



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114846692 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 02

(21) 申请号 202080089417.3

(22) 申请日 2020.10.15

(30) 优先权数据

2019-233120 2019.12.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.06.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/038924 2020.10.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/131256 JA 2021.07.01

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 澁谷聪 中山贵仁 内田修平

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

H01M 50/409 (2006.01)

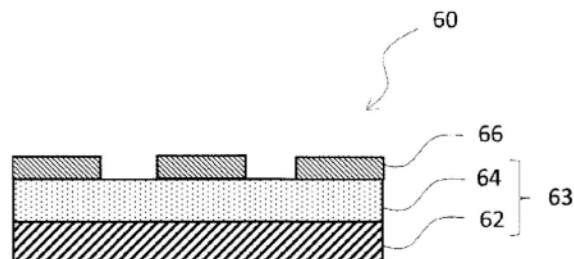
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池用分隔件及非水电解质二次电池

(57) 摘要

非水电解质二次电池用分隔件具备多孔基材、多孔基材上形成的耐热层、和耐热层表面上以点状存在的填料颗粒的集合体,前述填料颗粒为包含磷、硅、硼、氮、钾、钠、溴中的至少任一种的化合物颗粒,且从固相相变为液相或进行热分解的相变点为180℃~1000℃的范围。该非水电解质二次电池用分隔件电极能够抑制电池电阻的上升,并抑制钉刺试验中的电池的放热。



1. 一种非水电解质二次电池用分隔件,其具备分隔件基材、和所述分隔件基材表面上以点状存在的填料颗粒的集合体,

所述填料颗粒为包含磷、硅、硼、氮、钾、钠、溴中的至少任一种的化合物颗粒,且从固相相变为液相或进行热分解的相变点为 $180^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的范围。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用分隔件,其中,所述集合体相对于所述分隔件基材表面的覆盖率为90%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池用分隔件,其中,所述集合体相对于所述分隔件基材表面的覆盖率为30%以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的非水电解质二次电池用分隔件,其中,所述填料颗粒包含磷酸化合物、硅酸化合物、硼酸化合物、三聚氰胺盐化合物、钾盐化合物、钠盐化合物、芳香族溴化合物中的至少任一种。

5. 根据权利要求4所述的非水电解质二次电池用分隔件,其中,所述填料颗粒包含聚磷酸三聚氰胺、聚磷酸铵、三聚磷酸钠、硅酸钠、硼酸钠、柠檬酸钾一水合物、偏磷酸锂、磷酸钾、氰尿酸三聚氰胺、焦硫酸钾、氧化硼、亚乙基-1,2-双(五溴苯)、乙撑双四溴苯二甲酰亚胺、碳酸钾、碳酸钠中的至少任一种。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的非水电解质二次电池用分隔件,其中,所述集合体包含粘结材料,粘结材料包含聚偏二氟乙烯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、叔十二烷基硫醇、 α -甲基苯乙烯二聚物、甲基丙烯酸中的至少任一种。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的非水电解质二次电池用分隔件,其中,所述集合体包含无机颗粒,所述无机颗粒包含氧化铝、勃姆石、二氧化钛中的至少任一种。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的非水电解质二次电池用分隔件,其中,所述分隔件基材具有多孔基材、和所述多孔基材上设置的耐热层,所述耐热层包含无机颗粒,所述无机颗粒包含氧化铝、勃姆石、二氧化钛中的至少任一种。

9. 一种非水电解质二次电池,其具有正极、负极、和所述正极及所述负极之间配置的分隔件,

所述分隔件为权利要求1~8中任一项所述的非水电解质二次电池用分隔件。

非水电解质二次电池用分隔件及非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及非水电解质二次电池用分隔件及非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,作为高输出、高能量密度的二次电池,使锂离子在正极与负极之间移动而进行充放电的非水电解质二次电池被广泛利用。

[0003] 然而,作为用于确认电池的耐内部短路性的安全性评价试验,有钉刺试验。钉刺试验是指例如将钉刺入电池以模拟的方式发生内部短路,研究放热的程度来确认电池的安全性的试验。抑制这种钉刺时电池的放热在确保电池的安全性的方面是重要的。

[0004] 例如,专利文献1中公开了通过在正极和负极之间配置的分隔件中设置包含无机颗粒及碱性磷酸盐的多孔层,从而可以提供安全性优异的分隔件。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第6347580号公报

