



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110137418 B

(45) 授权公告日 2021.02.26

(21) 申请号 201910104751.0

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2019.02.01

H01M 50/417 (2021.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0567 (2010.01)

申请公布号 CN 110137418 A

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

(43) 申请公布日 2019.08.16

审查员 武绪丽

(30) 优先权数据

2018-022485 2018.02.09 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 柏崎荣子 米山贤史

(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 朱丹

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

非水电解液二次电池

(57) 摘要

本发明作为可以抑制高倍率放电后的充电容量降低的非水电解液二次电池,提供如下的非水电解液二次电池,其具备包含聚烯烃多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件、和含有0.5ppm以上且300ppm以下的给定的添加剂的非水电解液,所述聚烯烃多孔膜的利用粘连试验测定的剥离强度为0.2N以上,所述粘连试验前后的穿刺强度的变化率为15%以下。

1. 一种非水电解液二次电池,其具备包含聚烯烃多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件、和非水电解液,

所述聚烯烃多孔膜的利用粘连试验测定的剥离强度为0.2N以上,

所述聚烯烃多孔膜的相对于所述粘连试验前的穿刺强度而言的所述粘连试验后的穿刺强度的变化率为15%以下,

所述非水电解液含有0.5ppm以上且300ppm以下的以下述式(A)表示的离子电导度降低率L为1.0%以上且6.0%以下的添加剂:

$$L = (LA - LB) / LA \cdot \cdot \cdot (A)$$

式(A)中,LA表示参照用电解液的离子电导度,所述参照用电解液是在以碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯/碳酸二乙酯=3/5/2的体积比的比例包含这些物质的混合溶剂中以使LiPF₆的浓度为1mol/L的方式溶解LiPF₆而得的,

LB表示在所述参照用电解液中以1.0重量%溶解添加剂而得的电解液的离子电导度;

所述离子电导度的单位为mS/cm,

所述粘连试验是如下的试验,即,将80mm×80mm的2片所述聚烯烃多孔膜用100mm×100mm的夹具夹入,在施加3.5kg的载荷的同时在133℃±1℃的气氛下静置30分钟后,去除所述载荷,冷却到室温后,切割出27mm×80mm的试验片,对该试验片在100mm/min的条件下测定剥离强度,

所述添加剂选自丙磺酸内酯、6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷环庚烷、2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯基丙烯酸酯中的一种以上。

2. 根据权利要求1所述的非水电解液二次电池,其中,所述非水电解液二次电池用间隔件为在所述聚烯烃多孔膜的一面或两面层叠有多孔层的层叠间隔件,

所述多孔层包含选自聚烯烃、(甲基)丙烯酸酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂及水溶性聚合物中的1种以上的树脂。

3. 根据权利要求2所述的非水电解液二次电池,其中,

所述聚酰胺系树脂为芳族聚酰胺树脂。

非水电解液二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水电解液二次电池。

背景技术

[0002] 非水电解液二次电池、特别是锂离子二次电池由于能量密度高,因此被作为个人电脑、便携电话、便携信息终端等中所用的电池广泛地使用,另外最近作为电动工具、吸尘器等民用电池及车载用电池正在进行开发。

[0003] 作为非水电解液二次电池,例如已知有如专利文献1中记载所示的具备以聚烯烃作为主成分的多孔膜(porous film)的非水电解液二次电池。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本公开专利公报“特开平11-130900号公报”

发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 在上述的电池、特别是电动工具、吸尘器等民用电池及车载用电池等中,在动作时,有时需要进行高倍率放电(例如在民用电池的情况下为5C放电,在车载用电池的情况下为10C放电)。

[0009] 此处,在如专利文献1中公开所示的以往的具备由多孔膜形成的非水电解液二次电池用间隔件的非水电解液二次电池中,存在有在上述的高倍率放电后充电容量降低的问题。

[0010] 本发明的一个方式是鉴于这种问题而完成的,其目的在于,提供抑制了高倍率放电后的充电容量降低的非水电解液二次电池。

[0011] 用于解决问题的方法

[0012] 本发明包含以下的[1]~[3]中所示的发明。

[0013] [1]一种非水电解液二次电池,其具备包含聚烯烃多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件、和非水电解液,

[0014] 所述聚烯烃多孔膜的利用粘连试验测定的剥离强度为0.2N以上,

[0015] 所述聚烯烃多孔膜的相对于所述粘连试验前的穿刺强度而言的所述粘连试验后的穿刺强度的变化率为15%以下,

[0016] 所述非水电解液含有0.5ppm以上且300ppm以下的以下述式(A)表示的离子电导度降低率L为1.0%以上且6.0%以下的添加剂。

[0017] $L = (LA - LB) / LA \cdots (A)$

[0018] (式(A)中,LA表示参照用电解液的离子电导度(mS/cm),所述参照用电解液是在以碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯/碳酸二乙酯=3/5/2(体积比)的比例包含这些物质的混合溶剂中以使LiPF₆的浓度为1mol/L的方式溶解LiPF₆而得的,

[0019] LB表示在所述参照用电解液中以1.0重量%溶解添加剂而得的电解液的离子电导度(mS/cm)。

[0020] 所述粘连试验是如下的试验,即,将80mm×80mm的2片所述聚烯烃多孔膜用100mm×100mm的夹具夹入,在施加3.5kg的载荷的同时在133℃±1℃的气氛下静置30分钟后,去除所述载荷,冷却到室温后,切割出27mm×80mm的试验片,对该试验片在100mm/min的条件下测定剥离强度。)

[0021] [2]根据[1]中记载的非水电解液二次电池,其中,所述非水电解液二次电池用间隔件为在所述聚烯烃多孔膜的一面或两面层叠有多孔层的层叠间隔件,

[0022] 所述多孔层包含选自聚烯烃、(甲基)丙烯酸酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂及水溶性聚合物中的1种以上的树脂。

[0023] [3]根据[2]中记载的非水电解液二次电池,其中,所述聚酰胺系树脂为芳族聚酰胺树脂。

[0024] 发明效果

[0025] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池可以抑制高倍率放电后的充电容量的降低。

具体实施方式

[0026] 对本发明的一个实施方式说明如下,然而本发明并不受其限定。本发明不受以下说明的各构成限定,可以在技术方案的范围所示的范围中进行各种变更,对于将不同的实施方式中分别公开的技术方法适当地组合而得的实施方式,也包含于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指出,表示数值范围的“A~B”就是指“A以上且B以下”。

[0027] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池具备后述的非水电解液二次电池用间隔件、以及后述的非水电解液。对构成本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池的构件详述如下。

