



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108539108 B

(45)授权公告日 2019. 11. 15

(21)申请号 201810177304.3

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2018.03.02

H01M 2/16(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108539108 A

(56)对比文件

JP 5969683 B1,2016.08.17,
WO 2016204274 A1,2016.12.22,

(43)申请公布日 2018.09.14

审查员 熊跃

(30)优先权数据
2017-041092 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 吾妻祐一郎

(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

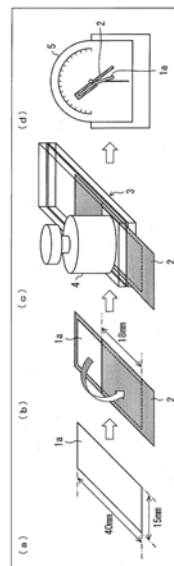
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

非水电解液二次电池用间隔件

(57)摘要

本发明的课题是提供加压前后的透气度差小的非水电解液二次电池用间隔件。本发明的非水电解液二次电池用间隔件中,聚烯烃多孔膜的、TD的每单位面积重量的防皱率和MD的每单位面积重量的防皱率的平均值为5.0%以上、并且TD的每单位面积重量的防皱率与MD的每单位面积重量的防皱率之差为3.5%以下。



1. 一种非水电解液二次电池用间隔件,其包含聚烯烃多孔膜,
所述聚烯烃多孔膜的、TD的每单位面积重量的防皱率和MD的每单位面积重量的防皱率的平均值为 $5.0\%/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以上、并且TD的每单位面积重量的防皱率与MD的每单位面积重量的防皱率之差为 $3.5\%/(\text{g}/\text{m}^2)$ 以下,
其中,每单位面积重量的防皱率是由下述式(1)求出的,
每单位面积重量的防皱率=褶皱恢复角/单位面积重量/180×100 (1)
式(1)中,褶皱恢复角为通过JIS L 1059-1(2009)中规定的4.9N载荷法测定的值。
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,其是依次配置正极、权利要求1所述的非水电解液二次电池用间隔件或权利要求2或3所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件、及负极而成。
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、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构件及非水电解液二次电池。

背景技术

[0002] 锂二次电池等非水电解液二次电池目前被广泛用作个人计算机、移动电话及移动信息终端等设备中使用的电池、或车载用的电池。

[0003] 作为这样的非水电解液二次电池中的间隔件,主要使用以聚烯烃为主成分的多孔膜。

[0004] 例如,专利文献1中,作为对于提供离子透过性及机械强度优异的非水电解液二次电池用间隔件有用的多孔基材,公开了将空隙的平均孔径、气孔率及穿刺强度(突き刺し强度)等设为特定的范围的聚乙烯微多孔膜。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2002-88188号公报(2002年3月27日公开)

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 在安装于电池时,会对非水电解液二次电池用间隔件施加压力。如上所述的现有技术中没有考虑安装于电池时对间隔件施加的压力。这样的现有技术中存在如下情况:因上述压力所导致的空隙变形使得透气度降低,其结果,锂离子的迁移率降低。

[0010] 本发明的一个实施方式是鉴于这样的问题点而作出的,其目的在于,提供加压前后的透气度差小的非水电解液二次电池用间隔件。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件为包含聚烯烃多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件,上述聚烯烃多孔膜的、TD的每单位面积重量的防皱率和MD的每单位面积重量的防皱率的平均值为5.0%以上、并且TD的每单位面积重量的防皱率与MD的每单位面积重量的防皱率之差为3.5%以下。

[0013] (此处,每单位面积重量的防皱率是由下述式(1)求出的。

[0014] 每单位面积重量的防皱率=褶皱恢复角/单位面积重量/180×100 (1)

[0015] 式(1)中,褶皱恢复角为通过JIS L 1059-1(2009)中规定的4.9N载荷法测定的值。)

[0016] 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。

[0017] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用构件是依次配置正极、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非水电解液二次电池用层叠间隔件、及负

极而成的。

[0018] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池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] 根据本发明的一个实施方式,能够得到加压前后的透气度差小的非水电解液二次电池用间隔件。

附图说明

[0021] 图1为说明基于4.9N载荷法的褶皱恢复角的测定方法的示意图。

[0022] 图2为说明加压后的透气度的测定方法的示意图。

具体实施方式

[0023] 以下对本发明的一个实施方式进行说明,但本发明不限于此。本发明不限于以下说明的各构成,在权利要求书中所示的范围内可以进行各种变更,适当组合不同的实施方式中分别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,本说明书中,只要没有特别说明,则表示数值范围的“A~B”是指“A以上且B以下”。

[0024] 〈1.非水电解液二次电池用间隔件〉

[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为包含聚烯烃多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件,对于上述聚烯烃多孔膜,TD的每单位面积重量的防皱率和MD的每单位面积重量的防皱率的平均值为5.0%以上,并且TD的每单位面积重量的防皱率与MD的每单位面积重量的防皱率之差为3.5%以下。

[0026] 需要说明的是,本说明书中,聚烯烃多孔膜的MD(机器方向,Machine Direction)意指聚烯烃多孔膜制造时的输送方向。另外,聚烯烃多孔膜的TD(横向,Transverse Direction)意指与聚烯烃多孔膜的MD垂直的方向。

