



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102244221 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 16

(21) 申请号 201110159740. 6

H01G 9/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 12. 08

(30) 优先权数据

PCT/JP2005/022540 2005. 12. 08 JP

2006-281076 2006. 10. 16 JP

(62) 分案原申请数据

200680024879. 7 2006. 12. 08

(71) 申请人 日立麦克赛尔株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 片山秀昭 阿部敏浩 松本修明

佐藤吉宣

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 钟晶 於毓桢

(51) Int. Cl.

H01M 2/16 (2006. 01)

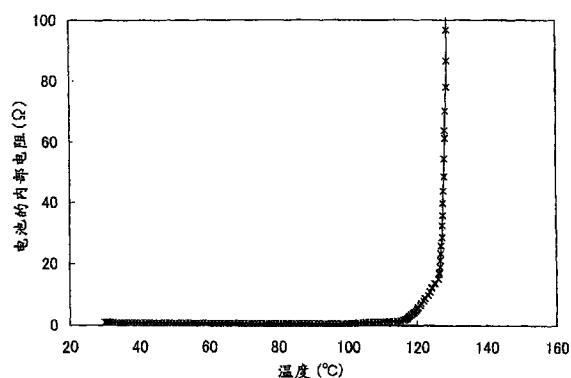
权利要求书 1 页 说明书 24 页 附图 2 页

(54) 发明名称

电化学元件用隔板

(57) 摘要

本发明提供一种电化学元件用隔板,其是包括第1隔板层和第2隔板层的多孔的电化学元件用隔板。所述第1隔板层包含在熔点以上的温度发生熔融的树脂来作为主体,并且是在105~135℃的温度范围内发生关闭的多孔质层;所述第2隔板层包含耐热温度为150℃以上的填料来作为主体,同时含有固定所述填料的有机粘合剂;所述电化学元件用隔板整体的厚度为5~30μm;所述第1隔板层和所述第2隔板层中的至少一个包含板状粒子。



1. 一种电化学元件用隔板,其是包括第 1 隔板层和第 2 隔板层的多孔的电化学元件用隔板,其特征在于,

所述第 1 隔板层包含在熔点以上的温度发生熔融的树脂来作为主体,并且是在 105 ~ 135℃的温度范围内发生关闭的多孔质层,

所述第 2 隔板层包含耐热温度为 150℃以上的填料来作为主体,同时含有固定所述填料的有机粘合剂,

所述电化学元件用隔板整体的厚度为 5 ~ 30 μm,

所述第 1 隔板层和所述第 2 隔板层中的至少一个包含板状粒子。

2. 根据权利要求 1 所述的电化学元件用隔板,其中,所述树脂为聚乙烯。

3. 根据权利要求 1 所述的电化学元件用隔板,其中,所述有机粘合剂为具有 150℃以上的耐热温度的耐热性粘合剂。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 任一项所述的电化学元件用隔板,其中,所述板状粒子的存在形态为:平板面与隔板的面的平均角度为 30° 以下。

电化学元件用隔板

[0001] 本发明为 2006 年 12 月 8 日提交的申请号为 200680024879.7 的发明名称为“电化学元件用隔板及其制造方法以及电化学元件及其制造方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及廉价、在高温时的尺寸稳定性优异的电化学元件用隔板及使用该隔板而形成的、在高温环境下也安全的电化学元件。

背景技术

[0003] 由于能量密度高这样的特点,以锂二次电池和超级电容器为代表的采用非水电解液的电化学元件被广泛用作便携电话、笔记本型个人电脑等便携器械的电源。伴随着便携器械的高性能化,电化学元件的高容量化正在进一步发展,确保安全性变得重要。

[0004] 对于现在的锂二次电池,采用例如厚度为 20 ~ 30 μm 范围的聚烯烃系多孔膜作为夹在正极和负极之间的隔板。另外,作为隔板材料有时适用熔点低的聚乙烯 (PE),这是为了确保所谓关闭效果,即,在电池的热失控 (异常放热) 温度以下隔板的构成树脂熔融并堵塞空孔,由此增加电池的内部电阻,从而在短路时提高电池的安全性。

[0005] 然而,作为这种隔板为了多孔化和提高强度采用例如单轴拉伸或双轴拉伸的薄膜。这种隔板由于以单独存在的薄膜被供给,在作业性等方面要求一定的强度,通过上述拉伸确保了该强度。但是,这种拉伸膜的结晶度增大,关闭温度也高至接近电池的热失控温度的温度,从而确保电池安全性的余量难以认为是充分的。

[0006] 另外,薄膜由于上述拉伸会产生应变,其在高温下暴露时,存在因残留应力产生收缩的问题。收缩温度存在于熔点、即非常接近关闭温度处。因此,使用聚烯烃系多孔膜隔板时,在充电异常时等如果电池温度达到关闭温度,则必须立刻减少电流以防止电池温度上升。这是由于,当空孔没有充分堵塞、不能立刻减少电流的情况,电池温度容易上升到隔板的收缩温度,从而存在由内部短路引起异常放热的危险性。

[0007] 为了防止这种热收缩引起的短路,提出了采用利用了耐热性树脂的微多孔膜或无纺布作为隔板的方法。例如在专利文献 1 中公开了采用全芳香族聚酰胺的微多孔膜的隔板,在专利文献 2 中公开了采用聚酰亚胺多孔膜的隔板。另外,在专利文献 3 中公开了采用聚酰胺无纺布的隔板的技术,在专利文献 4 中公开了采用芳香族聚酰胺的以无纺布为基材的隔板的技术,在专利文献 5 中公开了采用聚丙烯 (PP) 无纺布的隔板的技术,在专利文献 6 中公开了采用聚酯无纺布的隔板的技术。

[0008] 如上所述的采用耐热性树脂或耐热性纤维的隔板在高温下的尺寸稳定性优异,可以薄型化,但是由于不具有在高温时孔堵塞的所谓关闭特性,在外部短路或内部短路这样的电池温度急剧上升的异常情况不能充分确保安全性。

[0009] 作为解决这种问题的技术,在专利文献 7 和专利文献 8 中公开了以无纺布为基材、使其含有热熔融性的聚烯烃的结构的技术。对于这种结构的隔板,高温时确实不会热收缩,并且当达到聚烯烃的熔点以上的温度时聚烯烃会熔融而显示出关闭特性。但是,本

发明人研究的结果是,上述结构的隔板中聚烯烃柔软,在与以锂电池的正极中通常采用的无机氧化物粒子为活性物质的正极并用而形成电池时,由于无机氧化物粒子非常硬,当夹着隔板挤压正极和负极的情况下,正极的无机氧化物粒子的突起可能会刺破隔板而与负极接触,形成短路,在确保电池的可靠性方面存在问题。

[0010] 另外,在专利文献9和专利文献10中,为了防止上述短路,提出了在无纺布中含有无机填料而构成隔板的方法。但是,对于这种结构的隔板,由于没有赋予关闭功能,因此在确保安全性方面存在问题。另外,在专利文献9和专利文献10所示的实例中,作为无机填料采用了单一颗粒状的微粒,但是根据本发明人的研究,由颗粒状的无机微粒构成的多孔膜在产生锂枝晶时该枝晶容易刺破多孔膜的可能性高,不能充分确保对由于枝晶引起的内部短路的可靠性。

[0011] 进而,在专利文献9所示的实例中没有使用粘结无机填料用的粘合剂,而在专利文献10所示的实例中使用了无机粘合剂。对于这种结构的隔板,当不弯曲使用时没有问题,但是在将正极、负极和隔板卷绕成胶卷状而制作锂电池中一般采用的卷绕体时,包含无机填料的隔板容易产生开裂,该开裂可能会引起短路等。特别是对于采用弯曲部的直径小的卷绕体的方形电池,由隔板的开裂引起的短路等问题显著。

[0012] 除此以外,在专利文献11中公开了对由无纺布和无机填料构成的多孔膜设置由聚烯烃粒子构成的关闭层、确保了关闭功能的结构的隔板。根据这种结构,既可以确保隔板的耐热性,又可以赋予关闭功能,但是作为基本的由无纺布和无机填料构成的多孔膜与专利文献10所示的结构一样,从而难以确保上述问题,即对由于枝晶引起的内部短路的耐性和对弯曲的可靠性。

[0013] 专利文献1:特开平5-335005号公报

[0014] 专利文献2:特开2000-306568号公报

[0015] 专利文献3:特开平9-259856号公报

[0016] 专利文献4:特开平11-40130号公报

[0017] 专利文献5:特开2001-291503号公报

[0018] 专利文献6:特开2003-123728号公报

[0019] 专利文献7:特开昭60-136161号公报

[0020] 专利文献8:特开平5-74436号公报

[0021] 专利文献9:特开2003-22843号公报

[0022] 专利文献10:特表2005-502177号公报

[0023] 专利文献11:特表2005-536858号公报

发明内容

[0024] 本发明鉴于上述情况而完成,其目的在于提供一种电化学元件的隔板及其制造方法、以及具有该隔板的电化学元件及其制造方法,该隔板的结构对于异常放热时具有安全性,对由于各种原因引起的内部短路具有优异的可靠性。

[0025] 本发明的电化学元件用隔板是包括第1隔板层和第2隔板层的多孔电化学元件用隔板,其特征在于,所述第1隔板层包含选自熔点为80~130℃的树脂A以及通过加热会吸收非水电解液而膨胀且膨胀度随着温度上升会增大的树脂B中的至少一种树脂作为主体,

所述第 2 隔板层包含耐热温度为 150℃ 以上的填料作为主体,所述第 1 隔板层和所述第 2 隔板层中的至少一个包含板状粒子。

[0026] 本发明的电化学元件是包括正极、负极、非水电解液和多孔隔板的电化学元件,其特征在于,所述隔板包括第 1 隔板层和第 2 隔板层,所述第 1 隔板层包含选自熔点为 80 ~ 130℃ 的树脂 A 以及通过加热会吸收所述非水电解液而膨胀且膨胀度随着温度上升会增大的树脂 B 中的至少一种树脂作为主体,所述第 2 隔板层包含耐热温度为 150℃ 以上的填料作为主体,所述第 1 隔板层和所述第 2 隔板层中的至少一个包含板状粒子。

[0027] 本发明的电化学元件用隔板的第 1 制造方法,其特征在于,包括:准备浆液状的第 1 隔板层形成用组合物的工序,所述组合物包含选自熔点为 80 ~ 130℃ 的树脂 A 以及通过加热会吸收非水电解液而膨胀且膨胀度随着温度上升会增大的树脂 B 中的至少一种树脂;准备包含耐热温度为 150℃ 以上的填料的浆液状的第 2 隔板层形成用组合物的工序;将所述第 1 隔板层形成用组合物涂布到多孔基体上,形成包含选自所述树脂 A 和所述树脂 B 中的至少一种树脂作为主体的第 1 隔板层的工序;将所述第 2 隔板层形成用组合物涂布到所述多孔基体上,形成包含所述填料作为主体的第 2 隔板层的工序;并且,所述第 1 隔板层形成用组合物和所述第 2 隔板层形成用组合物中的至少一个包含板状粒子。

[0028] 本发明的电化学元件用隔板的第 2 制造方法,其特征在于,包括:准备浆液状的第 1 隔板层形成用组合物的工序,所述组合物包含选自熔点为 80 ~ 130℃ 的树脂 A 以及通过加热会吸收非水电解液而膨胀且膨胀度随着温度上升会增大的树脂 B 中的至少一种树脂;准备包含耐热温度为 150℃ 以上的填料的浆液状的第 2 隔板层形成用组合物的工序;将所述第 1 隔板层形成用组合物涂布到第 1 多孔基体上,形成包含选自所述树脂 A 和所述树脂 B 中的至少一种树脂作为主体的第 1 隔板层的工序;将所述第 2 隔板层形成用组合物涂布到第 2 多孔基体上,形成包含所述填料作为主体的第 2 隔板层的工序;并且,所述第 1 隔板层形成用组合物和所述第 2 隔板层形成用组合物中的至少一个包含板状粒子。