[0028] [非水电解液二次电池用间隔件]

[0029] 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。所述聚烯烃多孔膜在其内部具有多个连结了的细孔,能够使气体、液体从一个面通过到另一个面。此处,所谓“聚烯烃多孔膜”,是指以聚烯烃系树脂作为主成分的多孔膜。所谓“以聚烯烃系树脂作为主成分”,具体而言,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。该比例优选为90体积%以上,更优选为95体积%以上。

[0030] 另外,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是仅由所述聚烯烃多孔膜形成的间隔件,也可以是在所述聚烯烃多孔膜以外还具备多孔层的层叠间隔件。即,所述聚烯烃多孔膜可以单独成为非水电解液二次电池用间隔件,另外,可以成为作为非水电解液二次电池用间隔件的层叠间隔件的基材。

[0031] 在所述聚烯烃系树脂中,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。特别是若在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,则包含所述聚烯烃多孔膜的非水电解液二次电池用间隔件的强度提高,因此更加优选。

[0032] 作为所述聚烯烃系树脂,没有特别限定,然而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)。

[0033] 聚烯烃多孔膜可以单独地包含这些聚烯烃系树脂,也可以包含这些聚烯烃系树脂的2种以上。其中,由于可以在更低温度下阻止(关闭)过大电流流过,因此优选包含聚乙烯,特别优选包含以乙烯为主体的高分子量的聚乙烯。需要说明的是,聚烯烃多孔膜可以在不损害该膜的功能的范围中包含聚烯烃以外的成分。

[0034] 作为所述聚乙烯,可以举出低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线型聚乙烯(乙烯- α -烯烃共聚物)、重均分子量为100万以上的超高分子量聚乙烯等。其中,更优选重均分子量为100万以上的超高分子量聚乙烯。另外,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] 所述聚烯烃多孔膜的膜厚没有特别限定,然而优选为 $20\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $16\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $11\mu\text{m}$ 以下。另外,所述膜厚优选为 $4\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $6\mu\text{m}$ 以上。即,所述膜厚优选为 $4\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。若所述聚烯烃多孔膜的膜厚为 $4\mu\text{m}$ 以上,则可以充分地防止电池的內部短路。另一方面,若所述聚烯烃多孔膜的膜厚为 $20\mu\text{m}$ 以下,则可以防止非水电解液二次电池的大型化。

[0036] 所述聚烯烃多孔膜的每单位面积的基重通常为 $4 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$,优选为 $4 \sim 12\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $5 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 。若所述基重为 $4 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$,则可以提高电池的重量能量密度及体积能量密度。

[0037] 所述聚烯烃多孔膜的透气度以Gurley值计通常为 $30 \sim 500\text{sec}/100\text{mL}$ 的范围,优选为 $50 \sim 300\text{sec}/100\text{mL}$ 的范围。若所述透气度为 $30 \sim 500\text{sec}/100\text{mL}$ 的范围,则聚烯烃多孔膜显示出充分的离子透过性。

[0038] 所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%。若所述空隙率为20体积%~80体积%,则可以提高电解液的保持量,并且可以获得更加可靠地阻止(关闭)过大电流流过的功能。

[0039] 所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。若所述细孔的孔径为 $0.3\mu\text{m}$ 以下,则具有充分的离子透过性,并且可以防止构成电极的粒子的进入。

[0040] [粘连试验、剥离强度、穿刺强度的变化率]

[0041] 本发明的一个实施方式的聚烯烃多孔膜的利用依照JIS K6404-14的粘连试验测定出的剥离强度为 0.2N 以上,优选为 0.3N 以上,更优选为 0.35N 以上。另外,所述剥离强度通常为 2N 以下,也可以为 1N 以下。此处,粘连试验是如下的试验,即,将 $80\text{mm} \times 80\text{mm}$ 的2枚的聚烯烃多孔膜用 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的夹具夹入,在施加 3.5kg 的载荷的同时在 $133^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的气氛下静置30分钟后,去除载荷,冷却到室温后,在 $100\text{mm}/\text{min}$ 的条件下利用万能试验机测定剥离强度。

[0042] 上述剥离强度是使用如下的所谓T型剥离试验测定,即,不使用支撑基板等,将被重叠了的2片聚烯烃多孔膜的各自的端部用夹具(夹盘部)夹住,在相对于剥离前的聚烯烃多孔膜面为 90° 方向上彼此沿相反方向牵拉,由此测定剥离强度。

[0043] 上述T型剥离试验是利用依照JIS K 6854-3的方法实施。具体而言,将上述的冷却到室温后的聚烯烃多孔膜以 $27\text{mm} \times 80\text{mm}$ 切出,制作试验片。接下来,用装置夹盘部夹住构

成上述试验片的2片聚烯烃多孔膜的各自的全部短轴,彼此沿相反方向牵拉,由此沿长轴方向进行剥离,测定其剥离强度。

[0044] 需要说明的是,剥离开始后的剥离强度一般而言在刚刚开始剥离后随着时间推移而增大,其后,直至即将剥离完成前为大致一定的值(平坦化)。此处,剥离强度的测定值是从剥离开始后剥离强度发生平坦化起到剥离完成前的剥离强度的平均值。

[0045] 利用粘连试验测定的剥离强度与聚烯烃多孔膜的孔的结构致密性有关。具体而言,该致密性越高,则剥离强度也越高。因此,在利用粘连试验测定的剥离强度为0.2N以上的情况下,意味着聚烯烃多孔膜的孔的结构致密。

[0046] 本发明的一个实施方式的所述聚烯烃多孔膜的利用粘连试验测定的剥离强度为0.2N以上,由于其致密性高,因此面方向的均匀性高。由此可以认为,本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池中,由高倍率放电造成的电极面方向的容量的不均匀化得到抑制,能够矫正高倍率放电后的再充电时的面方向的不均匀化。其结果是,可以抑制本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池的高倍率放电后的充电容量的降低。

[0047] 另外,所述聚烯烃多孔膜的所述粘连试验的前后的穿刺强度的变化率为15%以下,优选为10%以下,更优选为5%以下。另外,所述穿刺强度的变化率通常为0.1%以上,也可以为1%以上。此处,穿刺强度是根据将直径1mm、尖端0.5R的针以200mm/min穿刺时的最大应力(gf)测定。另外,穿刺强度的变化率表示相对于粘连试验前的穿刺强度而言的粘连试验后的穿刺强度的变化率的绝对值,以 $100 \times |(粘连试验后的穿刺强度) - (粘连试验前的穿刺强度)| / (粘连试验前的穿刺强度)$ 表示。

