



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116888797 A

(43) 申请公布日 2023.10.13

(21) 申请号 202180094600.7

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2021.03.25

H01M 10/0565 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/012675 2021.03.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/201463 JA 2022.09.29

(71) 申请人 株式会社LG新能源

地址 韩国首尔

(72) 发明人 黑田直人 三国纮挥

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

专利代理师 龚泽亮 解延雷

权利要求书1页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

锂离子二次电池、隔膜及其制造方法

(57) 摘要

本发明的一个方面提供了一种锂离子二次电池,其依次包含正极混合物层、隔膜和负极混合物层,其中:所述正极混合物层含有正极活性材料、第一锂盐 and 第一溶剂,所述负极混合物层含有负极活性材料、第二锂盐和不同于第一溶剂的第二溶剂,所述隔膜含有具有锂离子传导性的聚合物、第三锂盐和第三溶剂,并且所述聚合物是包含具有两个(甲基)丙烯酰基的第一单体和具有三个以上(甲基)丙烯酰基的第二单体作为其单体单元的共聚物。

1. 一种锂离子二次电池,其依次包含正极混合物层、隔膜和负极混合物层,其中:
所述正极混合物层含有正极活性材料、第一锂盐 and 第一溶剂,
所述负极混合物层含有负极活性材料、第二锂盐和不同于第一溶剂的第二溶剂,
所述隔膜含有具有锂离子传导性的聚合物、第三锂盐和第三溶剂,并且
所述聚合物是包含具有两个(甲基)丙烯酰基的第一单体和具有三个以上(甲基)丙烯酰基的第二单体作为其单体单元的共聚物。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其中:
第二单体是具有四个(甲基)丙烯酰基的单体。

3. 一种用于设置在锂离子二次电池中的正极混合物层和负极混合物层之间的隔膜,所述锂离子二次电池包含含有正极活性材料、第一锂盐和第一溶剂的正极混合物层,以及含有负极活性材料、第二锂盐和不同于第一溶剂的第二溶剂的负极混合物层,其中,所述隔膜含有具有锂离子传导性的聚合物、第三锂盐和第三溶剂,并且

其中,所述聚合物是包含具有两个(甲基)丙烯酰基的第一单体和具有三个以上(甲基)丙烯酰基的第二单体作为其单体单元的共聚物。

4. 根据权利要求3所述的隔膜,其中:
第二单体是具有四个(甲基)丙烯酰基的单体。

5. 一种锂离子二次电池的制造方法,其包括:
获得包含正极混合物层的正极,所述正极混合物层含有正极活性材料、第一锂盐和第一溶剂;

获得包含负极混合物层的负极,所述负极混合物层含有负极活性材料、第二锂盐和不同于第一溶剂的第二溶剂;

将含有具有两个(甲基)丙烯酰基的第一单体、具有三个以上(甲基)丙烯酰基的第二单体、第三锂盐和第三溶剂的浆料形成为膜,然后使第一单体和第二单体反应以获得隔膜;以及

将所述隔膜设置在所述正极和所述负极之间。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中:
第二单体是具有四个(甲基)丙烯酰基的单体。

7. 一种用于设置在锂离子二次电池中的正极混合物层和负极混合物层之间的隔膜的制造方法,所述锂离子二次电池包含含有正极活性材料、第一锂盐和第一溶剂的正极混合物层,以及含有负极活性材料、第二锂盐和不同于第一溶剂的第二溶剂的负极混合物层,

其中,所述方法包括将含有具有两个(甲基)丙烯酰基的第一单体、具有三个以上(甲基)丙烯酰基的第二单体、第三锂盐和第三溶剂的浆料形成为膜,然后使第一单体和第二单体反应以获得隔膜。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中:
第二单体是具有四个(甲基)丙烯酰基的单体。

锂离子二次电池、隔膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池、隔膜及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着便携式电子装置和电动车辆等的普及,要求以锂离子二次电池为代表的二次电池进一步提高性能。例如,正在研究通过在正极和负极中包含不同类型的电解质来提高锂离子二次电池的性能的技术(例如,专利文献1)。

[0003] [现有技术文献]

[0004] [专利文献]

[0005] 专利文献1:日本特开2001-110447号公报

发明内容

[0006] [技术问题]

[0007] 在正极和负极中包含不同类型的电解质的锂离子二次电池中,重要的是包含在电解质中的溶剂充分分离而不在正极和负极之间混合。本发明人考虑在正极和负极之间设置隔膜以分离这种锂离子二次电池中的电解质中的溶剂。当使用隔膜时,优选尽管是薄膜但电阻值低。

[0008] 本发明的目的在于提供一种在正极混合物层和负极混合物层含有彼此不同的溶剂的锂离子二次电池中使用的膜厚度薄且电阻值低的隔膜和包含这种隔膜的锂离子二次电池及其制造方法。

[0009] [技术方案]

[0010] 根据本发明的一个方面,提供了一种锂离子二次电池,其依次包含正极混合物层、隔膜和负极混合物层,其中:所述正极混合物层含有正极活性材料、第一锂盐 and 第一溶剂,所述负极混合物层含有负极活性材料、第二锂盐和不同于第一溶剂的第二溶剂,所述隔膜含有具有锂离子传导性的聚合物、第三锂盐和第三溶剂,并且所述聚合物是包含具有两个(甲基)丙烯酰基的第一单体和具有三个以上(甲基)丙烯酰基的第二单体作为其单体单元的共聚物。

[0011] 根据本发明的另一方面,提供了一种用于设置在锂离子二次电池中的正极混合物层和负极混合物层之间的隔膜,所述锂离子二次电池包含含有正极活性材料、第一锂盐和第一溶剂的正极混合物层,以及含有负极活性材料、第二锂盐和不同于第一溶剂的第二溶剂的负极混合物层,其中,所述隔膜含有具有锂离子传导性的聚合物、第三锂盐和第三溶剂,并且其中,所述聚合物是包含具有两个(甲基)丙烯酰基的第一单体和具有三个以上(甲基)丙烯酰基的第二单体作为其单体单元的共聚物。

[0012] 根据本发明的另一方面,提供了一种锂离子二次电池的制造方法,其包括:获得包含正极混合物层的正极,所述正极混合物层含有正极活性材料、第一锂盐和第一溶剂;获得包含负极混合物层的负极,所述负极混合物层含有负极活性材料、第二锂盐和不同于第一

溶剂的第二溶剂;将含有具有两个(甲基)丙烯酰基的第一单体、具有三个以上(甲基)丙烯酰基的第二单体、第三锂盐和第三溶剂的浆料形成膜,然后使第一单体和第二单体反应以获得隔膜;以及将所述隔膜设置在所述正极和所述负极之间。

[0013] 根据本发明的另一方面,提供了一种用于设置在锂离子二次电池中的正极混合物层和负极混合物层之间的隔膜的制造方法,所述锂离子二次电池包含含有正极活性材料、第一锂盐和第一溶剂的正极混合物层,以及含有负极活性材料、第二锂盐和不同于第一溶剂的第二溶剂的负极混合物层,其中,所述方法包括将含有具有两个(甲基)丙烯酰基的第一单体、具有三个以上(甲基)丙烯酰基的第二单体、第三锂盐和第三溶剂的浆料形成膜,然后使第一单体和第二单体反应以获得隔膜。

[0014] 在每个方面中,第二单体可以是具有四个(甲基)丙烯酰基的单体。

[0015] [有益效果]

[0016] 根据本发明的一个方面,可以提供一种在正极混合物层和负极混合物层含有不同溶剂的锂离子二次电池中使用的膜厚度薄且电阻值低的隔膜和包含该隔膜的锂离子二次电池及其制造方法。

