は、「 A 以上、 B 以下」を意味する。

【 0 0 1 3 】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、後述する非水電解液二次電池用セパレータ、および後述する非水電解液を備える。本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池を構成する部材について以下に詳述する。

【 0 0 1 4 】

〔非水電解液二次電池用セパレータ〕

本発明の一実施形態における非水電解液二次電池用セパレータは、ポリオレフィン多孔質フィルムを含む。前記ポリオレフィン多孔質フィルムは、その内部に連結した細孔を多数有しており、一方の面から他方の面に気体や液体を通過させることが可能となっている

10

20

30

40

50

。ここで、「ポリオレフィン多孔質フィルム」とは、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする多孔質フィルムを意味する。「ポリオレフィン系樹脂を主成分とする」とは、具体的には、多孔質フィルムに占めるポリオレフィン系樹脂の割合が、多孔質フィルムを構成する材料全体の50体積%以上であることを意味する。当該割合は、好ましくは90体積%以上であり、より好ましくは95体積%以上である。

【0015】

また、本発明の一実施形態における非水電解液二次電池用セパレータは、前記ポリオレフィン多孔質フィルムのみからなるセパレータであってもよいし、前記ポリオレフィン多孔質フィルムに加えて、さらに多孔質層を備える積層セパレータであってもよい。すなわち、前記ポリオレフィン多孔質フィルムは、単独で非水電解液二次電池用セパレータとなり得、また、非水電解液二次電池用セパレータである積層セパレータの基材となり得る。

10

【0016】

前記ポリオレフィン系樹脂には、重量平均分子量が $3 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ の高分子量成分が含まれていることがより好ましい。特に、ポリオレフィン系樹脂に重量平均分子量が100万以上の高分子量成分が含まれていると、前記ポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータの強度が向上するのでより好ましい。

【0017】

前記ポリオレフィン系樹脂としては、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂である、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単量体が重合されてなる単独重合体（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン）または共重合体（例えば、エチレン-プロピレン共重合体）が挙げられる。

20

【0018】

ポリオレフィン多孔質フィルムは、これらのポリオレフィン系樹脂を単独にて含んでもよく、これらのポリオレフィン系樹脂の2種以上を含んでもよい。このうち、過大電流が流れることをより低温で阻止（シャットダウン）することができるため、ポリエチレンを含むことが好ましく、特に、エチレンを主体とする高分子量のポリエチレンを含むことが好ましい。なお、ポリオレフィン多孔質フィルムは、当該フィルムの機能を損なわない範囲で、ポリオレフィン以外の成分を含んでもよい。

【0019】

前記ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン（エチレン- α -オレフィン共重合体）、重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレン等が挙げられる。このうち、重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンがさらに好ましい。また、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ の高分子量成分が含まれていることがさらに好ましい。

30

【0020】

前記ポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚は、特に限定されないが、好ましくは20 μ m以下である。より好ましくは16 μ m以下であり、さらに好ましくは11 μ m以下である。また、前記膜厚は、好ましくは4 μ m以上であり、より好ましくは5 μ m以上であり、さらに好ましくは6 μ m以上である。すなわち、前記膜厚は、好ましくは4 μ m以上20 μ m以下である。前記ポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚が4 μ m以上であれば、電池の内部短絡を十分に防止することができる。一方、前記ポリオレフィン多孔質フィルムの膜厚が20 μ m以下であれば、非水電解液二次電池の大型化を防ぐことができる。

40

【0021】

前記ポリオレフィン多孔質フィルムの単位面積当たりの重量目付は、通常、4 ~ 20 g / m²であり、4 ~ 12 g / m²が好ましく、5 ~ 10 g / m²がより好ましい。前記重量目付が4 ~ 20 g / m²であれば、電池の、重量エネルギー密度および体積エネルギー密度を高くすることができる。

【0022】

前記ポリオレフィン多孔質フィルムの透気度は、通常、ガーレ値で30 ~ 500 sec / 100 mLの範囲であり、好ましくは、50 ~ 300 sec / 100 mLの範囲である

50

。前記透気度が $30 \sim 500 \text{ sec} / 100 \text{ mL}$ の範囲であれば、ポリオレフィン多孔質フィルムは、十分なイオン透過性を示す。

【0023】

前記ポリオレフィン多孔質フィルムの空隙率は、 $20 \text{ 体積} \% \sim 80 \text{ 体積} \%$ であることが好ましく、 $30 \sim 75 \text{ 体積} \%$ であることがより好ましい。前記空隙率が $20 \text{ 体積} \% \sim 80 \text{ 体積} \%$ であれば、電解液の保持量を高めると共に、過大電流が流れることをより確実に阻止（シャットダウン）する機能を得ることができる。

【0024】

前記ポリオレフィン多孔質フィルムが有する細孔の孔径は、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.14 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。前記細孔の孔径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下であれば、十分なイオン透過性を有し、かつ、電極を構成する粒子の入り込みを防止することができる。

10

【0025】

〔ブロッキング試験、剥離強度、突刺強度の変化率〕

本発明の一実施形態におけるポリオレフィン多孔質フィルムは、JIS K 6404 - 14 に準拠したブロッキング試験で測定された剥離強度が 0.2 N 以上であり、 0.3 N 以上であることが好ましく、 0.35 N 以上であることがより好ましい。また、前記剥離強度は、通常、 2 N 以下であり、 1 N 以下であってもよい。ここで、ブロッキング試験は、 $80 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ の 2 枚のポリオレフィン多孔質フィルムを、 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ の治具で挟み込み、 3.5 kg の荷重をかけながら 133 ± 1 の雰囲気下で 30 分静置した後、荷重を取り除き、室温まで冷却した後に、 $100 \text{ mm} / \text{min}$ の条件でオートグラフによって剥離強度を測定する試験である。

20

【0026】

上記剥離強度は、支持基板等を用いることなく、重ね合わされた 2 枚のポリオレフィン多孔質フィルムのそれぞれの端部を治具（チャック部）で挟み、剥離前のポリオレフィン多孔質フィルム面に対して 90° 方向に互いに反対方向に引っ張ることによって剥離強度を測定する、いわゆる T 型剥離試験を用いて測定される。

