



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117397115 A

(43) 申请公布日 2024.01.12

(21) 申请号 202280036905.7

(22) 申请日 2022.06.14

(30) 优先权数据

2021-100787 2021.06.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/023752 2022.06.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/265001 JA 2022.12.22

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 生驹启 清田彩 佃明光

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

专利代理师 王磊 段承恩

(51) Int.Cl.

H01M 50/489 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

聚合物膜、层叠膜、二次电池用隔膜及二次
电池

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种具有离子传导性、对于使用金属锂负极而言重要的耐锂枝晶性的聚合物膜。本发明为一种聚合物膜，其透气度为10000秒/100cc以上，离子传导率为 1×10^{-5} S/cm以上，所述聚合物膜包含直径为50~150nm的孔隙，且所述孔隙为5个/ μm^2 以上。

1. 一种聚合物膜,其透气度为10000秒/100cc以上,离子传导率为 1×10^{-5} S/cm以上,所述聚合物膜包含直径为50~150nm的孔隙,且所述孔隙为5个/ μm^2 以上。
2. 根据权利要求1所述的聚合物膜,所述直径为50~150nm的孔隙为40个/ μm^2 以下。
3. 根据权利要求1所述的聚合物膜,距离聚合物膜的表面100nm处的截面孔隙率为0~1%。
4. 根据权利要求1所述的聚合物膜,其熔断温度为300°C以上。
5. 根据权利要求1所述的聚合物膜,其由包含芳香族聚酰胺、芳香族聚酰亚胺或芳香族聚酰胺酰亚胺的聚合物构成。
6. 一种层叠膜,其在聚烯烃制多孔质基材的至少一面具有权利要求1所述的聚合物膜。
7. 根据权利要求6所述的层叠膜,其关闭温度为140°C以下。
8. 根据权利要求6所述的层叠膜,其在150°C下的热收缩率为5%以下。
9. 根据权利要求6中任一项所述的层叠膜,在聚烯烃制多孔质基材的至少一面具有含有无机粒子的层。
10. 一种二次电池用隔膜,其是使用权利要求1~5中任一项所述的聚合物膜或权利要求6所述的层叠膜而得到的。
11. 一种二次电池,其是使用权利要求10所述的二次电池用隔膜而得到的。
12. 一种二次电池,其是使用金属Li负极而得到的,所述金属Li负极是在金属Li的至少一部分配置权利要求1~5中任一项所述的聚合物膜而得到的。

聚合物膜、层叠膜、二次电池用隔膜及二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物膜、层叠膜、二次电池用隔膜及二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池这样的二次电池已被广泛用于智能手机、平板电脑、移动电话、笔记本电脑、数码相机、数码摄像机、便携游戏机等便携式数码设备、电动工具、电动摩托车、电动助力自行车等便携式设备以及电动汽车、混合动力汽车、插电式混合动力汽车等汽车用途等。

[0003] 锂离子电池通常具有如下构成：在正极与负极之间夹有二次电池用隔膜和电解质，所述正极是将正极活性物质层叠于正极集电体而得到的，所述负极是将负极活性物质层叠于负极集电体而得到的。锂离子电池需要进一步的高能量密度化，尤其已开始研究使用理论容量最高的金属锂作为负极活性物质。

[0004] 在使用聚烯烃系多孔质基材作为二次电池用隔膜的情况下，由在将金属锂用于负极的电池充电时产生的锂枝晶导致的短路成为课题。此外，由于电池高容量化，因此逐渐需要对二次电池用隔膜赋予高温时的尺寸稳定性及耐热破膜性。

[0005] 针对这些要求，专利文献1中提出了如下方案：在作为负极的保护膜的多孔质膜中含浸具有离子传导性的高分子材料。另外，专利文献2中提出了如下方案：为了对隔膜赋予耐热性而配置包含耐热树脂的多孔质层。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特开2019-133940号公报

[0009] 专利文献2：国际公开第2018-155287号

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 在专利文献1中，虽然提出了在多孔质膜中含浸具有离子传导性的高分子材料即偏氟乙烯的均聚物或偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物的方案，但这样的高分子材料在有机电解液中溶胀，对于Li枝晶而言的强度变得不充分，在到达关闭后的高温区域时，热收缩率变大，无法充分地确保高温时的尺寸稳定性及耐热破膜性。

[0012] 在专利文献2中，由于是多孔质膜，因此，若使用金属锂负极，则Li枝晶沿着孔隙生长，不具有耐枝晶性。

[0013] 因此，鉴于上述问题，本发明的目的是提供一种适合于二次电池用隔膜的聚合物膜，所述聚合物膜具有离子传导性、耐锂枝晶性，进一步具有高温时的尺寸稳定性及耐热破膜性。另外，本发明的目的是提供一种具有优异的高容量、高输出、循环特性的二次电池，所述二次电池使用本聚合物膜作为隔膜。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 因此,本申请的发明人反复进行了深入研究,以提供一种适合于二次电池用隔膜的聚合物膜,所述聚合物膜具有面向二次电池用隔膜的离子传导性、耐锂枝晶性。

[0016] 为了解决上述课题,本发明的聚合物膜具有以下的构成。

[0017] (1) 一种聚合物膜,其透气度为10000秒/100cc以上,离子传导率为 1×10^{-5} S/cm以上,所述聚合物膜包含直径为50~150nm的孔隙,且所述孔隙为5个/ μm^2 以上。