附图说明

[0017] 图1是示出一个实施方式的锂离子二次电池的立体图;以及

[0018] 图2是示出图1所示的锂离子二次电池中的电极组的一个实施方式的分解立体图。

具体实施方式

[0019] 在下文中,在适当地参考附图的同时描述本发明的一个实施方式。然而,本发明不限于以下实施方式。此外,在以下实施方式中,不必说,构成要素(包括工艺步骤等)不一定是必要的,除非明确规定如此或在原理上显然是必要的。这也适用于数值和范围,其不应被解释为不适当地限制本发明。

[0020] 在本说明书中,“步骤”包括独立的步骤。此外,如果一个步骤无法与其他步骤明确区分开,则只要该步骤达到其规定的效果,该步骤就包括在“步骤”内。使用“至”表示的数值范围是指包括“至”前后指示的数值分别作为最小值和最大值的范围。

[0021] 此外,在说明书中,关于组合物中各成分的含量,当组合物中存在对应于这些成分的多种物质时,除非另有说明,否则含量是指组合物中这些多种物质的总量。

[0022] 图1是示出一个实施方式的锂离子二次电池的立体图。如图1所示,一个实施方式的锂离子二次电池1是所谓的层压型二次电池,其包括电极组2和容纳电极组2的袋型电池外包装体3。电极组2设置有正极集流体极耳4和负极集流体极耳5。正极集流体4和负极集流体极耳5各自从电池外包装体3的内部向外部突出,使得正极集流体和负极集流体(细节将在后面描述)可以电连接到锂离子二次电池1的外部。在另一个实施方式中,锂离子二次电池1可以具有层压形状以外的形状(硬币型、圆柱型等)。

[0023] 电池外包装体3例如可以是由层压膜形成的容器。层压膜例如可以是依次层压聚合物膜(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜)、金属箔(例如铝、铜或不锈钢)以及密封剂层(例如聚丙烯)的层压膜。

[0024] 图2是示出图1所示的锂离子二次电池1中的电极组2的一个实施方式的分解立体

图。如图2所示,本实施方式的电极组2依次包含正极6、隔膜7和负极8。正极6包括正极集流体9和设置在正极集流体9上的正极混合物层10。正极集流体极耳4设置在正极集流体9上。负极8包括负极集流体11和设置在负极集流体11上的负极混合物层12。负极集流体极耳5设置在负极集流体11上。

[0025] 正极集流体9例如由铝、钛、不锈钢、镍、煅烧碳、导电聚合物或导电玻璃等制成。正极集流体9的厚度例如可以为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0026] 负极集流体11例如由铜、不锈钢、镍、铝、钛、煅烧碳、导电聚合物、导电玻璃或铝-镉合金等形成。负极集流体11的厚度例如可以为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0027] 在一个实施方式中,正极混合物层10含有正极活性材料、锂盐(第一锂盐)和溶剂(第一溶剂)。

[0028] 正极活性材料例如可以是锂氧化物。锂氧化物的实例包括 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (在各式中,M表示选自Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、V和B组成的组中的至少一种元素(条件是M为与各式中的其他元素不同的元素), $x=0\sim 1.2$, $y=0\sim 0.9$, $z=2.0\sim 2.3$)。 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 表示的锂氧化物可以是 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(y1+y2)}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{y2}\text{O}_z$ (条件是x和z与上述相同, $y1=0\sim 0.9$, $y2=0\sim 0.9$,且 $y1+y2=0\sim 0.9$),并且例如可以是 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 表示的锂氧化物可以是 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(y3+y4)}\text{Co}_{y3}\text{Al}_{y4}\text{O}_z$ (条件是x和z与上述相同, $y3=0\sim 0.9$, $y4=0\sim 0.9$,且 $y3+y4=0\sim 0.9$),并且例如可以是 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0029] 正极活性材料可以是锂磷酸盐。锂磷酸盐的实例包括磷酸锰锂(LiMnPO_4)、磷酸铁锂(LiFePO_4)、磷酸钴锂(LiCoPO_4)和磷酸钒锂($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)。

[0030] 基于正极混合物层的总量,正极活性材料的含量可以为70质量%以上、80质量%以上、或85质量%以上。基于正极混合物层的总量,正极活性材料的含量可以为95质量%以下、92质量%以下、或90质量%以下。

[0031] 第一锂盐例如可以是选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OLi}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSI,双氟磺酰亚胺锂)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI,双三氟甲烷磺酰亚胺锂)和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 组成的组中的至少一种。

[0032] 基于第一溶剂的总量,第一锂盐的含量可以为 0.5mol/L 以上、 0.7mol/L 以上、或 0.8mol/L 以上,且 1.5mol/L 以下、 1.3mol/L 以下、或 1.2mol/L 以下。

[0033] 第一溶剂是用于溶解第一锂盐的溶剂。第一溶剂的实例包括:环状碳酸酯,例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯和二氟碳酸亚乙酯;链状碳酸酯,例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸乙甲酯;环状酯,例如 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯和 γ -己内酯;醚,例如四氢呋喃、1,3-二噁烷、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、甲氧基乙氧基乙烷、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚;磷酸酯,例如磷酸三酯;腈,例如乙腈、苄腈、己二腈、戊二腈;链状砜,例如二甲基砜和二乙基砜;环状砜,例如环丁砜;环状磺酸酯,例如丙烷磺内酯等。第一溶剂可以单独使用或两种以上组合使用。

[0034] 优选用作第一溶剂的溶剂是具有优异抗氧化性的溶剂,例如乙腈和碳酸亚乙酯。由此,可以提高正极混合物层10的抗氧化性。

[0035] 包含在正极混合物层10中的第一溶剂的含量可以适当地设定在第一锂盐可以溶解的范围内,但是例如,基于正极混合物层的总量,其可以为10质量%以上且80质量%以下。

[0036] 正极混合物层10可以进一步含有粘合剂和导电材料作为其他成分。

[0037] 粘合剂可以是含有选自四氯乙烯、偏二氯乙烯、六氟丙烯、丙烯酸、马来酸、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈组成的组中的至少一种作为其单体单元的聚合物和橡胶(例如苯乙烯-丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丙烯酸橡胶)等。粘合剂优选为聚偏二氯乙烯或含有六氟丙烯和偏二氯乙烯作为单体单元的共聚物。

[0038] 基于正极混合物层的总量,粘合剂的含量可以为0.3质量%以上、0.5质量%以上、1质量%以上、或1.5质量%以上,且10质量%以下、8质量%以下、6质量%以下、或4质量%以下。

[0039] 导电材料可以是碳材料,例如炭黑、乙炔黑、石墨、碳纤维或碳纳米管等。这些导电材料单独使用或两种以上组合使用。

[0040] 基于正极混合物层的总量,导电材料的含量可以为0.1质量%以上、1质量%以上、或3质量%以上。从抑制正极6的体积增加和相关的锂离子二次电池1的能量密度降低的观点来看,基于正极混合物层的总量,导电材料的含量优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,还更优选为8质量%以下。

[0041] 正极混合物层10的厚度可以为5 μm 以上、10 μm 以上、15 μm 以上、或20 μm 以上,且100 μm 以下、80 μm 以下、70 μm 以下、或50 μm 以下。

[0042] 在一个实施方式中,负极混合物层12含有负极活性材料、锂盐(第二锂盐)和溶剂(第二溶剂)。

[0043] 作为负极活性材料,可以使用能源装置领域中常用的那些。负极活性材料的具体实例包括金属锂、钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、锂合金或其他金属化合物、碳材料、金属络合物和有机聚合物化合物等。这些负极活性材料单独使用或两种以上组合使用。碳材料的实例可以包括如天然石墨(鳞片状石墨等)和人造石墨等石墨,无定形碳,碳纤维和如乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑和热裂法炭黑等炭黑。从获得更大的理论容量(例如,500至1500Ah/kg)的观点来看,负极活性材料可以是含有硅作为构成元素的负极活性材料或含有锡作为构成元素的负极活性材料等。其中,负极活性材料可以是含有硅作为构成元素的负极活性材料。

