



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106960932 B

(45)授权公告日 2019.06.18

(21)申请号 201611078461.6

(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 106960932 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(30)优先权数据

2015-233928 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 铃木纯次

(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 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 103038277 A, 2013.04.10, 说明书第  
0027-0158段.

CN 103522550 A, 2014.01.22, 全文.

CN 102241832 A, 2011.11.16, 全文.

CN 1322021 A, 2001.11.14, 全文.

审查员 王兴娟

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及其应用

(57)摘要

本发明提供能够供给具有优异的倍率容量维持性的非水电解液二次电池的非水电解液二次电池用间隔件及非水电解液二次电池,所述非水电解液二次电池用间隔件的多孔膜的亮度(L\*)为83以上且95以下,白色指数(WI)为85以上且98以下。

1. 一种非水电解液二次电池用间隔件, 其特征在于, 其为多孔膜, 所述多孔膜不含填料且含有90体积%以上的聚乙烯,

所述非水电解液二次电池用间隔件具有 $6\mu\text{m}\sim 15.6\mu\text{m}$ 的膜厚,

所述非水电解液二次电池用间隔件具有 $4\text{g}/\text{m}^2\sim 6.4\text{g}/\text{m}^2$ 的单位面积重量,

所述非水电解液二次电池用间隔件在JIS Z 8781-4所规定的 $L^*a^*b^*$ 表色系中的亮度 $L^*$ 为83以上且95以下, 在American Standard Test Method即ASTM的E313中所规定的白色指数WI为85以上且98以下。

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, 所述亮度 $L^*$ 为83以上且91以下, 所述白色指数WI为90以上且98以下。

3. 一种非水电解液二次电池用层叠间隔件, 其特征在于, 其具备权利要求1或2所述的非水电解液二次电池用间隔件; 和

具有按单面计的 $2\text{g}/\text{m}^2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 的单位面积重量的多孔层。

4. 一种非水电解液二次电池用构件, 其特征在于, 其依次配置

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, 或者包含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。

5. 一种非水电解液二次电池, 其特征在于, 其具备权利要求1或2所述的非水电解液二次电池用间隔件, 或者包含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及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解液二次电池用间隔件及其应用。更具体而言,本发明涉及非水电解液二次电池用间隔件、使用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用构件及非水电解液二次电池。

### 背景技术

[0002] 以锂离子二次电池为代表的非水电解液二次电池由于能量密度高而被广泛用作目前个人电脑、移动电话及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] 而且,在非水电解液二次电池中,以提高安全性等性能为目的,尝试过各种配置于正极与负极之间的间隔件的改良。例如在专利文献1中公开具有微细且均匀的孔径、无孔化维持温度区域广的间隔件。

[0004] 专利文献1公开的间隔件在其内部具有连通的细孔,可使包含离子的液体经由连通的细孔从一个面透过至另一个面,适合作为在正极-负极间进行离子交换的电池用构件。

[0005] 另一方面,近年来,要求非水电解液二次电池的进一步高性能化,并且要求具有更高倍率容量维持性的非水电解液二次电池。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本公开专利公报“日本特开平7-304110号公报(1995年11月21日公开)”

### 发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 然而,包含专利文献1公开的间隔件而具备以往的间隔件的非水电解液二次电池存在倍率容量维持性称不上足够高的问题。倍率容量维持性是表示非水电解液二次电池能否耐受在大电流下的放电的指标,用将非水电解液二次电池以大电流放电时的放电容量相对于将非水电解液二次电池以小电流放电时的放电容量的比例来表示。在倍率容量维持性低的情况下,要求大电流的用途的非水电解液二次电池的使用变得困难。换言之,倍率容量维持性越高,可以说电池的输出特性越大。

[0011] 本发明考虑上述课题而完成,其主要目的在于提供能够供给具有优异倍率容量维持性的非水电解液二次电池的非水电解液二次电池用间隔件、使用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] 本发明人着眼于非水电解液二次电池用间隔件(以下有时称作间隔件)的光学参数与该间隔件的离子透过性的关系,进行了各种研究。而且发现:通过JIS Z 8781-4中所规定的 $L^*a^*b^*$ 表色系中的亮度( $L^*$ )和American Standard Test Method的E313中所规定的白

色指数(WI)分别处于既定的范围内的间隔件,具备该间隔件的非水电解液二次电池显示出非常优异的倍率容量维持性,从而完成本发明。

[0014] 为了解决上述的课题,本发明的非水电解液二次电池用间隔件,其特征在于,其为以聚烯烃为主成分的多孔膜,JIS Z 8781-4所规定的 $L^*a^*b^*$ 表色系中的亮度( $L^*$ )为83以上且95以下,American Standard Test Method的E313所规定的白色指数(WI)为85以上且98以下。

