



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 108539090 B

(45)授权公告日 2019.10.18

(21)申请号 201810175532.7

(22)申请日 2018.03.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108539090 A

(43)申请公布日 2018.09.14

(30)优先权数据

2017-041085 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 吉丸央江 原秀作 屋铺大三郎

(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

(51)Int.Cl.

H01M 2/14(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

(56)对比文件

CN 101420018 A,2009.04.29,

CN 103781832 A,2014.05.07,

CN 106410096 A,2017.02.15,

CN 103972444 A,2014.08.06,

JP 2016081763 A,2016.05.16,

审查员 焦延峰

权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54)发明名称

非水电解液二次电池用间隔件

(57)摘要

本发明提供一种循环特性优异的非水电解液二次电池用间隔件。该非水电解液二次电池用间隔件包含聚烯烃多孔膜,根据从上述聚烯烃多孔膜表面朝向内部厚度方向所形成的由空隙部分和多孔膜部分被二值化而成的连续图像计算出的空隙率与根据厚度、重量基重和真密度计算出的空隙率之差为4~20%。

1. 一种非水电解液二次电池用间隔件, 其为包含聚烯烃多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件, 所述聚烯烃多孔膜的空隙率为20体积%~80体积%,

根据所述聚烯烃多孔膜的利用倍率6500倍的FIB-SEM测定和图像分析得到的由空隙部分和多孔膜部分被二值化而成的连续图像计算出的空隙率的平均值与根据以下的式(1)并使用所述聚烯烃多孔膜的膜厚、重量基重和真密度计算出的真空隙率之差为4%~20%,

该连续图像是在1pix为19.2nm的条件下、间隔件表面方向的范围为256pix×256pix、厚度为间隔件膜厚度、并且从间隔件表面朝向内部厚度方向形成的,

$$(\text{真空隙率}) = [1 - (\text{重量基重}) / \{ (\text{膜厚}) \times 10^{-6} \times 1 [\text{m}^2] \times (\text{真密度}) \}] \times 100 \quad (1)$$

所述膜厚的单位为 $\mu\text{m}$ , 所述重量基重的单位为 $\text{g}/\text{m}^2$ , 所述真密度的单位为 $\text{g}/\text{m}^3$ 。

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, 压缩弹性模量为1600kPa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. 根据权利要求3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。

5. 一种非水电解液二次电池用构件, 其依次配置有:

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; 以及

负极。

6. 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。

7. 一种非水电解液二次电池用构件, 其依次配置有:

正极;

权利要求3所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件; 以及

负极。

8. 一种非水电解液二次电池, 其具备权利要求3所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件。

9. 一种非水电解液二次电池用构件, 其依次配置有:

正极;

权利要求4所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件; 以及

负极。

10. 一种非水电解液二次电池, 其具备权利要求4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和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作为用于个人计算机、移动电话和便携式信息终端等设备的电池或车载用的电池而被广泛使用。

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

[0004] 例如,在专利文献1中,作为输入输出特性和安全性优异的电池用间隔件,公开了一种由多孔膜构成的电池用间隔件,该多孔膜的由通过扫描型电子显微镜(SEM)得到的截面图像计算出的树脂占有率和厚度被规定为特定的范围。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2016-081763号公报(2016年5月16日公开)

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 但是,专利文献1中公开的现有的电池用间隔件存在其循环特性等电池特性不充分的情况。

[0010] 用于解决课题的方案

[0011] 本发明包括以下的[1]~[5]所示的方案。

[0012] [1]一种非水电解液二次电池用间隔件,其为包含聚烯烃多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件,

[0013] 根据上述聚烯烃多孔膜的利用倍率6500倍的FIB-SEM测定和图像分析得到的由空隙部分和多孔膜部分被二值化而成的连续图像计算出的空隙率的平均值与根据上述聚烯烃多孔膜的厚度、重量基重和真密度计算出的空隙率之差为4~20%,

[0014] 该连续图像是在1pix为19.2nm的条件下、间隔件表面方向的范围为256pix×256pix、厚度为间隔件膜厚度、并且从间隔件表面朝向内部厚度方向形成的。

[0015] [2]根据[1]所述的非水电解液二次电池用间隔件,其中,压缩弹性模量为1600kPa以上。

[0016] [3]一种非水电解液二次电池用层叠间隔件,其具备[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。

[0017] [4]一种非水电解液二次电池用构件,其依次配置有:

[0018] 正极;

[0019] [1]或[2]所述的非水电解液二次电池用间隔件或者[3]所述的非水电解液二次电

池用层叠间隔件;以及

[0020] 负极。

[0021] [5]一种非水电解液二次电池,其具备[1]或[2]所述的非水电解液二次电池用间隔件或者[3]所述的非水电解液二次电池用层叠间隔件。

[0022] 发明的效果

[0023] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件可起到重复充放电后的倍率特性优异的效果。

## 附图说明

[0024] 图1是表示计算出本发明的一个实施方式中的非水电解液二次电池用间隔件的SEM空隙率的方法的一个工序、即由测定用试样得到XZ截面连续图像的工序的示意图。

[0025] 图2是表示计算出本发明的一个实施方式中的非水电解液二次电池用间隔件的SEM空隙率的方法的一个工序、即由二值化的XY面连续图像得到分析用的连续图像的工序的示意图。

[0026] 图3是表示计算出本发明的一个实施方式中的非水电解液二次电池用间隔件的SEM空隙率的方法的一个工序、即将分析用的连续图像分割成Z方向的大小为1pix的多个图像的工序的示意图。

## 具体实施方式

[0027] 下面,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,能够在权利要求书所示的范围内进行各种变更,适当组合分别在不同实施方式中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,只要在本说明书中没有特别记载,则表示数值范围的“A~B”是指“A以上且B以下”。

[0028] [实施方式1:非水电解液二次电池用间隔件]

[0029] 本发明的实施方式1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,根据上述聚烯烃多孔膜的利用倍率6500倍的FIB-SEM测定和图像分析得到的由空隙部分和多孔膜部分被二值化的连续图像计算出的空隙率的平均值与根据上述聚烯烃多孔膜的厚度、重量基重和真密度计算出的空隙率之差为4~20%,该连续图像是在1pix为19.2nm的条件下、间隔件表面方向的范围为256pix×256pix、厚度为间隔件膜厚度、并且从间隔件表面朝向内部厚度方向形成的。

[0030] 本发明的实施方式1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构成。此处,“聚烯烃多孔膜”是指以聚烯烃系树脂为主要成分的多孔膜。另外,“以聚烯烃系树脂为主要成分”是指聚烯烃系树脂在多孔膜中所占的比例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。

[0031] 上述聚烯烃多孔膜能够成为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后述的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基材。另外,上述聚烯烃多孔膜在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。

[0032] 上述聚烯烃系树脂中更优选包含重均分子量为 $3 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$ 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,则上述聚烯烃多孔膜和包含上述聚烯烃多孔膜的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。

[0033] 作为上述聚烯烃多孔膜的主要成分的聚烯烃系树脂没有特别限定,例如可以举出作为热塑性树脂的、将乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯等单体聚合而成的均聚物(例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯)或共聚物(例如乙烯-丙烯共聚物)。聚烯烃多孔膜能够为单独包含这些聚烯烃系树脂的层、或者包含这些聚烯烃系树脂中的2种以上的层。其中,为了可以在更低温度下阻止(关闭)过大电流流过的情况,优选聚乙烯,特别优选以乙烯为主体的高分子量的聚乙烯。需要说明的是,聚烯烃多孔膜可在不损害该层的功能的范围内包含除聚烯烃以外的成分。