[0029] 本发明的电化学元件的制造方法,其特征在于,包括:准备浆液状的第 1 隔板层形成用组合物的工序,所述组合物包含选自熔点为 80 ~ 130℃ 的树脂 A 以及通过加热会吸收非水电解液而膨胀且膨胀度随着温度上升会增大的树脂 B 中的至少一种树脂;准备包含耐热温度为 150℃ 以上的填料的浆液状的第 2 隔板层形成用组合物的工序;准备含活性物质层形成用组合物的工序;将所述含活性物质层形成用组合物涂布到集电体上,在涂布的组合物干燥之前涂布所述第 1 隔板层形成用组合物或所述第 2 隔板层形成用组合物,形成包含选自所述树脂 A 和所述树脂 B 中的至少一种树脂作为主体的第 1 隔板层或者包含所述填料作为主体的第 2 隔板层的工序;并且,所述第 1 隔板层形成用组合物和所述第 2 隔板层形成用组合物中的至少一个包含板状粒子。

[0030] 根据本发明,可以提供对于由于各种原因引起的内部短路的可靠性优异、并且在电池温度由于短路或过充电等异常上升时安全性也优异的电化学元件。

附图说明

[0031] 图 1 为表示实施例 3 的锂二次电池的内部电阻的温度变化的图。

[0032] 图 2 为表示比较例 3 的锂二次电池的内部电阻的温度变化的图。

具体实施方式

[0033] 本发明的电化学元件用隔板（以下简称为隔板）为包括多孔的第1隔板层和多孔的第2隔板层的多孔膜。上述第1隔板层包含选自熔点为80～130℃的树脂A以及通过加热会吸收非水电解液（以下有时简称为电解液）而膨胀且膨胀度随着温度上升会增大的树脂B中的至少一种树脂（以下有时简称为树脂A和/或树脂B）作为主体。另外，上述第2隔板层包含耐热温度为150℃以上的填料作为主体。进而，上述第1隔板层和上述第2隔板层中的至少一个包含板状粒子。

[0034] 本发明的隔板的第1隔板层用于确保关闭功能。上述第1隔板层含有树脂A的情况下，装入本发明的隔板的电化学元件的温度达到树脂A的熔点以上时，树脂A会熔融而堵塞隔板的空孔，产生抑制电化学反应进行的关闭。另一方面，上述第1隔板层含有树脂B的情况下，随着装入本发明的隔板的电化学元件的温度上升，树脂B会吸收电化学元件内的电解液而膨胀，膨胀的粒子堵塞隔板的空孔的同时，在隔板的空孔内部存在的可流动电解液减少，从而产生关闭。另外，对于本发明的隔板，当在第1隔板层中含有树脂A时，也会存在下述情况：通过堵塞隔板的空孔并没有产生关闭，在隔板表面熔融的树脂A形成膜而阻碍Li离子的传导，产生了关闭。可以认为，在隔板表面存在含有树脂A的第1隔板层、在隔板表面的树脂A的体积比例高的情况下，容易产生这种关闭机构。此时，与堵塞隔板的空孔而产生关闭相比，可以更加期待快的关闭响应速度。

[0035] 另外，本发明的隔板的第2隔板层具有隔板本身的功能，主要具有防止正极和负极直接接触而引起短路的功能，通过耐热温度为150℃以上的填料确保了该功能。即，通过第2隔板层，在电化学元件通常使用的温度范围，夹着隔板挤压正极和负极而形成电极体的情况等，可以防止正极活性物质刺破隔板而与负极接触所引起的短路。另外，电化学元件为高温的情况，通过第2隔板层可以抑制隔板的热收缩，维持其形状，从而也能够防止隔板热收缩时造成的正负极直接接触所引起的短路。这里，除了后述的多孔基体，本说明书中所述的“耐热温度为150℃以上”是指至少在150℃没有发现软化等变形。耐热温度的上限没有特别限制。

[0036] 进而，对于本发明的隔板，第1隔板层和第2隔板层中的至少一个含有板状粒子。通过第1隔板层、第2隔板层中的至少一个含有板状粒子，隔板中正极负极间的路径即所谓弯曲率变大。因此，对于采用了本发明的隔板的电化学元件，即使生成枝晶的情况，该枝晶也难以从负极到达正极，可以提高对于由于枝晶引起的内部短路的可靠性。另外，第2隔板层含有板状粒子时，该板状粒子可以兼作“耐热温度为150℃以上的填料”，可以由板状粒子构成包含在第2隔板层中的填料的至少一部分。

[0037] 本说明书中所述的第1隔板层中“以树脂A和/或树脂B作为主体”是指以层内的固体成分比率（但具有后述的多孔基体的情况为除去多孔基体的固体成分比率）计树脂A和/或树脂B为50体积%以上。另外，本说明书中所述的第2隔板层中“包含耐热温度为150℃以上的填料作为主体”是指以层内的固体成分比率（但具有后述的多孔基体的情况为除去多孔基体的固体成分比率）计耐热温度为150℃以上的填料在50体积%以上。

[0038] 第1隔板层的树脂A的熔点为80～130℃。树脂A的熔点例如可以根据日本工业标准(JIS)K 7121的规定，由采用差示扫描量热计(DSC)测定的熔融温度来求出。

[0039] 作为树脂A优选具有电绝缘性、对电化学元件具有的电解液稳定、进而在电化学

元件的工作电压范围难以氧化还原的电化学性能稳定的材料。具体地可举出聚乙烯 (PE)、共聚合聚烯烃或者聚烯烃衍生物 (氯化聚乙烯等)、聚烯烃蜡、石油蜡、巴西棕榈 (カルナバ) 蜡等。作为上述共聚合聚烯烃可以例示乙烯-乙烯基单体共聚物,更具体为乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 (EVA) 或者乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物等乙烯-丙烯酸共聚物。上述共聚合聚烯烃中源自乙烯的结构单元优选为 85 摩尔%以上。另外,也可以采用聚环烯烃等。对于树脂 A 可以单独使用 1 种上述例示的树脂,也可以使用 2 种以上。

[0040] 上述例示的材料中,PE、聚烯烃蜡或源自乙烯的结构单元为 85 摩尔%以上的 EVA 优选用作树脂 A。另外,根据需要树脂 A 也可以含有通常添加到树脂中的各种添加剂,例如抗氧化剂等。

[0041] 作为第 1 隔板层的树脂 B 可以采用具有如下性质的树脂:在电化学元件通常使用的温度范围 (大约 70℃ 以下) 不吸收电解液或者吸收量非常小,从而膨胀的程度在一定值以下,但是在被加热到关闭所必需的温度时会吸收电解液而产生大的膨胀,且膨胀度随着温度上升而增大。对于采用了在第 1 隔板层含有树脂 B 的隔板的电化学元件,在比关闭温度低的温度侧,不被树脂 B 吸收的可流动电解液存在于隔板的空孔内,从而隔板内部的 Li (锂) 离子的传导性高,成为具有良好的载荷特性的电化学元件。另一方面,在被加热到膨胀度随着温度上升而增大的性质 (以下有时称为热膨胀性) 显现的温度以上的情况,树脂 B 吸收电化学元件内的电解液而产生大的膨胀,膨胀的树脂 B 堵塞隔板的空孔,同时可流动电解液减少,电化学元件呈现液枯状态,从而产生关闭,确保电化学元件的安全性。并且,在超过关闭温度的高温情况,上述液枯状态由于热膨胀性会进一步发展,电化学元件的反应被进一步抑制,从而也可以进一步提高关闭后的高温安全性。

[0042] 树脂 B 开始显示热膨胀性的温度优选为 75℃ 以上。这是由于,通过使树脂 B 开始显示热膨胀性的温度为 75℃ 以上, Li 离子的传导性显著减少,可以将电池的内部电阻上升的温度 (所谓的关闭温度) 设定为大约 80℃ 以上。另一方面,由于显示热膨胀性的温度下限越高,则隔板的关闭温度越高,从而为了将关闭温度设定为大约 130℃ 以下,树脂 B 开始显示热膨胀性的温度优选为 125℃ 以下,更优选为 115℃ 以下。显示热膨胀性的温度过高时,不能充分地抑制电池内的活性物质的热失控反应,不能充分地确保电化学元件的安全性提高效果;另外,显示热膨胀性的温度过低时,在通常的电化学元件的使用温度范围 (大约 70℃ 以下) Li 离子的传导性会变得太低。

[0043] 另外,对于比显示热膨胀性的温度低的温度,树脂 B 优选尽可能不吸收电解液,膨胀少。这是由于,在电化学元件的使用温度范围例如室温下,与被树脂 B 吸入的情况相比,电解液以可流动于隔板的空孔内的状态保持时电化学元件的载荷特性等特性更为良好。

[0044] 在常温 (25℃) 树脂 B 吸收的电解液量可以通过表示树脂 B 的体积变化的下述式 (1) 所定义的膨胀度 B_R 进行评价。

$$[0045] \quad B_R = (V_0/V_i) - 1 \quad (1)$$

[0046] 上述式中, V_0 表示在电解液中在 25℃ 浸渍 24 小时后树脂 B 的体积 (cm^3), V_i 表示在电解液中浸渍前树脂 B 的体积 (cm^3)。

[0047] 对于本发明的隔板,常温 (25℃) 下树脂 B 的膨胀度 B_R 优选为 1 以下,理想的是由电解液的吸收引起的膨胀小,即 B_R 为尽可能接近 0 的较小值。另外,在比显示热膨胀性的温度低的温度侧,理想的是膨胀度的温度变化尽可能小。对于由粘合树脂粘结了树脂 B 的

隔板,可以在与粘合树脂共存的状态下树脂 B 的膨胀度为较小值。

[0048] 另一方面,作为树脂 B 可以采用如下树脂:在加热到显示热膨胀性的温度的下限以上时,电解液的吸收量变大,在显示热膨胀性的温度范围膨胀度会随着温度增大。例如优选采用在 120℃测定的由下述式 (2) 所定义的膨胀度 B_T 为 1 以上的树脂。

$$[0049] \quad B_T = (V_1/V_0) - 1 \quad (2)$$

[0050] 上述式中, V_0 表示在电解液中在 25℃浸渍 24 小时后树脂 B 的体积 (cm^3), V_1 表示在电解液中在 25℃浸渍 24 小时后将电解液升温到 120℃、并在 120℃经过 1 小时后树脂 B 的体积 (cm^3)。

[0051] 另一方面,由上述式 (2) 定义的树脂 B 的膨胀度过大时,电化学元件 (例如电池) 有时也会产生变形,因此优选为 10 以下。

[0052] 由上述式 (2) 定义的膨胀度可以通过采用光散射法或由 CCD 相机等摄制的图像的图像解析方法直接测定树脂 B 的大小变化来进行估算,但是例如可以采用以下方法进行更准确的测定。

[0053] 采用由与上述式 (1) 和式 (2) 同样定义的在 25℃和 120℃的膨胀度已知的粘合树脂,对其溶液或乳液混合树脂 B 而调制浆液,将该浆液涂布到聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 片或玻璃板等基材上制作薄膜,测定其质量。接着,将该薄膜在 25℃的电解液中浸渍 24 小时后测定质量,进而将电解液加热升温到 120℃,在 120℃经过 1 小时后测定质量,通过下述式 (3) ~ (9) 计算出膨胀度 B_T 。这里,下述式 (3) ~ (9) 中,从 25℃到 120℃升温时电解液以外的成分的体积增加可以忽略。

$$[0054] \quad V_i = M_i \times W / P_A \quad (3)$$

$$[0055] \quad V_B = (M_0 - M_i) / P_B \quad (4)$$

$$[0056] \quad V_C = M_i / P_C - M_0 / P_B \quad (5)$$

$$[0057] \quad V_V = M_i \times (1 - W) / P_V \quad (6)$$

$$[0058] \quad V_0 = V_i + V_B - V_V \times (B_B + 1) \quad (7)$$

$$[0059] \quad V_D = V_V \times (B_B + 1) \quad (8)$$

$$[0060] \quad B_T = \{V_0 + V_C - V_D \times (B_C + 1)\} / V_0 - 1 \quad (9)$$

[0061] 在此,上述式 (3) ~ (9) 中:

[0062] V_i : 在电解液中浸渍前树脂 B 的体积 (cm^3),

[0063] V_0 : 在电解液中在 25℃浸渍 24 小时后树脂 B 的体积 (cm^3),

[0064] V_B : 在电解液中在常温浸渍 24 小时后薄膜所吸收的电解液的体积 (cm^3),

[0065] V_C : 从在电解液中在常温浸渍了 24 小时的时刻开始直至将电解液升温到 120℃、进而在 120℃经过 1 小时的期间薄膜所吸收的电解液的体积 (cm^3),