[0044] 含有硅作为构成元素的负极活性材料可以是含有硅作为构成元素的合金,并且其实例可以是含有硅和选自镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锆、铋、铟和铬组成的组中的至少一种作为构成元素的合金。含有硅作为构成元素的负极活性材料可以是氧化物、氮化物或碳化物,并且其具体实例可以是如 SiO 、 SiO_2 和 LiSiO 等硅氧化物,如 Si_3N_4 和 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 等硅氮化物,或如 SiC 等硅碳化物等。

[0045] 基于负极混合物层的总量,负极活性材料的含量可以为60质量%以上、65质量%以上、或70质量%以上。基于负极混合物层的总量,负极活性材料的含量可以为99质量%以下、95质量%以下、或90质量%以下。

[0046] 第二锂盐的类型和含量如果与包含在上述正极混合物层10中的第一锂盐的类型和含量相同也可以使用。第二锂盐可以与第一锂盐相同或不同。

[0047] 第二溶剂是用于溶解第二锂盐的溶剂。作为第二溶剂,可以使用与用作第一溶剂

的溶剂相同的溶剂,但可以使用与第一溶剂不同的溶剂。由此,由于可以将合适的溶剂分别用于正极6和负极8,因此可以改善锂离子二次电池1的各种性能,例如能量密度和寿命改善。

[0048] 优选用作第二溶剂的溶剂是具有优异抗氧化性的溶剂,例如 γ -丁内酯和四氢呋喃。由此,可以抑制包含在负极混合物层12中的第二溶剂的还原分解。

[0049] 包含在负极混合物层12中的第二溶剂的含量可以适当地设定在第二锂盐可以溶解的范围内,但是例如,基于负极混合物层的总量,其可以为10质量%以上且80质量%以下。

[0050] 负极混合物层12可以进一步含有粘合剂和导电材料作为其他成分。粘合剂和导电材料的类型和含量如果与上述正极混合物层10中的粘合剂和导电材料的类型和含量相同也可以使用。

[0051] 负极混合物层12的厚度可以为10 μm 以上、15 μm 以上、或20 μm 以上,且100 μm 以下、80 μm 以下、70 μm 以下、50 μm 以下、40 μm 以下、或30 μm 以下。

[0052] 隔膜7是用于设置在锂离子二次电池1中的正极混合物层10和负极混合物层12之间的隔膜。该隔膜的作用是将包含在正极混合物层10和负极混合物层12中的第一溶剂和第二溶剂彼此分离,从而防止它们彼此混合。隔膜7允许锂离子的交换。

[0053] 隔膜7含有具有锂离子传导性的聚合物、锂盐(第三锂盐)和溶剂(第三溶剂)。

[0054] 具有锂离子传导性的聚合物是指具有能够在锂盐的存在下传导源自锂盐的锂离子的性质的聚合物。聚合物是否可以传导锂离子可以通过测量聚合物的离子电导率来确认。如果在聚合物中添加1质量%至40质量%的锂盐时测量的离子电导率的峰为 $1 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 以上,则可以说聚合物具有锂离子传导性。

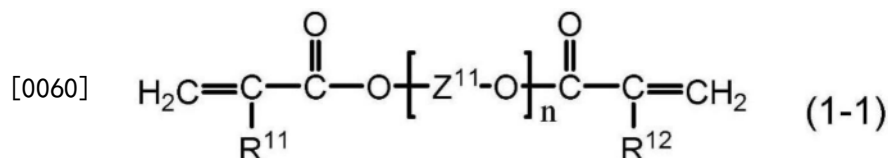
[0055] 聚合物是包含具有两个(甲基)丙烯酰基的第一单体和具有三个以上(甲基)丙烯酰基的第二单体作为其单体单元的共聚物。

[0056] 由于含有第一单体和第二单体的组合的聚合物具有适当的交联密度,因此认为可以形成电阻值低同时为薄膜的隔膜,但机制不限于此。

[0057] 第一单体是具有两个(甲基)丙烯酰基和连接两个(甲基)丙烯酰基的连接基团的化合物。连接基团可以包括烃基和/或含杂原子的基团。连接基团是含杂原子的基团,其可以包括含氧原子的基团,例如,其可以包括醚基(-O-)。连接基团可以是由烃基(例如亚烷基)和含杂原子的基团(例如醚基)组成的二价基团,例如,其可以是聚氧亚烷基或氧亚烷基。

[0058] 第一单体可以是下式(1-1)表示的单体。

[0059] [化学式1]



[0061] 其中,在式(1-1)中, R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示氢原子或甲基(- CH_3)。

[0062] n 表示1以上的整数。 n 例如可以为5以上、10以上、15以上、或20以上,且40以下、35以下、30以下、或25以下。

[0063] Z^{11} 表示亚烷基。 Z^{11} 例如可以是具有1至6个碳原子或1至3个碳原子的亚烷基。 Z^{11} 例如可以是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 。

[0064] 第一单体在25℃下的离子电导率例如可以为0.01mS/cm以上、0.05mS/cm以上、或0.10mS/cm以上,且1.0mS/cm以下、0.50mS/cm以下、或0.30mS/cm以下。

[0065] 第一单体在25℃下的离子电导率可以通过下面所示的方法测量。

[0066] <用于测量离子电导率的隔膜的制备>

[0067] 将第一单体、锂盐、溶剂和光聚合引发剂混合以制备浆料。将硅橡胶框架(4×4cm,厚度:1mm)安装在PET片(8×8cm,厚度:0.035)上,并且将制备的浆料放置在框架中。然后,照射紫外光(波长:365nm)以使第一单体聚合,从而获得隔膜。将隔膜从框架上取下并提供用于下述测试。这里,锂盐可以是 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI,双三氟甲烷磺酰亚胺锂)。溶剂可以是1-乙基-3-甲基咪唑鎓-双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺(EMI-TFSI)。光聚合引发剂可以是2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮。紫外光(波长:365nm)的照射时间可以为15分钟。

[0068] <离子电导率的测量>

[0069] 使用隔膜制备测试芯,从而评价隔膜的离子电导率。依次层压上盖(购自Hohsen Corp.的CR2032帽)、1.6mm厚的板簧、1.0mm厚的SUS垫片(2片)、隔膜、垫圈、下盖(购自Hohsen Corp.的CR2032盒),并且将上盖和下盖塞紧以制造测试芯。测量设备和测量条件如下。

[0070] 测量设备:VSP电化学测量系统(购自BioLogic)

[0071] 测量温度:25℃

[0072] AC振幅:10mV

[0073] 频率范围:10mHz至1MHz

[0074] 测量后,根据下式(α)计算隔膜的离子电导率。

[0075] $\sigma=L/RA(\alpha)$

[0076] $\sigma(\text{S/cm})$:离子电导率

[0077] $L(\text{cm})$:隔膜的厚度

[0078] $R(\Omega)$:体积电阻

[0079] $A(\text{cm}^2)$:SUS垫片的截面积

[0080] 作为第一单体,可以举出聚乙二醇#1000二丙烯酸酯(例如,产品名称:NK Ester A-1000,购自Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.)和聚乙二醇#800二丙烯酸酯(例如,产品名称:NK Ester A-800,购自Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.)作为实例。

[0081] 第一单体可以单独使用或两种以上组合使用。

[0082] 基于隔膜的总量,作为单体单元包含在聚合物中的第一聚合物的含量可以为5质量%以上、10质量%以上、或15质量%以上,且70质量%以下、60质量%以下、或50质量%以下。