[0034] 作为聚乙烯,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,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。

[0035] 下面说明上述2种空隙率的计算方法。首先,在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,反复进行利用FIB(聚焦离子束)对上述聚烯烃多孔膜进行加工、并用倍率6500倍的SEM(扫描型电子显微镜)进行摄像的操作,从而得到间隔件内部的连续图像。之后,对于所得连续图像,进行空隙部分和多孔膜部分的二值化。进而,从二值化的连续图像中抽出在1pix为19.2nm的条件下、间隔件表面方向的范围为 $256\text{pix} \times 256\text{pix}$ 、厚度为间隔件膜厚度、并且从间隔件表面朝向内部厚度方向形成的连续图像。将抽出的连续图像分割成厚度为1pix的多个图像。测定所分割的各个图像中的空隙率,计算出这些空隙率的平均值。以下,将根据上述连续图像计算出的空隙率的平均值称为“SEM空隙率”。

[0036] 另一方面,在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,根据上述聚烯烃多孔膜的厚度、重量基重和真密度计算出空隙率。以下,将根据聚烯烃多孔膜的厚度、重量基重和真密度计算出的空隙率称为“真空隙率”。

[0037] 在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,“SEM空隙率”与“真空隙率”之差为4~20%。需要说明的是,本说明书中,将“SEM空隙率”与“真空隙率”之差称为“空隙率测定法间差异”。

[0038] 此处,在“SEM空隙率”的计测中,在SEM中观测不到纳米级的极细树脂部分,因此,该极细树脂部分作为空隙进行计测。

[0039] 另一方面,“真空隙率”根据上述聚烯烃多孔膜的重量基重、膜厚和真密度算出,因此,该极细树脂部分并未作为空隙被计测,而是作为树脂存在的部分被计测。

[0040] 因此,本发明中的“空隙率测定法间差异”表示上述聚烯烃多孔膜整体中的极细树脂部分的量(体积率)。

[0041] 在上述“空隙率测定法间差异”小的情况下,意味着上述极细树脂部分的量少,具有被该极细树脂部分隔开的复杂结构的细小空隙(空孔)的数量少,大空隙的数量多。

[0042] 另一方面,在上述“空隙率测定法间差异”大的情况下,意味着上述极细树脂部分的量多,具有被该极细树脂部分隔开的复杂结构的细小空隙的数量多,大空隙的数量少。

[0043] 在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,“空隙率测定法间

差异”为4%以上时,在上述聚烯烃多孔膜中含有一定量的有助于间隔件强度的极细树脂部分,大空隙的数量减少,因而非水电解液二次电池用间隔件的强度增强。因此,能够防止因充放电时对非水电解液二次电池用间隔件施加的力学应力所致的非水电解液二次电池用间隔件内部的空隙结构的倒塌,能够防止支配电池性能的间隔件的离子透过性或电解液保持性变差。因此,能够抑制重复充放电后的电池特性(倍率特性)的降低。从上述观点考虑,“空隙率测定法间差异”优选为4.5%以上。

[0044] 另一方面,在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,“空隙率测定法间差异”为20%以下时,在上述聚烯烃多孔膜中,上述极细树脂部分不会过多,表明细小空隙的数量不会过多。由此,能够防止充放电时来自非水电解液的副产物堵塞(阻塞)非水电解液二次电池用间隔件的空隙、特别是该副产物堵塞(阻塞)与电极的界面处的空隙,能够减少重复充放电循环时的倍率特性(循环特性)的降低。从上述观点考虑,“空隙率测定法间差异”优选为19.0%以下。

[0045] 下面,说明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的“SEM空隙率”的更具体的计算方法(参照图1~3)。

[0046] 首先,使包埋用树脂(环氧树脂等)浸渗到聚烯烃多孔膜,填埋聚烯烃多孔膜的空隙部并使其固化,用四氧化锇处理而制作测定用试样。

[0047] 如图1所示,将上述测定用试样的厚度方向设为Z方向,将与垂直于厚度的上述测定用试样的面平行的任意方向设为X方向,进而将与X和Z垂直的方向作为Y方向。使用FIB-SEM(FEI制造:HELIOS600)进行FIB加工,由此制作由上述测定用试样的表面的任意一边X和厚度Z构成的截面(以下为XZ截面)。以加速电压2.1kV、倍率6500倍对该截面进行SEM观察(反射电子图像),得到SEM图像。

[0048] 在上述SEM观察后,在与上述XZ截面垂直的Y方向上,以19.2nm的厚度进行FIB加工,制作出新的XZ截面。以上述条件对该截面进行SEM观察(反射电子图像),得到SEM图像。之后同样地以厚度19.2nm的间隔重复FIB加工和截面的SEM图像的获取,由此得到测定用试样的XZ截面连续图像。

[0049] 即,如图1所示,对于测定用试样的XZ截面,沿着Y轴以19.2nm的间隔通过FIB加工重复进行截面的制作,对所制作的各截面进行SEM观察,由此得到测定用试样的连续的XZ截面图像(XZ截面连续图像)。

[0050] 接着,使用图像分析软件(Visualization Sciences Group制造:Avizo Ver.6.0)对上述XZ截面连续图像进行位置修正,以X,Y,Z轴19.2nm/pix的尺度得到修正后的XZ截面连续图像。

[0051] 对于经上述位置修正的XZ截面连续图像,使用定量分析软件(Ratoc System Engineering公司制造:TRI/3D-BON-FCS)进行二值化,用以能够区别树脂部分和空隙部分。由此,识别上述测定用试样的由构成上述聚烯烃多孔膜的树脂所构成的部分(以下称为树脂部分)和包埋用树脂部分。即,识别聚烯烃多孔膜中的多孔膜部分(树脂部分)和空隙部分。

[0052] 接着,利用TRI/3D-BON-FCS上的EditViewer(编辑观察器)模式的SectionView(分段观察),将二值化成树脂部分和包埋用树脂部分的上述XZ截面连续图像的XZ面旋转为XY面。由此,将上述XZ截面连续图像以X,Y,Z轴19.2nm/pix的尺度转换为从上述测定用试样的

表面朝向内部的厚度方向的经二值化的上述测定用试样的表面方向连续图像(以下称为XY面连续图像)。

[0053] 之后,由上述XY面连续图像的任意一部分修剪出像素数在X方向为256pix、在Y方向为256pix、在Z方向为厚度量的范围,抽出分析用的连续图像。

[0054] 即,如图2所示,由经二值化的上述XZ截面连续图像修剪出分析部分,由此抽出分析用的连续图像。

[0055] 之后,如图3所示,将上述分析用的连续图像分割成Z方向的大小为1pix的多个图像。对于所分割的上述各个图像,使用2D标签浓度功能来计测空隙部分相对于分析区域的比例(空隙率)。计算出所计测的该图像的各空隙率的平均值(测定用试样的空隙率)。其结果,将所计算出的测定用试样的空隙率作为上述聚烯烃多孔膜的“SEM空隙率”。

