



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103947010 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201280057398.1

(22)申请日 2012.10.31

(30)优先权数据

2011-257657 2011.11.25 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/078161 2012.10.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/077162 JA 2013.05.30

(73)专利权人 日产自动车株式会社

地址 日本神奈川县

(72)发明人 齐藤治之 宫竹一希 村松宏信

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 张劲松

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

H01G 11/52(2006.01)

(56)对比文件

US 2006/0078791 A1,2006.04.13,
JP 特开2010-055942 A,2010.03.11,
JP 特开2011-165660 A,2011.08.25,
JP 特开2011-065849 A,2011.03.31,
JP 特开2011-65850 A,2011.03.31,
JP 特开2011-108516 A,2011.06.02,

审查员 张红万

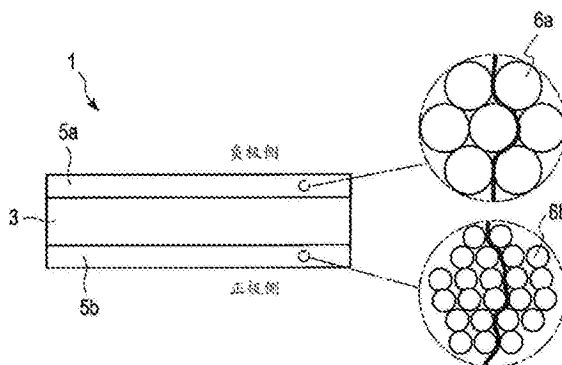
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

电气设备用隔板及使用其的电气设备

(57)摘要

电气设备用隔板(1)包括多孔性基体层(3)和形成于多孔性基体层(3)的各面的、含有陶瓷粒子及粘结剂的第一及第二陶瓷层(5a、5b),以第一陶瓷层(5a)的比表面积小于第二陶瓷层(5b)的比表面积,第一陶瓷层(5a)位于电气设备的负极侧的方式被使用。



1. 一种电气设备用隔板,其特征在于,包括多孔性基体层和含有陶瓷粒子和粘结剂的第一及第二陶瓷层,所述第一及第二陶瓷层分别形成于所述多孔性基体层的上面及下面,并以所述第一陶瓷层的比表面积小于所述第二陶瓷层的比表面积,所述第一陶瓷层位于电气设备的负极侧的方式被使用。

2. 如权利要求1所述的电气设备用隔板,其中,所述第一陶瓷层的比表面积为 $10\sim 21\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 如权利要求2所述的电气设备用隔板,其中,所述第一陶瓷层的比表面积为 $10\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ 。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的电气设备用隔板,其中,所述第二陶瓷层的比表面积为 $30\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 。

5. 如权利要求1~3中任一项所述的电气设备用隔板,其中,所述第一及第二陶瓷层分别独立,并含有选自由氧化铝、二氧化硅、硅酸铝、氧化锆、氧化铈和二氧化钛构成的组中的至少一种。

6. 如权利要求1~3中任一项所述的电气设备用隔板,其中,所述陶瓷粒子的形状为选自由球状、针状及柱状构成的组中的至少一种。

7. 如权利要求1~3中任一项所述的电气设备用隔板,其中,用式 $R = \text{第二陶瓷层的厚度}(\mu\text{m}) / \text{第一陶瓷层的厚度}(\mu\text{m})$ 表示的陶瓷层的厚度之比R的值为 $1\sim 3$ 。

8. 一种电气设备,包括权利要求1~3中任一项所述的隔板。

电气设备用隔板及使用其的电气设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电气设备用隔板。

背景技术

[0002] 近年来,混合动力汽车(HEV)、电动汽车(EV)及燃料电池汽车的研究开发日益推进,其一部分已经投入生产销售。这些汽车也被称为电动车辆,由于对于环境考虑的增强及燃费高而受到关注。电动车辆中,能够进行充电及放电的电源装置是必不可少的。作为该电源装置,使用锂离子二次电池或镍氢二次电池等二次电池、或者包含双电层容量器的电气设备。特别是就锂离子二次电池而言,由于其能量密度高及对于反复充放电的耐久性高,适合用于电动车辆。

[0003] 例如,将锂离子二次电池应用于电动车辆时,需要使锂离子二次电池具有高输出化及高容量化。作为高输出化和高容量化的实现方法,可以举出锂离子二次电池的大型化及层叠化。但是,对于该方法而言,在锂离子二次电池的制造工序中,有时异物会混入隔板内。作为产生这种异物混入的原因,起因是锂离子二次电池用隔板通常由多孔性基体构成,以便能够传导离子。即,由于多孔性基体为多孔构造,因此,孔多异物容易混入。作为可能混入的异物,例如,可以举出枝晶或制造工序中产生的源自金属箔的金属片等。若隔板中混入异物,则还可能发生短路,从安全性的观点来看,需要防止异物的混入。

[0004] 于是,近年来,为了解决上述问题,正在进行陶瓷隔板的研究开发。陶瓷隔板是在多孔性基体的表面形成有含有陶瓷粒子和粘结剂的陶瓷层的隔板。若在陶瓷隔板的表面形成有陶瓷层,则能够防止异物混入多孔性基体的孔中。

[0005] 专利文献1中公开了一种非水系二次电池用隔板,其在具有微多孔膜的热塑性树脂(多孔性基体)的单面或两面层叠有含有无机填料(陶瓷粒子)的耐热性多孔层。

[0006] 专利文献1:(日本)特开2010-55942号公报

[0007] 但是,专利文献1的非水系二次电池用隔板,电池的耐久性会随着使用而降低,这种情况已经得到证实。即,与应用不含陶瓷层的隔板的情况相比较,将陶瓷隔板应用于电气设备的情况下,电气设备的循环特性降低。另外,已经证实,因应用的陶瓷隔板的陶瓷层的形态不同,有时电气设备的输出特性会降低。