[0066] V_V : 在电解液中浸渍前粘合树脂的体积 (cm^3),

[0067] V_D : 在电解液中在常温浸渍 24 小时后粘合树脂的体积 (cm^3),

[0068] M_i : 在电解液中浸渍前薄膜的质量 (g),

[0069] M_0 : 在电解液中在常温浸渍 24 小时后薄膜的质量 (g),

[0070] M_1 : 在电解液中在常温浸渍 24 小时后将电解液升温到 120℃、进而在 120℃经过 1 小时后薄膜的质量 (g),

[0071] W : 在电解液中浸渍前薄膜中的树脂 B 的质量比率,

[0072] P_A :在电解液中浸渍前树脂 B 的比重 (g/cm^3),

[0073] P_B :在常温下电解液的比重 (g/cm^3),

[0074] P_C :在规定温度下电解液的比重 (g/cm^3),

[0075] P_V :在电解液中浸渍前粘合树脂的比重 (g/cm^3),

[0076] B_B :在电解液中在常温浸渍 24 小时后粘合树脂的膨胀度,

[0077] B_C :由上述式 (2) 定义的升温时粘合树脂的膨胀度。

[0078] 另外,由通过上述方法从上述式 (3) 和上述式 (7) 求出的 V_i 和 V_0 ,利用上述式 (1) 可以求出常温下的膨胀度 B_R 。

[0079] 本发明的隔板应用于具有非水电解液的电化学元件,对于以往的具有非水电解液的电化学元件采用例如将锂盐溶解于有机溶剂中的溶液作为非水电解液(锂盐和有机溶剂的种类、锂盐浓度等详细情况在后面进行说明)。因此,作为树脂 B 推荐如下树脂:在锂盐的有机溶剂溶液中,当达到 $75 \sim 125^\circ\text{C}$ 的任意温度时开始显示上述热膨胀性,优选在上述溶液中能够膨胀至膨胀度 B_R 和 B_T 满足上述值。

[0080] 作为树脂 B 优选具有耐热性和电绝缘性、对电解液稳定、进而在电化学元件的工作电压范围难以氧化还原的电化学性能稳定的材料,作为这种材料可举出例如树脂交联体。更具体地可以例示选自由苯乙烯树脂[聚苯乙烯(PS)等]、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯酸类树脂[聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等]、聚环氧烷[聚环氧乙烷(PEO)等]、氟树脂[聚偏氟乙烯(PVDF)等]和它们的衍生物组成的组中的至少一种树脂的交联体,脲树脂,聚氨酯等。对于树脂 B 可以单独采用 1 种上述例示的树脂,也可以并用 2 种以上。另外,根据需要树脂 B 也可以含有通常在树脂中添加的各种添加剂,例如抗氧化剂等。

[0081] 作为树脂 B 所例示的材料中,优选苯乙烯树脂交联体、丙烯酸类树脂交联体和氟树脂交联体,特别优选采用交联 PMMA。

[0082] 关于这些树脂交联体通过温度上升会吸收电解液而膨胀的机理还不清楚,但被认为与玻璃转化点(T_g)有关。即推定是,由于树脂一般在加热至其 T_g 时会变得柔软,上述树脂可能是在 T_g 以上的温度会吸收大量的电解液而膨胀。从而,考虑到树脂 B 实际上产生关闭作用的温度比树脂 B 开始显示热膨胀性的温度高一些,优选采用在 $75 \sim 125^\circ\text{C}$ 范围具有 T_g 的树脂交联体。这里,作为本说明书所述的树脂 B 的树脂交联体的 T_g 为根据 JIS K 7121 的规定、使用 DSC 测定的值。

[0083] 对于上述树脂交联体伴随着温度变化的体积变化存在一定程度的可逆性,即,在包含电解液前的所谓干燥状态下即使随着温度上升而膨胀,随着温度降低也会再次收缩;并且,由于具有比显示热膨胀性的温度相当高的耐热温度,即使显示热膨胀性的温度的下限为 100°C 左右,也可以选择能够加热至 200°C 或其以上的材料。因此,即使在隔板的制作工艺等中进行加热,也不会发生树脂熔融,或者损害树脂的热膨胀性,从而包括一般的加热过程的制造工艺中操作变得容易。

[0084] 关于树脂 A 和树脂 B 的使用形态没有特别限制,可以直接以微粒状来使用,除此以外,例如可以将构成后述的多孔基体的纤维状物作为芯材,在其表面附着或者被覆树脂 A 或树脂 B,也可以在第 1 隔板层中含有树脂 A 或树脂 B。并且,还可以核壳结构的形态包含在第 1 隔板层中,所述核壳结构是以后述的第 2 隔板层中“耐热温度为 150°C 以上的填料”等作为核体,并以树脂 A 或树脂 B 作为壳体的结构。进而,同时使用树脂 A 和树脂 B 的情况,

例如可以在树脂 B 的表面附着树脂 A 或者由树脂 A 被覆树脂 B 的表面,一体地来使用。对于上述使用形态,树脂 A 和树脂 B 特别优选采用微粒状的树脂。

[0085] 使用微粒状的树脂 A 和树脂 B 的情况,干燥时这些树脂的粒径可以比隔板的厚度小,优选具有隔板厚度的 $1/100 \sim 1/3$ 的平均粒径。具体而言,树脂 A 和树脂 B 的平均粒径优选为 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 。树脂 A 和树脂 B 的粒径过小时,粒子间的间隙变小,离子的传输路径变长,从而电化学元件的特性会降低。另外,粒径过大时,第 1 隔板层的厚度变大,导致电化学元件的能量密度降低,因此并非优选。本说明书中所述的微粒(树脂 A、树脂 B、后述的填料、后述的板状粒子)的平均粒径例如可以规定为:采用激光散射粒度分布计(例如 HORIBA 社制造 LA-920),在树脂 A、树脂 B 的情况对不会使这些树脂膨胀的介质(例如水)分散这些微粒并测定的数均粒径;在后述的填料、板状粒子的情况对不溶解它们的介质分散这些微粒并测定的数均粒径。

[0086] 树脂 A 和树脂 B 可以各自单独包含在第 1 隔板层中,也可以并用两者。

[0087] 为了更容易得到关闭效果,树脂 A 和树脂 B 在隔板中的含量例如优选为下述范围。在隔板的全部构成成分的总体积中树脂 A 和树脂 B 的总体积优选为 10 体积%以上,更优选为 20 体积%以上。并且,树脂 A 和树脂 B 的总体积在第 1 隔板层的全部构成成分的总体积中(采用了后述的多孔基体的情况为除了该多孔基体的全部构成成分的总体积中)优选为 50 体积%以上,更优选为 70 体积%以上,特别优选为 80 体积%以上。进而,优选由后述方法求出的第 2 隔板层的空孔率为 $10 \sim 50\%$,且树脂 A 和树脂 B 的总体积为第 2 隔板层的全部空孔体积的 50%以上。树脂 A 通过在放热时熔融并堵塞第 2 隔板层的空孔来发挥关闭效果,因此树脂 A 的体积相对于第 2 隔板层的全部空孔体积优选为一定值以上。另外,树脂 B 通过在放热时吸收保持在隔板中的电解液、发生膨胀而产生液枯来发挥关闭效果,并且第 2 隔板层的全部空孔体积关系到可用于树脂 B 膨胀的电解液量,因此树脂 B 的体积相对于第 2 隔板层的全部空孔体积优选为一定值以上。树脂 A 和树脂 B 的总体积的上限没有特别限制。

[0088] 另一方面,从确保隔板在高温时的形状稳定性的角度考虑,隔板的全部构成成分的总体积中树脂 A 和树脂 B 的总体积优选为 80 体积%以下,更优选为 40 体积%以下。

[0089] 第 2 隔板层的填料只要是耐热温度为 150°C 以上、具有电绝缘性、对电解液和在隔板制造时使用的溶剂稳定、进而在电化学元件的工作电压范围难以氧化还原的电化学性能稳定的材料,有机粒子和无机粒子均可以;从分散性等角度考虑优选为微粒,从稳定性等角度考虑更优选使用无机微粒。

[0090] 作为无机粒子的构成材料的具体例可举出例如氧化铁、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 BaTiO_3 、 ZrO_2 等无机氧化物,氮化铝、氮化硅等无机氮化物,氟化钙、氟化钡、硫酸钡等难溶性的离子结晶,硅、金刚石等共价键性结晶,蒙脱石等粘土等。在此,上述无机氧化物可以是源自勃姆石、沸石、磷灰石、高岭土、莫来石、尖晶石、橄榄石、云母等矿物资源的物质或者它们的人造物等。另外,还可以是由具有电绝缘性的材料例如上述的无机氧化物等被覆导电性材料的表面而形成的具有电绝缘性的粒子,该导电性材料可以例示:金属, SnO_2 、锡-铟氧化物(ITO)等导电性氧化物,碳黑、石墨等碳质材料等。上述的无机氧化物中,优选 Al_2O_3 、 SiO_2 和勃姆石,特别优选采用勃姆石,其对因生成锂枝晶造成的内部短路的防止效果最高。上述勃姆石更优选为易于控制粒径和形状的、能够减少对电化学元件特性产生不良影响的离子性

杂质的合成勃姆石。

[0091] 另外,作为上述有机微粒(有机粉末)可以例示交联聚甲基丙烯酸甲酯、交联聚苯乙烯、交联聚二乙烯基苯、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物交联物、聚酰亚胺、三聚氰胺树脂、酚树脂、苯并三聚氰二胺-甲醛缩合物等各种交联高分子微粒(但是为不符合树脂B的微粒),或者聚丙烯(PP)、聚砜、聚丙烯腈、聚芳酰胺、聚缩醛、热塑性聚酰亚胺等耐热性高分子微粒等。另外,构成这些有机微粒的有机树脂(高分子)还可以是上述例示的材料的混合物、改性体、衍生物、共聚物(无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物)、交联体(上述的耐热性高分子微粒的情况)。

[0092] 作为填料的形状例如可以为接近球状的形状,也可以为板状,但从防止短路的角度考虑优选为板状的粒子。作为板状粒子的代表性物质可举出板状的 Al_2O_3 和板状的勃姆石。

[0093] 填料的粒径为由上述测定方法测定的数均粒径,例如优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,且优选为 $15\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0094] 为了提高防止内部短路的效果,填料的含量在隔板的全部构成成分的总体积中优选为20体积%以上,更优选为50体积%以上。另外,为了确保隔板中树脂A和树脂B的含量并维持关闭特性,在隔板的全部构成成分中填料的含量优选控制在80体积%以下。

[0095] 包含填料作为主体的第2隔板层中还可以含有后述的纤维状物、上述的树脂A、树脂B、其他添加粒子等,但是如上所述第2隔板层主要用于确保防止正负极短路的隔板本身的功能,第2隔板层中的填料的含量少时,难以确保该功能。因此,第2隔板层中填料的含量在全部固体成分量(但使用后述的多孔基体的情况为除了多孔基体的全部固体成分量)的总体积中优选为50体积%以上,更优选为70体积%以上,进一步优选为80体积%以上。

[0096] 本发明的隔板中,第1隔板层和第2隔板层中的至少一个含有板状粒子。第2隔板层含有板状粒子时,如上所述板状粒子可以兼作第2隔板层的填料。

[0097] 作为板状粒子的形态,长宽比优选为 $2\sim 100$,更优选为5以上,最优选为10以上,并且更优选为50以下。并且,粒子的平板面的长轴方向长度与短轴方向长度之比(长轴方向长度/短轴方向长度)的平均值优选为3以下、更优选为2以下、接近1的值。

[0098] 板状粒子中上述平板面的长轴方向长度与短轴方向长度之比的平均值可以通过例如对由扫描型电子显微镜(SEM)摄制的图像进行图像解析来求出。进而,板状粒子的上述长宽比也可以通过对由SEM摄制的图像进行图像解析来求出。

[0099] 另外,作为板状粒子的平均粒径只要小于隔板的厚度就可以,并且优选为隔板厚度的 $1/100$ 以上。更具体而言,由上述的测定方法测定的数均粒径例如优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,且优选为 $15\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0100] 隔板中板状粒子的存在形态优选平板面大致平行于隔板面,更具体而言,隔板表面附近的板状粒子的平板面与隔板面的平均角度优选为 30° 以下,最优选的是该平均角度为 0° ,即隔板表面附近的板状粒子的平板面平行于隔板面。在此所述的“表面附近”是指距离隔板表面大约为总厚度的10%的范围。板状粒子的存在形态为上述情况时,可以更有效地防止由于在电极表面析出的锂枝晶和电极表面的活性物质突起产生内部短路。

