



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108539109 A

(43)申请公布日 2018.09.14

(21)申请号 201810177305.8

(22)申请日 2018.03.02

(30)优先权数据

2017-041086 2017.03.03 JP

(71)申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 吉丸央江

(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 10/05(2010.01)

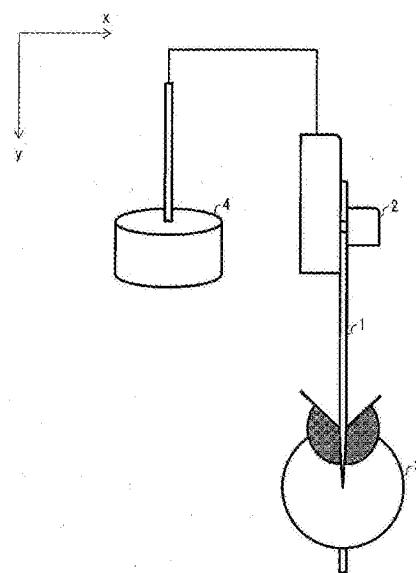
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

非水电解液二次电池用间隔件

(57)摘要

本发明的课题是实现可抑制充放电循环后的电池电阻增加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的使用以聚烯烃多孔膜的TD为长度方向的试验片通过MIT试验机法测定的上述试验片的长度方向的长度发生2.4cm变化为止的弯折次数为1600次以上。



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,
使用以所述聚烯烃多孔膜的TD为长度方向的试验片通过JIS P 8115 (1994) 中规定的MIT试验机法测定的、所述试验片的长度方向的长度发生2.4cm变化为止的弯折次数为1600次以上。
2. 根据权利要求1所述的非水电解液二次电池用间隔件,其中,使用以所述多孔膜的MD为长度方向的试验片通过JIS P 8115 (1994) 中规定的MIT试验机法测定的、弯折了5000次时的所述试验片的长度方向的长度的每1次弯折的变化量为0.0004mm/次以上。
3. 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或2所述的非水电解液二次电池用间隔件和绝缘性多孔层。
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或2所述的非水电解液二次电池用间隔件或者权利要求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或2所述的非水电解液二次电池用间隔件、或者权利要求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,例如已知有专利文献1中所记载的那样的以聚烯烃为主成分的多孔膜。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平11-130900号公报(1999年5月18日公开)

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 但是,现有技术中,循环后的电阻增加率的抑制不充分,有改善的余地。

[0009] 本发明的一个实施方式是鉴于这样的问题点而作成的,其目的在于,实现充放电循环后的电池电阻增加得以抑制的非水电解液二次电池用间隔件。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 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,使用以上述聚烯烃多孔膜的TD为长度方向的试验片通过JIS P 8115(1994)中规定的MIT试验机法测定的、上述试验片的长度方向的长度发生2.4cm变化为止的弯折次数为1600次以上。

[0012] 对于本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件,使用以上述多孔膜的MD为长度方向的试验片通过JIS P8115(1994)中规定的MIT试验机法测定的、弯折了5000次时的上述试验片的长度方向的长度的每1次弯折的变化量优选为0.0004mm/次以上。

[0013] 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。

[0014] 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。

[0015] 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。

[0016] 发明效果

[0017] 根据本发明的一个实施方式,发挥能够抑制充放电循环后的电池电阻增加的效果。

附图说明

[0018] 图1为示出MIT试验机的概略的示意图。

[0019] 图2为示出实施例中将热固定后的拉伸膜冷却后进行该拉伸膜的追加拉伸的方法的示意图。

具体实施方式

[0020] 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”。

[0021] (1.非水电解液二次电池用间隔件)

[0022] 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,使用以上述聚烯烃多孔膜的TD为长度方向的试验片通过JIS P 8115 (1994) 中规定的MIT试验机法测定的、上述试验片的长度方向的长度发生2.4cm变化为止的弯折次数为1600次以上。