[0018] (2) 根据(1)所述的聚合物膜,所述直径为50~150nm的孔隙为40个/ μm^2 以下。

[0019] (3) 根据(1)或(2)所述的聚合物膜,距离聚合物膜的表面100nm处的截面孔隙率为0~1%。

[0020] (4) 根据(1)~(3)中任一项所述的聚合物膜,其熔断温度为300℃以上。

[0021] (5) 根据(1)~(4)中任一项所述的聚合物膜,其由包含芳香族聚酰胺、芳香族聚酰亚胺或芳香族聚酰胺酰亚胺的聚合物构成。

[0022] (6) 一种层叠膜,其在聚烯烃制多孔质基材的至少一面具有(1)~(5)中任一项所述的聚合物膜。

[0023] (7) 根据(6)所述的层叠膜,其关闭温度为140℃以下。

[0024] (8) 根据(6)或(7)所述的层叠膜,其在150℃下的热收缩率为5%以下。

[0025] (9) 根据(6)~(8)中任一项所述的层叠膜,在聚烯烃制多孔质基材的至少一面具有含有无机粒子的层。

[0026] (10) 一种二次电池用隔膜,其是使用(1)~(5)中任一项所述的聚合物膜或(6)~(9)中任一项所述的层叠膜而得到的。

[0027] (11) 一种二次电池,其是使用(10)所述的二次电池用隔膜而得到的。

[0028] (12) 一种二次电池,其是使用金属Li负极而得到的,所述金属Li负极是在金属Li的至少一部分配置(1)~(5)中任一项所述的聚合物膜而得到的。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,能够提供一种适合于二次电池用隔膜的聚合物膜,所述聚合物膜具有离子传导性、耐锂枝晶性。另外,能够提供一种具有优异的高容量、高输出、循环特性的二次电池,所述二次电池使用多孔性膜作为隔膜。

具体实施方式

[0031] 以下,对本发明进行详细说明。

[0032] 本发明的聚合物膜为下述聚合物膜,其透气度为10000秒/100cc以上,离子传导率为 1×10^{-5} S/cm以上,所述聚合物膜包含直径为50~150nm的孔隙,且所述孔隙为5个/ μm^2 以上。

[0033] 本发明的聚合物膜的透气度为10000秒以上,可以视为实质上没有在膜厚方向上贯通的孔的无孔结构。因此,能够物理性地阻碍在使用金属锂作为负极时产生的锂枝晶、自正极活性物质溶出的过渡金属的枝晶的生长,能够防止电池的短路,并且能够提高电池的循环特性。另外,由于是无孔结构,因此能够物理性地抑制由电池组装工序中产生的异物导致的短路。

[0034] 就本发明的聚合物膜而言,通过在聚合物膜中包含孔隙,从而在孔隙中含浸电解液,离子传导性提高。孔隙可以为独立孔,也可以为连续孔,通过以5个/ μm^2 以上的量包含直

径为50~150nm的孔隙,从而在含浸电解液时,聚合物膜的阻力变低,电池特性提高。就本发明的聚合物膜而言,从防止由在使用金属锂作为负极时产生的锂枝晶、自正极活性物质溶出的过渡金属的枝晶导致的电池短路的观点以及聚合物膜的强度的观点考虑,聚合物膜中所含的直径为50~150nm的孔隙优选为40个/ μm^2 以下。

[0035] 本发明的聚合物膜的离子传导率为 $1 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 以上,所述离子传导率是电池隔膜的离子传导性的指标。聚合物膜由于是无孔结构而不能含浸电解液,并且也不发生电解液的溶胀,因此,具有离子传导性这一点从电池特性的观点考虑是重要的。从电池特性的观点考虑,离子传导率优选为 $5 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 以上,更进一步优选为 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 以上。离子传导率的上限实质上为 $1 \times 10^{-1} \text{S/cm}$ 。

[0036] 就本发明的聚合物膜而言,从电池的安全性、防止由在使用金属锂作为负极时产生的锂枝晶、自正极活性物质溶出的过渡金属的枝晶导致的电池短路的观点以及聚合物膜的强度的观点考虑,距离聚合物膜的表面100nm处的截面孔隙率优选为0~1%。

[0037] 从电池的安全性的观点考虑,聚合物膜的熔断温度优选为 300°C 以上,更优选为 350°C 以上。从电池材料的失控温度的观点考虑,温度的上限为 500°C 。

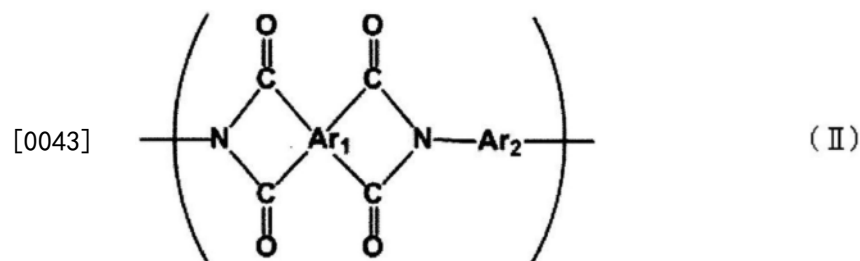
[0038] 在本实施方式中,作为聚合物膜的构成成分,只要是同时具有离子传导性、耐热性、强度、柔软性的聚合物即可,没有特别限定,具体而言,可举出芳香族聚酰胺(芳香族聚酰胺)、芳香族聚酰亚胺、芳香族聚酰胺酰亚胺、芳香族聚醚酮、芳香族聚醚醚酮、芳香族聚芳酯、芳香族聚砜、芳香族聚醚砜、芳香族聚醚酰亚胺、芳香族聚碳酸酯、橡胶、氨基甲酸酯系弹性体、苯乙烯系弹性体、烯烃系弹性体、超分子化合物、丙烯酸系树脂、硅系树脂等,也可以为这些树脂的混合物。作为上述聚合物,特别适合为在主链上具有芳香族环的聚合物。作为这样的聚合物,例如,其中,从耐热性优异、高强度的方面考虑,可举出芳香族聚酰胺(包括作为芳香族聚酰亚胺前体的芳香族聚酰胺酸)、芳香族聚酰亚胺及芳香族聚酰胺酰亚胺。聚合物的含量优选为聚合物膜整体的30~100质量%,更优选为整体的50~100质量%。

[0039] 在本实施方式中,优选在聚合物中包含具有下述化学式(I)~(III)中的任意结构的聚合物。需要说明的是,作为芳香族聚酰胺,是具有以下的化学式(I)表示的重复单元的聚合物;作为芳香族聚酰亚胺,是具有以下的化学式(II)表示的重复单元的聚合物;作为芳香族聚酰胺酰亚胺,是具有以下的化学式(III)表示的重复单元的聚合物。