发明内容

[0008] 于是,本发明的目的在于,提供一种所应用的电气设备的循环特性优异,能够抑制输出特性的降低的电气设备用隔板。

[0009] 本发明第一方式的电气设备用隔板,包括多孔性基体层和形成于多孔性基体层的各面的、含有陶瓷粒子和粘结剂的第一及第二陶瓷层,以第一陶瓷层的比表面积小于第二陶瓷层的比表面积,第一陶瓷层位于电气设备的负极侧的方式而被使用。

附图说明

[0010] 图1是示意性表示本发明一实施方式的电气设备用隔板的概略图；

[0011] 图2是示意性表示本发明一实施方式的非双极型层叠型锂离子二次电池的整体构造的剖面概略图。

[0012] 符号说明

[0013] 1:电气设备用隔板

[0014] 3:多孔性基体层

[0015] 5a、5b:陶瓷层

[0016] 6a、6b:陶瓷粒子

[0017] 10:锂离子二次电池

具体实施方式

[0018] 本发明的一实施方式涉及电气设备用隔板(下面,也称为“陶瓷隔板”),其包括多孔性基体层以及形成于多孔性基体层的各面的第一及第二陶瓷层。此时,其特征在于,电气设备用隔板以第一陶瓷层的比表面积小于第二陶瓷层的比表面积,第一陶瓷层位于电气设备的负极侧的方式而被使用。

[0019] 下面,参照附图,说明本实施方式,本发明的技术范围应该基于请求范围记载来决定,并不仅限于以下实施方式。另外,为了便于说明,有时附图的尺寸比例被夸大,与实际比例不同。

[0020] [电气设备用隔板]

[0021] 图1是示意性表示本发明一实施方式的电气设备用隔板的概略图。根据图1,本实施方式的电气设备用隔板1是在由聚乙烯(PE)构成的多孔性基体层3的上面和下面,分别形成有第一陶瓷层5a和第二陶瓷层5b而构成。第一陶瓷层5a含有作为陶瓷粒子6a的 α -氧化铝粒子和作为粘结剂的羟甲基纤维素(CMC)。第二陶瓷层5b含有作为陶瓷粒子6b的 θ -氧化铝粒子和作为粘结剂的CMC。第一陶瓷层5a的比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$,第二陶瓷层5b的比表面积为 $34\text{m}^2/\text{g}$ 。即,第一陶瓷层5a的比表面积小于第二陶瓷层5b的比表面积。另外,第一陶瓷层5a的厚度为 $3.95\mu\text{m}$,第二陶瓷层5b的厚度为 $7.68\mu\text{m}$,用式 $R = \text{第二陶瓷层的厚度}(\mu\text{m}) / \text{第一陶瓷层的厚度}(\mu\text{m})$ 表示的陶瓷层的厚度之比R的值为1.9。另外,第一陶瓷层5a以位于电气设备的负极侧的方式而使用,第二陶瓷层5b以位于电气设备的正极侧的方式使用。另外,多孔性基体层3为孔隙率55%的微多孔膜,隔板的总膜厚为 $27.63\mu\text{m}$ 。在本说明书中,“陶瓷层的比表面积”是指整个陶瓷层所具有的比表面积。如图1所示,若陶瓷层的比表面积较小,则陶瓷粒子间的空隙变小,离子难以传导。另一方面,若陶瓷层的比表面积较大,则陶瓷粒子间的空隙变大,离子容易传导。另外,在本说明书中,“陶瓷粒子的比表面积”是指一个陶瓷粒子所具有的比表面积。另外,比表面积的测量采用实施例中记载的方法。

[0022] 根据图1的电气设备用隔板,能够提供所应用的电气设备的循环特性优异,能够抑制输出特性降低的陶瓷隔板。

[0023] 作为应用陶瓷隔板的电气设备的循环特性降低的原因,一般认为是由于陶瓷粒子作为催化剂起作用而引起的电解液成分的分解。该电解液成分的分解依赖于电位而产生,特别是在负极侧区域的电位下容易产生。另一方面,正极侧区域不易产生电解液成分的分解,几乎不成问题。因此,认为是,通过抑制负极侧电解液成分的分解反应,来提供所应用的

电气设备的循环特性优异的电气设备用陶瓷隔板。根据图1的电气设备用隔板,容易产生电解液成分的分解反应的负极侧的陶瓷层(第一陶瓷层)的比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$,陶瓷层的比表面积较小。即,由于陶瓷粒子间的空隙较小,应用于电气设备时,陶瓷粒子与电解液成分的接触减少,不易产生电解液成分的分解。其结果是,应用本实施方式的陶瓷隔板的电气设备的循环特性优异。

[0024] 为了使以锂离子二次电池为代表的电气设备具有高输出化及高容量化,例如,在欲使其大型化的情况下,电位产生更大的偏差,可能在局部进行电解液成分的分解反应。因此,在大型化的电气设备使用陶瓷隔板的情况下,电解液成分的分解引起的循环特性的降低更加显著。但是,本实施方式的陶瓷隔板即使电气设备大型化,在应用于电气设备时,电解液成分与陶瓷粒子的接触减少的情况也不会改变,能够提供循环特性优异的电气设备。因此,所应用的电气设备越是大型化,本实施方式的陶瓷隔板越能够发挥发明效果。