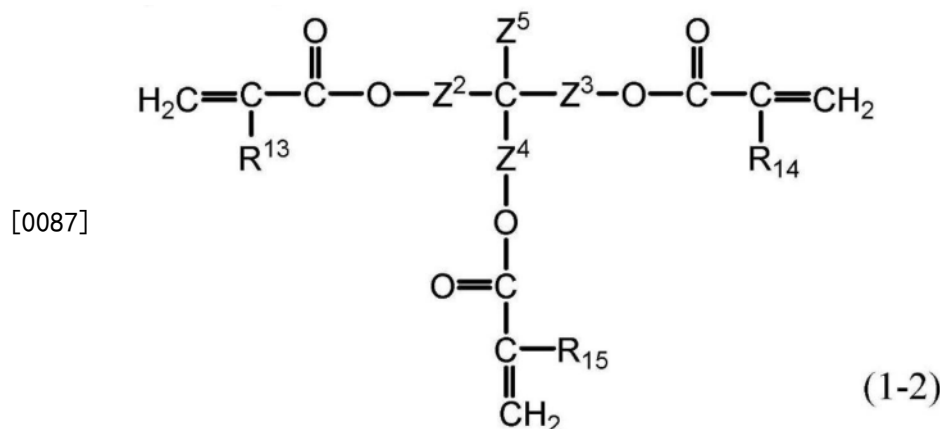
[0083] 第二单体是具有3个以上(甲基)丙烯酰基的单体。第二单体中(甲基)丙烯酰基的数量例如可以为3至6,或可以为3至4,或可以为4。

[0084] 第二单体可以是具有三个以上(甲基)丙烯酰基和连接这些(甲基)丙烯酰基的连接基团的化合物。连接基团可以包括烃基和/或含杂原子的基团。连接基团是含杂原子的基团,其可以包括含氧原子的基团,例如,其可以包括醚基(-O-)。连接基团可以是由烃基(例

如亚烷基)和含杂原子的基团(例如醚基)组成的二价基团,例如,其可以是聚氧亚烷基或氧亚烷基。

[0085] 具有三个(甲基)丙烯酰基的第二单体可以是下式(1-2)表示的单体。

[0086] [化学式2]



[0088] 其中,在式(1-2)中, R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 各自独立地表示氢原子或甲基。

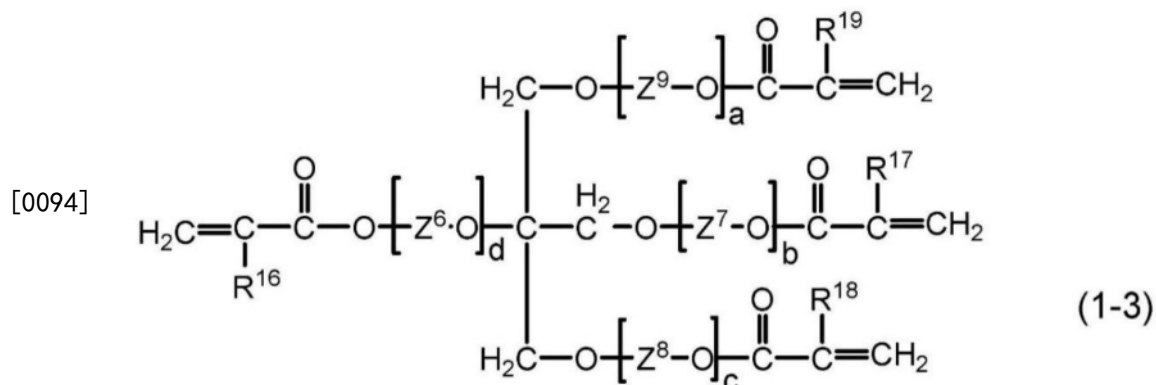
[0089] Z^2 、 Z^3 和 Z^4 各自独立地表示亚烷基。 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 表示的亚烷基可以是具有1至6或1至3个碳原子的亚烷基,或可以是亚甲基(- CH_2 -)。

[0090] Z^5 表示烷基。 Z^5 例如可以是具有1至10、1至6或1至3个碳原子的烷基,或可以是乙基(- CH_2 - CH_3)。X表示的一价烃基例如可以是烷基。

[0091] 具有三个(甲基)丙烯酰基的第二单体的实例包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,产品名称:NK Ester A-TMPT,购自Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.)。

[0092] 具有四个(甲基)丙烯酰基的第二单体可以是下式(1-3)表示的单体。

[0093] [化学式3]



[0095] 其中,在式(1-3)中, R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地表示氢原子或甲基。

[0096] Z^6 、 Z^7 、 Z^8 和 Z^9 各自独立地表示亚烷基。 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 表示的亚烷基可以是具有1至6或1至3个碳原子的亚烷基,或可以是亚乙基(- CH_2 - CH_2 -)。

[0097] a、b、c和d各自独立地表示1以上的整数。a+b+c+d可以为4以上、10以上、20以上、或30以上,并且可以为50以下或40以下。

[0098] 具有三个(甲基)丙烯酰基的第二单体的实例包括乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(例如,产品名称:NK Ester A-TM35E,购自Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.)。

[0099] 第二单体在25°C下的离子电导率例如可以为0.001mS/cm以上、或0.01mS/cm以上,

并且可以为0.5mS/cm以下、或0.05mS/cm以下。第二单体在25℃下的离子电导率可以使用第二单体通过与测量第一单体在25℃下的离子电导率的方法相同的方法来测量。在第二单体在25℃下的离子电导率的测量中,紫外光(波长:365nm)的照射时间可以为2分钟。

[0100] 第二单体可以单独使用或两种以上组合使用。

[0101] 基于隔膜的总量,作为单体单元包含在聚合物中的第二聚合物的含量可以为5质量%以上、10质量%以上、或15质量%以上,且70质量%以下、60质量%以下、或50质量%以下。

[0102] 从进一步降低隔膜的电阻值的观点来看,作为单体单元包含在聚合物中的第二单体的质量(C2)与第一单体的质量(C1)之比(C2/C1)为5以下、4以下、3以下、或2以下、1以下、或1/2以下。从隔膜的分离能力更加优异的观点来看,作为单体单元包含在聚合物中的第二单体的质量(C2)与第一单体的质量(C1)之比(C2/C1)为1/5以上、1/4以上、1/3以上、1/2以上、1以上、或2以上。

[0103] 基于隔膜的总重量,聚合物的含量可以为60质量%以上、70质量%以上、或80质量%以上,且90质量%以下、80质量%以下、或70质量%以下。

[0104] 第三锂盐的类型可以与包含在上述正极混合物层10中的第一锂盐的类型相同。第三锂盐可以与第一锂盐和/或第二锂盐相同,或者可以与第一锂盐和/或第二锂盐不同。

[0105] 从隔膜的离子电导率优异的观点来看,基于第三锂盐和第三溶剂的总量,第三锂盐的含量优选为5质量%以上,更优选为13质量%以上,还更优选为15质量%以上。从溶剂的粘度的观点来看,基于第三锂盐和第三溶剂的总量,第三锂盐的含量优选为35质量%以下,更优选为23质量%以下,还更优选为20质量%以下。

[0106] 从进一步提高隔膜7的离子电导率的观点来看,基于隔膜的总重量,第三锂盐的含量优选为2质量%以上,更优选为3质量%以上,还更优选为5质量%以上。

[0107] 从进一步提高隔膜7的离子电导率的观点来看,基于隔膜的总重量,第三锂盐的含量优选为12质量%以下,更优选为9质量%以下,还更优选为6质量%以下。

[0108] 第三溶剂是用于溶解第三锂盐的溶剂。从抑制从隔膜挥发的观点来看,第三溶剂优选为离子液体或下式(2)表示的甘醇醚,更优选为离子液体。

[0109] $R^{21}O-(CH_2CH_2O)_k-R^{22}$ (2)