[0027] 〈聚烯烃多孔膜〉

[0028] 本发明的一个实施方式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形成。聚烯烃多孔膜在其内部具有多个相连的细孔,能够使气体及液体从一个面向另一面通过。上述聚烯烃多孔膜可以成为非水电解液二次电池用间隔件或后述的非水电解液二次电池用层叠间隔件的基材。聚烯烃多孔膜在电池发热时熔融而使非水电解液二次电池用间隔件无孔化,由此能对该非水电解液二次电池用间隔件赋予切断(shut down)功能。

[0029] 此处,“聚烯烃多孔膜”为以聚烯烃系树脂为主成分的多孔膜。另外,“以聚烯烃系树脂为主成分”是指聚烯烃系树脂在多孔膜中所占的比率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。需要说明的是,以下将聚烯烃多孔膜也简称为“多孔膜”。

[0030] 对作为上述多孔膜的主成分的聚烯烃系树脂没有特别限定,例如可列举出作为热塑性树脂的乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯和/或1-己烯等单体聚合而成的均聚物及共聚物。即,作为均聚物,可列举出聚乙烯、聚丙烯及聚丁烯等,作为共聚物可列举出乙烯-丙烯共聚物等。多孔膜可以为单独包含这些聚烯烃系树脂的层、或包含2种以上这些聚烯烃系

树脂的层。其中,为了能够在更低温下阻止(切断)过大电流流动,更优选聚乙烯,特别是优选以乙烯为主体的高分子量的聚乙烯。需要说明的是,多孔膜在不损害该层的功能的范围内可以包含除聚烯烃以外的成分。

[0031] 作为聚乙烯,可列举出低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线型聚乙烯(乙烯- α -烯烃共聚物)及超高分子量聚乙烯等。其中,进一步优选超高分子量聚乙烯,进一步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。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,则多孔膜及非水电解液二次电池用层叠间隔件的强度会提高,因此更优选。

[0032] 对于上述多孔膜,TD的每单位面积重量的防皱率和MD的每单位面积重量的防皱率的平均值为5.0%以上,并且TD的每单位面积重量的防皱率与MD的每单位面积重量的防皱率之差为3.5%以下。

[0033] 每单位面积重量的防皱率表示形成褶皱的难度、即多孔膜的恢复力的强度。此处,每单位面积重量的防皱率是由下述式(1)求出的。

[0034] 每单位面积重量的防皱率=褶皱恢复角/单位面积重量/180 \times 100 (1)

[0035] 式(1)中,褶皱恢复角为通过JIS L 1059-1(2009)中规定的4.9N载荷法测定的值。

[0036] 以下对4.9N载荷法的概要进行说明。图1为说明基于4.9N载荷法的褶皱恢复角的测定方法的示意图。此处,褶皱恢复角的测定是在23 $^{\circ}$ C、50%RH的环境下实施的。首先,如图1的(a)所示,从多孔膜中切出40mm \times 15mm的试验片1a。

[0037] 然后,如图1的(b)所示,将试验片1a夹持于试验片夹具2。试验片夹具2是长度不同的2张金属制平板的一端被固定而得。此处,试验片1a的被夹持于试验片夹具2的部分的长度在长度方向为18mm。另一方面,试验片1a的从试验片夹具2超出的部分的长度在长度方向为22mm。将该试验片1a的从试验片夹具2超出的部分回折。

[0038] 接着,如图1的(c)所示,将试验片夹具2夹持于长边为95mm、短边为20mm的压力夹具(press holder)3,在压力夹具3的存在试验片1a的一端侧载置重量500g(即,4.9N)、直径40mm的重物4。压力夹具3为2张塑料制板(例如,亚克力板)的一端被固定而成者。在将重物4载置于压力夹具3的状态下放置5分钟。其后,卸掉重物4,从压力夹具3中取出试验片夹具2。

[0039] 如图1的(d)所示,在不接触试验片1a的状态下,将试验片夹具2安装于4.9N孟山都(モンサント)式褶皱恢复角测定试验机5。此处,使试验片1a的从试验片夹具2超出的部分始终在垂直方向悬垂的方式进行调整。在该状态下放置5分钟。其后,读取4.9N孟山都式褶皱恢复角测定试验机5的量角器的刻度。将由此读取的角度作为褶皱恢复角。褶皱恢复角为夹着试验片1a的折痕的两端所成的角度,也称为打开角度。对于褶皱恢复角的测定,每1条件下实施3次,将其平均值作为前述的式(1)中的褶皱恢复角,由此算出每单位面积重量的防皱率。作为4.9N孟山都式褶皱恢复角测定试验机5,例如可以使用Monsanto Recovery Tester(大荣科学精器制作所制、型号:MR-1)。

[0040] 需要说明的是,上述单位面积重量表示每1平方米多孔膜的重量。

[0041] 本说明书中,TD的每单位面积重量的防皱率是指:使用以使多孔膜的TD成为长度方向(40mm)的方式制作的试验片而得到的每单位面积重量的防皱率。另外,MD的每单位面积重量的防皱率是指:使用以使多孔膜的MD成为长度方向(40mm)的方式制作的试验片而得到的每单位面积重量的防皱率。

[0042] “TD的每单位面积重量的防皱率和MD的每单位面积重量的防皱率的平均值为5.0%以上”表示由下述式(2)求出的值为5.0%以上。

[0043] $(\text{TD的每单位面积重量的防皱率} + \text{MD的每单位面积重量的防皱率}) / 2$ (2)