[0023] 需要说明的是,本说明书中,有时将聚烯烃多孔膜简称为多孔膜。另外,本说明书中,多孔膜的MD (机器方向,Machine Direction) 意指多孔膜制造时的输送方向。另外,多孔膜的TD (横向,Transverse Direction) 意指与多孔膜的MD垂直的方向。

[0024] <聚烯烃多孔膜>

[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包含聚烯烃多孔膜,优选由聚烯烃多孔膜形成。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。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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 多孔膜的厚度优选为 $4\sim 40\mu\text{m}$ 、更优选为 $5\sim 20\mu\text{m}$ 。多孔膜的厚度为 $4\mu\text{m}$ 以上时,能够充分防止电池的內部短路,因此是优选的。另一方面,多孔膜的厚度为 $40\mu\text{m}$ 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。

[0030] 对于多孔膜的每单位面积的重量,为了能够提高电池的重量能量密度及体积能量密度,通常优选为 $4\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 、更优选为 $5\sim 12\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0031] 多孔膜的透气度以Gurley值计优选为 $30\sim 500\text{sec}/100\text{mL}$ 、更优选为 $50\sim 300\text{sec}/100\text{mL}$ 。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。

[0032] 多孔膜的孔隙率优选为 $20\sim 80$ 体积%、更优选为 $30\sim 75$ 体积%。由此,能够提高电解液的保持量,并且在更低温度下可靠地阻止(切断)过大电流流动。

[0033] 多孔膜具有的细孔的孔径优选为 $0\sim 3\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $0.14\mu\text{m}$ 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。

[0034] 上述多孔膜的TD的强度为特定的范围。该强度可以由使用以多孔膜的TD为长度方向的试验片通过JIS P8115(1994)中规定的MIT试验机法测定的弯折次数来限定。上述试验片的长度方向的长度发生 2.4cm 变化为止的弯折次数优选为1600次以上、更优选为2000次以上、进一步优选为2500次以上。另外,该弯折次数优选为40000次以下、更优选为35000次以下、进一步优选为30000次以下。

[0035] 上述弯折次数反映了多孔膜在TD上的伸长容易性。上述弯折次数为1600次以上表示多孔膜在TD上在某种程度上难以伸长。由此,不易产生间隔件的褶皱、或发生内部结构的变形,因此能够抑制电池电阻的增加。

[0036] 图1为示出MIT试验机法中所使用的MIT试验机的概略的示意图。 x 轴表示水平方向, y 轴表示垂直方向。以下对MIT试验机法的概要进行说明。将试验片1的长度方向的一端用弹簧载荷夹具2夹住,将另一端用弯折夹具3夹住固定。弹簧载荷夹具2与重物4连接。由此试验片1呈在长度方向施加了张力的状态。该状态下,试验片1的长度方向与垂直方向平行。然后,旋转弯折夹具3,由此使试验片1弯折。

[0037] 在上述弯折次数的测定中,使用以上述多孔膜的TD为长度方向的试验片。即,弯折次数的测定中所使用的试验片以使多孔膜的TD成为试验片的长度方向的方式来制作。进而换言之,在弯折次数的测定中,以多孔膜的TD与垂直方向平行的方式固定试验片。

[0038] 另外,使用以上述多孔膜的MD为长度方向的试验片通过JIS P 8115(1994)中规定的MIT试验机法测定的、弯折了5000次时的上述试验片的长度方向的长度的每1次弯折的变化量优选为特定的范围。具体而言,上述变化量优选为 $0.0004\text{mm}/\text{次}$ 以上、更优选为 $0.0005\text{mm}/\text{次}$ 以上。另外,上述变化量优选为 $0.005\text{mm}/\text{次}$ 以下、更优选为 $0.0045\text{mm}/\text{次}$ 以下。

