



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103872385 B

(45) 授权公告日 2016.02.17

(21) 申请号 201310671529.1

CN 101546822 A, 2009.09.30,

(22) 申请日 2013.12.11

审查员 成慧明

(30) 优先权数据

2012-273817 2012.12.14 JP

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 岩濑康资

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 贺月娇 杨晓光

(51) Int. Cl.

H01M 10/0587(2010.01)

H01M 2/16(2006.01)

H01M 2/18(2006.01)

(56) 对比文件

US 2010233523 A1, 2010.09.16,

CN 102732185 A, 2012.10.17,

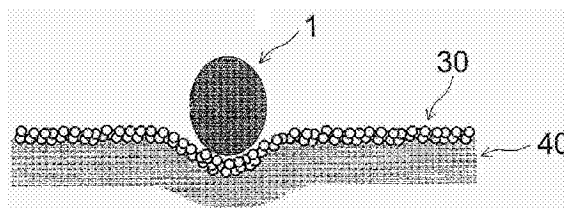
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明涉及非水电解质二次电池。一种非水电解质二次电池(100)包括电极体(80)、非水电解质以及多孔耐热层(30)。所述电极体具有通过隔板(40)彼此相对的正电极(10)和负电极(20)。所述多孔耐热层(30)至少被设置在所述正电极与所述隔板之间的空间和所述负电极与所述隔板之间的空间中的一者中并且包含无机填料。所述隔板的孔隙率不小于70体积%且不大于80体积%。所述多孔耐热层的孔隙率与所述隔板的孔隙率的比率不小于0.3且不大于0.6。



1. 一种非水电解质二次电池 (100), 其特征在于包括:  
电极体 (80), 其具有通过隔板 (40) 彼此相对的正电极 (10) 和负电极 (20);  
非水电解质; 以及  
多孔耐热层 (30), 其至少被设置在所述正电极与所述隔板之间的空间和所述负电极与  
所述隔板之间的空间中一者中并且包含无机填料,  
其中  
所述隔板的孔隙率不小于 70 体积% 且不大于 80 体积%; 并且  
所述多孔耐热层的孔隙率与所述隔板的孔隙率的比率不小于 0.3 且不大于 0.6。
2. 根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池, 其中所述无机填料的平均粒径大于  
0  $\mu\text{m}$  且不大于 1  $\mu\text{m}$ 。
3. 根据权利要求 2 所述的非水电解质二次电池, 其中所述无机填料的平均粒径不小于  
0.01  $\mu\text{m}$ 。
4. 根据权利要求 3 所述的非水电解质二次电池, 其中所述无机填料的平均粒径不小于  
0.2  $\mu\text{m}$  且不大于 0.7  $\mu\text{m}$ 。
5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的非水电解质二次电池, 其中所述隔板的平均厚  
度大于 0  $\mu\text{m}$  且不大于 30  $\mu\text{m}$ 。
6. 根据权利要求 5 所述的非水电解质二次电池, 其中所述隔板的平均厚度不小于  
15  $\mu\text{m}$  且不大于 30  $\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的非水电解质二次电池, 其中所述多孔耐热层形  
成在所述隔板的表面上。
8. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的非水电解质二次电池, 其中所述多孔耐热层的  
平均厚度不小于 3  $\mu\text{m}$  且不大于 15  $\mu\text{m}$ 。
9. 根据权利要求 8 所述的非水电解质二次电池, 其中所述多孔耐热层的平均厚度不小  
于 5  $\mu\text{m}$ 。
10. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的非水电解质二次电池, 其中所述隔板由聚乙烯  
树脂和聚丙烯树脂中的至少一种形成。
11. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的非水电解质二次电池, 其中所述无机填料包括  
氧化铝和氧化铝水合物中的至少一种。
12. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的非水电解质二次电池, 其中所述隔板的透气率  
不小于 50 秒 /100mL 且不大于 1000 秒 /100mL。

## 非水电解质二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有多孔耐热层的非水电解质二次电池,所述多孔耐热层位于隔板(separator)与电极之间。

### 背景技术

[0002] 诸如锂离子二次电池和镍氢电池的非水电解质二次电池最近被用作所谓的个人计算机和便携式终端的便携式电源以及车辆驱动电源。特别地,优选地使用重量轻且能够提供高能量密度的锂离子二次电池作为电动车辆和混合动力车辆的高输出车辆驱动电源。

[0003] 在非水电解质二次电池的典型结构中,电极体与非水电解质一起被容纳在电池外壳中,在所述电极体中,正电极与负电极通过隔板彼此相对。隔板一般由诸如聚烯烃的树脂的多孔片形成并具有使正电极与负电极电绝缘的功能、保持非水电解质的功能以及关闭(shut-down)功能。关闭功能是这样的功能:当电池内部过热而达到特定的温度范围(典型地,隔板软化温度)时,隔板发生软化,电荷载流子的传导路径关闭。此外,隔板也需要具备特定级别的耐热性(耐久性)。即,即使当电池内部过热而达到隔板的软化温度以上以及隔板发生热收缩或破裂,也有必要阻止内部短路发生。作为响应这种要求的手段,提出了这样的结构:其中,在树脂多孔隔板的表面上形成多孔耐热层(HRL)。该多孔耐热层典型地主要由无机化合物的颗粒(无机填料)形成并具有高耐热性和绝缘性(非导电性)。例如,在W02008/149895A中,公开了这样的结构:其中,使用孔隙率为35-50体积%的聚烯烃微孔膜作为隔板,且在隔板表面上形成多孔耐热层。发明内容

[0004] 当制造非水电解质二次电池时,来自外部(例如,用于制造电极的设备的构成部件)的异物(典型地,诸如铜和铁的金属异物)可进入非水电解质二次电池内。例如,当异物存在于电极表面附近时,隔板断开并导致电池中极小的内部短路,并且由于该短路,电池性能会劣化(例如,电池电压降低)。根据本发明人的研究,在W02008/149895A中描述的技术中,特别地当异物的大小相对小时(例如,其中异物的直径 $\Phi$ 为50 $\mu\text{m}$ 以下的情况,或者其中异物尖端非常尖锐的情况),很难应对这种内部短路事件的发生。鉴于这种情况进行了本发明,并且本发明提供了一种非水电解质二次电池,其中不大可能因为进入电池的异物而发生内部短路,并且其在可靠性和耐久性方面优良。

[0005] 例如,在制备电极体期间或者在使用该电极体期间(在充电/放电期间),高于其周边部分的应力会被施加到存在于电极表面附近的异物。相应地,隔板可能因这样的应力而破裂。因此,本发明人考虑过减小可能施加到异物的应力以减少内部短路的发生,并完成本发明。作为本发明一方面的非水电解质二次电池包括:电极体,其具有通过隔板彼此相对的正电极和负电极;非水电解质;以及多孔耐热层。所述多孔耐热层被设置在所述正电极与所述隔板之间的空间和所述负电极与所述隔板之间的空间中的至少一者中并且包含无机填料。所述隔板的孔隙率不小于70体积%且不大于80体积%。所述多孔耐热层的孔隙率与所述隔板的孔隙率的比率不小于0.3且不大于0.6。

[0006] 根据本发明的该方面,隔板的孔隙率不小于70体积%且不大于80体积%。当满足

这样的孔隙率范围时,可以发挥良好的离子渗透性以及电解质保持功能,并可实现高电池性能(例如,高输入/输出特性)。此外,当多孔耐热层的孔隙率与隔板的孔隙率A的比率满足上述范围时,隔板以及与其接触的多孔耐热层可以作为所谓的缓冲材料协同工作来对抗异物。即,具有高孔隙率的隔板和具有小于隔板的孔隙率的多孔耐热层协同并适当地分散和减小可能施加到异物的应力,从而阻止所述异物穿透隔板并导致内部短路。因此,根据像这样的结构,可实现能够组合优良的电池性能和可靠性(对可包含在电池中的异物的耐受性)的非水电解质二次电池。在本说明书中,“非水电解质二次电池”表示包括非水电解质(典型地,在非水溶剂中包含载体盐的非水电解液)的电池。