[0101] 作为板状粒子的材质,除了在上面以板状填料的具体例所例示的无机微粒(代表性地为板状的 Al_2O_3 和板状的勃姆石)以外,还可以使用耐热温度为 150°C 以上的树脂材料

等。板状粒子的构成材料也可以并用 2 种以上。

[0102] 为了更有效地发挥第 1 隔板层和第 2 隔板层中的至少一个含有板状粒子所产生的效果,板状粒子的含量在隔板的全部构成成分的总体积中(但采用后述的多孔基体的情况为除了多孔基体的全部构成成分的总体积中)优选为 25%以上,更优选为 40%以上,进一步优选为 70%以上。

[0103] 更优选在第 2 隔板层中含有板状粒子,进一步优选在第 2 隔板层将填料形成板状粒子。

[0104] 为了确保隔板的形状稳定性等,本发明的隔板的第 1 隔板层和第 2 隔板层中优选含有有机粘合剂,可以仅在一个层中含有,但优选各个层均含有。作为有机粘合剂可举出 EVA(源自醋酸乙烯酯的结构单元为 20~35 摩尔%)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)等乙烯-丙烯酸共聚物、氟系橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯基丁缩醛(PVB)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、交联丙烯酸类树脂、聚氨酯、环氧树脂等,特别优选采用具有 150℃以上的耐热温度的耐热性粘合剂。有机粘合剂可以单独使用 1 种上述例示的粘合剂,也可以并用 2 种以上。

[0105] 上述例示的有机粘合剂中,优选 EVA、乙烯-丙烯酸共聚物、氟系橡胶、SBR 等柔软性高的粘合剂。作为这种柔软性高的有机粘合剂的具体例存在三井デユポンプリケミカル社の EVA“エバフレックスシリーズ”、日本ユニカー社の EVA、三井デユポンプリケミカル社の乙烯-丙烯酸共聚物“エバフレックス-EEA シリーズ”、日本ユニカー社の EEA、ダイキン工業社の氟橡胶“ダイエルラテックスシリーズ”、JSR 社の SBR“TRD-2001”、日本ゼオン社の SBR“BM-400B”等。

[0106] 使用上述有机粘合剂的情况,可以使其溶解于后述的隔板形成用组合物的溶剂中,或者以分散的乳液形态使用。

[0107] 另外,为了确保隔板的形状稳定性、柔软性,可以将纤维状物等与填料和树脂 A、树脂 B 混合。作为纤维状物只要是耐热温度为 150℃以上、具有电绝缘性、电化学性能稳定、进而对下面详述的电解液和制造隔板时使用的溶剂稳定,材质没有特别限制。本说明书中所述的“纤维状物”是指纵横比[长度方向的长度/与长度方向正交的方向的宽度(直径)]为 4 以上的物体,纵横比优选为 10 以上。

[0108] 作为纤维状物的具体构成材料可举出例如纤维素及其改性体[羧甲基纤维素(CMC)、羟丙基纤维素(HPC)等]、聚烯烃[聚丙烯(PP)、丙烯的共聚物等]、聚酯[聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等]、聚丙烯腈(PAN)、芳族聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺等树脂,玻璃、氧化铝、氧化锆、二氧化硅等无机氧化物等。这些构成材料可以并用 2 种以上来构成纤维状物。另外,根据需要纤维状物可以含有各种添加剂,例如纤维状物为树脂时可含有抗氧化剂等。

[0109] 另外,对于本发明的隔板,在通过上述有机粘合剂固定填料的情况下,由于第 2 隔板层在一定程度上发挥隔板基材的功能,在将隔板与电极一体化时其操作性基本上没有问题,但是为了提高用作独立膜时的操作性,优选采用独立的多孔基体作为基材。多孔基体为上述纤维状物形成织布、无纺布(包括纸)等片状物而得到的耐热温度 150℃以上的基体,可以采用市售的无纺布等作为多孔基体。对于这种隔板优选在多孔基体的空隙内含有填料和树脂 A、树脂 B 的微粒。另外,为了将多孔基体与填料和树脂 A、树脂 B 的微粒粘结,也可

以采用上述的有机粘合剂。

[0110] 另外,本发明的隔板的第1隔板层和/或第2隔板层不与电极一体化而作为独立膜时,通过采用多孔基体,强度会增加,操作更容易,因此优选。

[0111] 多孔基体的“耐热性”是指不发生软化等实质的尺寸变化,利用对象物的长度变化来评价耐热性,即对于多孔基体在室温下长度的收缩比例(收缩率)能够维持5%以下的上限温度(耐热温度)比关闭温度是否足够高。为了提高关闭后的电化学元件的安全性,多孔基体优选具有比关闭温度高20℃以上的耐热温度,更具体而言,多孔基体的耐热温度优选为150℃以上,更优选为180℃以上。耐热温度的上限没有特别限制。

[0112] 多孔基体可以用于以树脂A和/或树脂B作为主体的第1隔板层,也可以用于包含填料作为主体的第2隔板层。并且,也可以将多孔基体用于第1隔板层和第2隔板层两者。此时,第1隔板层和第2隔板层可以共有1个多孔基体而一体化,也可以第1隔板层、第2隔板层分别具有各自的多孔基体。

[0113] 采用多孔基体构成隔板时,优选树脂A、树脂B、填料和板状粒子等的全部或一部分形成存在于多孔基体的空隙内的形态。通过形成这种形态,可以更有效地发挥树脂A、树脂B、填料和板状粒子等的作用。

[0114] 纤维状物(包括构成多孔基体的纤维状物、其他的纤维状物)的直径只要为隔板厚度以下就可以,例如优选为0.01~5μm。直径过大时,纤维状物间的缠绕不充分,例如形成片状物而构成多孔基体时,其强度会变小,难以操作。另外,直径过小时,隔板的空隙过小,离子透过性会降低,从而会降低电化学元件的载荷特性。

[0115] 本发明的隔板中纤维状物的含量在全部构成成分的总体积中例如优选为10体积%以上,更优选为20体积%以上,并且优选为90体积%以下,更优选为80体积%以下。隔板中纤维状物的存在状态例如优选长轴(长度方向的轴)对隔板面的角度平均为30°以下,更优选为20°以下。

[0116] 另外,采用纤维状物作为多孔基体时,优选调整其他成分的含量,使得多孔基体所占的比例在隔板的全部构成成分的总体积中为10体积%以上90体积%以下。

[0117] 从进一步提高电化学元件的防短路效果,确保隔板的强度并形成良好的操作性的角度考虑,本发明的隔板的厚度优选为3μm以上,更优选为5μm以上。另一方面,从进一步提高电化学元件的能量密度的角度考虑,本发明的隔板的厚度优选为30μm以下,更优选为20μm以下。

[0118] 另外,第1隔板层的厚度优选为1μm以上,更优选为3μm以上,并且优选为15μm以下,更优选为10μm以下。第2隔板层的厚度优选为2μm以上,更优选为4μm以上,并且优选为30μm以下,更优选为20μm以下。

[0119] 另外,为了确保电解液的保液量并形成良好的离子透过性,本发明的隔板的空孔率在干燥状态下优选为15%以上,更优选为20%以上。另一方面,从确保隔板强度和防止内部短路的角度考虑,本发明的隔板的空孔率在干燥状态下优选为70%以下,更优选为60%以下。隔板的空孔率P(%)可以由隔板的厚度、单位面积的质量、构成成分的密度,利用下述(10)式针对各成分i求出总和来计算。

$$[0120] \quad P = 100 - (\sum a_i / \rho_i) \times (m/t) \quad (10)$$

[0121] 在此,上述式中, a_i 为以质量%表示的成分i的比率, ρ_i 为成分i的密度(g/cm³),

m 为隔板的每单位面积的质量 (g/cm^2), t 为隔板的厚度 (cm)。

[0122] 另外,在上述式 (10) 中,通过假定 m 为第 2 隔板层的每单位面积的质量 (g/cm^2),假定 t 为第 2 隔板层的厚度 (cm),也可以利用上述式 (10) 求出第 2 隔板层的空孔率 P(%)。由该方法求出的第 2 隔板层的空孔率如上所述优选为 10 ~ 50%。

[0123] 对于包含树脂 B 的隔板,在电化学元件组装后,即使树脂 B 吸收电解液而膨胀、隔板的空孔率有所降低也没有问题,只要隔板的空孔率为 10% 以上就是适宜的。

[0124] 另外,本发明的隔板以利用 JIS P 8117 规定的方法进行的、在 $0.879\text{g}/\text{mm}^2$ 的压力下 100ml 空气透过薄膜的秒数表示的格莱尔值 (Gurley value) 优选为 10 ~ 300 秒钟。透气度过大时,离子透过性会变小,相反过小时,隔板的强度会变小。进而,隔板的强度以使用直径 1mm 针的刺穿强度计优选为 50g 以上。上述刺穿强度过小时,在产生锂枝晶的情况,会由于隔板的刺破产生短路。

[0125] 本发明的隔板的关闭特性例如在非水电解液的共存下可以通过电化学元件的内部电阻的温度变化来求出。具体而言,在恒温槽中设置电化学元件,从室温 (25°C) 以每分钟 1°C 的比例上升温度,通过求出电化学元件的内部电阻上升的温度可以进行测定。此时, 150°C 的电化学元件的内部电阻优选为室温 (25°C) 的 5 倍以上,更优选为 10 倍以上。上述内部电阻的上限没有特别限制。

[0126] 本发明的隔板与以往的由 PE 制多孔膜构成的隔板不同,与第 2 隔板层的存在互相结合,形成难以热收缩的结构。而且,采用上述多孔基体构成的隔板由于多孔基体实质上几乎没有热收缩,因此可以进一步抑制热收缩。这样本发明的隔板从制造方法方面可以提高电化学元件在高温下的安全性。

[0127] 对于这种本发明的隔板,通过采用上述各构成可以使 150°C 的热收缩率为 1% 以下。即,电化学元件的内部即使为 150°C 左右,隔板也几乎不会产生收缩,从而可以防止正负极的接触引起的短路,可以提高电化学元件在高温下的安全性。热收缩率的下限值没有特别限制,优选尽可能接近 0%。在本说明书中所述的隔板的“ 150°C 的热收缩率”是在恒温槽中放入隔板,将温度上升到 150°C 并放置 30 分钟后取出,通过与放入恒温槽前隔板的尺寸相比较求出尺寸的减少比例,再以百分率表示该减少比例的数值。

[0128] 作为本发明的隔板的制造方法可以采用例如下述 (a) ~ (d) 的方法。制造方法 (a) 是对多孔基体涂布了含有树脂 A 和 / 或树脂 B 的第 1 隔板层形成用组合物 (浆液等液态组合物等) 或者含有耐热温度为 150°C 以上的填料的第 2 隔板层形成用组合物 (浆液等液态组合物等) 后,在规定温度下进行干燥,随后涂布另一种组合物并在规定温度下进行干燥的制造方法。作为此时的多孔基体具体地可举出包含上述例示的各材料为构成成分的纤维状物的至少一种所构成的织布、具有这些纤维状物间互相缠绕的结构无纺布等多孔片等。更具体地可以例示纸、PP 无纺布、聚酯无纺布 (PET 无纺布、PEN 无纺布、PBT 无纺布等)、PAN 无纺布等无纺布。

[0129] 第 1 隔板层形成用组合物中除了树脂 A 和 / 或树脂 B (例如微粒状的树脂) 以外根据需要还可以含有填料 (也可以形成板状粒子)、有机粘合剂等,这些成分被分散到溶剂 (包括分散介质,以下相同) 中。有机粘合剂也可以溶解到溶剂中。第 1 隔板层形成用组合物中采用的溶剂只要是能够均匀分散树脂 A 和树脂 B、填料等,并且能够均匀溶解或分散有机粘合剂的溶剂就可以,通常可以适宜采用例如甲苯等芳香族烃,四氢呋喃等呋喃类,甲乙

酮、甲基异丁酮等酮类等有机溶剂。为了控制表面张力,可以对这些溶剂适宜添加醇(乙二醇、丙二醇等)或者单甲基醋酸酯等各种环氧丙烷系二醇醚等。另外,有机粘合剂为水溶性的情况,以乳液状态使用时等,可以将水作为溶剂,此时也可以适宜加入醇类(甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇等)来控制表面张力。