[0039] 上述变化量反映了多孔膜在MD上的强度。上述变化量为 $0.0004\text{mm}/\text{次}$ 以上表示多孔膜在MD上具有某种程度的柔软性。即,上述多孔膜具有良好的变形追随性。因此,间隔件与电极合材层的界面的位置偏移不易发生。因此不易产生电流不均、以及电极与间隔件之间的间隙,能够抑制电极界面的电阻的增加。

[0040] 在上述变化量的测定中,使用以上述多孔膜的MD为长度方向的试验片。即,变化量的测定中所使用的试验片以使多孔膜的MD成为试验片的长度方向的方式来制作。进而换言之,在变化量的测定中,以多孔膜的MD与垂直方向平行的方式固定试验片。

[0041] <多孔膜的制造方法>

[0042] 对多孔膜的制造方法没有特别限定,例如,可列举出在聚烯烃等树脂中加入孔形成剂成形为膜后,用适当的溶剂去除孔形成剂的方法。

[0043] 具体而言,例如可列举出使用包含超高分子量聚乙烯的聚烯烃系树脂来制造多孔膜的方法。该情况下,从制造成本的观点出发,优选通过以下所示的方法来制造该多孔膜。

[0044] (1) 对超高分子量聚乙烯100重量份和碳酸钙或增塑剂等孔形成剂100~500重量份进行混炼,得到聚烯烃树脂组合物的工序;

[0045] (2) 将上述聚烯烃树脂组合物从挤出机挤出,一边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;

[0046] (3) 从工序(2)中得到的片材去除孔形成剂的工序;

[0047] (4) 对在工序(3)中去除了孔形成剂的片材进行拉伸的工序;

[0048] (5) 对在工序(4)中进行了拉伸的片材,在100℃以上且150℃以下的热固定温度下进行热固定,得到多孔膜的工序。

[0049] 或者,

[0050] (3') 对工序(2)中得到的片材进行拉伸的工序;

[0051] (4') 对在工序(3')中进行了拉伸的片材中去除孔形成剂的工序;

[0052] (5') 对工序(4')中得到的片材,在100℃以上且150℃以下的热固定温度下进行热固定,得到多孔膜的工序。

[0053] 此处,优选对得到的多孔膜再次进行拉伸及热固定的操作(以下,有时将上述的再次进行的拉伸称为追加拉伸,将上述的再次进行的热固定称为追加热固定)。具体而言,可列举出在工序(5)或(5')后对冷却至室温的膜再次进行加热及拉伸,其后进行热固定的方法。通过进行这样的拉伸,能够提高多孔膜的结晶性以及晶体取向性,结果是有可提高多孔膜在拉伸方向上的耐变形性的倾向。进而,通过其后进行热固定,从而能够缓和多孔膜内部产生的应力、能够保持该拉伸的效果。关于追加拉伸的方向,就多孔膜的制法而言,优选在有强度相对差的倾向的TD方向上进行。

[0054] 此外,追加热固定的保持时间优选15秒~600秒、更优选30秒~300秒、进一步优选45秒~180秒。若该保持时间比上述范围短,则不会缓和通过追加拉伸而产生的内部应力,容易引起卷曲等与膜的操作性相关的弊病。此外,若该保持时间长,则有通过追加拉伸而提高的结晶性及晶体取向度变乱、得不到提高强度的效果的担心。

[0055] 另外,上述工序(1)中,有即使通过添加石油树脂作为添加剂也能够得到对变形的应对性优异的多孔膜的倾向。例如,可以通过将超高分子量聚乙烯和石油树脂混合并向其中加入液体石蜡等增塑剂进行混炼来得到聚烯烃树脂组合物。认为石油树脂与聚烯烃系树脂的相分离状态等与通常的增塑剂不同,有使多孔膜的内部的树脂部分变厚的倾向、容易发生基于拉伸的结晶化的倾向。

[0056] 作为石油树脂,例如,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、它们的混合物。增塑剂为脂肪族烃化合物的情况下,石油树脂优选为脂环族饱和烃树脂。