[0007] 根据本发明的该方面,所述隔板可由聚乙烯树脂和聚丙烯树脂中的至少一种形成。由聚乙烯树脂或聚丙烯树脂形成的多孔树脂片具有约80°C到140°C的关闭温度。因此,由于关闭温度可被设定为充分地低于电池的耐热温度(典型地,大约不低于200°C),可在适当的时机发挥该关闭功能。因此,可实现具有较高可靠度的电池。

[0008] 根据本发明的该方面,所述隔板的平均厚度可以大于0 μm且不大于30 μm。备选地,所述隔板的平均厚度可以不小于15 μm且不大于30 μm。当隔板的厚度处于上述范围内时,离子渗透性变得优异,并且电阻可以进一步减小。因此,可实现电池性能进一步优异并且不大可能导致内部短路(隔板破裂)的电池。

[0009] 根据本发明的该方面,所述多孔耐热层的平均厚度可以不小于3 μm且不大于15 μm。备选地,所述多孔耐热层的平均厚度可以不小于5 μm且不大于15 μm。当所述多孔耐热层的平均厚度被设定为不小于3 μm时,可以进一步阻止发生在电池内由异物污染导致的内部短路。此外,可进一步提高多孔耐热层的热稳定性和机械强度(形状稳定性)。此外,当多孔耐热层的平均厚度被设定为不大于15 μm时,可以确保离子渗透性,并且可降低电阻。因此,可以以更高的程度发挥本发明的该方面的效果。

[0010] 根据本发明的该方面,所述无机填料可以包含氧化铝或氧化铝水合物。由于这些铝化合物具有相对较高的莫氏硬度(Mohs hardness),因此多孔耐热层的机械强度可进一步提高。此外,由于在金属当中铝具有相对较小的密度,因此可实现电池重量降低。根据本发明的该方面,所述无机填料的平均粒径可以不大于1 μm。因此,可适当地减小可能施加到异物的应力,即,可以以更高的程度发挥本发明的该方面的效果。

[0011] 根据本发明的该方面,所述多孔耐热层可形成在所述隔板的表面上。当在电池中(典型地,在电极体中)包含异物时,可因为该异物而出现诸如电极体的翘曲(buckling)和空隙的问题。通过使隔板与多孔耐热层一体化,可适当地减小可能施加到异物的应力。进一步地,可以适当地防止可在电极体制备期间或在电池的使用期间发生的内部短路,并且适当地防止出现诸如电极体的空隙的问题。

[0012] 如上所述,本文中公开的非水电解质二次电池(例如,锂离子二次电池)可适当地保持电池性能,同时实现高的耐受异物污染的可靠度。例如,非水电解质二次电池具有高的输入/输出密度和优良的耐久性。因此,通过利用像这样的特性,例如可使用该非水电解质作为车辆动力源(驱动电源)。

## 附图说明

[0013] 下面将参考附图描述本发明的示例性实施例的特征、优点及技术与工业重要性,

在附图中,相同的参考标号表示相同的部件,其中:

- [0014] 图 1 是示出在异物污染时的作用和效果的示意图;
- [0015] 图 2 是示意性地示出根据一个实施例的非水电解质二次电池的外形的透视图;
- [0016] 图 3 是沿着图 2 的 III-III 线截取的横截面图;
- [0017] 图 4 是示出图 3 的卷绕电极体的结构的示意图;
- [0018] 图 5 是沿着图 4 的 V-V 线截取的横截面图;
- [0019] 图 6 是示出隔板的孔隙率与异物的直径之间的关系图;
- [0020] 图 7 是示出孔隙率的比率(B/A)与异物的直径之间的关系图;以及
- [0021] 图 8 是示出无机填料的平均粒径与短路强度之间的关系图。

### 具体实施方式

[0022] 下文中,将参考附图描述本发明的优选实施例。在附图中,提供相同作用的相同部件和区域用相同的参考标号表示。进一步地,每个附图中的尺寸关系(长度、宽度和厚度)不反映实际尺寸关系。除了本说明书中特别地提及的项目之外,执行本发明的实施例所需的其它项目可作为本领域技术人员基于相关领域中的相关技术的设计事项而被掌握。本发明的实施例可基于本说明书中公开的内容以及相关领域中的常识性技术知识而被执行。

[0023] 尽管在下文中并非特别地旨在限制为根据本发明的一个实施例的非水电解质二次电池的示意性结构,但是将详细地描述这样的非水电解质二次电池:其中,扁平卷绕的电极体和非水电解质被容纳在扁平长方体(箱状)容器内。

[0024] 图 2 至图 5 示出根据本发明的一个实施例的非水电解质二次电池的示意性结构。图 2 是示意性地示出非水电解质二次电池 100 的外形的透视图。图 3 是示出沿着图 2 所示的非水电解质二次电池 100 的 III-III 线截取的横截面结构的示意图。图 4 是示出图 3 所示的卷绕电极体 80 的结构的示意图。图 5 是沿着图 4 所示的卷绕电极体 80 的 V-V 线截取的横截面结构的示意图。

[0025] 如图 2 和图 3 所示,根据该实施例的非水电解质二次电池 100 包括卷绕电极体 80 和电池外壳(外部容器)50。电池外壳 50 包括上端具有开口的扁平立方体(矩形)电池外壳体 52,以及封闭其开口的盖体 54。在电池外壳 50 的顶面(即,盖体 54)上,设置正电极端子 70 和负电极端子 72。正电极端子 70 是与卷绕电极体 80 的正电极电连接的外部连接端子。负电极端子 72 是与电极体 80 的负电极电连接的端子。以与相关领域的非水电解质二次电池的电池外壳相同的方式,盖体 54 被设置有安全阀 55,用于将在电池外壳 50 内部产生的气体释放到外壳 50 的外部。如图 3 所示,在电池外壳 50 的内部,电极体(卷绕电极体)80 与非水电解质(未示出)一起被容纳。卷绕电极体 80 包括长片状正电极(正电极片)10、长片状负电极(负电极片)20、以及两个长片状隔板(隔板片)40。正电极片 10 和负电极片 20 被平坦地卷绕,其中隔板片 40 被插入在正电极片 10 和负电极片 20 之间。进一步地,在隔板片 40 的表面上,设置多孔耐热层 30。

[0026] 下文中,将描述卷绕电极体 80。如图 4 和 5 所示,根据本实施例的卷绕电极体 80 在卷绕电极体 80 的装配之前的步骤中具有扁平的长片结构。通过使正电极片 10、隔板片 40、多孔耐热层 30、负电极片 20、多孔耐热层 30 和隔板片 40 以该顺序层叠,然后沿纵向卷绕它们,进一步从侧表面方向挤压它们,将像这样的卷绕电极体 80 形成为扁平形状。在此

处描述的扁平卷绕电极体 80 中,特别需要防止发生移位和翘曲。此外,由于表面应力倾向于在拐角部分高于直线部分,因此优选地应用可提高对异物污染造成的问题的耐受性的本发明的实施例。

[0027] 在卷绕电极体 80 的卷绕轴方向上的两端中的每一端,这样的部分从卷绕芯部向外突出:在该部分中,电极活性材料层不由正电极片 10 和负电极片 20 中的任一者形成。在正电极侧和负电极侧上的这样的突出部分中,正电极集电板和负电极集电板分别被设置并且分别与正电极端子 70 (图 3) 和负电极端子 72 (图 3) 电连接。