[0110] [其中,在式(2)中, R^{21} 和 R^{22} 各自独立地表示具有1至4个碳原子的烷基,k表示3至6的整数]

[0111] 离子液体含有以下阴离子成分和阳离子成分。并且,本文使用的离子液体是在-20℃以上的液体物质。

[0112] 离子液体的阴离子成分没有特别限制,但包括卤素阴离子,例如 Cl^- 、 Br^- 或 I^- ;无机阴离子,例如 BF_4^- 或 $N(SO_2F)_2^-$ ([FSI] $^-$);有机阴离子,例如 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $CH_3SO_2O^-$ 、 $CF_3SO_2O^-$ 、 $N(SO_2C_4F_9)_2^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ ([TFSI] $^-$)或 $N(SO_2C_2F_5)_2^-$ 等。离子液体的阴离子成分优选含有下式3表示的阴离子成分中的至少一种。

[0113] $N(SO_2C_mF_{2m+1})(SO_2C_nF_{2n+1})^-$ (3)

[0114] [其中,在式(3)中,m和n各自独立地表示0至5的整数。m和n可以彼此相同或不同,并且优选彼此相同。]

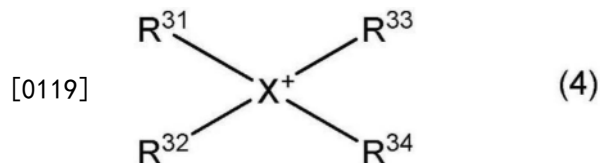
[0115] 式(3)表示的阴离子成分例如为 $N(SO_2C_4F_9)_2^-$ 、 $N(SO_2F)_2^-$ ([FSI] $^-$)、 $N(SO_2CF_3)_2^-$

([TFSI]⁻)和N(SO₂C₂F₅)₂⁻。从提高锂离子二次电池1中的离子电导率的角度来看,离子液体的阴离子成分更优选含有选自自由N(SO₂C₄F₉)₂⁻、CF₃SO₂O⁻、[FSI]⁻、[TFSI]⁻和N(SO₂C₂F₅)₂⁻组成的组中的至少一种,更优选[FSI]⁻。

[0116] 离子液体的阳离子成分没有特别限制,但优选为选自自由链状季鎏阳离子、哌啶鎏阳离子、吡咯烷鎏阳离子、吡啶鎏阳离子和咪唑鎏阳离子组成的组中的至少一种。

[0117] 链状季鎏阳离子例如是下式(4)表示的化合物。

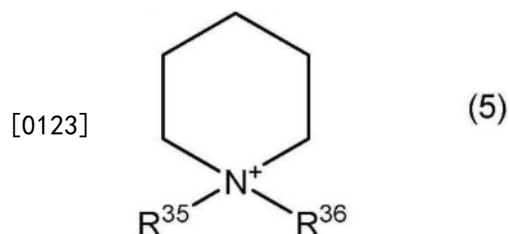
[0118] [化学式4]



[0120] [其中,在式(4)中,R³¹至R³⁴各自独立地表示具有1至20个碳原子的链状烷基或R-O-(CH₂)_n- (其中R表示甲基或乙基,n表示1至4的整数)表示的链状烷氧基烷基,并且X表示氮原子或磷原子。R³¹至R³⁴表示的烷基中的碳原子数优选为1至20,更优选为1至10,还更优选为1至5]

[0121] 哌啶鎏阳离子例如是下式(5)表示的含氮六元环状化合物。

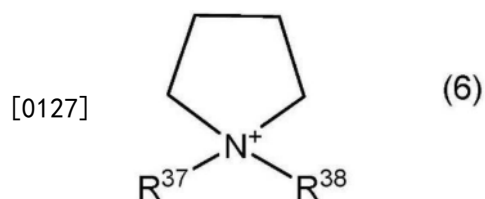
[0122] [化学式5]



[0124] [其中,在式(5)中,R³⁵和R³⁶各自独立地表示具有1至20个碳原子的烷基或R-O-(CH₂)_n- (其中R表示甲基或乙基,n表示1至4的整数)表示的烷氧基烷基。R³⁵和R³⁶表示的烷基中的碳原子数优选为1至20,更优选为1至10,还更优选为1至5]

[0125] 吡咯烷鎏阳离子例如是下式(6)表示的5元环状化合物。

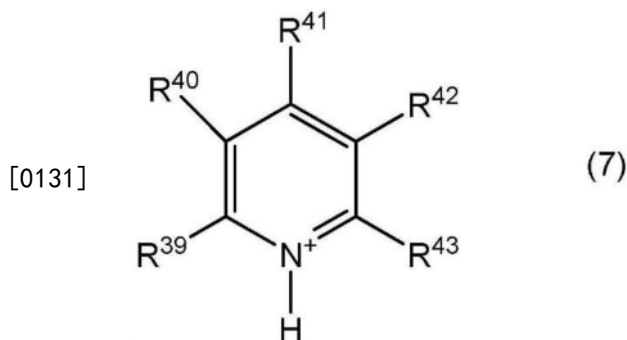
[0126] [化学式6]



[0128] [其中,在式(6)中,R³⁷和R³⁸各自独立地表示具有1至20个碳原子的烷基或R-O-(CH₂)_n- (其中R表示甲基或乙基,n表示1至4的整数)表示的烷氧基烷基。R³⁷和R³⁸表示的烷基中的碳原子数优选为1至20,更优选为1至10,还更优选为1至5]。

[0129] 吡啶鎏阳离子例如是下式(7)表示的化合物。

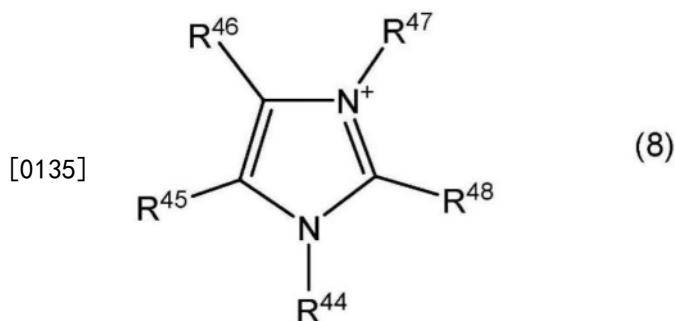
[0130] [化学式7]



[0132] [其中,在式(7)中, R^{39} 至 R^{43} 各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基或 $R-O-(CH_2)_n-$ (其中R表示甲基或乙基,n表示1至4的整数)表示的烷氧基烷基,或氢原子。 R^{39} 至 R^{43} 表示的烷基中的碳原子数优选为1至20,更优选为1至10,还更优选为1至5]

[0133] 咪唑鎓阳离子例如是下式(8)表示的化合物。

[0134] [化学式8]



[0136] [其中,在式(8)中, R^{44} 至 R^{48} 各自独立地表示具有1至20个碳原子的烷基或 $R-O-(CH_2)_n-$ (其中R表示甲基或乙基,n表示1至4的整数)表示的烷氧基烷基,或氢原子。 R^{44} 至 R^{48} 表示的烷基中的碳原子数优选为1至20,更优选为1至10,还更优选为1至5]。

[0137] 更具体地,离子液体可以是N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)铵-双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺(DEME-TFSI)、N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)铵-双(氟磺酰基)酰亚胺(DEME-FSI)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓-双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺(EMI-TFSI)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓-双(氟磺酰基)酰亚胺(EMI-FSI)、N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓-双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺(Py13-TFSI)、N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓-双(氟磺酰基)酰亚胺(Py13-FSI)、N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓-双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺(Py12-TFSI)、N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓-双(氟磺酰基)酰亚胺(Py12-FSI)和1-乙基-3-甲基咪唑鎓二氰胺(EMI-DCA)等。