[0044] 本说明书中,将“TD的每单位面积重量的防皱率和MD的每单位面积重量的防皱率的平均值”也称为“平均防皱率”。平均防皱率过低的情况下,形成有空孔的树脂的强度低、空孔的恢复力小。因此,认为因在电极或电池的组装时所施加的应力,多孔膜的孔以压坏的状态存在,其结果,锂离子的迁移率容易降低。平均防皱率为5.0%以上时,即使在电极或电池的组装时施加应力,即使多孔膜的孔变形,也容易恢复到原来的形体,因此锂离子的迁移率不易降低。平均防皱率优选为5.5%以上、更优选为6.0%以上。平均防皱率的上限没有特别限制,例如可以为8.0%以下。

[0045] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件中,优选不仅多孔膜的平均防皱率高,而且防皱率之差小。“TD的每单位面积重量的防皱率与MD的每单位面积重量的防皱率之差为3.5%以下”表示由下述式(3)求出的值为3.5%以下。

[0046] $|\text{TD的每单位面积重量的防皱率} - \text{MD的每单位面积重量的防皱率}|$ (3)

[0047] 本说明书中,将“TD的每单位面积重量的防皱率与MD的每单位面积重量的防皱率之差”也称为“防皱率之差”。根据多孔膜的拉伸条件,多孔膜的孔在TD与MD之间可产生各向异性。因此,在孔的变容易性方面也可产生方向性。而且,非水电解液二次电池用间隔件可一边被按压于具有曲面或拐角的构件一边进行安装。在即使平均防皱率高、但防皱率之差过大时,则在该安装时,多孔膜的孔会以在其长轴方向被拉伸的方式发生变形。由此,可认为孔的开口部变小、锂离子的迁移率局部地降低。防皱率之差为3.5%以下时,孔的各向异性小。因此,即使在电极或电池的组装时施加应力,也能够防止孔沿一个方向变形,因此,锂离子的迁移率不易降低。防皱率之差优选为3.0%以下、更优选为2.0%以下、进一步优选为1.0%以下。需要说明的是,由下述式(4)求出的值可以为上述的范围。

[0048] $(\text{TD的每单位面积重量的防皱率} - \text{MD的每单位面积重量的防皱率})$ (4)

[0049] 多孔膜的厚度优选为4~40 μm 、更优选为5~20 μm 。多孔膜的厚度为4 μm 以上时,能够充分防止电池的内部短路,因此是优选的。另一方面,多孔膜的厚度为40 μm 以下时,能够防止非水电解液二次电池的大型化,因此是优选的。

[0050] 对于多孔膜的每单位面积的重量,为了提高电池的重量能量密度及体积能量密度,通常优选为4~20 g/m^2 、更优选为5~12 g/m^2 。

[0051] 多孔膜的透气度以Gurley值计优选为30~500 $\text{sec}/100\text{mL}$ 、更优选为50~300 $\text{sec}/100\text{mL}$ 。由此,非水电解液二次电池用间隔件能够得到充分的离子透过性。

[0052] 多孔膜的孔隙率优选为20~80体积%、更优选为30~75体积%。由此,能够提高电解液的保持量,并且在更低温下可靠地阻止(切断)过大电流流动。

[0053] 多孔膜具有的细孔的孔径优选为0.3 μm 以下、更优选为0.14 μm 以下。由此,能够得到充分的离子透过性,并且能够进一步防止构成电极的粒子的进入。

[0054] <多孔膜的制造方法>

[0055] 对上述多孔膜的制造方法没有特别限定,例如可列举出对聚烯烃系树脂和添加剂进行熔融混炼并进行挤出,由此制作片状的聚烯烃树脂组合物,并对该聚烯烃树脂组合物进行拉伸的方法。

[0056] 具体而言,可列举出包括以下所示的工序的方法。

[0057] (A) 将聚烯烃系树脂和添加剂加入至混炼机中进行熔融混炼,得到聚烯烃树脂组合物的工序;

[0058] (B) 利用挤出机的T模将在上述工序(A)中得到的熔融的聚烯烃树脂组合物挤出,一边进行冷却一边成形为片状,由此得到片状的聚烯烃树脂组合物的工序;

[0059] (C) 对在上述工序(B)中得到的片状的聚烯烃树脂组合物进行拉伸的工序;

[0060] (D) 使用清洗液对在上述工序(C)中经拉伸的聚烯烃树脂组合物进行清洗的工序;

[0061] (E) 对在上述工序(D)中经清洗的聚烯烃树脂组合物进行干燥和/或热固定,由此得到聚烯烃多孔膜的工序。

[0062] 需要说明的是,上述进行清洗的工序(工序(D))可以在上述进行拉伸的工序(工序(C))之前实施。

[0063] 对于工序(A)中的聚烯烃系树脂的用量,将得到的聚烯烃树脂组合物的重量设为100重量%的情况下,优选为5重量%~50重量%、更优选为10重量%~30重量%。

[0064] 作为工序(A)中的添加剂,可列举出碳酸钙等水溶性无机化合物类、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、硬脂基醇等饱和高级醇、固体石蜡等低分子量的聚烯烃系树脂、石油树脂、以及液体石蜡等。作为石油树脂,可列举出以异戊二烯、戊烯及戊二烯等C5石油馏分为主原料聚合而成的脂肪族烃树脂;以茚、乙烯基甲苯及甲基苯乙烯等C9石油馏分为主原料聚合而成的芳香族烃树脂;它们的共聚树脂;将上述树脂氢化而成的脂环族饱和烃树脂;以及它们的混合物。这些添加剂可以单独使用,也可以组合使用。其中,优选作为孔形成剂而起作用的水溶性无机化合物类或液体石蜡、与石油树脂的组合。