[0028] 在下文中,将描述正电极片 10。如图 4 和 5 所示,正电极片 10 包括较长的正电极集电体 12 和至少包含正电极活性材料的正电极活性材料层 14。正电极活性材料层 14 沿纵向在集电体的一面或全部两面(此处是全部两面)上形成。可通过将糊或浆料组合物施加到较长的正电极集电体 12 并干燥该组合物而制备这样的正电极片 10,所述糊或浆料组合物是通过将正电极活性材料以及需要使用的材料分散在适当的溶剂中而获得的。作为正电极集电体 12,可优选地使用由具有优异导电性的金属(例如,铝和镍)制成的导电部件。此外,作为溶剂,可使用水性溶剂(aqueous solvent)和有机溶剂中的任何溶剂,例如,可使用 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。

[0029] 作为正电极活性材料,可使用已知用作非水电解质二次电池的正电极活性材料的各种材料中的一种或多种而没有特别的限制。作为优选的实例,可使用层状系和尖晶石系锂复合金属氧化物( $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和  $\text{LiFeO}_2$ )。在这些材料当中,可优选地使用锂镍钴锰复合氧化物(例如, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ),因为该复合氧化物具有优异的热稳定性,并且理论能量密度高于其它化合物。如上所述,锂镍钴锰复合氧化物包含 Li、Ni、Co 和 Mn 作为组成元素并具有层状结构(典型地,具有属于六方晶系的层状岩盐结构)。

[0030] 在此处使用的正电极活性材料层 14 中,除了正电极活性材料之外,还可以根据需要包含一种或多种在通常的非水电解质二次电池中用作正电极活性材料层的组分材料。作为这种材料的实例,可使用导电材料和粘合剂(binder)。作为导电材料,可是适当地使用例如碳材料(例如各种碳黑(典型地,乙炔黑、科琴黑(Ketjen black))、焦炭、活性炭、石墨、碳纤维和碳纳米管。作为粘合剂,可优选地使用聚合物材料,例如聚偏二氟乙烯(PVdF)和聚环氧乙烷(PEO)。

[0031] 整个正电极活性材料层 14 中的正电极活性材料的比率适当地被设定为约 60 质量%或更大(典型地,60 质量%至 99 质量%)并且通常优选地为约 70 质量%至 95 质量%。当使用导电材料时,整个正电极活性材料层 14 中的导电材料的比率可以为例如约 2 质量%至 20 质量%,通常优选地被设定为约 3 质量%至 10 质量%。当使用粘合剂时,整个正电极活性材料层 14 中的粘合剂的比率可以为例如约 0.5 质量%至 10 质量%,通常优选地被设定为约 1 质量%至 5 质量%。

[0032] 在正电极集电体 12 的单位面积上设置的正电极活性材料层 14 的质量可以是在正电极集电体 12 的每一面上约  $5\text{mg}/\text{cm}^2$  至  $40\text{mg}/\text{cm}^2$  (典型地, $10\text{mg}/\text{cm}^2$  至  $20\text{mg}/\text{cm}^2$ )。此外,在其中正电极集电体 12 的两面都具有正电极活性材料层 14 的结构(如本实施例)中,被设置在正电极集电体 12 的全部两面上的正电极活性材料层 14 的质量优选地被设定为大约相同。此外,正电极活性材料层 14 的密度可以为例如约  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$  至  $4\text{g}/\text{cm}^3$  (典型地, $1.8\text{g}/\text{cm}^3$  至  $3\text{g}/\text{cm}^3$ )。正电极集电体 12 的每一面的正电极活性材料层 14 的厚度可以为例如  $40\ \mu\text{m}$

或更大(典型地, 50  $\mu\text{m}$  或更大)且 100  $\mu\text{m}$  或更小(典型地, 80  $\mu\text{m}$  或更小)。正电极活性材料层 14 的孔隙率典型地可以小于隔板片 40 的孔隙率(70 体积%至 80 体积%), 并且例如可以与下面描述的多孔耐热层 30 的孔隙率相同。具体而言, 该孔隙率可以为例如 5 体积%至 40 体积%(优选地为 20 体积%至 40 体积%)。当正电极活性材料层 14 的特性被设定在上述范围内时, 可以在保持所需容量的同时将电阻抑制为较低。因此, 可以以更高的程度组合非水电解质二次电池的输出特性与能量密度。正电极活性材料层 14 的厚度、密度和孔隙率例如可通过在干燥正电极活性材料浆料之后应用适当的施压处理 (press process) 来调整。

[0033] 在本说明书中, “孔隙率” 例如可使用质量  $W(\text{g})$ 、表观体积  $V(\text{cm}^3)$  和真密度 (true density)  $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ , 通过下式获得:  $(1-W/\rho V) \times 100$ 。“表观体积” 可被计算为平面视图中的面积  $S(\text{cm}^2)$  与厚度  $T(\text{cm})$  的乘积。“平面视图中的面积  $S$ ” 可通过使用冲压机或切割机切下正方形或矩形隔板来获得。“厚度  $T$ ” 可使用例如千分尺或厚度计 (例如, 旋转卡尺) 测量。“真密度  $\rho$ ” 可使用诸如一般的恒定体积膨胀法 (气体置换型比重计法) 的密度计测量。

[0034] 在下文中, 将描述负电极片 20。如图 4 和图 5 所示, 负电极片 20 包括较长的负电极集电体 22 和至少包含负电极活性材料的负电极活性材料层 24。负电极活性材料层 24 沿纵向在集电体的一面或全部两面 (此处是全部两面) 上形成。这样的负电极片 20 可以这样的方式制备: 将糊或浆料组合物施加到长负电极集电体 22 上并干燥该组合物以形成负电极活性材料层 24, 所述糊或浆料组合物是通过在适当的溶剂中分散负电极活性材料以及根据所使用的材料而获得的。作为负电极集电体 22, 可优选地使用由具有优异导电性的金属 (例如, 铜、镍) 制成的导电材料。作为溶剂, 可使用水性溶剂和有机溶剂中的任何溶剂。例如, 可使用水。

[0035] 作为负电极活性材料, 可使用已知用作非水电解质二次电池的负电极活性材料的各种材料中的一种或多种而没有特别的限制。优选的实例包括石墨、难石墨化的碳 (硬碳)、易石墨化的碳 (软碳)、碳纳米管以及在具有这些的组合结构的材料的至少一部分中包含石墨结构 (层状结构) 的碳材料。在这些材料当中, 可优选地使用天然石墨 (黑铅) 或人造石墨。

[0036] 除了负电极活性材料之外, 此处使用的负电极活性材料层 24 还可以根据需要包含一种或多种可用作一般的非水电解质二次电池的负电极活性材料层的组分的材料。作为这种材料的实例, 可使用粘合剂以及各种添加剂。作为粘合剂, 例如可优选地使用聚合物材料, 例如苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 和聚偏二氟乙烯 (PVdF)。除了上述材料之外, 可以适当使用各种添加剂, 例如增稠剂、分散剂和导电剂。例如, 作为增稠剂, 可优选地使用羧甲基纤维素 (CMC) 和甲基纤维素 (MC)。

[0037] 整个负电极活性材料层 24 中的负电极活性材料的比率被适当地设定为约 50 质量%或更大, 通常优选地被设定为 90 质量%至 99 质量% (例如, 95 质量%至 99 质量%)。当使用粘合剂时, 整个负电极活性材料层 24 中的粘合剂的比率适当地被设定为约 1 质量%至 10 质量%, 例如, 通常优选地被设定为约 1 质量%至 5 质量%。

[0038] 在负电极集电体 22 的单位面积上设置的负电极活性材料层 24 的质量可被设定为负电极集电体 22 的每一面上约  $5\text{mg}/\text{cm}^2$  至  $20\text{mg}/\text{cm}^2$  (典型地,  $7\text{mg}/\text{cm}^2$  至  $15\text{mg}/\text{cm}^2$ )。在其中负电极集电体 22 的全部两面都具有负电极活性材料层 24 的结构 (如该实施例) 中, 被设置在负电极集电体 22 的全部两面上的负电极活性材料层 24 的质量优选地被设定为几乎相同。此外, 负电极活性材料层 24 的密度可被设定为例如约  $0.5\text{g}/\text{cm}^3$  至  $2\text{g}/\text{cm}^3$  (典型地,