[0056] 另外,下面说明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的“真空隙率”的更具体的计算方法。使用非水电解液二次电池用间隔件的膜厚 $[\mu\text{m}]$ 、重量基重 $[\text{g}/\text{m}^2]$ 、真密度 $[\text{g}/\text{m}^3]$ ,基于下述式(1)计算出“真空隙率”。

[0057] (真空隙率) =  $[1 - (\text{重量基重}) / \{(\text{膜厚}) \times 10^{-6} \times 1 [\text{m}^2] \times (\text{真密度})\}] \times 100$  (1)

[0058] 此处,上述聚烯烃多孔膜的膜厚、重量基重和真密度的测定法没有限定,可以使用本发明的领域中通常可使用的方法。

[0059] 计算出利用上述方法测定的“SEM空隙率”与“真空隙率”之差,将其值作为“空隙率测定法间差异”。

[0060] 在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,从抑制重复充放电后的倍率特性的降低的观点考虑,压缩弹性模量优选为1600kPa以上,更优选为2000kPa以上。另外,优选为10000kPa以下,更优选为5000kPa以下,也可以为2500kPa以下。

[0061] 上述聚烯烃多孔膜的膜厚没有特别限定,优选为4~40 $\mu\text{m}$ ,更优选为5~20 $\mu\text{m}$ 。

[0062] 若上述聚烯烃多孔膜的膜厚为4 $\mu\text{m}$ 以上,则从能够充分防止电池的内部短路观点考虑是优选的。

[0063] 另一方面,若上述聚烯烃多孔膜的膜厚为40 $\mu\text{m}$ 以下,则从能够防止非水电解液二次电池的大型化的观点考虑是优选的。

[0064] 为了能够提高电池的重量能量密度、体积能量密度,上述聚烯烃多孔膜的单位面积的重量基重通常优选为4~20 $\text{g}/\text{m}^2$ ,更优选为5~12 $\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0065] 关于上述聚烯烃多孔膜的透气度,从显示出充分的离子透过性的观点考虑,以格利(Gurley)值计优选为30~500sec/100mL,更优选为50~300sec/100mL。

[0066] 为了能够获得在提高电解液保持量的同时,在更低温度下可靠地阻止(关闭)过大电流流过的功能,上述聚烯烃多孔膜的空隙率优选为20体积%~80体积%,更优选为30~75体积%。

[0067] 从充分的离子透过性以及防止构成电极的粒子进入的观点考虑,上述聚烯烃多孔膜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。

[0068] 除了上述聚烯烃多孔膜以外,本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件可以根据需要包含多孔层。作为该多孔层,可以举出构成后述的非水电解液层叠间隔件的绝缘性多孔层、以及作为其它多孔层的耐热层或粘接层、保护层等公知的多孔层。

[0069] [聚烯烃多孔膜的制造方法]

[0070] 上述聚烯烃多孔膜的制造方法没有特别限定,例如可以举出下述方法:对聚烯烃系树脂和添加剂进行熔融混炼并挤出,由此制成聚烯烃树脂组合物,对所得聚烯烃树脂组合物进行拉伸、清洗和干燥。

[0071] 具体而言,可以举出以下所示的方法。

[0072] (A) 将聚烯烃系树脂和添加剂加入到混炼机中进行熔融混炼,得到聚烯烃树脂组合物的工序;

[0073] (B) 将上述工序A中得到的熔融的聚烯烃树脂组合物从挤出机的T模头挤出,一边冷却一边成型为片状,由此得到片状的聚烯烃树脂组合物的工序;

[0074] (C) 对上述工序B中得到的上述片状的聚烯烃树脂组合物进行拉伸的工序;

[0075] (D) 使用清洗液对上述工序C中经拉伸的聚烯烃树脂组合物进行清洗的工序;

[0076] (E) 将上述工序D中经清洗的聚烯烃树脂组合物干燥和/或热固定,由此得到聚烯烃多孔膜的工序。

[0077] 在工序(A)中,将所得聚烯烃树脂组合物的重量设为100重量%时,聚烯烃系树脂的使用量优选为6重量%~45重量%,更优选为9重量%~36重量%。

[0078] 作为工序(A)中的上述添加剂,可以举出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、硬脂醇等饱和高级醇、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。作为上述石油树脂,可以举出以异戊二烯、戊烯和戊二烯等C5石油馏分为主要原料所聚合的脂肪族烃树脂;以茚、乙烯基甲苯和甲基苯乙烯等C9石油馏分为主要原料所聚合的芳香族烃树脂;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。作为石油树脂,优选脂环族饱和烃树脂。

[0079] 其中,作为添加剂,优选使用液体石蜡等造孔剂。

[0080] 另外,特别是通过使用石油树脂作为添加剂,具有能够使所得聚烯烃多孔膜的内部的极细树脂部分的量为适宜范围的倾向。其结果,能够将包含上述聚烯烃多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件的空隙率测定法间差异控制为适宜的范围。

[0081] 工序(B)中的冷却可以使用接触冷风、冷却水等制冷剂的方法;接触冷却辊的方法等,优选使用接触冷却辊的方法。通过上述冷却,聚烯烃系树脂的微相被固定化。若减慢上述冷却中的冷却速度,则具有微相结构变得粗大的倾向;若加快该冷却速度,则具有微相结构变得致密的倾向。即,越加快上述冷却速度,则具有之后所得聚烯烃多孔膜中包含的极细树脂部分的量越多的倾向。上述冷却中可使用的冷却辊的温度优选为0℃以上且60℃以下,更优选为20℃以上且60℃以下。另外,上述冷却辊的圆周速度优选为0.1m/min以上且30m/min以下,更优选为0.5m/min以上且10m/min以下。通过上述范围的条件进行冷却,所得聚烯烃系树脂的结晶度不会上升,具有能够得到适于拉伸的片状的聚烯烃树脂组合物的倾向。

[0082] 在工序(C)中,上述片状的聚烯烃树脂组合物的拉伸可以使用市售的拉伸装置进行。拉伸时的片状的聚烯烃树脂组合物的温度为聚烯烃系树脂的结晶熔点以下,优选为80℃以上且125℃以下,更优选为100℃以上且120℃以下。

[0083] 拉伸可以仅在MD方向进行,也可以仅在TD方向进行,还可以在MD方向和TD方向这两个方向进行。作为在MD方向和TD方向这两个方向进行拉伸的方法,可以举出:在MD方向拉伸后接着在TD方向拉伸的逐次双轴拉伸;以及,同时进行MD方向和TD方向的拉伸的同时双



轴拉伸。

[0084] 需要说明的是,本说明书中,聚烯烃多孔膜的MD(Machine Direction,纵向)是指聚烯烃多孔膜的制造时的搬运方向。另外,聚烯烃多孔膜的TD(Transverse Direction,横向)是指与聚烯烃多孔膜的MD垂直的方向。

[0085] 拉伸可以使用利用夹具抓住片的端部而拉长的方法;也可以使用通过改变搬运片的辊的转速而拉长的方法;还可以使用利用一对辊对片进行压延的方法。

[0086] 在工序(C)中,对进行逐次双轴拉伸时的条件进行详细说明。将上述片状的聚烯烃树脂组合物在MD方向拉伸时的拉伸倍率优选为3.0倍以上且7.0倍以下,更优选为4.5倍以上且6.5倍以下。此外,MD方向的应变速度优选为750%/min以上且1500%/min以下,更优选为800%/min以上且1500%/min以下。