[0008] 专利文献2:日本专利第6016757号公报

发明内容

[0009] 本公开的一个方式的非水电解质二次电池用分隔件具备分隔件基材、和前述分隔件基材表面上以点状存在的填料颗粒的集合体,前述填料颗粒为包含磷、硅、硼、氮、钾、钠、溴中的至少任一种的化合物颗粒,且从固相相变为液相或进行热分解的相变点为 $180^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的范围。

[0010] 本公开的一个方式的非水电解质二次电池具有正极、负极、和前述正极及前述负极之间配置的分隔件,前述分隔件为前述非水电解质二次电池用分隔件。

[0011] 通过本公开,能够抑制电池电阻的上升,并抑制钉刺试验中的电池的放热。

附图说明

[0012] 图1为示出本实施方式的分隔件的构成的一例的示意性剖视图。

[0013] 图2为作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的示意性剖视图。

具体实施方式

[0014] 以下,基于附图对本公开中的实施方式进行说明。

[0015] 图1为示出本实施方式的分隔件的构成的一例的示意性剖视图。图1所示的分隔件60为非水电解质二次电池用分隔件。图1所示的分隔件60具备具有多孔基材62、和多孔基材62上形成的耐热层64的分隔件基材63。另外,图1所示的分隔件60具备耐热层64表面上以点状存在的填料颗粒的集合体66。但是,耐热层64并非必须,分隔件基材63也可以为多孔基材62。此时,集合体66在作为分隔件基材63的多孔基材62表面上以点状存在。另外,集合体66

可以配置于分隔件基材63的一面,也可配置于两面。无论在何种情况下,本实施方式的分隔件60的表面结构均形成具有分隔件基材表面的海区域、和集合体66的岛区域的海岛结构。集合体66由多个填料颗粒集合而成。

[0016] 构成集合体66的填料颗粒为包含磷、硅、硼、氮、钾、钠、溴中的至少任一种的化合物颗粒,且从固相相变为液相或进行热分解的相变点为 $180^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的范围。

[0017] 通过使用本实施方式的非水电解质二次电池用分隔件,钉刺试验中的电池温度的上升得到抑制。该机制尚不充分明确,但可推测如下。通过钉刺试验时的电池的放热、即将钉刺入电池以模拟的方式发生内部短路时的电池的放热,从而构成集合体66的填料颗粒从固相相变为液相并在分隔件基材63表面上流动、或通过进行热分解而在分隔件基材63表面上伸展,形成覆盖分隔件基材63表面的覆膜。该覆膜作为电阻成分起作用,因此借助钉在正负极间流通的短路电流的电流得到抑制,其结果,钉刺试验中的电池温度的上升也得到抑制。需要说明的是,填料颗粒相变为液相后的覆膜形成取决于填料颗粒的种类,但也取决于例如向填料材料的熔点以上的温度上升、热熔接反应、脱水缩合反应、热聚合反应等。

[0018] 另外,通过本实施方式的非水电解质二次电池用分隔件,电池电阻的上升得到抑制。在不发生电池异常放热的通常使用的情况下,填料颗粒的集合体66为锂离子传导性低的材料,因此如果以层状的形式存在,则会妨碍锂离子的移动,引起电池电阻的上升。然而,由于本实施方式中为点状,因此集合体66间存在间隙,锂离子等离子能容易地通过该间隙。因此,在电池的充放电时,与分隔件基材63的表面整体无间隙地被填料颗粒的覆盖层覆盖的情况相比,锂离子在正负极间顺利地移动,因此认为电池电阻的上升得到抑制。