[0065] 拉伸可以仅在上述工序(C)中进行,也可以在上述工序(B)及(C)中进行。拉伸优选在MD方向和TD方向两个方向进行。拉伸可以使用以夹具抓住片材的端部进行拉伸的方法,也可以使用通过改变输送片材的辊的旋转速度来进行拉伸的方法,也可以使用利用一对辊对片材进行压延的方法。

[0066] 仅在上述工序(C)中进行拉伸的情况下,可以采用在MD方向进行拉伸后接着在TD方向进行拉伸的逐次双轴拉伸,也可以采用同时进行向MD方向的拉伸和向TD方向的拉伸的同时双轴拉伸。另外,在上述工序(B)及(C)中进行拉伸的情况下,优选在工序(B)中在MD方向进行拉伸后,在工序(C)中在MD方向和/或TD方向进行拉伸。

[0067] 对于拉伸的应变速度,优选以150~3000%/分钟进行、更优选以200~2400%/分钟进行。另外,优选将向MD方向的拉伸的应变速度(MD应变速度)与向TD方向的拉伸的应变速度(TD应变速度)之差控制为0~1600%/分钟的范围,更优选控制为200~1200%/分钟。

[0068] 在MD方向进行拉伸时的拉伸倍率优选为1.2倍以上且小于7倍、更优选为1.4倍以上且6.5倍以下。

[0069] 在TD方向进行拉伸时的拉伸倍率优选为3倍以上且小于7倍、更优选为4.5倍以上且6.5倍以下。

[0070] 拉伸温度优选130℃以下、更优选110℃~120℃。

[0071] 工序(D)中使用的清洗液只要为能够将孔形成剂等不需要的添加剂去除的溶剂就没有特别限定,例如可列举出盐酸水溶液、庚烷、二氯甲烷等。

[0072] 工序(E)中,对经清洗的聚烯烃树脂组合物进行干燥和/或在特定的温度下进行热

处理,由此进行热固定。上述干燥中的干燥温度优选为室温。上述热固定优选110℃以上且140℃以下、更优选115℃以上且135℃以下。另外,上述热固定优选经历0.5分钟以上且60分钟以下、更优选经历1分钟以上且30分钟以下的时间来实施。

[0073] 上述多孔膜的制造方法中,通过调整添加剂及应变速度,能够适当地调节得到的多孔膜中存在的空隙(空孔)的各向异性、及形成空隙的树脂的强度。作为应变速度的调整,尤其可列举出进行双轴拉伸,并将各个拉伸轴方向的应变速度适宜调整为上述的关系。其结果,能够将上述多孔膜的每单位面积重量的防皱率控制在适当的范围。

[0074] (2.非水电解液二次电池用层叠间隔件)

[0075] 本发明的另一个实施方式中,作为间隔件,可以使用具备上述非水电解液二次电池用间隔件和绝缘性多孔层的非水电解液二次电池用层叠间隔件。关于多孔膜为如上所述,因此此处对绝缘性多孔层进行说明。需要说明的是,以下将绝缘性多孔层也简称为“多孔层”。

[0076] <多孔层>

[0077] 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。构成多孔层的树脂优选具有多孔层所要求的功能,在电池的电解液中不溶,另外在其电池的使用范围内为电化学稳定。

[0078] 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两面。多孔层层叠于多孔膜的单面的情况下,该多孔层优选层叠于在制成非水电解液二次电池时的、多孔膜的与正极相对的面,更优选层叠于与正极相接的面。

[0079] 作为构成多孔层的树脂,例如可列举出聚烯烃;(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。

[0080] 上述树脂中,优选聚烯烃、聚酯系树脂、丙烯酸酯系树脂、含氟树脂、聚酰胺系树脂及水溶性聚合物。作为聚酰胺系树脂,优选全芳香族聚酰胺(芳纶树脂)。作为聚酯系树脂,优选聚丙烯酸酯及液晶聚酯。

[0081] 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,多孔层包含微粒的情况下,多孔层中所含的上述树脂具有作为使微粒彼此、以及微粒与多孔膜粘结的粘结剂树脂的功能。另外,上述微粒优选绝缘性微粒。

[0082] 作为多孔层中所含的有机微粒,可列举出由树脂形成的微粒。

[0083] 作为多孔层中所含的无机微粒,具体而言,例如可列举出碳酸钙、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(氧化铝)、氮化铝、云母、沸石及玻璃等由无机物形成的填料。这些无机微粒为绝缘性微粒。上述微粒可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0084] 上述微粒中,由无机物形成的微粒是合适的,更优选二氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化钛、氧化铝、云母、沸石、氢氧化铝、或勃姆石等由无机氧化物形成的微粒,进一步优选选自二氧化硅、氧化镁、氧化钛、氢氧化铝、勃姆石及氧化铝中的至少1种微粒,特别优选氧化铝。

[0085] 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

过将微粒的含量设为上述范围,从而因微粒彼此的接触而形成的空隙被树脂等阻塞的情况变少。因此能够得到充分的离子透过性,并且能够使每单位面积的重量为适当的值。

[0086] 微粒可以组合使用粒子或比表面积彼此不同的2种以上。

[0087] 关于多孔层的厚度,对于非水电解液二次电池用层叠间隔件的每单面,优选为0.5~15 μm 、更优选为2~10 μm 。

[0088] 若多孔层的厚度小于1 μm ,则会有无法充分防止因电池的破损等导致的内部短路的情况。另外,存在多孔层中的电解液的保持量降低的情况。另一方面,若多孔层的厚度以两面合计超过30 μm ,则存在倍率特性或循环特性降低的情况。