【0027】

上記 T 型剥離試験は、JIS K 6854 - 3 に準拠した方法にて実施される。具体的には、上述の室温まで冷却した後のポリオレフィン多孔質フィルムを $27 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ に切り出し、試験片を作製する。続いて、上記試験片を構成する 2 枚のポリオレフィン多孔質フィルムのそれぞれの短軸全体を装置チャック部で挟み、互いに反対方向に引っ張ることで長軸方向に剥離を行い、その剥離強度を測定する。

30

【0028】

なお、剥離開始後の剥離強度は、一般的に、剥離開始直後は、時間経過と共に増大し、その後、剥がれ終わる直前まで、ほぼ一定の値となる（平坦化）。ここで、剥離強度の測定値は、剥離開始後に剥離強度が平坦化してから剥がれ終わる前までの剥離強度の平均値である。

【0029】

ブロッキング試験で測定される剥離強度は、ポリオレフィン多孔質フィルムの孔の構造の緻密性に関係している。具体的には、当該緻密性が高いほど剥離強度も高くなる。そのため、ブロッキング試験で測定される剥離強度が 0.2 N 以上である場合、ポリオレフィン多孔質フィルムの孔の構造が緻密であることを意味する。

40

【0030】

本発明の一実施形態における前記ポリオレフィン多孔質フィルムは、ブロッキング試験で測定される剥離強度が 0.2 N 以上であり、その緻密性が高いことから、面方向の均一性が高い。よって、本発明の一実施形態における非水電解液二次電池では、ハイレート放電による電極面方向の容量の不均一化が抑制され、ハイレート放電後の再充電時の面方向の不均一化の是正が可能となる。その結果、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池のハイレート放電後の充電容量の低下を抑制することができると考えられる。

50

【0031】

また、前記ポリオレフィン多孔質フィルムは、前記ブロッキング試験の前後における突刺強度の変化率が15%以下であり、10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましい。また、前記突刺強度の変化率は、通常、0.1%以上であり、1%以上であってもよい。ここで、突刺強度は、径1mm、先端0.5Rのピンを200mm/minで突き刺したときの最大応力(gf)により測定される。また、突刺強度の変化率は、ブロッキング試験前の突刺強度に対するブロッキング試験後の突刺強度の変化率の絶対値を示しており、 $100 \times |(\text{ブロッキング試験後の突刺強度}) - (\text{ブロッキング試験前の突刺強度})| / (\text{ブロッキング試験前の突刺強度})$ で表される。

【0032】

突刺強度の変化率の大きさは、ブロッキング試験の前後で膜形状に生じた変化量に比例する。ブロッキング試験の荷重による膜形状の変化量は、ポリオレフィン多孔質フィルムの網目を構成している構造の強度に起因している。当該突刺強度の変化率が小さいほど、当該網目を構成している構造の強度が強い。

【0033】

前記ブロッキング試験の前後における突刺強度の変化率が15%以下である場合、ハイレート放電による前記ポリオレフィン多孔質フィルムの変形および電極面方向の不均一化を抑制することができる。その結果、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池のハイレート放電後の充電容量の低下を抑制することができる。

【0034】

なお、セパレータの突刺強度は、2N以上が好ましく、3N以上がより好ましい。突刺強度が小さすぎると、電池組立プロセスの正負極とセパレータとの積層捲回操作、捲回群の圧縮操作、または電池に外部から圧力がかけられた場合等において、正負極活物質粒子によってセパレータが突き破られ、正負極が短絡するおそれがある。

【0035】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池において、組み立て時にポリオレフィン多孔質フィルムに加えられる圧力は、通常、当該ポリオレフィン多孔質フィルムの内部構造にほとんど影響を与えない程度である。従って、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池において、組み立て前後にて、前記ポリオレフィン多孔質フィルムの内部構造(孔の構造の緻密性、網目を構成している構造の強度、等)は変動しない。よって、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池の組み立て前のポリオレフィン多孔質フィルムの「剥離強度」および「突刺強度の変化率」は、前記非水電解液二次電池内部のポリオレフィン多孔質フィルム(組み立て直後)の「剥離強度」および「突刺強度の変化率」とほぼ同一の値となる。

【0036】

[ポリオレフィン多孔質フィルムの製造方法]

前記ポリオレフィン多孔質フィルムの製造方法は特に限定されるものではない。例えば、熱可塑性樹脂に炭酸カルシウムまたは可塑剤等の孔形成剤を加えてフィルム成形した後、該孔形成剤を適当な溶媒で除去する方法で得られたシートを、延伸することで、ポリオレフィン多孔質フィルムを製造すればよい。ここで、延伸時の熱固定温度を調整することで、前記のブロッキング試験で測定される剥離強度が0.2N以上であり、かつ、ブロッキング試験前後の突刺強度の変化率が15%以下であるポリオレフィン多孔質フィルムを製造することができる。具体的には、熱固定温度を上げることで、前記のブロッキング試験で測定される剥離強度を高めることができるとともに、突刺強度の変化率を低く抑えることができる。なお、延伸時の熱固定温度は、ポリオレフィン多孔質フィルムを構成する樹脂材料に応じて適宜設定される。

【0037】

具体的には、例えば、ポリオレフィン多孔質フィルムが、超高分子量ポリエチレン及び重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン樹脂から形成されてなる場合には、以下に示すような工程を含む方法により製造することが好ましい。

- (1) 超高分子量ポリエチレン100重量部と、重量平均分子量1万以下の低分子量ポリオレフィン5～200重量部と、炭酸カルシウム等の孔形成剤100～400重量部とを混練してポリオレフィン樹脂組成物を得る工程
- (2) ポリオレフィン樹脂組成物を用いてシートを成形する工程
- (3) 工程(2)で得られたシート中から孔形成剤を除去する工程
- (4) 工程(3)で得られたシートを延伸してポリオレフィン多孔質フィルムを得る工程。

【0038】

[多孔質層]

前記多孔質層は、絶縁性であることが好ましい。多孔質層は、通常、樹脂を含んでなる樹脂層であり、好ましくは、耐熱層または接着層である。多孔質層を構成する樹脂は、電池の電解液に不溶であり、また、その電池の使用範囲において電気化学的に安定であることが好ましい。

10

【0039】

多孔質層は、必要に応じて、前記ポリオレフィン多孔質フィルムの片面または両面に積層され、積層セパレータを構成する。前記ポリオレフィン多孔質フィルムの片面のみに多孔質層が積層される場合には、当該多孔質層は、好ましくは、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池において、前記ポリオレフィン多孔質フィルムにおける正極と対向する面に積層され、より好ましくは、正極と接する面に積層される。