[0087] 在工序(C)中,将在MD方向进行了拉伸的聚烯烃树脂组合物进一步在TD方向拉伸时的拉伸倍率优选为3.0倍以上且7.0倍以下,更优选为4.5倍以上且6.5倍以下。在上述拉伸时,TD方向的应变速度优选为550%/min以上且3000%/min以下,更优选为600%/min以上且2000%/min以下。

[0088] 若在聚烯烃系树脂的结晶熔点以下的温度下进行拉伸,则非晶部的树脂被切断或者该树脂的分子链被拉长,由此生成空隙。若减慢拉伸时的应变速度,则大空隙稀疏地生成,树脂部变粗,另外具有极细树脂部的量减少的倾向。另一方面,若加快拉伸应变速度,则具有微细的空隙和极细的树脂部变多的倾向。

[0089] 上述拉伸中的MD方向的应变速度与TD方向的应变速度之差的大小优选为1250%/min以下,更优选为1000%/min以下。若MD方向的应变速度与TD方向的应变速度之差的大小大于上述范围,则树脂在速度快的方向的取向被进一步促进,树脂部变粗,具有极细树脂部的量减少的倾向。

[0090] 工序(D)中使用的清洗液只要是能够除去造孔剂等添加剂的溶剂就没有特别限定,例如可以举出庚烷、二氯甲烷等。

[0091] [实施方式2:非水电解液二次电池用层叠间隔件]

[0092] 本发明的实施方式2的非水电解液二次电池用层叠间隔件具备本发明的实施方式1的非水电解液二次电池用间隔件和绝缘性多孔层。因此,本发明的实施方式2的非水电解液二次电池用层叠间隔件包含构成上述本发明的实施方式1的非水电解液二次电池用间隔件的聚烯烃多孔膜。

[0093] [绝缘性多孔层]

[0094] 构成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绝缘性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。构成绝缘性多孔层(以下也简称为“多孔层”)的树脂优选不溶于电池的非水电解液,并且在该电池的使用范围中电化学安定。

[0095] 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双面。在聚烯烃多孔膜的单面层叠多孔层的情况下,该多孔层优选层叠于制成非水电解液二次电池时的聚烯烃多孔膜中的与正极相向的面,更优选层叠于与正极接触的面。

[0096] 作为构成多孔层的树脂,例如可以举出聚烯烃;(甲基)丙烯酸酯系树脂;含氟树脂;聚酰胺系树脂;聚酯系树脂;聚酰亚胺系树脂;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。

[0097] 另外,在上述树脂之中,优选聚烯烃、丙烯酸酯系树脂、含氟树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂和水溶性聚合物。作为聚酰胺系树脂,优选全芳香族聚酰胺(芳族聚酰胺树脂)。作为聚酯系树脂,优选聚芳酯和液晶聚酯。

[0098] 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,在多孔层包含微粒的情况下,多孔层中包含的上述树脂具有作为将微粒彼此粘结、以及将微粒与多孔膜粘结的粘结剂树脂的功能。另外,上述微粒优选为绝缘性微粒。

[0099] 作为多孔层中包含的有机微粒,可以举出由树脂构成的微粒。

[0100] 作为多孔层中包含的无机微粒,具体而言,例如可以举出由碳酸钙、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、沸石和玻璃等无机物构成的填料。这些无机微粒为绝缘性微粒。上述微粒可以仅使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0101] 在上述微粒中,优选由无机物构成的微粒,更优选由二氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化钛、氧化铝、云母、沸石、氢氧化铝或勃姆石等无机氧化物构成的微粒,进一步优选选自二氧化硅、氧化镁、氧化钛、氢氧化铝、勃姆石和氧化铝组成的组中的至少1种微粒,特别优选氧化铝。

[0102] 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%。通过使微粒的含量为上述范围,因微粒彼此的接触而形成的空隙被树脂等堵塞的情况减少。由此,能够得到充分的离子透过性,同时能够使单位面积的基重为适当的值。

[0103] 微粒可以将粒子或比表面积相互不同的2种以上组合使用。

[0104] 关于多孔层的厚度,每一层优选为0.5~15 $\mu\text{m}$ ,更优选为2~10 $\mu\text{m}$ 。

[0105] 若多孔层的厚度小于1 $\mu\text{m}$ ,有时无法充分防止由电池破损等导致的内部短路。另外,多孔层中的电解液的保持量有时会降低。另一方面,若多孔层的厚度以两面的合计计超过30 $\mu\text{m}$ ,则倍率特性或循环特性有时会降低。

[0106] 多孔层的单位面积的重量基重(每一层)优选为1~20 $\text{g}/\text{m}^2$ ,更优选为4~10 $\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0107] 另外,多孔层的每1平方米中包含的多孔层构成成分的体积(每一层)优选为0.5~20 $\text{cm}^3$ 、更优选为1~10 $\text{cm}^3$ 、进一步优选为2~7 $\text{cm}^3$ 。

[0108] 为了能够得到充分的离子透过性,多孔层的空隙率优选为20~90体积%、更优选为30~80体积%。另外,为了使非水电解液二次电池用层叠间隔件得到充分的离子透过性,多孔层所具有的细孔的孔径优选为3 $\mu\text{m}$ 以下、更优选为1 $\mu\text{m}$ 以下。

[0109] [层叠体]

[0110] 作为本发明的实施方式2的非水电解液二次电池用层叠间隔件的层叠体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,优选具备在本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件的单面或双面层叠有上述绝缘性多孔层的构成。

[0111] 本发明的一个实施方式的层叠体的膜厚优选为5.5 $\mu\text{m}$ ~45 $\mu\text{m}$ ,更优选为6 $\mu\text{m}$ ~25 $\mu\text{m}$ 。

[0112] 本发明的一个实施方式的层叠体的透气度以格利(Gurley)值计优选为30~

1000sec/100mL,更优选为50~800sec/100mL。

[0113] 需要说明的是,除了上述聚烯烃多孔膜和绝缘性多孔层以外,本发明的一个实施方式的层叠体可以根据需要在不损害本发明目的的范围内包含耐热层或粘接层、保护层等公知的多孔膜(多孔层)。

[0114] 本发明的一个实施方式的层叠体包含单位膜厚的空隙率测定法间差异在特定范围的非水电解液二次电池用间隔件作为基材。由此,能够抑制将包含该层叠体作为非水电解液二次电池用层叠间隔件的非水电解液二次电池反复进行充放电循环后的倍率特性的降低,能够提高循环特性。

[0115] [多孔层、层叠体的制造方法]

[0116] 作为本发明的一个实施方式中的绝缘性多孔层和本发明的一个实施方式的层叠体的制造方法,例如可以举出下述方法:将后述涂布液涂布到本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件所具备的聚烯烃多孔膜的表面,使其干燥而使绝缘性多孔层析出。

[0117] 需要说明的是,将上述涂布液涂布到本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件所具备的聚烯烃多孔膜的表面之前,对于该聚烯烃多孔膜的要涂布涂布液的表面,可以根据需要进行亲水化处理。