[0048] 穿刺强度的变化率的大小与粘连试验的前后在膜形状方面产生的变化量成比例。由粘连试验的载荷造成的膜形状的变化量由构成聚烯烃多孔膜的网络的结构的强度引起。该穿刺强度的变化率越小,则构成该网络的结构的强度越强。

[0049] 在所述粘连试验的前后的穿刺强度的变化率为15%以下的情况下,可以抑制由高倍率放电造成的所述聚烯烃多孔膜的变形及电极面方向的不均匀化。其结果是,可以抑制本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池的高倍率放电后的充电容量的降低。

[0050] 需要说明的是,间隔件的穿刺强度优选为2N以上,更优选为3N以上。若穿刺强度过小,则在进行电池组装过程的正负极与间隔件的层叠卷绕操作、卷绕组的压紧操作、或从外部对电池施加压力等情况下,间隔件有可能由正负极活物质粒子扎破,正负极发生短路。

[0051] 在本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池中,组装时对聚烯烃多孔膜施加的压力通常为对该聚烯烃多孔膜的内部结构基本上不造成影响的程度。因而,在本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池中,在组装前后,所述聚烯烃多孔膜的内部结构(孔的结构致密性、构成网络的结构的强度等)不会变动。由此,本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池的组装前的聚烯烃多孔膜的“剥离强度”及“穿刺强度的变化率”是与所述非水电解液二次电池内部的聚烯烃多孔膜(刚刚组装后)的“剥离强度”及“穿刺强度的变化率”大致相同的值。

[0052] [聚烯烃多孔膜的制造方法]

[0053] 所述聚烯烃多孔膜的制造方法没有特别限定。例如,向热塑性树脂中加入碳酸钙或增塑剂等孔形成剂并进行膜成形后,将该孔形成剂用适当的溶剂除去,对利用该方法得到的片进行拉伸,由此制造聚烯烃多孔膜即可。此处,通过调整拉伸时的热固定温度,可以

制造利用所述的粘连试验测定的剥离强度为0.2N以上、并且粘连试验前后的穿刺强度的变化率为15%以下的聚烯烃多孔膜。具体而言,通过提高热固定温度,可以提高利用所述的粘连试验测定的剥离强度,并且可以压低穿刺强度的变化率。需要说明的是,根据构成聚烯烃多孔膜的树脂材料适当地设定拉伸时的热固定温度。

[0054] 具体而言,例如在聚烯烃多孔膜由包含超高分子量聚乙烯及重均分子量1万以下的低分子量聚烯烃的聚烯烃树脂形成的情况下,优选利用包括如下所示的工序的方法来制造。

[0055] (1) 将超高分子量聚乙烯100重量份、重均分子量1万以下的低分子量聚烯烃5~200重量份、碳酸钙等孔形成剂100~400重量份混炼而得到聚烯烃树脂组合物的工序;

[0056] (2) 使用聚烯烃树脂组合物成形为片的工序;

[0057] (3) 从工序(2)中得到的片中除去孔形成剂的工序;

[0058] (4) 拉伸工序(3)中得到的片而得到聚烯烃多孔膜的工序。

[0059] [多孔层]

[0060] 所述多孔层优选为绝缘性。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。构成多孔层的树脂不溶于电池的电解液中,另外,优选在该电池的使用范围中在电化学上稳定。

[0061] 多孔层根据需要层叠于所述聚烯烃多孔膜的一面或两面,构成层叠间隔件。在仅在所述聚烯烃多孔膜的一面层叠有多孔层的情况下,在本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池中,该多孔层优选层叠于所述聚烯烃多孔膜的与正极相面对的面,更优选层叠于与正极接触的面。

[0062] 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;聚碳酸酯、聚缩醛、聚醚醚酮等。

[0063] 上述的树脂当中,优选聚烯烃、聚酯系树脂、(甲基)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,优选芳香族聚酰胺及全芳香族聚酰胺等芳香族聚酰胺树脂。作为聚酯系树脂,优选聚芳酯等芳香族聚酯及液晶聚酯。

[0064] 作为聚烯烃,优选聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、以及乙烯-丙烯共聚物等。

[0065] 作为含氟树脂,可以举出聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氯乙烯共聚物、偏二氟乙烯-氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、以及乙烯-四氟乙烯共聚物等、以及所述含氟树脂当中玻璃化转变温度为23℃以下的含氟橡胶。

[0066] 作为芳香族聚酰胺树脂,具体而言,例如可以举出聚(对苯撑对苯二甲酰胺)、聚(间苯撑间苯二甲酰胺)、聚(对苯甲酰胺)、聚(间苯甲酰胺)、聚(4,4'-苯酰替苯胺对苯二甲酰胺)、聚(对苯撑-4,4'-联苯撑二甲酸酰胺)、聚(间苯撑-4,4'-联苯撑二甲酸酰胺)、聚(对苯撑-2,6-萘二甲酸酰胺)、聚(间苯撑-2,6-萘二甲酸酰胺)、聚(2-氯对苯撑对苯二甲酰胺)、对苯撑对苯二甲酰胺/2,6-二氯对苯撑对苯二甲酰胺共聚物、间苯撑对苯二甲酰胺/2,6-二氯对苯撑对苯二甲酰胺共聚物等。其中,更优选聚(对苯撑对苯二甲酰胺)。

[0067] 作为橡胶类,可以举出苯乙烯-丁二烯共聚物及其氢化物、甲基丙烯酸酯共聚物、

丙烯腈-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙丙橡胶、聚乙酸乙烯酯等。

[0068] 作为熔点或玻璃化转变温度为180℃以上的树脂,可以举出聚苯醚、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰胺等。

[0069] 作为水溶性聚合物,可以举出聚乙烯醇、聚乙二醇、纤维素醚、藻酸钠、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸等。

[0070] 需要说明的是,作为多孔层中所含的树脂,可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0071] 多孔层可以包含微粒。本说明书中的所谓微粒,是一般被称作填料的有机微粒或无机微粒。因而,在多孔层包含微粒的情况下,多孔层中所含的上述的树脂具有使微粒之间、以及使微粒与多孔膜粘结的作为粘合剂树脂的功能。另外,所述微粒优选绝缘性微粒。

[0072] 作为多孔层中所含的有机微粒,可以举出包含树脂的微粒。

[0073] 作为多孔层中所含的无机微粒,具体而言,例如可以举出包含碳酸钙、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(三氧化二铝)、氮化铝、云母、沸石及玻璃等无机物的填料。这些无机微粒为绝缘性微粒。所述微粒可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0074] 所述微粒当中,适合为包含无机物的微粒,更优选包含二氧化硅、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一种的微粒,特别优选氧化铝。