20

【0040】

多孔質層を構成する樹脂としては、例えば、ポリオレフィン；(メタ)アクリレート系樹脂；含フッ素樹脂；ポリアミド系樹脂；ポリイミド系樹脂；ポリエステル系樹脂；ゴム類；融点またはガラス転移温度が180以上の樹脂；水溶性ポリマー等が挙げられる。

【0041】

上述の樹脂のうち、ポリオレフィン、ポリエステル系樹脂、アクリレート系樹脂、含フッ素樹脂、ポリアミド系樹脂および水溶性ポリマーが好ましい。ポリアミド系樹脂としては、全芳香族ポリアミド(アラミド樹脂)が好ましい。ポリエステル系樹脂としては、ポリアリレートおよび液晶ポリエステルが好ましい。

【0042】

多孔質層は、微粒子を含んでもよい。本明細書における微粒子とは、一般にフィラーと称される有機微粒子または無機微粒子のことである。従って、多孔質層が微粒子を含む場合、多孔質層に含まれる上述の樹脂は、微粒子同士、並びに微粒子と多孔質フィルムとを結着させるバインダー樹脂としての機能を有することとなる。また、前記微粒子は、絶縁性微粒子が好ましい。

30

【0043】

多孔質層に含まれる有機微粒子としては、樹脂からなる微粒子が挙げられる。

【0044】

多孔質層に含まれる無機微粒子としては、具体的には、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、シリカ、ハイドロタルサイト、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、ペーマイト、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、窒化チタン、アルミナ(酸化アルミニウム)、窒化アルミニウム、マイカ、ゼオライトおよびガラス等の無機物からなるフィラーが挙げられる。これらの無機微粒子は、絶縁性微粒子である。前記微粒子は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0045】

前記微粒子のうち、無機物からなる微粒子が好適であり、シリカ、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、マイカ、ゼオライト、水酸化アルミニウム、またはペーマイト等の無機酸化物からなる微粒子がより好ましく、シリカ、酸化マグネシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、ペーマイトおよびアルミナからなる群から選択さ

50

れる少なくとも１種の微粒子がさらに好ましく、アルミナが特に好ましい。

【００４６】

多孔質層における微粒子の含有量は、多孔質層の１～９９体積％であることが好ましく、５～９５体積％であることがより好ましい。微粒子の含有量を前記範囲とすることにより、微粒子同士の接触によって形成される空隙が、樹脂等によって閉塞されることが少なくなる。よって、十分なイオン透過性を得ることができると共に、単位面積当たりの目付を適切な値にすることができる。

【００４７】

微粒子は、粒径または比表面積が互いに異なる２種類以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【００４８】

多孔質層の厚さは、積層セパレータの片面あたり、０．５～１５μmであることが好ましく、２～１０μmであることがより好ましい。多孔質層の厚さが０．５μm未満であると、電池の破損等による内部短絡を十分に防止することができない場合がある。また、多孔質層における電解液の保持量が低下する場合がある。一方、多孔質層の厚さが１５μmを超えると、電池特性が低下する場合がある。

【００４９】

多孔質層の単位面積当たりの重量目付（片面あたり）は、１～２０g/m²であることが好ましく、４～１０g/m²であることがより好ましい。

【００５０】

また、多孔質層の１平方メートルあたりに含まれる多孔質層構成成分の体積（片面あたり）は、０．５～２０cm³であることが好ましく、１～１０cm³であることがより好ましく、２～７cm³であることがさらに好ましい。

20

【００５１】

多孔質層の空隙率は、十分なイオン透過性を得ることができるよう、２０～９０体積％であることが好ましく、３０～８０体積％であることがより好ましい。また、多孔質層が有する細孔の孔径は、電極を構成する粒子の細孔への入り込みを防止するという観点から、３μm以下であることが好ましく、１μm以下であることがより好ましい。

【００５２】

〔積層セパレータ〕

本発明の一実施形態における積層セパレータ（以下、「積層体」とも称する）は、前記ポリオレフィン多孔質フィルムおよび多孔質層を備え、好ましくは、前記ポリオレフィン多孔質フィルムの片面または両面に上述の多孔質層が積層された構成を備える。

30

【００５３】

本発明の一実施形態における積層体の膜厚は、５．５μm～４５μmであることが好ましく、６μm～２５μmであることがより好ましい。

【００５４】

本発明の一実施形態における積層体の透気度は、ガーレ値で３０～１０００sec/１００mLであることが好ましく、５０～８００sec/１００mLであることがより好ましい。

40

【００５５】

尚、積層セパレータに含まれるポリオレフィン多孔質フィルムの、前記ブロッキング試験で測定される剥離強度、前記ブロッキング試験前の突刺強度、及び前記ブロッキング試験後の突刺強度等の物性は、積層セパレータから多孔質層を剥離除去することで測定することができる。

【００５６】

本発明の一実施形態における積層セパレータは、前記ポリオレフィン多孔質フィルムおよび多孔質層の他に、必要に応じて、さらに耐熱層や接着層、保護層等の公知の層（多孔質層など）を、本発明の目的を損なわない範囲で含んでもよい。

【００５７】

50

〔多孔質層、積層体の製造方法〕

本発明の一実施形態における多孔質層および積層体の製造方法としては、例えば、後述する塗工液を前記ポリオレフィン多孔質フィルムの表面に塗布し、乾燥させることによって多孔質層を析出させる方法が挙げられる。

【0058】

なお、前記塗工液を前記ポリオレフィン多孔質フィルムの表面に塗布する前に、当該ポリオレフィン多孔質フィルムの塗工液を塗布する表面に対して、必要に応じて親水化処理を行うことができる。

【0059】

本発明の一実施形態における多孔質層および積層体の製造方法に使用される塗工液は、通常、上述の多孔質層に含まれ得る樹脂を溶媒に溶解させると共に、上述の多孔質層に含まれ得る微粒子を分散させることにより調製され得る。ここで、樹脂を溶解させる溶媒は、微粒子を分散させる分散媒を兼ねている。ここで、樹脂は溶媒に溶解せずエマルションとして含まれていてもよい。

【0060】

前記溶媒（分散媒）は、ポリオレフィン多孔質フィルムに悪影響を及ぼさず、前記樹脂を均一かつ安定に溶解し、前記微粒子を均一かつ安定に分散させるものであることが好ましい。前記溶媒（分散媒）としては、具体的には、例えば、水および有機溶媒が挙げられる。前記溶媒は、１種類のみを用いてもよく、２種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0061】