[0015] 上述非水电解液二次电池用间隔件的上述亮度( $L^*$ )优选为83以上且91以下,上述白色指数(WI)优选为90以上且98以下。

[0016] 另外,本发明的非水电解液二次电池用层叠间隔件优选具备上述非水电解液二次电池用间隔件和多孔层。

[0017] 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、和负极而成。

[0018] 另外,本发明的非水电解液二次电池,其特征在于,具备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。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本发明,发挥出能够提供倍率容量维持性优异的非水电解液二次电池、即输出特性优异且即使在要求大电流的用途中也能充分使用的非水电解液二次电池的效果。

## 具体实施方式

[0021] 以下,对本发明的一个实施方式进行详细说明。需要说明的是,在本申请中,“A~B”表示A以上且B以下。

[0022] <非水电解液二次电池用间隔件>

[0023] 本发明的非水电解液二次电池用间隔件为以聚烯烃为主成分的多孔膜,JIS Z 8781-4所规定的 $L^*a^*b^*$ 表色系中的亮度( $L^*$ ) (以下,有时仅记载为“亮度( $L^*$ )”或“ $L^*$ ”)为83以上且95以下,American Standard Test Method(以下简称为“ASTM”)的E313所规定的白色指数(WI) (以下,有时仅记载为“白色指数(WI)”或“WI”)为85以上且98以下。

[0024] (1) 多孔膜

[0025] 多孔膜以聚烯烃为主成分,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。

[0026] 间隔件优选以聚烯烃为主成分。“以聚烯烃为主成分”是指聚烯烃在多孔膜中所占的比例为多孔膜整体的50体积%以上。该比例更优选为90体积%以上,进一步优选为95体积%以上。另外,在上述聚烯烃中更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,若在聚烯烃中包含重均分子量为100万以上的高分子量成分,则多孔膜及包含多孔膜的层叠体(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。

[0027] 作为属于热塑性树脂的上述聚烯烃,具体而言,可以举出例如将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯等单体(共)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)。

[0028] 其中,为了可以在更低温度下阻止(关闭)过大电流流过,更优选聚乙烯。作为该聚乙烯,可以举出低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线状聚乙烯(乙烯- $\alpha$ -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。

[0029] (2) 非水电解液二次电池用间隔件

[0030] 间隔件的膜厚优选为4~40 $\mu\text{m}$ 、更优选为5~30 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为6~15 $\mu\text{m}$ 。

[0031] 间隔件的每单位面积的重量只要考虑强度、膜厚、重量及操作性进行适当确定即可,但是为了能够提高将间隔件用于非水电解液二次电池时的该电池的重量能量密度、体积能量密度,优选为4~20g/m<sup>2</sup>,更优选为4~12g/m<sup>2</sup>,进一步优选为5~10g/m<sup>2</sup>。

[0032] 间隔件的透气度以格利(Gurley)值计优选为30~500sec/100mL,更优选为50~300sec/100mL。通过使间隔件具有上述透气度,从而可以得到充分的离子透过性。

[0033] 对于间隔件的空隙率,为了提高电解液的保持量、并且可以获得在更低温度下可靠地阻止(关闭)过大电流流过的功能,优选为20~80体积%,更优选为30~75体积%。另外,为了能够得到充分的离子透过性、且能够防止粒子进入正极、负极,间隔件所具有的细孔的孔径优选为0.3 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为0.14 $\mu\text{m}$ 以下。

[0034] 本发明的非水电解液二次电池用间隔件的亮度(L\*)为83以上且95以下,WI为85以上且98以下。

[0035] 在间隔件的细孔为与光的波长接近的孔径的情况下,L\*的值根据该细孔对光的吸收及散射等而发生变化。因此,认为L\*可以成为反映间隔件的表面及内部的细孔的结构指标。

[0036] 而且,L\*的值越大,意味着光的反射越多,因此认为在间隔件的表面和内部形成有均匀且致密的细孔。因此,L\*的值越大,经由间隔件的离子的移动变得越良好,其结果认为可以提高非水电解液二次电池的倍率容量维持性。

[0037] WI为表示样品的色调(白色调)的指标,其被用作染料的褪色性、透明或白色系树脂在加工时的氧化劣化度的指标。WI越高,白色度越高。另外,WI越低(即白色度越低),则认为在间隔件的表面羧基等官能团的量越多。由于该官能团阻碍Li离子的透过(即透过性变低),因此WI越低,非水电解液二次电池的倍率容量维持性越低。

