



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I851979 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：111111046

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl. : C08G75/045 (2016.01)

H01M50/414 (2021.01)

H01M10/052(2010.01)

H01M10/058 (2010.01)

(30)優先權：2021/03/25

世界智慧財產權組織

PCT/JP2021/012676

(71)申請人：南韓商 L G 新能源股份有限公司 (南韓) LG ENERGY SOLUTION, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：黑田直人 KURODA, NAOTO (JP)；三國絃揮 MIKUNI, HIROKI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

TW 202107761A

CN 110945702A

JP 2001-110447A

US 2020/0099089A1

審查人員：楊謹璋

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 37 頁

(54)名稱

鋰離子二次電池、分離膜及該等之製造方法

(57)摘要

本發明的一方面提供一種鋰離子二次電池，其依序具備正極合劑層、分離膜及負極合劑層，其中，正極合劑層含有正極活性物質、第 1 鋰鹽及第 1 溶劑，負極合劑層含有負極活性物質、第 2 鋰鹽及與第 1 溶劑不同之第 2 溶劑，分離膜含有具有鋰離子傳導性之聚合物、第 3 鋰鹽及第 3 溶劑，聚合物係包含單體及硫醇化合物之聚合性成分的聚合物。



I851979

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 鋰離子二次電池、分離膜及該等之製造方法

【中文】

本發明的一方面提供一種鋰離子二次電池，其依序具備正極合劑層、分離膜及負極合劑層，其中，正極合劑層含有正極活性物質、第1鋰鹽及第1溶劑，負極合劑層含有負極活性物質、第2鋰鹽及與第1溶劑不同之第2溶劑，分離膜含有具有鋰離子傳導性之聚合物、第3鋰鹽及第3溶劑，聚合物係包含單體及硫醇化合物之聚合性成分的聚合物。

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋰離子二次電池、分離膜及該等之製造方法

### 【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種鋰離子二次電池、分離膜及該等之製造方法。

### 【先前技術】

【0002】 近年來，隨著可攜式電子機器、電動汽車等的普及，以鋰離子二次電池為代表之二次電池的性能要求進一步提高。例如，正在研究藉由在正極及負極含有相互種類不同之電解質而提高鋰離子二次電池的性能（例如，專利文獻1）。

【0003】 [專利文獻1]日本特開 2001-110447 號公報

【0004】 在正極及負極含有種類相互不同之電解質之鋰離子二次電池中，重要的是電解質中所包含之溶劑在正極和負極之間充分分離而不混合。本發明人等考慮到為了分離該種鋰離子二次電池中電解質中的溶劑而在正極和負極之間配置分離膜。這種用途中所使用之分離膜優選具有高離子傳導率。

### 【發明內容】

【0005】 本發明的一方面的目的為提供一種使用於正極合劑層及負極合劑層中含有相互不同之溶劑之鋰離子二次電池中且具有高離子傳導率

之分離膜及具備該分離膜之鋰離子二次電池、以及該等之製造方法。

**【0006】** 本發明的一方面提供一種鋰離子二次電池，其依序具備正極合劑層、分離膜及負極合劑層，其中，正極合劑層含有正極活性物質、第 1 鋰鹽及第 1 溶劑，負極合劑層含有負極活性物質、第 2 鋰鹽及與第 1 溶劑不同之第 2 溶劑，分離膜含有具有鋰離子傳導性之聚合物、第 3 鋰鹽及第 3 溶劑，聚合物係包含單體及硫醇化合物之聚合性成分的聚合物。

**【0007】** 本發明的另一方面提供一種分離膜，其係在具備正極合劑層及負極合劑層之鋰離子二次電池中用於配置於正極合劑層和負極合劑層之間之分離膜，前述正極合劑層含有正極活性物質、第 1 鋰鹽及第 1 溶劑，前述負極合劑層含有負極活性物質、第 2 鋰鹽及與第 1 溶劑不同之第 2 溶劑，前述分離膜含有具有鋰離子傳導性之聚合物、第 3 鋰鹽及第 3 溶劑，聚合物係包含單體及硫醇化合物之聚合性成分之聚合物。

**【0008】** 本發明的另一方面提供一種鋰離子二次電池之製造方法，其具備：獲得正極之步驟，前述正極具備含有正極活性物質、第 1 鋰鹽及第 1 溶劑之正極合劑層；獲得負極之步驟，前述負極具備含有負極活性物質、第 2 鋰鹽及與第 1 溶劑不同之第 2 溶劑之負極合劑層；藉由將含有包含單體及硫醇化合物之聚合性成分、第 3 鋰鹽及第 3 溶劑之漿料形成為膜狀之後，使聚合性成分反應而獲得分離膜之步驟；以及在正極與負極之間，設置分離膜之步驟。

**【0009】** 本發明的另一方面提供一種製造方法，其係在具備正極合劑層及負極合劑層之鋰離子二次電池中用於配置於正極合劑層和負極合劑層之間之分離膜之製造方法，前述正極合劑層含有正極活性物質、第 1 鋰鹽

及第 1 溶劑，前述負極合劑層含有負極活性物質、第 2 鋰鹽及與第 1 溶劑不同之第 2 溶劑，前述製造方法具備：藉由將含有包含單體及硫醇化合物之聚合性成分、第 3 鋰鹽及第 3 溶劑之漿料形成為膜狀之後，使聚合性成分反應而獲得分離膜之步驟。

**【0010】** 在各方面中，硫醇化合物可以具有 2 個以上的硫醇基。

**【0011】** 在各方面中，單體可以包含具有 2 個（甲基）丙烯醯基之第 1 單體及具有 3 個以上的（甲基）丙烯醯基之第 2 單體。

#### [發明效果]

**【0012】** 依據本發明的一方面，能夠提供一種使用於正極合劑層及負極合劑層中含有相互不同之溶劑之鋰離子二次電池中且具有高離子傳導率之分離膜及具備該分離膜之鋰離子二次電池、以及該等之製造方法。依據本發明的一方面，能夠以短時間進行分離膜的成膜。依據本發明的一方面，可以提供一種生產率得到提高之分離膜之製造方法。本發明的一方面之分離膜由於成膜性優異，因此在成膜時不易受到使用裝置的限制，能夠更穩定地製造面積更大之分離膜。

#### 【圖式簡單說明】

**【0013】** 圖 1 係表示一實施形態之鋰離子二次電池的立體圖。

圖 2 係表示圖 1 中示出之鋰離子二次電池中的電極組的一實施形態的分解立體圖。

#### 【實施方式】

**【0014】** 以下，參閱圖式，並對本發明的實施形態進行說明。其中，本發明並不限定於以下實施形態。在以下實施形態中，關於其構成要素（亦包括要件步驟等），除了特別明確地指出之情況及認為原則上明確是必須之情況等以外，不用說明，其並不是必須者。這一方面，數值和範圍亦相同，不應解釋為不合理地限制本發明。

**【0015】** 本說明書中，“步驟”這一術語除了獨立的步驟，即使在無法與其他步驟明確地區別之情況下，只要可實現其步驟的預期作用，則亦包含於本術語中。

本說明書中，使用“～”表示之數值範圍表示將記載於“～”前後之數值分別作為最小值及最大值而包含之範圍。

在本說明書中，在提及組成物中的各成分的量之情況下，只要沒有特別指定，在組成物中相當於各成分之物質存在複數個之情況下，表示存在於組成物中之該複數個物質的合計量。

**【0016】** 本說明書中，（甲基）丙烯酸表示丙烯酸或與其對應之甲基丙烯酸。關於（甲基）丙烯酸酯等其他類似的表述亦相同。

**【0017】** 圖 1 係表示一實施形態之鋰離子二次電池的立體圖。如圖 1 所示，一實施形態之鋰離子二次電池 1 係所謂的積層型二次電池，其具備電極組 2、收納電極組 2 之袋狀的電池外裝體 3。在電極組 2 中，設置有正極集電片 4 及負極集電片 5。正極集電片 4 及負極集電片 5 分別從電池外裝體 3 的內部向外部突出，以使正極集電體及負極集電體（將在後面詳細敘述）能夠與鋰離子二次電池 1 的外部電連接。在另一實施形態中，鋰離子二次電池 1 可以為除了積層型以外的形狀（硬幣型、圓筒型等）。

【0018】 電池外裝體 3 例如可以係由積層薄膜形成之容器。積層薄膜可以係例如依序積層聚對酞酸乙二酯 (PET) 薄膜等聚合物薄膜、鋁、銅、不鏽鋼等的金屬箔、聚丙烯等的密封劑層而得之積層薄膜。

【0019】 圖 2 係表示圖 1 中示出之鋰離子二次電池 1 中的電極組 2 的一實施形態的分解立體圖。如圖 2 所示，本實施形態之電極組 2 依序具備正極 6、分離膜 7 及負極 8。正極 6 具備正極集電體 9 及設置於正極集電體 9 上之正極合劑層 10。正極集電體 9 中設置有正極集電片 4。負極 8 具備負極集電體 11 及設置於負極集電體 11 上之負極合劑層 12。在負極集電體 11 中設置有負極集電片 5。

【0020】 正極集電體 9 例如由鋁、鈦、不鏽鋼、鎳、煅燒炭、導電性高分子、導電性玻璃等形成。正極集電體 9 的厚度例如可以為  $1\mu\text{m}$  以上，亦可以為  $50\mu\text{m}$  以下。