塗工液は、所望の多孔質層を得るのに必要な樹脂固形分（樹脂濃度）および微粒子量等の条件を満足することができれば、どのような方法で形成されてもよい。塗工液の形成方法としては、具体的には、例えば、機械攪拌法、超音波分散法、高圧分散法、メディア分散法等が挙げられる。また、前記塗工液は、本発明の目的を損なわない範囲で、前記樹脂および微粒子以外の成分として、分散剤、可塑剤、界面活性剤、pH調整剤等の添加剤を含んでいてもよい。尚、添加剤の添加量は、本発明の目的を損なわない範囲であればよい。

【0062】

塗工液のポリオレフィン多孔質フィルムへの塗布方法、つまり、ポリオレフィン多孔質フィルムの表面への多孔質層の形成方法は、特に制限されるものではない。多孔質層の形成方法としては、例えば、塗工液をポリオレフィン多孔質フィルムの表面に直接塗布した後、溶媒（分散媒）を除去する方法；塗工液を適当な支持体に塗布し、溶媒（分散媒）を除去して多孔質層を形成した後、この多孔質層とポリオレフィン多孔質フィルムとを圧着させ、次いで支持体を剥がす方法；塗工液を適当な支持体に塗布した後、塗布面にポリオレフィン多孔質フィルムを圧着させ、次いで支持体を剥がした後に溶媒（分散媒）を除去する方法等が挙げられる。

【0063】

塗工液の塗布方法としては、従来公知の方法を採用することができ、具体的には、例えば、グラビアコーター法、ディップコーター法、バーコーター法、およびダイコーター法等が挙げられる。

【0064】

溶媒（分散媒）の除去方法は、乾燥による方法が一般的である。また、塗工液に含まれる溶媒（分散媒）を他の溶媒に置換してから乾燥を行ってもよい。

【0065】

〔正極〕

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池に備えられる正極は、一般に非水電解液二次電池の正極として使用されるものであれば、特に限定されない。例えば、正極として、正極活物質およびバインダー樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造を備える正極シートを使用することができる。なお、前記活物質層は、更に導電剤を含んでもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

前記正極活物質としては、例えば、リチウムイオンまたはナトリウムイオン等の金属イオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料が挙げられる。当該材料としては、具体的には、例えば、V、Mn、Fe、CoおよびNi等の遷移金属を少なくとも1種類含んでいるリチウム複合酸化物が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

前記導電剤としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維および有機高分子化合物焼成体等の炭素質材料等が挙げられる。前記導電材は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 6 8 】

前記結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のフッ素系樹脂、アクリル樹脂、並びに、スチレンブタジエンゴムが挙げられる。なお、結着剤は、増粘剤としての機能も有している。

【 0 0 6 9 】

前記正極集電体としては、例えば、Al、Niおよびステンレス等の導電体が挙げられる。中でも、薄膜に加工し易く、安価であることから、Alがより好ましい。

【 0 0 7 0 】

シート状の正極の製造方法としては、例えば、正極活物質、導電剤および結着剤を正極集電体上で加圧成型する方法；適当な有機溶剤を用いて正極活物質、導電剤および結着剤をペースト状にした後、当該ペーストを正極集電体に塗工し、乾燥した後に加圧して正極集電体に固着する方法；等が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

〔 負 極 〕

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池に備えられる負極としては、一般に非水電解液二次電池の負極として使用されるものであれば、特に限定されない。例えば、負極として、負極活物質およびバインダー樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造を備える負極シートを使用することができる。なお、前記活物質層は、更に導電剤を含んでもよい。

【 0 0 7 2 】

前記負極活物質としては、例えば、リチウムイオンまたはナトリウムイオン等の金属イオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料が挙げられる。当該材料としては、例えば、炭素質材料等が挙げられる。炭素質材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、および熱分解炭素類等が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

前記負極集電体としては、例えば、Cu、Niおよびステンレス等が挙げられ、リチウムと合金を作り難く、かつ薄膜に加工し易いことから、Cuがより好ましい。

【 0 0 7 4 】

シート状の負極の製造方法としては、例えば、負極活物質を負極集電体上で加圧成型する方法；適当な有機溶剤を用いて負極活物質をペースト状にした後、当該ペーストを負極集電体に塗工し、乾燥した後に加圧して負極集電体に固着する方法；等が挙げられる。前記ペーストには、好ましくは前記導電剤、および、前記結着剤が含まれる。

【 0 0 7 5 】

〔 非水電解液 〕

本発明の一実施形態における非水電解液は、下記式(A)で表されるイオン電導度低下率Lが1.0%以上、6.0%以下である添加剤を0.5ppm~300ppm含有する。

$$L = (L_A - L_B) / L_A \cdots (A)$$

式(A)中、 L_A は、エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート/ジエチルカーボネート=3/5/2(体積比)の割合で含む混合溶媒に、 $LiPF_6$ の濃度が1mol/Lとなるように $LiPF_6$ を溶解させた参照用電解液のイオン電導度(mS/cm)

10

20

30

40

50

を表し、LBは、前記参照用電解液に、添加剤を1.0重量%溶解させた電解液のイオン電導度(mS/cm)を表す。

【0076】

前記添加剤は、前記要件(式(A)で表されるイオン電導度低下率Lが1.0%以上、6.0%以下であること)を充足する化合物であれば特に限定されない。前記要件を充足する化合物としては、具体的には、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート]、トリエチルフォスフェイト、ビニレンカーボネート、プロパンサルトン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、6-[3-(3-tert-Butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propoxy]-2,4,8,10-tetra-tert-butyl dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin、リン酸トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)、2-[1-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-pentylphenyl)ethyl]-4,6-di-tert-pentylphenyl acrylate、ジブチルヒドロキシルエン等を挙げることができる。

10

【0077】

本発明の一実施形態における非水電解液は、一般に非水電解液二次電池に使用される非水電解液と同様に、電解質と有機溶媒とを含む。前記電解質としては、例えば、LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、Li₂B₁₀Cl₁₀、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩およびLiAlCl₄等のリチウム塩、等の金属塩が挙げられる。前記電解質は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0078】

前記非水電解液を構成する有機溶媒としては、例えば、カーボネート類、エーテル類、エステル類、ニトリル類、アミド類、カーバメート類および含硫黄化合物、並びにこれらの有機溶媒にフッ素基が導入されてなる含フッ素有機溶媒等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。前記有機溶媒は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0079】