[0089] 多孔层的每单位面积的重量(每单面)优选为1~20 g/m^2 、更优选为4~10 g/m^2 。

[0090] 另外,多孔层的每1平方米中所含的多孔层构成成分的体积(每单面)优选为0.5~20 cm^3 、更优选为1~10 cm^3 、进一步优选为2~7 cm^3 。

[0091] 对于多孔层的孔隙率,为了能够得到充分的离子透过性,优选为20~90体积%、更优选为30~80体积%。另外,对于多孔层具有的细孔的孔径,为了使非水电解液二次电池用层叠间隔件能够得到充分的离子透过性,优选为3 μm 以下、更优选为1 μm 以下。

[0092] 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厚度优选为5.5 μm ~45 μm 、更优选为6 μm ~25 μm 。

[0093] 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透气度以Gurley值计优选为30~1000 $\text{sec}/100\text{mL}$ 、更优选为50~800 $\text{sec}/100\text{mL}$ 。

[0094] <多孔层的制造方法>

[0095] 作为多孔层的制造方法,例如可列举出将后述的涂覆液涂布于上述多孔膜的表面并使其干燥,由此使多孔层析出的方法。

[0096] 多孔层的制造方法中使用的涂覆液通常可以通过使树脂溶解于溶剂并使微粒分散来制备。此处,使树脂溶解的溶剂兼任使微粒分散的分散介质。此处,树脂也可以不溶解于溶剂而以乳液的形式被包含。

[0097] 上述溶剂只要能够将上述树脂均匀且稳定地溶解、并使上述微粒均匀且稳定地分散而不给多孔膜带来不良影响,就没有特别限定。作为上述溶剂,具体而言,例如可列举出水及有机溶剂。上述溶剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0098] 涂覆液只要能够满足为了获得期望的多孔层所需的树脂固体成分(树脂浓度)或微粒量等条件,则可以通过任意方法形成。作为涂覆液的形成方法,具体而言,例如可列举出机械搅拌法、超声波分散法、高压分散法及介质分散法等。另外,上述涂覆液在不损害本发明的目的的范围内可以包含分散剂、增塑剂、表面活性剂及pH调节剂等添加剂作为除上述树脂及微粒以外的成分。

[0099] 对于涂覆液向多孔膜的涂布方法、即多孔层在聚烯烃多孔膜的表面上的形成方法没有特别限制。也可以根据需要在实施了亲水化处理的多孔膜的表面形成多孔层。

[0100] 作为多孔层的形成方法,例如可列举出:将涂覆液直接涂布在多孔膜的表面后,去除溶剂(分散介质)的方法;将涂覆液涂布于适当的支撑体,去除溶剂(分散介质)形成多孔层后,使该多孔层和支撑体压接,接着剥离支撑体的方法;将涂覆液涂布于适当的支撑体后,使支撑体压接于涂布面,接着剥离支撑体后去除溶剂(分散介质)的方法等。

[0101] 作为涂覆液的涂布方法,可以采用以往公知的方法,例如可列举出凹版涂布法、浸

涂法、棒涂法及模涂法等。

[0102] 溶剂的去除方法通常为利用干燥的方法。另外,也可以将涂覆液中所含的溶剂置换为其它溶剂后进行干燥。

[0103] (3.非水电解液二次电池用构件)

[0104] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用构件为依次配置正极、上述非水电解液二次电池用间隔件或非水电解液二次电池用层叠间隔件、及负极而成的非水电解液二次电池用构件。

[0105] <正极>

[0106] 作为正极,只要为通常用作非水电解液二次电池的正极的物质,就没有特别限定,例如可以使用具备包含正极活性物质及粘结剂树脂的活性物质层在集电体上成形而成的结构的正极片。需要说明的是,上述活性物质层可以还包含导电剂和/或粘结剂。

[0107] 作为上述正极活性物质,例如可列举出可掺杂·脱掺杂锂离子的材料。作为该材料,具体而言,例如可列举出包含至少1种V、Mn、Fe、Co及Ni等过渡金属的锂复合氧化物。

[0108] 作为上述导电剂,例如可列举出天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑、热解碳类、碳纤维及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,也可以组合使用2种以上。

[0109] 作为上述粘结剂,例如可列举出聚偏二氟乙烯等氟系树脂、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。

[0110] 作为上述正极集电体,例如可列举出Al、Ni及不锈钢等导电体。其中,从容易加工成薄膜、廉价的方面出发,更优选Al。

[0111] 作为片状的正极的制造方法,例如可列举出:在正极集电体上对正极活性物质、导电剂及粘结剂进行加压成型的方法;使用适当的有机溶剂使正极活性物质、导电剂及粘结剂成为糊剂状后,将该糊剂涂覆于正极集电体并进行干燥后进行加压而固着于正极集电体的方法等。

[0112] <负极>

[0113] 作为负极,只要为通常用作非水电解液二次电池的负极的物质,就没有特别限定,例如可以使用具备包含负极活性物质及粘结剂树脂的活性物质层在集电体上成形而成的结构的负极片。需要说明的是,上述活性物质层可以还包含导电剂。

[0114] 作为上述负极活性物质,例如可列举出可掺杂·脱掺杂锂离子的材料、锂金属或锂合金等。作为该材料,例如可列举出碳质材料。作为碳质材料,可列举出天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑及热解碳类等。