【0021】 負極集電體 11 例如由銅、不鏽鋼、鎳、鋁、鈦、煅燒炭、導電性高分子、導電性玻璃、鋁-鎳合金等形成。負極集電體 11 的厚度例如可以為  $1\mu\text{m}$  以上，亦可以為  $50\mu\text{m}$  以下。

【0022】 正極合劑層 10 在一實施形態中，含有正極活性物質、鋰鹽（第 1 鋰鹽）及溶劑（第 1 溶劑）。

【0023】 正極活性物質例如可以係鋰氧化物。作為鋰氧化物，例如可以舉出  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  及  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （各式中，M 表示選自由 Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、V 及 B 組成之組中的至少一種元素（其中，M 係與各式中的其他元素不同之元素）。 $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim$

2.3。 )。  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$  所表示之鋰氧化物可以係  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(y_1+y_2)}\text{Co}_{y_1}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_z$  (其中,  $x$  及  $z$  與上述者相同,  $y_1=0\sim 0.9$ 、 $y_2=0\sim 0.9$ , 並且  $y_1+y_2=0\sim 0.9$ 。 ), 例如可以係  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$  所表示之鋰氧化物可以係  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(y_3+y_4)}\text{Co}_{y_3}\text{Al}_{y_4}\text{O}_z$  (其中,  $x$  及  $z$  與上述者相同,  $y_3=0\sim 0.9$ 、 $y_4=0\sim 0.9$ , 並且  $y_3+y_4=0\sim 0.9$ 。 ), 例如, 可以係  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

**【0024】** 正極活性物質可以係鋰的磷酸鹽。作為鋰的磷酸鹽, 例如可以舉出磷酸錳鋰 ( $\text{LiMnPO}_4$ )、磷酸鐵鋰 ( $\text{LiFePO}_4$ )、磷酸鈷鋰 ( $\text{LiCoPO}_4$ ) 及磷酸釩鋰 ( $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ )。

**【0025】** 正極活性物質的含量以正極合劑層總量為基準, 可以為 70 質量%以上、80 質量%以上或 85 質量%以上。正極活性物質的含量以正極合劑層總量為基準, 可以為 95 質量%以下、92 質量%以下或 90 質量%以下。

**【0026】** 第 1 鋰鹽例如可以係選自由  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OLi}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  ( $\text{LiFSI}$ 、雙氟磺醯亞胺鋰)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  ( $\text{LiTFSI}$ 、雙三氟甲磺醯亞胺鋰) 及  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$  組成之組中的至少一種。

**【0027】** 第 1 鋰鹽的含量以第 1 溶劑總量為基準, 可以為 0.5mol/L 以上、0.7mol/L 以上或 0.8mol/L 以上, 亦可以為 1.5mol/L 以下、1.3mol/L 以下或 1.2mol/L 以下。

**【0028】** 第 1 溶劑係用於溶解第 1 鋰鹽之溶劑。第 1 溶劑例如可以係伸乙基碳酸酯、伸丙基碳酸酯、伸乙烯基碳酸酯、乙烯基伸乙基碳酸酯、氟代伸乙基碳酸酯、二氟代伸乙基碳酸酯等環狀碳酸酯、碳酸二甲酯、碳

酸二乙酯、碳酸甲乙酯等鏈狀碳酸酯、 $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -戊內酯、 $\delta$ -戊內酯、 $\epsilon$ -己內酯、 $\gamma$ -戊內酯等環狀酯、四氫呋喃、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、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等醚、磷酸三酯等磷酸酯、乙腈、苄腈、己二腈、戊二腈等腈、二甲砜、二乙砜等鏈狀砜、環丁砜等環狀砜、丙烷磺內酯等環狀磺酸酯等。第 1 溶劑可以單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

**【0029】** 較佳地用作第 1 溶劑之溶劑係乙腈、仲乙基碳酸酯等抗氧化性優異之溶劑。藉此，能夠提高正極合劑層 10 的抗氧化性。

**【0030】** 正極合劑層 10 中所包含之第 1 溶劑的含量可以在能夠溶解第 1 鋰鹽之範圍內適當地設定，例如，以正極合劑層總量為基準，可以為 10 質量%以上，亦可以為 80 質量%以下。

**【0031】** 正極合劑層 10 可以進一步含有黏結劑及導電材料作為其他成分。

**【0032】** 黏結劑可以係含有選自由四氟乙烯、偏二氟乙烯、六氟丙烯、丙烯酸、順丁烯二酸、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯及丙烯腈組成之組中的至少一種作為單體單元之聚合物、苯乙烯-丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠、丙烯酸橡膠等橡膠等。黏結劑係聚偏二氟乙烯或含有六氟丙烯和偏二氟乙烯作為單體單元之共聚物為較佳。

**【0033】** 黏結劑的含量以正極合劑層總量為基準，可以為 0.3 質量%以上、0.5 質量%以上、1 質量%以上或 1.5 質量%以上，又，亦可以為 10 質量%以下、8 質量%以下、6 質量%以下或 4 質量%以下。

**【0034】** 導電材料可以係碳黑、乙炔黑、石墨、碳纖維、碳奈米管等

碳材料等。該等導電材料可以單獨使用 1 種，或者組合 2 種以上使用。

【0035】 導電材料的含量以正極合劑層總量為基準，可以為 0.1 質量%以上、1 質量%以上或 3 質量%以上。從正極 6 的體積的增加及隨之產生的鋰離子二次電池 1 的能量密度的降低之觀點考慮，以正極合劑層總量為基準，導電材料的含量為 15 質量%以下為較佳，10 質量%以下為更佳，8 質量%以下為進一步較佳。

【0036】 正極合劑層 10 的厚度可以為 5 $\mu\text{m}$  以上、10 $\mu\text{m}$  以上、15 $\mu\text{m}$  以上或 20 $\mu\text{m}$  以上，亦可以為 100 $\mu\text{m}$  以下、80 $\mu\text{m}$  以下、70 $\mu\text{m}$  以下或 50 $\mu\text{m}$  以下。

【0037】 在一實施形態中，負極合劑層 12 含有負極活性物質、鋰鹽（第 2 鋰鹽）及溶劑（第 2 溶劑）。

【0038】 負極活性物質能夠使用在能量設備的領域中常用者。作為負極活性物質，具體而言，例如可以舉出金屬鋰、鈦酸鋰（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）、鋰合金或其他金屬化合物、碳材料、金屬錯合物、有機高分子化合物等。該等負極活性物質可以單獨使用 1 種，或者組合 2 種以上使用。作為碳材料，可以舉出天然石墨（鱗片狀石墨等）、人造石墨等石墨（碳精）、非晶碳、碳纖維及乙炔黑、科琴碳黑（Ketjen black）、槽黑、爐黑、燈黑、熱碳黑等的碳黑等。從獲得更大的理論容量（例如，500~1500Ah/kg）之觀點考慮，負極活性物質可以係包含矽作為構成元素之負極活性物質、包含錫作為構成元素之負極活性物質等。在該等之中，負極活性物質可以係包含矽作為構成元素之負極活性物質。

【0039】 包含矽作為構成元素之負極活性物質可以係包含矽作為構

成元素之合金，例如可以係包含矽及選自由鎳、銅、鐵、鈷、錳、鋅、銻、銀、鈦、銻、銻、銻及鉻組成之組中的至少一種作為構成元素之合金。包含矽作為構成元素之負極活性物質可以係氧化物、氮化物或碳化物，具體而言，例如可以係  $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{LiSiO}$  等矽氧化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  等矽氮化物、 $\text{SiC}$  等矽碳化物等。

【0040】 負極活性物質的含量以負極合劑層總量為基準，可以為 60 質量%以上、65 質量%以上或 70 質量%以上。負極活性物質的含量以負極合劑層總量為基準，可以為 99 質量%以下、95 質量%以下或 90 質量%以下。

【0041】 第 2 鋰鹽的種類及其含量可以與上述正極合劑層 10 中所包含之第 1 鋰鹽相同。第 2 鋰鹽可以與第 1 鋰鹽的種類相同，亦可以不同。

【0042】 第 2 溶劑係用於溶解第 2 鋰鹽之溶劑。作為第 2 溶劑，能夠使用與用作上述第 1 溶劑者相同者，但使用與第 1 溶劑不同之溶劑。藉此，能夠使用分別適合於正極 6 和負極 8 之溶劑，因此能夠提高諸如能量密度、壽命那樣的鋰離子二次電池 1 的各種性能。

【0043】 較佳地用作第 2 溶劑之溶劑係  $\gamma$ -丁內酯、四氫呋喃等耐還原性優異之溶劑。藉此，能夠抑制負極合劑層 12 中所包含之第 2 溶劑的還原分解。

【0044】 負極合劑層 12 中所包含之第 2 溶劑的含量能夠在能夠溶解第 2 鋰鹽之範圍內適當地設定，例如，以負極合劑層總量為基準，可以為 10 質量%以上，亦可以為 80 質量%以下。

【0045】 負極合劑層 12 可以進一步含有黏結劑及導電材料作為其他成分。黏結劑及導電材料的種類及其含量可以與上述正極合劑層 10 中的黏

結劑及導電材料的種類及其含量相同。

【0046】 負極合劑層 12 的厚度可以為 10 $\mu\text{m}$  以上、15 $\mu\text{m}$  以上或 20 $\mu\text{m}$  以上，亦可以為 100 $\mu\text{m}$  以下、80 $\mu\text{m}$  以下、70 $\mu\text{m}$  以下、50 $\mu\text{m}$  以下、40 $\mu\text{m}$  以下或 30 $\mu\text{m}$  以下。