1g/cm<sup>3</sup>至 1.5g/cm<sup>3</sup>)。负电极集电体 22 的每一面的负电极活性材料层 24 的厚度可被设定为 40 μm 或更大(典型地, 50 μm 或更大)且 100 μm 或更小(典型地, 80 μm 或更小)。负电极活性材料层 24 的空隙度(孔隙率)典型地小于隔板的孔隙率(70 体积%至 80 体积%),例如可以与下面描述的耐热层的孔隙率相同,并且可被设定为约 5 体积%至 50 体积%(优选地为 35 体积%至 50 体积%)。当负电极活性材料层的特性被设定在上述范围内时,可以适当地保持与非水电解质的界面,并且可以以高的程度组合耐久性(周期特性)与输出特性。负电极活性材料层 24 的厚度、密度和孔隙率例如可通过以与上述正电极活性材料层 14 相同的方式应用适当的施压处理来调整。

[0039] 在下文中,将描述隔板片 40。作为形成隔板片 40 的材料,可使用任何这样的材料:该材料可使正电极活性材料层 14 与负电极活性材料层 24 绝缘并具有关闭功能以及对非水电解质的保持功能。其优选实例包括由诸如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚酯、纤维素和聚酰胺的树脂制成的多孔树脂片(膜)。在这些材料当中,聚烯烃多孔树脂片(例如,PE 或 PP)具有 80°C 至 140°C(典型地,110°C 至 140°C,例如 120°C 至 135°C)的关闭温度。由于其关闭温度充分低于电池的耐热温度(典型地,约 200°C 或更高),因此可在适当的时机提供关闭功能。

[0040] 作为多孔树脂片,例如,可优选地使用单轴拉伸树脂或双轴拉伸树脂。在这些材料当中,通过沿纵向单轴拉伸获得的多孔树脂在具有合适强度的同时,还在宽度方向具有小的热收缩。因此,不大可能发生诸如卷曲的形状变化。因此,当使用这种片作为隔板片 40 时,在具有图 4 所示形态的卷绕电极体 80 中,可适当地防止纵向的热收缩。多孔树脂片可根据需要包含添加剂,例如各种增塑剂和抗氧化剂。

[0041] 本文中公开的隔板片 40 的孔隙率为 70 体积%或更大且 80 体积%或更小。当隔板的孔隙率过小时,在其中异物(典型地,金属异物)例如存在于电极表面上的情况下,该异物会使隔板破裂并导致内部短路。当隔板片 40 的孔隙率被设定为 70 体积%或更大时,即使例如电池内(典型地,电极体内)存在直径  $\phi$  为约 30 μm 至 50 μm 的极小异物,隔板也会弯曲(bend)以允许适当地减小可能施加到异物的应力,并且可适当地防止隔板破裂。此外,通过增加可由隔板保持的非水电解质的量,可改善电池性能(离子渗透性和输入/输出特性)。另一方面,当隔板的孔隙率过大时,机械强度变得不足,热收缩可能过大。当隔板片 40 的孔隙率被设定为 80 体积%或更小时,可保持优异的机械强度,并且可适当地保持正电极与负电极之间的绝缘。隔板片 40 的孔隙率例如可在拉伸期间通过各种组分材料和强度进行调整。

[0042] 隔板片 40 的厚度没有特别的限制,但是通常为 10 μm 或更大(典型地,15 μm 或更大,例如 17 μm 或更大),并且优选地为 40 μm 或更小(典型地,30 μm 或更小,例如 25 μm 或更小)。当隔板片 40 的厚度处于上述范围内时,隔板的离子渗透性变高,并且即使当异物进入电池时,也可进一步降低发生内部短路(隔板膜破裂)的可能性。除了上述使用千分尺或厚度计测量之外,隔板厚度还可通过其它手段获得,并且例如,通过分析使用一般的扫描电子显微镜观察到的横截面图像来获得。

[0043] 尽管隔板片 40 的透气率(Gurley 透气率)没有特别的限制,但是通常优选地为 50 秒/100mL 或更大(典型地,100 秒/100mL 或更大,例如 200 秒/100mL 或更大)且 1000 秒/100mL 或更小(典型地,600 秒/100mL 或更小)。这种透气率以伪(pseudo)方式规定平均孔



直径,并且当透气率过小时,离子渗透性会降低并导致输入/输出特性呈下降趋势。当透气率过大并且下面描述的多孔耐热层例如在隔板上形成时,包含在多孔耐热层中的无机填料过度侵入隔板孔内并导致离子渗透率以及输入/输出特性呈下降趋势。在此,“透气率”表示透气抵抗度(Gurley)并且可根据由 JIS P8117 (2009) 定义的方法测量。

[0044] 隔板片 40 可以具有单层结构,例如图 5 所示,或者可以具有其中在材料和性能(厚度、孔隙率)方面不同的两种或更多种多孔树脂片层叠的结构。作为多层结构的实例,可优选地采用具有三层结构的隔板片,其中聚丙烯(PP)层层叠在聚乙烯(PE)层的全部两面上。此外,当使用其中两种或更多种孔隙率不同的多孔树脂片层叠的结构时,在优选的孔隙率范围内,多孔树脂片可被层叠,从而使例如靠近多孔耐热层 30 的一侧上的孔隙率较小。根据此方面,可以以更高的程度提供本发明的效果。此外,对于为卷绕电极体 80 设置的两个隔板片 40,可采用在材料和性能方面彼此不同的隔板片。

[0045] 在下文中,将描述多孔耐热层 30。本文中公开的非水电解质二次电池具有多孔耐热层,该多孔耐热层在正电极与隔板之间和/或在负电极与隔板之间包括无机填料。多孔耐热层 30 可以具有这样的性能:即使例如当电池内部由于内部短路而发热至高温(例如 150°C 或更高,典型地,200°C 或更高),多孔耐热层 30 也不会软化或熔化,并且可以保持其形状(允许轻微变形)。根据此处描述的实施例,多孔耐热层 30 被设置在负电极板片 20 与隔板片 40 之间(换言之,朝向负电极片 20 的负电极活性材料层 24 的位置)。例如,当制造电池时,诸如铜或铁的金属异物可能从外部(例如制造设备的构成部件)进入电池。当由于电池的充电而超过溶解电位时,进入的金属异物发生电离(例如,通过形成  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ ) 并洗脱到非水电解质中。如图 1 所示,当金属离子在负电极上还原并且在负电极上局域地沉淀时,金属离子可穿透隔板并导致内部短路。根据图 5 所示的实施例,即使当金属异物 1 像这样沉淀在负电极 20 的表面上时,由于可能施加到金属异物的应力可以适当地被分散和减小,因此能够适当地防止发生内部短路。

[0046] 多孔耐热层 30 典型地在隔板片 40、正电极片 10 或负电极片 20 的表面上形成。根据此处描述的实施例,多孔耐热层 30 在隔板片 40 的一侧的表面上形成。即使例如当在电池内(典型地,在电极体内)包含异物时,当隔板片和多孔耐热层被一体化时,可以适当地减小施加到异物的应力。这样,可以适当地防止发生可在电极体制备期间或在电池使用期间发生的内部短路,以及诸如电极体移位和翘曲的问题。像这样的多孔耐热层 30 包含在耐热和耐久性方面优良的无机填料,并且可通过将糊或浆料组合物施加到隔板片 40 的表面,然后干燥该组合物而制备,所述组合物是通过将无机填料和根据需要使用的材料分散在适当的溶剂中而获得的。作为溶剂,可使用任何水性溶剂或有机溶剂。例如,可使用水。

[0047] 尽管多孔耐热层 30 的孔隙率没有特别的限制,但是它可以为例如 20 体积% 或更大且 50 体积% 或更小。当多孔耐热层的孔隙率过大时,机械强度会不足。此外,当孔隙率过小时,离子渗透性会降低并导致电阻增加以及输入/输出特性降低。当孔隙率在上述范围内设定时,可适当地实现下面描述的孔隙率的比率(B/A)。此外,多孔耐热层 30 的孔隙率可根据组分材料、其混合比例、涂敷方法和干燥方法进行调整。

