



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110959205 A

(43)申请公布日 2020.04.03

(21)申请号 201880048921.1

(22)申请日 2018.05.31

(30)优先权数据

2017-109630 2017.06.02 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/021097 2018.05.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/221709 JA 2018.12.06

(71)申请人 协和化学工业株式会社

地址 日本香川县

(72)发明人 龟田哲郎 宫田茂男

(74)专利代理机构 北京彩和律师事务所 11688

代理人 闫桑田 刘磊

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

G01F 5/22(2006.01)

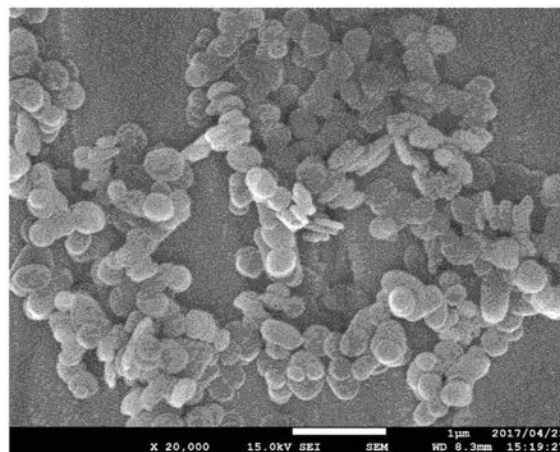
权利要求书1页 说明书21页 附图6页

(54)发明名称

用于非水性二次电池用隔膜的氢氧化镁、非水性二次电池用隔膜及非水性二次电池

(57)摘要

为了提高非水性二次电池的耐热性及抑烟性,本发明提供一种用于非水性二次电池用隔膜的氢氧化镁,使用该氢氧化镁的非水性二次电池用隔膜及使用该隔膜的非水性二次电池。该氢氧化镁满足以下的条件(A)~(D):(A)利用SEM法测定的一次颗粒的平均宽度为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $0.7\mu\text{m}$ 以下;(B)下述式表示的单分散度为50%以上;单分散度(%)=(利用SEM法测定的一次颗粒的平均宽度/利用激光衍射法测定的二次颗粒的平均宽度) $\times 100$;(C)利用激光衍射法测定的10%体积累积粒径(D10)和90%体积累积粒径(D90)之比,D90/D10为10以下;(D)利用X射线衍射法测定的 $\langle 101 \rangle$ 方向的晶格畸变为 3×10^{-3} 以下。



1. 一种用于非水性二次电池用隔膜的氢氧化镁,其满足以下条件(A)~(D):

(A) 利用SEM法测定的一次颗粒的平均宽度为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $0.7\mu\text{m}$ 以下;

(B) 下述式表示的单分散度为50%以上;

单分散度(%) = (利用SEM法测定的一次颗粒的平均宽度/利用激光衍射法测定的二次颗粒的平均宽度) $\times 100$;

(C) 利用激光衍射法测定的10%体积累积粒径(D10)和90%体积累积粒径(D90)之比, D90/D10为10以下;

(D) 利用X射线衍射法测定的 $\langle 101 \rangle$ 方向的晶格畸变为 3×10^{-3} 以下。

2. 根据权利要求1所述的氢氧化镁,利用SEM法测定的一次颗粒的平均厚度为20nm以上且100nm以下。

3. 根据权利要求1所述的氢氧化镁,利用激光衍射法测定的90%体积累积粒径(D90)为 $1\mu\text{m}$ 以下。

4. 根据权利要求1所述的氢氧化镁, ζ 电位的绝对值为15mV以上。

5. 根据权利要求1所述的氢氧化镁,其中铬化合物、锰化合物、铁化合物、钴化合物、镍化合物、铜化合物及锌化合物的总含量换算成金属(Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)为200ppm以下。

6. 根据权利要求1所述的氢氧化镁,其晶体表面用选自阴离子类表面活性剂、阳离子类表面活性剂、磷酸酯类处理剂、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝偶联剂、有机硅类处理剂、硅酸和水玻璃中的一种以上进行表面处理。

7. 非水性二次电池用隔膜,其具有聚烯烃多孔质基材和层合在该多孔质基材的单面或两面上的耐热性多孔质层,上述耐热性多孔质层含有耐热性树脂及权利要求1所述的氢氧化镁。

8. 非水性二次电池,其特征在于通过锂的掺杂/去掺杂而获得电动势并且使用权利要求7所述的非水性二次电池用隔膜。

用于非水性二次电池用隔膜的氢氧化镁、非水性二次电池用隔膜及非水性二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于非水性二次电池用隔膜的氢氧化镁、使用该氢氧化镁的非水性二次电池用隔膜及使用该隔膜的非水性二次电池。特别是涉及用于提高非水性二次电池的安全性和耐久性的技术。

背景技术

[0002] 以锂离子二次电池为代表的非水性二次电池作为像移动电话、笔记本电脑这样的便携式电子设备的主要电源得到了广泛的普及使用。锂离子二次电池达到了高能量密度化、高容量化和高输出化,今后这种需求仍然强劲。从满足这种要求的角度来看,确保安全性已成为重要的技术要素。

[0003] 目前,已将由聚乙烯或聚丙烯组成的聚烯烃微多孔膜用于锂离子二次电池的隔膜。这种隔膜具有关闭功能(当电池的温度升高时关闭微多孔膜的孔,从而中断电流的功能),在确保锂离子二次电池的安全性方面承担了一部分任务。然而,在聚烯烃微多孔膜表现出关闭功能之后,电池温度进一步升高时,会发生隔膜的熔化(即熔毁)。结果,电池内部的正极和负极之间发生短路,电池面临诸如冒烟、着火和爆炸的危险。因此,除了关闭功能之外,还要求隔膜具有足够的耐热性,达到在关闭功能运行的温度附近不会发生熔化的程度。

[0004] 已经提出了各种方案来赋予隔膜耐热性。例如,专利文献1公开了一种隔膜,该隔膜具有如下结构:在聚烯烃微多孔膜上层合有耐热性多孔质层,该耐热性多孔质层含有芳香族聚酰胺树脂等耐热性树脂和由金属氢氧化物组成的无机填料。在这样的隔膜中,聚烯烃微多孔膜在高温下表现出关闭功能,同时耐热性多孔质层表现出足够的耐热性从而即使在200℃以上也不会熔化,因此能够获得优异的耐热性和关闭功能。另外,由于在高温下发生金属氢氧化物的脱水反应,因而表现出抑制发热的功能,可以进一步提高高温下的安全性。

[0005] 专利文献2公开了一种非水性二次电池用隔膜,其具有聚烯烃多孔质基材和层合在多孔质基材的单面或两面上的含有耐热性树脂和无机填料的耐热性多孔质层,其特征在于上述无机填料由平均粒径为0.01~3.0 μm ,且比表面积为1.0~100 m^2/g 的氢氧化镁粉末构成。通过使用具有给定的平均粒径和比表面积的氢氧化镁粉末,显著降低了电池中存在的微量水分和氟化氢的活性,抑制了电解质的分解等导致的气体产生。因此,据说可以显著提高电池的耐久性。在实施例1~3中,使用了平均粒径为0.8 μm 的氢氧化镁。

[0006] 专利文献1和2公开了使用氢氧化镁作为无机填料来提高耐热性和电池耐久性的非水性二次电池用隔膜。然而,以往的使用氢氧化镁的隔膜的耐热性和抑烟性仍不足,需要对氢氧化镁进行改进。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:W02008/156033

[0010] 专利文献2:日本特开2011-108444

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 本申请所要解决的课题是提高非水性二次电池的耐热性和抑烟性。以往,为了提高电池的耐热性,使用二次颗粒的平均宽度为 $0.8\mu\text{m}$ 左右的氢氧化镁,但是在要求隔膜达到薄膜化的情况下,需要使用具有更小粒径的氢氧化镁。然而,以往的小粒径氢氧化镁存在着由于形成用于涂布的悬浮液时集聚性强,对于聚烯烃微多孔膜不能进行均匀的涂布,从而导致耐热性降低的问题。另外,为了进一步增强安全性,需要提高高温下的抑烟性。

[0013] 解决问题的方法

[0014] 本发明人进行了深入研究,结果发现对于具有聚烯烃多孔质基材和层合在该多孔质基材的单面或两面上的含有耐热性树脂及氢氧化镁的耐热性多孔质层的非水性二次电池用隔膜,通过在上述耐热性多孔质层中配入具有给定结构的氢氧化镁可以解决上述问题。

[0015] 本发明提供能够解决上述问题的用于非水性二次电池用隔膜的氢氧化镁,其满足以下条件(A)~(D)。

[0016] (A) 利用SEM法测定的一次颗粒的平均宽度为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $0.7\mu\text{m}$ 以下;

[0017] (B) 下述式表示的单分散度为50%以上;

[0018] 单分散度(%) = (利用SEM法测定的一次颗粒的平均宽度/利用激光衍射法测定的二次颗粒的平均宽度) $\times 100$;

[0019] (C) 利用激光衍射法测定的10%体积累积粒径(D10)和90%体积累积粒径(D90)之比,D90/D10为10以下;

[0020] (D) 利用X射线衍射法测定的 $\langle 101 \rangle$ 方向的晶格畸变为 3×10^{-3} 以下;

[0021] 本发明还提供能够解决上述问题的非水性二次电池用隔膜,其具有聚烯烃多孔质基材和层合在该多孔质基材的单面或两面上的耐热性多孔质层,上述耐热性多孔质层中含有耐热性树脂及上述氢氧化镁。

[0022] 本发明还提供一种非水性二次电池,其使用上述非水性二次电池用隔膜,通过锂的掺杂/去掺杂而获得电动势。

[0023] 发明效果

[0024] 本发明的使用氢氧化镁的非水性二次电池用隔膜有助于提高非水性二次电池的安全性和耐久性。

附图说明

[0025] 图1是对本发明的氢氧化镁的一次颗粒的宽度及厚度进行说明的示意图。

[0026] 图2是对本发明的氢氧化镁的二次颗粒的宽度进行说明的示意图。

[0027] 图3是对实施例1的氢氧化镁A进行观察得到的20,000倍SEM照片。

[0028] 图4是对实施例2的氢氧化镁B进行观察得到的20,000倍SEM照片。

[0029] 图5是对实施例3的氢氧化镁C进行观察得到的20,000倍SEM照片。

[0030] 图6是对比较例1的氢氧化镁D进行观察得到的20,000倍SEM照片。

[0031] 图7是对比较例3的氢氧化镁F进行观察得到的20,000倍SEM照片。

[0032] 发明的具体实施方式

[0033] 以下对本发明进行具体说明。

[0034] <非水性二次电池用隔膜>

[0035] (结构)

[0036] 本发明的非水性二次电池用隔膜包含聚烯烃多孔质基材和层合在该多孔质基材的单面或两面上的耐热性多孔质层。上述耐热性多孔质层含有耐热性树脂和本发明的氢氧化镁。

[0037] (膜厚)