[0025] 另外,作为应用陶瓷隔板的电气设备的输出特性降低的原因,一般认为是因为离子传导降低。特别是,如上所述,若为了减少与电解液成分的接触,使用陶瓷层的比表面积小的陶瓷隔板,则离子难以传导,虽然得到了优异的循环特性,但输出特性可能降低。但是,根据图1的电气设备用隔板,以位于正极侧的方式使用的陶瓷层(第二陶瓷层)的比表面积为 $34\text{m}^2/\text{g}$,陶瓷层的比表面积大于第一陶瓷层。即,陶瓷粒子间的空隙较大,因此,应用于电气设备时,正极与陶瓷隔板所保持的电解液的接触增多。其结果是,进一步促进了正极的反应,从正极释放出来的锂离子增加。这样一来,即使在第一陶瓷层中离子传导降低,从正极释放出来的大量锂离子也会弥补该离子传导的降低,能够抑制输出特性降低。

[0026] 由此,本实施方式的电气设备用隔板,通过使第一陶瓷层的比表面积小于第二陶瓷层的比表面积,所应用的电气设备的循环特性优异,能够抑制输出特性降低。

[0027] 下面,详细说明本实施方式的电气设备用隔板的各结构。

[0028] [多孔性基体层]

[0029] 多孔性基体层在电气设备中确保正极和负极间的离子传导。从安全性的观点来看,优选含有可赋予陶瓷隔板所谓的关闭功能的成分。

[0030] 多孔性基体层的材料没有特别限定,可使用公知的材料。例如,可以举出:聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚醋酸乙烯(PVAc)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚偏氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚砜(PSF)、聚醚砜(PES)、聚醚醚酮(PEEK)、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、酚醛树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、醇酸树脂及聚氨酯。其中,从赋予隔板关闭功能的观点来看,优选含有熔融温度为 $100\sim 250^\circ\text{C}$ 的PE、PP、或将乙烯和丙烯作为单体单元进行共聚合而得到的共聚物(乙烯-丙烯共聚物)。另外,也可以层叠上述材料形成多孔性基体层。例如,可以举出:PP/PE/PP三层构造的多孔性基体层。根据该层叠而成的多孔性基体层,在电池温度到达PE熔点即 130°C 的情况下产生关闭。而且,即使万一电池温度在关闭后继续上升,在到达PP熔点即 170°C 之前也不会发生熔毁,因此,能够防止达到全面短路的程度。

[0031] 多孔性基体层的形状没有特别限定,可以举出织物、无纺布及微多孔膜。为了确保多孔性基体层的高离子传导性,多孔性基体层的形状优选高孔隙率多孔构造,从提高电池性能的观点来看,多孔性基体层的形状优选微多孔膜。另外,多孔性基体层的孔隙率优选 $40\sim 85\%$ 。孔隙率为 40% 以上的情况下,能够得到充分的离子传导性。另一方面,孔隙率为

85%以下的情况下,能够维持多孔性基体层的强度。另外,假设树脂的真密度为 $D1(g/cm^3)$,树脂多孔体的视密度为 $d1(g/cm^3)$ 的情况下,通过下式计算孔隙率。

[0032] 孔隙率(%) = $\{(D1 - d1)/D1\} \times 100$

[0033] 上述多孔性基体层可通过公知的方法制造。例如,可以举出:制造微多孔膜的延伸开孔法及相分离法以及制造无纺布的电场纺丝法等。

[0034] 多孔性基体层的厚度没有特别限制,优选为 $10 \sim 25\mu m$,更优选为 $12 \sim 20\mu m$ 。

[0035] [陶瓷层]

[0036] 陶瓷层必须采用以位于电气设备的负极侧的方式使用的第一陶瓷层和以位于电气设备的正极侧的方式使用的第二陶瓷层这两层,均含有陶瓷粒子和粘结剂。通过使该第一陶瓷层的比表面积小于第二陶瓷层的比表面积,在应用于电气设备时,电气设备的循环特性优异,能够抑制输出特性降低。另外,在专利文献1中记载的非水系电池用隔板的优选实施方式中,记载了无机填料的比表面积为 $4 \sim 200m^2/g$ 的情况。但是,专利文献1中所记载的比表面积为无机填料的比表面积(“陶瓷粒子的比表面积”),与着眼于“陶瓷层的比表面积”的本发明不同。另外,专利文献1中的无机填料的比表面积的规定是考虑阻燃性、成型性、涂膜强度及成本的观点而得出的,均为能够普遍考虑到的事项。另外,专利文献1中记载,非水系电池用隔板也可以仅在热塑性树脂的单面形成含有无机填料的耐热性多孔性层。因此,专利文献1未提及任何关于使构成隔板的陶瓷层的比表面积在各面设定为不同值的内容。

[0037] 第一陶瓷层的比表面积没有特别限定,优选为 $10 \sim 21m^2/g$,更优选为 $10 \sim 18m^2/g$,进一步优选为 $10 \sim 15m^2/g$ 。若第一陶瓷层的比表面积为 $10m^2/g$ 以上,则不会过度抑制离子传导,输出特性不会过度降低,因此,被优选。另外,若第一陶瓷层的比表面积为 $21m^2/g$ 以下,则能够得到充分的循环特性,因此,被优选。

[0038] 第二陶瓷层的比表面积没有特别限定,优选为 $30 \sim 100m^2/g$ 。若第二陶瓷层的比表面积为 $30m^2/g$ 以上,则应用于电气设备时,正极活性物质与电解液能够充分接触,因此,被优选。另外,若第二陶瓷层的比表面积为 $100m^2/g$ 以下,则第二陶瓷层中不会存在过剩的空隙,因此,能够防止异物混入,被优选。