[0048] 根据本文中公开的技术,多孔耐热层的孔隙率 B 与隔板的孔隙率 A 的比率(B/A)为 0.3 或更大且 0.6 或更小(优选地为 0.3 或更大且 0.4 或更小)。当满足上述范围时,隔板以及与其相邻的多孔耐热层可以协同工作,如同缓冲材料,来对抗电池内的异物。即,具有高

孔隙率的隔板片 40 和具有小于隔板片的孔隙率的多孔耐热层 30 可以协作地逐步分散和减小可能施加到电池中的异物的应力。因此,可适当地防止异物穿透隔板片 40。

[0049] 尽管多孔耐热层 30 的厚度没有特别的限制,但是它通常为  $1\ \mu\text{m}$  或更大,优选地例如为  $2\ \mu\text{m}$  或更大(典型地,  $3\ \mu\text{m}$  或更大,优选地为  $5\ \mu\text{m}$  或更大)。当多孔耐热层 30 的厚度被设定为  $1\ \mu\text{m}$  或更大时,可以优选地防止内部短路发生,并且可以发挥高的短路阻止效果。进一步地,当多孔耐热层 30 的厚度被设定为  $2\ \mu\text{m}$  或更大时,当隔板关闭(熔化)时,可适当地防止熔化物进入电池的孔中。尽管厚度上限没有特别的限制,但是它通常为例如  $20\ \mu\text{m}$  或更小,优选地  $15\ \mu\text{m}$  或更小(典型地,  $10\ \mu\text{m}$  或更小)。当满足上述范围时,可在较高程度上组合优良的电池特性和可靠性(对电池中包含的异物的耐受性),并且可以在进一步更高的程度上发挥本发明的实施例的效果。

[0050] 本文中公开的多孔耐热层 30 至少包括无机化合物颗粒(无机填料)。尽管无机填料没有特别的限制,但是,可以使用例如以下材料中的一种或多种:铝化合物,例如氧化铝(氧化铝: $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化铝水合物(例如勃姆石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ));无机氧化物,例如氧化镁(氧化镁: $\text{MgO}$ )、二氧化硅(氧化硅: $\text{SiO}_2$ )、二氧化钛(氧化钛: $\text{TiO}_2$ )、二氧化锆(二氧化锆: $\text{ZrO}_2$ )和钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ );无机氮化物,例如氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )和氮化铝( $\text{AlN}$ );无机碳化物,例如碳化硅( $\text{SiC}$ );以及基于元素的材料,例如碳(C)、硅(Si)、铝(Al)和铁(Fe)。在这些材料当中,优选地使用铝化合物、氧化镁、二氧化硅、二氧化钛和二氧化锆,并且特别优选地采用氧化铝、勃姆石和氧化镁。这些化合物具有高熔点并且具有优良的耐热性。此外,这些化合物具有相对较高的莫氏硬度,并且在耐久性(机械强度)方面也优异。此外,由于这些材料相对便宜,因此可节省原材料费用。

[0051] 无机填料的形式没有特别的限制,例如可以是颗粒、纤维、板(薄片状)。此外,尽管无机填料的平均粒径没有特别的限制,但是考虑到可分散性,其典型地为  $5\ \mu\text{m}$  或更小,例如  $2\ \mu\text{m}$  或更小,优选地为  $1\ \mu\text{m}$  或更小。当无机填料的平均粒径被设定为  $1\ \mu\text{m}$  或更小时,可以以更高的程度提供本发明的效果。尽管平均粒径的下限没有特别的限制,但是考虑到可操作性,它通常为  $0.01\ \mu\text{m}$  或更大,典型地  $0.1\ \mu\text{m}$  或更大,并且例如可以为  $0.2\ \mu\text{m}$  或更大。备选地,可使用平均粒径为约  $0.5\ \mu\text{m}$  至  $5\ \mu\text{m}$  的薄片状无机填料。在基于由粒径分布测量(基于一般的激光衍射和光散射法)所测定的体积的粒径分布中,“平均粒径”在此表示对应于从细颗粒侧累计 50 体积%的粒径( $D_{50}$ 粒径,也称为中值粒径)。无机填料的粒径可根据诸如粉碎或筛分的方法而调整。

[0052] 尽管无机填料的比表面积没有特别的限制,但是优选地为  $1\text{m}^2/\text{g}$  至  $100\text{m}^2/\text{g}$  (例如  $1.5\text{m}^2/\text{g}$  至  $50\text{m}^2/\text{g}$ ,典型地,  $5\text{m}^2/\text{g}$  至  $20\text{m}^2/\text{g}$ )。作为此处的“比表面积”,采用 BET 比表面积。

[0053] 除了上面描述的无机填料之外,多孔耐热层 30 还可以包含一种或两种或更多种可以在一般的非水电解质二次电池中用作多孔耐热层的构成成分的材料。作为这种材料的实例,可以使用粘合剂和各种添加剂。作为粘合剂,除了可被包含在正电极活性材料层或负电极活性材料层的形成组合物中的粘合剂之外,还可以例如从以下各项中选择和使用一种或多种:包含丙烯腈作为共聚成分的橡胶,例如丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶(NBR)、丙烯腈-异戊二烯共聚物橡胶(NIR)和丙烯腈-丁二烯-异戊二烯共聚物橡胶(NBIR);包含丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯作为主要共聚成分的丙烯醛基聚合物;聚烯烃基聚合物,例如聚乙烯(PE);氟化聚合物,例如聚四氟乙烯(PTFE);以及纤维素基聚合物,例

如羧甲基纤维素(CMC)和甲基纤维素(MC)。在这些材料当中,以丙烯酸树脂作为基质的丙烯酸基聚合物具有很强的结合力,并且还具有电化学稳定性,因此是优选的。除了上面的材料之外,也可以适当地使用各种添加剂,例如增稠剂和分散剂。

[0054] 包含在整个多孔耐热层 30 中的无机填料的比率适当地被设定为约 50 质量%或更大,通常优选地被设定为 85 质量%至 99.8 质量%(例如,90 质量%至 99 质量%)。当使用粘合剂时,整个多孔耐热层 30 中的粘合剂的比率可以被设定为约 1 质量%至 10 质量%,通常优选地被设定为约 1 质量%至 5 质量%。

[0055] 在图 5 中所示的隔板片 40 中,在面对负电极片 20 的一侧的表面上形成多孔耐热层 30。然而,隔板片 40 并不限于这种配置,可以在面对正电极片 10 的一侧的表面上形成多孔耐热层 30。根据这种配置,例如即使在制造电池时从外部进入电池的金属异物由于电池充电而被电离,并且局域地沉淀在正电极 10(具体而言,正电极活性材料层 14)的表面上,也可以适当地阻止发生由于金属异物导致的内部短路。进一步地,不仅可以在隔板片 40 的一个表面上,而且可以在其两个表面上都形成多孔耐热层 30。在这种情况下,在面对正电极片 10 的一侧的表面与面对负电极片 20 的一侧的表面之间,多孔耐热层 30 的特性可以相同。例如,所包含的无机填料的类型、比率和孔隙率可以不同。

[0056] 在下文中,将描述电池外壳 50。作为电池外壳 50 的材料,例如,可使用诸如铝和钢的金属材料、诸如聚苯硫醚树脂和聚酰亚胺树脂的树脂材料。在这些材料中,从提高散热性和能量密度的观点看,可优选地采用重量相对轻的金属(例如铝和铝合金)。进一步地,外壳的形状(容器的外部形状)可以是例如圆形(圆柱、硬币和钮扣)、六面体(长方体和正方体)、袋形以及通过处理和修改这些形状而获得的形状。