[0038] 本发明的非水性二次电池用隔膜的厚度为7~25 μm ,优选为10~20 μm 。如果膜厚小于7 μm ,则机械强度降低,这不是优选的。另一方面,如果超过25 μm ,则从离子透过性上考虑不是优选的,另外从电池中隔膜所占据的体积变大导致能量密度降低方面考虑,也不是优选的。

[0039] (孔隙率)

[0040] 本发明的非水性二次电池用隔膜的孔隙率为20~70%,优选为30~60%。如果孔隙率低于20%,则难以保持有足够量的电解液以进行电池的运转,并且电池的充放电特性明显变差,因此不是优选的。如果孔隙率超过70%,则关闭特性变得不充足,机械强度和耐热性降低,因此是不优选的。

[0041] (穿刺强度)

[0042] 本发明的非水性二次电池用隔膜的穿刺强度为200g以上,优选为250g以上,更优选为300g以上。如果穿刺强度低于200g,则用于防止电池正负极之间短路的机械强度不足,并且不能提高生产率,因此不是优选的。

[0043] (Gurley值)

[0044] 本发明的非水性二次电池用隔膜的Gurley值(JIS P8117)为150~600秒/100cc,优选为150~400秒/100cc。如果Gurley值低于150秒/100cc,则虽然离子透过性优异,但是关闭特性和机械强度差,不是优选的。此外,当成型该多孔质层时,可能发生诸如在聚烯烃多孔质基材与耐热性多孔质层之间的界面处发生堵塞的问题,不是优选的。另外,如果Gurley值大于600秒/100cc,则离子透过性不足,并且电池的负载特性可能变差,因此不是优选的。

[0045] 通过从本发明的非水性二次电池用隔膜的Gurley值中减去施加于其上的聚烯烃多孔质基材的Gurley值而得到的值为250秒/100cc以下,优选为200秒/100cc以下。该值越小,关闭特性越好,离子透过性也越好,因此是优选的。

[0046] <聚烯烃多孔质基材>

[0047] (结构)

[0048] 本发明中的聚烯烃多孔质基材是含有聚烯烃构成的,内部具有大量的孔洞或空隙,并且形成了使这些孔洞等相互连接的多孔质结构。作为基材结构,例如可以列举微多孔膜、无纺布、纸状片材、其它具有三维网状结构的片材等,但是从处理性能和强度上来看,微多孔膜是优选的。微多孔膜是指内部具有大量微孔并且形成了这些微孔连接起来的结构,

使得气体或液体能够通过而从一个表面到达另一表面的膜。

[0049] (聚烯烃树脂)

[0050] 作为本发明中构成多孔质基材的聚烯烃树脂,例如可以列举聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯等。其中,从可获得良好的关闭特性方面考虑,优选含有90重量%以上的聚乙烯的品种。作为聚乙烯,优选使用低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯等,特别优选高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯。从强度和成型性方面考虑,更优选高密度聚乙烯和超高分子量聚乙烯的混合物。聚乙烯的分子量以重均分子量计优选为10万~1000万,特别优选包含至少1重量%以上的重均分子量为100万以上的超高分子量聚乙烯的聚乙烯组合物。另外,对于本发明中的多孔质基材,也可以是除聚乙烯外再混合聚丙烯、聚甲基戊烯等其他聚烯烃而构成,另外也可以通过形成聚乙烯微多孔膜和聚丙烯微多孔膜的两层以上的层合体而构成。

[0051] (膜厚)

[0052] 本发明中的聚烯烃多孔质基材的膜厚优选为5~20 μm 。如果膜厚小于5 μm ,则不能获得足够的机械强度,并且处理变得困难,并且电池的成品率显著降低,因此是不优选的。另外,如果厚度大于20 μm ,则由于离子的移动变得困难,并且隔膜在电池中占据的体积增加使得电池的能量密度降低,因此是不优选的。

[0053] (孔隙率)

[0054] 本发明中的聚烯烃多孔质基材的孔隙率为10~60%,更优选为20~50%。如果聚烯烃多孔质基材的孔隙率低于10%,则难以保持有足够量的电解液以进行电池的运转,并且电池的充放电特性明显变差,因此不是优选的。另外,如果孔隙率超过60%,则关闭特性变得不充足,机械强度降低,因此是不优选的。

[0055] (穿刺强度)

[0056] 本发明中的聚烯烃多孔质基材的穿刺强度为200g以上,优选为250g以上,更优选为300g以上。如果穿刺强度低于200g,则用于防止电池正负极之间短路的机械强度不足,并且不能提高生产率,因此不是优选的。

[0057] (Gurley值)

[0058] 本发明中的聚烯烃多孔质基材的Gurley值(JIS P8117)为100~500秒/100cc,优选为100~300秒/100cc。如果Gurley值低于100秒/100cc,则虽然离子透过性优异,但是关闭特性和机械强度差,不是优选的。另外,如果Gurley值大于500秒/100cc,则离子透过性不充分,电池的负载特性变差,因此是不优选的。

[0059] (平均孔径)

[0060] 本发明中的聚烯烃多孔质基材的平均孔径为10~100nm。如果孔小于10nm,则可能存在难以浸渍电解液的问题。此外,如果孔大于100nm,当形成该多孔质层时可能在界面处发生堵塞,或者当形成该多孔质层时关闭特性可能会明显变差,因此不是优选的。

[0061] <耐热性多孔质层>

[0062] (结构)

[0063] 本发明中的耐热性多孔质层是包含耐热性树脂和氢氧化镁而构成的,内部具有大量的孔洞或空隙,并且形成了这些孔隙等相互连接的多孔质结构。这样的耐热性多孔质层具有氢氧化镁分散并粘结于耐热性树脂中并且直接固定在聚烯烃多孔质基材上的状态,这

从处理性等方面考虑是优选的。还有,也可以采取预先在聚烯烃多孔质基板上仅形成耐热性树脂的多孔质层,然后通过涂布/浸渍含有氢氧化镁的溶液等方法在耐热性树脂层的孔内或表面上附着氢氧化镁的方式。另外,也可以采取耐热性多孔质层由微多孔膜、无纺布和纸状片材等独立的多孔片材构成,并且将该多孔片材粘结在聚烯烃多孔质基材上的结构。

[0064] 在本发明中,作为耐热多孔质层的组成,优选按重量比计使耐热性树脂:氢氧化镁=10:90~80:20,更优选在10:90~50:50的范围内。当氢氧化镁的含量小于20重量%时,难以充分获得氢氧化镁的特征。另外,如果氢氧化镁的含量超过90重量%,则成型变得困难,是不优选的。另一方面,含有50重量%以上的氢氧化镁时,抑制热收缩的效果等耐热性得到提高,因此是优选的。

[0065] 在本发明中,只要在聚烯烃多孔质基材的至少一个表面上成型耐热性多孔质层即可,但是更优选在聚烯烃多孔质基材的正反两面成型该多孔质层。通过在聚烯烃多孔质基材的正反两面成型该多孔质层,可以获得改善操作性而不发生卷曲,并提高像高温下的尺寸稳定性这样的耐热性,以及显著提高电池的循环特性等效果。

[0066] (孔隙率)

[0067] 耐热性多孔质层的孔隙率为30~80%。此外,优选耐热性多孔质层的孔隙率高于聚烯烃多孔质基材的孔隙率。这样的结构会带来能获得良好的关闭特性、离子透过性优异等特性上的优点。

[0068] (厚度)

[0069] 对于耐热性多孔质层的厚度,当在聚烯烃多孔质基材的两面上形成耐热性多孔质层时,耐热性多孔质层的总厚度优选为2~12 μm ,当仅在单面上形成耐热性多孔质层时,厚度优选为4~24 μm 。

[0070] <耐热性树脂>

[0071] 本发明中的耐热性树脂是具有充分耐热性的树脂,其耐热程度达到即使在超过聚烯烃多孔质基材的熔点的温度下也不会熔融、热分解。例如,对于熔点为200 $^{\circ}\text{C}$ 以上的树脂或实质上没有熔点的树脂,只要是热分解温度为200 $^{\circ}\text{C}$ 以上的树脂就适宜使用。作为这种耐热性树脂,例如可以列举芳族聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚砜、聚酮、聚醚酮、聚醚砜、聚醚酰亚胺、纤维素、聚偏二氟乙烯、这些树脂中2种以上的组合等。其中,从形成多孔质层的容易性、与氢氧化镁的粘结性、其带来的多孔质层的强度、抗氧化性等耐久性方面考虑,优选芳香族聚酰胺。另外,在芳香族聚酰胺中,从间位型比对位型更容易成型上考虑,优选间位型芳香族聚酰胺,特别优选间亚苯基间苯二甲酰胺(Metaphenylene isophthalamide)。

[0072] <氢氧化镁>

[0073] (化学式)

[0074] 本发明的氢氧化镁可用下述式(1)表示。

[0075] $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (1)

[0076] (一次颗粒的定义)

[0077] 一次颗粒是具有清晰边界的颗粒,该边界无法在几何学上进一步分割。图1是用于说明本发明中使用的一次颗粒的宽度(W_1)及一次颗粒的厚度(T_1)的示意图。如图1所示,定义了一次颗粒的宽度 W_1 及一次颗粒的厚度 T_1 。即,将一次颗粒视为六边形板时颗粒的长轴就

是“一次颗粒的宽度 W_1 ”，板面的厚度就是“一次颗粒的厚度 T_1 ”。

[0078] (二次颗粒的定义)

[0079] 二次颗粒是多个一次颗粒集聚而形成的集聚体的颗粒。图2是用于说明本发明中使用的二次颗粒的宽度(W_2)的示意图。如图2所示,定义了二次颗粒的宽度 W_2 。即,当考虑二次颗粒被包成球体时球体的直径就是“二次颗粒的宽度 W_2 ”。

[0080] (一次颗粒的平均宽度)

[0081] 本发明的氢氧化镁的通过SEM法测定的一次颗粒的平均宽度为 $0.1\sim 0.7\mu\text{m}$,优选为 $0.15\sim 0.65\mu\text{m}$,更优选为 $0.2\sim 0.6\mu\text{m}$ 。如果一次颗粒的平均宽度小于 $0.1\mu\text{m}$,则耐热性多孔质层的孔会闭塞,耐热性多孔质层的孔隙率低于30%,因此是不优选的。另外,如果一次颗粒的平均宽度大于 $0.7\mu\text{m}$,则隔膜的耐热性和抑烟性变差,因此是不优选的。一次颗粒的平均宽度是由SEM法中SEM照片上任意100个晶体的宽度测定值的算术平均求出。从原理上来说,一次颗粒的宽度不能通过激光衍射法测定。因此,通过SEM法进行目视确认。

[0082] (一次颗粒的平均厚度)

[0083] 本发明的氢氧化镁的通过SEM法测定的一次颗粒的平均厚度为 $20\sim 100\text{nm}$,优选为 $20\sim 90\text{nm}$,更优选为 $20\sim 80\text{nm}$ 。如果一次颗粒的平均厚度大于 100nm ,则隔膜的抑烟性变得不充分,因此是不优选的。如果一次颗粒的平均厚度小于 20nm ,则一次颗粒之间的集聚变强,因此是不优选的。一次颗粒的平均厚度是由SEM法中SEM照片上任意100个晶体的厚度测定值的算术平均求出。从原理上来说,一次颗粒的厚度不能通过激光衍射法测定。因此,通过SEM法进行目视确认。