[0057] (2. 非水电解液二次电池用层叠间隔件)

[0058] 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”。

[0059] <绝缘性多孔层>

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 上述树脂中,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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 微粒可以组合使用粒子或比表面积彼此不同的2种以上。

[0070] 关于多孔层的厚度,每一层优选为0.5~15μm、更优选为2~10μm。

[0071] 若多孔层的厚度小于1μm,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30μm,则存在倍率特性或循环特性降低的情况。

[0072] 多孔层的每单位面积的重量(每一层)优选为1~20g/m²、更优选为4~10g/m²。

[0073] 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(每一层)优选为 $0.5\sim 20\text{cm}^3$ 、更优选为 $1\sim 10\text{cm}^3$ 、进一步优选为 $2\sim 7\text{cm}^3$ 。

[0074] 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 $3\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0075] 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 $5.5\mu\text{m}\sim 45\mu\text{m}$ 、更优选为 $6\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 。

[0076] 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30~1000sec/100mL、更优选为50~800sec/100mL。

[0077] <多孔层的制造方法>

[0078] 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。

[0079] 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。另外,也可以利用溶剂将树脂制成乳液。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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上形成多孔层。

[0083] 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,使该多孔层和多孔膜压接,接着剥离支撑体的方法;将涂覆液涂布于适当的支撑体后,使多孔膜压接于涂布面,接着剥离支撑体后去除溶剂(分散介质)的方法等。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] (3.非水电解液二次电池用构件)

[0087] 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。

[0088] <正极>

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] <负极>

[0096] 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。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 上述糊剂中优选包含上述导电剂及上述粘结剂。

[0101] 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。

[0102] (4.非水电解液二次电池)

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] <非水电解液>

[0106] 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。

[0107] 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、以及在上述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。

[0108] 本发明不限于上述各实施方式,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中。

[0109] 实施例

[0110] 以下,通过实施例及比较例,更详细地对本发明进行说明,但本发明不限于这些实施例。

[0111] (测定)

[0112] 以下的实施例及比较例中,按照以下的方法对通过MIT试验机法得到的弯折次数及变化量、以及1kHz电阻增加率进行测定。

[0113] <基于MIT试验机法的强度的测定>

[0114] 以多孔膜的MD或TD成为长度方向的方式进行切割,制作长度105mm×宽度15mm的试验片。即,制作多孔膜的MD的长度为105mm、TD的长度为15mm的试验片、和多孔膜的TD的长度为105mm、MD的长度为15mm的试验片。使用该试验片进行MIT试验机法。

[0115] 关于MIT试验机法,使用MIT型耐折试验机(安田精机制),根据JIS P 8115(1994)、以载荷:6N、弯折部R:0.38mm、弯折速度175往复/分钟,固定试验片的一端并向左右弯折135度的角度来进行。

[0116] 由此,测定以多孔膜的TD为长度方向的试验片的长度方向的长度发生2.4cm变形为止的弯折次数。此处的弯折次数为上述MIT型耐折试验机的计数器所显示的往复弯折次数。另外,关于以多孔膜的MD为长度方向的试验片的长度方向的长度的每1次弯折的变化量(mm/次),根据弯折次数到达5000次时的试验片的长度方向的长度的变化量(mm)来算出。

[0117] <1kHz电阻增加率>

[0118] (1) 初始充放电试验

[0119] 对使用了在实施例及比较例中制造的非水电解液二次电池用间隔件的、未经过充放电循环的新的非水电解液二次电池,进行初始充放电。具体而言,在25℃下以电压范围:4.1~2.7V、电流值:0.2C(将使基于1小时率的放电容量的额定容量在1小时内放电的电流值设为1C,以下也同样)为1个循环,进行4个循环的初始充放电。