[0115] 作为上述负极集电体,例如可列举出Cu、Ni及不锈钢等,特别是从在锂离子二次电池中不易与锂形成合金、并且容易加工成薄膜的方面出发,更优选Cu。

[0116] 作为片状的负极的制造方法,例如可列举出:在负极集电体上对负极活性物质进行加压成型的方法;使用适当的有机溶剂使负极活性物质成为糊剂状后,将该糊剂涂覆于负极集电体并进行干燥后进行加压而固着于负极集电体的方法等。

[0117] 上述糊剂中优选包含上述导电剂及上述粘结剂。

[0118] 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,例如可列举出依次配置上述正极、上述非水电解液二次电池用间隔件或非水电解液二次电池用层叠

间隔件、及上述负极的方法。需要说明的是,非水电解液二次电池用构件的制造方法没有特别限定,可以采用以往公知的制造方法。

[0119] (4.非水电解液二次电池)

[0120] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池具备上述非水电解液二次电池用间隔件或非水电解液二次电池用层叠间隔件。

[0121] 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。例如,通过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,用非水电解液填满该容器内后,进行减压并进行密闭,由此能够制造本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池。

[0122] <非水电解液>

[0123] 上述非水电解液只要为通常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而成的非水电解液。作为锂盐,例如可列举出 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_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及 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。

[0124] 作为构成非水电解液的有机溶剂,例如可列举出碳酸酯类、醚类、酯类、腈类、酰胺类、氨基甲酸酯类及含硫化合物、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,也可以组合使用2种以上。

[0125] 本发明不限定于上述各实施方式,可以在权利要求所示的范围内进行各种变更,适当组合不同的实施方式中各自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内。

[0126] 实施例

[0127] 以下,通过实施例及比较例,更详细地对本发明进行说明,但本发明不限定于这些实施例。

[0128] (测定)

[0129] 以下的实施例及比较例中,按照以下的方法测定平均防皱率及防皱率之差、以及加压前后的透气度差。这些测定在 23°C 、50%RH的环境下实施。需要说明的是,加压前后的透气度差为反映锂离子的迁移率的降低的指标。

[0130] <平均防皱率及防皱率之差>

[0131] 基于通过JIS L 1059-1(2009)中规定的4.9N载荷法测定的褶皱恢复角,求出每单位面积重量的防皱率。以下示出具体的方法。

[0132] 将多孔膜切割为 $15\text{mm}\times 40\text{mm}$,制作试验片。将该试验片夹入至附属于Monsanto Recovery Tester(大荣科学精器制作所制、型号:MR-1)的金属板夹具。此时,与试验片的金属板夹具重叠的部分的长度在长度方向为18mm。

[0133] 接着,将试验片的从金属板夹具超出的部分回折。金属板夹具由长度不同的2张金属板形成。试验片以短的金属板的端部为起点回折。

[0134] 进而,将金属板夹具夹入至长边为95mm、短边为20mm的塑料压力夹具。此时,以试验片的回折的部分重叠的方式夹入至塑料压力夹具。接着,在塑料压力夹具的存在试验片的一端侧的上方载置重量500g、直径40mm的砝码。5分钟后,取下砝码,从塑料压力夹具中取出金属板夹具。

[0135] 其后,将夹持有试验片状态的金属板夹具翻转,插入至Monsanto Recovery Tester的金属板夹具支撑架。此时,以试验片的从金属板夹具超出的部分垂直向下的方式插入。以试验片的悬垂的部分始终与处于Monsanto Recovery Tester的中心的垂线一致的方式使Monsanto Recovery Tester的旋转板旋转。5分钟后,读取Monsanto Recovery Tester的量角器的刻度,将此时的数值作为褶皱恢复角。需要说明的是,对以使多孔膜的TD成为长度方向(40mm)的方式制作的试验片、和以使多孔膜的MD成为长度方向(40mm)的方式制作的试验片测定褶皱恢复角。对于褶皱恢复角的测定,每1条件下实施3次,根据其平均值、使用上述式(1)算出每单位面积重量的防皱率。

[0136] 基于得到的每单位面积重量的防皱率,根据上述式(2)及(3),算出平均防皱率及防皱率之差。

[0137] <加压前后的透气度差>

[0138] 将多孔膜切割为40mm×40mm,制作试验片。将该试验片夹持于旭精工株式会社制数字型王研式透气度试验机EG01的测定部,测定加压前的透气度。

[0139] 接着,基于图2,对加压前后的透气度的测定方法进行说明。图2的(a)表示测定了上述加压前的透气度后的试验片1b。如图2的(b)所示,用2张SUS板6(SUS303、纵:50mm×横:50mm×厚度:1mm)夹持试验片1b的上下,载置于平坦的实验台。其后,如图2的(c)所示,以置于试验片1b上的SUS板6的重量也包括在内、对试验片1b施加的总载荷成为2kg的方式将重物7置于SUS板6上,进行5分钟加压。5分钟后,卸下重物7和上下的SUS板6,其20秒后使用上述透气度试验机测定加压后的透气度。加压前后的透气度差采用由加压后的透气度减去加压前的透气度所得的值。

[0140] (非水电解液二次电池用间隔件的制造)

[0141] <实施例1>

[0142] 准备超高分子量聚乙烯粉末(GUR2024、Ticona公司制)68重量%和重均分子量1000的聚乙烯蜡(FNP-0115、日本精蜡公司制)32重量%。将该超高分子量聚乙烯和聚乙烯蜡的合计设为100重量份,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、及硬脂酸钠1.3重量份。进而以相对于得到的混合物的总体积为38体积%的方式加入平均粒径0.1 μ m的碳酸钙(丸尾钙公司制)。将它们以粉末状态用亨舍尔混合机混合后,在双轴混炼机中进行熔融混炼而制成聚烯烃树脂组合物。