[0130] 第2隔板层形成用组合物中除了填料(也可以形成板状粒子)以外根据需要可以含有树脂A和树脂B(例如微粒状的树脂)、有机粘合剂等,这些成分被分散到溶剂中。对于溶剂可以采用与以第1隔板层形成用组合物用溶剂所例示的各种溶剂相同的溶剂,并且也可以加入对第1隔板层形成用组合物所例示的上述各种成分作为适宜控制表面张力的成分。

[0131] 第1隔板层形成用组合物和第2隔板层形成用组合物中包括树脂A、树脂B、填料和有机粘合剂的固体成分含量例如优选为10~80质量%。

[0132] 上述多孔基体的空孔的开口径比较大时,例如为5 μ m以上时,其容易成为电化学元件短路的主要原因。因此,此时优选形成树脂A和树脂B、填料、板状粒子等的全部或一部分存在于多孔基体的空隙内的结构。为了使树脂A和树脂B、填料、板状粒子等存在于多孔基体的空隙内,例如可以采用如下工艺:将含有这些成分的隔板层形成用组合物涂布到多孔基体上后疏通一定的间隙,除去多余的组合物后,进行干燥等。

[0133] 为了提高隔板中含有的板状粒子的取向性而更有效地发挥其功能,将含有板状粒子的隔板层形成用组合物涂布到多孔基体上浸透后,可以采用对上述组合物施加剪切或磁场。例如,如上所述将含有板状粒子的隔板层形成用组合物涂布到多孔基体上后,通过疏通一定的间隙可以对上述组合物施加剪切。

[0134] 另外,为了更有效地发挥树脂A和树脂B、填料、板状粒子等各构成物所具有的作用,可以使上述构成物不均匀分布,形成上述构成物与隔板的膜面平行或大致平行地集成层状的形态。为了形成这种形态,可以采用例如下述方法:使用2个模涂布器或逆转辊涂布器的头部或辊,从多孔基体的表面和背面两个方向分别涂布不同的组合物例如第1隔板层形成用组合物和第2隔板层形成用组合物,并进行干燥。

[0135] 本发明的隔板的制造方法(b)是在对多孔基体涂布第1隔板层形成用组合物或第2隔板层形成用组合物、并干燥涂布的组合物之前涂布并干燥另一种组合物的方法。

[0136] 本发明的隔板的制造方法(c)是对多孔基体涂布并干燥第1隔板层形成用组合物,形成以树脂A和/或树脂B作为主体的第1隔板层,对另一多孔基体涂布并干燥第2隔板层形成用组合物,形成包含耐热温度为150℃以上的填料作为主体的第2隔板层,再将这两个隔板层重叠而形成一个隔板的方法。此时,第1隔板层和第2隔板层可以被一体化,也可以为各自独立的结构,通过电化学元件的组装在电化学元件内以重叠的状态发挥一体的隔板的功能。

[0137] 本发明的隔板的制造方法(d)是需要在第1隔板层形成用组合物和第2隔板层形成用组合物中进一步含有纤维状物,将其涂布在薄膜或金属箔等基板上,在规定温度干燥后从该基板剥离的方法。(d)方法与(c)方法同样,以树脂A和/或树脂B作为主体的第1隔板层和包含填料作为主体的第2隔板层可以为各自独立的结构,也可以为一体的结构。当第1隔板层和第2隔板层形成一体的结构时,与(a)方法同样可以在形成并干燥一个隔板层后形成另一个隔板层,也可以在涂布、干燥一个隔板层形成用组合物之前涂布另

一个隔板层形成用组合物,还可以采用同时涂布两者的隔板层形成用组合物的所谓同时双层涂布方式。

[0138] 另外,根据(d)方法也可以在构成电化学元件的正极和负极的至少一个电极表面形成第1隔板层或第2隔板层,形成隔板与电极一体化的结构。此时,可以在正极和负极的至少一个电极上形成两个隔板层,也可以在两个电极上形成任意的隔板层,还可以在正极或负极的一个上形成第1隔板层而在另一个电极上形成第2隔板层。

[0139] 本发明的隔板并不限于由上述(a)~(d)方法制造的结构。例如也可以是(c)方法与(d)方法组合而形成的方式,即形成为对第1隔板层或第2隔板层的任意一个采用多孔基体、对另一个不采用多孔基体的结构。另外,还可以第1隔板层或第2隔板层的一个形成与电极一体的结构,另一个形成独立的隔板层。

[0140] 另外,以树脂A和/或树脂B作为主体的第1隔板层和包含填料作为主体的第2隔板层不必各自为1层,也可以多层存在于隔板中。例如可以为在第2隔板层的两面形成第1隔板层的结构。但是,由于增加层数会增加隔板的厚度,导致内部电阻的增加和能量密度的降低,因此并不优选增多层数,隔板层的层数优选为5层以下。另外,树脂A和树脂B可以各自以粒子状独立存在,也可以相互熔粘或者部分熔粘到纤维状物等上。另外,第1隔板层和第2隔板层除了以一体化独立膜构成隔板以外,还可以分别为独立的构成要素,在电化学元件被组装的阶段在电化学元件内形成重叠的状态,发挥夹在正极和负极间的隔板的功能。进而,第1隔板层和第2隔板层不必相接,可以在它们之间夹入其他层例如构成多孔基体的纤维状物层等。

[0141] 可以适用本发明的隔板的电化学元件只要是采用非水电解液就没有特别限制,除了锂二次电池以外,锂一次电池和超级电容器等要求高温下的安全性的用途可以优选适用。即,本发明的电化学元件如果具有上述本发明的隔板,其他的结构或构成没有特别限制,可以采用以往的具有非水电解液的各种电化学元件(锂二次电池、锂一次电池、超级电容器等)所具备的各种结构或构成。

[0142] 以下,针对适用于作为本发明的电化学元件的一例的锂二次电池进行详细说明。作为锂二次电池的形态可举出使用钢罐或铝罐等作为外装罐的筒形(方筒形或圆筒形等)等。另外,还可以形成将蒸镀了金属的层叠膜作为外装体的软包装电池。

[0143] 作为正极可以是以以往用于锂二次电池的正极,即含有可吸附放出锂离子的活性物质的正极,没有特别限制。例如作为正极活性物质可以采用由 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ ($-0.1 < x < 0.1$, M:Co、Ni、Mn、Al、Mg等)表示的层状结构的含锂过渡金属氧化物、 LiMn_2O_4 和用其他元素置换了其元素的一部分的尖晶石结构的锂锰氧化物、由 LiMPO_4 (M:Co、Ni、Mn、Fe等)表示的橄榄石型氧化物等。作为上述层状结构的含锂过渡金属氧化物的具体例,除了 LiCoO_2 和 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.01 \leq y \leq 0.2$)等以外还可以例示至少包含Co、Ni和Mn的氧化物($\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{5/12}\text{Ni}_{5/12}\text{Co}_{1/6}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{3/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 等)等。

[0144] 对上述正极活性物质添加作为导电助剂的碳黑等碳材料以及作为粘合剂的聚偏氟乙烯(PVDF)等氟树脂,调制正极合剂。使用该正极合剂例如在集电体上形成含正极活性物质层。

[0145] 另外,作为正极的集电体可以使用铝等金属的箔、冲压金属、网、金属网等,通常优选采用厚度为 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 的铝箔。

[0146] 正极侧的引线部通常如下设置：在正极制作时集电体的一部分不形成含正极活性物质层而留出集电体的露出部，将其作为引线部。但是，引线部不一定要自始与集电体一体化，也可以随后对集电体连接铝制箔来设置。

[0147] 作为负极可以是以以往用于锂二次电池的负极，即含有可吸附放出锂离子的活性物质的负极，没有特别限制。例如作为负极活性物质可以使用石墨、热解碳类、焦炭类、玻璃状碳类、有机高分子化合物的烧成体、中间相碳微珠（MCMB）、碳纤维等可吸附、放出锂的碳系材料的 1 种或者 2 种以上的混合物。另外，Si、Sn、Ge、Bi、Sb、In 等元素及其合金、含锂氮化物或者含锂氧化物等能够以接近锂金属的低电压进行充放电的化合物或者锂金属和锂 / 铝合金也可以用作负极活性物质。

[0148] 对这些负极活性物质适宜添加导电助剂（碳黑等碳材料等）和 PVDF 等粘合剂等而形成负极合剂，以集电体为芯材将负极合剂做成成形体（含负极活性物质层）或者单独对上述各种合金或锂金属的箔、或者在集电体上层积负极合剂后的制品等用作负极。

[0149] 在负极中使用集电体的情况，作为集电体可以采用铜制或镍制的箔、冲压金属、网、金属网等，通常采用铜箔。为了得到高能量密度的电池而使整个负极的厚度变薄时，该负极集电体厚度的上限优选为 $30\ \mu\text{m}$ ，下限优选为 $5\ \mu\text{m}$ 。另外，负极侧的引线部可以与正极侧的引线部同样地形成。

[0150] 电极能够以夹着本发明的隔板而层积上述正极和上述负极的电极层积体或者进一步对其卷绕的电极卷绕体的形态来使用。

[0151] 作为非水电解液如上所述可以采用将锂盐溶解到有机溶剂中的溶液。作为锂盐，只要是可以在溶剂中解离而形成锂离子、在作为电池使用的电压范围难以产生分解等副反应的锂盐就没有特别限制。可以使用例如 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 等无机锂盐， LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($2 \leq n \leq 5$)、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [在此 Rf 为氟烷基] 等有机锂盐等。

[0152] 作为用于非水电解液的有机溶剂，只要是可溶解上述锂盐、在作为电池使用的电压范围不产生分解等副反应的有机溶剂就没有特别限制。可举出例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯等环状碳酸酯，碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等链状碳酸酯，丙酸甲酯等链状酯， γ -丁内酯等环状酯，二甲氧基乙烷、二乙基醚、1,3-二氧戊环、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等链状醚，二噁烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等环状醚，乙腈、丙腈、甲氧基丙腈等腈类，亚硫酸乙二醇酯等亚硫酸酯类等，这些溶剂也可以混合 2 种以上而使用。为了形成更良好特性的电池，优选采用碳酸亚乙酯和链状碳酸酯的混合溶剂等可以得到高导电率的组合。另外，为了对这些电解液提高安全性、充放电循环性、高温储藏性这样的特性，也可以适宜添加碳酸亚乙烯酯类、1,3-丙烷磺内酯、二苯基硫醚、环己烷、联苯、氟代苯、叔丁基苯等添加剂。

[0153] 上述锂盐在非水电解液中的浓度优选为 $0.5 \sim 1.5\text{mol/L}$ ，更优选为 $0.9 \sim 1.25\text{mol/L}$ 。

[0154] 如上所述具有含正极活性物质层的正极和具有含负极活性物质层的负极可以如下制作：在集电体上涂布将正极合剂分散于 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）等溶剂中而形成的含正极活性物质层形成用组合物（浆液等）或将负极合剂分散于 NMP 等溶剂中而形成的含正极活性物质层形成用组合物（浆液等），并进行干燥。此时，例如在将含正极活性物质层

形成用组合物涂布到集电体上并干燥该组合物之前,通过涂布上述的第 1 隔板层形成用组合物和第 2 隔板层形成用组合物中的至少一种,可以形成正极以及第 1 隔板层和 / 或第 2 隔板层的一体物。另外,在将含负极活性物质层形成用组合物涂布到集电体上并干燥该组合物之前,通过涂布上述的第 1 隔板层形成用组合物和第 2 隔板层形成用组合物中的至少一种,可以形成负极以及第 1 隔板层和 / 或第 2 隔板层的一体物。

[0155] 本发明的电化学元件(例如上述锂二次电池)如上所述可以通过将电极和隔板层一体化来制造。并且,本发明的电化学元件可以适用于与以往电化学元件被应用的各种用途相同的用途。

[0156] 以下基于实施例详细地说明本发明。但是,本发明并不限于下述实施例。

[0157] 本实施例中树脂 B 的膨胀度 B_R 和 B_I 为通过上述方法基于上述式 (1) ~ (9) 求出的膨胀度。另外,各实施例中表示的第 1 隔板层和第 2 隔板层中的各成分的体积含量在使用多孔基体(无纺布)的情况为除了该多孔基体的全部构成成分中的体积含量。进而,在各实施例中表示的树脂 A 的熔点(熔融温度)和树脂 B 的 T_g 均为根据 JIS K 7121 的规定、采用 DSC 测定的值。