[0057] 在下文中,将描述非水电解质。作为非水电解质,可优选地采用这样的溶液:其中在非水溶剂中溶解和分散载体盐。载体盐可以是例如锂盐、钠盐或镁盐,并且在锂离子二次电池中可以是锂盐。备选地,非水电解质可以通过在液体非水电解质中添加聚合物而获得的固体(典型地,所谓的凝胶)非水电解质。作为载体盐,可以适当地选择和采用与一般的非水电解质二次电池的载体盐相同的载体盐,并且可使用诸如  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  和  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  的锂盐。像这样的载体盐可以单独使用,或者以其两种或更多种的组合来使用。作为特别优选的载体盐,可使用  $\text{LiPF}_6$ 。进一步地,优选地制备非水电解质,以便载体盐的浓度可以在 0.7mol/L 至 1.3mol/L 的范围内。

[0058] 作为非水溶剂,可以在没有限制的情况下使用有机溶剂,例如各种碳酸酯、醚类、酯类、腈类、砜类和内酯类,它们在一般的非水电解质二次电池中用作非水电解质溶液。其特定实例包括碳酸亚乙酯(EC)、碳酸异丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)。这些非水溶剂可以单独使用,或者以其两种或更多种的组合来使用。此外,在非水电解质中,只要不严重破坏本发明的目的,便可以适当地添加各种添加剂。添加剂可以用于以下一个或多个目的:提高电池的输出性能、提高存储稳定性(在存储期间防止容量减小)、提高循环特性和提高初始充电/放电效率。添加剂的优选实例包括氟磷酸盐(典型地,二氟磷酸盐,例如二氟磷酸锂)、双草酸硼酸锂(LiBOB)、磷酸亚乙烯酯(VC)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)。

[0059] 本文中公开的非水电解质二次电池可以用于各种应用,并且其特征在于结合高电池性能和可靠性(对电池内的异物的耐受性)。因此,该非水电解质二次电池可优选地用于

其中需要高能量密度和输入 / 输出密度的应用, 或者用于其中需要高可靠性的应用。这些应用的实例可以是用于在车辆中安装的电动机的驱动源(驱动电源)。不特别限制车辆类型, 但实例包括插入式(plug-in)混合动力车辆(PHV)、混合动力车辆(HV)、电动车辆(EV)、电动卡车、摩托车、电动助力自行车、电动轮椅、电动火车。这些非水电解质二次电池可以以电池组的形式使用, 其中多个电池串联和 / 或并联连接。

[0060] 在下文中, 作为具体实施例, 研究了在与此处公开的结构对应的电池之间是否存在可靠性(对异物污染的耐受性)差异。这并非旨在将本发明限于像这样的具体实例。

[0061] 在下文中, 将通过实例 1 至实例 9 描述与隔板的孔隙率相关的研究(研究 I)。首先, 将描述正电极的制备。通过将作为正电极活性材料的  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2$  粉末(LNCM)、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)和作为导电剂的乙炔黑(AB)与 N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合, 使得这些材料的质量比可以为 LNCM:PVdF:AB=94:3:3, 并且固体内容物浓度可以为约 60 质量%, 制备用于形成正电极活性材料层的浆料组合物(正电极活性材料浆料)。通过辊涂方法将浆料以带状涂敷在厚度为约  $15\ \mu\text{m}$  的长铝箔(正电极集电体)的一面上, 使得基本重量可以为  $10\text{mg}/\text{cm}^2$ (固体内容物基准), 并且进行干燥(干燥温度:  $120^\circ\text{C}$ , 1 分钟), 从而形成厚度为约  $65\ \mu\text{m}$  的正电极活性材料层。使用辊式压制机对其进行轧制, 获得正电极片(总厚度:  $80\ \mu\text{m}$ )。

[0062] 接下来, 将描述负电极的制备。通过将作为负电极活性材料的天然石墨粉末(C)、作为粘合剂的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)和作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)与离子交换水混合, 使得这些材料的质量比可以为 C:SBR:CMC=98:1:1, 并且固体内容物浓度可以为约 45 质量%, 制备用于形成负电极活性材料层的浆料组合物(负电极活性材料浆料)。通过辊涂方法将浆料以带状涂敷在厚度为约  $10\ \mu\text{m}$  的长铜箔(负电极集电体)的一面上, 使得基本重量可以为  $7\text{mg}/\text{cm}^2$ (固体内容物基准), 并且进行干燥(干燥温度:  $120^\circ\text{C}$ , 1 分钟), 从而形成厚度为约  $80\ \mu\text{m}$  的负电极活性材料层。使用辊式压制机对其进行轧制, 获得负电极片(总厚度:  $90\ \mu\text{m}$ )。

[0063] 随后, 将描述电极体的制备。将具有密封件的引线(端子)附接到上面获得的正电极片和负电极片的每个未涂敷部分, 该引线由与集电体相同类型的金属制成。然后通过隔板将正电极片和负电极片设置为彼此相对, 制备电极体。作为隔板, 使用多孔片, 所述多孔片具有聚乙烯(PE)的单层结构, 并且具有表 1 中的实例 1 至实例 9 所示的特性(厚度、孔隙率)。这些多孔片各自具有约  $25\ \mu\text{m}$  的厚度和  $128^\circ\text{C}$  的关闭温度(PE 的软化温度)。每个电极体被容纳在层压膜(电池外壳)中, 并且从开口倒入非水电解质(此处为非水电解液)。作为非水电解液, 使用如下获得的非水电解液: 在包含体积比率为 EC:DMC:EMC=3:3:4 的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合溶剂中, 以  $1\text{mol}/\text{L}$  的浓度溶解作为载体盐的  $\text{LiPF}_6$ 。此后, 当抽成真空时, 通过对层压膜和引线的密封部分进行热焊接而气密密封开口, 形成根据实例 1 至实例 9 的非水电解质二次电池。根据实例 1 至实例 9 的非水电解质二次电池仅在隔板的孔隙率方面彼此不同。

[0064] [表 1]

[0065]

	隔板		异物直径 $\phi$ ( $\mu\text{m}$ )
	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	孔隙率 A (体积%)	
实例 1	25	50	125
实例 2		55	115
实例 3		60	100
实例 4		65	95
实例 5		70	65
实例 6		75	60
实例 7		80	60
实例 8		85	75
实例 9		90	85

[0066] 接下来,将描述异物短路测试。使用上面根据实例 1 至实例 9 制备的电池,进行异物短路测试。具体而言,首先使用 SUS (钢用不锈钢) 限制板和夹具将制备好的非水电解质二次电池夹在中间,并且在电池上加载约 0.1MPa 的压力(重量)。然后,以 1/5C 的充电速度,进行充电直到 4.2V。进一步,在恒定电压下,进行充电以使充电速度为初始电流值的 1/10。接下来,在干燥气氛中拆开充电之后的电池,将电极体从电池外壳中取出。在电极体的内部和负电极的表面上,插入小铁片作为金属异物,并且以与上面相同的方式使用这种电极体形成非水电解质二次电池。然后,在再次使用限制板和夹具将非水电解质二次电池夹在中间之后,加载压力,并且测量电池电压。当电池电压降低 1V 或更大时(即,当降低至 3.2V 或更小时),判定发生内部短路,测试停止。顺便提及,插入电极体中的金属异物(铁)具有 140  $\mu\text{m}$  的初始直径  $\phi$  和 10  $\mu\text{m}$  的厚度。当未观察到内部短路时,顺次减小异物的直径  $\phi$ ,并且重复测试直到发生内部短路。在图 6 和表 1 中的“异物直径  $\phi$ ”列中示出发生内部短路时的异物直径  $\phi$ 。

[0067] 如表 1 和图 6 所示,发现当隔板的孔隙率被设定为 70 体积%至 80 体积%时,即使当在电池中(典型地,在电极活性材料的表面上)包含直径  $\phi$  为 70  $\mu\text{m}$  或更小的细小(或边缘尖锐)异物时,也可以适当地分散和减小施加到异物的应力。由此,表明当隔板的孔隙率被设定为 70 体积%至 80 体积%时,可以实现具有高可靠性(对异物污染的耐受性)的电池。