[0038] 另外,WI的值高时,可以说是反射、散射的波长依赖性低的间隔件。

[0039] 本发明人发现了此种L\*及WI与上述倍率容量维持性的相关关系,并首次确认到:只要间隔件的L\*为83以上且95以下、WI为85以上且98以下,则具备该间隔件的非水电解液二次电池显示出高倍率容量维持性。迄今为止,不存在着眼于L\*及WI与间隔件的细孔中的离子透过性的关系从而通过调整L\*及WI来提高非水电解液二次电池的倍率容量维持性的见解,该见解由本发明人此次首先明确。

[0040] 间隔件可以通过例如以下方法来制造:(1)在聚烯烃等树脂中加入填料(成孔剂)而成形片材后,将填料用适当的溶剂除去,并将除去了填料的片材拉伸而得到多孔膜的方法;(2)在聚烯烃等树脂中加入填料而成形片材后,将该片材拉伸,并从拉伸后的片材除去填料而得到多孔膜的方法。

[0041] 本发明人发现:此时,通过使用BET比表面积大的填料,提高填料的分散性,抑制伴随热加工时的分散不良的局部氧化劣化,由此抑制羧基等官能团的产生,通过进一步使多孔膜的致密性(换言之,间隔件的致密性)提高,从而可以使间隔件的L\*为83以上且95以下、WI为85以上且98以下。

[0042] 上述“BET比表面积大的填料”是指BET比表面积为 $6\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $16\text{m}^2/\text{g}$ 以下的填料。若BET比表面积过小、即不足 $6\text{m}^2/\text{g}$ ,则存在使粗大的孔发达的倾向,故不优选,若BET比表面积过大、即超过 $16\text{m}^2/\text{g}$ ,则发生填料彼此凝聚而产生分散不良,存在使致密的细孔不发达的倾向。BET比表面积优选为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $13\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0043] 作为上述填料,并无特别限定,可以由有机物构成的填料,也可以由无机物构成的填料。

[0044] 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。

[0045] 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。其中,从BET比表面积大的观点出发,特别优选为碳酸钙。

[0046] 另外,关于用于除去上述填料的清洗条件,清洗温度越高,填料的除去效率越高,但是若温度过高,则引起清洗液的蒸发,因此清洗温度优选为 $25^\circ\text{C}$ 以上且 $60^\circ\text{C}$ 以下,更优选为 $30^\circ\text{C}$ 以上且 $55^\circ\text{C}$ 以下,特别优选为 $35^\circ\text{C}$ 以上且 $50^\circ\text{C}$ 以下。需要说明的是,上述“清洗温度”是指上述清洗液的温度。

[0047] 作为用于除去上述填料的清洗液,可以使用例如在水或有机溶剂中添加了酸或碱的溶液等。另外,在上述清洗液中可以添加表面活性剂。表面活性剂的添加量越多,清洗效率越高,但是,若添加量过多,则存在表面活性剂残留在间隔件上的可能性。在将上述清洗液的重量设为100重量%的情况下,表面活性剂的添加量优选为0.1重量%以上且15重量%以下,更优选为0.1重量%~10重量%。

[0048] 另外,使用上述清洗液进行用于除去填料的清洗后,可以进一步进行水洗。该水洗时的水洗温度也是越高,清洗效率越高,但是若温度过高,则引起清洗液(水)的蒸发,因此优选为 $25^\circ\text{C}$ 以上且 $60^\circ\text{C}$ 以下,更优选为 $30^\circ\text{C}$ 以上且 $55^\circ\text{C}$ 以下,特别优选为 $35^\circ\text{C}$ 以上且 $50^\circ\text{C}$ 以下。需要说明的是,上述“水洗温度”是指上述水的温度。

[0049] 只要使间隔件的 $L^*$ 为83以上且95以下、WI为85以上且98以下,则拉伸的条件并无特别限定。

[0050] 上述间隔件的 $L^*$ 为83以上且95以下、WI为85以上且98以下可以通过例如使用积分球分光测色计测定 $L^*$ 及WI来进行确认。积分球分光测色计为对样品照射氙灯的光并将来自样品的反射光利用包围照射部位的周围的积分球聚集到受光部而实施光学分光测定的装置,能够进行各种光学参数的测定。上述间隔件在表面、背面均满足 $L^*$ 为83以上且95以下、WI为85以上且98以下的要件。