【0047】 在鋰離子二次電池 1 中，分離膜 7 係用於配置於正極合劑層 10 和負極合劑層 12 之間的分離膜。該分離膜具有將正極合劑層 10 及負極合劑層 12 中所包含之第 1 溶劑和第 2 溶劑相互分離，以使各自不混合之功能。能夠藉由分離膜 7 進行鋰離子的轉移。

【0048】 分離膜 7 含有具有鋰離子傳導性之聚合物、鋰鹽(第 3 鋰鹽)及溶劑(第 3 溶劑)。具有鋰離子傳導性之聚合物係包含單體及硫醇化合物之聚合性成分的聚合物。

【0049】 具有鋰離子傳導性之聚合物表示在存在鋰鹽時，具有能夠傳導源自該鋰鹽之鋰離子的性質之聚合物。關於聚合物是否能夠傳導鋰離子，能夠藉由對聚合物測量離子傳導率來確認，若向聚合物添加 1~40 質量%的鋰鹽時進行測量之離子傳導率的峰為  $1 \times 10^{-6} \text{S/cm}$  以上，則能夠稱為具有鋰離子傳導性之聚合物。

【0050】 具有鋰離子傳導性之聚合物可以係具有選自由羰基及醚基組成之組中的至少一種基團之聚合物。在醚基中包含鏈狀醚基及環狀醚基。

【0051】 作為這種具有鋰離子傳導性之聚合物，例如，可以舉出聚甲基丙烯酸甲酯等聚烷基(甲基)丙烯酸酯；聚(聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯)等聚(聚伸烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯)；聚(甲基)丙烯酸；聚

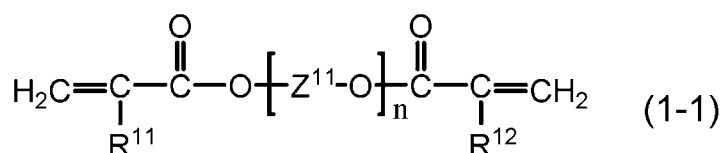
丙烯醯胺；聚甲基丙烯醯胺；聚 N-異丙基丙烯醯胺；聚甲基乙基基酮；聚乙酸乙基；聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基醚乙二醇等聚伸烷基二醇。

**【0052】** 聚合性成分中的單體可以包含具有 2 個(甲基)丙烯醯基之第 1 單體及具有 3 個以上的(甲基)丙烯醯基之第 2 單體。在該情況下，能夠形成更薄且電阻值亦更低之分離膜。

**【0053】** 第 1 單體係具有 2 個(甲基)丙烯醯基及連結該 2 個(甲基)丙烯醯基之連結基之化合物。連結基可以包含烴基和/或含有雜原子之基團。連結基作為含有雜原子之基團，可以包含含有氧原子之基團，例如，可以包含醚基(-O-)。連結基可以係由烴基(例如，伸烷基)及含有雜原子之基團(例如，醚基)形成之 2 價的基團，例如，可以係聚氧化烯基或氧化烯基。

**【0054】** 第 1 單體可以係下述式(1-1)所表示之單體。

[化 1]



**【0055】** 式(1-1)中， $\text{R}^{11}$  及  $\text{R}^{12}$  分別獨立地表示氫原子或甲基(-CH<sub>3</sub>)。

**【0056】**  $n$  表示 1 以上的整數。 $n$  例如可以為 5 以上、10 以上、15 以上、20 以上，亦可以為 40 以下、35 以下、30 以下或 25 以下。

**【0057】**  $\text{Z}^{11}$  表示伸烷基。 $\text{Z}^{11}$  例如可以為碳數 1~6 或 1~3 的伸烷基。 $\text{Z}^{11}$  例如可以為 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-。

**【0058】** 第 1 單體在 25°C 下的離子傳導率例如可以為 0.01mS/cm 以

上、0.05mS/cm 以上或 0.10mS/cm 以上，亦可以為 1.0mS/cm 以下、0.50mS/cm 以下或 0.30mS/cm 以下。

**【0059】** 第 1 單體在 25°C 下的離子傳導率能夠藉由如下所示之方法來測量。

<用於測量離子電導率之分離膜的製作>

藉由混合第 1 單體、鋰鹽、溶劑及光聚合起始劑來製備漿料。在 PET 製片材(8×8cm、厚度 0.035mm)上設置矽橡膠製的框(4×4cm、厚度 1mm)，在框中放入所製備之漿料。其後，藉由照射紫外光(波長 365nm)而使第 1 單體聚合，從而獲得分離膜。從框中取下分離膜，提供到以下所示之試驗中。其中，鋰鹽可以係  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (LiTFSI、雙三氟甲磺醯亞胺鋰)。溶劑可以係 1-乙基-3-甲基咪唑鎊-雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺(EMI-TFSI)。光聚合起始劑可以係 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙醇。紫外光(波長 365nm)的照射時間可以係 15 分鐘。

<離子傳導率的測量>

藉由使用分離膜來製作試驗用單元，對分離膜的離子傳導率進行評價。以上蓋(CR2032 用蓋、Hohsen Corp.製造)、厚度為 1.6mm 的板片彈簧、厚度為 1.0mm 的 SUS Corporation 製造之間隔器(2 張)、分離膜、墊片、下蓋(CR2032 用罩、Hohsen Corp.製造)的順序將該等積層，將上蓋和下蓋壓接而製作試驗用單元。測量裝置及測量條件為如下所述。

測量裝置：VSP 電化學測量系統(BioLogic 公司製造)

測量溫度：25°C

AC 振幅：10mV

頻率範圍：10mHz～1MHz

測量後，依據下述式（ $\alpha$ ）算出了分離膜的離子傳導率。

$$\sigma=L/RA \cdots (\alpha)$$

$\sigma$  (S/cm)：離子傳導率

L (cm)：分離膜的厚度

R ( $\Omega$ )：體電阻

A ( $\text{cm}^2$ )：SUS Corporation 製間隔器的截面積

**【0060】** 作為第1單體，可以舉出聚乙二醇#1000 二丙烯酸酯(例如，產品名稱：NK EsterA-1000、SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO.,LTD.製造)、聚乙二醇#800 二丙烯酸酯(例如，產品名稱：NK EsterA-800、SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO.,LTD.製造)。

**【0061】** 第1聚合物可以單獨使用1種或組合2種以上使用。

**【0062】** 在聚合物中作為單體單位而包含之第1聚合物的含量以分離膜總量為基準，可以為5質量%以上、10質量%以上或15質量%以上，亦可以為70質量%以下、60質量%以下或50質量%以下。

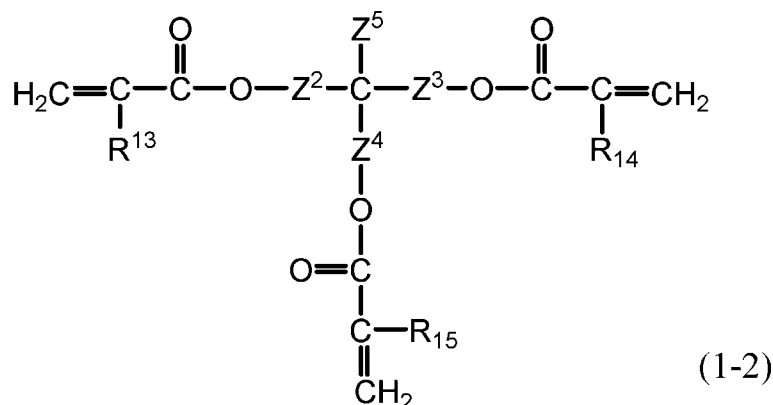
**【0063】** 第2單體係具有3個以上(甲基)丙烯醯基之單體。第2單體中的(甲基)丙烯醯基的數量例如可以為3～6，亦可以為3～4，亦可以為4。

**【0064】** 第2單體可以係具有3個以上的(甲基)丙烯醯基及連結該等(甲基)丙烯醯基之連結基之化合物。連結基可以包含烴基和/或含有雜原子之基團。連結基作為含有雜原子之基團，可以包含含有氧原子之基團，例如，可以包含醚基(-O-)。連結基可以係由烴基(例如，伸烷基)及含有

雜原子之基團（例如，醚基）形成之 2 價的基團，例如，可以係聚氧化烯基或氧化烯基。

**【0065】** 具有 3 個（甲基）丙烯酸酯基之第 2 單體可以係下述式(1-2)所表示之單體。

[化 2]



**【0066】** 式(1-2)中， $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$  及  $\text{R}^{15}$  分別獨立地表示氫原子或甲基。

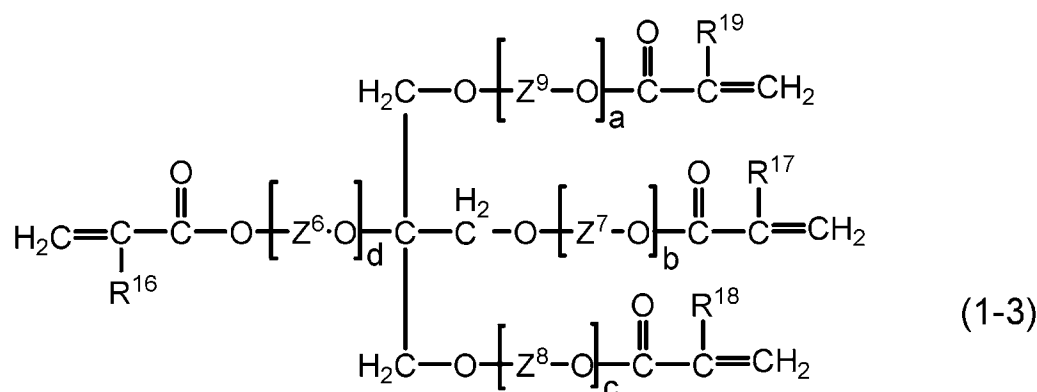
**【0067】**  $\text{Z}^2$ 、 $\text{Z}^3$  及  $\text{Z}^4$  分別獨立地表示伸烷基。 $\text{Z}^2$ 、 $\text{Z}^3$  及  $\text{Z}^4$  所表示之伸烷基可以係碳數 1~6 或 1~3 的伸烷基，亦可以係亞甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）。