[0084] (单分散度)

[0085] 本发明的氢氧化镁的下述式表示的单分散度为50%以上,优选为60%以上,更优选为70%以上,进一步优选为80%以上。如果单分散度低于50%,则氢氧化镁在耐热多孔质层中的分散变得不充分,并且隔膜的耐热性变差,因此不是优选的。二次颗粒的平均宽度通过激光衍射法测定。因为对于SEM法来说准确测定二次颗粒的宽度是困难的。

[0086] 单分散度(%) = (利用SEM法测定的一次颗粒的平均宽度/利用激光衍射法测定的二次颗粒的平均宽度) $\times 100$

[0087] (D90)

[0088] 本发明的氢氧化镁的利用激光衍射法测定的90%体积累积粒径(D90)为 $1\mu\text{m}$ 以下,优选为 $0.9\mu\text{m}$ 以下。如果D90大于 $1\mu\text{m}$,则隔膜的耐久性变差,因此是不优选的。

[0089] (D90/D10)

[0090] 本发明的氢氧化镁的利用激光衍射法测定的10%体积累积粒径(D10)和90%体积累积粒径(D90)之比,D90/D10为10以下,优选为8以下,更优选为6以下,最优选为4以下。D90/D10值越低,粒度分布越尖锐,粒径越均匀,是优选的。如果D90/D10值大于10,则粗大颗粒和细小颗粒导致隔膜的耐热性变差,因此是不优选的。

[0091] ($\langle 101 \rangle$ 方向的晶格畸变)

[0092] 本发明的氢氧化镁的利用X射线衍射法测定的 $\langle 101 \rangle$ 方向的晶格畸变为 3×10^{-3} 以下,优选为 2.5×10^{-3} 以下,更优选为 2×10^{-3} 以下,进一步优选为 1.5×10^{-3} 以下。晶格畸变越小,则氢氧化镁的晶体中的晶格缺陷数越少,一次颗粒的集聚越少。如果晶格畸变大于 3×10^{-3} ,则由于晶格缺陷多,氢氧化镁在耐热性多孔质层中的分散变得不充分,隔膜的耐热

性变差,因此是不优选的。

[0093] (一次颗粒的纵横比)

[0094] 本发明的氢氧化镁的一次颗粒子的纵横比(通过SEM测定的一次颗粒的平均宽度/通过SEM法测定的一次颗粒的平均厚度)优选为10以上,更优选为15以上。如果纵横比为10以上,可以减小耐热性多孔质层的厚度,并可提高隔膜的抑烟性。

[0095] (δ 电位)

[0096] 本发明的氢氧化镁的 δ 电位的绝对值为15mV以上,优选为20mV以上,更优选为25mV以上,进一步优选为30mV以上。如果 δ 电位的绝对值低于15mV,则氢氧化镁的一次颗粒之间的静电排斥力变弱,在耐热性多孔质膜中的分散不充分,隔膜的耐热性变差,因此是不优选的。

[0097] (杂质量)

[0098] 本发明的氢氧化镁中铬化合物、锰化合物、铁化合物、钴化合物、镍化合物、铜化合物和锌化合物的总含量换算成金属(Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)为200ppm以下,优选为150ppm以下,更优选为100ppm以下。如果上述杂质的总含量多于200ppm,则非水性二次电池的耐久性变差或引起短路,因此是不优选的。

[0099] (表面处理)

[0100] 对于本发明的氢氧化镁,为了提高其在耐热性多孔质层中的分散性,优选对颗粒进行表面处理。作为表面处理剂,可以例示阴离子类表面活性剂、阳离子类表面活性剂、磷酸酯类处理剂、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝偶联剂、有机硅类处理剂、硅酸和水玻璃等,但是并不局限于此。如果考虑氢氧化镁在耐热性多孔质层中的分散性,则特别优选辛酸和辛酸酸中的一种以上。相对于氢氧化镁,表面处理剂的总量为0.01~20重量%,优选为0.1~15重量%。

[0101] <非水性二次电池>

[0102] 本发明的非水性二次电池是通过锂掺杂/去掺杂而获得电动势的非水性二次电池,其特征在于使用上述本发明的非水性二次电池用隔膜。本发明的这种非水性二次电池在高温下的安全性和耐久性优异,并且循环特性等也优异。

[0103] (结构)

[0104] 本发明的非水性二次电池的种类和结构没有任何限制,只要是形成由正极、隔膜和负极依次层合而成的电池要素浸渍在电解液中,并封装于外包装中的结构,均可以使用。

[0105] (负极)

[0106] 负极具有在集电体(铜箔、不锈钢箔、镍箔等)上成型了含有负极活性物质、导电助剂、粘合剂的负极合剂的结构。作为负极活性物质,可使用能够电化学掺杂锂的材料,例如碳材料、硅、铝、锡。

[0107] (正极)

[0108] 正极具有在集电体上成型包含正极活性物质、导电助剂和粘合剂的正极合剂的结构。作为正极活性物质,可使用含锂的过渡金属氧化物,例如LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂、LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄。

[0109] (电解液)

[0110] 电解液具有将锂盐,例如LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄溶解在非水性溶剂中的组成。作为非

水性溶剂,可以列举碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯、 γ -丁内酯、碳酸亚乙烯酯等。

[0111] (外包装材料)

[0112] 外包装材料可以列举金属罐或铝层压板包装等。尽管电池的形狀有正方形、圆柱形、硬币形等,但是本发明的隔膜适宜应用于任何形状。

[0113] <氢氧化镁的制造方法>

[0114] 本发明的氢氧化镁的制造方法包含以下工序(1)~(4)。即,(1)制备水溶性镁盐溶液和水溶性碱金属盐溶液的工序;(2)使得到的水溶性镁盐溶液和水溶性碱金属盐溶液在0~60℃的反应温度和9.2~11.0的反应pH值下连续反应以获得含有氢氧化镁的悬浮液的工序;(3)将得到的含有氢氧化镁的悬浮液脱水,然后用水洗涤,并使其悬浮于水和/或有机溶剂中的工序;(4)将得到的含有洗涤后的氢氧化镁的悬浮液在50~150℃下持续搅拌1~60小时的工序。

[0115] (工序1)

[0116] 在上述工序(1)中,作为水溶性镁盐,可以列举例如氯化镁、硝酸镁、乙酸镁、硫酸镁等,但不局限于此。为了防止一次颗粒的集聚,优选使用含有一价阴离子的氯化镁、硝酸镁、乙酸镁。作为水溶性碱金属盐,可以列举例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵等,但不局限于此。通过进一步使用一价有机酸和/或一价有机酸盐作为原料,可以抑制氢氧化镁的一次颗粒的厚度,并增加一次颗粒的纵横比。作为一价有机酸和一价有机酸盐,可以列举例如乙酸、乙酸钠、丙酸、丙酸钠、丁酸、丁酸钠等,但不局限于此。

[0117] 镁盐溶液的浓度以镁离子计为0.1~5mol/L,优选为0.5~4mol/L。碱金属盐溶液的浓度以氢氧根离子计为0.1~20mol/L,优选为0.5~15mol/L。一价有机酸和/或一价有机酸盐的水溶液的浓度为0.01~1mol/L。每种原料中所含的铬化合物、锰化合物、铁化合物、钴化合物、镍化合物、铜化合物和锌化合物的总含量换算为金属(Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)为200ppm以下,优选为150ppm以下,更优选为100ppm以下。

[0118] (工序2)

[0119] 在上述工序(2)中,考虑到生产率和反应均匀性,反应方法使用连续反应。反应期间的pH值调节至9.2~11.0,优选9.4~10.8。如果反应pH值低于9.2,则生产率低,出于经济上的原因,是不优选的。当反应pH值高于11.0时,源自原料的杂质易于沉淀,出于经济上的原因,也是不优选的。反应时的浓度用氢氧化镁换算为0.1至300g/L,优选为1至250g/L,更优选为5~200g/L。当反应时的浓度低于0.1g/L时,生产率低,而浓度高于300g/L时,一次颗粒发生集聚,因此是不优选的。反应温度为0~60℃,优选为10~50℃,更优选为20~40℃。当反应温度高于60℃时,<101>方向的晶格畸变变大,并且一次颗粒发生集聚,因此是不优选的。如果反应温度低于0℃,则反应液会冻结,因此是不优选的。

[0120] (工序3)

[0121] 在上述工序(3)中,将在工序(2)中制备的含有氢氧化镁的悬浮液脱水,然后用20倍于氢氧化镁重量的去离子水洗涤,并使其再悬浮于水和/或有机溶剂中。通过该工序,可以除去钠等杂质,并防止氢氧化镁的一次颗粒集聚。

[0122] (工序4)

[0123] 在上述工序(4)中,将在工序(3)中制备的含有氢氧化镁的悬浮液在50~150℃持

续搅拌1~60小时。通过该工序,可以减缓一次颗粒的集聚,得到一次颗粒被充分分散的悬浮液。如果熟化时间不足1小时,则作为减缓一次颗粒集聚的时间是不充足的。熟化时长超过60小时是没有意义的,因为集聚状态不再发生变化。优选的熟化时间是2~30小时,更优选为4~24小时。如果熟化温度高于150℃,则一次颗粒会成长至大于0.7μm,因此是不优选的。如果熟化温度低于50℃,则一次颗粒会小于0.1μm,因此不是优选的。优选的熟化温度是60~140℃,更优选为70~130℃。熟化时的浓度用氢氧化镁换算为0.1~300g/L,优选为0.5~250g/L,更优选为1~200g/L。熟化时的浓度低于0.1g/L时,生产率低,而浓度高于300g/L时,一次颗粒发生集聚,因此是不优选的。

[0124] 通过将工序(4)中获得的氢氧化镁颗粒进行表面处理,可以改善被添加到树脂中、混炼、分散时其在树脂中的分散性。对于表面处理,可以使用湿法或干法。考虑到处理的均匀性,优选使用湿法。调节湿式粉碎后的悬浮液温度,并在搅拌下添加溶解的表面处理剂。将表面处理时的温度适当地调节为表面处理剂溶解的温度。

[0125] 作为表面处理剂,可以选择例如阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、磷酸酯类处理剂、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝偶联剂、有机硅类处理剂、硅酸和水玻璃中的一种以上进行使用。为了提高氢氧化镁在耐热性多孔质层中的分散性,特别优选选自辛酸和辛酸中一种以上的表面处理剂。基于氢氧化镁的重量,表面处理剂的总量优选为0.01~20重量%,更优选为0.1~15重量%。

[0126] 将经过表面处理后的悬浮液脱水,并用相对于固形物为20倍重量的去离子水进行水洗后,得到本发明的氢氧化镁。作为干燥方法,可以使用热风干燥、真空干燥等,没有特别的限制。