[0118] 本发明的一个实施方式中的多孔层的制造方法和本发明的一个实施方式的层叠体的制造方法中使用的涂布液通常可如下制备:使上述多孔层中可包含的树脂溶解于溶剂中,并且使上述多孔层中可包含的微粒分散,由此来制备。此处,溶解树脂的溶剂兼作分散微粒的分散介质。另外,也可以利用溶剂使树脂成为乳液。

[0119] 上述溶剂(分散介质)只要不对聚烯烃多孔膜产生不良影响、能够均匀且稳定地溶解上述树脂、均匀且稳定地分散上述微粒即可,没有特别限定。作为上述溶剂(分散介质),具体而言,例如可以举出水 and 有机溶剂。上述溶剂可以仅使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0120] 涂布液只要能满足为了得到所期望的多孔层而需要的树脂固体成分(树脂浓度)或微粒量等条件,就可以利用任意的形成方法。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。另外,上述涂布液也可以在不损害本发明目的的范围内包含分散剂或增塑剂、表面活性剂、pH调节剂等添加剂作为除了上述树脂和微粒以外的成分。需要说明的是,添加剂的添加量只要在不损害本发明目的的范围内即可。

[0121] 涂布液在聚烯烃多孔膜上的涂布方法、即在聚烯烃多孔膜的表面上形成多孔层的方法没有特别限制。作为多孔层的形成方法,例如可以举出:将涂布液直接涂布到聚烯烃多孔膜的表面后,除去溶剂(分散介质)的方法;将涂布液涂布到适当的支承体上并除去溶剂(分散介质)而形成多孔层后,使该多孔层与聚烯烃多孔膜压接,接着将支承体剥离的方法;将涂布液涂布到适当的支承体后,使聚烯烃多孔膜压接到涂布面,接着在剥离支承体后除去溶剂(分散介质)的方法;等等。

[0122] 作为涂布液的涂布方法,可以采用现有公知的方法,具体而言,例如可以举出凹版涂布法、浸涂法、棒涂法和模具涂布法等。

[0123] 溶剂(分散介质)的除去方法通常为基于干燥的方法。另外,也可以将涂布液中包

含的溶剂(分散介质)置换为其它溶剂后再进行干燥。

[0124] [实施方式3:非水电解液二次电池用构件、实施方式4:非水电解液二次电池]

[0125] 本发明的实施方式3的非水电解液二次电池用构件依次配置有正极、本发明的实施方式1的非水电解液二次电池用间隔件或本发明的实施方式2的非水电解液二次电池用层叠间隔件、以及负极。

[0126] 本发明的实施方式4的非水电解液二次电池包含本发明的实施方式1的非水电解液二次电池用间隔件或本发明的实施方式2的非水电解液二次电池用层叠间隔件。

[0127] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池例如为通过锂的掺杂/去掺杂而得到电动势的非水系二次电池,能够具备由正极、本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件和负极依次层叠而成的非水电解液二次电池构件。另外,本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池例如为通过锂的掺杂/去掺杂而得到电动势的非水系二次电池,能够为具备由正极、多孔层、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负极依次层叠而成的非水电解液二次电池构件的锂离子二次电池,即,能够为具备由正极、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和负极依次层叠而成的非水电解液二次电池构件的锂离子二次电池。需要说明的是,非水电解液二次电池用间隔件以外的非水电解液二次电池的构成要素不限于下述说明的构成要素。

[0128] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池通常具有下述结构:在负极和正极隔着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相向的结构体中浸渗有电解液的电池要素被封入外装材料内。非水电解液二次电池优选为非水电解质二次电池、特别是锂离子二次电池。需要说明的是,掺杂是指吸收、负载、吸附或插入,是指锂离子进入正极等电极的活性物质的现象。

[0129] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池构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或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,因此在组装到非水电解液二次电池中时,能够抑制该非水电解液二次电池的充放电循环后的倍率特性的降低。本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池具备空隙率测定法间差异被调整为特定范围的本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件,因而可起到循环特性优异的效果。

[0130] <正极>

[0131] 作为本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池构件和非水电解液二次电池中的正极,只要是通常作为非水电解液二次电池的正极使用的正极就没有特别限定,例如可以使用具备在集电体上成型有包含正极活性物质和粘结剂树脂的活性物质层的结构的正极片。需要说明的是,上述活性物质层可以进一步包含导电剂和/或粘合剂。

[0132] 作为上述正极活性物质,例如可以举出能够掺杂/去掺杂锂离子的材料。作为该材料,具体而言,例如可以举出包含至少1种V、Mn、Fe、Co和Ni等过渡金属的锂复合氧化物。

[0133] 作为上述导电剂,例如可以举出天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑、热解碳类、碳纤维和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,也可以将2种以上组合使用。

[0134] 作为上述粘合剂,例如可以举出聚偏二氟乙烯等氟系树脂、丙烯酸类树脂、以及丁苯橡胶。需要说明的是,粘合剂还具有作为增稠剂的功能。

[0135] 作为上述正极集电体,例如可以举出Al、Ni和不锈钢等导电体。其中,由于容易加工成薄膜、价格低而更优选Al。

[0136] 作为片状的正极的制造方法,例如可以举出:将正极活性物质、导电剂和粘合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、导电剂和粘合剂制成糊料状后,将该糊料涂布到正极集电体上,干燥后加压而粘合于正极集电体上的方法;等等。

[0137] <负极>

[0138] 作为本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池构件和非水电解液二次电池中的负极,只要是通常作为非水电解液二次电池的负极使用的负极就没有特别限定,例如可以使用具备在集电体上成型有包含负极活性物质和粘结剂树脂的活性物质层的结构的负极片。需要说明的是,上述活性物质层可以进一步包含导电剂。

[0139] 作为上述负极活性物质,例如可以举出能够掺杂/去掺杂锂离子的材料、锂金属或锂合金等。作为该材料,例如可以举出碳质材料等。作为碳质材料,可以举出天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑和热解碳类等。

[0140] 作为上述负极集电体,例如可以举出Cu、Ni和不锈钢等,特别是,由于在锂离子二次电池中难以与锂形成合金、并且容易加工成薄膜,因而更优选Cu。

[0141] 作为片状的负极的制造方法,例如可以举出:将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料状后,将该糊料涂布到负极集电体上,干燥后加压而粘合于负极集电体上的方法;等等。上述糊料中优选包含上述导电剂和上述粘合剂。

[0142] <非水电解液>

[0143] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池中的非水电解液只要是通常在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中而成的非水电解液。作为锂盐,例如可以举出LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、低级脂肪族羧酸锂盐和LiAlCl<sub>4</sub>等。上述锂盐可以仅使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0144] 作为构成非水电解液的有机溶剂,例如可以举出碳酸酯类、醚类、酯类、腈类、酰胺类、氨基甲酸酯类和含硫化合物、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,也可以将2种以上组合使用。

[0145] <非水电解液二次电池用构件和非水电解液二次电池的制造方法>

[0146] 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,例如可以举出依次配置上述正极、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和负极的方法。

[0147] 另外,作为本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池的制造方法,例如利用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,用非水电解液充满该容器内,然后一边减压一边密闭,由此可以制造本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池。

[0148] 实施例

[0149] 下面,通过实施例和比较例来更详细地说明本发明,但本发明不限于这些实施

例。

[0150] [测定法]