[0075] 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所述范围,因微粒之间的接触而形成的空隙被树脂等堵塞的情况变少。由此,可以获得足够的离子透过性,并且可以使每单位面积的基重为合适的值。

[0076] 微粒可以组合使用粒径或比表面积彼此不同的两种以上。

[0077] 多孔层的厚度优选每一层为0.5~15μm,更优选每一层为2~10μm。若多孔层的厚度每一层小于0.5μm,则无法充分地防止由电池的破损等造成的内部短路的情况。另外,有多孔层中的电解液的保持量降低的情况。另一方面,若多孔层的厚度每一层大于15μm,则有电池特性降低的情况。

[0078] 多孔层的每单位面积的基重优选每一层为1~20g/m²,更优选每一层为4~10g/m²。

[0079] 另外,多孔层的每一平方米中所含的多孔层构成成分的体积优选每一层为0.5~20cm³,更优选每一层为1~10cm³,进一步优选每一层为2~7cm³。

[0080] 对于多孔层的空隙率,为了可以获得足够的离子透过性,优选为20~90体积%,更优选为30~80体积%。另外,对于多孔层所具有的细孔的孔径,从防止构成电极的粒子进入到细孔中的观点考虑,优选为3μm以下,更优选为1μm以下。

[0081] [层叠间隔件]

[0082] 本发明的一个实施方式中的层叠间隔件(以下也称作“层叠体”)具备所述聚烯烃多孔膜及多孔层,优选具备在所述聚烯烃多孔膜的一面或两面层叠有上述的多孔层的构成。

[0083] 本发明的一个实施方式的层叠体的膜厚优选为5.5μm~45μm,更优选为6μm~25μm。

m。

[0084] 本发明的一个实施方式的层叠体的透气度以Gurley值计优选为30~1000sec/100mL,更优选为50~800sec/100mL。

[0085] 需要说明的是,层叠间隔件中所含的聚烯烃多孔膜的利用所述粘连试验测定的剥离强度、所述粘连试验前的穿刺强度、以及所述粘连试验后的穿刺强度等物性可以通过从层叠间隔件剥离除去多孔层而测定。

[0086] 本发明的一个实施方式的层叠间隔件可以在所述聚烯烃多孔膜及多孔层以外,根据需要,还在不损害本发明的目的的范围中包含耐热层或粘接层、保护层等公知的层(多孔层等)。

[0087] [多孔层、层叠体的制造方法]

[0088] 作为本发明的一个实施方式的多孔层及层叠体的制造方法,例如可以举出通过将后述的涂布液涂布于所述聚烯烃多孔膜的表面、并使之干燥而使多孔层析出的方法。

[0089] 需要说明的是,在将所述涂布液涂布于所述聚烯烃多孔膜的表面,可以根据需要对该聚烯烃多孔膜的涂布涂布液的表面进行亲水化处理。

[0090] 本发明的一个实施方式的多孔层及层叠体的制造方法中使用的涂布液通常可以通过使上述的多孔层中可以包含的树脂溶解于溶剂中、并且使上述的多孔层中可以包含的微粒分散而制备。此处,使树脂溶解的溶剂兼作使微粒分散的分散介质。此处,树脂可以不溶解于溶剂中而作为乳液包含。

[0091] 所述溶剂(分散介质)优选为不对聚烯烃多孔膜造成不良影响、将所述树脂均匀并且稳定地溶解、使所述微粒均匀并且稳定地分散的物质。作为所述溶剂(分散介质),具体而言,例如可以举出水及有机溶剂。所述溶剂可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0092] 涂布液只要可以满足为了获得所期望的多孔层而必需的树脂固体成分(树脂浓度)及微粒量等条件,则无论利用何种方法形成都可以。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,所述涂布液可以在不损害本发明的目的的范围中,包含分散剂、增塑剂、表面活性剂、pH调整剂等添加剂作为所述树脂及微粒以外的成分。需要说明的是,添加剂的添加量只要是不损害本发明的目的的范围即可。

[0093] 涂布液向聚烯烃多孔膜的涂布方法、即在聚烯烃多孔膜的表面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于聚烯烃多孔膜的表面后、除去溶剂(分散介质)的方法;将涂布液涂布于适当的支撑体并除去溶剂(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、然后剥离支撑体的方法;将涂布液涂布于适当的支撑体后、向涂布面压接聚烯烃多孔膜、然后剥离支撑体后除去溶剂(分散介质)的方法等。

[0094] 作为涂布液的涂布方法,可以采用以往公知的方法,具体而言,例如可以举出槽辊涂布机法、浸涂机法、棒涂机法、以及模涂机法等。

[0095] 溶剂(分散介质)的除去方法一般为利用干燥的方法。另外,也可以将涂布液中所含的溶剂(分散介质)置换为其他的溶剂后进行干燥。

[0096] [正极]

[0097] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池中具备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,作为正极,可以使用具备在集电体上成形有包含正极活性物质及粘合剂树脂(结着剂)的活性物质层的结构的正极片。需要说明的是,所述活性物质层可以还包含导电剂。

[0098] 作为所述正极活性物质,例如可以举出能够嵌入、脱嵌锂离子或钠离子等金属离子的材料。作为该材料,具体而言,例如可以举出包含至少一种V、Mn、Fe、Co及Ni等过渡金属的锂复合氧化物。

[0099] 作为所述导电剂,例如可以举出天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑、热解碳类、碳纤维及有机高分子化合物烧成体等碳材料等。所述导电剂可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0100] 作为所述结着剂,例如可以举出聚偏二氟乙烯(PVDF)等氟系树脂、丙烯酸系树脂、以及苯乙烯/丁二烯橡胶。需要说明的是,结着剂也具有作为增稠剂的功能。

[0101] 作为所述正极集电体,例如可以举出Al、Ni及不锈钢等导电体。其中,由于易于加工为薄膜、廉价,因此更优选Al。

[0102] 作为片状的正极的制造方法,例如可以举出如下的方法等,即,将正极活性物质、导电剂及结着剂在正极集电体上加压成型;使用适当的有机溶剂将正极活性物质、导电剂及结着剂制成浆料状后,将该浆料涂布于正极集电体上,干燥后进行加压而固着于正极集电体上。

[0103] [负极]

[0104] 作为本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池中具备的负极,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,作为负极,可以使用具备在集电体上成形有包含负极活性物质及粘合剂树脂的活性物质层的结构的负极片。需要说明的是,所述活性物质层可以还包含导电剂。