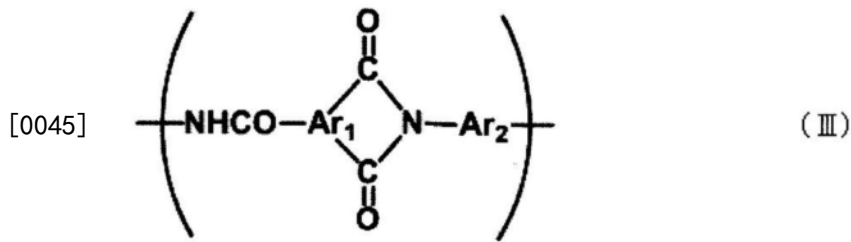
[0040] 化学式(I):



[0042] 化学式(II):



[0044] 化学式(III):

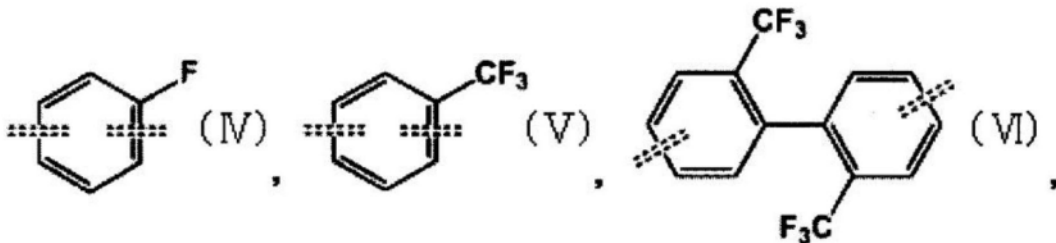


[0046] 在此,化学式(I)~(III)中的 Ar_1 及 Ar_2 为芳香族基团,各自可以为单一的基团,也可以为多种基团,即为多成分的共聚物。另外,在芳香环上构成主链的连接键可以为间位取向、对位取向中的任意取向。此外,芳香环上的一部分氢原子可以被任意的基团取代。

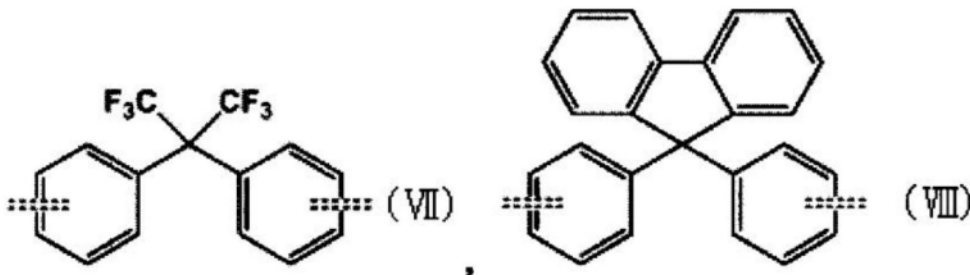
[0047] 作为本实施方式中使用的芳香族聚酰胺、芳香族聚酰亚胺、芳香族聚酰胺酰亚胺,优选化学式(I)~(III)中的 Ar_1 及 Ar_2 的全部基团的合计的25~100摩尔%为具有选自氟基、卤代烷基、硝基、氰基、氰酸酯基及苄基中的至少1种基团(取代基)的芳香族基团。通过具有氟基、卤代烷基、硝基、氰基、氰酸酯基等吸电子性强的取代基,容易利用库伦斥力而在聚合物链间形成更大的自由体积。另外,通过具有苄基等大体积基团,拉开聚合物链间的距离,这也是有效的。在具有上述取代基的芳香族基团小于 Ar_1 及 Ar_2 的全部基团的合计的25摩尔%的情况下,有平均自由体积半径变得小于0.32nm的倾向,有时得不到充分的离子透过性。上述取代基的比例更优选为 Ar_1 及 Ar_2 的全部基团的合计的50~100摩尔%。

[0048] 进一步优选化学式(I)~(III)中的 Ar_1 及 Ar_2 的全部基团的合计的25~100摩尔%为选自以下的化学式(IV)~(VIII)表示的基团中的至少1种基团,其比例更优选为50~100摩尔%。

[0049] 化学式(IV)~(VIII):



[0050]



[0051] (化学式(IV)~(VIII)中的双虚线表示1或2根连接键)

[0052] 在此,化学式(IV)~(VIII)的芳香环上的一部分氢原子可以进一步被下述任意基团取代:氟、溴、氯等卤素基团;硝基;氰基;甲基、乙基、丙基等烷基;甲氧基、乙氧基、丙氧基等烷氧基;羧酸基等。

[0053] 首先,以芳香族聚酰胺及芳香族聚酰亚胺为例,对得到本发明的聚合物膜中可使用的聚合物的方法进行说明。当然,本发明中可使用的聚合物及其聚合方法并不限于于此。

[0054] 得到芳香族聚酰胺的方法可利用各种方法,例如,在以酰二氯和二胺作为原料并采用低温溶液聚合法的情况下,在N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等非质子性有机极性溶剂中合成。在溶液聚合的情况下,为了得到分子量高的聚合物,优选将聚合中使用的溶剂的含水率设定为500ppm以下(以质量为准,以下是同样的),更优选设定为200ppm以下。

[0055] 作为得到芳香族聚酰亚胺或者作为其前体的芳香族聚酰胺酸的方法,可以采用例如,以四羧酸酐和芳香族二胺作为原料在非质子性有机极性溶剂中通过溶液聚合而合成的方法等。作为非质子性有机极性溶剂,可举出N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等。

[0056] 若等量地使用作为原料的四羧酸酐及芳香族二胺这两者,则有时生成超高分子量的聚合物,因此,优选将摩尔比以一方为另一方的90.0~99.5摩尔%的方式调整。