[0019] 以下,对分隔件60的构成材料进行进一步详细叙述。

[0020] 填料颗粒只要为包含磷、硅、硼、氮、钾、钠、溴中的至少任一种的化合物颗粒,且从固相相变为液相或进行热分解的相变点为 $180^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的范围,则没有特别限定。填料颗粒可举出例如磷酸化合物、硅酸化合物、硼酸化合物、三聚氰胺盐化合物、钾盐化合物、钠盐化合物等中的、从固相相变为液相或进行热分解的相变点为 $180^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的范围的化合物。磷酸化合物可举出例如磷酸-锂盐、磷酸-钠盐、磷酸-钾盐、磷酸-钙盐、磷酸-镁盐、磷酸铝等磷酸金属盐、聚磷酸铵、三聚磷酸钠、聚磷酸三聚氰胺等缩合磷酸盐、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯等磷酸酯等。硼酸化合物可举出例如硼酸-钠盐、硼酸-钾盐、硼酸-钙盐、硼酸-镁盐、硼酸铝、硼酸三聚氰胺等硼酸金属盐、硼酸三甲酯等硼酸酯、硼氧化物、缩合硼酸盐等。硅酸化合物可举出例如硅酸-钠盐、硅酸-钾盐、硅酸-钙盐、硅酸-镁盐、硅酸-钡盐、硅酸-锰盐等硅酸金属盐等。三聚氰胺盐化合物可举出例如氰尿酸三聚氰胺、焦磷酸三聚氰胺、亚乙基二(三聚氰胺)、三亚甲基二(三聚氰胺)、四亚甲基二(三聚氰胺)、六亚甲基二(三聚氰胺)、1,3-亚己基二(三聚氰胺)等。钾盐化合物可举出例如焦硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)、柠檬酸钾一水合物($\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、碳酸钾等。钠盐化合物例如为碳酸钠等。这些之中,优选聚磷酸三聚氰胺、聚磷酸铵、三聚磷酸钠、硅酸钠、硼酸钠、柠檬酸钾一水合物、偏磷酸锂、磷酸二氢钾、氰尿酸三聚氰胺、焦硫酸钾、氧化硼、亚乙基-1,2-双(五溴苯)、乙撑双四溴苯二甲酰亚胺、碳酸钾、碳酸钠。

[0021] 填料颗粒的相变点可以为 $180^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的范围,优选为 $180^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 的范围,更优选为 $180^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 的范围,使得通过钉刺试验的电池的放热、适当地从固相相变为液相或进行热分解。

[0022] 从抑制电池电阻的上升的方面来看,集合体66相对于分隔件基材63表面的覆盖率优选为90%以下,更优选为65%以下。另外,从抑制钉刺试验中的电池温度的上升的方面来看,优选为20%以上,更优选为30%以上。集合体66的覆盖率可如下计算。

[0023] 覆盖率可以通过利用SEM-EDX(能量色散X射线光谱)等进行分隔件表面的元素映射而求出。例如,利用元素映射,区分出集合体66的岛区域、和分隔件基材表面的海区域,计算岛区域的面积相对于岛区域和海区域的总计面积的比率,从而求出。

[0024] 填料颗粒的平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$,更优选为 $0.2\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 的范围。填料颗粒的平均粒径通过满足上述范围,与不满足上述范围的情况相比,利用钉刺试验时的电池的放热,填料颗粒迅速地从固相相变为液相,因此可以有效地抑制钉刺试验中的电池温度的上升。

[0025] 集合体66中,除前述填料颗粒外,也可包含粘结材料。通过包含粘结材料,可以提高填料颗粒之间的粘结性、填料颗粒与分隔件基材63的粘结性。粘结材料可举出例如聚偏二氟乙烯(PVdF)、乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、叔十二烷基硫醇、 α -甲基苯乙烯二聚物、甲基丙烯酸等。需要说明的是,聚偏二氟乙烯(PVdF)、乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、叔十二烷基硫醇、 α -甲基苯乙烯二聚物、甲基丙烯酸可以通过对集合体66施加压力和/或热而将电极与分隔件粘接。另外,集合体66也可包含前述填料颗粒以外的化合物颗粒。前述填料颗粒以外的化合物颗粒可举出例如氧化铝、勃姆石、二氧化钛等无机颗粒。

[0026] 多孔基材62例如为具有离子透过性及绝缘性的、微多孔薄膜、织布、非织造布等多孔片。作为构成多孔基材62的材料,可举出例如聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯与 α 烯烃的共聚物等聚烯烃、丙烯酸类树脂、聚苯乙烯、聚酯、纤维素等。多孔基材62可以为单层结构,也可具有层叠结构。多孔基材62的厚度并无特别限定,例如为 $3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的范围。

[0027] 从确保离子透过性等方面来看,多孔基材62的孔隙率例如优选为30%以上且70%以下。多孔基材62的孔隙率以下述方法测定。

[0028] (1) 对基材的10处进行直径2cm的圆形冲孔,分别测定冲孔的基材的小片的中心部的厚度h、质量w。

[0029] (2) 根据厚度h、质量w,求出10张小片的体积V、质量W,通过下式计算孔隙率 ε 。

[0030] 孔隙率 ε (%) = $((\rho V - W) / (\rho V)) \times 100$

[0031] ρ : 构成基材的材料的密度

[0032] 多孔基材62的平均孔径例如为 $0.02\mu\text{m}$ 以上且 $0.5\mu\text{m}$ 以下,优选为 $0.03\mu\text{m}$ 以上且 $0.3\mu\text{m}$ 以下。多孔基材62的平均孔径使用能够基于泡点法(JISK3832、ASTM F316-86)测定孔径的Perm-Porometer(西华产业株式会社制)进行测定。基材24的最大孔径例如为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $1\mu\text{m}$ 以下,优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $0.5\mu\text{m}$ 以下。