前記有機溶媒は、前記参照用電解液と同様に、エチレンカーボネート等の環状化合物とエチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状化合物とを含む混合溶媒であることが好ましい。前記混合溶媒は、前記環状化合物と、前記鎖状化合物とを、好ましくは環状化合物：鎖状化合物=2：8~4：6(体積比)の割合で含み、より好ましくは、2：8~3：7(体積比)の割合で含み、特に好ましくは3：7(体積比)の割合で含む。なお、環状化合物：鎖状化合物=3：7(体積比)の割合にて混合した混合溶媒は、非水電解液二次電池の非水電解液に、特に一般に使用される有機溶媒である。

30

【0080】

本発明の一実施形態における添加剤は、前記参照用電解液のイオン伝導度を低下させるものである。

【0081】

本発明の一実施形態における添加剤を非水電解液に添加することにより、ハイレート放電後の充電容量の低下を抑制できる理由としては、例えば、以下の理由が考えられる。前記添加剤を添加することによって、前記非水電解液中のイオンの解離度が低下し得る。これにより、充放電時、特に高速で電池を作動させた際の、セパレータと電極との界面におけるイオンの枯渇が低減され得る。それによって、ハイレート放電後の充電容量の低下を抑制できる、と考えられる。

40

【0082】

電極近傍におけるイオンの枯渇を低減させるという観点から、前記非水電解液は、前記添加剤を0.5ppm以上含有し、20ppm以上含有することが好ましく、45ppm以上含有することがより好ましい。

50

【 0 0 8 3 】

一方、前記添加剤の含有量が過剰に多い場合、上述の電極近傍におけるイオンの枯渇を低減させることのみにとどまらず、非水電解液全体のイオンの解離度が過剰に低下し、非水電解液二次電池全体におけるイオンの流れが阻害され、かえってハイレート放電後の充電容量等の電池特性が低下すると考えられる。

【 0 0 8 4 】

上述の非水電解液二次電池全体におけるイオンの流れの阻害を抑制するとの観点から、前記非水電解液は、前記添加剤を 3 0 0 p p m 以下含有し、2 5 0 p p m 以下含有することが好ましく、1 8 0 p p m 以下含有することがより好ましい。

【 0 0 8 5 】

ここで、前記添加剤を 0 . 5 p p m 以上、3 0 0 p p m 以下含有する非水電解液を備える、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池においては、充放電を繰り返した際、特に高速で電池を作動させた際における電極（正極）付近のイオンの解離度は、電解質近傍の添加剤の量に強く影響を受ける。

【 0 0 8 6 】

従って、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、非水電解液の種類に関係なく、電極（正極）付近のイオンの解離度を好適に小さくすることができる。すなわち、当該非水電解液に含まれる電解質の種類、量、および、含まれる有機溶媒の種類に関係なく、前記添加剤を 0 . 5 p p m 以上、3 0 0 p p m 以下含有することにより、電極（正極）付近のイオンの解離度を好適に小さくすることができる。その結果、ハイレート放電後の充電容量の低下を抑制することができる。

【 0 0 8 7 】

すなわち、前記のとおり非水電解液二次電池用セパレータの「ブロッキング試験にて測定される剥離強度」および「ブロッキング試験前の突刺強度に対する、前記ブロッキング試験後の突刺強度の変化率」を適切な範囲に調整すると共に、非水電解液に含まれる添加剤のイオン伝導低下率および含有量を特定の範囲に調整することで、これらを備える非水電解液二次電池のハイレート放電後の充電容量の低下を大きく抑制することができる。

【 0 0 8 8 】

前記非水電解液における添加剤の含有量を 0 . 5 p p m 以上、3 0 0 p p m 以下に制御する方法は、特に限定されないが、例えば、後述する非水電解液二次電池の製造方法にて、非水電解液二次電池の筐体となる容器に注入する前記非水電解液に、前記添加剤を、その含有量が 0 . 5 p p m 以上、3 0 0 p p m 以下となるように、前もって溶解させる方法等を挙げることができる。

【 0 0 8 9 】

〔 非水電解液二次電池の製造方法 〕

本発明の一実施形態に係る非水二次電池の製造方法としては、従来公知の製造方法を採用することができる。従来公知の製造方法としては、例えば、前記正極、前記非水電解液二次電池用セパレータ、および負極をこの順で配置することにより非水電解液二次電池用部材を形成し、非水電解液二次電池の筐体となる容器に当該非水電解液二次電池用部材を入れ、次いで、当該容器内を前記非水電解液で満たした後、減圧しつつ密閉することにより、本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池を製造する方法を挙げることができる。

【 実施例 】

【 0 0 9 0 】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【 0 0 9 1 】

〔 測定方法 〕

実施例および比較例にて製造されたポリオレフィン多孔質フィルムの物性等、並びに、非水電解液二次電池のサイクル特性を、以下の方法を用いて測定した。

(1) ブロッキング試験

J I S K 6 4 0 4 - 1 4 に準拠して、以下の方法によりブロッキング試験を行った。ポリオレフィン多孔質フィルムから各辺が M D、T D に平行になるようにして 8 0 m m × 8 0 m m の試験サンプルを 2 枚切り出した。その後、当該 2 枚の試験サンプルを M D、T D の向きを揃えて重ねて、1 0 0 m m × 1 0 0 m m、厚み 3 m m の 2 枚のガラス基板に挟み、3 . 5 k g の荷重をかけ、1 3 3 ± 1 の雰囲気下で 3 0 分静置した。そして、荷重を取り除いてから室温まで放冷した。その後、試験サンプルを長辺が M D になるようにして 2 7 m m × 8 0 m m に切り出し、島津製作所製オートグラフ A G S - 5 0 N X により、1 0 0 m m / m i n の条件で T 型剥離試験を行い、剥離強度を測定した。剥離開始後に剥離強度が平坦化してから剥がれ終わる前までの剥離強度の平均値を剥離強度の測定値とした。なお、同一の試験サンプルにつき、3 回の測定を行い、平均値をとった。