**【0068】**  $\text{Z}^5$  表示烷基。 $\text{Z}^5$  例如可以係碳數 1~10、1~6 或 1~3 的烷基，亦可以係乙基（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ）。

**【0069】** 作為具有 3 個（甲基）丙烯酸酯基之第 2 單體，例如，可以舉出三羥甲基丙烷三丙烯酸酯（例如，產品名稱：NK EsterA-TMPT、SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO.,LTD.製造）。

**【0070】** 具有 4 個（甲基）丙烯酸酯基之第 2 單體可以係下述式(1-3)所表示之單體。

[化 3]



【0071】 式(1-3)中， $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 及 $\text{R}^{19}$ 分別獨立地表示氫原子或甲基。

【0072】  $\text{Z}^6$ 、 $\text{Z}^7$ 、 $\text{Z}^8$ 及 $\text{Z}^9$ 分別獨立地表示伸烷基。 $\text{Z}^6$ 、 $\text{Z}^7$ 、 $\text{Z}^8$ 及 $\text{Z}^9$ 所表示之伸烷基可以係碳數 1~6 或 1~3 的伸烷基，亦可以係伸乙基(- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -)。

【0073】  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 及 $d$ 分別獨立地表示 0 以上或 1 以上的整數。 $a+b+c+d$ 可以係 4 以上、10 以上、20 以上或 30 以上，亦可以係 50 以下或 40 以下。

【0074】 作為具有 4 個(甲基)丙烯酸基之第 2 單體，例如，可以舉出乙氧基化新戊四醇四丙烯酸酯(例如，產品名稱：NK EsterA-TM35E、SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO.,LTD.製造)。

【0075】 第 2 單體在 25°C 下的離子傳導率例如可以為 0.001mS/cm 以上或 0.01mS/cm 以上，亦可以為 0.5mS/cm 以下或 0.05mS/cm 以下。第 2 單體在 25°C 下的離子傳導率藉由能夠使用第 2 單體並利用與上述第 1 單體在 25°C 下的離子傳導率的測量方法相同的方法來測量。第 2 單體在 25°C 下的離子傳導率的測量中，紫外光(波長 365nm)的照射時間可以係 2 分鐘。

【0076】 第 2 單體可以單獨使用 1 種，亦可以組合 2 種以上使用。

【0077】 聚合物中作為單體單位而包含之第 2 聚合物的含量以分離

膜總量基準，可以為 5 質量%以上、10 質量%以上或 15 質量%以上，亦可以為 70 質量%以下、60 質量%以下或 50 質量%以下。

**【0078】** 從能夠更進一步降低分離膜的電阻值之觀點考慮，聚合物中作為單體單位而包含之、第 2 單體的質量(C2)相對於第 1 單體的質量(C1)之比(C2/C1)可以為 5 以下、4 以下、3 以下、2 以下、1 以下或 1/2 以下。從分離膜的分離能力成為更進一步優異者之觀點考慮，聚合物中作為單體單位而包含之、第 2 單體的質量(C2)相對於第 1 單體的質量(C1)之比(C2/C1)可以為 1/5 以上、1/4 以上、1/3 以上、1/2 以上、1 以上或 2 以上。

**【0079】** 作為單體單位而包含之單體的總含量可以為 60 質量%以上、70 質量%以上或 80 質量%以上，亦可以為 90 質量%以下、80 質量%以下或 70 質量%以下。

**【0080】** 硫醇化合物係具有至少一個硫醇基(-SH)之化合物。包含藉由存在硫醇化合物時的聚合反應而形成之聚合物之分離膜具有高離子傳導率。進而，在聚合性成分包含硫醇化合物之情況下，能夠以更短的時間成膜。從能夠以更短的時間成膜之原因並沒有特別限制，可以認為係如下原因。硫醇化合物從在聚合反應的過程中反應性降低之長鏈聚合物中奪取自由基以產生硫自由基(-S<sup>·</sup>)。認為由於硫自由基能夠與其他中等程度的聚合物和/或未反應的單體進行反應，因此藉由硫自由基的生成而聚合反應得到促進，其結果，能夠以更短的時間成膜。

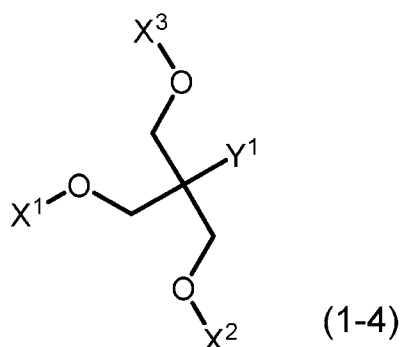
**【0081】** 每 1 分子的硫醇化合物的硫醇基的數量為 1 以上，例如，可以為 2 以上、3 以上或 4 以上，亦可以為 4 以下或 3 以下。

**【0082】** 硫醇化合物可以具有一級硫醇基或二級硫醇基。從能夠以更

進一步短的時間成膜之觀點考慮，硫醇化合物中的硫醇基可以係二級硫醇基。從具有更高的離子傳導性之觀點及能夠以更短的時間成膜之觀點考慮，硫醇化合物可以係具有 3~4 個二級硫醇基之化合物。二級硫醇基係與 2 個碳原子及與 1 個氫原子鍵結之碳原子鍵結之硫醇基。

【0083】 硫醇化合物係下述式 (1-4) 所表示之化合物。

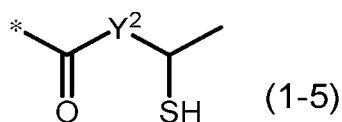
[化 4]



式 (1-4) 中， $X^1$ 、 $X^2$  及  $X^3$  分別獨立地表示具有硫醇基之 1 價的基團， $Y^1$  表示烷基或  $-O-X^4$ ， $X^4$  表示具有硫醇基之 1 價的基團之基團。 $Y^1$  可以係碳數 1~8、1~6 或 1~3 的烷基，亦可以係甲基。

【0084】 具有硫醇基之 1 價的基團可以係具有二級硫醇基之下述式 (1-5) 所表示之基團。

[化 5]



【0085】 式 (1-5) 中， $Y^2$  表示伸烷基。 $Y^2$  可以為碳數 1~8、1~6 或 1~3 的伸烷基，亦可以為亞甲基 ( $-\text{CH}_2-$ )。式 (1-5) 中，\*表示鍵結鍵 (與氧原子的鍵結位置)。

【0086】 作為硫醇化合物，例如，可以舉出新戊四醇四 (3-巰基丁酸

酯)(例如, SHOWA DENKO K.K.製造之“Karencz MT (註冊商標) PE-1”)、三羥甲基丙烷三(3-巰基丁酸酯)(例如, SHOWA DENKO K.K.製造之“Karencz MT (註冊商標) TPMB”)。

**【0087】** 以上例示之硫醇化合物能夠單獨或組合 2 種以上使用。

**【0088】** 從進一步提高分離膜的分離能力之觀點、以及更進一步提高分離膜的離子傳導率之觀點考慮,硫醇化合物的量以分離膜的總量為基準,可以為 1 質量%以上、2 質量%以上、3 質量%以上或 4 質量%以上,亦可以為 20 質量%以下或 15 質量%以下。

**【0089】** 聚合物的含量以分離膜總量為基準,可以為 60 質量%以上、70 質量%以上或 80 質量%以上,亦可以為 90 質量%以下、80 質量%以下或 70 質量%以下。

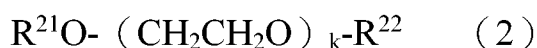
**【0090】** 第 3 鋰鹽的種類可以與上述正極合劑層 10 中所包含之第 1 鋰鹽相同。第 3 鋰鹽可以與第 1 鋰鹽和/或第 2 鋰鹽的種類相同,亦可以與第 1 鋰鹽和/或第 2 鋰鹽的種類不同。

**【0091】** 從對分離膜的離子傳導率優異之觀點考慮,第 3 鋰鹽的含量以第 3 鋰鹽及第 3 溶劑的合計量為基準,較佳為 5 質量%以上,更佳為 13 質量%以上,進一步較佳為 15 質量%以上。從溶劑的黏度的觀點考慮,第 3 鋰鹽的含量以第 3 鋰鹽及第 3 溶劑的合計量為基準,較佳為 35 質量%以下,更佳為 23 質量%以下,進一步較佳為 20 質量%以下。