[0033] 耐热层64包含氧化铝、勃姆石、二氧化钛等无机颗粒而构成。通过设置耐热层64,能够提高分隔件60的耐热性。耐热层64例如也可包含粘结材料。通过包含粘结材料,可以确保多孔基材62与耐热层64的粘接性。粘结材料没有特别限定,可举出例如聚偏二氟乙烯(PVdF)、甲基丙烯酸等。

[0034] 耐热层64的厚度并无特别限定,例如为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的范围。耐热层64可以设置于多孔基材62的一面,也可设置于两面。

[0035] 对分隔件60的制作方法的一例进行说明。制备包含填料颗粒、粘结材料、溶剂等的填料用浆料。然后,将制备的填料用浆料喷雾、滴加或涂布在分隔件基材63的表面后,进行干燥,形成分隔件基材63表面上以点状存在的填料颗粒的集合体66。浆料所包含的溶剂可举出例如水、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。

[0036] 点状的集合体可以通过例如使用点状版的凹版涂布法、使用形成有点状贯通图案的掩模的喷涂法来制作。

[0037] 以下对本实施方式的非水电解质二次电池的一例进行说明。

[0038] 图2为作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的示意性剖视图。图2所示的非水电解质二次电池10具备:正极11及负极12隔着分隔件13卷绕而成的卷绕型的电极体14、非水电解质、分别配置于电极体14上下的绝缘板18、19、和收纳上述构件的电池外壳15。电池外壳15由有底圆筒形状的外壳主体16、和封住外壳主体16的开口部的封口体17构成。需要说明的是,代替卷绕型的电极体14,也可以应用正极和负极隔着分隔件交替层叠而成的层叠型的电极体等其他方式的电极体。另外,作为电池外壳15,可以示例圆筒形、方形、硬币形、纽扣形等金属制外壳、层压树脂片而形成的树脂制外壳(所谓层压型)等。

[0039] 外壳主体16例如为有底圆筒形状的金属制容器。在外壳主体16与封口体17之间设有垫片28,用来确保电池内部的密闭性。外壳主体16例如具有侧面部的一部分向内侧突出的、用于支撑封口体17的突出部22。突出部22优选沿外壳主体16的圆周方向以环状形成,由其上表面支撑封口体17。

[0040] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有带开口的金属板23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26和盖27的结构。构成封口体17的各构件例如具有圆板形状或环形状,除绝缘构件25之外的各构件彼此电连接。下阀体24与上阀体26在各自的中央部彼此连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。在内部短路等所导致的放热下二次电池10的内压上升时,例如下阀体24以将上阀体26向盖27侧推入的方式变形而断裂,下阀体24与上阀体26之间的电流通路被阻断。内压进一步上升时,上阀体26发生断裂,从盖27的开口部排出气体。

[0041] 图2所示的非水电解质二次电池10中,安装于正极11的正极引线20通过绝缘板18的贯通孔向封口体17侧延伸,安装于负极12的负极引线21通过绝缘板19的外侧向外壳主体16的底部侧延伸。正极引线20用焊接等连接于封口体17的底板即带开口的金属板23的下表面,与带开口的金属板23电连接的封口体17的顶板即盖27成为正极端子。负极引线21用焊接等连接于外壳主体16的底部内表面,外壳主体16成为负极端子。

[0042] 正极11例如具有正极集电体、和正极集电体上设置的正极活性物质层。正极集电体例如可以使用铝等在正极的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。另外,正极活性物质层包含正极活性物质,另外,包含导电材料、粘结材料是理想的。

[0043] 作为正极活性物质,可举出锂过渡金属复合氧化物等,具体而言,可以使用钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、锂镍锰复合氧化物、锂镍钴复合氧化物等,这些锂过渡金属复合氧化物中也可添加Al、Ti、Zr、Nb、B、W、Mg、Mo等。

[0044] 作为导电材料,也可单独使用炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨等碳粉末,或组合使用2种以上。

[0045] 作为粘结材料,可举出例如聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)等氟系树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸类树脂、聚烯烃系树脂等。这些可以单独使用,也