[0151] <SEM空隙率的测定法>

[0152] 使用以下所示的方法,计算出实施例、比较例中制造的非水电解液二次电池用间隔件(聚烯烃多孔膜)的SEM空隙率。

[0153] 首先,使包埋用树脂(环氧树脂等)浸渗到聚烯烃多孔膜,填埋聚烯烃多孔膜的空隙部并使其固化。固化后,用四氧化锇处理而制作测定用试样,在上述测定用试样的表面蒸镀Pt-Pd。

[0154] 将上述测定用试样的厚度方向设为Z方向,将与垂直于厚度的上述测定用试样的面平行的任意方向设为X方向,进而将与X和Z垂直的方向作为Y方向时,使用FIB-SEM(FEI制造:HELIOS600)进行FIB加工,由此制作由上述测定用试样的表面的任意一边X和厚度Z构成的截面(以下为XZ截面),以加速电压2.1kV、倍率6500倍对该截面进行SEM观察(反射电子图像),得到SEM图像。

[0155] 在上述SEM观察后,在与上述XZ截面垂直的Y方向上,以19.2nm的厚度进行FIB加工,制作出新的XZ截面,以上述条件对该截面进行SEM观察(反射电子图像),得到SEM图像。之后同样地以厚度19.2nm的间隔重复FIB加工和截面的SEM图像的获取,由此得到测定用试样的XZ截面连续图像。

[0156] 接着,使用图像分析软件(Visualization Sciences Group制造:Avizo Ver.6.0)对上述XZ截面连续图像进行位置修正,得到修正后的XZ截面连续图像。尺度为X,Y,Z轴19.2nm/pix。

[0157] 对于经上述位置修正的XZ截面连续图像,使用定量分析软件(Ratoc System Engineering公司制造:TRI/3D-BON-FCS)进行二值化,用以能够区别树脂部分和空隙部分。

[0158] 具体而言,在二值化中,首先将XZ截面连续图像在TRI/3D-BON-FCS上打开,利用中值滤波器进行去噪,接着使用Auto-LW进行二值化。

[0159] 接着,利用TRI/3D-BON-FCS上的EditViewer模式的SectionView,将二值化成树脂部分和包埋用树脂部分的上述XZ截面连续图像的XZ面转换为XY面,转换为从上述测定用试样的表面朝向内部的厚度方向的经二值化的上述测定用试样的表面方向连续图像(以下称为XY面连续图像)。转换后的XY面连续图像的尺度也为X,Y,Z轴19.2nm/pix。

[0160] 之后,由上述XY面连续图像的任意的一部分修剪出像素数在X方向为256pix、在Y方向为256pix、在Z方向为厚度量pix的范围,抽出分析用的连续图像。

[0161] 将上述分析用的连续图像分割成Z方向的大小为1pix的多个图像。对于上述各个图像,使用2D标签浓度功能来计测空隙部分相对于分析区域的比例(空隙率)。计算出所计测的该图像的各空隙率的平均值(测定用试样的空隙率)。其结果,将所计算出的测定用试样的空隙率作为上述聚烯烃多孔膜的“SEM空隙率”。

[0162] <真空隙率的测定法>

[0163] 使用以下的(a)~(d)所示的工序,计算出实施例、比较例中制造的非水电解液二次电池用间隔件(多孔膜)的真空隙率。

[0164] (a)膜厚的测定

[0165] 使用Mitutoyo Corporation制造的高精度数字测长仪(VL-50)测定多孔膜的膜

厚。

[0166] (b) 重量基重的测定

[0167] 从多孔膜切下一边长度为8cm的正方形作为样品,测定该样品的重量W(g)。并且,根据以下的式(2)计算出多孔膜的重量基重。

[0168] 重量基重(g/m<sup>2</sup>) = W / (0.08 × 0.08) (2)

[0169] (c) 真密度的测定

[0170] 将多孔膜切割成4mm见方~6mm见方,在30℃以下真空干燥17小时后,利用干式自动密度计(Micromeritics公司制造AccuPycII 1340)通过氦气置换法测定该多孔膜的真密度。

[0171] (d) 真空隙率的计算

[0172] 根据以下的式(1),由利用上述工序(a)~(c)计算/测定的多孔膜的膜厚[μm]、重量基重[g/m<sup>2</sup>]和真密度[g/m<sup>3</sup>]计算出该多孔膜的真空隙率[%]。

[0173] (真空隙率) = [1 - (重量基重) / {(膜厚) × 10<sup>-6</sup> × 1[m<sup>2</sup>] × (真密度)}] × 100 (1)

[0174] <空隙率测定法间差异的计算方法>

[0175] 计算出利用上述方法计算的SEM空隙率与真空隙率之差,作为实施例、比较例中制造的非水电解液二次电池用间隔件(聚烯烃多孔膜)的空隙率测定法间差异。

[0176] <透气度的测定方法>

[0177] 按照JIS P8117测定实施例、比较例中制造的聚烯烃多孔膜的透气度[sec/100mL]。

[0178] <压缩弹性模量的测定方法>

[0179] 利用以下所示的方法测定实施例、比较例中制造的非水电解液二次电池用间隔件(聚烯烃多孔膜)的厚度方向的压缩弹性模量。

[0180] 使用TMA/SS7100(SII NanoTechnology Inc.制造),以温度25℃、开始负载5mN、压缩速度150.17mN/分钟、探针面积0.785mm<sup>2</sup>(探针尖端直径1.0mmφ)的条件,测定对非水电解液二次电池用间隔件在厚度方向施加应力时的应变的大小,对相对于应力的应变大小进行作图,制成应变为0~10%间的应力应变直线。由上述应力应变直线的斜率计算出厚度方向的压缩弹性模量。需要说明的是,在上述的压缩弹性模量的测定中,将开始负载5mN时的位置作为应变0%。

[0181] <脂环族饱和烃树脂与液体石蜡相容的温度的测定方法>

[0182] 量取脂环族饱和烃树脂和液体石蜡两者各1g到样品管中。将该样品管在加热板上加热,测定该脂环族饱和烃树脂和该液体石蜡均匀地相容时的该样品管内部的相容物的温度。将所测定的温度作为脂环族饱和烃树脂与液体石蜡相容的温度。

[0183] <100次循环后的倍率特性的测定方法>

[0184] 利用以下所示的方法,测定实施例、比较例中制造的非水电解液二次电池的100次循环后的倍率特性。

[0185] 将25℃下的电压范围:4.1~2.7V、电流值:0.2C(将基于1小时率的放电容量的额定容量用1小时放出的电流值设为1C,以下也相同)作为1次循环,对于实施例、比较例中制造的未经充放电循环的新的非水电解液二次电池进行4次循环的初始充放电。

[0186] 对于进行了初始充放电的非水电解液二次电池,在55℃下以充电电流值:1C、放电

电流值为0.2C、1C、5C、10C、20C、0.2C依次以恒流进行各3次循环的充放电,测定初始倍率特性。

[0187] 对于测定了初始倍率特性后的非水电解液二次电池,将55℃下的电压范围:4.2~2.7V、充电电流值:1C、放电电流值:10C的恒流作为1次循环,进行100次循环的充放电。对于进行了100次循环的充放电的非水电解液二次电池,在55℃下以充电电流值:1C、放电电流值为0.2C、1C、5C、10C、20C、0.2C依次以恒流进行各3次循环的充放电。