[0138] 在上述式(2)表示的甘醇醚中,式(2)中的 R^{21} 和 R^{22} 各自独立地表示具有4个以下碳原子的烷基或具有4个以下碳原子的氟代烷基,并且k表示1至6的整数。 R^{21} 和 R^{22} 各自独立地优选为甲基或乙基。

[0139] 甘醇醚具体可以是单甘醇醚(k=1)、二甘醇醚(k=2)、三甘醇醚(k=3)、四甘醇醚(k=4)、五甘醇醚(k=5)、六甘醇醚(k=6)。

[0140] 当隔膜7含有甘醇醚作为溶剂时,部分或全部甘醇醚可以与锂盐(第三锂盐)形成络合物。

[0141] 从获得溶剂(第一溶剂和第二溶剂)的分离能力优异的隔膜7的观点来看,基于隔膜的总量,第三溶剂的含量可以为40质量%以下、38质量%以下、35质量%以下、33质量%

以下、30质量%以下、25质量%以下、20质量%以下、18质量%以下、15质量%以下、13质量%以下、或10质量%以下。从进一步提高隔膜7的离子电导率的观点来看,基于隔膜的总量,第三溶剂的含量可以为5质量%以上、8质量%以上、18质量%以上、或27质量%以上。

[0142] 第三溶剂的含量可以通过下面所示的方法测量。首先,将隔膜用甲醇稀释约10倍,然后通过超声波照射提取15分钟以获得提取物。将1.0 μ L该提取物注入气相色谱仪中,进行气相色谱质谱分析。气相色谱质谱分析的具体条件如下。

[0143] 设备名称:GC-4000(购自GL Science)

[0144] 载气:氦气5.0mL/min

[0145] 柱:TC-WAX聚乙二醇(0.53mm I.D. \times 30m, 1.0 μ L)

[0146] 分流比:1/10

[0147] 注入温度:250 $^{\circ}$ C

[0148] 检测温度:250 $^{\circ}$ C

[0149] 烘箱温度:以20 $^{\circ}$ C/min从60 $^{\circ}$ C(1分钟)加热至240 $^{\circ}$ C

[0150] 检测器:氢火焰离子化检测器(FID)

[0151] 范围:10²

[0152] 隔膜7可以进一步含有例如无机填料作为其他成分,或者从进一步提高隔膜的离子电导率的观点来看,可以不含无机填料。

[0153] 隔膜7的厚度为85 μ m以上、或90 μ m以上,并且可以为400 μ m以下、300 μ m以下、200 μ m以下、或100 μ m以下。

[0154] 隔膜的电阻值例如可以小于180 Ω 、小于160 Ω 、小于140 Ω 、小于120 Ω 、或小于100 Ω 。隔膜的电阻值例如可以为30 Ω 以上、或50 Ω 以上。隔膜的电阻值通过下面所示的方法测量。首先,依次层压上盖(购自Hohsen Corp.的CR2032帽)、1.6mm厚的板簧、1.0mm厚的SUS垫片(2片)、隔膜、垫圈、下盖(购自Hohsen Corp.的CR2032盒),将上盖和下盖塞紧以制造测试芯,并且测量隔膜的体积电阻。测量设备和测量条件如下。

[0155] 测量设备:VSP电化学测量系统(购自BioLogic)

[0156] 测量温度:25 $^{\circ}$ C

[0157] AC振幅:10mV

[0158] 频率范围:10mHz至1MHz

[0159] 隔膜的离子电导率例如可以为0.04mS/cm以上、或0.05mS/cm以上,并且例如可以为0.15mS/cm以下。

[0160] 隔膜的离子电导率通过以下公式(α)测量。

[0161] $\sigma = L/RA(\alpha)$

[0162] σ (S/cm):离子电导率

[0163] L(cm):隔膜的厚度

[0164] R(Ω):体积电阻

[0165] A(cm²):SUS垫片的截面积

[0166] 随后,对锂离子二次电池1的制造方法进行说明。一个实施方式的锂离子二次电池1的制造方法包括以下步骤:获得包含正极混合物层10的正极6,该正极混合物层10含有正极活性材料、第一锂盐 and 第一溶剂;获得包含负极混合物层12的负极8,该负极混合物层12

含有负极活性材料、第二锂盐和不同于第一溶剂的第二溶剂；将含有具有两个(甲基)丙烯酰基的第一单体、具有三个以上(甲基)丙烯酰基的第二单体、第三锂盐和第三溶剂的浆料形成为膜,然后使第一单体和第二单体反应以获得隔膜7;以及将隔膜7设置在正极6和负极8之间。各个步骤的顺序是任意的。

[0167] 在制造方法中,正极活性材料、第一锂盐、第一溶剂、负极活性材料、第二锂盐、第二溶剂、第三锂盐和第三溶剂的具体方面如上所述。

[0168] 在获得正极的步骤和获得负极的步骤中,可以使用已知的方法获得正极6和负极8。例如,使用混炼机或分散机等将用于正极混合物层10或负极混合物层12的材料分散在适量的分散介质中,以获得浆料状正极混合物或负极混合物。然后,通过刮刀法、浸渍法或喷雾法等将正极混合物或负极混合物涂布在正极集流体9或负极集流体11上,使分散介质挥发,从而获得正极6和负极8。此时,分散介质可以是水或N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。

[0169] 在获得隔膜的步骤中,在一个实施方式中,制备含有第一单体、第二单体、第三锂盐和第三溶剂的浆料。第一单体和第二单体的具体实施方式如上所述。

[0170] 基于浆料的总量,浆料中第一单体的总含量可以为5质量%以上、10质量%以上、或15质量%以上,且70质量%以下、60质量%以下、或50质量%以下。

[0171] 基于浆料的总量,浆料中第二单体的总含量可以为5质量%以上、10质量%以上、或15质量%以上,且70质量%以下、60质量%以下、或50质量%以下。

[0172] 浆料中相对于第一单体的质量的第二单体的质量可以与聚合物中作为单体单元包含的第二单体的质量与第一单体的质量之比所述的量相同。

[0173] 基于浆料的总量,浆料中第三溶剂的含量可以为40质量%以下、38质量%以下、35质量%以下、33质量%以下、30质量%以下、25质量%以下、20质量%以下、18质量%以下、15质量%以下、13质量%以下、或10质量%以下。从进一步提高隔膜7的离子电导率的观点来看,基于浆料的总量,第三溶剂的含量可以为5质量%以上、8质量%以上、18质量%以上、或27质量%以上。

[0174] 可以将聚合引发剂添加到浆料中。由此,可以使第一单体和第二单体适当地聚合,并且可以由浆料适当地制备隔膜。聚合引发剂可以是热聚合引发剂或光聚合引发剂,可以根据目的适当地选择。

[0175] 热聚合引发剂的实例包括偶氮二异丁腈和偶氮二(2-甲基丁腈)。

[0176] 光聚合引发剂的实例包括2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮和二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦等。

[0177] 基于浆料的总量,聚合引发剂的含量可以为0.5质量%以上、1质量%以上、10质量%以上、或20质量%以上,且50质量%以下、40质量%以下、30质量%以下、10质量%以下、5质量%以下、或3质量%以下。

[0178] 浆料可以进一步含有无机填料作为其他成分,或者可以不含无机填料。

[0179] 在获得隔膜的步骤中,随后,将上述浆料形成为膜,然后使第一单体和第二单体聚合。

[0180] 将浆料形成为膜的方法例如是在PET片等基材的一个表面上设置任意尺寸的框架并将浆料注入其中的方法。作为另选,可以通过刮刀法、浸渍法或喷雾法等将浆料涂布到基材的一个表面上而将浆料形成为膜状态。