[0039] 陶瓷层的比表面积的值能够通过适当改变陶瓷层中可能含有的结构元件进行调节,具体而言,能够通过改变陶瓷粒子的种类、粒径、比表面积;粘结剂的种类、添加量;其它陶瓷层所含有的添加剂等进行调节。例如,若陶瓷层使用粒径大的陶瓷粒子,则可减小陶瓷层的比表面积。另外,若增加粘结剂的添加量,则可减小陶瓷层的比表面积。

[0040] 陶瓷层的孔隙率没有特别限制,第一陶瓷层的孔隙率优选为 $40 \sim 70\%$,更优选为 $50 \sim 60\%$ 。另一方面,第二陶瓷层的孔隙率优选为 $70 \sim 90\%$,更优选为 $75 \sim 85\%$ 。将陶瓷粒子的真密度设为 $D2(g/cm^3)$,将陶瓷层的视密度设为 $d2(g/cm^3)$ 时,通过下式计算孔隙率。

[0041] 孔隙率(%) = $\{(D2 - d2)/D2\} \times 100$

[0042] 陶瓷层的厚度没有特别限制,第一陶瓷层的厚度优选为 $2 \sim 7\mu m$,更优选为 $2 \sim 4\mu m$ 。另一方面,第二陶瓷层的厚度优选为 $3 \sim 10\mu m$,更优选为 $4 \sim 8\mu m$ 。另外,第一陶瓷层和第二陶瓷层的厚度优选为用式: $R = \text{第二陶瓷层的厚度}(\mu m) / \text{第一陶瓷层的厚度}(\mu m)$ 表示的陶瓷层的厚度之比 R 的值为 $1 \sim 3$ 。若 R 的值在 $1 \sim 3$ 的范围内,则第一及第二陶瓷层的机械强度不会有大的差异,因此,在电气设备的制造工序中隔板不易卷曲,故被优选。

[0043] (陶瓷粒子)

[0044] 陶瓷粒子为陶瓷层的结构元件,防止在制造工序中异物混入隔板内。

[0045] 陶瓷粒子没有特别限定,可以使用公知的陶瓷粒子。例如,可以举出:二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、硅酸铝($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;此时, SiO_2 和 Al_2O_3 的摩尔比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比)为1~1000。)、氧化锆(ZrO_2)、二氧化铈(CeO_2)及二氧化钛(TiO_2)。这些陶瓷粒子可以单独使用或组合两种以上使用。另外,第一及第二陶瓷层可以使用种类或组成各自不同的陶瓷粒子。例如,氧化铝的种类有晶体结构不同的 α -氧化铝、 θ -氧化铝、 γ -氧化铝等,在粒径一定的情况下,这些陶瓷粒子的比表面积不同。另外,能够通过适当调节陶瓷粒子中的这些多种陶瓷粒子的存在比例,调节陶瓷粒子的比表面积。例如,含有 α -氧化铝和 θ -氧化铝的 α , θ -混合氧化铝,通过调节其存在比例,可以得到各种值的比表面积。

[0046] 陶瓷粒子的比表面积没有特别限制,可以使用任意比表面积的陶瓷粒子。第一陶瓷层用陶瓷粒子的比表面积优选为 $5\sim 23\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $5\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ 。另一方面,第二陶瓷层用陶瓷粒子的比表面积优选为 $50\sim 100\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $50\sim 70\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0047] 陶瓷粒子的粒径没有特别限制,可以使用任意粒径的陶瓷粒子。第一陶瓷层用陶瓷粒子的粒径优选为 $0.1\sim 10\mu\text{m}$,更优选为 $0.3\sim 5\mu\text{m}$ 。另一方面,第二陶瓷层用陶瓷粒子的粒径优选为 $0.1\sim 10\mu\text{m}$,更优选为 $0.5\sim 8\mu\text{m}$ 。

[0048] 陶瓷粒子的形状没有特别限定,可以使用公知的形状的陶瓷粒子。例如,可以举出:球状、椭圆状、针状、圆柱状或多棱柱状等柱状、棒状、板状及盘状。本实施方式的陶瓷隔板可以通过在多孔性基体层上涂布陶瓷层并固化而制作。固化时产生应力,有时陶瓷隔板会卷曲。因此,优选使用能够分散产生的应力的形状的陶瓷粒子。从该观点来看,陶瓷粒子的形状优选为选自由球状、针状和柱状构成的组中的至少一种。

[0049] 另外,根据使用的陶瓷粒子不同,对电解液成分的催化作用和分解反应适合的电位等也可以不同。但是,不管使用哪种陶瓷粒子,通常,陶瓷隔板应用于电气设备时,电气设备的循环特性都会降低。

[0050] (粘结剂)

[0051] 粘结剂为陶瓷层的结构元件,具有粘接相邻的陶瓷粒子彼此、及粘接陶瓷粒子与多孔性基体层的功能。

[0052] 粘结剂没有特别限定,可以使用公知的粘结剂。例如,可以举出:羟甲基纤维素(CMC)、聚丙烯腈、纤维素、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚氯乙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、聚偏氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚氟乙烯(PVF)、丙烯酸甲酯。它们可以单独使用,或组合两种以上使用。这些粘结剂中,优选羟甲基纤维素(CMC)和聚偏氟乙烯(PVdF)。