[0127] <非水性二次电池用隔膜的制造方法>

[0128] 本发明的非水性二次电池用隔膜的制造方法包含以下的工序(1)~(4)。即,(1)制备含有耐热性树脂、氢氧化镁和水溶性有机溶剂的涂布用悬浮液的工序;(2)将得到的涂布用悬浮液涂布在聚烯烃多孔质基材的单面或两面上的工序;(3)使涂布的悬浮液中的耐热性树脂凝固的工序;和(4)对凝固工序之后的片材进行洗涤和干燥的工序。

[0129] (工序1)

[0130] 在上述工序(1)中,对水溶性有机溶剂没有特别的限制,只要是耐热性树脂的良溶剂即可,具体来说可以使用例如N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等极性溶剂。另外,也可以在悬浮液中部分混合和使用耐热性树脂的不良溶剂。通过使用这种不良溶剂,可引发微相分离结构,在形成耐热性多孔质层时容易达到多孔化。作为不良溶剂,优选醇类,特别优选二醇之类的多元醇。

[0131] (工序2)

[0132] 在上述工序(2)中,悬浮液在聚烯烃多孔质基材上的涂布量优选为2~3g/m²左右。对于涂布方法,可以列举刮刀涂布机法、凹版涂布机法、丝网印刷法、迈耶棒法、模头涂布机法、反向辊涂布机法、喷墨法、喷涂法、辊式涂布机法等。其中,从均匀地涂布涂膜方面考虑,优选反向辊涂布机法。

[0133] (工序3)

[0134] 在上述工序(3)中,作为使悬浮液中的耐热性树脂凝固的方法,可以列举通过将凝固液喷雾到涂布后的聚烯烃多孔质基材上的方法,或在放入了凝固液的浴(凝固浴)中浸渍

该基材等方法。对于凝固液,只要能够使耐热性树脂凝固即可,没有特别限定,但优选为水或在悬浮液中使用的两种溶剂中包含适量水所形成的混合液。在此,水的混合量相对于凝固液优选为40~80重量%。

[0135] (工序4)

[0136] 在上述工序(4)中,对干燥方法没有特别的限制,但是干燥温度适宜为50~80℃。当采用高的干燥温度时,优选采用与辊接触之类的方法以防止由于热收缩而引起尺寸变化这样的方法。

[0137] 还有,在本发明中,对聚烯烃多孔质基材的制造方法没有特别的限制,例如,可以按如下方式制造聚烯烃微多孔膜。即,可以将聚烯烃和液体石蜡的凝胶状混合物从模头中挤出,然后冷却从而制备基带,并对基带进行拉伸和热定型。之后,通过浸渍在二氯甲烷等萃取溶剂中萃取出液体石蜡,然后干燥萃取溶剂从而获得。

[0138] 通过以下实施例对本发明进行详细说明,但是本发明并不局限于这些实施例。实施例中,各种物性采用以下方法测定。

[0139] (a) 一次颗粒的平均宽度及平均厚度

[0140] 将样品加入到乙醇中,进行5分钟超声波处理后,使用扫描电子显微镜(SEM)(JSM-7600F,日本电子制),测量任意100个晶体的一次颗粒的宽度及厚度,将其算术平均值作为一次颗粒的平均宽度和平均厚度。

[0141] (b) 二次颗粒的平均宽度、D90/D10

[0142] 将样品加入到乙醇中,进行5分钟超声波处理后,使用激光衍射散射式粒度测定装置(MT3300,由Microtrac Bell制造),测定10%体积累积粒径(D10)、50%体积累积粒径(D50)及90%体积累积粒径(D90)。将D50定义为二次颗粒的平均宽度,从D10和D90值求出D90/D10。

[0143] (c) 单分散度

[0144] 基于下式由(a)和(b)的值计算单分散度。

[0145] 单分散度(%) = (一次颗粒的平均宽度/二次颗粒的平均宽度) × 100

[0146] (d) 一次颗粒的纵横比

[0147] 基于下式由(a)的值计算一次颗粒的纵横比。

[0148] 一次颗粒的纵横比 = 一次颗粒的平均宽度/一次颗粒的平均厚度

[0149] (e) <101>方向的晶格畸变

[0150] 根据以下关系式,在横轴上绘制($\sin\zeta/\lambda$)、在纵轴上绘制($\beta\cos\zeta/\lambda$),由截距的倒数求出晶体粒径(g),将斜率乘以(1/2)求出晶格畸变(ϵ)。

[0151]
$$\beta\cos\zeta/\lambda = (1/g) + 2\epsilon \times (\sin\zeta/\lambda)$$

[0152] (其中, λ 表示所用X射线的波长,对于Cu-K α 射线为1.542Å, ζ 表示布拉格角, β 表示真实的半值宽度(单位:弧度)。)

[0153] 上述 β 通过以下方法求出。

[0154] 使用X射线衍射仪(Empyrean,由Panalytical制造),使用在45KV,40mA的条件下产生的Cu-K α 射线作为X射线源来测定(101)面和(202)面的衍射曲线。测量条件为:测角仪速度10°/min,对于(101)面在入射狭缝、接收狭缝和散射狭缝依次为1°-0.3mm-1°的条件下测定狭缝宽度,对于(202)平面在入射狭缝、接收狭缝和散射狭缝依次为2°-0.3mm-2°的条件

下测定狭缝宽度。对于获得的曲线,测量从背景到衍射峰的高度的(1/2)处的宽度(B_0)。从 $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ 的狭缝宽度(δ)与 2ζ 之间的相对关系,读取对应于(101)面和(202)面的 2ζ 的 δ 值。然后,基于上述 B_0 和 δ 的值,从 (δ/B_0) 和 (B/B_0) 之间的关系求出 B 。接着,对于高纯度硅(纯度为99.999%),在狭缝宽度 $(1/2)^\circ-0.3\text{mm}-(1/2)^\circ$ 下测量每个衍射曲线,求出半值宽度(b)。将其相对于 2ζ 进行绘图,制作显示 b 与 2ζ 之间关系的图形。从与(101)面和(202)面的 2ζ 对应的 b 求出 (b/β) 。从 (b/B) 和 (β/B) 的关系求出 β 。

[0155] (f) δ 电位

[0156] 将样品添加到乙醇中,进行5分钟的超声波处理后,使用动态光散射粒度测定仪(ELSZ-2,由大塚电子制造)进行测定。

[0157] (g) 杂质的定量

[0158] 将样品加热并溶解在硝酸中后,使用ICP发光分光分析装置(PS3520VDD2,由日立High-Tech Science制造)测定Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn中每种元素的含量。

[0159] (h) 表面处理量的定量

[0160] 通过醚萃取法计算辛酸相对于样品重量的被覆量。

[0161] (i) 耐热性多孔质层及隔膜的膜厚

[0162] 使用接触式膜厚计(由Mitutoyo制造)对每个样品测定20个点,并由这些结果的算术平均算出。在此,所使用的接触端子的底面为直径0.5cm的圆柱状。

[0163] (j) 孔隙率

[0164] 将各构成材料的重量($W_i:\text{g}/\text{m}^2$)除以真密度($d_i:\text{g}/\text{cm}^3$),求出它们的和($\sum(W_i/d_i)$)。将其除以膜厚(μm),然后用1减去该值并乘以100从而算出孔隙率(%)。

[0165] (k) Gurley值

[0166] 按照JIS P8117,使用Gurley型透气度测定仪(G-B2C,由东洋精机制造)测定Gurley值(秒/100cc)。

[0167] (l) 穿刺强度

[0168] 使用便携式压缩试验机(KES-G5,由Kato Tech制造),在针尖曲率半径为0.5mm,穿刺速度为2mm/秒的条件下进行穿刺试验,将最大穿刺载荷(g)作为穿刺强度。此处,将样品夹持固定在具有直径为11.3mm的孔的金属框(样品架)中。

[0169] (m) 关闭特性(SD特性)

[0170] 将隔膜冲压成直径为19mm,在非离子性表面活性剂(Emulgen 210P,花王制造)的3重量%甲醇溶液中进行浸渍并风干。在隔膜中浸渍电解液,并夹在SUS板($\Phi 15.5\text{mm}$)之间。此处使用的电解液为1mol/L的 LiBF_4 碳酸亚丙酯/碳酸亚乙酯(1/1重量比)。将其封装在2032型纽扣电池中。从纽扣电池中取出引线并连接热电偶,然后放入烘箱中。按 $1.6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温,同时施加振幅为10mV,频率为1kHz的交流电,从而测量电池的电阻。在上述测定中在 $135\sim 150^\circ\text{C}$ 的范围内电阻值为 $10^3\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 以上时判定为SD特性良好(O),否则判定为差(X)。

[0171] (n) 膜破裂试验

[0172] 将隔膜样品固定在长6.5cm,宽4.5cm的金属框上。将烘箱的温度设定为 175°C ,并将固定在金属框上的样品放入烘箱中保持1小时。将此时能够保持形状而不发生膜破裂等情况时评价为O,否则评价为X。

[0173] (o) 抑制发热功能的有无

[0174] 使用DSC测定装置(DSC2920,由TA Instruments Japan制造),通过TADSC(差示扫描量热法)分析抑制发热功能的有无。对于测定样品,通过称量5.5mg由实施例和比较例制备的隔膜并将其放置在铝盘中并压紧来制作。测定是在氮气气氛中以5°C/min的升温速率和30~500°C的温度范围下进行。在200°C以上观察到显著的吸热峰时判定为具有抑制发热功能(O),未观察到时判定为没有抑制发热功能(X)。

[0175] (p) 气体产生量

[0176] 切取110cm²的隔膜样品,将其在85°C真空干燥16小时。将其在露点-60°C以下的环境中置于铝包装中,再注入电解液,并用真空密封机封装铝包装,制成测定电池。此处的电解液为1mol/L的LiPF₆碳酸亚乙酯(EC)/碳酸乙基甲基酯(EMC)=3/7(重量比)。将测定电池在85°C贮存3天,测定保存前后的测定电池。将由保存后的测定电池的体积减去保存前的测定电池的体积而得到的值作为气体产生量。此处,测定电池的体积测量在23°C进行,并且根据阿基米德原理使用电子比重计(EW-300SG,由Alpha Mirage制造)进行。

[0177] (q) 电池的耐久性

[0178] 将非水性二次电池样品在0.2C,4.2V下进行恒流/恒压充电8小时,并在0.2C,2.75V截止下进行恒流放电。将在第五个循环中获得的放电容量定义为该电池的初始容量。之后,在0.2C,4.2V下进行恒流/恒压充电8小时,并在85°C贮存3天。然后,在0.2C,2.75V截止下进行恒流放电,并在85°C贮存3天之后,测出剩余容量。将剩余容量除以初始容量并乘以100得到的值定义为容量保持率(%),将该容量保持率作为电池耐久性的指标。

[0179] 实施例1

[0180] (氢氧化镁A的制备)

[0181] 将六水合氯化镁(一级试剂,和光纯药制造)溶解在去离子水中,制成Mg=1.5mol/L的氯化镁水溶液。将氢氧化钠(一级试剂,和光纯药制造)溶解在去离子水中,制成Na=2.4mol/L的氢氧化钠水溶液。