可以组合2种以上使用。

[0046] 负极12例如具有负极集电体、和负极集电体上设置的负极活性物质层。负极集电体可以使用例如铜等在负极的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。另外，负极活性物质层包含负极活性物质，另外，包含粘结材料等是理想的。

[0047] 作为负极活性物质，可以使用能够吸储/释放锂离子的碳材料，除石墨外，可以使用难石墨性碳、易石墨性碳、纤维状碳、焦炭及炭黑等。进而，作为非碳系材料，可以使用硅、锡及以它们为主的合金、氧化物。

[0048] 作为粘结材料，可举出例如氟系树脂、PAN、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸类树脂、聚烯烃系树脂、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐(PAA-Na、PAA-K等、另外也可以为部分中和型的盐)、聚乙烯醇(PVA)等。这些可以单独使用，也可以组合2种以上使用。

[0049] 分隔件13可以应用前述分隔件60。

[0050] 非水电解质包含非水溶剂、和非水溶剂中溶解的电解质盐。非水溶剂可以使用例如酯类、醚类、腈类、酰胺类、及这些2种以上的混合溶剂等。非水溶剂也可以含有将这些溶剂的氢的至少一部分用氟等卤素原子取代而得到的卤素取代物。电解质盐可以使用例如 LiPF_6 等锂盐。

[0051] 接着，对实施例进行说明。

[0052] <实施例>

[0053] <实施例1>

[0054] [正极的制作]

[0055] 将 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 所示的正极活性物质100重量份、乙炔黑(AB)1重量份和聚偏二氟乙烯(PVdF)1重量份混合，进而适量添加N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)，制备正极复合材料浆料。接着，将该正极复合材料浆料涂布在由铝箔形成的正极集电体的两面，使其干燥。将其裁切成规定的电极尺寸，使用辊进行轧制，在正极集电体的两面形成正极活性物质层。

[0056] [负极的制作]

[0057] 将石墨粉末100重量份、羧甲基纤维素(CMC)1重量份和丁苯橡胶(SBR)1重量份混合，进而适量添加水，制备负极复合材料浆料。接着，将该负极复合材料浆料涂布在由铜箔形成的负极集电体的两面，使其干燥。将其裁切成规定的电极尺寸，使用辊进行轧制，在负极集电体的两面形成负极活性物质层。

[0058] [分隔件的制作]

[0059] 添加聚磷酸三聚氰胺颗粒80重量份和聚偏二氟乙烯(PVdF)20重量份，进而以固体成分比率成为40重量%的方式添加N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)并混合，由此制备填料用浆料。使用凹版涂布装置将浆料在厚度 $12\mu\text{m}$ 的单层的聚乙烯制多孔基材的一面涂布为点状图案，使其以 60°C 干燥。将其作为实施例1的分隔件。

[0060] 利用SEM-EDX观察实施例1的分隔件表面，结果确认聚磷酸三聚氰胺颗粒的集合体为 $\phi 300\mu\text{m}$ 尺寸的圆形的点状，另外，聚磷酸三聚氰胺颗粒的集合体的覆盖率为30%。

[0061] [非水电解质的制备]

[0062] 对于以3:3:4的体积比混合有碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合溶剂，以成为1摩尔/升的浓度的方式溶解六氟磷酸锂(LiPF_6)，由此制备非水

电解质。

[0063] [非水电解质二次电池的制作]

[0064] (1) 在正极集电体上安装正极引线,在负极集电体上安装负极引线后,在正极和负极之间,以填料颗粒的集合体与正极相对的方式配置上述分隔件,并将其卷绕,制作卷绕型的电极体。

[0065] (2) 在电极体的上下分别配置绝缘板,将负极引线与外壳主体焊接,将正极引线 with 封口体焊接,将电极体收纳于外壳主体内。

[0066] (3) 利用减压方式将非水电解液注入到外壳主体内后,隔着垫片用封口体将外壳主体的开口端部密封。将其作为非水电解液二次电池。

[0067] <实施例2>

[0068] 分隔件的制作中,除变更凹版涂布装置的凹版网纹辊图案以外,与实施例1同样地操作,将其作为实施例2的分隔件。利用SEM-EDX观察实施例2的分隔件表面,结果确认聚磷酸三聚氰胺颗粒的集合体为点状,另外,聚磷酸三聚氰胺颗粒的集合体的覆盖率为90%。