[0053] 粘结剂的添加量没有特别限制,优选的是,以陶瓷层与多孔性基体层的单位重量之比(陶瓷层单位重量/多孔性基体层单位重量)的值为 $0.8\sim 3$ 、优选为 $1\sim 2$ 的方式添加粘结剂。另外,单位重量是指每 1m^2 的重量(g),单位重量的单位为 $[\text{g}/\text{m}^2]$ 。因此,陶瓷层单位重量的值除以多孔性基体层单位重量的值而得到的单位重量比没有单位。

[0054] 从提高电池性能的观点来看,优选本实施方式的电气设备用隔板的总膜厚较薄。具体而言,隔板的总膜厚优选为 $10\sim 40\mu\text{m}$,更优选为 $20\sim 30\mu\text{m}$ 。在总膜厚为 $10\mu\text{m}$ 以上的情况下,能够确保隔板的强度。另一方面,在总膜厚为 $40\mu\text{m}$ 以下的情况下,能够形成紧凑的电池。

另外,在多孔性基体层与陶瓷层之间也可以夹有其它层,只要能够得到所要求的效果,这样的实施方式也属于本发明的技术范围。在包括这种第三层的情况下,总膜厚是包括该第三层在内的厚度。

[0055] 作为具体的陶瓷隔板的制造方法,例如,在多孔性基体层上涂布陶瓷粒子及将粘结剂分散于溶剂中而得到的溶液,除去上述溶剂,从而能够制造隔板。

[0056] 此时使用的溶剂没有特别限制,可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲基甲酰胺、环己烷、己烷、水等。采用聚偏氟乙烯(PVdF)作为粘结剂的情况下,优选使用NMP作为溶剂。除去溶剂的温度没有特别限制,可根据使用的溶剂适当设定。例如,使用水作为溶剂的情况下,为50~70℃,使用NMP作为溶剂的情况下,为70~90℃。也可以根据需要在减压下进行溶剂的除去。另外,也可以不完全除去溶剂,而是残留一部分。

[0057] [电气设备(锂离子二次电池)]

[0058] 本发明的电气设备用隔板具有上述性质,因此,可用于锂离子二次电池或镍氢二次电池等二次电池及包括双电层电容器的电气设备。特别适合用于能量密度高,对反复充放电的耐久性高的锂离子二次电池。

[0059] 图2表示示意性表示本发明的一实施方式的非双极型的层叠型锂离子二次电池的整体构造的剖面概略图。如图2所示,本实施方式的锂离子二次电池10具有实际进行充放电反应的大致矩形的发电元件17密封于作为电池外包装材料的层叠膜22的内部的构造。具体而言,具有使用高分子-金属复合层叠膜作为电池外包装材料,将其周边部全部通过热熔接进行接合,从而收纳并密封发电元件17的结构。

[0060] 发电元件17具有将在负极集电体11的两面(发电元件的最下层用及最上层用时仅为单面)配置有负极活性物质层12的负极、电解质层13、在正极集电体14的两面配置有正极活性物质层15的正极层叠而成的结构。具体而言,使一个负极活性物质层12和与其相邻的正极活性物质层15隔着电解质层13而对向,依次层叠有负极、电解质层13、正极。

[0061] 由此,相邻的负极、电解质层13及正极构成一个单电池层16。因此,也可以说本实施方式的锂离子二次电池10具有通过多个单电池层16层叠而电并联形成的结构。另外,在单电池层16的外周,也可以设有用于将相邻的负极集电体11和正极集电体14之间绝缘的密封部(绝缘层)(未图示)。在位于发电元件17的两最外层的最外层负极集电体11a上,全都仅在单面配置有负极活性物质层12。另外,通过使负极和正极的配置与图1相反,在发电元件17的两最外层布置最外层正极集电体,也可以只在该最外层正极集电体的单面配置有正极活性物质层。

[0062] 在负极集电体11和正极集电体14上,分别安装有与各电极(负极和正极)导通的负极集电板18及正极集电板19,具有以被层叠膜22的端部夹持的方式导出到层叠膜22外部的构造。负极集电板18及正极集电板19也可以根据需要经由负极端子引线20及正极端子引线21,通过超声波焊接或电阻焊接等安装于各电极的负极集电体11及正极集电体14上(图2中,表示该形态)。但是,也可以是,负极集电体11延长形成负极集电板18,从层叠膜22中导出。同样地,也可以采用正极集电体14延长形成正极集电板19,从电池外包装材料22中导出的构造。

[0063] 在图2中,电气设备用隔板与电解液一起构成电解质层13。图2所示的层叠型锂离子

子二次电池,通过使用陶瓷隔板,能够成为循环特性优异且抑制了输出特性降低的锂离子二次电池。另外,图2所示的各结构元件没有特别限定,可以使用公知的元件。

[0064] 实施例

[0065] (实施例1)

[0066] 将聚乙烯(PE)和作为增塑剂的液体石蜡的熔融混炼物挤压成片状,并且,用提取溶剂将液体石蜡除去。再对该片状PE进行单轴拉伸,得到PE微多孔膜(膜厚:16 μm ,孔隙率:55%)。在PE微多孔膜的单面上,使用凹版涂布机涂布 α -氧化铝(Al_2O_3)粒子(比表面积:5 m^2/g)95质量%及羟甲基纤维素(CMC)5质量%均匀分散于水中而得到的水溶液。再在上述涂布后的对向面上,使用凹版涂布机涂布 θ -氧化铝粒子(比表面积:52 m^2/g)95质量%及CMC5质量%均匀分散于水中而得到的水溶液。接着,在60 $^\circ\text{C}$ 下除去水,由此,制成在PE微多孔膜上形成有含有 α -氧化铝粒子的第一陶瓷层和含有 θ -氧化铝粒子的第二陶瓷层的电气设备用隔板。第一陶瓷层的厚度为3.95 μm ,第二陶瓷层的厚度为7.68 μm ,总膜厚为27.63 μm 。即,第二陶瓷层的厚度相对于第一陶瓷层的厚度之比R为1.9。另外,第一陶瓷层的比表面积为10 m^2/g ,第二陶瓷层的比表面积为34 m^2/g 。另外,比表面积为BET比表面积,测量使用连续流动式表面积测定仪SA-9601(堀场制作所制),通过氮吸附BET一点法进行比表面积的测定。具体而言,测量前,在大气中且在120 $^\circ\text{C}$ 下加热30分钟后,导入试样,运载气体使用氮气(N_2 气),在120 $^\circ\text{C}$ 下测量20分钟。