[0051] 需要说明的是,只要是能够测定JIS Z 8781-4所规定的 $L^*$ 和American Standard Test Method的E313所规定的白色指数(WI)的分光测色计,则也可以利用积分球分光测色计以外的分光测色计测定 $L^*$ 及WI。

[0052] 在上述间隔件的 $L^*$ 为83以上且95以下、 $WI$ 为85以上且98以下的情况下,该间隔件的表面及内部所具有的孔的致密度及羧基等官能团的量使离子透过性良好,且在保持间隔件的强度的方面为适中,因此可以在适当的范围内提高该间隔件的离子透过性。其结果可以充分提高具备该间隔件的非水电解液二次电池的倍率容量维持性。

[0053] 在上述间隔件的 $L^*$ 不足83和/或 $WI$ 不足85的情况下,该间隔件表面及内部的孔的致密度低、和/或、该间隔件表面的官能团量多,因此会阻碍该间隔件的离子透过性。其结果离子透过性降低,具备该间隔件的非水电解液二次电池的倍率容量维持性也降低,故不优选。

[0054] 在上述间隔件的 $L^*$ 超过95和/或 $WI$ 超过98的情况下,该间隔件的表面及内部的致密度变得过高从而阻碍锂离子的移动,而且表面官能团的量变得过少导致膜对电解液的亲和性降低,故不优选。

[0055] 上述间隔件的 $L^*$ 优选为85以上,并且优选为91以下。 $WI$ 优选为90以上,并且优选为97以下。

[0056] <非水电解液二次电池用层叠间隔件>

[0057] 进而,本发明的非水电解液二次电池用间隔件可以具备粘接层、耐热层、保护层等公知的多孔层。在本说明书中,将具备非水电解液二次电池用间隔件和多孔层的间隔件称作非水电解液二次电池用层叠间隔件(以下,有时称作层叠间隔件)。

[0058] 对于间隔件,可以在形成多孔层之前、即涂布后述的涂布液之前实施亲水化处理。通过对间隔件预先实施亲水化处理,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。

[0059] 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,从可以在较短时间内对间隔件进行亲水化,并且亲水化仅限于间隔件的表面附近而不使间隔件的内部改性的观点出发,更优选电晕处理。

[0060] (1) 多孔层

[0061] 多孔层优选为包含树脂而成的树脂层。

[0062] 构成多孔层的树脂优选不溶于非水电解液二次电池的电解液,并且在该非水电解液二次电池的使用范围内电化学稳定。在间隔件的单面层叠多孔层的情况下,该多孔层优选层叠于在将间隔件用作非水电解液二次电池的构件时的间隔件的面中与该非水电解液二次电池的正极相对的面,更优选层叠在与上述正极接触的面。

[0063] 作为构成多孔层的上述树脂,可举出例如:聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯及乙烯-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、乙丙橡胶及聚乙酸乙烯酯等橡胶类;聚苯醚、聚砒、聚醚砒、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰胺及聚酯等熔点或

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、聚丙烯酰胺及聚甲基丙烯酸等水溶性聚合物；等。

[0064] 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)。

[0065] 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。在应用含氟树脂的情况下，容易维持受非水电解液二次电池工作时的酸性劣化影响的非水电解液二次电池的倍率特性、电阻特性(液体电阻)等各种性能。水溶性聚合物可以使用水作为形成多孔层时的溶剂，因此从工艺和环境负荷的观点出发更优选，进一步优选纤维素醚、海藻酸钠，特别优选纤维素醚。

[0066] 作为纤维素醚，具体而言，可以举出例如羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)、羧乙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、氰乙基纤维素、氧基乙基纤维素等，更优选在长时间的使用中的劣化少、化学稳定性优异的CMC及HEC，特别优选CMC。

[0067] 上述多孔层更优选包含填料。因而，在多孔层包含填料的情况下，上述树脂具有作为粘结剂树脂的功能。作为填料，可以使用与上述<非水电解液二次电池用间隔件>的“(2)非水电解液二次电池用间隔件”中说明的填料相同的填料。

[0068] 上述填料中，一般而言，优选被称作填充材料的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、氢氧化铝、勃姆石中的至少1种填料，特别优选氧化铝。在氧化铝中存在 $\alpha$ -氧化铝、 $\gamma$ -氧化铝、 $\theta$ -氧化铝等多种晶型，但任一种晶型均可适当地使用。其中， $\alpha$ -氧化铝由于热稳定性及化学稳定性特别高而最为优选。

[0069] 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的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。

[0070] 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。

[0071] 本发明中，通常通过使上述树脂溶解于溶剂中并使上述填料分散来制作用于形成多孔层的涂布液。

[0072] 上述溶剂(分散介质)只要不对多孔膜产生不良影响、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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 另外,上述涂布液也可以在不损害本发明的目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即可。