[0069] <实施例3>

[0070] 填料用浆料的制备中,将聚偏二氟乙烯替换为丙烯酸丁酯,除此以外,与实施例1同样地操作,将其作为实施例3的分隔件。利用SEM-EDX观察实施例3的分隔件表面,结果确认聚磷酸三聚氰胺颗粒的集合体为点状,另外,聚磷酸三聚氰胺颗粒的集合体的覆盖率为30%。

[0071] <实施例4~8>

[0072] 填料用浆料的制备中,将聚磷酸三聚氰胺颗粒在实施例4中替换为聚磷酸铵颗粒、在实施例5中替换为三聚磷酸钠颗粒、在实施例6中替换为硅酸钠(Na_2SiO_3)颗粒、在实施例7中替换为硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)颗粒、在实施例8中替换为柠檬酸钾一水合物($\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)颗粒,除此以外,与实施例1同样地制作分隔件。利用SEM-EDX观察实施例4~8的分隔件表面,结果确认填料颗粒的集合体均为点状,另外,填料颗粒的集合体的覆盖率为30%。

[0073] <比较例1>

[0074] 未使用填料用浆料,除此以外,与实施例1同样地制作非水电解液二次电池。

[0075] <比较例2>

[0076] 分隔件的制作中,除变更凹版涂布装置的凹版网纹辊的图案以外,与实施例1同样地操作,将其作为比较例2的分隔件。利用SEM-EDX观察比较例2的分隔件表面,结果填料颗粒的集合体覆盖整面、其覆盖率为100%。

[0077] [钉刺试验]

[0078] 对实施例1~8及比较例1~2的非水电解液二次电池,按下述步骤进行钉刺试验。

[0079] (1) 在25℃的环境下,以600mA的恒定电流进行充电至电池电压成为4.2V,之后以恒定电压继续进行充电至电流值成为90mA。

[0080] (2) 在25℃的环境下,使(1)中充电的电池的侧面中央部与2.7mm ϕ 大小的圆钉的前端接触,以1mm/秒的速度向电池中的电极体的层叠方向刺入圆钉,检测到内部短路引起的电池电压下降后,立刻停止圆钉的刺入。

[0081] (3) 测定通过圆钉使电池开始短路1分钟后的电池表面温度。将该测定的温度作为钉刺试验后温度并汇总于表1。

[0082] [电池电阻]

[0083] 如下测定实施例1~8及比较例1~2的非水电解质二次电池的电池电阻。25℃的温度环境下中,以0.3C的恒定电流将非水电解质二次电池充电至电池电压成为4.2V,之后以恒定电压充电至电流值成为0.05C,之后,以0.3C的恒定电流放电,使SOC成为50%。接着,取得施加10秒0A、0.1A、0.5A、1.0A的放电电流时的电压值。根据用最小二乘法对各放电电流值10秒后的电压值进行直线近似时的斜率的绝对值来算出DC-IR,将该值作为电池电阻并汇总于表1。

[0084] [表1]

	填料颗粒	集合体的覆盖率 (%)	粘结材料	电池电阻 (mΩ)	钉刺试验后温度 (℃)
实施例1	聚磷酸三聚氰胺	30	PVdF	52	490
实施例2		90	FVdF	52	490
实施例3		30	丙烯酸丁酯	50	500
实施例4	聚磷酸铵	30	PVdF	49	510
实施例5	三聚磷酸钠	30	PVdF	50	490
实施例6	硅酸钠 Na_2SiO_3	30	PVdF	51	490
实施例7	硼酸钠 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	30	PVdF	50	490
实施例8	柠檬酸钾一水合物 $\text{C}_5\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30	PVdF	50	490
比较例1	无	0	无	47	630
比较例2	聚磷酸三聚氰胺	100	PVdF	250	490

[0085] 如表1所示,聚乙烯制多孔基材表面上填料颗粒的集合体以点状存在的实施例1~8与聚乙烯制多孔基材表面上无填料颗粒的比较例1相比,钉刺试验后的电池温度均低。此处,如比较例2,将填料颗粒的集合体的覆盖率设为100%时,电池电阻与比较例1相比显著增加。然而,实施例1~8中,与比较例2相比,电池电阻的上升得到抑制。即,实施例1~8可以抑制电池电阻的上升,并且可以抑制钉刺试验中的电池的放热。