[0120] (2) 初始的1kHz交流电阻测定

[0121] 上述初始充放电试验后,利用日置电机制LCR测试仪(商品名:CHEMICAL IMPEDANCE METER、型号3532-80)在室温25℃下对非水电解液二次电池施加电压振幅10mV,作出奈奎斯特曲线(Nyquist plot)。作为初始充放电试验后的电阻值,读取测定频率1kHz的实部的电阻值。以下,将该电阻值称为“初始的1kHz电阻值”。

[0122] (3) 循环试验

[0123] 接着,在55℃下、将以充电电流值:1C、放电电流值:10C的恒定电流进行充放电设为1个循环,进行100个循环的充放电。

[0124] (4) 循环试验后的1kHz交流电阻测定

[0125] 与(2)同样地操作,读出100个循环后的测定频率1kHz的实部的电阻值。以下,将该电阻值称为“循环试验后的1kHz电阻值”。

[0126] (5) 充放电100个循环后的1kHz电阻增加率

[0127] 将(循环试验后的1kHz电阻值/初始的1kHz电阻值)×100作为充放电100个循环后的1kHz电阻增加率(%)而算出。

[0128] (非水电解液二次电池用间隔件的制造)

[0129] <比较例1>

[0130] 将市售的聚乙烯多孔膜(1)(厚度16.2μm、单位面积重量10.0g/m²)作为非水电解液二次电池用间隔件(5)。

[0131] <比较例2>

[0132] 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、(P168、Ciba Specialty Chemicals公司制)0.1重量份、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0.1μm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。

[0133] 对该聚烯烃树脂组合物用表面温度为150℃的一对辊进行压延,作成片材。使该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。接着在105℃下拉伸至6.2倍,得到厚度10.9μm的膜。进而在126℃下进行热固定处理,将由此得到的聚乙烯多孔膜(2)作为非水电解液二次电池用间隔件(6)。

[0134] <比较例3>

[0135] 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)20重量%。利用定量给料机将该粉末加入至双轴混炼机中,进行熔融混炼。此时,用泵一边加压一边将液体石蜡80重量%加入至双轴混炼机中,一起进行熔融混炼。其后,经过齿轮泵,从T模挤出,由此制作聚烯烃树脂组合物。

[0136] 将该聚烯烃树脂组合物用冷却辊冷却后,在118℃下在MD方向及TD方向进行6倍同时拉伸。将经拉伸的片状的聚烯烃树脂组合物浸渍于庚烷,由此去除液体石蜡。在室温下干燥后在120℃的烘箱中进行1分钟热固定,得到厚度14.2μm的聚乙烯多孔膜(3)。将得到的聚乙烯多孔膜(3)作为非水电解液二次电池用间隔件(7)。

[0137] <实施例1>

[0138] 将比较例2中得到的聚乙烯多孔膜(2)切出为MD:10.8cm×TD:13cm的尺寸。将该多孔膜以能够进行TD方向的追加拉伸的方式固定于图2所示那样的15cm×15cm框的SUS制夹具。在设置有恒温槽的岛津株式会社制小型台式试验机(EZ-L)中、以恒温槽内温度85℃、拉伸速度5mm/分钟对该多孔膜进行追加拉伸以成为原来长度的1.02倍。以该状态直接在恒温

槽内进行1分钟热固定,由此得到聚乙烯多孔膜(4)。将得到的聚乙烯多孔膜(4)作为非水电解液二次电池用间隔件(1)。

[0139] <实施例2>

[0140] 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%和石油树脂(以茚、乙烯基甲苯及甲基苯乙烯为主原料聚合而成的软化点115℃的脂环族饱和烃树脂)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。其后,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。此时,用泵一边加压一边将液体石蜡80重量%加入至双轴混炼机中,一起进行熔融混炼。其后,经过齿轮泵,从T模挤出,由此制作聚烯烃树脂组合物。