[0057] 芳香族聚酰胺、芳香族聚酰亚胺或者作为其前体的芳香族聚酰胺酸的对数粘度(η_{inh})优选为0.5~6.0dl/g。若对数粘度小于0.5dl/g,则由聚合物分子链的缠结产生的链间的键合力减少,因此,有时韧性、强度等机械特性降低,或者热收缩率变大。若对数粘度大于6.0dl/g,则有时离子透过性降低。

[0058] 接下来,对在制造本发明的聚合物膜的工序中使用的制膜原液(以下,有时简称为制膜原液。)进行说明。

[0059] 作为制膜原液,可以直接使用聚合后的聚合物溶液,或者也可以将聚合物暂时分离后再溶解于上述的非质子性有机极性溶剂、硫酸等无机溶剂中而使用。

[0060] 制膜原液中的聚合物的浓度优选为3~30质量%,更优选为5~20质量%。从离子传导性提高的观点考虑,优选在制膜原液中添加上述的锂盐。关于锂盐的添加量,锂盐的锂与聚合物的氧的摩尔比优选为0.1以上,更优选为0.2以上。另外,为了使聚合物膜中包含孔隙,也可以添加树脂的不良溶剂。其中,优选添加水,添加的水的量优选相对于100质量份芳香族聚酰胺树脂为300质量份以下。若添加的水的量为300质量份以下,则防止芳香族聚酰胺树脂在涂敷液中凝固,可充分地获得涂布剂的稳定性。此外,从聚合物膜中的孔隙数的观点考虑,添加的水的量优选相对于100质量份芳香族聚酰胺树脂为100质量份以下,进一步优选相对于100质量份芳香族聚酰胺树脂为80质量份以下。另外,制膜原液中可以包含无机粒子。

[0061] 接下来,对制成本发明的聚合物膜的方法进行说明。如上述那样调制成的制膜原液可以利用所谓的溶液制膜法来进行制膜。溶液制膜法包括干湿式法、干式法、湿式法等,可以利用任意的方法来进行制膜,在此,以干湿式法为例进行说明。需要说明的是,本发明的聚合物膜也可以通过在电极上直接制膜而形成层叠复合体,在此,对以单独的膜的形式制膜的方法进行说明。

[0062] 在利用干湿式法进行制膜的情况下,将制膜原液从喷嘴挤出至转鼓、环形带、膜等支持体上,制成膜状物,接着进行干燥直至所述膜状物具有自保持性。关于干燥条件,例如可以在60~220℃、60分钟以内的范围内进行。其中,在想要使用聚酰胺酸聚合物以不经酰亚胺化的方式得到由芳香族聚酰胺酸构成的膜的情况下,干燥温度优选设定为60~150℃,更优选为60~120℃。

[0063] 可将完成了干式工序的膜从支持体剥离并导入至湿式工序中,实施脱盐、脱溶剂

等,进一步实施拉伸、干燥、热处理。就拉伸而言,作为拉伸倍率,以面倍率计优选在0.8~8.0(所谓面倍率,由将拉伸后的膜面积除以拉伸前的膜面积而得到的值定义。1以下表示松弛。)的范围内,更优选为1.0~5.0。另外,作为热处理,在80℃~500℃、优选为150℃~400℃的温度下实施数秒至数十分钟的热处理。其中,在想要使用聚酰胺酸聚合物以不经酰亚胺化的方式得到由聚酰胺酸构成的膜的情况下,热处理温度优选设定为80~150℃。更优选在减压下设定为80~120℃。

[0064] 本发明的聚合物膜可以层叠于多孔质基材的至少一面。作为多孔质基材,可举出多孔膜、无纺布或由纤维状物制成的多孔膜片等,也可以具有贯通的孔。作为构成多孔质基材的树脂,优选由具有电绝缘性、电稳定并且在电解液中也稳定的树脂构成。另外,从赋予关闭功能的观点考虑,使用的树脂优选为热塑性树脂,更优选熔点为200℃以下的热塑性树脂。在此所谓关闭功能,是在锂离子电池异常发热时利用热发生熔融从而将多孔结构封闭、使离子移动停止并停止发电的功能。

[0065] 作为热塑性树脂,可举出例如聚烯烃。多孔质基材优选为包含聚烯烃的聚烯烃制多孔质基材。即,本发明的层叠膜在聚烯烃制多孔质基材的至少一面具有本发明的聚合物膜。聚烯烃制多孔质基材的熔点更优选为200℃以下。作为聚烯烃,具体而言,可举出聚乙烯、聚丙烯、其共聚物以及将它们组合而成的混合物等,可举出例如含有90质量%以上的聚乙烯的单层的聚烯烃制多孔质基材、由聚乙烯和聚丙烯构成的多层的聚烯烃制多孔质基材等。

[0066] 作为聚烯烃制多孔质基材的制造方法,可举出例如下述方法:将聚烯烃系树脂制成片后进行拉伸,由此进行多孔质化的方法;使聚烯烃系树脂溶解于液体石蜡等溶剂中,制成片后提取溶剂,由此进行多孔质化的方法。从与聚合物膜的密合性的观点考虑,由上述方法得到的聚烯烃制多孔质基材可以进行表面处理。

[0067] 聚烯烃制多孔质基材的厚度优选为3μm以上且50μm以下,更优选为5μm以上,另外,为30μm以下。若聚烯烃制多孔质基材的厚度比50μm更厚,则有时聚烯烃制多孔质基材的内部阻力变高。另外,若聚烯烃制多孔质基材的厚度比3μm更薄,则有时变得难以制造,而且得不到充分的力学特性。

[0068] 聚烯烃制多孔质基材的透气度优选为50秒/100cc以上且1,000秒/100cc以下,更优选为50秒/100cc以上且500秒/100cc以下。若透气度大于1,000秒/100cc,则有时得不到充分的离子移动性,电池特性会降低。在透气度小于50秒/100cc的情况下,有时得不到充分的力学特性。