[0087] <实施例9~18>

[0088] 填料用浆料的制备中,将聚磷酸三聚氰胺颗粒在实施例9中替换为偏磷酸锂(LiPO_3)_n颗粒,在实施例10中替换为磷酸二氢钾(KH_2PO_4)颗粒,在实施例11中替换为氰尿酸三聚氰胺,在实施例12中替换为焦硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)颗粒,在实施例13中替换为氧化硼(B_2O_3)颗粒,在实施例14中替换为亚乙基-1,2-双(五溴苯)颗粒,在实施例15中替换为乙撑双四溴苯二甲酰亚胺颗粒,在实施例16中替换为碳酸钾(K_2CO_3)颗粒,在实施例17中替换为碳酸钠(Na_2CO_3)颗粒,在实施例18中替换为混合有聚磷酸三聚氰胺颗粒80重量份/氧化铝颗粒20重量份的颗粒,除此以外,与实施例1同样地制作分隔件。利用SEM-EDX观察实施例9~18的分隔件表面,结果确认填料颗粒的集合体均为点状,另外,填料颗粒的集合体的覆盖率为30%。

[0089] 将实施例9~18中的填料颗粒的集合体的覆盖率汇总于表2。另外,实施例9~18的非水电解质二次电池中,进行前述钉刺试验及电池电阻测定,将其结果汇总于表2。

[0090] [表2]

	填料颗粒	集合体的覆盖率 (%)	粘结材料	电池电阻 (mΩ)	钉刺试验后温度 (℃)
[0091] 实施例 9	偏磷酸锂 (LiPO_3) _n	30	PVdF	50	500
实施例 10	磷酸二氢钾 KH_2PO_4	30	PVdF	51	500
实施例 11	氰尿酸三聚氰胺	30	PVdF	49	490
实施例 12	焦硫酸钾 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	30	PVdF	50	490
实施例 13	氧化硼 B_2O_3	30	PVdF	50	500
实施例 14	亚乙基-1,2-双(五溴苯)	30	PVdF	49	500
实施例 15	乙撑双四溴苯 二甲酰亚胺	30	PVdF	49	500
实施例 16	碳酸钾 K_2CO_3	30	PVdF	50	490
实施例 17	碳酸钠 Na_2CO_3	30	PVdF	50	500
实施例 18	聚磷酸三聚氰胺 / 氧化 铝 = 80 重量份 / 20 重 量份	30	PVdF	50	500

[0092] 与聚乙烯制多孔基材表面上无填料颗粒的比较例1相比,实施例9~18的钉刺试验后的电池温度均低。另外,电池电阻与比较例1相比虽然上升,但与实施例2为同水平。即,也可以认为实施例9~18在抑制电池电阻上升的同时,可以抑制钉刺试验中的电池的放热。