[0181] 使聚合性成分聚合的方法是当浆料含有热聚合引发剂时在预定条件下施加热量的方法。加热温度例如可以为80至90℃。加热时间可以根据加热温度适当地调节,例如为1至10分钟。

[0182] 使第一单体和第二单体聚合的方法是当浆料含有光聚合引发剂时在预定条件下照射光的方法。在一个实施方式中,聚合性化合物可以通过用波长在200至400nm范围内的光(紫外光)照射而聚合。

[0183] 在将隔膜7设置在正极6和负极8之间的步骤中,例如通过层压将正极6、隔膜7和负极8层压。由此,可以获得包括正极6、负极8和设置在正极6和负极8之间的隔膜7的电极组2。此外,锂离子二次电池1可以通过将电极组2容纳在电池外包装体3中而获得。

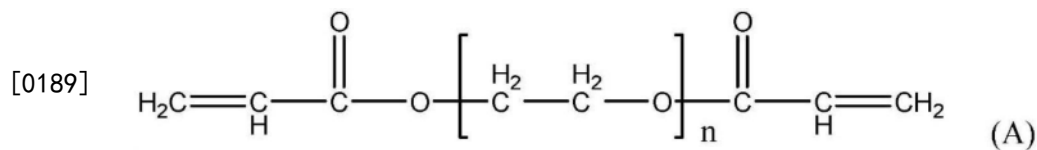
[0184] 实施例

[0185] 在下文中,将参考实施例更详细地描述本发明,但是本发明不限于这些实施例。

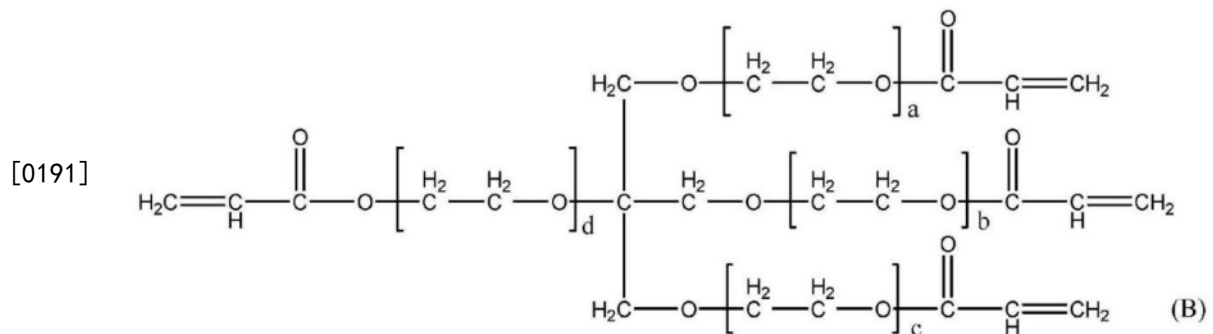
[0186] [实施例1]

[0187] 将下式(A)表示的单体(其中 $n=23$,产品名称:NK Ester A-1000,购自Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.)、下式(B)表示的单体(其中 $a+b+c+d=35$,产品名称:NK Ester ATM-35E,购自Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.)、锂盐(LiTFSI)、溶剂(EMI-TFSI)和光聚合引发剂(2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮)混合以制备浆料。每种材料的组成示于下表1中。将硅橡胶框架(4cm×4cm,厚度:1mm)安装在PET片(8cm×8cm,厚度:0.035mm)上,并且将制备的浆料放置在框架中。然后,照射紫外光(波长:365nm)5分钟以使单体聚合,从而获得隔膜。将隔膜从框架上取下并提供用于下述测试。

[0188] [化学式9]



[0190] [化学式10]



[0192] [实施例2]

[0193] 除了如下表1所示改变浆料的组成,并且将紫外光(波长:365nm)的照射时间改变为4分钟之外,以与实施例1相同的方式制造隔膜。

[0194] [实施例3]

[0195] 除了如下表1所示改变浆料的组成,并且将紫外光(波长:365nm)的照射时间改变为3.5分钟之外,以与实施例1相同的方式制造隔膜。

[0196] [比较例1]

[0197] 除了如下表1所示改变浆料的组成,并且将紫外光(波长:365nm)的照射时间改变为15分钟之外,以与实施例1相同的方式制造隔膜。

[0198] [比较例2]

[0199] 除了如下表1所示改变浆料的组成,并且将紫外光(波长:365nm)的照射时间改变为2分钟之外,以与实施例1相同的方式制造隔膜。

[0200] <膜厚度的测量>

[0201] 隔膜的膜厚度通过下面所示的方法测量。

[0202] 使用测微计(购自Mitutoyo Co.,Ltd.的PMU150-25MX)在任意三个位置测量膜厚度,并取其平均值作为隔膜的膜厚度。

[0203] <电阻值(体积电阻)的测量>

[0204] 使用实施例和比较例的隔膜制造测试芯,从而评价隔膜的电阻值。首先,依次层压上盖(购自Hohsen Corp.的CR2032帽)、1.6mm厚的板簧、1.0mm厚的SUS垫片(2片)、隔膜、垫圈、下盖(购自Hohsen Corp.的CR2032盒),将上盖和下盖塞紧以制造测试芯,并且测量隔膜的电阻值(体积电阻)。测量设备和测量条件如下。

[0205] 测量设备:VSP电化学测量系统(购自BioLogic)

[0206] 测量温度:25℃

[0207] AC振幅:10mV

[0208] 频率范围:10mHz至1MHz

[0209] [表1]

项目		比较例	实施例			比较例
		1	1	2	3	2
[0210] 每种材料的添加量(g)	A-1000	4.0	3.0	2.0	1.0	0.0
	ATM-35E	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0
	EMITFSI	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	LiTFSI	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
可制造膜厚度(um)		418	96	90	95	87
各膜厚度的电阻值(Ω)		180	62	74	95	172

[0211] 如表1所示,实施例的隔膜可以制得更薄并且具有低电阻值。

[0212] 在比较例1所示的浆料组成中,如果膜厚度减小至约90μm,则当从PET片剥离时隔膜被撕裂,无法形成隔膜。

[0213] <溶剂分离能力的评价>

[0214] 实施例1至3的隔膜的溶剂分离能力通过下面所示的方法进行评价。将实施例3的隔膜和隔板(购自Ube Industries Ltd.的UP3085)重叠,并夹在置于H型池之间的两个硅橡胶片(厚度:0.5mm)之间。将碳酸二甲酯(DMC)放入隔膜侧的池中,在经过预定天数后目视观察隔板的外观。如果隔膜在溶剂分离能力方面优异,则DMC难以透过隔膜,这使得DMC难以渗透隔板。然而,如果隔膜在溶剂分离能力方面较差,则DMC会透过隔膜并渗透到隔板中。因此,通过观察隔板的外观并确认DMC是否渗透隔板,可以评价隔膜的溶剂(对应于第一溶剂和第二溶剂的溶剂)分离能力。

[0215] 与实施例1和2的隔膜相比,实施例3的隔膜具有优异的溶剂分离能力。实施例3的隔膜即使在从测试开始7天后也没有使DMC渗透到隔板中。

[0216] [附图标记说明]