[0069] 接下来,对在聚烯烃制多孔质基材的至少一面层叠聚合物膜的层叠膜的制造方法进行说明。将上述的制膜原液涂敷至聚烯烃制多孔质基材上,使其浸渍于水槽中,进行干燥,从而层叠聚合物膜。作为涂敷方法,利用已知的方法来涂敷即可。例如,可以利用浸沉涂布、凹版涂布、缝模涂布、刀片涂布、逗号涂布、吻合涂布、辊涂、刮棒涂布、喷射涂布、浸渍涂布、旋涂、丝网印刷、喷墨印刷、移印、其他种类的印刷等。不限于这些,依据使用的树脂、无机粒子、分散剂、流平剂、使用的溶剂、多孔质基材等的优选条件来选择涂敷方法即可。

[0070] 为了在聚合物膜中形成孔隙并使距离聚合物膜表面100nm处的截面孔隙率为规定的范围,涂敷中使用的聚合物溶液的浓度优选为2~6质量%,更优选为3~4质量%。另外,为了提高涂敷性,例如可以对多孔质基材进行电晕处理、等离子体处理等涂敷面的表面处

理。另外,为了在聚合物膜中形成孔隙并使距离聚合物膜表面100nm处的截面孔隙率为规定的范围,优选的是,使从涂敷起、到浸渍于水槽中为止的气隙的通过时间为1.5~5秒钟,使气隙的空间为30~60℃。

[0071] 本发明的层叠膜的关闭温度优选为140℃以下。在关闭温度为140℃以下的情况下,在二次电池进行了高容量化、高输出化时,即使发热起始温度降低,关闭功能也能够充分地起作用。从在二次电池进行了高容量化、高输出化时、发热起始温度进一步低温化的观点考虑,关闭温度更优选为135℃以下,从层叠时的干燥温度的观点考虑,关闭温度更优选为100℃以上。

[0072] 本发明的层叠膜的熔断温度优选为300℃以上。落球破膜温度是指在一定负荷时发生短路的温度,成为评价耐热性的指标。在熔断温度低于300℃的情况下,在电池异常发热时,电池发生短路,有时进一步发热。从赋予二次电池的耐热性的观点考虑,熔断温度更优选为350℃以上,进一步优选为380℃以上。从电池材料的失控温度的观点考虑,温度的上限为500℃。

[0073] 本发明的层叠膜在150℃下的热收缩率优选为5%以下。在150℃下的热收缩率大于5%的情况下,在二次电池变为高温时,正极与负极的端部接触,发生短路,进而有起火的可能性。从防止二次电池的短路的观点考虑,150℃下的热收缩率更优选为3%以下,优选为0%以上。

[0074] 本发明的层叠膜优选在聚烯烃制多孔质基材的至少一面具有含有无机粒子的层。更优选为如下构成:在层叠有聚合物膜的面的相反那一面层叠由无机粒子和粘结剂树脂组合物形成的层。

[0075] 作为本发明中可使用的无机粒子的例子,可举出碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡等金属碳酸盐;硫酸钙、硫酸镁、硫酸钡等金属硫酸盐;氟化钙、氟化镁等金属氟化物;氢氧化铝、氢氧化镁等金属氢氧化物;氧化铝、氧化钙、氧化镁、二氧化钛、氧化锌、二氧化硅等金属氧化物;滑石、粘土、云母等粘土矿物、以及钛酸钡等。它们之中,从在装配到电池中时为化学非活性这样的观点考虑,优选包含硫酸钡或氧化铝。

[0076] 粘结剂树脂组合物优选能够将上述无机粒子与上述聚烯烃系树脂多孔膜良好地粘接,电化学稳定,并且在使用层叠多孔膜作为非水电解液二次电池用隔膜时对于有机电解液而言稳定。

[0077] 作为这样的粘结剂树脂组合物的主成分即粘结剂树脂的具体例,可举出聚丙烯酸、聚丙烯酸-2-羟基乙酯、聚甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、聚丙烯酰胺等(甲基)丙烯酸衍生物;羟乙基纤维素、羧甲基纤维素等纤维素衍生物;聚乙烯醇、聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩丁醛等聚乙烯醇衍生物;聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯基乙酰胺等聚乙烯基酰胺衍生物;聚环氧乙烷、聚环氧丙烷等聚醚衍生物;脂肪族聚酰胺、芳香族聚酰胺、芳香族脂肪族聚酰胺等聚酰胺系树脂;及它们的共聚物。它们之中,尤其是从对于有机电解液而言的稳定性高的方面考虑,更优选羧甲基纤维素、聚乙烯醇。

[0078] 在本发明中,可以在粘结剂树脂组合物中含有表面活性剂、稳定剂、固化剂、增塑剂等改性剂。

[0079] [二次电池]

[0080] 本发明的聚合物膜或本发明的层叠膜可以合适地用于锂离子电池等二次电池用

隔膜。锂离子电池为如下构成：在正极与负极之间夹有二次电池用隔膜和电解质，所述正极是将正极活性物质层叠于正极集电体而得到的，所述负极是将负极活性物质层叠于负极集电体而得到的。即，本发明的二次电池是使用本发明的二次电池用隔膜而得到的。

[0081] 正极是将由活性物质、粘结剂树脂及导电助剂制成的正极材料层叠于集电体上而得到的，作为活性物质，可举出 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 等层状结构的含有锂的过渡金属氧化物； LiMn_2O_4 等尖晶石型锰氧化物；以及 LiFePO_4 等铁系化合物等。作为粘结剂树脂，使用耐氧化性高的树脂即可。具体而言，可举出氟树脂、丙烯酸系树脂、苯乙烯-丁二烯树脂等。作为导电助剂，使用了炭黑、石墨等碳材料。作为集电体，金属箔是合适的，使用铝的情况特别多。