[0093] 附图标记说明

[0094] 10 非水电解液二次电池

[0095] 11 正极

[0096] 12 负极

[0097] 13 分隔件

[0098] 14 电极体

[0099] 15 电池外壳

[0100] 16 外壳主体

[0101] 17 封口体

[0102] 18、19 绝缘板

[0103] 20 正极引线

[0104] 21 负极引线

[0105] 22 突出部

[0106] 23 带开口的金属板

[0107] 24 下阀体

[0108] 25 绝缘构件

[0109] 26 上阀体

[0110] 27 盖

[0111] 28 垫片

- [0112] 60 分隔件
- [0113] 62 多孔基材
- [0114] 64 耐热层
- [0115] 66 集合体

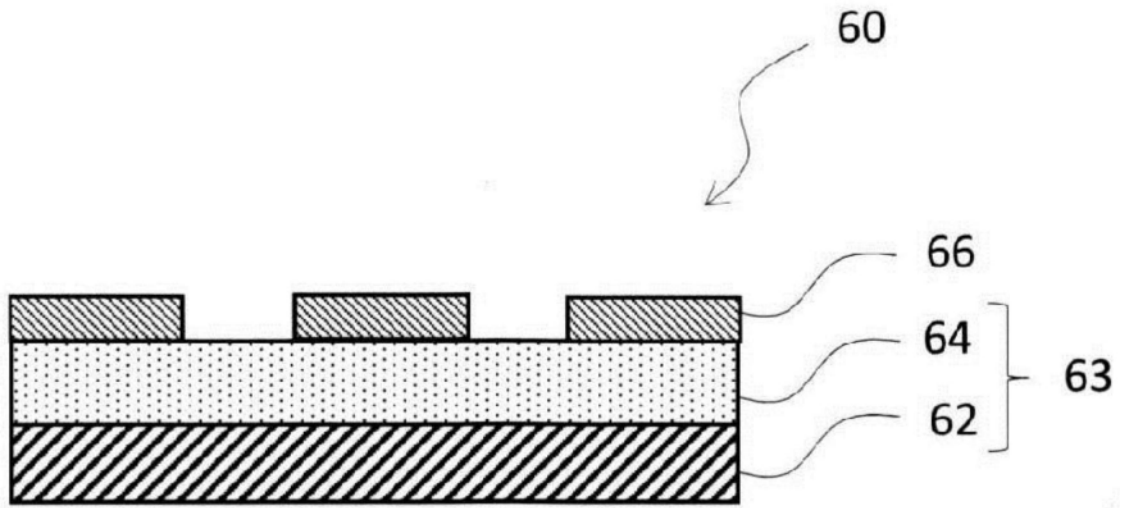


图1

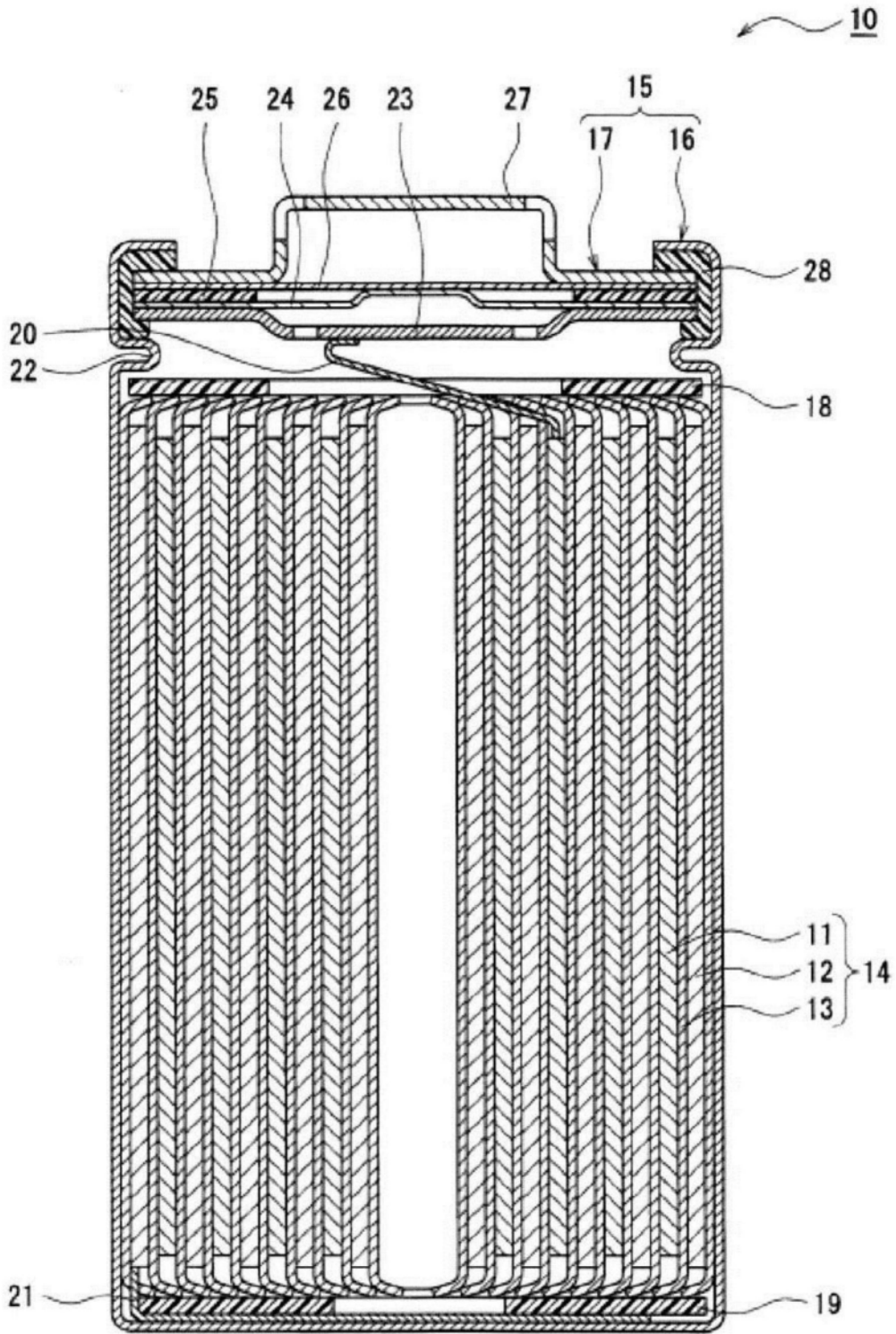


图2