[0182] 使用计量泵各自以120mL/min的速度将氯化镁水溶液和氢氧化钠水溶液连续地供给至反应罐,进行共沉淀反应。反应罐为不锈钢制,具有溢出量为240mL的结构,预先向该反应罐中加入100mL去离子水,将温度调节至30°C,并使用搅拌器以500rpm进行搅拌。将温度同样调节为30°C的原料供给至反应罐,调节流量以使反应pH值为9.6。

[0183] 对获得的含有氢氧化镁的悬浮液进行抽滤,并用质量为氢氧化镁的固形物20倍的去离子水洗涤。向水洗后的滤饼中添加去离子水并使氢氧化镁浓度为30g/L,用均质器进行搅拌,得到悬浮液。

[0184] 将洗涤后的悬浮液的温度调节至80°C,并在300rpm的搅拌下熟化4小时。

[0185] 相对于氢氧化镁的固形物,量取2wt%的辛酸(和光一级,和光纯药制造),在其中加入1当量的氢氧化钠(一级试剂,和光纯药制造),加热搅拌至80°C,形成辛酸处理液。同样地将熟化后的悬浮液升温至80°C,加入上述辛酸处理液,在80°C持续搅拌20分钟以进行表面处理。将经过表面处理后的悬浮液冷却至30°C后,进行抽滤和去离子水洗涤。将洗涤后的滤饼放置在热风干燥机中,于110°C干燥12小时,然后粉碎而得到本发明的非水性二次电池隔膜用氢氧化镁A。氢氧化镁A的实验条件示于表1中,一次颗粒的平均宽度、二次粒子的平均宽度、单分散度、D90/D10、〈101〉方向的晶体畸变、一次颗粒的纵横比、杂质量示于表2中。

图3示出了氢氧化镁A的20,000倍SEM照片。

[0186] (聚乙烯微多孔膜的制备)

[0187] 作为聚乙烯粉末,使用由Ticona制造的GUR2126(重均分子量:415万,熔点:141°C)和GURX143(重均分子量:56万,熔点:135°C)。使GUR2126和GURX143的比例为1:9(重量比),溶解在液体石蜡(Smoyl P-350P,松村石油研究所制造,沸点:480°C)和十氢化萘的混合溶剂中并使聚乙烯的浓度为30重量%,制成聚乙烯溶液。调节该聚乙烯溶液的组成,使得聚乙烯:液体石蜡:十氢化萘=30:45:25(重量比)。

[0188] 将该聚乙烯溶液在148°C从模头挤出,并在水浴中冷却以制备凝胶状带材(基带)。将该基带在60°C干燥8分钟,在95°C干燥15分钟,并依次对该基带进行纵向拉伸和横向拉伸以达到双轴拉伸。此处使纵向拉伸的拉伸倍率为5.5倍,拉伸温度为90°C,使横向拉伸的拉伸倍率为11.0倍,拉伸温度为105°C。拉伸后在125°C进行热定型。接着将其浸入二氯甲烷浴中,萃取液体石蜡和十氢化萘。之后,将在50°C干燥,在120°C进行退火处理,从而得到聚乙烯微多孔膜。所得到的聚乙烯微多孔膜的单位面积重量为4.5g/m²,膜厚为8μm,孔隙率为46%,Gurley值为152秒/100cc,穿刺强度为310g。

[0189] (耐热性多孔质层的制备)

[0190] 使用聚间亚苯基间苯二甲酰胺(Conex,Teijin Techno Products制造)作为间位型全芳族聚酰胺。将Conex溶解在二甲基乙酰胺(DMAc):三丙二醇(TPG)=60:40(重量比)的混合物中并达到6重量%,制成Conex溶液。接着,使用上述氢氧化镁A,将该氢氧化镁分散在该Conex溶液中并使氢氧化镁:Conex=50:50(重量比),制成分散液。

[0191] 使两根迈耶棒彼此相对,在两者之间施加适量的分散液。使聚乙烯微多孔膜通过其上放置有分散液的迈耶棒之间,从而将分散液涂布到聚乙烯微孔膜的两个面上。此处迈耶棒之间的间隙为30μm,迈耶棒的粗细是两根均采用#6。将其浸渍在按重量比计水:DMAc:TPG=70:18:12(重量比)且温度为30°C的凝固液中,然后用水洗涤并进行干燥,在聚乙烯微多孔膜的正面和背面制备含有氢氧化镁和Conex的耐热性多孔质层,从而得到本发明的非水性二次电池用隔膜。表3示出了所获得的非水性二次电池用隔膜的特性。

[0192] (非水性二次电池的制备)

[0193] 使钴酸锂(LiCoO₂,日本化学工业制造)粉末为89.5重量%、乙炔黑(Denka Black,电气化学工业制造)为4.5重量%、聚偏二氟乙烯(吴羽化学工业公司)为6重量%,使用N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂并进行混炼,制成悬浮液。将获得的悬浮液涂布在厚度为20μm的铝箔上,干燥后进行压制而得到厚度为100μm的正极。

[0194] 使中间相碳微珠(MCMB,大阪瓦斯化学制造)为87重量%、乙炔黑(Denka Black,电化学工业制造)为3重量%、聚偏二氟乙烯(Kureha Chemical制造)为10重量%,使用N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂并进行混炼,制成悬浮液。将获得的悬浮液涂布在厚度为18μm的铜箔上,干燥后进行压制而得到厚度为90μm的负极。

[0195] 使上述正极和负极隔着上述隔膜相对。将其浸渍在电解液中,并封装在包含铝层压膜的外包装中,得到本发明的非水性二次电池。此外,电解液使用1mol/L的LiPF₆碳酸亚乙酯/碳酸乙基甲基酯(3/7重量比)。表3示出了所获得的非水性二次电池的耐久性。

[0196] 实施例2

[0197] (氢氧化镁B的制备)

[0198] 将六水合氯化镁(一级试剂,和光纯药制造)溶解在去离子水中,制成 $Mg=1.5\text{mol/L}$ 的氯化镁水溶液。将氢氧化钠(一级试剂,和光纯药制造)溶解在去离子水中,制成 $Na=2.4\text{mol/L}$ 的氢氧化钠水溶液。

[0199] 使用计量泵各自以 120mL/min 的速度将氯化镁水溶液和氢氧化钠水溶液连续地供给至反应罐,进行共沉淀反应。反应罐为不锈钢制,具有溢出量为 240mL 的结构,预先向该反应罐中加入 100mL 去离子水,将温度调节至 30°C ,并使用搅拌器以 500rpm 进行搅拌。将温度同样调节为 30°C 的原料供给至反应罐,调节流量以使反应 pH 值为 9.6 。

[0200] 对获得的含有氢氧化镁的悬浮液进行抽滤,并用质量为氢氧化镁的固形物 20 倍的去离子水洗涤。向水洗后的滤饼中添加去离子水并使氢氧化镁浓度为 30g/L ,用均质器进行搅拌,得到悬浮液。

[0201] 将洗涤后的悬浮液放入高压釜中,在以 300rpm 搅拌的情况下,于 120°C 下进行水热处理 4 小时。

[0202] 相对于氢氧化镁的固形物,量取 $2\text{wt}\%$ 的辛酸(和光一级,和光纯药制造),在其中加入 1 当量的氢氧化钠(一级试剂,和光纯药制造),加热搅拌至 80°C ,形成辛酸处理液。同样地将水热处理后的悬浮液升温至 80°C ,加入上述辛酸处理液,在 80°C 持续搅拌 20 分钟以进行表面处理。将经过表面处理后的悬浮液冷却至 30°C 后,进行抽滤和去离子水洗涤。将洗涤后的滤饼放置在热风干燥机中,于 110°C 干燥 12 小时,然后粉碎而得到本发明的非水性二次电池隔膜用氢氧化镁B。氢氧化镁B的实验条件示于表1中,一次颗粒的平均宽度、二次粒子的平均宽度、单分散度、 D_{90}/D_{10} 、 $\langle 101 \rangle$ 方向的晶体畸变、一次颗粒的纵横比、杂质质量示于表2中。图4示出了氢氧化镁B的 $20,000$ 倍SEM照片。

[0203] 除了使用氢氧化镁B代替氢氧化镁A以外,与实施例1同样地制作样品,得到非水性二次电池用隔膜。表3示出了所获得的非水性二次电池用隔膜的特性。

[0204] 按照与实施例1中相同的方法制造非水性二次电池,得到本发明的非水性二次电池。表3示出了所获得的非水性二次电池的耐久性。

[0205] 实施例3

[0206] (氢氧化镁C的制备)

[0207] 将六水合氯化镁(一级试剂,和光纯药制造)和乙酸钠(特级试剂,和光纯药制造)溶解在去离子水中,制成 $Mg=1.5\text{mol/L}$, $Na=0.375\text{mol/L}$ 的氯化镁+乙酸钠混合水溶液。将氢氧化钠(一级试剂,和光纯药制造)溶解在去离子水中,制成 $Na=2.4\text{mol/L}$ 的氢氧化钠水溶液。

[0208] 使用计量泵各自以 120mL/min 的速度将氯化镁+乙酸钠混合水溶液和氢氧化钠水溶液连续地供给至反应罐,进行共沉淀反应。反应罐为不锈钢制,具有溢出量为 240mL 的结构,预先向该反应罐中加入 100mL 去离子水,将温度调节至 30°C ,并使用搅拌器以 500rpm 进行搅拌。将温度同样调节为 30°C 的原料供给至反应罐,调节流量以使反应 pH 值为 9.6 。

[0209] 对获得的含有氢氧化镁的悬浮液进行抽滤,并用质量为氢氧化镁的固形物 20 倍的去离子水洗涤。向水洗后的滤饼中添加去离子水并使氢氧化镁浓度为 30g/L ,用均质器进行搅拌,得到悬浮液。

[0210] 将洗涤后的悬浮液的温度调节至 120°C ,并在 300rpm 的搅拌下熟化 4 小时。

[0211] 相对于氢氧化镁的固形物,量取 $2\text{wt}\%$ 的辛酸(和光一级,和光纯药制造),在其中

加入1当量的氢氧化钠(一级试剂,和光纯药制造),加热搅拌至80℃,形成辛酸处理液。同样地将熟化后的悬浮液升温至80℃,加入上述辛酸处理液,在80℃持续搅拌20分钟以进行表面处理。将经过表面处理后的悬浮液冷却至30℃后,进行抽滤和去离子水洗涤。将洗涤后的滤饼放置在热风干燥机中,于110℃干燥12小时,然后粉碎而得到本发明的非水性二次电池隔膜用氢氧化镁C。氢氧化镁C的实验条件示于表1中,一次颗粒的平均宽度、二次粒子的平均宽度、单分散度、D90/D10、<101>方向的晶体畸变、一次颗粒的纵横比、杂质量示于表2中。图5示出了氢氧化镁C的20,000倍SEM照片。