[0105] 作为所述负极活性物质,例如可以举出能够嵌入、脱嵌锂离子或钠离子等金属离子的材料。作为该材料,例如可以举出碳材料等。作为碳材料,可以举出天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑、以及热解碳类等。

[0106] 作为所述负极集电体,例如可以举出Cu、Ni及不锈钢等,由于难以与锂形成合金、并且易于加工为薄膜,因此更优选Cu。

[0107] 作为片状的负极的制造方法,例如可以举如下的方法等,即,将负极活性物质在负极集电体上加压成型;使用适当的有机溶剂将负极活性物质制成浆料状后,将该浆料涂布于负极集电体上,干燥后进行加压而固着于负极集电体上。在所述浆料中优选包含所述导电剂、以及所述结着剂。

[0108] [非水电解液]

[0109] 本发明的一个实施方式的非水电解液含有0.5ppm~300ppm的以下述式(A)表示的离子电导度降低率L为1.0%以上且6.0%以下的添加剂。

[0110]
$$L = (LA - LB) / LA \cdots (A)$$

[0111] 式(A)中,LA表示在以碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯/碳酸二乙酯=3/5/2(体积比)的比例包含这些物质的混合溶剂中以使LiPF₆的浓度为1mol/L的方式溶解LiPF₆而得的参照用电解液的离子电导度(mS/cm),LB表示在所述参照用电解液中以1.0重量%溶解添加剂而得的电解液的离子电导度(mS/cm)。

[0112] 所述添加剂只要是充分满足所述要件(以式(A)表示的离子电导度降低率L为1.0%以上且6.0%以下)的化合物,就没有特别限定。作为充分满足所述要件的化合物,具体而言,可以举出四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、磷酸三乙酯、碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、6-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷环庚烷(dioxaphosphepin)、三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯、2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯基丙烯酸酯、二丁基羟基甲苯等。

[0113] 本发明的一个实施方式的非水电解液与通常在非水电解液二次电池中使用的非水电解液同样地包含电解质和有机溶剂。作为所述电解质,例如可以举出 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 等锂盐等金属盐。所述电解质可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0114] 作为构成所述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、氨基甲酸酯类及含硫化合物、以及向这些有机溶剂中导入氟基而成的含氟有机溶剂等非质子性极性溶剂。所述有机溶剂可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0115] 所述有机溶剂优选与所述参照用电解液同样地是包含碳酸亚乙酯等环状化合物和碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等链状化合物的混合溶剂。所述混合溶剂优选以环状化合物:链状化合物=2:8~4:6(体积比)的比例包含所述环状化合物和所述链状化合物,更优选以2:8~3:7(体积比)的比例包含,特别优选以3:7(体积比)的比例包含。需要说明的是,以环状化合物:链状化合物=3:7(体积比)的比例混合而得的混合溶剂是在非水电解液二次电池的非水电解液中特别普遍地使用的有机溶剂。

[0116] 本发明的一个实施方式的添加剂是使所述参照用电解液的离子电导度降低的物质。

[0117] 作为通过将本发明的一个实施方式的添加剂添加到非水电解液中而可以抑制高倍率放电后的充电容量降低的理由,例如可以考虑以下的理由。可以认为,通过添加所述添加剂,可以降低所述非水电解液中的离子的离解度。由此,可以减少充放电时、特别是以高速使电池动作时的间隔件与电极的界面中的离子的枯竭。由此可以抑制高倍率放电后的充电容量的降低。

[0118] 从减少电极附近的离子的枯竭的观点考虑,所述非水电解液含有0.5ppm以上的所述添加剂,优选含有20ppm以上,更优选含有45ppm以上。

[0119] 另一方面可以认为,在所述添加剂的含量过多的情况下,不仅使上述的电极附近的离子的枯竭减少,还会过度地降低非水电解液整体的离子的离解度,阻碍非水电解液二次电池整体的离子流动,反而降低高倍率放电后的充电容量等电池特性。

[0120] 从抑制对上述非水电解液二次电池整体的离子流动的阻碍的观点考虑,所述非水电解液含有300ppm以下的所述添加剂,优选含有250ppm以下,更优选含有180ppm以下。

[0121] 此处,在具备含有0.5ppm以上且300ppm以下的所述添加剂的非水电解液的本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池中,反复进行充放电时、特别是以高速使电池动作时的电极(正极)附近的离子的离解度受到电解质附近的添加剂的量的强烈影响。

[0122] 因而,本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池可以与非水电解液的种类无关地恰当地减小电极(正极)附近的离子的离解度。即,通过与该非水电解液中所含的电解

质的种类、量、以及所含的有机溶剂的种类无关地含有0.5ppm以上且300ppm以下的所述添加剂,可以恰当地减小电极(正极)附近的离子的离解度。其结果是,可以抑制高倍率放电后的充电容量的降低。

[0123] 即,通过如前所述地将非水电解液二次电池用间隔件的“利用粘连试验测定的剥离强度”及“相对于粘连试验前的穿刺强度而言的所述粘连试验后的穿刺强度的变化率”调整为合适的范围,并且将非水电解液中所含的添加剂的离子电导度降低率及含量调整为特定的范围,可以大幅度抑制具备它们的非水电解液二次电池的高倍率放电后的充电容量的降低。

[0124] 将所述非水电解液中的添加剂的含量控制为0.5ppm以上且300ppm以下的方法没有特别限定,例如可以举出如下的方法等,即,在后述的非水电解液二次电池的制造方法中,在注入成为非水电解液二次电池的壳体的容器中的所述非水电解液中,以使含量为0.5ppm以上且300ppm以下的方式事先溶解所述添加剂。

[0125] [非水电解液二次电池的制造方法]

[0126] 作为本发明的一个实施方式的非水二次电池的制造方法,可以采用以往公知的制造方法。作为以往公知的制造方法,例如可以举出如下的方法,即,依次配置所述正极、所述非水电解液二次电池用间隔件、以及负极,由此形成非水电解液二次电池用构件,向成为非水电解液二次电池的壳体的容器中放入该非水电解液二次电池用构件,然后,将该容器内用所述非水电解液充满后,在减压的同时进行密闭,由此制造本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池。

[0127] [实施例]

[0128] 以下,利用实施例及比较例,对本发明进一步详细说明,然而本发明不受这些实施例限定。

[0129] [测定方法]