**【0092】** 從進一步提高分離膜 7 的離子傳導率之觀點考慮,第 3 鋰鹽的含量以分離膜總量為基準,較佳為 2 質量%以上,更佳為 3 質量%以上,進一步較佳為 5 質量%以上。從進一步提高分離膜 7 的離子傳導率之觀點考

慮，第 3 鋰鹽的含量以分離膜總量為基準，較佳為 12 質量%以下，更佳為 9 質量%以下，進一步較佳為 6 質量%以下。

**【0093】** 第 3 溶劑係用於溶解第 3 鋰鹽之溶劑。從抑制從分離膜中揮發之觀點考慮，第 3 溶劑較佳為離子液體或下述式 (2) 所表示之乙二醇二甲醚，更佳為離子液體。



[式 (2) 中， $R^{21}$  及  $R^{22}$  分別獨立地表示碳數 1~4 的烷基， $k$  表示 3~6 的整數。]

**【0094】** 離子液體含有以下陰離子成分及陽離子成分。另外，本說明書中的離子液體係-20°C以上的液體狀的物質。

**【0095】** 離子液體的陰離子成分並無特別限定，可以係  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$  等鹵素的陰離子、 $BF_4^-$ 、 $N(SO_2F)_2^-$  ( $[FSI]^-$ ) 等無機陰離子、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $CH_3SO_2O^-$ 、 $CF_3SO_2O^-$ 、 $N(SO_2C_4F_9)_2^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$  ( $[TFSI]^-$ )、 $N(SO_2C_2F_5)_2^-$  等有機陰離子等。離子液體的陰離子成分較佳為含有下述式 (3) 所表示之陰離子成分中的至少一種。



[式 (3) 中， $m$  及  $n$  分別獨立地表示 0~5 的整數。 $m$  及  $n$  可以相互相同，亦可以不同，較佳為相互相同。]

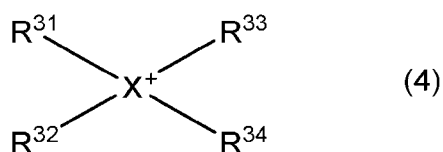
**【0096】** 式(3)所表示之陰離子成分例如係  $N(SO_2C_4F_9)_2^-$ 、 $N(SO_2F)_2^-$  ( $[FSI]^-$ )、 $N(SO_2CF_3)_2^-$  ( $[TFSI]^-$ ) 及  $N(SO_2C_2F_5)_2^-$ 。從提高鋰離子二次電池 1 中的離子傳導率之觀點考慮，離子液體的陰離子成分更佳為含有選自由  $N(SO_2C_4F_9)_2^-$ 、 $CF_3SO_2O^-$ 、 $[FSI]^-$ 、 $[TFSI]^-$  及  $N(SO_2C_2F_5)_2^-$  組成

之組中的至少一種，進一步較佳為含有[FSI]<sup>-</sup>。

**【0097】** 離子液體的陽離子成分並無特別限定，較佳為選自由鏈狀四級鎘陽離子、哌啶陽離子、吡咯烷陽離子、吡啶鎘陽離子及咪唑鎘陽離子組成之組中的至少一種。

**【0098】** 鏈狀四級鎘陽離子例如可以係下述式(4)所表示之化合物。

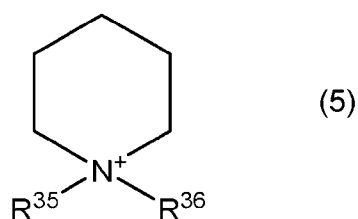
[化 6]



[式(4)中，R<sup>31</sup>~R<sup>34</sup>分別獨立地表示碳數1~20的鏈狀烷基或R-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>所表示之鏈狀烷氧基烷基(R表示甲基或乙基，n表示1~4的整數)，X表示氮原子或磷原子。R<sup>31</sup>~R<sup>34</sup>所表示之烷基的碳數較佳為1~20，更佳為1~10，進一步較佳為1~5。]

**【0099】** 哌啶陽離子例如係下述式(5)所表示之含有氮之六員環環狀化合物。

[化 7]

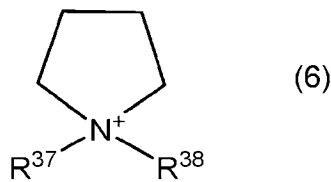


[式(5)中，R<sup>35</sup>及R<sup>36</sup>分別獨立地表示碳數1~20的烷基或R-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>所表示之烷氧基烷基(R表示甲基或乙基，n表示1~4的整數)。R<sup>35</sup>及R<sup>36</sup>所表示之烷基的碳數較佳為1~20，更佳為1~10，進一步較佳為1~5。]

**【0100】** 吡咯烷陽離子例如係下述式(6)所表示之五員環環狀化合

物。

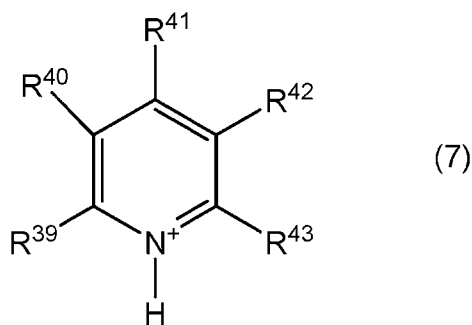
[化 8]



[式(6)中,  $R^{37}$  及  $R^{38}$  分別獨立地表示碳數 1~20 的烷基或  $R-O-(CH_2)_n$  所表示之烷氧基烷基 ( $R$  表示甲基或乙基,  $n$  表示 1~4 的整數)。  $R^{37}$  及  $R^{38}$  所表示之烷基的碳數較佳為 1~20, 更佳為 1~10, 進一步較佳為 1~5。]

【0101】 吡啶鎊陽離子例如係下述式 (7) 所表示之化合物。

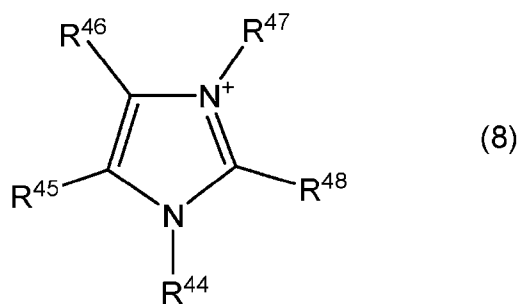
[化 9]



[式(7)中,  $R^{39} \sim R^{43}$  分別獨立地表示碳數 1~20 的烷基、 $R-O-(CH_2)_n$  所表示之烷氧基烷基 ( $R$  表示甲基或乙基,  $n$  表示 1~4 的整數) 或氫原子。  $R^{39} \sim R^{43}$  所表示之烷基的碳數較佳為 1~20, 更佳為 1~10, 進一步較佳為 1~5。]

【0102】 咪唑鎊陽離子例如係下述式 (8) 所表示之化合物。

[化 10]



[式(8)中， $R^{44} \sim R^{48}$  分別獨立地表示碳數 1~20 的烷基、 $R-O-(CH_2)_n$  所表示之烷氧基烷基 ( $R$  表示甲基或乙基， $n$  表示 1~4 的整數) 或氫原子。 $R^{44} \sim R^{48}$  所表示之烷基的碳數較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~5。]

**【0103】** 更具體而言，離子液體可以係  $N,N$ -二乙基- $N$ -甲基- $N$ -(2-甲氧基乙基) 銜-雙(三氟甲磺醯基) 醯亞胺 (DEME-TFSI)、 $N,N$ -二乙基- $N$ -甲基- $N$ -(2-甲氧基乙基) 銜-雙(氟磺醯基) 醯亞胺 (DEME-FSI)、1-乙基-3-甲基咪唑鎊-雙(三氟甲磺醯基) 醯亞胺 (EMI-TFSI)、1-乙基-3-甲基咪唑鎊-雙(氟磺醯基) 醯亞胺 (EMI-FSI)、 $N$ -甲基- $N$ -丙基吡咯烷-雙(三氟甲磺醯基) 醯亞胺 (Py13-TFSI)、 $N$ -甲基- $N$ -丙基吡咯烷-雙(氟磺醯基) 醯亞胺 (Py13-FSI)、 $N$ -乙基- $N$ -甲基吡咯烷-雙(三氟甲磺醯基) 醯亞胺 (Py12-TFSI)、 $N$ -乙基- $N$ -甲基吡咯烷-雙(氟磺醯基) 醯亞胺 (Py12-FSI)、1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺 (EMI-DCA) 等。

**【0104】** 在上述式(2)所表示之乙二醇二甲醚中，式(2)中， $R^{21}$  及  $R^{22}$  分別獨立地表示碳數 4 以下的烷基或碳數 4 以下的氟烷基， $k$  表示 1~6 的整數。 $R^{21}$  及  $R^{22}$  分別獨立地較佳為甲基或乙基。

**【0105】** 具體而言，乙二醇二甲醚可以係單乙二醇二甲醚 ( $k=1$ )、二乙二醇二甲醚 ( $k=2$ )、三乙二醇二甲醚 ( $k=3$ )、四乙二醇二甲醚 ( $k=4$ )、

五乙二醇二甲醚 (k=5)、六乙二醇二甲醚 (k=6)。

**【0106】** 分離膜 7 作為溶劑而含有乙二醇二甲醚之情況下，乙二醇二甲醚中的一部分或全部可以與鋰鹽（第 3 鋰鹽）形成錯合物。

**【0107】** 從獲得溶劑（第 1 溶劑及第 2 溶劑）的分離能力優異之分離膜 7 之觀點考慮，第 3 溶劑的含量以分離膜總量為基準，可以為 40 質量%以下、38 質量%以下、35 質量%以下、33 質量%以下、30 質量%以下、25 質量%以下、20 質量%以下、18 質量%以下、15 質量%以下、13 質量%以下或 10 質量%以下。從進一步提高分離膜 7 的離子傳導率之觀點考慮，第 3 溶劑的含量以分離膜總量為基準，可以為 5 質量%以上、8 質量%以上、18 質量%以上或 27 質量%以上。