[0141] 将该聚烯烃树脂组合物用冷却辊冷却后,在117℃下在MD方向进行6.43倍拉伸。接着,在117℃下在TD方向进行6倍拉伸。

[0142] 将经拉伸的片状的聚烯烃树脂组合物浸渍于庚烷,由此去除液体石蜡。将该聚烯烃树脂组合物在室温下干燥后,在120℃的烘箱中进行1分钟热固定,得到厚度19.7μm的聚乙烯多孔膜(5)。将得到的聚乙烯多孔膜(5)作为非水电解液二次电池用间隔件(2)。

[0143] <实施例3>

[0144] 将与比较例1相同的市售的聚乙烯多孔膜(1)(厚度16.2μm、单位面积重量10.0g/m²)切出为MD:10.8cm×TD:13cm的尺寸。将该间隔件以能进行TD方向的追加拉伸的方式固定于图2所示那样的15cm×15cm框的SUS制夹具。在设置有恒温槽的岛津株式会社制小型台式试验机(EZ-L)中、以恒温槽内温度85℃、拉伸速度5mm/分钟对该间隔件进行追加拉伸以成为原来长度的1.15倍。以该状态直接在恒温槽内进行1分钟热固定,由此得到聚乙烯多孔膜(6)。将得到的聚乙烯多孔膜(6)作为非水电解液二次电池用间隔件(3)。

[0145] <实施例4>

[0146] 将与比较例1相同的市售的聚乙烯多孔膜(1)(厚度16.2μm、单位面积重量10.0g/m²)切出为MD:10.8cm×TD:13cm的尺寸。将该间隔件以能进行TD方向的追加拉伸的方式固定于图2所示那样的15cm×15cm框的SUS制夹具。在设置有恒温槽的岛津株式会社制小型台式试验机(EZ-L)中、以恒温槽内温度85℃、拉伸速度5mm/分钟对该间隔件进行追加拉伸以成为原来长度的1.3倍。以该状态直接在恒温槽内进行1分钟热固定,由此得到聚乙烯多孔膜(7)。将得到的该膜作为非水电解液二次电池用间隔件(4)。

[0147] (非水电解液二次电池的制作)

[0148] 接着,分别使用如上所述地制作的实施例1~4及比较例1~3的非水电解液二次电池用间隔件,按照以下来制作非水电解液二次电池。

[0149] <正极>

[0150] 使用通过将LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂/导电剂/PVDF(重量比92/5/3)涂布于铝箔而制造的市售的正极。对于该正极,以形成有正极活性物质层的部分的大小为45mm×30mm、并且在其外周以宽度13mm残留未形成正极活性物质层的部分的方式,切取铝箔来使用。正极活性物质层的厚度为58μm、密度为2.50g/cm³、正极容量为174mAh/g。

[0151] <负极>

[0152] 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98/1/1)涂布于铜箔而制造的市售的负极。对于该负极,以形成有负极活性物质层的部分的大小为

50mm×35mm、并且在其外周以宽度13mm残留未形成负极活性物质层的部分的方式,切取铜箔来使用。负极活性物质层的厚度为49 μ m、密度为1.40g/cm³、负极容量为372mAh/g。

[0153] <组装>

[0154] 在层压袋内依次层叠(配置)正极、使多孔层与正极侧相对的非水电解液二次电池用间隔件、及负极,由此得到非水电解液二次电池用构件。此时,以正极的正极活性物质层的主面的全部被包含在负极的负极活性物质层的主面的范围中(与主面重叠)的方式配置正极及负极

[0155] 接着,将上述非水电解液二次电池用构件放入层叠铝层和热封层而成的袋中,进而在该袋中加入非水电解液0.25mL。作为上述非水电解液,使用以使LiPF₆的浓度成为1.0摩尔/升的方式使LiPF₆溶解于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯及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。然后,对袋内进行减压并对该袋进行热封,由此制作非水电解液二次电池。使非水电解液二次电池的设计容量为20.5mAh。

[0156] (测定结果)