[0188] 并且,将放电电流值为0.2C的第1次充放电和放电电流值为20C的充放电中的各第3次循环的放电容量之比(20C放电容量/0.2C放电容量)作为100次循环后的倍率特性而算出。

[0189] [实施例1]

[0190] [非水电解液二次电池用间隔件的制造]

[0191] 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造)18重量%、与液体石蜡在155℃相容的脂环族饱和烃树脂(软化点115℃)2重量%,将这些粉末用混合器破碎混合至粉末的粒径达到相同为止,之后利用定量给料器将混合粉末加入到双螺杆混炼机进行熔融混炼。此时,一边加压一边将上述液体石蜡80重量%用泵加入到双螺杆混炼机中,一起熔融混炼。

[0192] 之后,经齿轮泵由T模头挤出,由此制作出聚烯烃树脂组合物。将上述聚烯烃树脂组合物用40℃的冷却辊冷却,得到片状的聚烯烃树脂组合物的卷绕体。此时的冷却辊圆周速度设为1.3m/min。

[0193] 将所得片状的聚烯烃树脂组合物在117℃在MD方向上以6.4倍的拉伸倍率进行拉伸。此时的应变速度设为1000%/min。接着,在115℃在TD方向上以6.0倍的拉伸倍率进行拉伸。此时的应变速度设为700%/min。

[0194] 将拉伸后的片状的聚烯烃树脂组合物浸渍到庚烷中,由此除去添加剂,之后在120℃的通风炉中静置1分钟而进行干燥,得到膜厚19.7μm、透气度115sec/100mL的多孔膜。将上述多孔膜作为聚烯烃多孔膜1。

[0195] [非水电解液二次电池的制造]

[0196] 利用以下所示的方法制作出正极、负极。

[0197] (正极的制作)

[0198] 使用通过将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /导电剂/PVDF(重量比92/5/3)涂布到铝箔上所制造的市售的正极。对于上述市售的正极,按照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13mm的宽度残留有未形成正极活性物质层的部分的方式切下铝箔,作为正极。正极活性物质层的厚度为58μm,密度为2.50g/cm<sup>3</sup>,正极容量为174mAh/g。

[0199] (负极的制作)

[0200] 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)涂布到铜箔上所制造的市售的负极。对于上述市售的负极,按照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13mm的宽度残留有未形成负极活性物质层的部分的方式切下铜箔,作为负极。负极活性物质层的厚度为49μm,密度为1.40g/cm<sup>3</sup>,负极容量为372mAh/g。

[0201] (非水电解液二次电池的组装)



[0202] 使用上述正极、上述负极和聚烯烃多孔膜1,按照以下所示的方法制造非水电解液二次电池。

[0203] 在层压袋内依次层叠(配置)上述正极、作为非水电解液二次电池用间隔件的聚烯烃多孔膜1和负极,由此得到非水电解液二次电池用构件。此时,按照正极的正极活性物质层中的主表面全部包含于负极的负极活性物质层中的主表面的范围内(与主表面重叠)的方式来配置正极和负极。

[0204] 接着,将上述非水电解液二次电池用构件装入由铝层和热封层层叠而成的袋中,进而在该袋中加入非水电解液0.25mL。上述非水电解液使用以LiPF<sub>6</sub>的浓度为1.0摩尔/升的方式将LiPF<sub>6</sub>溶解于碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的体积比为50:20:30的混合溶剂中而成的25℃的非水电解液。并且,一边对袋内进行减压一边将该袋热封,由此制作出非水二次电池。非水二次电池的设计容量为20.5mAh。将上述非水电解液二次电池作为非水电解液二次电池1。

[0205] [实施例2]

[0206] [多孔膜的制造]

[0207] 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造)18重量%、与液体石蜡在130℃相容的脂环族饱和烃树脂(软化点90℃)2重量%,将这些粉末用混合器破碎混合至粉末的粒径达到相同为止,之后利用定量给料器将混合粉末加入到双螺杆混炼机进行熔融混炼。此时,一边加压一边将上述液体石蜡80重量%用泵加入到双螺杆混炼机中,一起熔融混炼。

[0208] 之后,经齿轮泵由T模头挤出,由此制作出聚烯烃树脂组合物。将上述聚烯烃树脂组合物用40℃的冷却辊冷却,得到片状的聚烯烃树脂组合物的卷绕体。此时的冷却辊圆周速度设为1.3m/min。

[0209] 将所得片状的聚烯烃树脂组合物在117℃在MD方向上以6.4倍的拉伸倍率进行拉伸。此时的应变速度设为1000%/min。接着,在115℃在TD方向上以6.0倍的拉伸倍率进行拉伸。此时的应变速度设为700%/min。

[0210] 将拉伸后的片状的聚烯烃树脂组合物浸渍到庚烷中,由此除去添加剂,之后在135℃的通风炉中静置12分钟而进行干燥,得到膜厚10.0μm、透气度137sec/100mL的多孔膜。将上述多孔膜作为聚烯烃多孔膜2。

[0211] [非水电解液二次电池的制造]

[0212] 使用聚烯烃多孔膜2来代替聚烯烃多孔膜1,除此以外与实施例1同样地制造非水电解液二次电池。将所制造的非水电解液二次电池作为非水电解液二次电池2。

[0213] [比较例1]

[0214] [多孔膜的制造]

[0215] 使超高分子量聚乙烯粉末(GUR2024、Ticona公司制造)为68重量%,重均分子量1000的聚乙烯蜡(FNP-0115、日本精蜡公司制造)为32重量%,该超高分子量聚乙烯与聚乙烯蜡的合计为100重量份,加入抗氧化剂(Irg1010、Ciba Specialty Chemicals公司制造)0.4重量%、(P168、Ciba Specialty Chemicals公司制造)0.1重量%、硬脂酸钠1.3重量%,进而以相对于总体积为38体积%的方式加入平均粒径0.1μm的碳酸钙(MARUO CALCIUM公司制造),将它们以粉末的状态用亨舍尔混合机进行混合,之后用双螺杆混炼机熔融混炼,制

成聚烯烃树脂组合物。将上述聚烯烃树脂组合物用辊冷却,并且以拉伸应变速度150%/min的速度拉伸,制成片。将该片浸渍到盐酸水溶液(盐酸4mol/L、非离子型表面活性剂0.5重量%)中,由此除去碳酸钙,在105℃下以应变速度1250%/min的速度、以6.2倍的拉伸倍率进行拉伸,得到膜厚10.4 $\mu$ m、透气度209sec/100mL的多孔膜。将上述多孔膜作为聚烯烃多孔膜3。

[0216] [非水电解液二次电池的制造]

[0217] 使用聚烯烃多孔膜3来代替聚烯烃多孔膜1,除此以外与实施例1同样地制造非水电解液二次电池。将所制造的非水电解液二次电池作为非水电解液二次电池3。

[0218] [比较例2]

[0219] [多孔膜的制造]

[0220] 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造)18重量%、与液体石蜡在164℃相容的脂环族饱和烃树脂(软化点125℃)2重量%,将这些粉末用混合器破碎混合至粉末的粒径达到相同为止,之后利用定量给料器将混合粉末加入到双螺杆混炼机进行熔融混炼。此时,一边加压一边将上述液体石蜡80重量%用泵加入到双螺杆混炼机中,一起熔融混炼。