[0067] (实施例2)

[0068] 除了使用 α , θ -混合氧化铝(比表面积:9.5 m^2/g)代替实施例1中使用的 θ -氧化铝粒子以外,通过与实施例1相同的方法制成电气设备用隔板。此时,第一陶瓷层的比表面积为14 m^2/g 。

[0069] (实施例3)

[0070] 除了使用 α , θ -混合氧化铝(比表面积:15 m^2/g)代替实施例1中使用的 θ -氧化铝粒子以外,通过与实施例1相同的方法制成电气设备用隔板。此时,第一陶瓷层的比表面积为18 m^2/g 。

[0071] (比较例1)

[0072] 除了陶瓷粒子使用 α -氧化铝粒子(比表面积:5 m^2/g)、第一及第二陶瓷层的厚度均为4.5 μm (第二陶瓷层的厚度相对于第一陶瓷层的厚度之比R为1)、总膜厚为25 μm 以外,通过与实施例1相同的方法制成电气设备用隔板。第一及第二陶瓷层的比表面积均为10 m^2/g 。

[0073] (比较例2)

[0074] 除了陶瓷粒子使用实施例3的 α , θ -混合氧化铝(比表面积:15 m^2/g)以外,通过与比较例1相同的方法制成电气设备用隔板。第一及第二陶瓷层的比表面积均为18 m^2/g 。

[0075] (比较例3)

[0076] 除了陶瓷粒子使用 θ -氧化铝粒子(比表面积:52 m^2/g)以外,通过与比较例1相同的方法制成电气设备用隔板。第一及第二陶瓷层的比表面积均为34 m^2/g 。

[0077] 将实施例1~3及比较例1~3中制成的隔板汇总于表1。在实施例1~3中,第一陶瓷层的比表面积比第二陶瓷层的比表面积小,在比较例1~3中,第一及第二陶瓷层的比表面积相等。

[0078] [表1]

[0079]

	多孔性 基体	第一陶瓷层			第二陶瓷层			粘剂	陶瓷隔板	
	种类	种类	厚度 (μm)	比表面 积(m^2/g)	种类	厚度 (μm)	比表面 积(m^2/g)	种类	R*	总厚度 (μm)
实施 例 1	PE	α -氧化铝	3.95	10	θ -氧化 铝	7.68	34	CMC	1.9	27.63
实施 例 2	PE	α,θ -混合 氧化铝	3.95	14	θ -氧化 铝	7.68	34	CMC	1.9	27.63
实施 例 3	PE	α,θ -混合 氧化铝	3.95	18	θ -氧化 铝	7.68	34	CMC	1.9	27.63
比较 例 1	PE	α -氧化铝	4.5	10	α -氧化 铝	4.5	10	CMC	1	25
比较 例 2	PE	α,θ -混合 氧化铝	4.5	18	α,θ -混 合氧 化铝	4.5	18	CMC	1	25
比较 例 3	PE	θ -氧化铝	4.5	34	θ -氧化 铝	4.5	34	CMC	1	25

[0080] *R=第二陶瓷层的厚度/第一陶瓷层的厚度

[0081] (实施例4)

[0082] 使用实施例1的陶瓷隔板制成锂离子二次电池。

[0083] 首先,将锰酸锂(LiMn_2O_4)85质量%、乙炔黑5质量%、聚偏氟乙烯(PVdF)10质量%及N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)适量进行混合,制备正极活性物质浆料。

[0084] 另外,将石墨90质量%、乙炔黑5质量%、PVdF10质量%及NMP适量进行混合,制备负极活性物质浆料。

[0085] 将制备的正极活性物质浆料涂布于铝箔上,将负极活性物质浆料涂布于铜箔上,进行干燥,制成电极(正极和负极)。将得到的电极切割成 $4.8\text{cm} \times 4.8\text{cm}$ 的正方形。另外,将实施例1的电气设备用隔板切割成 $5.0\text{cm} \times 5.0\text{cm}$ 的正方形。

[0086] 在电极的未涂布部通过超声波焊接安装极耳(正极:A1极耳,负极:Ni极耳),按照正极电极-隔板-负极电极的顺序进行层叠,通过真空层叠制成简易锂离子二次电池。此时,实施例1的隔板以第一陶瓷层位于电气设备的负极侧的方式使用。另外,制成的简易锂离子二次电池的电解液,使用将锂盐 LiPF_6 以1M的浓度溶解在将碳酸乙烯酯(EC)及碳酸二乙酯(DEC)按照体积比2:3混合而成的溶剂中而制成的溶液。

[0087] (实施例5)

[0088] 使用实施例2的陶瓷隔板,通过与实施例4相同的方法制成锂离子二次电池。

[0089] (实施例6)