**【0108】** 第 3 溶劑的含量能夠藉由如下所示之方法來測量。首先，用甲醇將分離膜稀釋約 10 倍之後，進行 15 分鐘的基於超音波照射之萃取，獲得萃取液。將 1.0 $\mu$ L 的該萃取液注入到氣相色譜儀中，進行氣相色譜儀質量分析。氣相色譜儀質量分析的具體條件為如下所述。

裝置名稱：GC-4000（GL Sciences Inc.製造）

載氣：氮氣 5.0mL/分鐘

管柱：TC-WAX 聚乙二醇（0.53mm I.D.×30m，1.0 $\mu$ L）

分流比：1/10

注入溫度：250°C

檢測溫度：250°C

烘箱溫度：從 60°C（1 分鐘）以 20°C/分鐘的速度升溫→240°C

檢測器：氫火焰離子化檢測器（FID）

範圍： $10^2$

【0109】 分離膜 7 例如可以進一步含有無機氧化物粒子作為其他成分，從進一步提高分離膜的離子傳導率之觀點考慮，亦可以不含有無機氧化物粒子。

【0110】 從進一步提高分離膜 7 的分離能力之觀點考慮，分離膜 7 的厚度可以為  $80\mu\text{m}$  以上或  $85\mu\text{m}$  以下，亦可以為  $400\mu\text{m}$  以下、 $300\mu\text{m}$  以下、 $200\mu\text{m}$  以下或  $100\mu\text{m}$  以下。

【0111】 分離膜的離子傳導率例如可以大於  $0.05\text{mS/cm}$  或  $0.06\text{mS/cm}$  以上，例如，亦可以為  $0.15\text{mS/cm}$  以下。分離膜的離子傳導率藉由後述之實施例中記載之方法來測量。

【0112】 接著，對鋰離子二次電池 1 之製造方法進行說明。一實施形態之鋰離子二次電池 1 之製造方法具備：獲得正極 6 之步驟，前述正極 6 具備含有正極活性物質、第 1 鋰鹽及第 1 溶劑之正極合劑層 10；獲得負極 8 之步驟，前述負極 8 具備含有負極活性物質、第 2 鋰鹽及與第 1 溶劑不同之第 2 溶劑之負極合劑層 12；藉由將含有包含單體及硫醇化合物之聚合性成分、第 3 鋰鹽及第 3 溶劑之漿料形成為膜狀之後使聚合性成分聚合而獲得分離膜 7 之步驟；及在正極 6 與負極 8 之間，設置分離膜 7 之步驟。各步驟的順序是任意的。

【0113】 在上述製造方法中，關於正極活性物質、第 1 鋰鹽、第 1 溶劑、負極活性物質、第 2 鋰鹽、第 2 溶劑、第 3 鋰鹽、及第 3 溶劑的具體態樣為如上所述。

【0114】 在獲得正極之步驟及獲得負極之步驟中，能夠利用公知的方

法來獲得正極 6 及負極 8。例如，使用混煉機、分散機等，將使用於正極合劑層 10 或負極合劑層 12 之材料分散於適量的分散介質而獲得漿料狀的正極合劑或負極合劑。其後，利用刮刀法、浸漬法、噴塗法等，將該正極合劑或負極合劑塗佈於正極集電體 9 上或負極集電體 11 上，並且使分散介質揮發而獲得正極 6 及負極 8。此時，分散介質可以係水、N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）等。

**【0115】** 在獲得分離膜之步驟中，在一實施形態中，製備含有包含單體及硫醇化合物之聚合性成分、第 3 鋰鹽以及第 3 溶劑之漿料。包含單體及硫醇化合物之聚合性成分的具體態樣為如下所述。

**【0116】** 漿料中的單體的總含量以漿料總量為基準，可以為 60 質量%以上或 70 質量%以上，亦可以為 90 質量%以下或 80 質量%以下。

**【0117】** 漿料中的硫醇化合物的含量相對於單體的總量 100 質量份，可以為 1 質量份以上、2 質量份以上、3 質量份以上或 4 質量份以上，亦可以為 20 質量份以下或 15 質量份以下。

**【0118】** 漿料中的第 3 溶劑的含量以漿料總量為基準，可以為 40 質量%以下、38 質量%以下、35 質量%以下、33 質量%以下、30 質量%以下、25 質量%以下、20 質量%以下、18 質量%以下、15 質量%以下、13 質量%以下或 10 質量%以下。從進一步提高分離膜 7 的離子傳導率之觀點考慮，第 3 溶劑的含量以漿料總量為基準可以為 5 質量%以上、8 質量%以上、18 質量%以上或 27 質量%以上。藉此，能夠將分離膜 7 中所包含之第 3 溶劑的含量設為上述範圍。

**【0119】** 漿料中可以添加聚合起始劑。藉此，能夠使聚合性化合物適

當地聚合，並能夠由漿料適當地製作分離膜。聚合起始劑可以係熱聚合起始劑或光聚合起始劑，能夠依據目的而適當選擇。

**【0120】** 作為熱聚合起始劑，可以舉出偶氮雙異丁腈、偶氮雙（2-甲基丁腈）等。

**【0121】** 作為光聚合起始劑，可以舉出 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙醇、二苯基（2,4,6-三甲基苯甲醯基）氧化磷等。

**【0122】** 聚合起始劑的含量以漿料總量為基準，可以為 0.5 質量%以上、1 質量%以上、10 質量%以上或 20 質量%以上，亦可以為 50 質量%以下、40 質量%以下、30 質量%以下、10 質量%以下、5 質量%以下或 3 質量%以下。

**【0123】** 漿料可以進一步含有無機填充劑作為其他成分，亦可以不含無機填充劑。

**【0124】** 在獲得分離膜之步驟中，接著，在將上述漿料形成為膜狀之後使聚合性成分聚合。

**【0125】** 將漿料形成為膜狀之方法例如係在 PET 製片材等基材的一個面上設置任意大小的框，並向其中流入漿料之方法。或者，亦可以利用刮刀法、浸漬法、噴塗法等將漿料塗佈於基材的一個面上而將漿料形成為膜狀。

**【0126】** 關於使聚合性成分聚合之方法，在漿料含有熱聚合起始劑之情況下，係在規定的條件下施加熱之方法。加熱溫度例如可以為 80~90°C。加熱時間只要依據加熱溫度來適當調整即可，例如，為 1~10 分鐘。

**【0127】** 關於使聚合性化合物聚合之方法，在漿料含有光聚合起始劑

之情況下，係在規定的條件下照射光之方法。在一實施形態中，可以藉由包含 200~400nm 的範圍內的波長之光（紫外光）的照射來使聚合性化合物聚合。

【0128】 在正極 6 和負極 8 之間設置分離膜 7 之步驟中，例如藉由積層板來積層正極 6、分離膜 7 及負極 8。藉此，能夠獲得具備正極 6、負極 8 及設置於正極 6 和負極 8 之間之分離膜 7 之電極組 2。又，能夠藉由將該電極組 2 容納於電池外裝體 3 來獲得鋰離子二次電池 1。

#### [實施例]

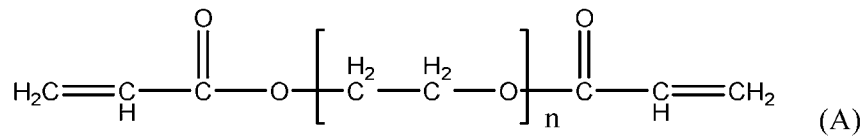
【0129】 以下，藉由實施例來對本發明進行進一步具體地說明，但本發明並不限定於該等實施例。

#### 【0130】 [實施例 1]

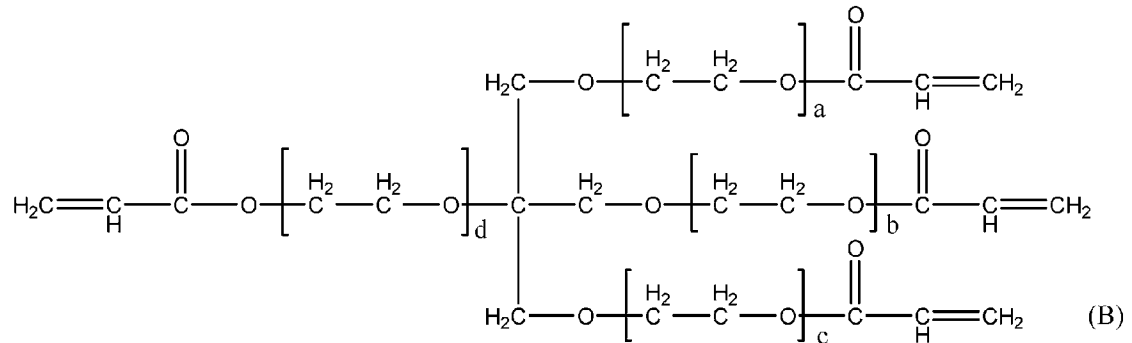
將下述式(A)所表示之單體(式中的  $n=23$ ，產品名稱：NK EsterA-1000，SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO.,LTD.製造)、下述式(B)所表示之單體(式中的  $a+b+c+d=35$ ，產品名稱：NK EsterATM-35E，SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO.,LTD.製造)、鋰鹽(LiTFSI)、溶劑(EMI-TFSI)及光聚合起始劑(苯甲醯甲酸甲酯(Methylbenzoylformate))及下述式(C)所表示之硫醇化合物(新戊四醇四(3-巰基丁酸酯)、產品名稱：Karenz MT(註冊商標) PE1、SHOWA DENKO K.K.製造)進行混合而製備了漿料。各材料的組成示於表 1 中。在 PET 製片材(8×8cm、厚度 0.035mm)上設置矽橡膠製的框(4×4cm、厚度 1mm)，在框中放入了所製備之漿料。其後，對漿料照射紫外光(波長 365nm)並使單體聚合而獲得了分離膜。從框中取下分離膜，提供到以下所示之試驗中。分離膜的成膜時間(最小曝光時間)