[0221] 之后,经齿轮泵由T模头挤出,由此制作出聚烯烃树脂组合物。将上述聚烯烃树脂组合物用40℃的冷却辊冷却,得到片状的聚烯烃树脂组合物的卷绕体。此时的冷却辊圆周速度设为1.3m/min。

[0222] 将所得片状的聚烯烃树脂组合物在117℃在MD方向上以6.4倍的拉伸倍率进行拉伸。此时的应变速度设为700%/min。接着,在115℃在TD方向上以6.0倍的拉伸倍率进行拉伸。此时的应变速度设为500%/min。

[0223] 将拉伸后的片状的聚烯烃树脂组合物浸渍到庚烷中,由此除去添加剂,之后在120℃的通风炉中静置1分钟而进行干燥,得到膜厚19.1 $\mu$ m、透气度112sec/100mL的多孔膜。将上述多孔膜作为聚烯烃多孔膜4。

[0224] [非水电解液二次电池的制造]

[0225] 使用聚烯烃多孔膜4来代替聚烯烃多孔膜1,除此以外与实施例1同样地制造非水电解液二次电池。将所制造的非水电解液二次电池作为非水电解液二次电池4。

[0226] [结论]

[0227] 将实施例1、2、比较例1、2中制造的聚烯烃多孔膜1~4的“SEM空隙率”、“真空隙率”、“空隙率测定法间差异”和“压缩弹性模量”的值、以及实施例1、2、比较例1、2中制造的非水电解液二次电池1~4的100次循环后的倍率特性的值示于以下的表1。

[0228] [表1]

[0229]

	SEM空隙率 [%]	真空隙率 [%]	空隙率测定法间差异 [%]	压缩弹性模量 [kPa]	100次循环后的 倍率特性 [%]
实施例1	64.8	60.0	4.8	2487	74
实施例2	53.5	34.8	18.7	2368	60
比较例1	39.9	37.0	2.9	1577	37
比较例2	62.9	59.5	3.4	1142	32

[0230] [结论]

[0231] 由表1的记载可知,组装了空隙率测定法间差异为4~20%的实施例1、2中制造的非水电解液二次电池用间隔件(聚烯烃多孔膜)的非水电解液二次电池与组装了空隙率测定法间差异在上述范围外的比较例1、2中制造的非水电解液二次电池用间隔件的非水电解液二次电池相比,重复100次循环的充放电后的倍率特性高,循环特性更优异。

[0232] 工业上的可利用性

[0233] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件的循环特性优异。因此,本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用间隔件作为非水电解液二次电池的构件是有用的。

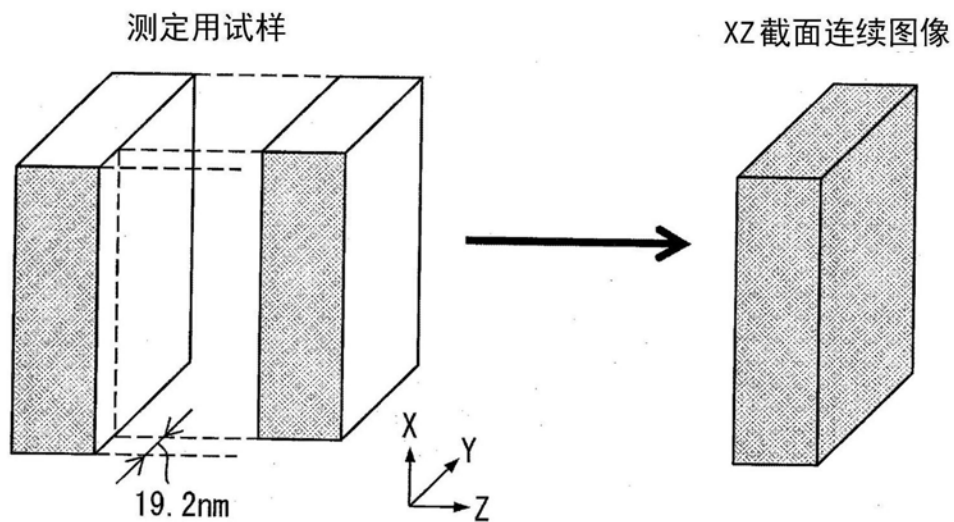


图1

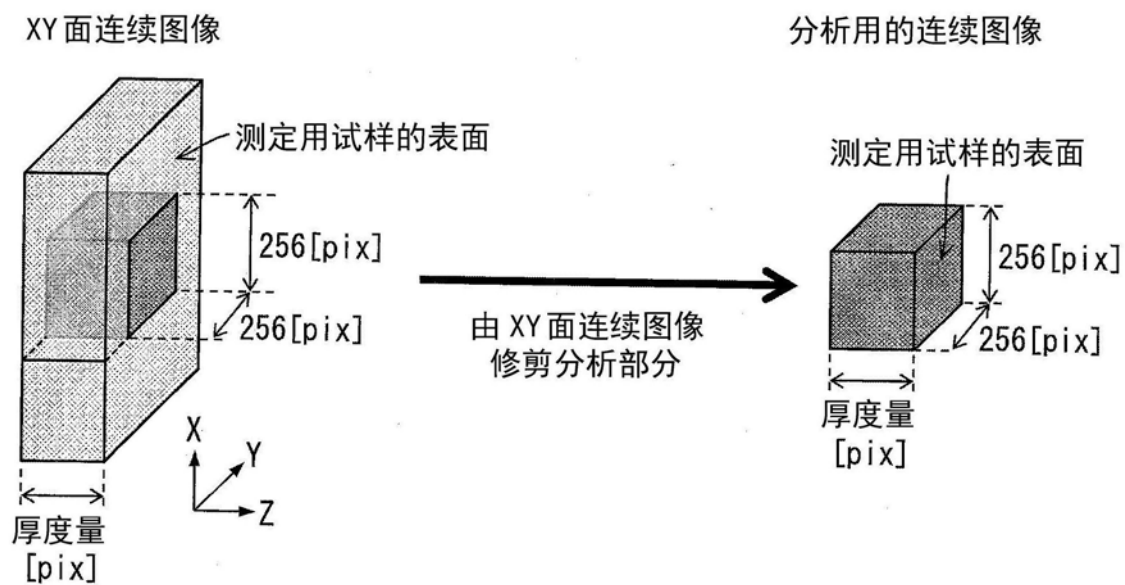


图2

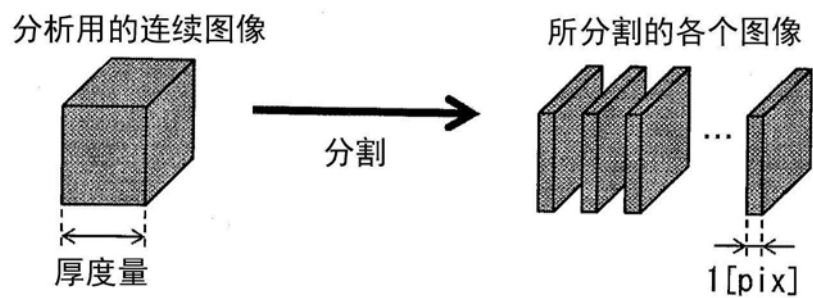


图3