[0143] 将该聚烯烃树脂组合物用辊将MD应变速度设为290%/分钟、在MD方向进行1.4倍拉伸,制作片材。使得到的片材浸渍于盐酸水溶液(盐酸4mol/L、非离子系表面活性剂0.5重量%),由此去除碳酸钙。接着,将TD应变速度设为1300%/分钟,在105℃下在TD方向进行6.2倍拉伸,得到单位面积重量6.4g/m²的非水电解液二次电池用间隔件。MD应变速度与TD应变速度之差为1010%/分钟。

[0144] <实施例2>

[0145] 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)18重量%、和包含乙烯基甲苯、茚及 α -甲基苯乙烯的石油树脂(氢化型、熔点131℃、软化点90℃)2重量%。在混合机中对这些粉末进行破碎混合直到粉末的粒径变为相同为止。利用定量给料机将得到的混合粉末加入至双轴混炼机中,进行熔融混炼。其后,经过齿轮泵,从T模挤

出,由此制作片状的聚烯烃树脂组合物。此时,用泵一边加压一边将添加剂(液体石蜡)80重量%侧向进料(side feed)至双轴混炼机中。

[0146] 对得到的片状的聚烯烃树脂组合物在117°C下在MD方向进行6.4倍拉伸。此时,MD应变速度设为700%/分钟。接着,在115°C下在TD方向进行6.0倍拉伸。此时,TD应变速度设为500%/分钟。MD应变速度与TD应变速度之差为200%/分钟。将经拉伸的片状的聚烯烃树脂组合物浸渍于庚烷并进行清洗。将该聚烯烃树脂组合物在室温下干燥后,在132°C的烘箱中进行5分钟热固定,得到单位面积重量8.5g/m²的非水电解液二次电池用间隔件。

[0147] <实施例3>

[0148] 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)18重量%、和包含乙烯基甲苯、茚及 α -甲基苯乙烯的石油树脂(氢化型、熔点164°C、软化点125°C)2重量%。在混合机中对这些粉末进行破碎混合直到粉末的粒径变为相同为止。利用定量给料机将得到的混合粉末加入至双轴混炼机中,进行熔融混炼。其后,经过齿轮泵,从T模挤出,由此制作片状的聚烯烃树脂组合物。此时,用泵一边加压一边将添加剂(液体石蜡)80重量%侧向进料至双轴混炼机中。

[0149] 对得到的片状的聚烯烃树脂组合物在117°C下在MD方向进行6.4倍拉伸。此时,MD应变速度设为700%/分钟。接着,在115°C下在TD方向进行6.0倍拉伸。此时,TD应变速度设为500%/分钟。MD应变速度与TD应变速度之差为200%/分钟。将经拉伸的片状的聚烯烃树脂组合物浸渍于庚烷并进行清洗。将该聚烯烃树脂组合物在室温下干燥后,在132°C的烘箱中进行5分钟热固定,得到单位面积重量7.0g/m²的非水电解液二次电池用间隔件。

[0150] <比较例1>

[0151] 将市售品的聚烯烃多孔膜(Celgard公司制、#2400)用作非水电解液二次电池用间隔件。

[0152] <比较例2>

[0153] 除了以下的点以外,通过与实施例1同样的方法,得到单位面积重量5.4g/m²的非水电解液二次电池用间隔件。

[0154] • 作为超高分子量聚乙烯粉末,使用72重量%的Ticona公司制GUR4032。

[0155] • 使用聚乙烯蜡28重量%。

[0156] • 使用碳酸钙37体积%。

[0157] • 将MD应变速度设为470%/分钟。

[0158] • 使去除了碳酸钙后的拉伸倍率为7.0倍。

[0159] • 将TD应变速度设为2100%/分钟。

[0160] • MD应变速度与TD应变速度之差为1630%/分钟。

[0161] (测定结果)

[0162] 将测定结果示于表1。

[0163] [表1]

[0164]

	MD的每单位 面积重量的 防皱率 [%]	TD的每单位 面积重量的 防皱率 [%]	平均 防皱率 [%]	防皱率 之差 [%]	加压前后的 透气度差 [sec/100mL]
比较例1	3.6	4.7	4.2	1.1	11.2
比较例2	6.4	10.1	8.3	3.7	6.4
实施例1	6.0	6.2	6.1	2.8	2.1
实施例2	5.4	7.0	6.1	0.2	0.4
实施例3	4.7	7.4	6.2	1.6	0.9

[0165] 对于虽然防皱率之差为3.5%以下、但平均防皱率小于5.0%的比较例1,加压前后的透气度差为11sec/100mL以上。可认为这是因为:由于平均防皱率低,因此多孔膜的孔被在加压时所施加的应力破坏,因此加压后的透气度大幅降低。

[0166] 另外,对于虽然平均防皱率为5.0%以上、但防皱率之差超过了3.5%的比较例2,加压前后的透气度差为6sec/100mL以上。可认为这是因为:在加压时,各向异性大的多孔膜的孔在一个方向发生了变形,由此孔的开口部变小,因此加压后的透气度大幅降低。

[0167] 与此相对,对于平均防皱率为5.0%以上、并且防皱率之差为3.5%以下的实施例1~3,加压前后的透气度差小于2.5%。这样确认了实施例1~3与比较例1及2相比,抑制了加压后的透气度的降低。特别是防皱率之差为2.0%以下的实施例2及3的加压前后的透气度差小于1.0sec/100mL。