係 50 秒鐘。

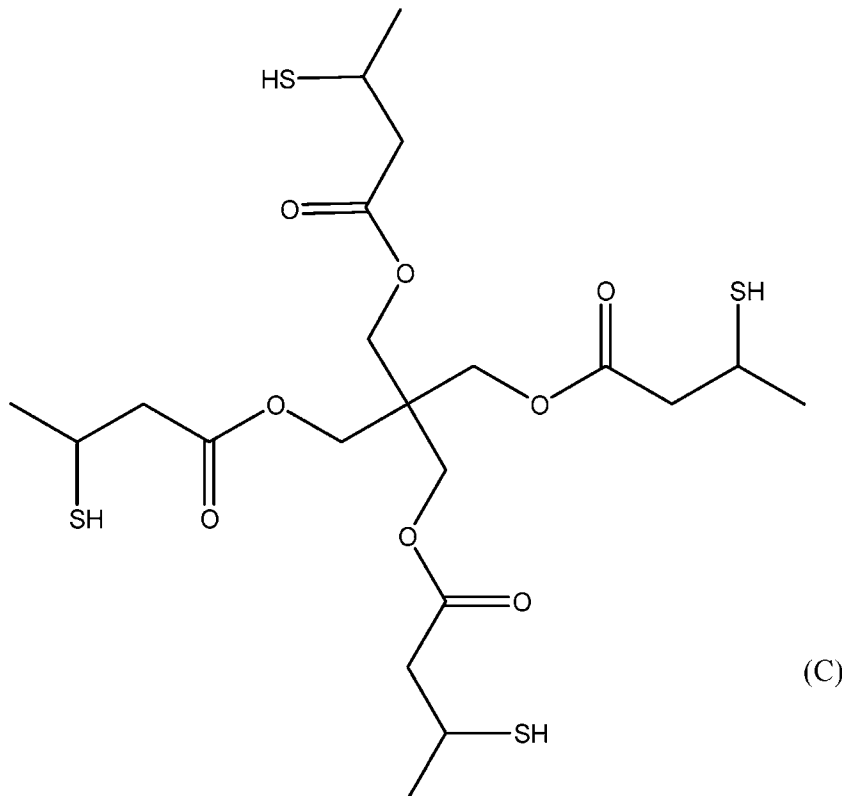
[化 11]



[化 12]



[化 13]



【0131】 [實施例 2]

將漿料的組成變更為如表 1 所示的組成，藉由與實施例 1 相同之方法

製作了分離膜。分離膜的成膜時間（最小曝光時間）係 30 秒鐘。

**【0132】 [實施例 3]**

將漿料的組成變更為如表 1 所示的組成，藉由與實施例 1 相同之方法製作了分離膜。分離膜的成膜時間（最小曝光時間）係 20 秒鐘。

**【0133】 [實施例 4]**

將漿料的組成變更為如表 1 所示的組成，藉由與實施例 1 相同之方法製作了分離膜。分離膜的成膜時間（最小曝光時間）係 20 秒鐘。

**【0134】 [比較例 1]**

將漿料的組成變更為如表 1 所示的組成，藉由與實施例 1 相同之方法製作了分離膜。分離膜的成膜時間（最小曝光時間）係 60 秒鐘。

**【0135】 <離子傳導率的評價>**

藉由使用實施例及比較例之分離膜來製作試驗用單元，評價了分離膜的離子傳導率。首先，以上蓋（CR2032 用蓋、Hohsen Corp.製造）、厚度為 1.6mm 的板片彈簧、厚度為 1.0mm 的 SUS Corporation 製造之間隔器（2 張）、分離膜、墊片、下蓋（CR2032 用罩、Hohsen Corp.製造）的順序將該等積層，將上蓋和下蓋壓接而製作試驗用單元，測量了分離膜的體電阻。測量裝置及測量條件為如下所述。

測量裝置：VSP 電化學測量系統（BioLogic 公司製造）

測量溫度：25°C

AC 振幅：10mV

頻率範圍：10mHz~1MHz

**【0136】** 測量後，依據下述式（ $\alpha$ ）算出了分離膜的離子傳導率。將

結果示於表 1 中。

$$\sigma=L/RA \cdot \cdot \cdot (\alpha)$$

$\sigma$  (S/cm)：離子傳導率

L (cm)：分離膜的厚度

R ( $\Omega$ )：體電阻

A ( $\text{cm}^2$ )：SUS Corporation 製間隔器的截面積

**【0137】** [表 1]

項目		比較例	實施例		
		1	1	2	3
各材料的添加量 (g)	A-1000	1.0	1.0	1.0	1.0
	ATM-35E	3.0	3.0	3.0	3.0
	EMITFSI	2.0	2.0	2.0	2.0
	LiTFSI	0.4	0.4	0.4	0.4
	苯甲醯甲酸甲酯	0.1	0.1	0.1	0.1
	PE-1	0.0	0.10	0.20	0.50
離子傳導率 (mS/cm)		0.05	0.06	0.07	0.07

**【0138】** 如表 1 所示，實施例之分離膜與比較例之分離膜相比，具有更高的離子傳導率。

**【0139】** 實施例之分離膜與比較例之分離膜相比，能夠以更短的時間成膜。

**【0140】** <溶劑分離能力的評價>

將實施例或比較例之分離膜和分離器（UP3085、Ube Industries, Ltd 製造）重疊並將該等該等夾在 2 片矽橡膠（厚度 0.5mm）製片材者配置於 H 型單元之間。分離膜側的單元中放入碳酸二甲酯（DMC），目視觀察經過規定天數後的分離器的外觀。若分離膜的溶劑分離能力優異，則 DMC 不易透

過分離膜，因此 DMC 不易滲透到分離器，但是，若係溶劑分離能力差之分離膜，則 DMC 透過分離膜而滲透到分離器。故，能夠藉由觀察分離器的外觀，並且確認 DMC 是否滲透到分離器來評價分離膜的溶劑（相當於第 1 溶劑及第 2 溶劑之溶劑）的分離能力。

**【0141】** 實施例之分離膜顯示出：即使在開始試驗經過 3 天之後，DMC 亦沒有滲透到分離器中，為具有優異之溶劑分離能力之分離膜。

### **【符號說明】**

#### **【0142】**

- 1: 鋰離子二次電池
- 2: 電極組
- 3: 電池外裝體
- 4: 正極集電片
- 5: 負極集電片
- 6: 正極
- 7: 分離膜
- 8: 負極
- 9: 正極集電體
- 10: 正極合劑層
- 11: 負極集電體
- 12: 負極合劑層

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項 1】

一種鋰離子二次電池，其依序具備正極合劑層、分離膜及負極合劑層，其中

前述正極合劑層含有正極活性物質、第 1 鋰鹽及第 1 溶劑，

前述負極合劑層含有負極活性物質、第 2 鋰鹽及與前述第 1 溶劑不同之第 2 溶劑，

前述分離膜含有具有鋰離子傳導性之聚合物、第 3 鋰鹽及第 3 溶劑，

前述聚合物係包含單體及硫醇化合物之聚合性成分的聚合物，

其中前述單體包含具有 2 個（甲基）丙烯酸基之第 1 單體、及具有 3 個以上的（甲基）丙烯酸基之第 2 單體。

### 【請求項 2】

如請求項 1 所述之鋰離子二次電池，其中

前述硫醇化合物具有 2 個以上的硫醇基。

### 【請求項 3】

一種分離膜，其係在具備正極合劑層及負極合劑層之鋰離子二次電池中用於配置於前述正極合劑層和前述負極合劑層之間之分離膜，前述正極合劑層含有正極活性物質、第 1 鋰鹽及第 1 溶劑，前述負極合劑層含有負極活性物質、第 2 鋰鹽及與前述第 1 溶劑不同之第 2 溶劑，