[0082] 负极是将由活性物质和/或粘结剂树脂制成的负极材料层叠于集电体上而得到的，作为活性物质，可举出人造石墨、天然石墨、硬碳、软碳等碳材料；锡、硅等锂合金系材料；Li等金属材料；以及钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)等。作为粘结剂树脂，可使用氟树脂、丙烯酸系树脂、苯乙烯-丁二烯树脂等。作为集电体，金属箔是合适的，使用铜箔的情况特别多。

[0083] 从高容量的观点考虑，负极优选为金属Li，在使用金属Li作为负极时，从耐枝晶性的观点考虑，聚合物膜配置于金属Li的至少一部分的构成是优选的。即，在本发明的二次电池的另一个方式中，其是使用金属Li负极而得到的，所述金属Li负极是在金属Li的至少一部分配置本发明的聚合物膜而得到的。

[0084] 电解液是二次电池中使离子在正极与负极之间移动的场所，其构成是使电解质溶解于有机溶剂中。作为电解质，可举出 LiPF_6 、 LiBF_4 及 LiClO_4 等，从向有机溶剂中的溶解性、离子电导率的观点考虑，适合使用 LiPF_6 。作为有机溶剂，可举出碳酸二乙酯、碳酸亚丙酯、氟代碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯及环丁砜等，也可以将这些有机溶剂混合2种以上而使用。

[0085] 作为二次电池的制作方法，首先使活性物质和导电助剂分散于粘结剂溶液中从而调制电极用涂布液，将该涂布液涂敷至集电体上，使溶剂干燥，由此分别得到正极、负极。干燥后的涂敷膜的膜厚优选设定为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。在所得到的正极与负极之间，将二次电池用隔膜以与各个电极的活性物质层相接的方式配置，封入铝层压膜等外包装材料中，注入电解液后，设置负极引线、安全阀，将外包装材料密封。如上所述地得到的二次电池的耐热破膜性高，并且具有优异的电池特性，另外，能够以低成本制造。

[0086] 实施例

[0087] 以下，利用实施例来具体地说明本发明，但本发明完全不受其限制。以下示出本实施例中采用的测定方法。

[0088] [测定方法]

[0089] (1) 透气度(单位：秒/100cc)

[0090] 使用王研式透气抵抗度计(旭精工株式会社制，EGO-1T)，依照JIS P8117(1998)，对实施例中得到的聚合物膜或层叠膜进行5次测定，将计算出的平均值作为透气度。需要说明的是，透气度的测定极限为10000秒，隔膜实质上具有无孔结构。

[0091] (2) 离子传导率(单位：S/cm)

[0092] 将实施例中得到的聚合物膜或层叠膜在电解液(1M LiTFSI碳酸亚乙酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC) = 1/1，三井化学社制)中浸渍8小时后，以覆盖电极部分的方式置于SUS304电

极上,滴加电解液后利用另一张SUS电极夹持,制成电极/聚合物膜/电极的层叠体。以层叠体不会偏移的方式利用硅板固定,制成评价单元。对于制成的评价单元,在25℃下,利用电化学试验装置(Biologic社制,型号:SP-150),在振幅为10mV、频率为1MHz-10MHz的条件下测定交流阻抗,从在复平面上标绘而成的曲线图中读取电阻值,代入下述式,计算出离子传导率。进行5次测定,将计算出的平均值作为离子传导率。

[0093] $\sigma = d1/AR$

[0094] σ : 离子传导率(S/cm)

[0095] d1: 聚合物膜的厚度(cm)(电解液浸渍前)

[0096] A: 电极的面积(cm^2)

[0097] R: 电阻值(Ω)。

[0098] (3) 聚合物膜中的孔隙数

[0099] 使用截面抛光仪(Cross Section Polisher)(日本电子制SM-9010)对实施例中得到得聚合物膜或层叠膜进行冷冻处理后,对宽度方向上的厚度方向的截面进行铂涂覆,制成观察试样。接下来,使用日立制作所社制场发射扫描电子显微镜(S-4800),针对试样的截面,以20,000倍的拍摄倍率,观察了将聚合物膜在厚度方向上三等分而形成的中央部的10个部位。观察时的加速电压设定为1.0kV。使用プラネトロン社制Image-ProPlus Ver.4.5,对所得到的图像数据(未显示比例尺等的、仅观察部的图像)进行图像分析(二值化处理),如下所述地求出聚合物膜中的孔隙数。作为图像分析(二值化处理)方法,首先执行1次平坦化滤波(暗,10像素),修正了亮度不均后,执行1次中值滤波(内核尺寸 3×3),除去了噪声。接着,执行1次局部均衡滤波(对数分布,小窗口100,步骤1),将孔隙部以外的部分增强为较亮。将暗部视为孔隙部,测定各孔隙的直径,计数直径为50nm以上且150nm以下的孔隙。在孔隙部不是圆的情况下,直径为孔隙部中的最长直径的长度。在聚乙烯制多孔质基材上层叠有聚合物膜的情况下,在图像分析中进一步进行对比度调节(对比度100),使聚合物膜与聚乙烯制多孔质基材的界面明确。

[0100] (4) 距离聚合物膜表面100nm处的截面孔隙率(单位:%)

[0101] 使用截面抛光仪(日本电子制SM-9010)对实施例中得到得聚合物膜或层叠膜进行冷冻处理后,对宽度方向上的厚度方向的截面进行铂涂覆,制成观察试样。接下来,使用日立制作所社制场发射扫描电子显微镜(S-4800),针对试样的截面,以20,000倍的拍摄倍率,在10个部位观察了在厚度方向上距离聚合物膜的表面100nm的部分。观察时的加速电压设定为1.0kV。以仅残留聚合物膜的方式从所得到的图像数据(未显示比例尺等的、仅观察部的图像)中截取图像,使用MVTec社制HALCON Ver.10.0进行图像分析,算出聚合物膜的孔隙率。作为图像分析方法,首先,针对256灰度单色图像,分别生成11像素平均图像A和3像素平均图像B,算出图像B整体的面积(Area__a11)。接下来,从图像B中将图像A作为差而除去,生成图像C,提取出亮度 ≥ 10 的区域D。将提取出的区域D分割成各块,提取出面积 ≥ 100 的区域E。针对该区域E,以半径为2.5像素的圆形要素进行闭合处理而生成区域F,以横 $1 \times$ 纵5像素的矩形要素进行开放处理而生成区域G,由此将纵尺寸 < 5 的像素部除去。然后,将区域G分割成各块,提取出面积 ≥ 500 的区域H,由此提取出聚合物膜的孔隙部。进一步在图像C中提取出图像 ≥ 5 的区域I,将区域I分割成各块,提取出面积 ≥ 300 的区域J。针对区域J,以半径为1.5像素的圆形要素进行开放处理后,以半径为8.5像素的圆形要素进行闭合处理而生成区