[0168] 产业上的可利用性

[0169] 本发明的非水电解液二次电池用间隔件及非水电解液二次电池用层叠间隔件可以适当地用于可抑制加压后的透气度的降低的非水电解液二次电池的制造。

[0170] 附图标记说明

[0171] 1a、1b 试验片

[0172] 2 试验片夹具

[0173] 3 压力夹具

[0174] 4 重物

[0175] 5 4.9N孟山都式褶皱恢复角测定试验机

[0176] 6 SUS板

[0177] 7 重物

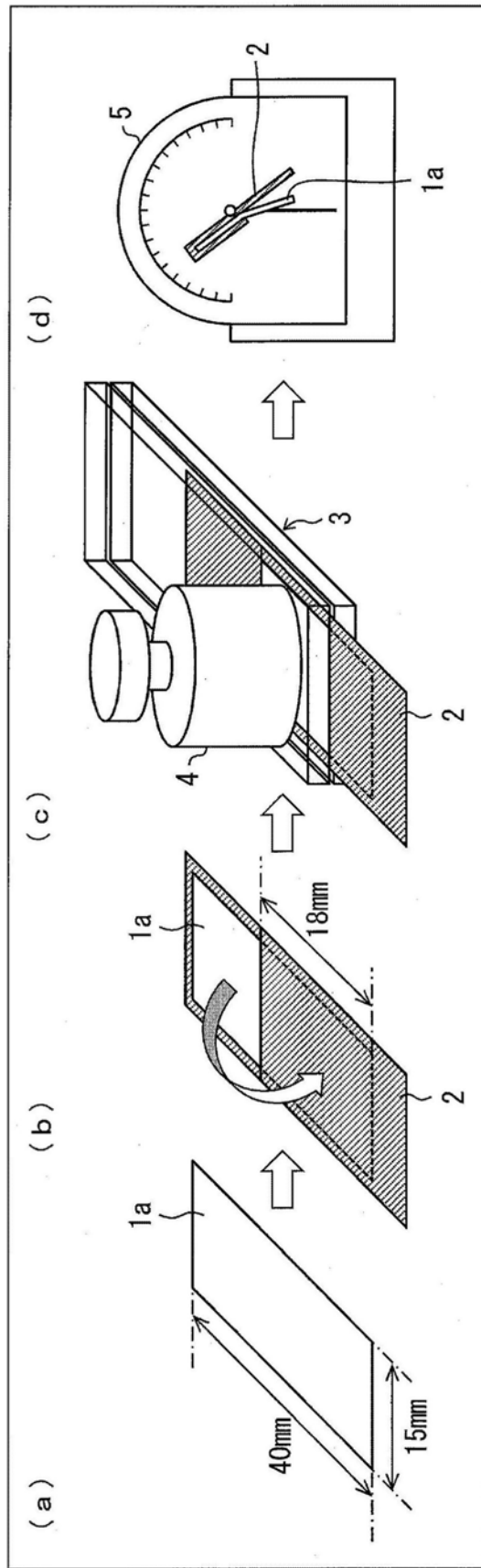


图1

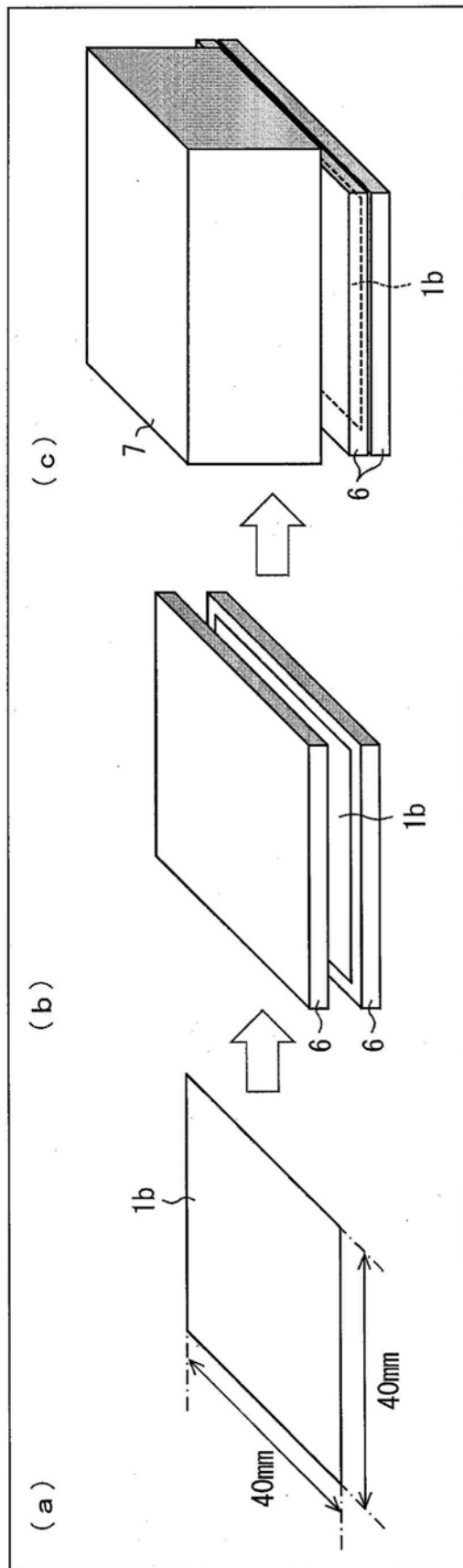


图2