10

【 0 0 9 2 】

(2) 突刺強度

ポリオレフィン多孔質フィルムを直径 1 2 m m のワッシャで固定し、ピンを 2 0 0 m m / m i n で突き刺したときの最大応力 (g f) を当該ポリオレフィン多孔質フィルムの突刺強度とした。ピンは、ピン径 1 m m、先端 0 . 5 R のものを使用した。そして、上記ブロッキング試験前の 1 枚のポリオレフィン多孔質フィルムについて測定した突刺強度に対する、ブロッキング試験後の 1 枚のポリオレフィン多孔質フィルムについて測定した突刺強度の変化率 (= 1 0 0 × | (ブロッキング試験後の突刺強度) - (ブロッキング試験前の突刺強度) | / (ブロッキング試験前の突刺強度)) を算出した。

20

【 0 0 9 3 】

(3) イオン伝導度低下率 (%)

エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートを 3 : 5 : 2 (体積比) で混合してなる混合溶媒に、L i P F ₆ を 1 m o l / L となるように溶解した液に、各添加剤を 1 % となるように添加して溶解した後、イオン伝導度 (m S / c m) を測定した。イオン電導度は株式会社堀場製作所製の電気伝導率計 (E S - 7 1) を用いて測定した。

イオン伝導度低下率は、下記式 (A) で表される。

【 0 0 9 4 】

$$L = (L A - L B) / L A \cdots (A)$$

30

L : イオン伝導度低下率 (%)

L A : 添加する前のイオン伝導度 (m S / c m)

L B : 添加後のイオン伝導度 (m S / c m)

(4) 非水電解液二次電池の電池特性

後述のようにして組み立てた非水電解液二次電池を、2 5 で電圧範囲 ; 4 . 1 ~ 2 . 7 V、電流値 ; 0 . 2 C の C C - C V 充電 (終止電流条件 0 . 0 2 C)、放電電流値 0 . 2 C の C C 放電 (1 時間率の放電容量による定格容量を 1 時間で放電する電流値を 1 C とする、以下も同様) を 1 サイクルとして、4 サイクルの初期充放電を 2 5 にて実施した。

【 0 0 9 5 】

40

ここで C C - C V 充電とは、設定した一定の電流で充電し、所定の電圧に到達後、電流を絞りながら、その電圧を維持する充電方法である。また C C 放電とは、設定した一定の電流で所定の電圧まで放電する方法であり、以下も同様である。

【 0 0 9 6 】

前記初期充放電を行った非水電解液二次電池に対して、充電電流値 1 C の C C - C V 充電 (終止電流条件 0 . 0 2 C)、放電電流値 0 . 2 C、1 C、5 C、1 0 C の順により C C 放電を実施した。各レートにつき充放電を 3 サイクル、5 5 にて実施した。このとき、電圧範囲は 2 . 7 V ~ 4 . 2 V とした。このとき、1 0 C 放電レート特性測定時の 3 サイクル目の 1 C 充電のときの充電容量を測定し、ハイレート放電後の充電容量とした。また、実施例、比較例にて製造した非水電解液二次電池の設計容量 (2 0 . 5 m A h) に対

50

するハイレート特性測定時の充電容量の割合（％）を算出した。以下において、上述の割合を、「充電容量維持率」と称する。

【 0 0 9 7 】

[実施例 1]

[非水電解液二次電池用セパレータの製造]

超高分子量ポリエチレン粉末（GUR 4032、ティコナ社製）を70重量％、重量平均分子量1000のポリエチレンワックス（FNP-0115、日本精織社製）30重量％準備した。この超高分子量ポリエチレンとポリエチレンワックスとの合計を100重量部として、フェノール系酸化防止剤1：0.4重量部、リン系酸化防止剤2：0.1重量部、ステアリン酸ナトリウム：1.3重量部を加え、更に全体積に対して38体積％となるように平均粒径0.1 μ mの炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製）を加えた。これらを粉末のままヘンシェルミキサーで混合した後、二軸混練機で熔融混練してポリオレフィン樹脂組成物とした。該ポリオレフィン樹脂組成物を表面温度が150℃のロールにて圧延し、シートを作製した。このシートを塩酸水溶液（塩酸4mol/L、非イオン系界面活性剤0.5重量％）に浸漬させることで炭酸カルシウムを除去し、原料ポリオレフィンシートを得た。続いて株式会社市金工業社製の一軸延伸型テンター式延伸機を用いて、熱固定領域の温度を120℃に設定して原料ポリオレフィンシートを105℃で6.2倍に延伸し、ポリオレフィン多孔質フィルムを得た。得られたポリオレフィン多孔質フィルムを非水電解液二次電池用セパレータ1とした。上述の測定方法にて測定した非水電解液二次電池用セパレータ1の物性を表1に示す。

10

20

【 0 0 9 8 】

[非水電解液二次電池の作製]

(正極の作製)

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ / 導電材 / PVDF（重量比92 / 5 / 3）をアルミニウム箔に塗布することにより製造された市販の正極を用いた。前記市販の正極を、正極活物質層が形成された部分の大きさが40mm×35mmであり、かつその外周に幅13mmで正極活物質層が形成されていない部分が残るように、アルミニウム箔を切り取って正極とした。正極活物質層の厚さは58 μ m、密度は2.50g/cm³であった。

30

【 0 0 9 9 】

(負極の作製)

黒鉛 / スチレン - 1,3 - ブタジエン共重合体 / カルボキシメチルセルロースナトリウム（重量比98 / 1 / 1）を銅箔に塗布することにより製造された市販の負極を用いた。前記市販の負極を、負極活物質層が形成された部分の大きさが50mm×40mmであり、かつその外周に幅13mmで負極活物質層が形成されていない部分が残るように、銅箔を切り取って負極とした。負極活物質層の厚さは49 μ m、の密度は1.40g/cm³であった。

40

【 0 1 0 0 】

(非水電解液の作製)

エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートを3：5：2（体積比）で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 の濃度が1mol/Lとなるように LiPF_6 を溶解して、電解液原液1（ Li^+ イオンを含む非プロトン性極性溶媒電解液）とした。

【 0 1 0 1 】

添加剤であるペンタエリトリールテトラキス[3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオナート]（イオン電導度低下率：4.0％）10.2mgにジエチルカーボネートを加え、溶解させて5mLとし、添加液1とした。90 μ Lの添加液1と1910 μ Lの電解液原液1とを混合し、非水電解液1とした。非水電解液1における添加剤の含有量を表1に示す。

50

【 0 1 0 2 】

(非水電解液二次電池の組み立て)

前記正極、前記負極および非水電解液二次電池用セパレータ 1 および非水電解液 1 を使用して、以下に示す方法にて非水電解液二次電池を製造した。製造した非水電解液二次電池を非水電解液二次電池 1 とした。