[0158] 制造例 1(负极的制作)

[0159] 以 NMP 作为溶剂均匀混合作为负极活性物质的石墨:95 质量份和作为粘合剂的 PVDF:5 质量份,调制含有负极合剂的浆液。在作为集电体的厚度 $10\mu\text{m}$ 的铜箔的两面间歇涂布该含有负极合剂的浆液,使得活性物质涂布长度为表面 320mm、背面 260mm,干燥后进行研光处理,将负极合剂层的厚度调整至总厚度为 $142\mu\text{m}$,切割成宽度 45mm,制作长度 330mm、宽度 45mm 的负极。进而,在该负极的铜箔的露出部焊接电极接片而形成引线部。

[0160] 制造例 2(正极的制作)

[0161] 以 NMP 作为溶剂均匀混合作为正极活性物质的 LiCoO_2 :85 质量份、作为导电助剂的乙炔黑:10 质量份和作为粘合剂的 PVDF:5 质量份,调制含有正极合剂的浆液。在作为集电体的厚度 $15\mu\text{m}$ 的铝箔的两面间歇涂布该浆液,使得活性物质涂布长度为表面 319 ~ 320mm、背面 258 ~ 260mm,干燥后进行研光处理,将正极合剂层的厚度调整至总厚度为 $150\mu\text{m}$,切割成宽度 43mm,制作长度 330mm、宽度 43mm 的正极。进而,在该正极的铝箔的露出部焊接电极接片而形成引线部。

[0162] 实施例 1

[0163] 在制造例 1 制作的负极的两面通过刮刀涂布器涂布 PE 微粒(平均粒径 $1\mu\text{m}$ 、熔点 125°C)的水分散体(固体成分浓度 40 质量%)[液态组合物(1-A)]并干燥,形成厚度 $5\mu\text{m}$ 的以作为树脂 A 的 PE 为主体的第 1 隔板层。并且,在由制造例 2 制作的正极的两面也同样地形成厚度 $5\mu\text{m}$ 的以作为树脂 A 的 PE 微粒为主体的第 1 隔板层。在正极上和负极上形成的第 1 隔板层仅由作为树脂 A 的 PE 微粒构成,第 1 隔板层中树脂 A 的体积含量为 100%。

[0164] 接着,将 PE 微粒(平均粒径 $1\mu\text{m}$ 、熔点 125°C)的水分散液(固体成分浓度 40 质量%)2000g 和乙醇 800g 加入容器中,用分散器在 2800rpm 的条件下搅拌分散 1 小时,进而添加作为填料的二氧化硅(SiO_2)微粒(平均粒径: $0.4\mu\text{m}$ 、粒度分布: $0.3 \sim 0.7\mu\text{m}$)2400g,并添加作为粘合剂的自交联性丙烯酸类树脂乳液,使得 100 质量份固体成分量的填料添加 3 质量份粘合剂,搅拌 3 小时,得到均匀的浆液状的液态组合物(2-A)。在该液态组合物(2-A)中通过作为多孔基体的厚度为 $15\mu\text{m}$ 的 PP 制熔喷无纺布,通过提拉

涂布而涂布液态组合物 (2-A) 后,通过干燥得到在无纺布的空隙内含有树脂 A (PE) 和填料 (二氧化硅微粒)、以二氧化硅微粒为主体的第 2 隔板层即多孔膜 (厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$)。

[0165] 由 SEM 观察的结果可知,本实施例中使用的二氧化硅微粒包含 25 体积%的板状粒子。并且,假定 PE 的比重为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、二氧化硅的比重为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、丙烯酸类树脂的比重为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 时算出的第 2 隔板层中的二氧化硅微粒的体积含量为 58%。

[0166] 将作为第 2 隔板层的多孔膜与上述具有第 1 隔板层的正极和上述具有第 1 隔板层的负极一起卷绕成胶卷状,制作卷绕电极体。挤压该卷绕电极体而形成扁平状,并装填在电池容器内。另外,作为非水电解液准备将 LiPF_6 以 1.2mol/L 的浓度溶解到溶剂中得到的溶液,该溶剂为以体积比 1 : 2 混合碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯后的溶剂。将上述非水电解液注入上述电池内后,进行密封,形成锂二次电池。这里,本实施例中隔板是指在上述正极和上述负极上形成的第 1 隔板层与以无纺布为基材的第 2 隔板层 (多孔膜) 两者的集合体 (后述的各实施例也一样)。

[0167] 实施例 2

[0168] 代替二氧化硅微粒而采用 4400g 板状氧化铝 (Al_2O_3) 微粒 (平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、长宽比 50),除此以外,与实施例 1 的液态组合物 (2-A) 同样地调制液态组合物 (2-B)。使用在互相对向的位置具有 2 个模具的模涂布器在厚度 $18\text{ }\mu\text{m}$ 的 PET 制湿式无纺布 (多孔基体) 的两面同时涂布液态组合物 (2-B) 和实施例 1 中使用的液态组合物 (1-A),由此得到具有以作为树脂 A 的 PE 为主体的第 1 隔板层和以作为填料的板状氧化铝微粒为主体的第 2 隔板层的多孔膜。第 1 隔板层和第 2 隔板层的厚度分别为大约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0169] 假定 PE 的比重为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、氧化铝的比重为 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 时算出的第 2 隔板层中的板状氧化铝微粒的体积含量为 58%。

[0170] 以上述多孔膜的第 2 隔板层侧为负极侧而重叠由制造例 1 制作的负极、上述多孔膜和由制造例 2 制作的正极,并且卷绕成胶卷状而制作卷绕电极体。除了使用该卷绕电极体以外,与实施例 1 同样地制作锂二次电池。

[0171] 实施例 3

[0172] 在 1000g 水中分散 1000g 作为填料的板状勃姆石 (平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、长宽比 10),进而加入 120g 作为粘合剂的 SBR 胶乳,均匀分散而调制液态组合物 (2-C)。在液态组合物 (2-C) 中通过厚度为 $15\text{ }\mu\text{m}$ 的 PP 制熔喷无纺布,通过提拉涂布而涂布液态组合物 (2-C) 后,通过干燥得到在无纺布的空隙内含有填料 (板状勃姆石)、以该板状勃姆石为主体的第 2 隔板层即多孔膜 (厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$)。在实施例 1 中使用的液态组合物 (1-A) 中通过该多孔膜,通过提拉涂布而涂布液态组合物 (1-A) 后,通过干燥得到在第 2 隔板层的表面、背面两面具有以作为树脂 A 的 PE 微粒为主体的第 1 隔板层的多孔膜。

[0173] 以 SBR 的比重为 $0.97\text{g}/\text{cm}^3$ 、勃姆石的比重为 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 算出的第 2 隔板层中的板状勃姆石的体积含量为 87%。

[0174] 除了使用上述多孔膜以外,与实施例 2 同样地制作锂二次电池。这里,对于本实施例的隔板,单独加热至 150°C 再冷却至室温后,用扫描型电子显微镜观察其截面,在隔板的表面发现由于第 1 隔板层的 PE 微粒的熔融形成的薄膜。

[0175] 实施例 4

[0176] 对实施例 3 中调制的液态组合物 (2-C) 进一步加入交联 PMMA (平均粒径为

0.4 μm 、 $B_R = 0.5$ 、 $B_T = 4$ 、 $T_g: 105^\circ\text{C}$) 的水分散体 (固体成分比率 40 质量%) 330g, 均匀分散而形成液态组合物 (2-D)。

[0177] 代替液态组合物 (2-C) 而使用液态组合物 (2-D), 除此以外, 与实施例 3 同样地得到在以板状勃姆石为主体且含有作为树脂 B 的交联 PMMA 的第 2 隔板层的表面、背面两面具有以作为树脂 A 的 PE 微粒为主体的第 1 隔板层的多孔膜。除了使用该多孔膜以外, 与实施例 2 同样地制作锂二次电池。

[0178] 以 SBR 的比重为 0.97g/cm³、勃姆石的比重为 3.0g/cm³、交联 PMMA 的比重为 1.2g/cm³, 算出的第 2 隔板层中的板状勃姆石的体积含量为 68%。

[0179] 实施例 5

[0180] 对作为树脂 B 的交联 PMMA 微粒 (平均粒径为 0.1 μm 、 $B_R = 1.0$ 、 $B_T = 5$ 、 $T_g: 85^\circ\text{C}$) 的水分散体 (固体成分比率 40 质量%) 1000g 加入 100g 作为粘合剂的 SBR 胶乳, 该粘合剂与实施例 3 中使用的相同, 均匀分散而形成液态组合物 (1-B)。

[0181] 除了代替液态组合物 (1-A) 而使用液态组合物 (1-B) 以外, 与实施例 3 同样地得到在以板状勃姆石为主体的第 2 隔板层的表面、背面两面具有以作为树脂 B 的交联 PMMA 微粒为主体的第 1 隔板层的多孔膜。除了使用该多孔膜以外, 与实施例 2 同样地制作锂二次电池。

[0182] 以 SBR 的比重为 0.97g/cm³、交联 PMMA 的比重为 1.2g/cm³ 算出的第 1 隔板层中的交联 PMMA 微粒的体积含量为 89%。

[0183] 实施例 6

[0184] 作为填料采用以质量比 4 : 1 混合与实施例 3 中使用的同样的板状勃姆石和另一板状勃姆石 (平均粒径为 0.8 μm 、长宽比 50) 的混合物, 除此以外, 与实施例 3 的液态组合物 (2-C) 同样地调制液态组合物 (2-E)。在该液态组合物 (2-E) 中通过作为多孔基体的厚度为 15 μm 的 PET 制湿式无纺布, 通过提拉涂布而涂布液态组合物 (2-E) 后, 通过干燥得到在无纺布的空隙内含有填料 (板状勃姆石)、以该板状勃姆石为主体的第 2 隔板层即多孔膜 (厚度 20 μm)。

[0185] 以 SBR 的比重为 0.97g/cm³、勃姆石的比重为 3.0g/cm³ 算出的第 2 隔板层中的板状勃姆石的体积含量为 87%。

[0186] 另外, 与实施例 1 同样地在制造例 1 中制作的负极的两面涂布液态组合物 (1-A) 并干燥, 形成以作为树脂 A 的 PE 微粒为主体的第 1 隔板层。

[0187] 夹着上述多孔膜将上述负极和制造例 2 中制作的正极重叠, 卷绕成胶卷状而制作卷绕电极体。除了使用该卷绕电极体以外, 与实施例 1 同样地制作锂二次电池。

[0188] 实施例 7

[0189] 作为填料使用 1000g 与实施例 1 中使用的相同的二氧化硅微粒, 将其分散在 1000g 水中。进而, 作为粘合剂添加 120g 与实施例 3 中使用的相同的 SBR 胶乳, 均匀分散而形成液态组合物 (2-F)。在该液态组合物 (2-F) 中通过厚度为 15 μm 的 PP 制熔喷无纺布 (多孔基体), 通过提拉涂布而涂布液态组合物 (2-F) 后, 在干燥前使用模涂布器涂布液态组合物 (1-A) 并干燥, 得到具有以作为树脂 A 的 PE 微粒为主体的第 1 隔板层和以作为填料的二氧化硅微粒 (包括板状微粒) 为主体的第 2 隔板层的多孔膜 (厚度 23 μm)。

[0190] 以 SBR 的比重为 0.97g/cm³、二氧化硅的比重为 2.2g/cm³ 算出的第 2 隔板层中的

二氧化硅微粒的体积含量为 90%。

[0191] 除了使用上述多孔膜以外,与实施例 2 同样地制作锂二次电池。

[0192] 实施例 8

[0193] 将 100g 作为粘合剂的 EVA(源自醋酸乙烯酯的结构单元为 34 摩尔%) 和 6kg 甲苯加入容器中,在室温下搅拌至均匀溶解。进而,作为树脂 A 添加 1kgPE 微粒(平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 、熔点为 105°C),利用分散器以 2800rpm 的条件搅拌分散 1 小时。进而,加入 1kg 氧化铝微粒(平均粒径为 $0.4\mu\text{m}$) 并搅拌,从而调制液态组合物 (1-C)。与实施例 1 同样地在制造例 1 中制作的负极的两面涂布液态组合物 (1-C) 并干燥,在负极上形成厚度为 $10\mu\text{m}$ 、以作为树脂 A 的 PE 为主体且含有氧化铝微粒的第 1 隔板层。