[0076] 涂布液向间隔件上的涂布方法、即向根据需要实施了亲水化处理的间隔件的表面上形成多孔层的方法并无特别限制。当在间隔件的两面层叠多孔层的情况下,可以应用:在间隔件的一个面上形成多孔层后,在另一个面上形成多孔层的逐次层叠方法;在间隔件的两面上同时形成多孔层的同时层叠方法。

[0077] 作为多孔层的形成方法,可举出例如:将涂布液直接涂布在间隔件的表面后除去溶剂(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,使该多孔层与间隔件压接,之后剥离支撑体的方法;将涂布液涂布于适当的支撑体之后,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;以及将间隔件浸渍在涂布液中进行浸涂后除去溶剂(分散介质)的方法;等。

[0078] 多孔层的厚度可以通过调节涂布后湿润状态(wet)的涂膜的厚度、树脂与填料的重量比、涂布液的固体成分浓度(树脂浓度与填料浓度之和)等来进行控制。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。

[0079] 将上述涂布液涂布于间隔件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。

[0080] 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),就可以是任何方法。在上述干燥中可以使用通常的干燥装置。

[0081] 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将其除去的方法,可以举出例如如下方法: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间隔件或支撑体浸渍在上述溶剂X中,将间隔件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)。

[0082] 需要说明的是,在为了从形成于间隔件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,理想的是在间隔件的透气度不降低的温度下、具体为10~120℃、更优选为20~80℃下进行。

[0083] 在将间隔件用作基材并在间隔件的单面或两面层叠多孔层从而形成层叠间隔件

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 $0.5\sim 15\mu\text{m}$ (按单面计),更优选为 $2\sim 10\mu\text{m}$ (按单面计)。

[0084] 若多孔层的膜厚按两面的合计低于 $1\mu\text{m}$ ,则在将层叠间隔件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。

[0085] 另一方面,若多孔层的膜厚按两面的合计超过 $30\mu\text{m}$ ,则在将层叠间隔件用于非水电解液二次电池的情况下,由于该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。

[0086] 在涉及多孔层的物性的下述说明中,在间隔件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、层叠于层叠间隔件中的与正极相面对的面上的多孔层的物性。

[0087] 多孔层的每单位面积的重量(按单面计)考虑层叠间隔件的强度、膜厚、重量和操作性适当决定即可。在将层叠间隔件用于非水电解液二次电池的情况下,每单位面积的多孔层的重量通常优选为 $1\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ ,更优选为 $2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0088] 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。在多孔层的基重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。

[0089] 对于多孔层的空隙率,为了可以获得充分的离子透过性,优选为 $20\sim 90$ 体积%,更优选为 $30\sim 80$ 体积%。另外,具有多孔层的细孔的孔径优选为 $1.0\mu\text{m}$ 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。

[0090] 本发明的非水电解液二次电池用间隔件可以如上述那样显示出规定的 $L^*$ 及 $WI$ 、并且显示出优异的离子透过性,因此该层叠间隔件也可以显示出优异的离子透过性。

[0091] 上述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 $50\sim 800\text{sec}/100\text{mL}$ 。通过使层叠间隔件具有上述透气度,可在将上述层叠间隔件作为非水电解液二次电池用的构件使用时,得到充分的离子透过性。

[0092] 在透气度超过上述范围的情况下,由于层叠间隔件的空隙率高,因此意味着层叠间隔件的层叠结构变粗,结果使间隔件的强度降低,特别是高温下的形状稳定性有可能变得不充分。另一方面,在透气度小于上述范围的情况下,在将上述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。

[0093] <非水电解液二次电池用构件、非水电解液二次电池>

[0094] 本发明的非水电解液二次电池具备上述间隔件或上述层叠间隔件(以下,有时将上述间隔件及上述层叠间隔件统称为间隔件等)。更具体而言,本发明的非水电解液二次电池包含依次配置正极、间隔件等和负极而成的非水电解液二次电池用构件。即,该非水电解液二次电池用构件也包含在本发明的范围内。以下,作为非水电解液二次电池,列举锂离子二次电池为例进行说明。需要说明的是,间隔件以外的非水电解液二次电池的构成要素并不限定于下述说明的构成要素。

[0095] 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 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂盐、 $\text{LiAlCl}_4$ 等。上述锂盐可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0096] 上述锂盐中,更优选选自 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 中的至少1种含氟锂盐。