【0103】

ラミネートパウチ内で、前記正極、非水電解液二次電池用セパレータ 1、および負極をこの順で積層(配置)することにより、非水電解液二次電池用部材 1 を得た。このとき、正極の正極活物質層における主面の全部が、負極の負極活物質層における主面の範囲に含まれる(主面に重なる)ように、正極および負極を配置した。

【0104】

続いて、非水電解液二次電池用部材 1 を、予め作製していた、アルミニウム層とヒートシール層とが積層されてなる袋に入れ、さらにこの袋に非水電解液 1 を 0.23 mL 入れた。そして、袋内を減圧しつつ、当該袋をヒートシールすることにより、非水電解液二次電池 1 を作製した。

【0105】

その後、上述の方法にて得られた非水電解液二次電池 1 のハイレート放電後の充電容量の測定を行い、「充電容量維持率」を算出した。その結果を表 1 に示す。

【0106】

[実施例 2]

[非水電解液二次電池の作製]

(非水電解液の作製)

ジブチルヒドロキシトルエン(イオン電導度低下率: 5.3%) 10.3 mg にジエチルカーボネートを加えて溶かして 5 mL とし、添加液 2 とした。90 μ L の添加液 2 と 1910 μ L の電解液原液 1 を混合し、非水電解液 2 とした。非水電解液 2 における前記添加剤の含有量を表 1 に示す。

【0107】

(非水電解液二次電池の組み立て)

非水電解液 1 の代わりに、非水電解液 2 を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。作製した非水電解液二次電池を非水電解液二次電池 2 とした。

【0108】

その後、上述の方法にて得られた非水電解液二次電池 2 のハイレート放電後の充電容量の測定を行い、「充電容量維持率」を算出した。その結果を表 1 に示す。

【0109】

[実施例 3]

[非水電解液二次電池の作製]

(非水電解液の作製)

300 μ L の添加液 1 と 1700 μ L の電解液原液 1 を混合し、非水電解液 3 とした。非水電解液 3 における前記添加剤の含有量を表 1 に示す。

【0110】

(非水電解液二次電池の組み立て)

非水電解液 1 の代わりに、非水電解液 3 を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。作製した非水電解液二次電池を非水電解液二次電池 3 とした。

【0111】

その後、上述の方法にて得られた非水電解液二次電池 3 のハイレート放電後の充電容量の測定を行い、「充電容量維持率」を算出した。その結果を表 1 に示す。

【0112】

[実施例 4]

[非水電解液二次電池の作製]

10

20

30

40

50

(非水電解液の作製)

ビニレンカーボネート(イオン電導度低下率: 1.3%) 10.0 mg にジエチルカーボネートを加えて溶かして 5 mL とし、添加液 3 とした。90 μ L の添加液 3 と 1910 μ L の電解液原液 1 を混合し、非水電解液 4 とした。非水電解液 4 における前記添加剤の含有量を表 1 に示す。

【0113】

(非水電解液二次電池の組み立て)

非水電解液 1 の代わりに、非水電解液 4 を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。作製した非水電解液二次電池を非水電解液二次電池 4 とした。

10

【0114】

その後、上述の方法にて得られた非水電解液二次電池 4 のハイレート放電後の充電容量の測定を行い、「充電容量維持率」を算出した。その結果を表 1 に示す。

【0115】

[実施例 5]

[非水電解液二次電池用セパレータの製造]

超高分子量ポリエチレン粉末として、ティコナ社製の GUR 2024 を 68 重量%、重量平均分子量 1000 のポリエチレンワックス(FNP-0115、日本精細社製)を 32 重量%、熱固定領域の温度を 126 に設定した以外は実施例 1 と同様にして、ポリオレフィン多孔質フィルムを得た。得られたポリオレフィン多孔質フィルムを非水電解液二次電池用セパレータ 2 とした。上述の測定方法にて測定した非水電解液二次電池用セパレータ 2 の物性を、表 1 に示す。

20

【0116】

[非水電解液二次電池の作製]

(非水電解液二次電池の組み立て)

電解液二次電池用セパレータ 1 の代わりに、電解液二次電池用セパレータ 2 を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。作製した非水電解液二次電池を非水電解液二次電池 5 とした。

【0117】

その後、上述の方法にて得られた非水電解液二次電池 5 のハイレート放電後の充電容量の測定を行い、「充電容量維持率」を算出した。その結果を表 1 に示す。

30

【0118】

[実施例 6]

[非水電解液二次電池の作製]

(非水電解液の作製)

200 μ L の添加液 1 と 1800 μ L の電解液原液 1 を混合し、この液 100 μ L に電解液原液 1 を 900 μ L 加えて、添加液 4 とした。50 μ L の添加液 4 と 1950 μ L の電解液原液 1 を混合し、非水電解液 5 とした。非水電解液 5 における前記添加剤の含有量を表 1 に示す。

【0119】

40

(非水電解液二次電池の組み立て)

非水電解液 1 の代わりに、非水電解液 5 を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。作製した非水電解液二次電池を非水電解液二次電池 6 とした。

【0120】

その後、上述の方法にて得られた非水電解液二次電池 6 のハイレート放電後の充電容量の測定を行い、「充電容量維持率」を算出した。その結果を表 1 に示す。

【0121】

[実施例 7]

[非水電解液二次電池の作製]

50

(非水電解液の作製)

エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートを3:7(体積比)で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 の濃度が 1 mol/L となるように LiPF_6 を溶解して、電解液原液2とした。90 μL の添加液1と1910 μL の電解液原液2とを混合し、非水電解液6とした。非水電解液6における前記添加剤の含有量を表1に示す。

【0122】

(非水電解液二次電池の組み立て)

非水電解液1の代わりに、非水電解液6を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。作製した非水電解液二次電池を非水電解液二次電池7とした。

10

【0123】

その後、上述の方法にて得られた非水電解液二次電池7のハイレート放電後の充電容量の測定を行い、「充電容量維持率」を算出した。その結果を表1に示す。

【0124】

[実施例8]

[非水電解液二次電池の作製]

(非水電解液の作製)

エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートを4:4:2(体積比)で混合してなる混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/L となるように溶解して、電解液原液3とした。90 μL の添加液1と1910 μL の電解液原液3を混合し、非水電解液7とした。非水電解液7における前記添加剤の含有量を表1に示す。

20

【0125】

(非水電解液二次電池の組み立て)