[0130] 使用以下的方法测定出实施例及比较例中制造的聚烯烃多孔膜的物性等以及非水电解液二次电池的循环使用特性。

[0131] (1) 粘连试验

[0132] 依照JIS K6404-14,利用以下的方法进行了粘连试验。从聚烯烃多孔膜中以使各边平行于MD、TD的方式切出2片80mm×80mm的试验样品。其后,将该2片试验样品对齐MD、TD的朝向地重叠,用100mm×100mm、厚3mm的2片玻璃基板夹住,施加3.5kg的载荷,在133℃±1℃的气氛下静置30分钟。然后,去除载荷后自然冷却到室温。其后,将试验样品以使长边为MD的方式以27mm×80mm切出,利用岛津制作所制万能试验机AGS-50NX,在100mm/min的条件下进行T型剥离试验,测定出剥离强度。将从剥离开始后剥离强度发生平坦化后到剥离完成前的剥离强度的平均值作为剥离强度的测定值。需要说明的是,对于同一试验样品,进行3次测定,取其平均值。

[0133] (2) 穿刺强度

[0134] 将聚烯烃多孔膜用直径12mm的垫圈固定,将以200mm/min穿刺针时的最大应力(gf)作为该聚烯烃多孔膜的穿刺强度。针使用了针直径1mm、尖端0.5R的针。然后,算出相对于对上述粘连试验前的1片聚烯烃多孔膜测定的穿刺强度而言的对粘连试验后的1片聚烯烃多孔膜测定的穿刺强度的变化率($=100 \times |(\text{粘连试验后的穿刺强度}) - (\text{粘连试验前的}$

穿刺强度) | / (粘连试验前的穿刺强度))。

[0135] (3) 离子电导度降低率 (%)

[0136] 向将碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯以3:5:2(体积比)混合而成的混合溶剂中以达到1mol/L的方式溶解LiPF₆而得的溶液中,以达到1%的方式添加各添加剂并溶解后,测定出离子电导度(mS/cm)。使用株式会社堀场制作所制的电导率仪(ES-71)测定出离子电导度。

[0137] 离子电导度降低率以下述式(A)表示。

[0138] $L = (LA - LB) / LA$ (A)

[0139] L: 离子电导度降低率(%);

[0140] LA: 进行添加前的离子电导度(mS/cm);

[0141] LB: 添加后的离子电导度(mS/cm)。

[0142] (4) 非水电解液二次电池的电池特性

[0143] 对如后所述地组装的非水电解液二次电池,以在25℃进行电压范围:4.1~2.7V、电流值:0.2C的CC-CV充电(终止电流条件0.02C)、放电电流值0.2C的CC放电(将以1小时将基于1小时率的放电容量的额定容量放电的电流值设为1C,以下也相同)作为1个循环,在25℃实施4个循环的初始充放电。

[0144] 此处所谓CC-CV充电,是以设定好的恒定的电流充电、在到达给定的电压后、一边缩小电流一边维持其电压的充电方法。另外所谓CC放电,是以设定好的恒定的电流放电至给定的电压的方法,以下也相同。

[0145] 对进行了所述初始充放电的非水电解液二次电池,实施充电电流值1C的CC-CV充电(终止电流条件0.02C)、依照放电电流值0.2C、1C、5C、10C的顺序的CC放电。对各倍率在55℃实施3个循环的充放电。此时,电压范围设为2.7V~4.2V。此时,测定10C放电倍率特性测定时的第3个循环的1C充电时的充电容量,作为高倍率放电后的充电容量。另外,算出实施例、比较例中制造的非水电解液二次电池的相对于设计容量(20.5mAh)而言的高倍率特性测定时的充电容量的比例(%)。以下将上述的比例称作“充电容量保持率”。

[0146] [实施例1]

[0147] [非水电解液二次电池用间隔件的制造]

[0148] 准备70重量%的超高分子量聚乙烯粉末(GUR4032、TICONA公司制)、30重量%的重均分子量1000的聚乙烯蜡(FNP-0115、日本精蜡公司制)。将该超高分子量聚乙烯与聚乙烯蜡的合计设为100重量份,加入酚系抗氧化剂1:0.4重量份、磷系抗氧化剂2:0.1重量份、硬脂酸钠:1.3重量份,继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(丸尾钙公司制)。将它们保持粉末不变地用亨舍尔搅拌机混合后,用双轴混炼机熔融混炼而制成聚烯烃树脂组合物。将该聚烯烃树脂组合物用表面温度为150℃的一对辊压延,制作出片。通过将该片浸渍于盐酸水溶液(盐酸4mol/L、非离子系表面活性剂0.5重量%)中而除去碳酸钙,得到原料聚烯烃片。接下来使用株式会社市金工业公司制的单轴拉伸型拉幅机式拉伸机,将热固定区域的温度设定为120℃而将原料聚烯烃片在105℃拉伸为6.2倍,得到聚烯烃多孔膜。将所得的聚烯烃多孔膜设为非水电解液二次电池用间隔件1。将利用上述的测定方法测定的非水电解液二次电池用间隔件1的物性表示于表1中。

[0149] [非水电解液二次电池的制作]

[0150] (正极的制作)

[0151] 使用了通过将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /导电剂/PVDF(重量比92/5/3)涂布于铝箔而制造的市售的正极。对所述市售的正极,以使形成有正极活性物质层的部分的大小为 $40\text{mm} \times 35\text{mm}$ 、并且在其外周以宽度 13mm 残留没有形成正极活性物质层的部分的方式,切下铝箔而制成正极。正极活性物质层的厚度为 $58\mu\text{m}$,密度为 $2.50\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0152] (负极的制作)

[0153] 使用了通过将石墨/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。对所述市售的负极,以使形成有负极活性物质层的部分的大小为 $50\text{mm} \times 40\text{mm}$ 、并且在其外周以宽度 13mm 残留没有形成负极活性物质层的部分的方式,切下铜箔而制成负极。负极活性物质层的厚度为 $49\mu\text{m}$,密度为 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0154] (非水电解液的制作)

[0155] 向将碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯以3:5:2(体积比)混合而得的混合溶剂中,以使 LiPF_6 的浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$ 的方式溶解 LiPF_6 ,制成电解液原液1(包含 Li^+ 离子的非质子性极性溶剂电解液)。

[0156] 向作为添加剂的四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(离子电导度降低率:4.0%) 10.2mg 中加入碳酸二乙酯,使之溶解而制成 5mL ,设为添加液1。将 $90\mu\text{L}$ 的添加液1与 $1910\mu\text{L}$ 的电解液原液1混合,设为非水电解液1。将非水电解液1中的添加剂的含量表示于表1中。

[0157] (非水电解液二次电池的组装)