[0090] 使用实施例3的陶瓷隔板,通过与实施例4相同的方法制成锂离子二次电池。

[0091] (比较例4)

[0092] 使用比较例1的陶瓷隔板,通过与实施例4相同的方法制成锂离子二次电池。

[0093] (比较例5)

[0094] 使用比较例2的陶瓷隔板,通过与实施例4相同的方法制成锂离子二次电池。

[0095] (比较例6)

[0096] 使用比较例3的陶瓷隔板,通过与实施例4相同的方法制成锂离子二次电池。

[0097] 使用上述制成的锂离子二次电池进行以下试验。

[0098] (循环试验:循环特性的评价)

[0099] 将实施例4~6及比较例4~6中制成的锂离子二次电池,在25℃下通过恒电流方式(CC、电流:1C)充电到4.2V。停止10分钟后,以恒电流(CC、电流:1C)放电至2.5V,放电后再次停止10分钟。将该充放电过程作为1循环,重复进行150循环。测定一定循环后的放电容量维持率,评价循环特性。

[0100] 将得到的结果示于表2。另外,表2中,用百分率表示各循环时的放电容量相对于1循环时的放电容量。

[0101] [表2]

[0102]

	隔板陶瓷层的比表面积 (m ² /g)			循环次数 (循环)				
	第一陶瓷层	第一陶瓷层		1	10	50	100	150
实施例 4	10	34	容量维持率 (%)	100	99	95	90	84
实施例 5	14	34		100	98	94	89	82
实施例 6	18	34		100	98	93	88	82
比较例 4	10	10		100	99	94	88	82
比较例 5	18	18		100	97	93	86	83
比较例 6	34	34		100	95	92	80	-

[0103] 由表2的结果可知,从第一陶瓷层(负极侧陶瓷层)的比表面积和容量维持率的关系来看,第一陶瓷层的比表面积较小的实施例4~6以及比较例4及5的循环特性优异。具体而言,即使重复进行循环次数为150循环的充放电试验,容量维持率依然保持在80%以上。另一方面,第一陶瓷层的比表面积较大的比较例6与实施例4~6以及比较例4及5相比,循环特性降低。具体而言,容量维持率整体上较低,循环次数为150循环时,容量维持率低至无法测量的程度。

[0104] 另外,可以说,存在第一陶瓷层的比表面积越小,容量维持率的值越高的趋势。例如,与100循环时的实施例4~6的容量维持率相比,在实施例4(第一陶瓷层的比表面积为10m²/g)中,容量维持率为90%,在实施例5(第一陶瓷层的比表面积为14m²/g)中,容量维持率为89%,在实施例6(第一陶瓷层的比表面积为18m²/g)中,容量维持率为88%。

[0105] 另外,还得知,第二陶瓷层的比表面积对循环特性的贡献少。具体而言,在第一陶

瓷层的比表面积同为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的实施例4及比较例4中,第二陶瓷层的比表面积的相差较大(实施例4中为 $34\text{m}^2/\text{g}$,比较例4中为 $10\text{m}^2/\text{g}$)。但是,从实施例4和比较例4中各循环的容量维持率来看,两者显示大致同等的值。实施例6及比较例5的情况也同样。

[0106] (直流电阻的测定:输出特性的评价)

[0107] 将实施例4以及比较例4及6中制成的锂离子二次电池,在 25°C 下通过恒电流方式(CC、电流:1C)充电至3.9V。停止10分钟后,以恒电流(CC、电流:1C)放电20秒钟,根据放电时的电压计算直流电阻。以比较例6的直流电阻为基准,以相对值的形式表示实施例4及比较例4的直流电阻(以实施例4或比较例4的直流电阻值/比较例6的直流电阻值的形式进行计算。)。将得到的结果示于表3。

[0108] [表3]

[0109]

	隔板陶瓷层的比表面积 (m^2/g)		直流电阻 (相对值)
	第一陶瓷层	第二陶瓷层	
比较例 6	34	34	1
比较例 4	10	10	1.17
实施例 4	10	34	1.085

[0110] 在上述表3的结果中,由比较例6及比较例4的结果可知,若同时减小第一及第二陶瓷层的比表面积,则直流电阻增大。其增加率为1.17倍。另一方面,在实施例4中,若只减小第一陶瓷层的比表面积,则直流电阻增大,但是,其增加率止于1.085倍。

[0111] 由上述结果可知,若减小第一陶瓷层的比表面积,则输出特性降低。但是,该输出特性的降低可通过增大第二陶瓷层的比表面积而得到抑制。

[0112] 在此援引日本特愿2011-257657号(申请日:2011年11月25日)的所有内容。

[0113] 以上,按照实施例说明了本发明的内容,本领域的技术人员应该明白,本发明并不限于这些记载,可以进行各种变形及改进。

[0114] 产业上的可利用性

[0115] 根据本发明,抑制了使用电气设备用隔板的电气设备中电解液的分解,其结果是,提高了循环特性,改善了正极与电解液的接触,能够抑制输出特性降低。因此,本发明具有产业上的可利用性。