非水電解液1の代わりに、非水電解液7を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。作製した非水電解液二次電池を非水電解液二次電池8とした。

【0126】

その後、上述の方法にて得られた非水電解液二次電池8のハイレート放電後の充電容量の測定を行い、「充電容量維持率」を算出した。その結果を表1に示す。

【0127】

30

[実施例9]

[非水電解液二次電池の作製]

(非水電解液の作製)

エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートを2:5:3(体積比)で混合してなる混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/L となるように溶解して、電解液原液4とした。90 μL の添加液1と1910 μL の電解液原液4を混合し、非水電解液8とした。非水電解液8における前記添加剤の含有量を表1に示す。

【0128】

(非水電解液二次電池の組み立て)

非水電解液1の代わりに、非水電解液8を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。作製した非水電解液二次電池を非水電解液二次電池9とした。

40

【0129】

その後、上述の方法にて得られた非水電解液二次電池9のハイレート放電後の充電容量の測定を行い、「充電容量維持率」を算出した。その結果を表1に示す。

【0130】

[比較例1]

[非水電解液二次電池の作製]

(非水電解液の作製)

トリス-(4-t-ブチル-2,6-ジ-メチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシア

50

ヌレイト（イオン電導度低下率：6.1%）10.8mgにジエチルカーボネートを加えて溶かして5mLとし、添加液5とした。90 μ Lの添加液5と1910 μ Lの電解液原液1を混合し、非水電解液9とした。非水電解液9における前記添加剤の含有量を表1に示す。

【0131】

（非水電解液二次電池の組み立て）

非水電解液1の代わりに、非水電解液9を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。作製した非水電解液二次電池を非水電解液二次電池10とした。

【0132】

その後、上述の方法にて得られた非水電解液二次電池10のハイレート放電後の充電容量の測定を行い、「充電容量維持率」を算出した。その結果を表1に示す。

【0133】

〔比較例2〕

〔非水電解液二次電池用セパレータの製造〕

熱固定領域の温度を115に設定した以外は実施例1と同様にして、ポリオレフィン多孔質フィルムを得た。得られたポリオレフィン多孔質フィルムを非水電解液二次電池用セパレータ3とした。上述の測定方法にて測定した非水電解液二次電池用セパレータ3の物性を表1に示す。

【0134】

〔非水電解液二次電池の作製〕

（非水電解液二次電池の組み立て）

電解液二次電池用セパレータ1の代わりに、電解液二次電池用セパレータ3を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。作製した非水電解液二次電池を非水電解液二次電池11とした。

【0135】

その後、上述の方法にて得られた非水電解液二次電池11のハイレート放電後の充電容量の測定を行い、「充電容量維持率」を算出した。その結果を表1に示す。

【0136】

〔比較例3〕

〔非水電解液二次電池の作製〕

（非水電解液の作製）

400 μ Lの添加液1と1600 μ Lの電解液原液1を混合し、非水電解液10とした。非水電解液10における前記添加剤の含有量を表1に示す。

【0137】

（非水電解液二次電池の組み立て）

非水電解液1の代わりに、非水電解液10を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。作製した非水電解液二次電池を非水電解液二次電池12とした。

【0138】

その後、上述の方法にて得られた非水電解液二次電池12のハイレート放電後の充電容量の測定を行い、「充電容量維持率」を算出した。その結果を表1に示す。

【0139】

〔比較例4〕

〔非水電解液二次電池の作製〕

（非水電解液二次電池の組み立て）

非水電解液1の代わりに、電解液原液1を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解液二次電池を作製した。作製した非水電解液二次電池を非水電解液二次電池13とした。

【0140】

10

20

30

40

50

その後、上述の方法にて得られた非水電解液二次電池１３のハイレート放電後の充電容量の測定を行い、「充電容量維持率」を算出した。その結果を表１に示す。

【０１４１】

[結論]

【０１４２】

【表１】

	ポリオレフィン 多孔質フィルム		非水電解液中 の添加剤		非水電解液二次電池	
	剥離強度 (N)	突刺強度の 変化率 (%)	イオン 伝導度 低下率 (%)	含有量 (ppm)	ハイレート放電後 の充電容量 (mAh)	充電容量 維持率 (%)
実施例１	0.20	12.4	4.0	90	16.93	82.6
実施例２	0.20	12.4	5.3	90	16.59	80.9
実施例３	0.20	12.4	4.0	300	16.82	82.0
実施例４	0.20	12.4	1.3	90	16.60	81.0
実施例５	0.38	4.1	4.0	90	16.09	78.5
実施例６	0.20	12.4	4.0	0.5	16.90	82.4
実施例７	0.20	12.4	4.0	90	16.86	82.2
実施例８	0.20	12.4	4.0	90	16.60	81.0
実施例９	0.20	12.4	4.0	90	16.94	82.6
比較例１	0.20	12.4	6.1	90	13.76	67.1
比較例２	0.16	18.4	4.0	90	14.74	71.9
比較例３	0.20	12.4	4.0	400	14.56	71.0
比較例４	0.20	12.4	—	—	13.04	63.6

【０１４３】

実施例１～９にて製造した非水電解液二次電池は、前記剥離強度が０．２Ｎ以上であり、かつ、前記突刺強度の変化率が１５％以下であるポリオレフィン多孔質フィルムを含む非水電解液二次電池用セパレータ、および、１．０重量％溶解させたときの参照用電解液のイオン伝導度低下率が１．０％以上、６．０％以下である添加剤を０．５ppm以上、３００ppm以下含有する非水電解液を備える。比較例１～４にて製造した非水電解液二次電池は、前記剥離強度および前記突刺強度の変化率、並びに、前記イオン伝導度低下率および前記添加剤の含有量のうちの１つが上述の範囲外である。表１に示す結果から、実施例１～９にて製造した非水電解液二次電池は、比較例１～４にて製造された非水電解液二次電池よりも、ハイレート放電後の充電容量維持率が高く、ハイレート放電後の充電容量の低下が抑制されていることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【０１４４】

本発明の一実施形態に係る非水電解液二次電池は、ハイレート放電後の充電容量の低下が抑制されている。従って、様々な用途、特に電動工具、掃除機等の民生用の電池および車載用電池等のハイレート放電を行うことが必要となる電池として好適に利用することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL06 AL07 AL08 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 DJ04 EJ12 HJ00 HJ01 HJ07 HJ10 HJ14 HJ20