前述分離膜含有具有鋰離子傳導性之聚合物、第 3 鋰鹽及第 3 溶劑，

前述聚合物係包含單體及硫醇化合物之聚合性成分之聚合物，

其中前述單體包含具有 2 個（甲基）丙烯酸基之第 1 單體、及具有 3

個以上的（甲基）丙烯酸酯基之第 2 單體。

**【請求項 4】**

如請求項 3 所述之分離膜，其中  
前述硫醇化合物具有 2 個以上的硫醇基。

**【請求項 5】**

一種鋰離子二次電池之製造方法，其具備：

獲得正極之步驟，前述正極具備含有正極活性物質、第 1 鋰鹽及第 1 溶劑之正極合劑層；

獲得負極之步驟，前述負極具備含有負極活性物質、第 2 鋰鹽及與前述第 1 溶劑不同之第 2 溶劑之負極合劑層；

藉由將含有包含單體及硫醇化合物之聚合性成分、第 3 鋰鹽及第 3 溶劑之漿料形成為膜狀之後，使前述聚合性成分反應而獲得分離膜之步驟；  
以及

在前述正極與前述負極之間，設置前述分離膜之步驟，

其中前述單體包含具有 2 個（甲基）丙烯酸酯基之第 1 單體、及具有 3 個以上的（甲基）丙烯酸酯基之第 2 單體。

**【請求項 6】**

如請求項 5 所述之鋰離子二次電池之製造方法，其中  
前述硫醇化合物具有 2 個以上的硫醇基。

**【請求項 7】**

一種製造方法，其係在具備正極合劑層及負極合劑層之鋰離子二次電池中用於配置於前述正極合劑層和前述負極合劑層之間之分離膜之製造方

法，前述正極合劑層含有正極活性物質、第 1 鋰鹽及第 1 溶劑，前述負極合劑層含有負極活性物質、第 2 鋰鹽及與前述第 1 溶劑不同之第 2 溶劑，

前述製造方法具備：藉由將含有包含單體及硫醇化合物之聚合性成分、第 3 鋰鹽及第 3 溶劑之漿料形成為膜狀之後，使前述聚合性成分反應而獲得分離膜之步驟，

其中前述單體包含具有 2 個（甲基）丙烯醯基之第 1 單體、及具有 3 個以上的（甲基）丙烯醯基之第 2 單體。

**【請求項 8】**

如請求項 7 所述之製造方法，其中

前述硫醇化合物具有 2 個以上的硫醇基。

【發明圖式】

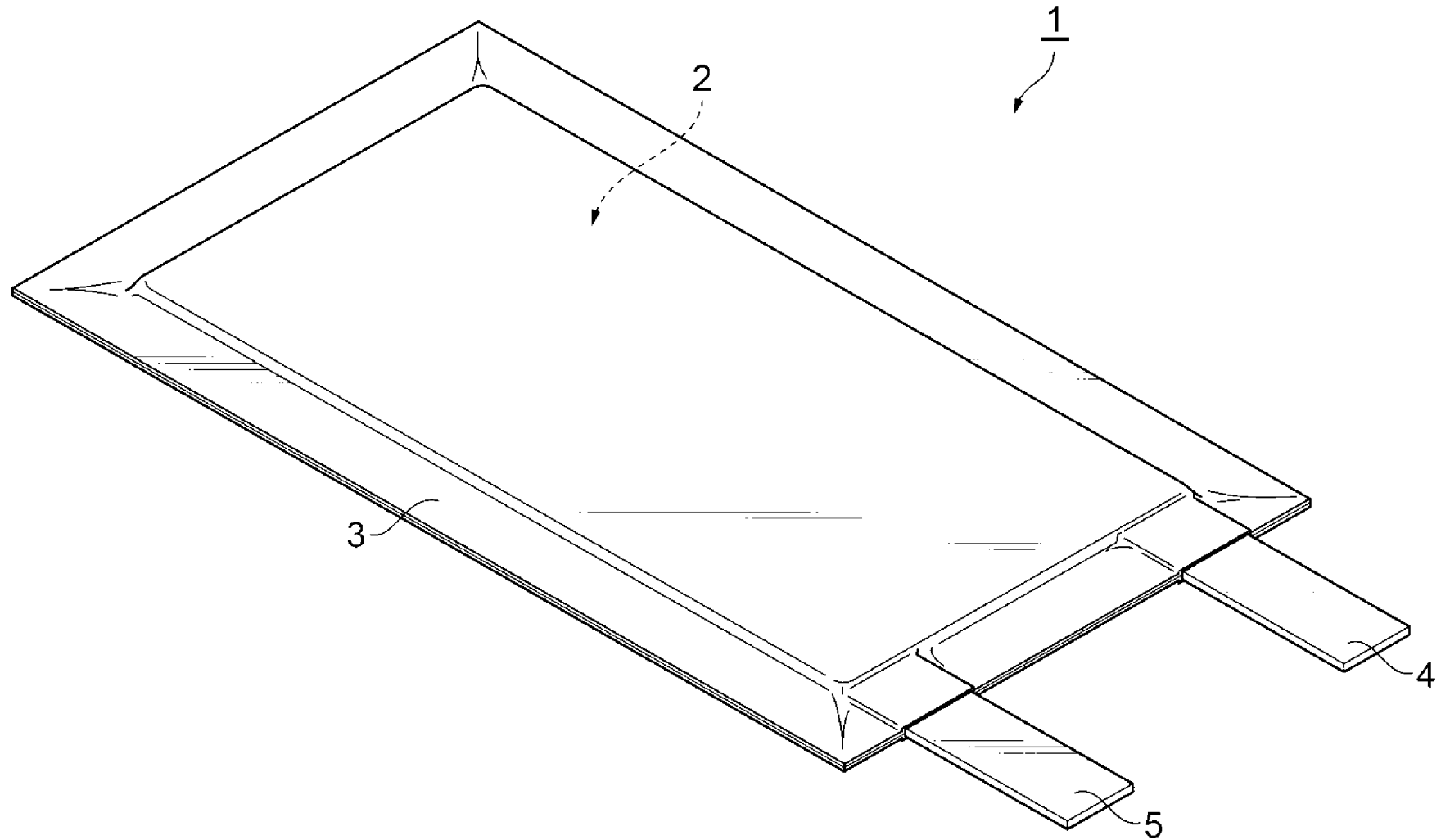


圖 1

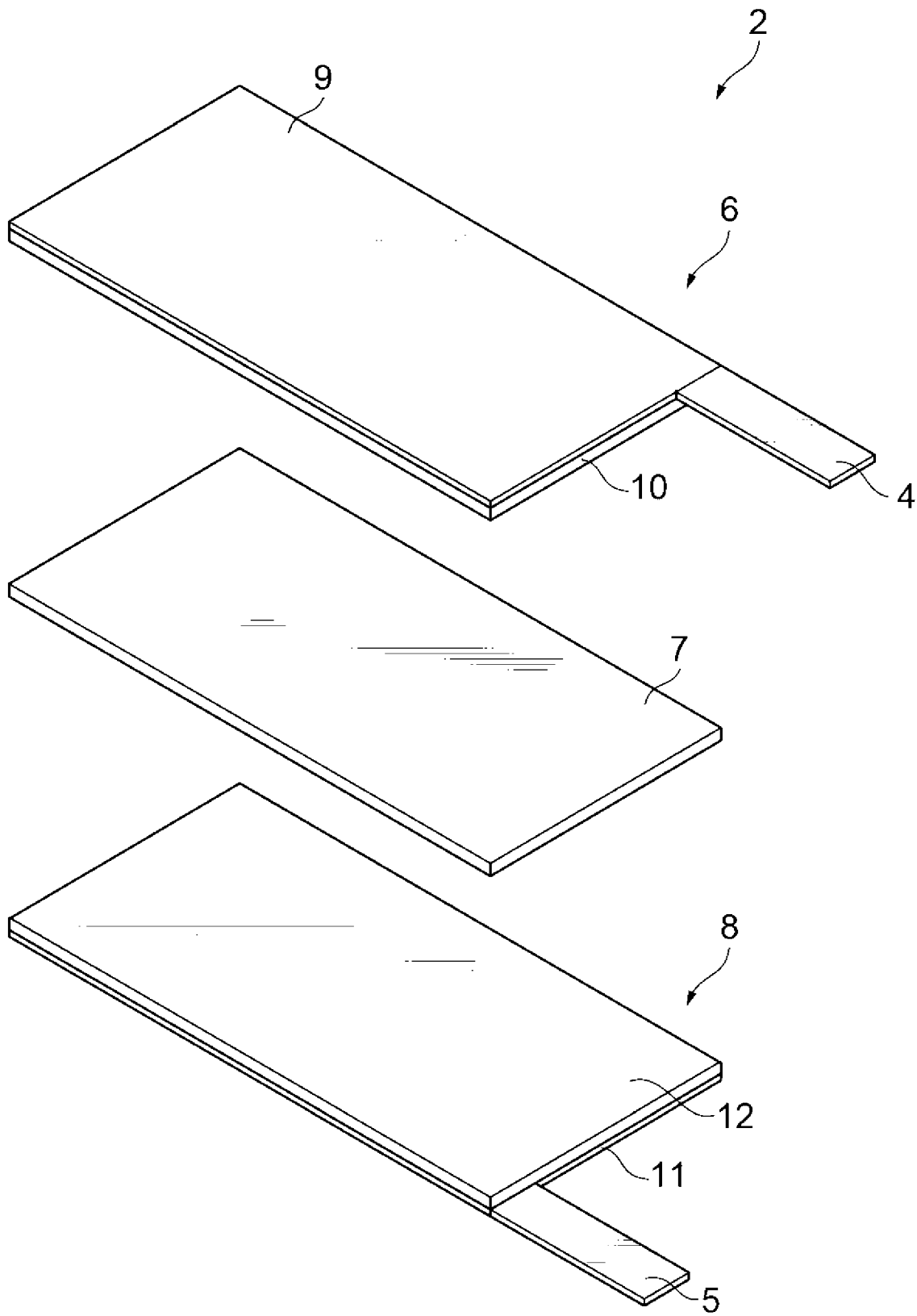


圖 2