[0068] 在下文中,将通过实例 10 至实例 19 描述与孔隙率 B 的比率(B/A)相关的研究(研究 II)。首先,将描述具有多孔耐热层的隔板的制备。首先,制备用于形成多孔耐热层的耐热层形成浆料。具体而言,通过将作为无机填料的氧化铝(平均粒径:1  $\mu\text{m}$ , BET 比表面积:18 $\text{m}^2/\text{g}$ )、作为粘合剂的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)和作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)与离子交换水混合,使得这些材料的重量比为氧化铝:SBR:CMC=97:2:1,制备用于形成耐热层的浆料组合物(耐热层形成浆料)。当制备这种浆料时,使用超声波分散器(M Technique Co., Ltd. 制造, Clair Mix),在 15,000rpm 下 5 分钟的条件下进行作为预分散的混合和搅拌,并且在 20,000rpm 下 15 分钟的条件下进行作为真分散的混合和搅拌。

[0069] 接下来,在根据实例 5 的隔板片(即,具有 25  $\mu\text{m}$  的平均厚度和 70 体积%的孔隙率

的隔板片)的一面,根据一般的凹版涂敷方法,涂敷上面制备的耐热层形成浆料。在涂敷中,使用具有 #100 条线 / 英寸的凹版线数量和 19.5ml/cm<sup>2</sup>的墨保留量的凹版辊,并且涂敷条件被设定为涂敷速度为 3m/ 分钟,凹版辊速度为 3.8m/ 分钟,凹版速度 / 涂敷速度比率为 1.27。对涂敷之后的隔板进行干燥(干燥温度 :120℃,1 分钟)。在隔板片的一面,形成具有约 5 μm 平均厚度和 7 体积 % 的孔隙率的多孔耐热层,从而制备隔板片(实例 10)。以相同方式,通过调整浆料的粘度和涂敷量,制备被设置有具有表 2 的实例 11 至实例 19 中示出的孔隙率的多孔耐热层的隔板片(实例 11 至实例 19)。

[0070] 接下来,将描述电极体的制备。以与实例 1 至实例 9 相同的方式制备非水电解质二次电池(实例 10 至实例 19),但将隔板设置为使多孔耐热层与负电极活性材料层彼此相对(即,顺序为负电极、多孔耐热层、隔板和正电极),并且进行异物短路测试。在图 7 和表 2 中的“异物直径 φ”列中示出发生内部短路时的异物直径 φ。

[0071] [表 2]

[0072]

	隔板		多孔耐热层			B/A	异物直径 φ (μm)
	厚度 (μm)	孔隙率 A (体积 %)	厚度 (μm)	孔隙率 B (体积 %)	填料粒径		
实例 10	25	70	5	7	1.0	0.1	78
实例 11				14		0.2	65
实例 12				21		0.3	31
实例 13				28		0.4	30
实例 14				31.5		0.45	32
实例 15				35		0.5	32
实例 16				38.5		0.55	33
实例 17				42		0.6	33
实例 18				45.5		0.65	50
实例 19				49		0.7	60

[0073] 如表 2 和图 7 所示,发现当 B/A 被设定为 0.3 至 0.6 (特别优选为 0.3 至 0.4)时,

即使当在电池中(典型地,在电极活性材料层的表面上)包含具有例如 50 μm 或更小(例如,约 30 μm 至 50 μm)的直径  $\phi$  的细小金属异物时,也可以适当地分散和减小施加在异物上的应力。由此,表明当多孔耐热层的孔隙率 B 与隔板的孔隙率 A 的比率(B/A)被设定为 0.3 至 0.6 时,可以实现具有高可靠性(对异物污染的耐受性)的电池。

[0074] 在下文中,将描述实例 20 至实例 27 的与无机填料的平均粒径相关的研究(研究 III)。以与实例 10 至实例 19 相同的方式制备非水电解质二次电池(实例 21、实例 23、实例 25 和实例 27),但在研究 II 中:当制备具有多孔耐热层的隔板时,使用具有表 3 中所示的平均粒径的无机填料;并且在电极体中和负电极的表面上预先设置金属异物(具有 100 μm 的直径  $\phi$  和 10 μm 的厚度的小铁片)。此外,根据研究 I 制备与实例 21、实例 23、实例 25 和实例 27 对应并且没有多孔耐热层的非水电解质二次电池(实例 20、实例 22、实例 24 和实例 26)。然后对根据实例 20 至实例 27 的非水电解质二次电池进行异物短路测试,并且比较它们的结果。具体而言,将电压计与所制备的电池的正电极和负电极的端子连接之后,通过两个限制板将电池夹在中间,并且使用压力机施加逐渐增加的压力(负载)。通过记录加载重量以及正电极与负电极之间的电压变化,获得在正电极与负电极之间形成导电时的重量作为“短路强度”。在图 8 中示出结果。顺便提及,图 8 中的“无 HRL”表明在电池内部没有设置多孔耐热层,“有 HRL”表明在电池中(此处,在隔板上)设置有多孔耐热层。此外,多孔耐热层中的无机填料的平均粒径被示出为“粒径”。

[0075] [表 3]

[0076]

	隔板		多孔耐热层			B/A
	厚度 (μm)	孔隙率 A (体积 %)	厚度 (μm)	孔隙率 B (体积 %)	填料的 粒径	
实例 21	25	75	5	35	0.5	0.47
实例 23					1.0	
实例 25					1.5	
实例 27					2.0	

[0077] 如图 8 所示,发现当无机填料的平均粒径被设定为 1 μm 或更小(特别优选为 0.2 μm 至 0.7 μm)时,可以进一步分散和减小施加到进入电池的异物的应力,并且可以进一步适当地阻止内部短路发生。由此,表明当在多孔耐热层中包含的无机填料的平均粒径被设定为 1 μm 或更小时,可以以更高的程度发挥本发明的效果,并且可以实现具有更高短路强度且可靠性(对异物污染的耐受性)优良的电池。