[0097] 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、 $\gamma$ -丁内酯等酯类;乙腈、丁腈等腈类; $\text{N,N}$ -二甲基甲酰胺、 $\text{N,N}$ -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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 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。

[0103] 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摩尔%以上、更优选为90摩尔%以上的活性物质。需要说明的是,此时,相对于Al或Mn的摩尔数与镍酸锂中的Ni的摩尔数之和,Al或Mn为0.1~20摩尔%,Ni为85摩尔%以上、更优选为90摩尔%以上,且Al或Mn的摩尔%与Ni的摩尔%的合计为100摩尔%。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 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；在比正极低的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、Mg<sub>2</sub>Si、NiSi<sub>2</sub>)；锂氮化合物(Li<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>N(M:过渡金属))等。

[0111] 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，更优选为石墨材料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。即，更优选相对于石墨材料的C的摩尔数与Si的摩尔数之和(100摩尔%)，Si为5摩尔%以上的负极活性物质，进一步优选为10摩尔%以上。

[0112] 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。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] 在依次配置上述正极、上述间隔件等及上述负极而形成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加入该非水电解液二次电池用构件,然后,用非水电解液充满该容器内后,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。

[0116] 如上所述,本发明的非水电解液二次电池为具备 $L^*$ 为83以上且95以下、WI为85以上且98以下的间隔件或者具备该间隔件和多孔层的层叠间隔件。因此,可以显示出优异的倍率容量维持性。

[0117] 如上所述,倍率容量维持性是表示非水电解液二次电池能否耐受在大电流下的放电的指标,用将非水电解液二次电池以大电流放电时的放电容量相对于将非水电解液二次电池以小电流放电时的放电容量的比例来表示。本发明中,将使电池以20C放电时的放电容量相对于以0.2C放电时的放电容量的百分率称作倍率容量维持率。即,倍率容量维持率表示将非水电解液二次电池急速放电时的电池的放电容量相对于将非水电解液二次电池缓慢地放电时的电池的放电容量的比例。倍率容量维持率越高,倍率容量维持性就越优异,可以说电池的输出特性就越优异。

[0118] 倍率容量维持率根据以下的式子来计算。具体的计算方法将在后述的实施例中进行叙述。

[0119] 倍率容量维持率(%) = (使电池以20C放电时的放电容量/以0.2C放电时的放电容量)  $\times$  100

[0120] 需要说明的是,上述C为放电倍率的单位,1C是指将基于1小时率的放电容量的额定容量以1小时进行放电的电流值(将具有标称容量值的容量的电池进行恒定电流放电而以1小时结束放电的电流值)。

[0121] 在要求高输出特性的电动工具(power tool)、电动汽车等用途中,为了谋求60%以上的倍率容量维持率,倍率容量维持率优选为60%以上,更优选为70%以上,进一步优选为80%以上。从输出特性的观点出发,倍率容量维持率越高越优选,因此上限值并无特别限定,但是可以为100%以下、90%以下、85%以下或80%以下。

[0122] 如上述,具备以往的间隔件的非水电解液二次电池的倍率容量维持性还称不上充分高。本发明着眼于间隔件的 $L^*$ 及WI,并通过将它们调整为规定的范围,成功地提供如后述的实施例所示那样显示出60%以上的倍率容量维持率的非水电解液二次电池。因此,本发明的非水电解液二次电池可以说是非常适合于如上述用途那样的需要急速输出大电流的用途的电池。

[0123] 本发明并不限于上述各实施方式,在权利要求所示的范围内能够进行各种变更,将在不同的实施方式中分别公开的技术手段适当组合而得到的实施方式也包含在本发明的技术范围内。进而,通过组合各实施方式中分别公开的技术手段,从而能够形成新的技术特征。

[0124] 实施例

[0125] 以下,利用实施例及比较例,对本发明进行更详细地说明,然而本发明并不限于这些实施例。

[0126] <物性等的测定法>

[0127] 实施例及比较例中的间隔件及多孔层的物性等通过以下的方法进行了测定。

[0128] (1) 膜厚(单位:  $\mu\text{m}$ ):

[0129] 膜厚使用株式会社Mitutoyo制的高精度数字测长机进行了测定。

[0130] (2) 单位面积重量(单位:  $\text{g}/\text{m}^2$ ):

[0131] 从间隔件切割边长为8cm的正方形作为样品,测定该样品的重量W(g)。并且,按照下式计算间隔件的单位面积重量(即整体的单位面积重量)。

[0132] 单位面积重量( $\text{g}/\text{m}^2$ ) =  $W / (0.08 \times 0.08)$

[0133] (3) 亮度(L\*)、白色指数(WI):