[0158] 使用所述正极、所述负极及非水电解液二次电池用间隔件1及非水电解液1,利用以下所示的方法制造出非水电解液二次电池。将所制造的非水电解液二次电池设为非水电解液二次电池1。

[0159] 在层压袋内,依次层叠(配置)所述正极、非水电解液二次电池用间隔件1、以及负极,由此得到非水电解液二次电池用构件1。此时,以使正极的正极活性物质层的主面的全部包含于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。

[0160] 接下来,将非水电解液二次电池用构件1放入预先制作的层叠铝层与热封层而成的袋中,再向该袋中加入 0.23mL 的非水电解液1。然后,在将袋内减压的同时,将该袋热封,由此制作出非水电解液二次电池1。

[0161] 其后,进行利用上述的方法得到的非水电解液二次电池1的高倍率放电后的充电容量的测定,算出“充电容量保持率”。将其结果表示于表1中。

[0162] [实施例2]

[0163] [非水电解液二次电池的制作]

[0164] (非水电解液的制作)

[0165] 向二丁基羟基甲苯(离子电导度降低率:5.3%) 10.3mg 中加入碳酸二乙酯并溶解而制成 5mL ,设为添加液2。将 $90\mu\text{L}$ 的添加液2与 $1910\mu\text{L}$ 的电解液原液1混合,设为非水电解液2。将非水电解液2中的所述添加剂的含量表示于表1中。

[0166] (非水电解液二次电池的组装)

[0167] 除了取代非水电解液1而使用了非水电解液2以外,与实施例1相同地制作出非水电解液二次电池。将所制作的非水电解液二次电池设为非水电解液二次电池2。

[0168] 其后,进行利用上述的方法得到的非水电解液二次电池2的高倍率放电后的充电容量的测定,算出“充电容量保持率”。将其结果表示于表1中。

[0169] [实施例3]

[0170] [非水电解液二次电池的制作]

[0171] (非水电解液的制作)

[0172] 将300 μ L的添加液1与1700 μ L的电解液原液1混合,设为非水电解液3。将非水电解液3中的所述添加剂的含量表示于表1中。

[0173] (非水电解液二次电池的组装)

[0174] 除了取代非水电解液1而使用了非水电解液3以外,与实施例1相同地制作出非水电解液二次电池。将所制作的非水电解液二次电池设为非水电解液二次电池3。

[0175] 其后,进行利用上述的方法得到的非水电解液二次电池3的高倍率放电后的充电容量的测定,算出“充电容量保持率”。将其结果表示于表1中。

[0176] [实施例4]

[0177] [非水电解液二次电池的制作]

[0178] (非水电解液的制作)

[0179] 向碳酸亚乙烯酯(离子电导度降低率:1.3%)10.0mg中加入碳酸二乙酯并溶解而制成5mL,设为添加液3。将90 μ L的添加液3与1910 μ L的电解液原液1混合,设为非水电解液4。将非水电解液4中的所述添加剂的含量表示于表1中。

[0180] (非水电解液二次电池的组装)

[0181] 除了取代非水电解液1而使用了非水电解液4以外,与实施例1相同地制作出非水电解液二次电池。将所制作的非水电解液二次电池设为非水电解液二次电池4。

[0182] 其后,进行利用上述的方法得到的非水电解液二次电池4的高倍率放电后的充电容量的测定,算出“充电容量保持率”。将其结果表示于表1中。

[0183] [实施例5]

[0184] [非水电解液二次电池用间隔件的制造]

[0185] 除了作为超高分子量聚乙烯粉末将TICONA公司制的GUR2024设定为68重量%、将重均分子量1000的聚乙烯蜡(FNP-0115、日本精蜡公司制)设定为32重量%、将热固定区域的温度设定为126 $^{\circ}$ C以外,与实施例1相同地得到聚烯烃多孔膜。将所得的聚烯烃多孔膜设为非水电解液二次电池用间隔件2。将利用上述的测定方法测定的非水电解液二次电池用间隔件2的物性表示于表1中。

[0186] [非水电解液二次电池的制作]

[0187] (非水电解液二次电池的组装)

[0188] 除了取代电解液二次电池用间隔件1而使用了电解液二次电池用间隔件2以外,与实施例1相同地制作出非水电解液二次电池。将所制作的非水电解液二次电池设为非水电解液二次电池5。

[0189] 其后,进行利用上述的方法得到的非水电解液二次电池5的高倍率放电后的充电容量的测定,算出“充电容量保持率”。将其结果表示于表1中。

[0190] [实施例6]

[0191] [非水电解液二次电池的制作]

[0192] (非水电解液的制作)

[0193] 将200 μ L的添加液1与1800 μ L的电解液原液1混合,向该液体100 μ L中加入900 μ L的电解液原液1,设为添加液4。将50 μ L的添加液4与1950 μ L的电解液原液1混合,设为非水电解液5。将非水电解液5中的所述添加剂的含量表示于表1中。

[0194] (非水电解液二次电池的组装)

[0195] 除了取代非水电解液1而使用了非水电解液5以外,与实施例1相同地制作出非水电解液二次电池。将所制作的非水电解液二次电池设为非水电解液二次电池6。

[0196] 其后,进行利用上述的方法得到的非水电解液二次电池6的高倍率放电后的充电容量的测定,算出“充电容量保持率”。将其结果表示于表1中。

[0197] [实施例7]

[0198] [非水电解液二次电池的制作]

[0199] (非水电解液的制作)

[0200] 向将碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯以3:7(体积比)混合而得的混合溶剂中,以使LiPF₆的浓度为1mol/L的方式溶解LiPF₆,设为电解液原液2。将90 μ L的添加液1与1910 μ L的电解液原液2混合,设为非水电解液6。将非水电解液6中的所述添加剂的含量表示于表1中。

[0201] (非水电解液二次电池的组装)

[0202] 除了取代非水电解液1而使用了非水电解液6以外,与实施例1相同地制作出非水电解液二次电池。将所制作的非水电解液二次电池设为非水电解液二次电池7。

[0203] 其后,进行利用上述的方法得到的非水电解液二次电池7的高倍率放电后的充电容量的测定,算出“充电容量保持率”。将其结果表示于表1中。

[0204] [实施例8]

[0205] [非水电解液二次电池的制作]

[0206] (非水电解液的制作)

[0207] 向将碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯以4:4:2(体积比)混合而成的混合溶剂中,以达到1mol/L的方式溶解LiPF₆,设为电解液原液3。将90 μ L的添加液1与1910 μ L的电解液原液3混合,设为非水电解液7。将非水电解液7中的所述添加剂的含量表示于表1中。

[0208] (非水电解液二次电池的组装)