[0194] 以 PE 的比重为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、EVA 的比重为 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 、氧化铝的比重为 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$,算出的第 1 隔板层中的 PE 微粒的体积含量为 74%。

[0195] 接着,在制造例 2 中制作的正极的两面使用刮刀涂布器涂布液态组合物 (2-C) 并干燥,使得干燥时的厚度为 $10\mu\text{m}$,从而在正极上形成以作为填料的板状勃姆石为主体的第 2 隔板层。

[0196] 将上述形成有第 1 隔板层的负极和形成有第 2 隔板层的正极重叠,卷绕成胶卷状而制作卷绕电极体。除了使用该卷绕电极体以外,与实施例 1 同样地制作锂二次电池。

[0197] 实施例 9

[0198] 向 1kg 液态组合物 (1-A) 进一步加入 400g 氧化铝微粒(平均粒径为 $0.4\mu\text{m}$),均匀分散而调制液态组合物 (1-D)。

[0199] 在该液态组合物 (2-D) 中通过厚度为 $15\mu\text{m}$ 的 PET 制湿式无纺布(多孔基体),通过提拉涂布而涂布液态组合物 (2-D) 后,在干燥前使用模涂布器涂布液态组合物 (1-D) 并干燥,得到具有以作为树脂 A 的 PE 微粒为主体且含有氧化铝微粒的第 1 隔板层和以板状勃姆石为主体且含有作为树脂 B 的交联 PMMA 的第 2 隔板层的多孔膜(厚度 $20\mu\text{m}$)。

[0200] 以 PE 的比重为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、氧化铝的比重为 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 算出的第 1 隔板层中的 PE 微粒的体积含量为 80%。

[0201] 除了使用上述多孔膜以外,与实施例 2 同样地制作锂二次电池。

[0202] 实施例 10

[0203] 将 1kg 氧化铝微粒(平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$) 分散在 1kg 水中而调制浆液。对该浆液进一步加入 100g 作为粘合剂的自交联性丙烯酸类树脂乳液(固体成分比率为 45 质量%) 并搅拌,从而调制液态组合物 (2-G)。

[0204] 在制造例 1 中制作的负极的两面通过刮刀涂布器涂布液态组合物 (2-G) 并干燥,形成厚度为 $5\mu\text{m}$ 、以作为填料的氧化铝微粒为主体的第 2 隔板层。

[0205] 以粘合剂的比重为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、氧化铝的比重为 $4\text{g}/\text{cm}^3$ 时算出的第 2 隔板层中的氧化铝微粒的体积含量为 87%。

[0206] 另外,对 1kg 液态组合物 (1-A) 进一步加入 1kg 与实施例 3 中使用的相同的板状勃姆石,均匀分散而调制液态组合物。在该液态组合物 (1-E) 中通过厚度为 $15\mu\text{m}$ 的 PP 制熔喷无纺布(多孔基体),通过提拉涂布而涂布液态组合物 (1-E) 后,通过干燥得到在无纺布的空隙内含有树脂 A(PE 微粒) 和板状粒子(板状勃姆石)、以 PE 微粒为主体的第 1 隔板层即多孔膜(厚度 $20\mu\text{m}$)。

[0207] 以 PE 的比重为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、勃姆石的比重为 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 算出的第 1 隔板层中的 PE 微粒的体积含量为 55%，板状勃姆石的体积含量为 45%。

[0208] 夹着上述多孔膜将上述负极和制造例 2 中制作的正极重叠，并卷绕成胶卷状而制作卷绕电极体。除了使用该卷绕电极体以外，与实施例 1 同样地制作锂二次电池。

[0209] 实施例 11

[0210] 在液态组合物 (2-C) 中通过厚度为 $15\mu\text{m}$ 的 PET 制湿式无纺布 (多孔基体)，通过提拉涂布而涂布液态组合物 (2-C) 后，通过干燥得到在无纺布的空隙内含有填料 (板状勃姆石)、以板状勃姆石为主体的第 2 隔板层即多孔膜 (厚度 $20\mu\text{m}$)。

[0211] 向作为树脂 B 的交联 PMMA (平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 、 $B_1 = 1.0$ 、 $B_R = 5$ 、 $T_g: 85^\circ\text{C}$) 的水分散体 (固体成分比率 40 质量%) 1kg 加入 100g 作为粘合剂的 SBR 胶乳，该粘合剂与实施例 3 中使用的相同，搅拌而调制液态组合物 (1-F)。在制造例 1 中制作的正极的两面使用刮刀涂布器涂布该液态组合物 (1-F) 并干燥，形成厚度为 $6\mu\text{m}$ 、以作为树脂 B 的交联 PMMA 微粒为主体的第 1 隔板层。

[0212] 以 SBR 的比重为 $0.97\text{g}/\text{cm}^3$ 、交联 PMMA 的比重为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 算出的第 1 隔板层中的交联 PMMA 微粒的体积含量为 89%。

[0213] 夹着上述多孔膜将制造例 1 中制作的负极和形成有第 2 隔板层的正极重叠，并卷绕成胶卷状而制作卷绕电极体。除了使用该卷绕电极体以外，与实施例 1 同样地制作锂二次电池。

[0214] 实施例 12

[0215] 除了使用液态组合物 (1-A) 以外，与实施例 10 同样地得到以作为树脂 A 的 PE 微粒为主体的第 1 隔板层即多孔膜 (厚度为 $20\mu\text{m}$ 、多孔膜 1)。另外，使用液态组合物 (2-C) 与实施例 11 同样地得到以板状勃姆石为主体的第 2 隔板层即多孔膜 (厚度为 $20\mu\text{m}$ 、多孔膜 2)。

[0216] 将夹着上述多孔膜 1 和多孔膜 2 的制造例 1 中制作的正极和制造例 2 中制作的负极进行重叠，其中多孔膜 2 位于负极一侧，并卷绕成胶卷状而得到卷绕电极体。除了使用该卷绕电极体以外，与实施例 1 同样地制作锂二次电池。

[0217] 实施例 13

[0218] 除了代替液态组合物 (1-A) 而使用液态组合物 (1-D) 以外，与实施例 12 中的多孔膜 1 同样地制作以作为树脂 A 的 PE 微粒为主体且含有氧化铝微粒的第 1 隔板层即多孔膜 3。另外，除了代替液态组合物 (2-C) 而使用液态组合物 (2-D) 以外，与实施例 12 中的多孔膜 2 同样地制作以板状勃姆石为主体且含有作为树脂 B 的交联 PMMA 微粒的第 2 隔板层即多孔膜 4。

[0219] 将夹着上述多孔膜 3 和多孔膜 4 的制造例 1 中制作的正极和制造例 2 中制作的负极进行重叠，其中，多孔膜 4 位于负极一侧，并卷绕成胶卷状而得到卷绕电极体。除了使用该卷绕电极体以外，与实施例 1 同样地制作锂二次电池。

[0220] 实施例 14

[0221] 向 1kg 板状氧化铝 (平均粒径为 $2\mu\text{m}$ 、长宽比为 50) 添加 1kg 水、 100g 作为粘合剂的 EVA 乳液 (源自醋酸乙烯酯的结构单元为 20 摩尔%、固体成分比率为 50 质量%)，利用分散器以 2800rpm 的条件搅拌分散 1 小时，进而，加入 300g 氧化铝纤维 (平均纤维直径

为 $3\mu\text{m}$ 、平均纤维长度为 10cm), 在室温下搅拌至均匀, 得到液态组合物 (2-H)。使用模涂布器在 PET 基材上以涂层厚度 $50\mu\text{m}$ 而涂布液态组合物 (2-H) 并干燥后, 通过从 PET 基材上剥离, 得到以作为填料的板状氧化铝为主体的第 2 隔板层即多孔膜 (厚度为 $15\mu\text{m}$)。

[0222] 以 EVA 的比重为 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 、氧化铝的比重为 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 算出的第 2 隔板层中的板状氧化铝的体积含量为 66%。

[0223] 另外, 使用液态组合物 (1-C), 与实施例 8 同样地在负极上形成厚度为 $10\mu\text{m}$ 、以作为树脂 A 的 PE 微粒为主体且含有氧化铝微粒的第 1 隔板层。

[0224] 将具有第 1 隔板层的负极、上述多孔膜和制造例 2 中制作的正极重叠, 并卷绕成胶卷状而得到卷绕电极体。除了使用该卷绕电极体以外, 与实施例 1 同样地制作锂二次电池。

[0225] 实施例 15

[0226] 使用液态组合物 (2-H), 与实施例 14 同样地在 PET 基材上涂布, 在干燥前进一步使用刮刀涂布器以涂层厚度 $15\mu\text{m}$ 涂布液态组合物 (1-A), 干燥后通过从 PET 基材上剥离, 得到具有以作为树脂 A 的 PE 微粒为主体的第 1 隔板层和以作为填料的板状氧化铝为主体的第 2 隔板层的多孔膜。

[0227] 以上述多孔膜的第 2 隔板层位于负极一侧而将制造例 1 中制作的正极和制造例 2 中制作的负极重叠, 并卷绕成胶卷状而得到卷绕电极体。除了使用该卷绕电极体以外, 与实施例 1 同样地制作锂二次电池。

[0228] 比较例 1

[0229] 除了仅使用实施例 12 中制作的多孔膜 2 作为隔板以外, 与实施例 12 同样地制作锂二次电池。

[0230] 比较例 2

[0231] 除了仅使用实施例 12 中制作的多孔膜 1 作为隔板以外, 与实施例 12 同样地制作锂二次电池。

[0232] 比较例 3

[0233] 使用 PE 制多微孔膜 (厚度为 $20\mu\text{m}$), 夹着上述 PE 制多微孔膜而将制造例 1 中制作的负极和制造例 2 中制作的正极重叠, 并卷绕成胶卷状而制作卷绕电极体。除了使用该卷绕电极体以外, 与实施例 1 同样地制作锂二次电池。

[0234] 在表 1 和表 2 中表示实施例 1 ~ 16 和比较例 1 ~ 3 中的隔板的构成。在表 1 和表 2 中, 空孔率由上述式 (10) 求出, 并且“树脂体积 / 空孔体积”是指假定第 2 隔板层的空孔体积为 100% 时包含在第 1 隔板层中的树脂 A 和树脂 B 的总体积的比率 (%)。进而, 在各层的构成中省略了多孔基体 (无纺布)、粘合剂, 只要没有特别说明, 构成中的尺寸为平均粒径, 其他尺寸为平均值。

[0235] 表 1

[0236]

	第 1 隔板层		第 2 隔板层	
	构成	树脂体积/ 空孔体积 (%)	构成	空孔率 (%)
实施例 1	PE 微粒 (1 μ m)	100	二氧化硅 (0.4 μ m) PE 微粒 (1 μ m)	25
实施例 2	PE 微粒 (1 μ m)	143	氧化铝 (2 μ m、长宽比 50) PE 微粒 (1 μ m)	35
实施例 3	PE 微粒 (1 μ m)	93	勃姆石 (1 μ m、长宽比 10)	27
实施例 4	PE 微粒 (1 μ m)	89	勃姆石 (1 μ m、长宽比 10) 交联 PMMA (0.4 μ m)	28
实施例 5	交联 PMMA (0.1 μ m)	93	勃姆石 (1 μ m、长宽比 10)	27
实施例 6	PE 微粒 (1 μ m)	38	勃姆石 (1 μ m、长宽比 10) 勃姆石 (0.8 μ m、长宽比 50)	33
实施例 7	PE 微粒 (1 μ m)	72	二氧化硅 (0.4 μ m)	27
实施例 8	PE 微粒 (5 μ m) 氧化铝 (0.4 μ m)	100	勃姆石 (1 μ m、长宽比 10)	40
实施例 9	PE 微粒 (1 μ m) 氧化铝 (0.4 μ m)	56	勃姆石 (1 μ m、长宽比 10) 交联 PMMA (0.4 μ m)	28

[0237] 表 2

[0238]