[0134] 间隔件的L\*及WI使用分光测色计(CM-2002、MINOLTA公司制)通过SCI(Specular Component Include(包含正反射光))进行了测定。并且,以黑纸(北越纪州制纸株式会社,彩色高级纸,黑色,最厚,全开(788mm $\times$ 1091mm)T纹(竖纹))作为垫板,测定了间隔件的L\*及WI。

[0135] (4) 倍率容量维持率(单位:%):

[0136] 对于未经过充放电循环的新的非水电解液二次电池,将在25℃下电压范围:4.1~2.7V、电流值:0.2C作为1个循环,进行4个循环的初始充放电。

[0137] 接着,在55℃下以充电电流值:1.0C、放电电流值为0.2C和20C的恒定电流进行充放电各3个循环,分别采用第3个循环的放电容量,取得倍率特性。并且,按照下式计算倍率容量维持率。

[0138] 倍率容量维持率(%) = (使电池以20C放电时的放电容量/以0.2C放电时的放电容量)  $\times$  100

[0139] (制造例)

[0140] <间隔件的制造>

[0141] (制造例1)

[0142] 按照使超高分子量聚乙烯粉末(GUR2024、Ticona公司制)的比例为68.0重量%、重均分子量1000的聚乙烯蜡(FNP-0115、日本精蜡公司制)的比例为32.0重量%的方式将两者混合。将该超高分子量聚乙烯粉末与聚乙烯蜡的合计设为100重量份,在该混合物100重量份中加入抗氧化剂(Irg1010、Ciba Specialty Chemicals公司制)0.4重量份、抗氧化剂(P168、Ciba Specialty Chemicals公司制)0.1重量份、硬脂酸钠1.3重量份,再以相对于总体积为38体积%的方式加入BET比表面积为11.8 $\text{m}^2/\text{g}$ 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进行混合后,用双轴混炼机进行熔融混炼,制成聚烯烃树脂组合物。

[0143] 接着,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。使该片材浸渍在43℃的盐酸水溶液(含有盐酸4mol/L、非离子系表面活性剂1.0重量%)中,由此除去碳酸钙,并在45℃下进行水洗。接着,使用株式会社市金工业公司制的单轴拉伸型拉幅式拉伸机,将上述片材在100℃下拉伸至6.2倍,得到作为多孔膜的间隔件1。所得的间隔件1的膜厚为10.0 $\mu\text{m}$ ,单位面积重量为6.4 $\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0144] (制造例2)

[0145] 按照使超高分子量聚乙烯粉末(GUR4032、Ticona公司制)的比例为70.0重量%、重均分子量1000的聚乙烯蜡(FNP-0115、日本精蜡公司制)的比例为30.0重量%的方式将两者

混合。将该超高分子量聚乙烯粉末与聚乙烯蜡的合计设为100重量份,在该混合物100重量份中加入抗氧化剂(Irg1010、Ciba Specialty Chemicals公司制)0.4重量份、抗氧化剂(P168、Ciba Specialty Chemicals公司制)0.1重量份、硬脂酸钠1.3重量份,再以相对于总体积为36体积%的方式加入BET比表面积为 $11.6\text{m}^2/\text{g}$ 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进行混合后,用双轴混炼机进行熔融混炼,制成聚烯烃树脂组合物。

[0146] 接着,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。使该片材浸渍在 $38^\circ\text{C}$ 的盐酸水溶液(含有盐酸 $4\text{mol/L}$ 、非离子系表面活性剂6.0重量%)中,由此除去碳酸钙,并在 $40^\circ\text{C}$ 下进行水洗。接着,使用株式会社市金工业公司制的单轴拉伸型拉幅式拉伸机,将上述片材在 $105^\circ\text{C}$ 下拉伸至6.2倍,得到作为多孔膜的间隔件2。所得的间隔件2的膜厚为 $15.6\mu\text{m}$ ,单位面积重量为 $5.4\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0147] (制造例3)

[0148] 按照使超高分子量聚乙烯粉末(GUR4032、Ticona公司制)的比例为71.5重量%、重均分子量1000的聚乙烯蜡(FNP-0115、日本精蜡公司制)的比例为28.5重量%的方式将两者混合。将该超高分子量聚乙烯粉末与聚乙烯蜡的合计设为100重量份,在该混合物100重量份中加入抗氧化剂(Irg1010、Ciba Specialty Chemicals公司制)0.4重量份、抗氧化剂(P168、Ciba Specialty Chemicals公司制)0.1重量份、硬脂酸钠1.3重量份,再以相对于总体积为37体积%的方式加入BET比表面积为 $11.8\text{m}^2/\text{g}$ 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进行混合后,用双轴混炼机进行熔融混炼,制成聚烯烃树脂组合物。