[0209] 除了取代非水电解液1而使用了非水电解液7以外,与实施例1相同地制作出非水电解液二次电池。将所制作的非水电解液二次电池设为非水电解液二次电池8。

[0210] 其后,进行利用上述的方法得到的非水电解液二次电池8的高倍率放电后的充电容量的测定,算出“充电容量保持率”。将其结果表示于表1中。

[0211] [实施例9]

[0212] [非水电解液二次电池的制作]

[0213] (非水电解液的制作)

[0214] 向将碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯以2:5:3(体积比)混合而成的混合溶剂中,以达到1mol/L的方式溶解LiPF₆,设为电解液原液4。将90 μ L的添加液1与1910 μ L的电解液原液4混合,设为非水电解液8。将非水电解液8中的所述添加剂的含量表示于表1中。

[0215] (非水电解液二次电池的组装)

[0216] 除了取代非水电解液1而使用了非水电解液8以外,与实施例1相同地制作出非水

电解液二次电池。将所制作的非水电解液二次电池设为非水电解液二次电池9。

[0217] 其后,进行利用上述的方法得到的非水电解液二次电池9的高倍率放电后的充电容量的测定,算出“充电容量保持率”。将其结果表示于表1中。

[0218] [比较例1]

[0219] [非水电解液二次电池的制作]

[0220] (非水电解液的制作)

[0221] 向三(4-叔丁基-2,6-二甲基-3-羟基苄基)异氰脲酸酯(离子电导度降低率:6.1%)10.8mg中加入碳酸二乙酯并溶解而制成5mL,设为添加液5。将90 μ L的添加液5与1910 μ L的电解液原液1混合,设为非水电解液9。将非水电解液9中的所述添加剂的含量表示于表1中。

[0222] (非水电解液二次电池的组装)

[0223] 除了取代非水电解液1而使用了非水电解液9以外,与实施例1相同地制作出非水电解液二次电池。将所制作的非水电解液二次电池设为非水电解液二次电池10。

[0224] 其后,进行利用上述的方法得到的非水电解液二次电池10的高倍率放电后的充电容量的测定,算出“充电容量保持率”。将其结果表示于表1中。

[0225] [比较例2]

[0226] [非水电解液二次电池用间隔件的制造]

[0227] 除了将热固定区域的温度设定为115℃以外,与实施例1相同地得到聚烯烃多孔膜。将所得的聚烯烃多孔膜设为非水电解液二次电池用间隔件3。将利用上述的测定方法测定的非水电解液二次电池用间隔件3的物性表示于表1中。

[0228] [非水电解液二次电池的制作]

[0229] (非水电解液二次电池的组装)

[0230] 除了取代电解液二次电池用间隔件1而使用了电解液二次电池用间隔件3以外,与实施例1相同地制作出非水电解液二次电池。将所制作的非水电解液二次电池设为非水电解液二次电池11。

[0231] 其后,进行利用上述的方法得到的非水电解液二次电池11的高倍率放电后的充电容量的测定,算出“充电容量保持率”。将其结果表示于表1中。

[0232] [比较例3]

[0233] [非水电解液二次电池的制作]

[0234] (非水电解液的制作)

[0235] 将400 μ L的添加液1与1600 μ L的电解液原液1混合,设为非水电解液10。将非水电解液10中的所述添加剂的含量表示于表1中。

[0236] (非水电解液二次电池的组装)

[0237] 除了取代非水电解液1而使用了非水电解液10以外,与实施例1相同地制作出非水电解液二次电池。将所制作的非水电解液二次电池设为非水电解液二次电池12。

[0238] 其后,进行利用上述的方法得到的非水电解液二次电池12的高倍率放电后的充电容量的测定,算出“充电容量保持率”。将其结果表示于表1中。

[0239] [比较例4]

[0240] [非水电解液二次电池的制作]

[0241] (非水电解液二次电池的组装)

[0242] 除了取代非水电解液1而使用了电解液原液1以外,与实施例1相同地制作出非水电解液二次电池。将所制作的非水电解液二次电池设为非水电解液二次电池13。

[0243] 其后,进行利用上述的方法得到的非水电解液二次电池13的高倍率放电后的充电容量的测定,算出“充电容量保持率”。将其结果表示于表1中。

[0244] [结论]

[0245] 【表1】

[0246]

	聚烯烃多孔膜		非水电解液中的添加剂		非水电解液二次电池	
	剥离强度 (N)	穿刺强度 的变化率 (%)	离子电 导性降 低率 (%)	含量 (ppm)	高倍率放电后 的充电容量 (mAh)	充电容量 保持率 (%)
实施例1	0.20	12.4	4.0	90	16.93	82.6
实施例2	0.20	12.4	5.3	90	16.59	80.9
实施例3	0.20	12.4	4.0	300	16.82	82.0
实施例4	0.20	12.4	1.3	90	16.60	81.0
实施例5	0.38	4.1	4.0	90	16.09	78.5
实施例6	0.20	12.4	4.0	0.5	16.90	82.4
实施例7	0.20	12.4	4.0	90	16.86	82.2
实施例8	0.20	12.4	4.0	90	16.60	81.0
实施例9	0.20	12.4	4.0	90	16.94	82.6
比较例1	0.20	12.4	6.1	90	13.76	67.1
比较例2	0.16	18.4	4.0	90	14.74	71.9
比较例3	0.20	12.4	4.0	400	14.56	71.0
比较例4	0.20	12.4	—	—	13.04	63.6

[0247] 实施例1~9中制造的非水电解液二次电池具备非水电解液二次电池用间隔件以及非水电解液,并且所述非水电解液二次电池用间隔件包含所述剥离强度为0.2N以上、并且所述穿刺强度的变化率为15%以下的聚烯烃多孔膜,所述非水电解液含有0.5ppm以上且300ppm以下的添加剂,溶解1.0重量%的该添加剂时的参照用电解液的离子电导度降低率为1.0%以上且6.0%以下。比较例1~4中制造的非水电解液二次电池的所述剥离强度及所述穿刺强度的变化率、以及所述离子电导度降低率及所述添加剂的含量中的一个为上述的范围外。根据表1所示的结果可知,实施例1~9中制造的非水电解液二次电池与比较例1~4中制造的非水电解液二次电池相比,高倍率放电后的充电容量保持率高,高倍率放电后的充电容量的降低得到抑制。

[0248] 产业上的可利用性

[0249] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池抑制了高倍率放电后的充电容量的降低。因而,可以作为各种用途、特别是电动工具、吸尘器等民用电池及车载电池等

需要进行高倍率放电的电池合适地利用。