[0212] 除了使用氢氧化镁C代替氢氧化镁A以外,与实施例1同样地制作样品,得到非水性二次电池用隔膜。表3示出了所获得的非水性二次电池用隔膜的特性。

[0213] 按照与实施例1中相同的方法制造非水性二次电池,得到本发明的非水性二次电池。表3示出了所获得的非水性二次电池的耐久性。

[0214] (比较例1)

[0215] (氢氧化镁D的制备)

[0216] 将六水合氯化镁(一级试剂,和光纯药制造)溶解在去离子水中,制成 $Mg=1.5mol/L$ 的氯化镁水溶液。将氢氧化钠(一级试剂,和光纯药制造)溶解在去离子水中,制成 $Na=2.4mol/L$ 的氢氧化钠水溶液。

[0217] 使用计量泵各自以120mL/min的速度将氯化镁水溶液和氢氧化钠水溶液连续地供给至反应罐,进行共沉淀反应。反应罐为不锈钢制,具有溢出量为240mL的结构,预先向该反应罐中加入100mL去离子水,将温度调节至30℃,并使用搅拌器以500rpm进行搅拌。将温度同样调节为30℃的原料供给至反应罐,调节流量以使反应pH值为9.6。

[0218] 对获得的含有氢氧化镁的悬浮液进行抽滤,并用质量为氢氧化镁的固形物20倍的去离子水洗涤。向水洗后的滤饼中添加去离子水并使氢氧化镁浓度为30g/L,用均质器进行搅拌,得到悬浮液。

[0219] 将洗涤后的悬浮液放入高压釜中,在以300rpm搅拌的情况下,于170℃进行水热处理4小时。

[0220] 相对于氢氧化镁的固形物,量取2wt%的辛酸(和光一级,和光纯药制造),在其中加入1当量的氢氧化钠(一级试剂,和光纯药制造),加热搅拌至80℃,形成辛酸处理液。同样地将水热处理后的悬浮液升温至80℃,加入上述辛酸处理液,在80℃持续搅拌20分钟以进行表面处理。将经过表面处理后的悬浮液冷却至30℃后,进行抽滤和去离子水洗涤。将洗涤后的滤饼放置在热风干燥机中,于110℃干燥12小时,然后粉碎而得到氢氧化镁D。氢氧化镁D的实验条件示于表1中,一次颗粒的平均宽度、二次粒子的平均宽度、单分散度、D90/D10、<101>方向的晶体畸变、一次颗粒的纵横比、杂质量示于表2中。图6示出了氢氧化镁D的20,000倍SEM照片。

[0221] 除了使用氢氧化镁D代替氢氧化镁A以外,与实施例1同样地制作样品,得到非水性二次电池用隔膜。表3示出了所获得的非水性二次电池用隔膜的特性。

[0222] 按照与实施例1中相同的方法制造非水性二次电池。表3示出了所获得的非水性二次电池的耐久性。

[0223] (比较例2)

[0224] (氢氧化镁E的制备)

[0225] 将六水合氯化镁(一级试剂,和光纯药制造)溶解在去离子水中,制成 $Mg=1.5mol/L$ 的氯化镁水溶液。将氢氧化钠(一级试剂,和光纯药制造)溶解在去离子水中,制成 $Na=2.4mol/L$ 的氢氧化钠水溶液。

[0226] 向反应罐中加入1L氯化镁水溶液,并在500rpm搅拌下将温度调节至 $30^{\circ}C$ 。使用计量泵以 $120mL/min$ 的速度将1.6L同样调节至 $30^{\circ}C$ 的氢氧化钠水溶液供给至反应罐,进行反应。反应后的悬浮液的pH值为9.6。

[0227] 对获得的含有氢氧化镁的悬浮液进行抽滤,并用质量为氢氧化镁的固形物20倍的去离子水洗涤。向水洗后的滤饼中添加去离子水并使氢氧化镁浓度为 $30g/L$,用均质器进行搅拌,得到悬浮液。

[0228] 将洗涤后的悬浮液放入高压釜中,在以300rpm搅拌的情况下,于 $80^{\circ}C$ 进行水热处理4小时。

[0229] 相对于氢氧化镁的固形物,量取2wt%的辛酸(和光一级,和光纯药制造),在其中加入1当量的氢氧化钠(一级试剂,和光纯药制造),搅拌下加热至 $80^{\circ}C$,形成辛酸处理液。同样地将水热处理后的悬浮液升温至 $80^{\circ}C$,加入上述辛酸处理液,在 $80^{\circ}C$ 持续搅拌20分钟以进行表面处理。将经过表面处理后的悬浮液冷却至 $30^{\circ}C$ 后,进行抽滤和去离子水洗涤。将洗涤后的滤饼放置在热风干燥机中,于 $110^{\circ}C$ 干燥12小时,然后粉碎而得到氢氧化镁E。氢氧化镁E的实验条件示于表1中,一次颗粒的平均宽度、二次粒子的平均宽度、单分散度、 D_{90}/D_{10} 、 $\langle 101 \rangle$ 方向的晶体畸变、一次颗粒的纵横比、杂质量示于表2中。

[0230] 除了使用氢氧化镁E代替氢氧化镁A以外,与实施例1同样地制作样品,得到非水性二次电池用隔膜。表3示出了所获得的非水性二次电池用隔膜的特性。

[0231] 按照与实施例1中相同的方法制造非水性二次电池。表3示出了所获得的非水性二次电池的耐久性。

[0232] (比较例3)

[0233] (氢氧化镁F的制备)

[0234] 将六水合氯化镁(一级试剂,和光纯药制造)溶解在去离子水中,制成 $Mg=1.5mol/L$ 的氯化镁水溶液。将氢氧化钠(一级试剂,和光纯药制造)溶解在去离子水中,制成 $Na=2.4mol/L$ 的氢氧化钠水溶液。

[0235] 使用计量泵各自以 $120mL/min$ 的速度将氯化镁水溶液和氢氧化钠水溶液连续地供给至反应罐,进行共沉淀反应。反应罐为不锈钢制,具有溢出量为240mL的结构,预先向该反应罐中加入100mL去离子水,将温度调节至 $30^{\circ}C$,并使用搅拌器以500rpm进行搅拌。将温度同样调节为 $30^{\circ}C$ 的原料供给至反应罐,调节流量以使反应pH值为9.6。

[0236] 对获得的含有氢氧化镁的悬浮液进行抽滤,并用质量为氢氧化镁的固形物20倍的去离子水洗涤。向水洗后的滤饼中添加去离子水并使氢氧化镁浓度为 $30g/L$,用均质器进行搅拌,得到悬浮液。

[0237] 相对于氢氧化镁的固形物,量取2wt%的辛酸(和光一级,和光纯药制造),在其中加入1当量的氢氧化钠(一级试剂,和光纯药制造),加热搅拌至 $80^{\circ}C$,形成辛酸处理液。同样地将熟化后的悬浮液升温至 $80^{\circ}C$,加入上述辛酸处理液,在 $80^{\circ}C$ 持续搅拌20分钟以进行表面处理。将经过表面处理后的悬浮液冷却至 $30^{\circ}C$ 后,进行抽滤和去离子水洗涤。将洗涤后的滤饼放置在热风干燥机中,于 $110^{\circ}C$ 干燥12小时,然后粉碎而得到氢氧化镁F。氢氧化镁F的

实验条件示于表1中,一次颗粒的平均宽度、二次粒子的平均宽度、单分散度、D90/D10、<101>方向的晶体畸变、一次颗粒的纵横比、杂质量示于表2中。图7示出了氢氧化镁F的20,000倍SEM照片。

[0238] 除了使用氢氧化镁F代替氢氧化镁A以外,与实施例1同样地制作样品,得到非水性二次电池用隔膜。表3示出了所获得的非水性二次电池隔膜的特性。

[0239] 按照与实施例1相同的方法制造非水性二次电池。表3示出了所获得的非水性二次电池的耐久性。

[0240] [表1-1]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3
原料 1	物质名称	氯化镁	←	←
	浓度(mol/L)	1.5	←	←
原料 2	物质名称	氢氧化钠	←	←
	浓度(mol/L)	2.4	←	←
原料 3	物质名称			乙酸钠
	浓度(mol/L)			0.375
反应	反应方法	连续式	←	←
	pH	9.6	←	←
熟化	保持温度(°C)	80	120	←
	持续时间(h)	4	←	←
表面 处理	处理剂	辛酸	←	←
	处理量(wt%)	2	←	←

[0242] [表1-2]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3
原料 1	物质名称	氯化镁	←	←
	浓度(mol/L)	1.5	←	←
原料 2	物质名称	氢氧化钠	←	←
	浓度(mol/L)	2.4	←	←
原料 3	物质名称			
	浓度(mol/L)			
反应	反应方法	连续式	间歇式	连续式
	pH	9.6	←	←
熟化	保持温度(°C)	170	80	
	持续时间(h)	4	←	
表面处理	处理剂	辛酸	←	←
	处理量(wt%)	2	←	←

[0244] [表2-1]

[0245]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3
样品序号		A	B	C
一次颗粒	平均宽度 (μm)	0.21	0.46	0.53
	平均厚度 (μm)	56	78	35
	纵横比	4	6	15
二次颗粒	平均宽度 (μm)	0.26	0.52	0.64
	D90(μm)	0.31	0.57	0.89
	D10(μm)	0.22	0.45	0.57
	D90/D10	1.41	1.27	1.56
单分散度	(%)	81	88	83
ζ 电位	(mV)	36	34	33
< 101 > 方向的晶格畸变		1.8×10^{-3}	1.3×10^{-3}	2.4×10^{-3}
杂质量 (Cr+Mn + Fe+Co+Ni +Cu+ Zn)	(ppm)	8	7	8
表面处理	种类	辛酸	←	←
	处理量(wt%)	1.8	1.9	1.8

[0246] [表2-2]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3
样品序号		D	E	F
一次颗粒	平均宽度 (μm)	0.78	0.24	0.12
	平均厚度 (μm)	212	61	45
	纵横比	4	4	3
二次颗粒	平均宽度 (μm)	0.91	0.54	10.53
	D90(μm)	1.12	3.43	20.53
	D10(μm)	0.86	0.28	1.21
	D90/D10	1.30	12.25	16.97
单分散度	(%)	86	44	1
ζ 电位	(mV)	34	12	2
<101> 方向的晶格畸变		1.2×10^{-3}	6.4×10^{-3}	3.2×10^{-2}
杂质量 (Cr+Mn + Fe+Co+Ni +Cu+ Zn)	(ppm)	8	9	←
表面处理	种类	辛酸	←	←
	处理量(wt%)	1.7	1.8	←

[0248] 由表1和表2可知,本发明的氢氧化镁的一次颗粒的平均宽度在 $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 的范围内, δ 电位的绝对值在 15mV 以上,单分散度为 50% 以上。另外,由于<101>方向上的晶体畸变为 3×10^{-3} 以下,可以看出晶体的晶格缺陷少。此外,可以看出由于添加乙酸钠的作用,实施例3的氢氧化镁C的一次颗粒的纵横比变大。