[0149] 接着,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。使该片材浸渍在 $43^\circ\text{C}$ 的盐酸水溶液(含有盐酸 $4\text{mol/L}$ 、非离子系表面活性剂1.0重量%)中,由此除去碳酸钙,并在 $45^\circ\text{C}$ 下进行水洗。接着,使用株式会社市金工业公司制的单轴拉伸型拉幅式拉伸机,将上述片材在 $100^\circ\text{C}$ 下拉伸至7.0倍,得到作为多孔膜的间隔件3。所得的间隔件3的膜厚为 $10.3\mu\text{m}$ ,单位面积重量为 $5.2\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0150] <非水电解液二次电池的制作>

[0151] 接着,使用以上述方式制作的间隔件1~3及市售的聚烯烃间隔件(比较用间隔件,膜厚: $13.6\mu\text{m}$ ,单位面积重量: $8.0\text{g}/\text{m}^2$ ),按照以下的方法制作非水电解液二次电池。

[0152] (正极)

[0153] 使用通过将作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  92重量份、导电材料5重量份和聚偏氟乙烯3重量份的混合物涂布在铝箔上而制造的市售的正极。以形成有正极活性物质层的部分的尺寸为 $40\text{mm}\times 35\text{mm}$ 、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非水电解液二次电池制作用的正极。正极活性物质层的厚度为 $58\mu\text{m}$ ,密度为 $2.50\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0154] (负极)

[0155] 使用通过将作为负极活性物质的石墨98重量份、苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物1重量份和羧甲基纤维素钠1重量份的混合物涂布在铜箔上而制造的市售的负极。以形成有负极活性物质层的部分的尺寸为 $50\text{mm}\times 40\text{mm}$ 、并且在其外周残留宽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非水电解液二次电池制作用的负极。负极

活性物质层的厚度为49 $\mu\text{m}$ ,密度为1.40g/cm<sup>3</sup>。

[0156] (非水电解液二次电池的制作)

[0157] 在层压袋内依次层叠(配置)上述正极、间隔件(间隔件1~3或比较用间隔件)及上述负极,由此得到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。

[0158] 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。作为上述非水电解液,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1.0摩尔/升的LiPF<sub>6</sub>的25℃的电解液。然后,在将袋内减压的同时对该袋进行热封,由此制作非水电解液二次电池1~3及比较用非水电解液二次电池。

[0159] (实施例1~3和比较例1)

[0160] <倍率容量维持率>

[0161] 将通过上述的方法测得了制造例1~3中制造的间隔件1~3及上述比较用间隔件的L\*及WI的结果示于表1中。另外,将通过上述的方法对使用间隔件1~3及比较用间隔件制造的非水电解液二次电池1~3及比较用非水电解液二次电池计算出的倍率容量维持率示于表1中。

[0162] 【表1】

[0163]

|      | 非水电解液二次电池 | L* | WI | 倍率容量维持率(%) |
|------|-----------|----|----|------------|
| 实施例1 | 1         | 88 | 87 | 60         |
| 实施例2 | 2         | 91 | 97 | 84         |
| 实施例3 | 3         | 89 | 91 | 78         |
| 比较例1 | 比较用       | 76 | 77 | 51         |

[0164] 如表1所示,具备L\*为83以上且95以下、WI为85以上且98以下的间隔件1~3的非水电解液二次电池1~3的倍率容量维持率均为60%以上。

[0165] 由该结果可知:间隔件的L\*及WI与具备该间隔件的非水电解液二次电池的倍率容量维持率之间具有相关关系,通过使用L\*为83以上且95以下、WI为85以上且98以下的间隔件,可以得到显示出高倍率容量维持性的非水电解液二次电池、即输出特性优异的非水电解液二次电池。

[0166] 如比较例1所示,在使用间隔件的L\*及WI处于本发明规定的范围外的市售的间隔件的比较用非水电解液二次电池中,倍率容量维持率低至51%,不具有充分的输出特性。

[0167] 这样,通过使用将L\*及WI调整为规定值的间隔件而得到显示高倍率容量维持性的非水电解液二次电池是由本发明首次发现的见解。因此,本发明可以说是作为在像上述的电动工具、电动汽车等那样需要急速输出大电流的用途中使用的非水电解液二次电池而非非常有用。

[0168] 产业上的可利用性

[0169] 本发明可以特别适合使用在电动工具、电动汽车等要求高输出特性的领域中。