域K,针对区域K,提取出面积 ≥ 200 的区域L。在区域L中,将面积 $\geq 4,000$ 像素的暗部用明部填充而生成区域M,由此提取出原纤以外的未开孔部的区域。最后,生成区域H与区域M的加和区域N,算出加和区域N的面积(Area__closed),由此求出未开孔部的面积。计算中,利用下式算出。

[0102] 截面孔隙率(%) = (Area__all - Area__closed) / Area__all $\times 100$ 。

[0103] (5) 熔断温度

[0104] 将实施例中得到得聚合物膜或层叠膜以50mm \times 50mm的尺寸切出,利用中央具有12mm的贯通孔的2张不锈钢板夹持试样,进一步从其两侧利用中央具有12mm的贯通孔的加热模块板夹持。在贯通孔中装载碳化钨制且直径为9.5mm的球,将加热模块以5 $^{\circ}$ C/分钟的速度逐渐升温,测量了球落下时的温度。试验实施5次,将平均值作为熔断温度($^{\circ}$ C)。需要说明的是,测定装置的上限温度为400 $^{\circ}$ C。

[0105] (6) 关闭温度

[0106] 将实施例中得到得聚合物膜或层叠膜在电解液(1M LiTFSI碳酸亚乙酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC) = 1/1,三井化学社制)中浸渍8h后,冲裁成20mm ϕ 。将在电解液中浸渍后的样品用16mm ϕ 的SUS板夹持,制成纽扣电池。一边将制成的纽扣电池以5 $^{\circ}$ C/分钟的速度升温,一边测定频率为1kHz时的电阻。将电池的电阻为 $1 \times 10^4 \Omega$ 时的温度作为关闭温度。需要说明的是,测定装置的上限温度为200 $^{\circ}$ C。

[0107] (7) 150 $^{\circ}$ C热收缩率

[0108] 切出50mm \times 50mm尺寸的试样,作为样品。将切出的样品的长边方向的长度(50mm)表示为 L_{MD1} (mm),将宽度方向的长度(50mm)表示为 L_{TD1} (mm)。将样品在加热至150 $^{\circ}$ C的热风烘箱内静置30分钟,进行加热处理,在加热处理后放置冷却。

[0109] 测定从烘箱取出的样品的长边方向及宽度方向上的长度分别最短的部位的尺寸,将长边方向的长度表示为 L_{MD2} (mm),将宽度方向的长度表示为 L_{TD2} (mm)。面积热收缩率基于下式算出。

[0110] 面积热收缩率(%) = $[(L_{MD1} \times L_{TD1} - L_{MD2} \times L_{TD2}) / L_{MD1} \times L_{TD1}] \times 100$

[0111] 测定针对各个样品实施5次,并进行了平均。

[0112] (8) 电池制作

[0113] 使用行星式混合机,使作为正极活性物质的Li(Ni $_{5/10}$ Mn $_{2/10}$ Co $_{3/10}$)O $_2$ 92质量份、作为正极导电助剂的乙炔黑和石墨各2.5质量份、作为正极粘结剂的聚偏氟乙烯3质量份分散于N-甲基-2-吡咯烷酮中而得到正极浆料,将该正极浆料涂布于铝箔上并进行干燥、轧制,制成正极片(涂布的单位面积重量:9.5mg/cm 2)。将该正极片以15mm的尺寸冲裁。负极使用了 ϕ 16mm的锂金属箔(厚度为30 μ m)。接下来,在将实施例中得到得聚合物膜或层叠膜以20mm的尺寸冲裁而得到的样品的两面,将上述正极与负极以活性物质层隔着样品的方式重叠,以正极涂布部全部与负极涂布部对置的方式配置,导入至纽扣电池的容器中,注入电解液后,导入弹簧,合上盖子,进行敛缝,得到纽扣电池。电解液是使作为溶质的LiPF $_6$ 以浓度为1摩尔/升的方式溶解于碳酸二乙酯:碳酸二乙酯=1:1(体积比)的混合溶剂中而制成的。

[0114] (9) 循环特性

[0115] 针对制成的纽扣电池的循环特性,通过下述步骤进行试验,利用放电容量维持率进行了评价。将充电条件为1.5C、4.2V的恒电流充电、放电条件为1.5C、2.5V的恒电流放电

实施100次。

[0116] 〈放电容量维持率的计算〉

[0117] 通过(100次后的放电容量)/(第1次的放电容量)×100,算出放电容量维持率。制作5个上述纽扣电池,将其平均值作为放电容量维持率。按照A:70%以上、B:60%以上且小于70%、C:小于60%进行了判断。

[0118] (实施例1)

[0119] 在氮气流下使作为二胺的2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯溶解于经脱水的N-甲基-2-吡咯烷酮中,冷却至30℃以下。在将体系内保持于氮气流下、30℃以下的状态下,历经30分钟向其中添加相对于二胺总量而言相当于99.5摩尔%的2-氯对苯二甲酰氯(酰二氯),添加全部量后,进行约2小时的搅拌,由此聚合得到芳香族聚酰胺。利用相对于酰二氯总量为97摩尔%的碳酸锂及6摩尔%的二乙醇胺对所得到的聚合溶液进行中和,得到芳香族聚酰胺树脂浓度为10质量%的芳香族聚酰胺树脂溶液。所得到的芳香族聚酰胺树脂在DSC中不具有吸热尖峰,可以说是不具有熔点的耐热性树脂。另外,所得到的芳香族聚酰胺的对数粘度 η_{inh} 为4dl/g。