[0249] 比较例1的氢氧化镁D的一次颗粒的平均宽度大于 $0.7 \mu\text{m}$ 。比较例2的氢氧化镁E和比较例3的氢氧化镁F的<101>方向的晶体畸变大于 3×10^{-3} ,并且一次颗粒集聚,因此单分散度及 δ 电位的绝对值变低。

[0250] [表3]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3
隔膜厚度	(μm)	16	←	←	←	←	←
SD 特性		○	○	○	○	○	×
膜破裂试验		○	○	○	○	○	×
抑制发热功能		○	○	○	○	○	×
气体产生量	(cc)	0.4	0.4	0.1	1.1	1.4	3.1
电池耐久性	(%)	91	87	93	74	72	43

[0252] 由表3可知,本发明的非水性二次电池在关闭特性、膜破裂试验、抑制发热功能的所有方面均表现良好。本发明隔膜的气体产生量小于比较例,使用具有高纵横比的氢氧化镁的实施例3就特别小。

[0253] 工业实用性

[0254] 使用本发明的氢氧化镁的非水性二次电池用隔膜有助于提高非水性二次电池的安全性和耐久性以及小型化。

[0255] 符号说明

[0256] W_1 …一次颗粒宽度

[0257] W_2 …二次颗粒的宽度

[0258] T_1 …一次颗粒的厚度

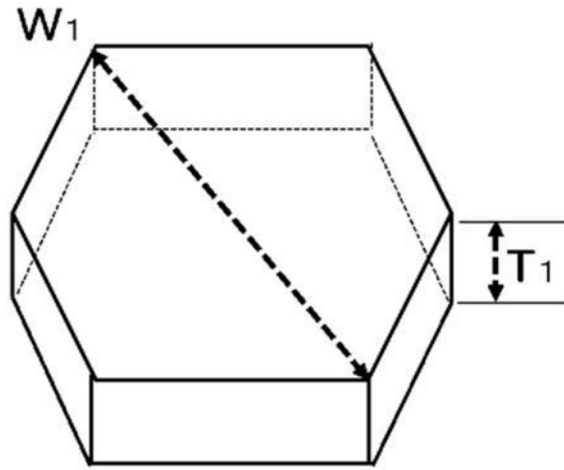


图1

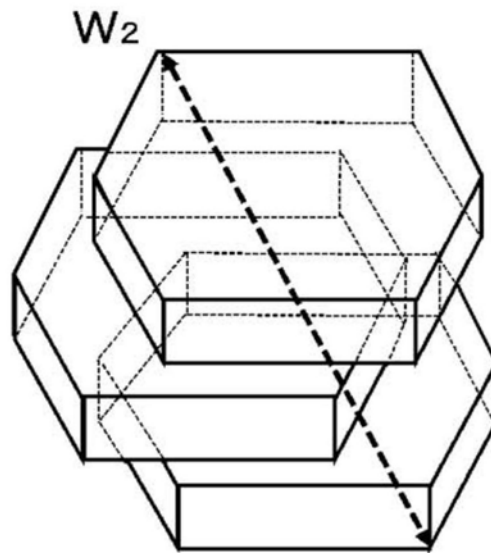


图2

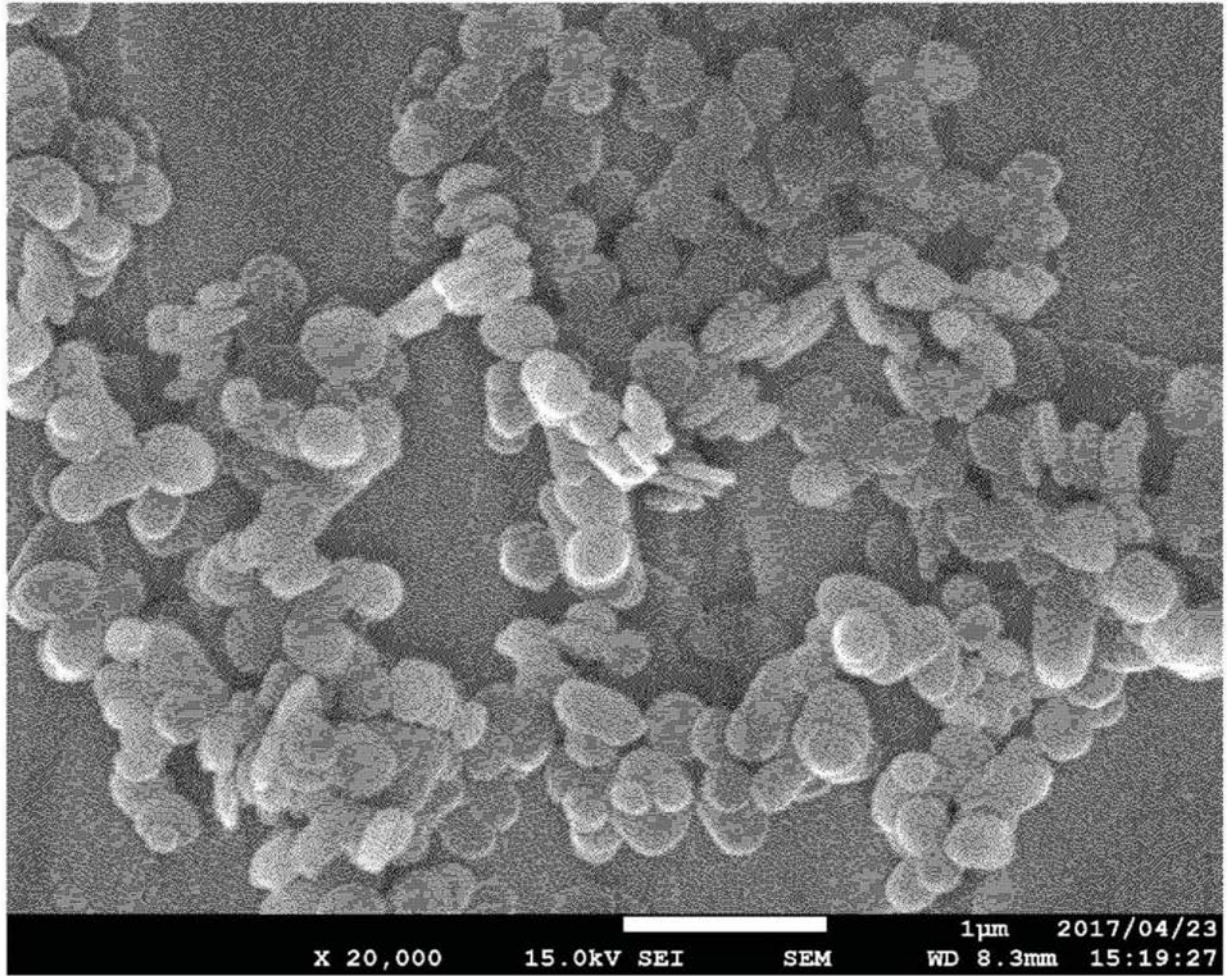


图3

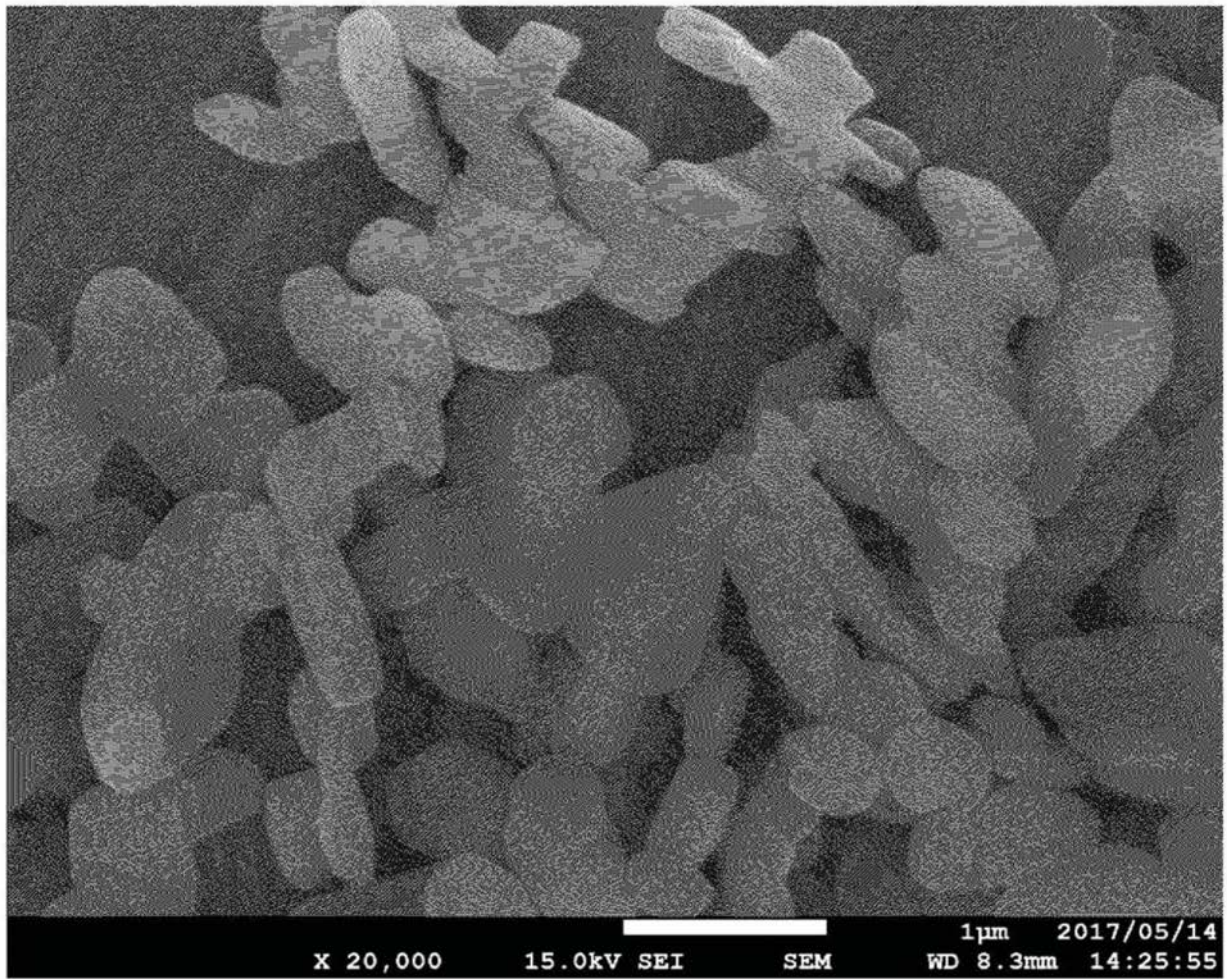


图4

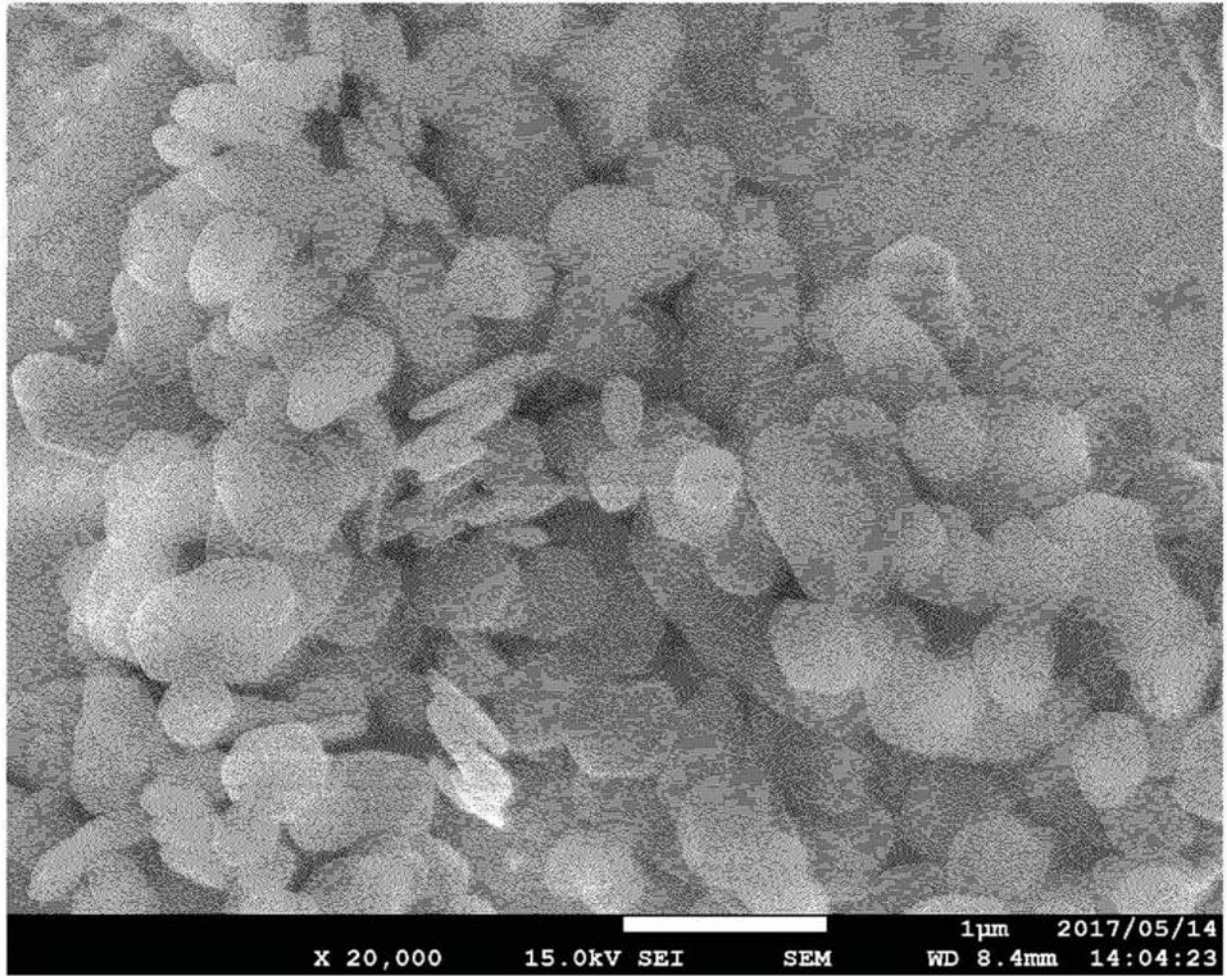


图5

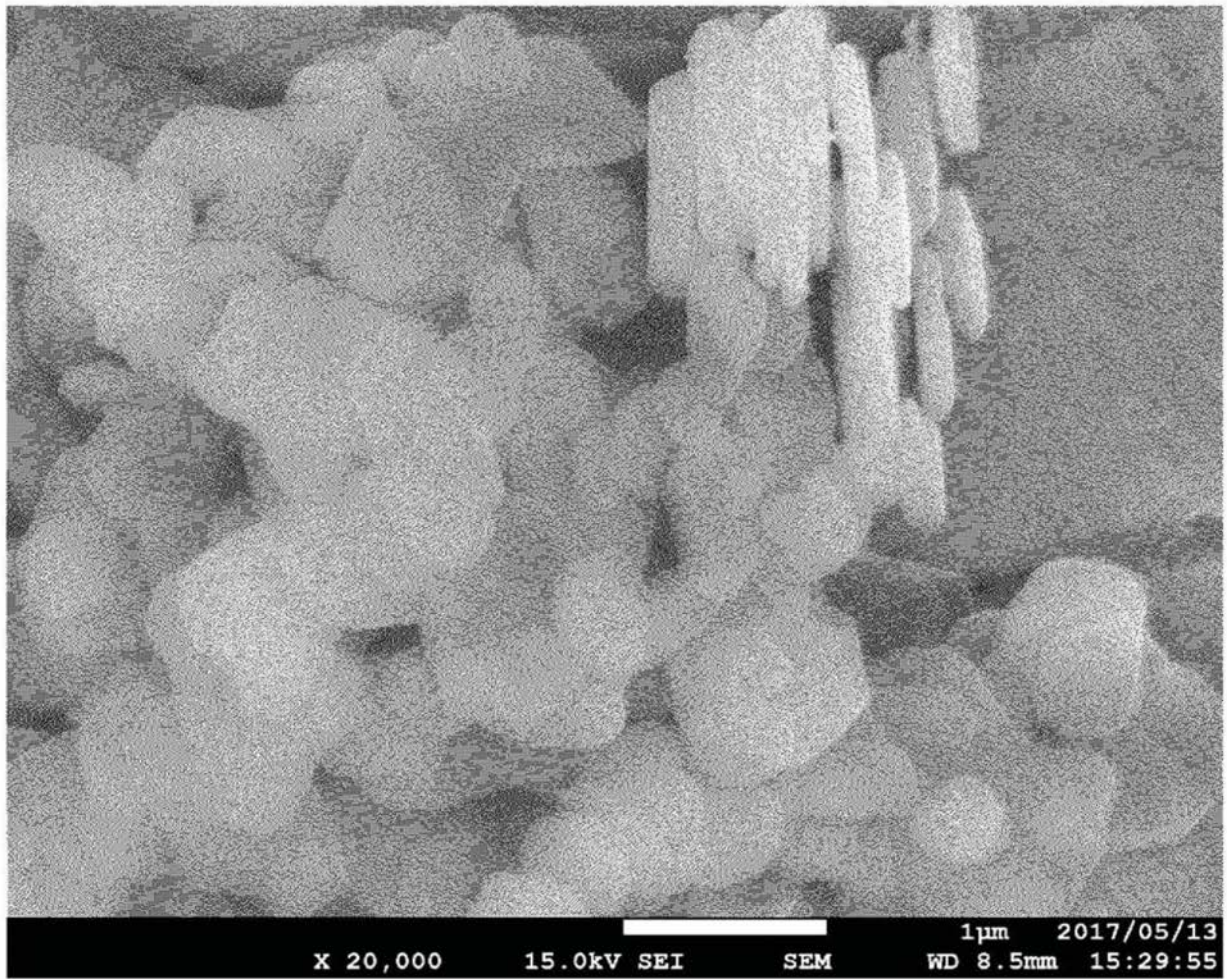


图6

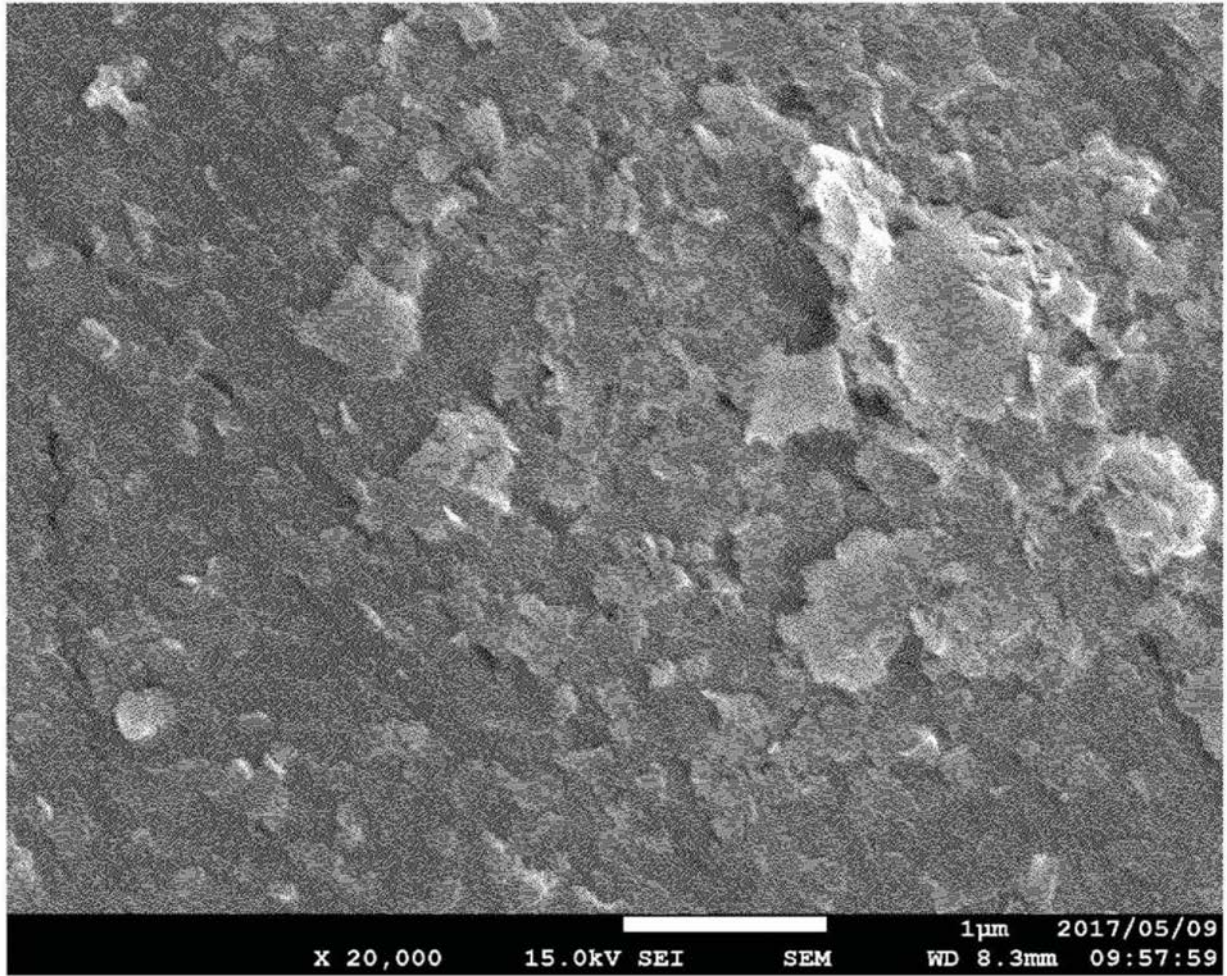


图7