[0157] 将测定结果示于表1。

[0158] [表1]

[0159]

	在TD方向发生 2.4cm变化为止 的弯折次数[次]	在MD方向弯折了 5000次时的每1次弯 折的变化量[mm/次]	充放电100次循环后的 1kHz电阻增加率[%]
实施例1	2,898	0.0005	292
实施例2	1,709	0.0015	332
实施例3	4,940	0.0036	331
实施例4	23,539	0.0044	340
比较例1	1,212	0.0025	413
比较例2	1,535	0.0003	529
比较例3	19	0.0015	421

[0160] 使用了以多孔膜的TD为长度方向的试验片的MIT试验机法中,对于上述试验片的长度方向的长度发生2.4cm变化为止的弯折次数小于1600次的比较例1~3,充放电100次循环后的1kHz电阻增加率为400%以上。

[0161] 另外,使用了以多孔膜的MD为长度方向的试验片的MIT试验机法中,对于弯折了5000次时的上述试验片的长度方向的长度的每1次弯折的变化量小于0.0004mm/次的比较例2,充放电100次循环后的1kHz电阻增加率为500%以上,与比较例1及3相比,进一步呈充放电100次循环后的1kHz电阻增加率不优异的结果。

[0162] 另一方面,使用了以多孔膜的TD为长度方向的试验片的MIT试验机法中,对于上述试验片的长度方向的长度发生2.4cm变化为止的弯折次数为1600次以上的实施例1~4,充放电100次循环后的1kHz电阻增加率小于350%。这样确认了实施例1~4能够抑制充放电

100次循环后的1kHz电阻增加率。另外,实施例1~4在使用了以多孔膜的MD为长度方向的试验片的MIT试验机法中,弯折了5000次时的上述试验片的长度方向的长度的每1次弯折的变化量为0.0004mm/次以上。

[0163] 产生上的可利用性

[0164] 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合适地用于可抑制电池电阻增加率的非水电解液二次电池的制造。