[0120] 向所得到的芳香族聚酰胺树脂溶液中添加经脱水的N-甲基-2-吡咯烷酮,使聚合物浓度为4wt%,进一步添加0.5wt%的纯水,使用混合器(THINKY社制,型号:AR-250)进行搅拌及脱泡,得到均匀透明溶液。将所得到的溶液以膜状涂布至作为支持体的玻璃板上,在热风温度为70℃的条件下使其干燥,直至聚合物膜具有自支持性,然后将聚合物膜从支持体剥离。接着,导入至30℃的水浴中,由此进行了溶剂及中和盐等的提取。接着,拭去所得到的含水状态的聚合物膜的表面的水后,在温度为180℃的拉幅机室内实施1分钟的热处理,得到厚度为5 μ m的聚合物膜。

[0121] (实施例2)

[0122] 向实施例1中得到的芳香族聚酰胺树脂溶液中添加经脱水的N-甲基-2-吡咯烷酮,使聚合物浓度为4wt%,使用混合器(THINKY社制,型号:AR-250)进行搅拌及脱泡,得到均匀透明溶液。利用模涂方式将所得到的溶液涂敷至聚乙烯制多孔质基材(厚度为12 μ m,透气度为160秒/100cc)的一面,历经2秒钟从35℃的气隙通过后,在水槽中浸渍,进行干燥直至所含有的溶剂挥发,由此得到在聚乙烯制多孔质基材上形成有聚合物膜的层叠膜。

[0123] (实施例3)

[0124] 使作为无机粒子的氧化铝粒子(平均粒径为0.4 μ m)95质量%、作为粘结剂树脂组合物的丙烯酸系树脂5质量%分散于水中,调制涂敷液。使用线棒,在实施例2中得到的层叠膜的聚合物膜的相反面上涂敷该涂敷液,在热风烘箱(干燥设定温度为50℃)内进行干燥直至所含有的溶剂挥发,得到层叠膜。

[0125] (实施例4)

[0126] 向实施例1中得到的芳香族聚酰胺树脂溶液中添加经脱水的N-甲基-2-吡咯烷酮,使聚合物浓度为4wt%,使用混合器(THINKY社制,型号:AR-250)进行搅拌及脱泡,得到均匀透明溶液。利用模涂方式将所得到的溶液涂敷至聚乙烯制多孔质基材(厚度为12 μ m,透气度为160秒/100cc)的一面,历经7秒钟从35℃的气隙通过后,在水槽中浸渍,进行干燥直至所含有的溶剂挥发,由此得到在聚乙烯制多孔质基材上形成有聚合物膜的层叠膜。

[0127] (比较例1)

[0128] 不进行任何涂敷,仅利用实施例2中所用的聚乙烯制多孔质基材(厚度为12 μm ,透气度为160秒/100cc)进行了评价。

[0129] (比较例2)

[0130] 以氟树脂(偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物,熔点为130 $^{\circ}\text{C}$)为8wt%、N-甲基-2-吡咯烷酮为92wt%的方式混合,使用混合器(THINKY社制,型号:AR-250)进行搅拌及脱泡,得到均匀透明溶液,除此以外,与实施例2同样地得到在聚乙烯制多孔质基材上形成有聚合物膜的层叠膜。

[0131] (比较例3)

[0132] 将实施例1中得到的芳香族聚酰胺树脂溶液以膜状涂布至作为支持体的不锈钢(SUS316)带上,在热风温度为120 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下使其干燥,直至膜具有自支持性,然后将膜从支持体剥离。接着,导入至60 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中,由此进行了溶剂及中和盐等的提取。需要说明的是,从剥离到水浴后为止的拉伸是以不把持宽度方向(TD)的方式沿膜的长边方向(MD)拉伸1.1倍。接着,针对所得到的含水状态的膜,在温度为280 $^{\circ}\text{C}$ 的拉幅机室内,一边以恒定长度沿TD实施1.15倍的拉伸,一边实施2分钟的热处理,得到厚度为5 μm 的聚合物膜。

[0133] (比较例4)

[0134] 向实施例1中得到的芳香族聚酰胺树脂溶液中添加经脱水的N-甲基-2-吡咯烷酮,使聚合物浓度为1.5wt%,使用混合器(THINKY社制,型号:AR-250)进行搅拌及脱泡,得到均匀透明溶液。利用模涂方式将所得到的溶液涂敷至聚乙烯制多孔质基材(厚度为12 μm ,透气度为160秒/100cc)的一面,历经2秒钟从35 $^{\circ}\text{C}$ 的气隙通过后,在水槽中浸渍,进行干燥直至所含有的溶剂挥发,由此得到在聚乙烯制多孔质基材上形成有聚合物膜的层叠膜。

[0135] [表1]

[0136]

表1

	孔隙数	透气度 (秒)	离子传导率 (S/cm)	距聚合物膜 表面100nm处的 截面孔隙率 (%)	熔断温度 (°C)	关闭温度 (°C)	循环特性	热收缩率 (%)
实施例1	20	> 10000	6×10^{-4}	0.2	>400	>200	A	2
实施例2	35	> 10000	4×10^{-4}	0.8	>400	140	A	20
实施例3	30	> 10000	5×10^{-4}	0.6	>400	140	A	4
实施例4	45	> 10000	7×10^{-4}	1.8	>400	140	B	25
比较例1	15	160	8×10^{-4}	40	155	138	C	65
比较例2	10	400	4×10^{-4}	20	160	141	C	40
比较例3	1	> 10000	5×10^{-6}	0.1	>400	>200	A	3
比较例4	60	800	8×10^{-4}	3	350	140	C	25

[0137] 根据表1,实施例均充分地呈现出耐热性、离子传导性,可获得良好的电池特性。另一方面,比较例中的耐热性或电池特性变得不充分。