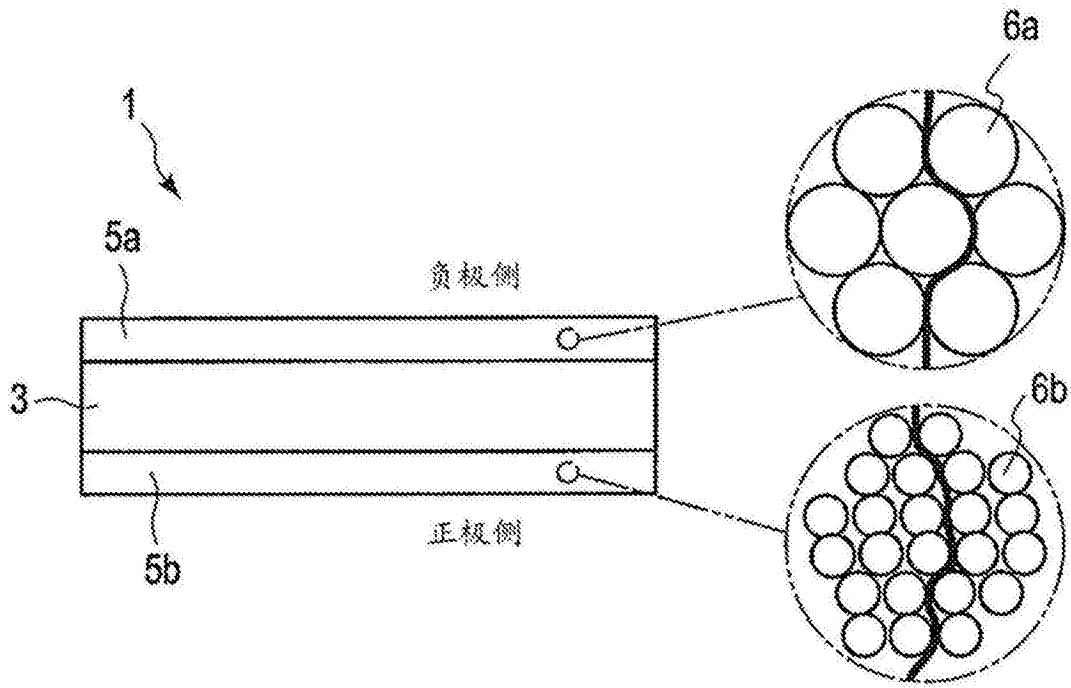


图1

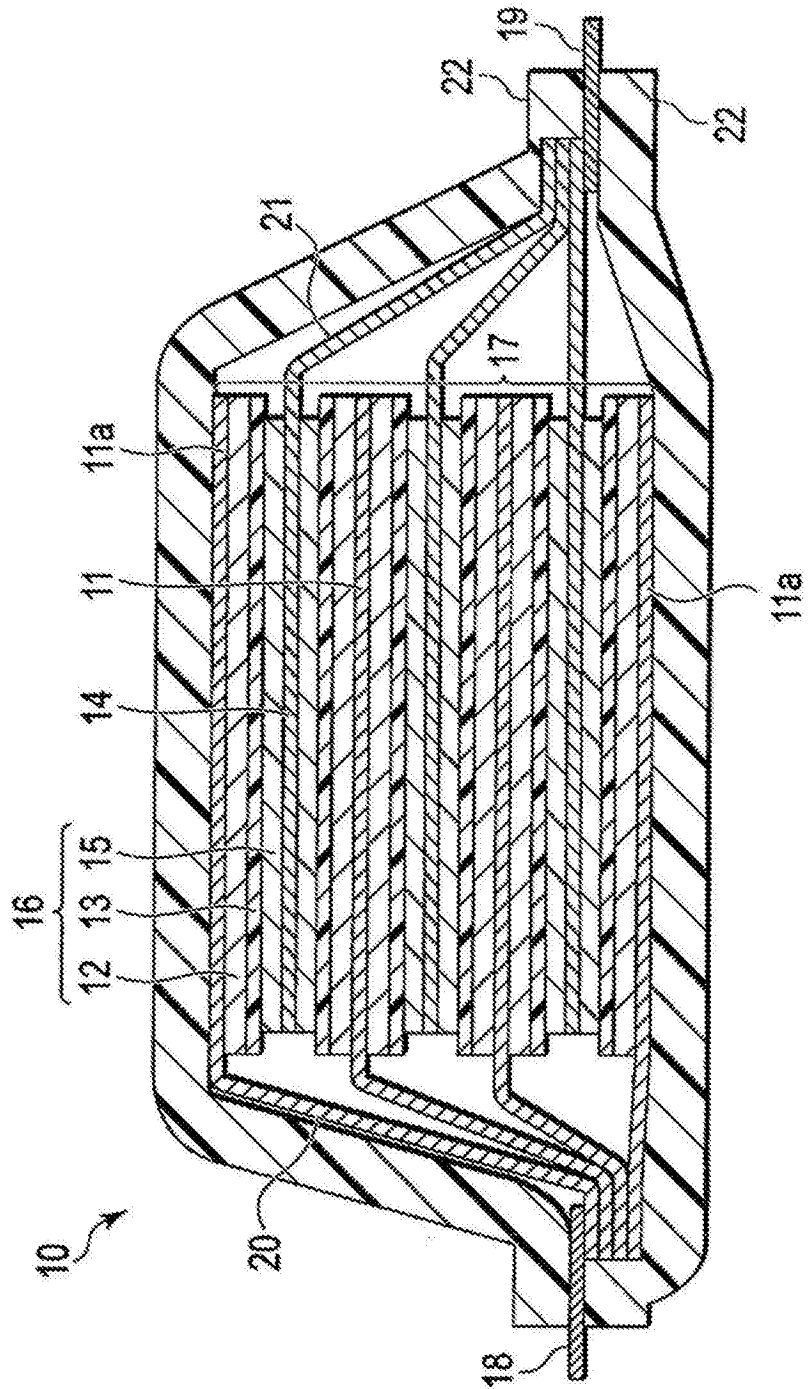


图2