[0078] 尽管上面详细描述了本发明的具体实例,但这些仅是实例,并且本发明并不限于这些实例。

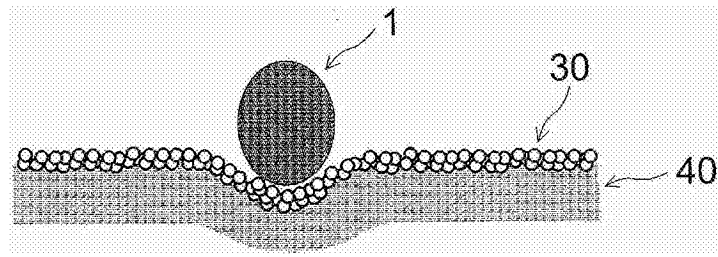


图 1

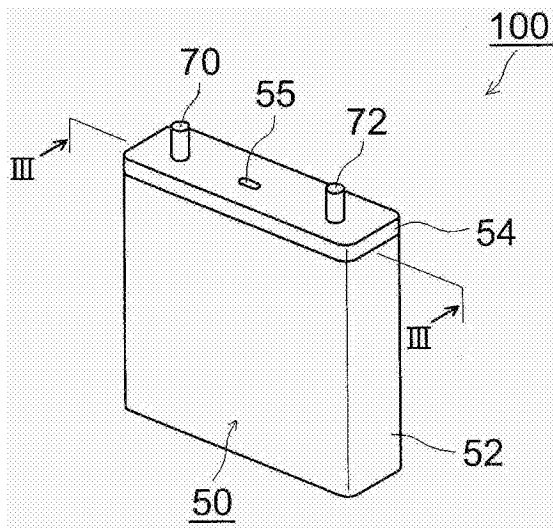


图 2

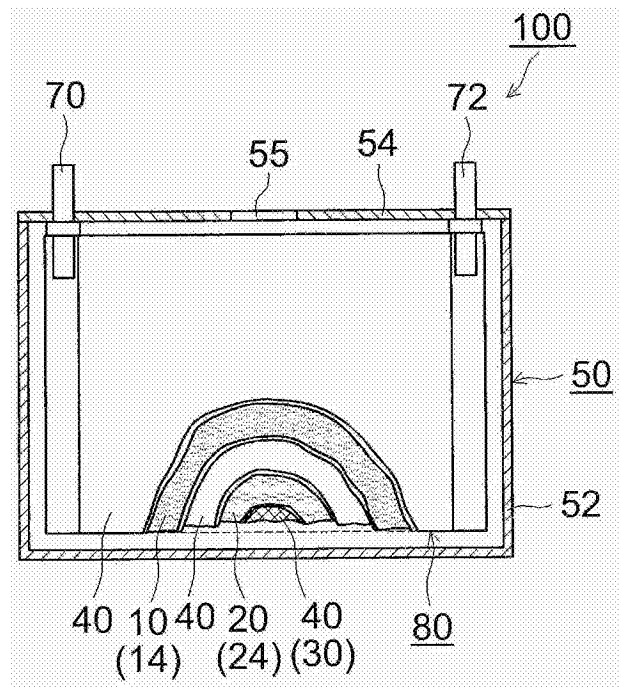


图 3



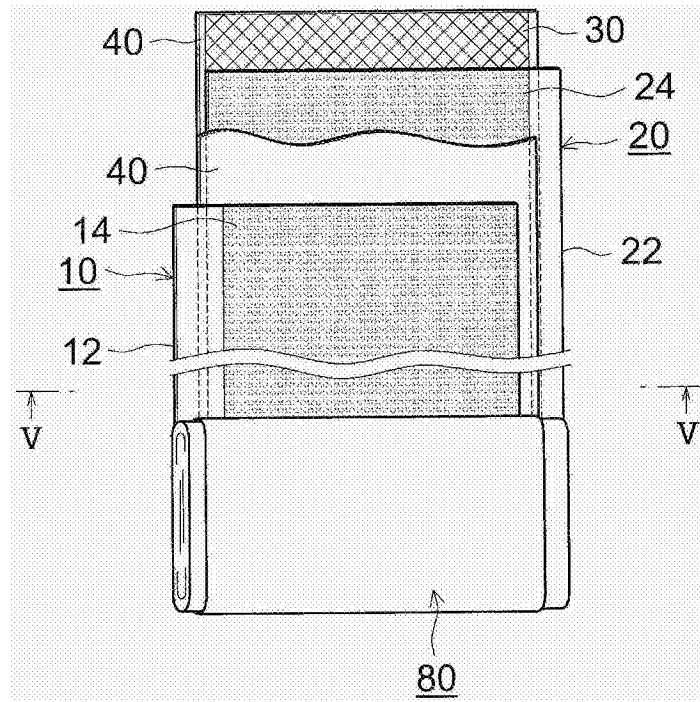


图 4

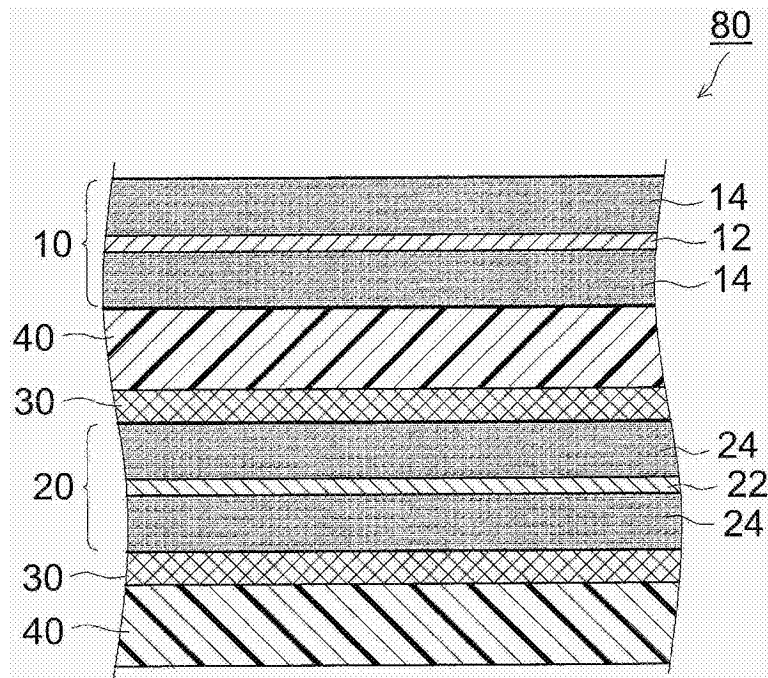


图 5

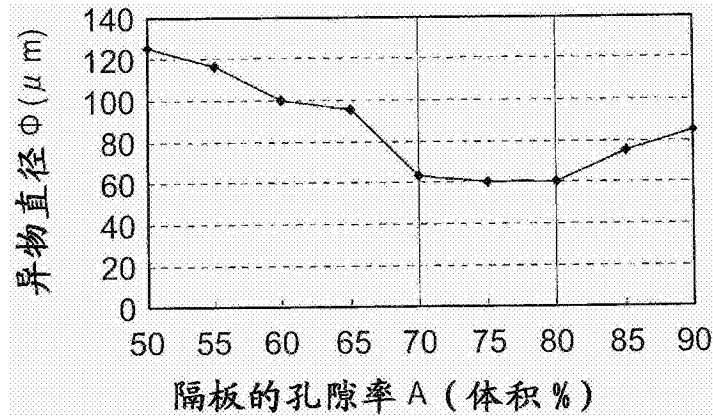


图 6

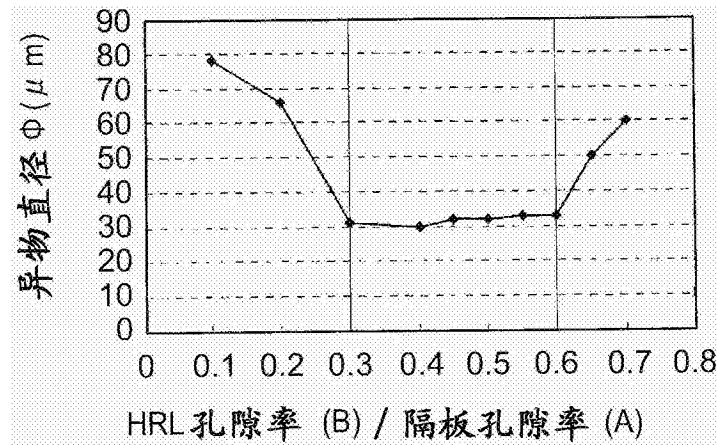


图 7

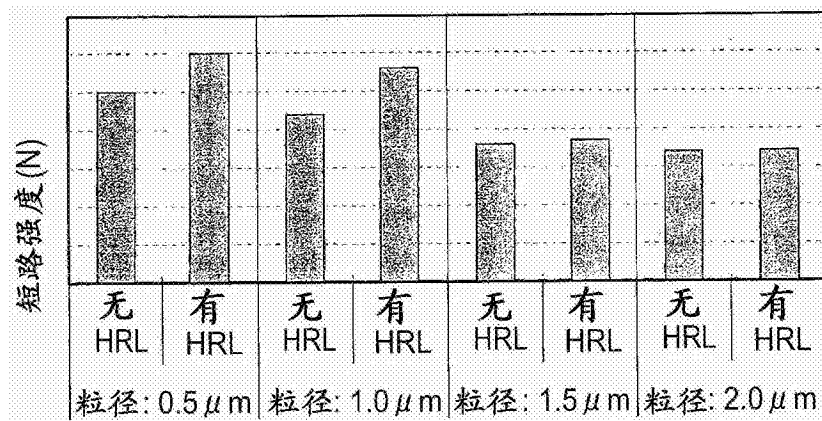


图 8