	第 1 隔板层		第 2 隔板层	
	构成	树脂体积/ 空孔体积 (%)	构成	空孔率 (%)
实施例 10	PE 微粒 (1 μ m) 勃姆石 (1 μ m、长宽比 10)	275	氧化铝 (0.3 μ m)	40
实施例 11	交联 PMMA (0.1 μ m)	56	勃姆石 (1 μ m、长宽比 10)	27
实施例 12	PE 微粒 (1 μ m)	185	勃姆石 (1 μ m、长宽比 10)	27
实施例 13	PE 微粒 (1 μ m) 氧化铝 (0.4 μ m)	143	勃姆石 (1 μ m、长宽比 10) 交联 PMMA (0.4 μ m)	28
实施例 14	PE 微粒 (5 μ m) 氧化铝 (0.4 μ m)	53	氧化铝 (2 μ m、长宽比 50) 氧化铝 (直径 3 μ m、纤维长度 10cm)	50
实施例 15	PE 微粒 (1 μ m)	53	氧化铝 (2 μ m、长宽比 50) 氧化铝 (直径 3 μ m、纤维长度 10cm)	50
比较例 1	无	—	勃姆石 (1 μ m、长宽比 10)	27
比较例 2	PE 微粒 (1 μ m)	—	无	—
比较例 3	PE 制多微孔膜			

[0239] 另外,针对实施例 1~15 和比较例 1~3 的各锂二次电池进行了下述的评价。

[0240] 首先,针对实施例 1~15 和比较例 1、3 的锂二次电池通过下述方法求出在各电池中使用的隔板的关闭温度。将电池放入恒温槽中,以每分钟 1℃的比例从 30℃升温至 150℃并加热,求出电池的内部电阻的温度变化。随后,将电阻值上升至 30℃值的 5 倍以上时的温度设定为关闭温度。另外,在达到 150℃的状态下进一步维持 30 分钟温度,测定电池的表面温度和电池电压。

[0241] 进而,针对比较例 2 的电池同样地测定了内部电阻的温度变化,但是发现在电池制作时内部产生短路,不能进行电池的评价。即被认为是,由于比较例 2 的隔板没有含有填料的第 2 隔板层,从两面的挤压强度较弱,在制作电池时正极和负极被挤压而产生内部短

路。

[0242] 上述的评价结果示于表 3 中。另外,实施例 3 和比较例 3 的电池的内部电阻的温度变化分别示于图 1 和图 2 中。

[0243] 表 3

[0244]

	关闭温度 (°C)	在 150°C 保持 30 分钟时的状况
实施例 1	122	无异常
实施例 2	122	无异常
实施例 3	122	无异常
实施例 4	122	无异常
实施例 5	135	无异常
实施例 6	122	无异常
实施例 7	122	无异常
实施例 8	105	无异常
实施例 9	122	无异常
实施例 10	122	无异常
实施例 11	135	无异常
实施例 12	122	无异常
实施例 13	122	无异常
实施例 14	105	无异常
实施例 15	122	无异常
比较例 1	—	表面温度上升
比较例 3	137	电压低

[0245] 如表 3 所示可知,对于实施例 1 ~ 15 的隔板,关闭温度在 105 ~ 135°C 的范围,在确保电池的高温安全性所适宜的温度范围产生了关闭。另外,对于实施例 1 ~ 15 的电池,随后即使在 150°C 保持 30 分钟,也没有发现电池的表面温度上升或者电压降低这样的异常情况。

[0246] 另外,对于实施例 3 的电池,如图 1 所示,即使在 150°C 保持 30 分钟,内部电阻也没有降低,保持着关闭状态,维持了关闭后的安全性。

[0247] 与此相反,比较例 1 的隔板由于不具有确保关闭功能的树脂 A 和树脂 B,从而没有产生关闭。并且,通过在 150°C 保持 30 分钟,电池的表面温度异常升高。其被推测是由于没有产生关闭功能。

[0248] 另外,对于比较例 3 的电池,如图 2 所示可知,通过在 150°C 保持 30 分钟,内部电阻急剧降低,呈现容易产生内部短路的状态。其被推测是由于隔板产生收缩。进而,对于比较例 3 的电池,如表 3 所示,通过在 150°C 保持 30 分钟,发现电池电压降低的异常情况。

[0249] 进而,针对实施例 1 ~ 15、比较例 3 的锂二次电池,以下述条件进行充电,分别求出充电容量和放电容量,将放电容量对充电容量的比例作为充电效率来进行评价。充电为以 0.2C 的电流值进行恒流充电至电池电压为 4.2V、接着以 4.2V 进行恒压充电的恒流 - 恒压充电。截至充电结束的总充电时间为 15 小时。充电后的电池以 0.2C 的放电电流放电至电池电压为 3.0V,结果可以确认,实施例 1 ~ 15 的电池与比较例 3 的电池同样充电效率大致

为 100%，充电时锂枝晶的生成被抑制，作为电池可以良好地工作。

[0250] 在不脱离本发明的意旨的范围，即使上述以外的方式也可以实施本发明。本申请公开的实施方式为一个实例，并不限于此。相比于上述说明书的记载，本发明的范围优先以附加的权利要求书的记载进行解释，在与权利要求书相同的范围内的所有变更均被权利要求书所包括。

[0251] 产业上利用的可能性

[0252] 如上所述，根据本发明可以提供对各种原因引起的内部短路的可靠性优异、并且电池温度由于短路或过充电等异常上升时安全性也优异的电化学元件。

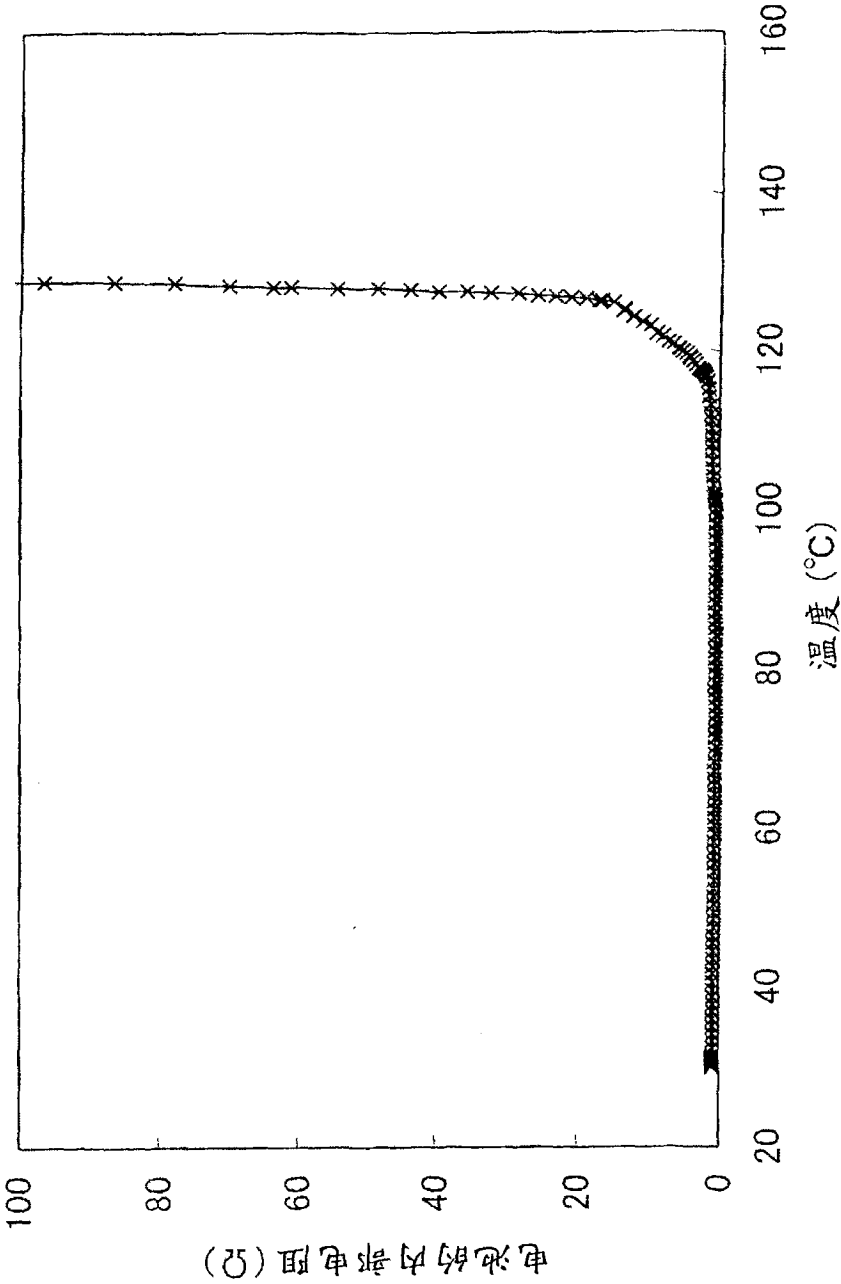


图 1

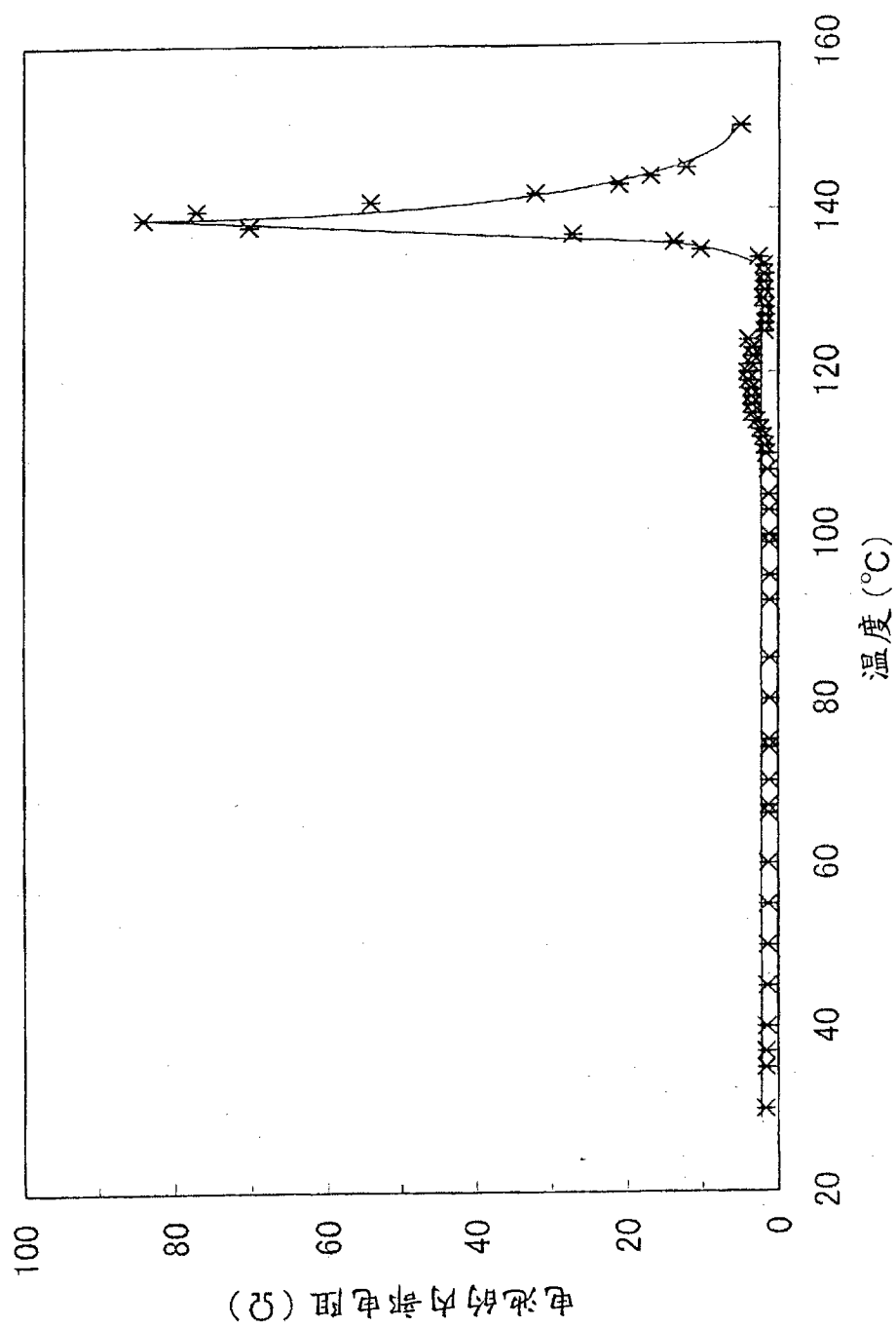


图 2