[0217] 1:锂离子二次电池 2:电极组

[0218] 3:电池外包装体 4:正极集流体极耳

[0219] 5:负极集流体极耳 6:正极

[0220] 7:隔膜 8:负极

[0221] 9:正极集流体 10:正极混合物层

[0222] 11:负极集流体 12:负极混合物层

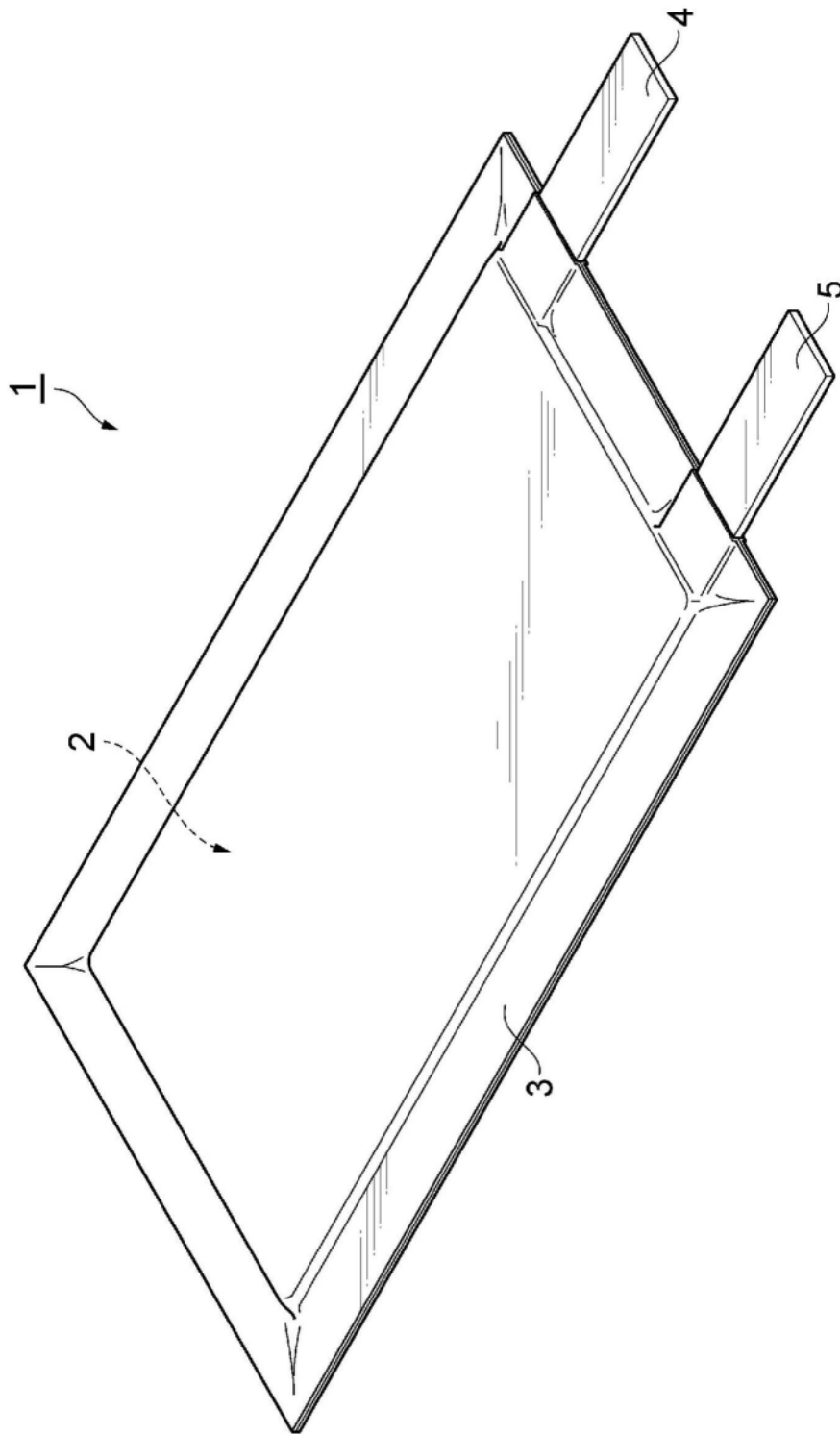


图1

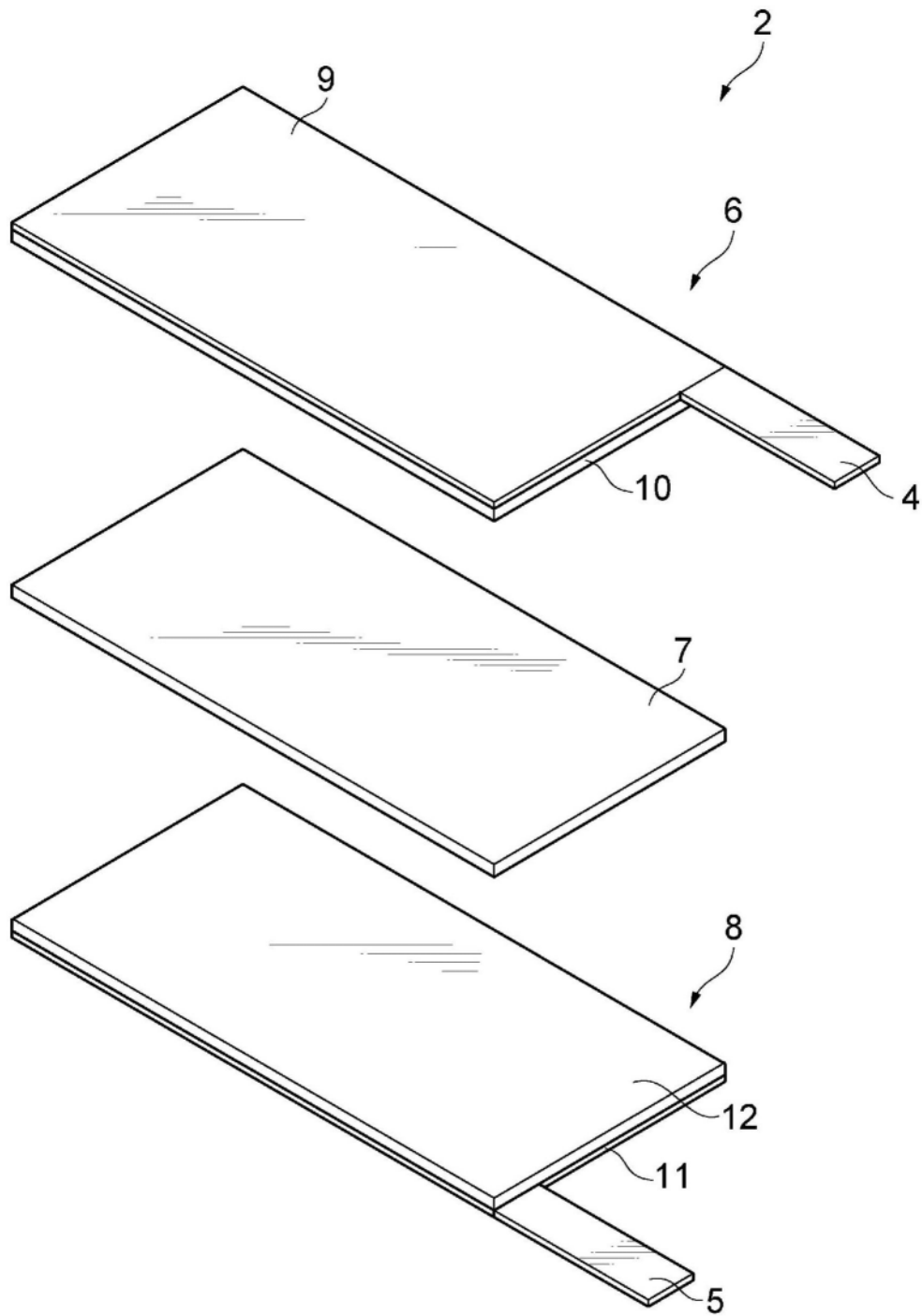


图2