[0165] 附图标记说明

[0166] 1试验片

[0167] 2弹簧载荷夹具

[0168] 3弯折夹具

[0169] 4重物

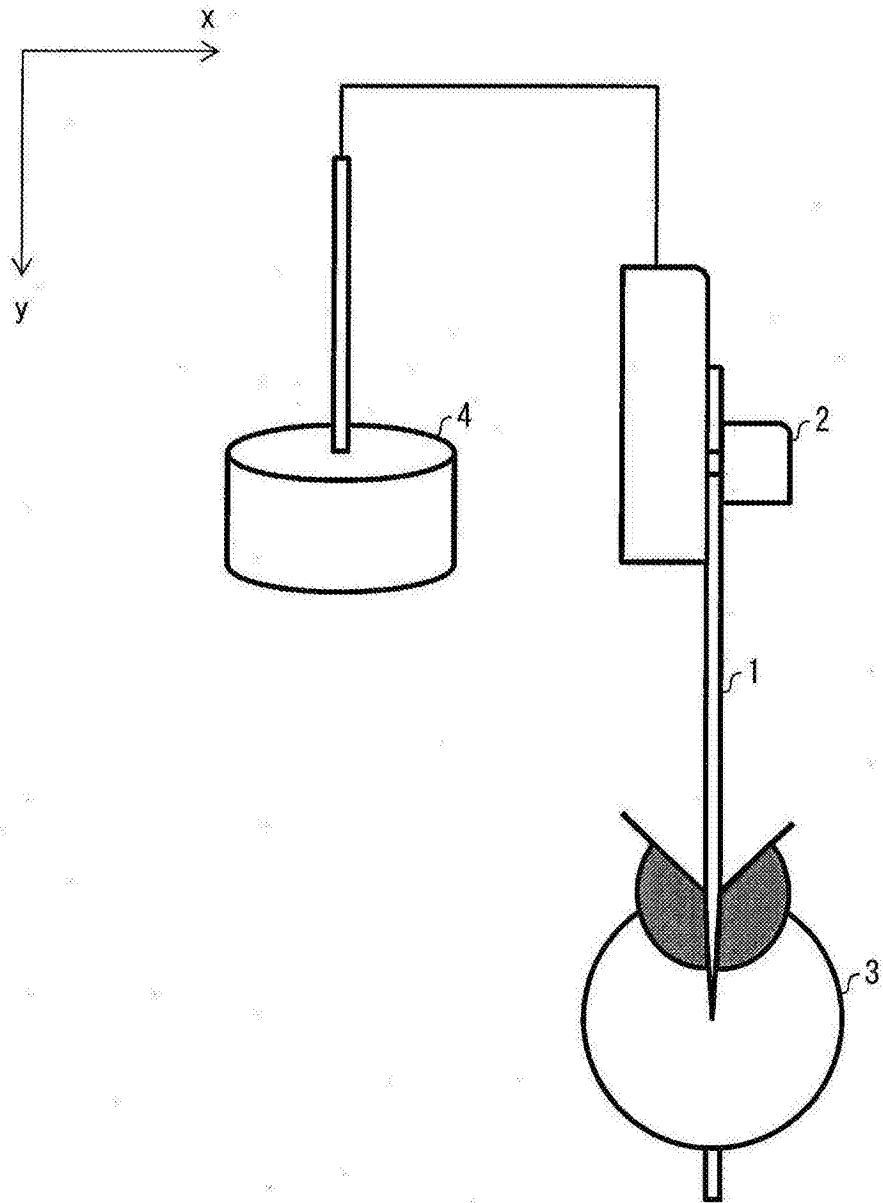


图1

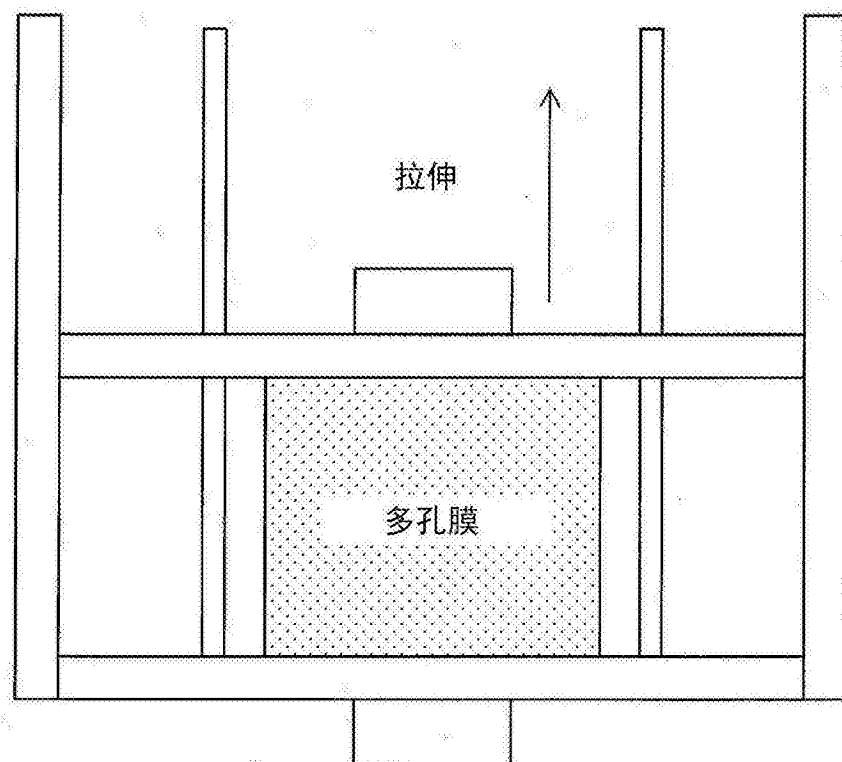


图2