



(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 I598378 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：103114020

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 17 日

(51)Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01)

C08J9/26 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

B32B3/24 (2006.01)

H01M2/16 (2006.01)

(30)優先權：2013/04/22 日本

2013-089813

(71)申請人：東京應化工業股份有限公司(日本) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：菅原司 SUGAWARA, TSUKASA (JP)；淺井隆宏 ASAI, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 572947

JP 2007-092078A

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：3 共 39 頁

(54)名稱

多孔質聚醯亞胺膜之製造方法、多孔質聚醯亞胺膜、及使用其之隔板

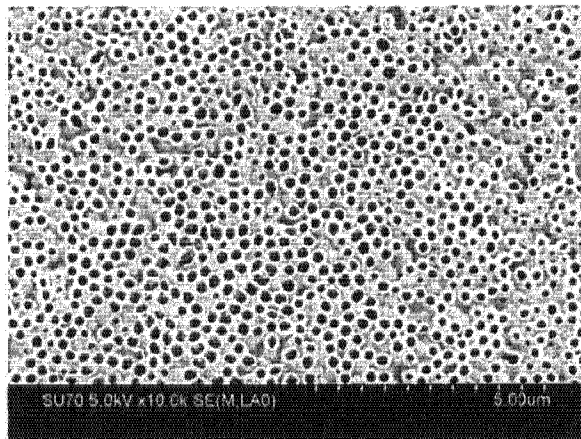
(57)摘要

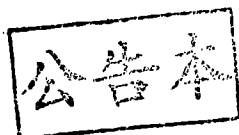
提供於負極面側具有均勻且稠密之孔的隔板之製造方法。

本發明之多孔質聚醯亞胺膜之製造方法，具有：使用含有(A1)聚醯胺酸或聚醯亞胺、及(B1)微粒子，且(A1)與(B1)之體積比為 19：81~45：65 之第一清漆，於基板上使第一未燒成複合膜成膜的第一未燒成複合膜成膜步驟、使用含有(A2)聚醯胺酸或聚醯亞胺、及(B2)微粒子，(A2)與(B2)之體積比為 20：80~50：50，且微粒子含有比率較上述第一清漆更低之第二清漆，於上述第一未燒成複合膜上使第二未燒成複合膜成膜之第二未燒成複合膜成膜步驟、燒成由上述第一未燒成複合膜及上述第二未燒成複合膜所構成之未燒成複合膜，得到聚醯亞胺-微粒子複合膜之燒成步驟、與由上述聚醯亞胺-微粒子複合膜中去除微粒子之微粒子去除步驟。

指定代表圖：

圖 1





發明摘要

※申請案號：103114020

C08G 73/10 (2006.01)

C08J 9/26 (2006.01)

※申請日：103 年 04 月 17 日

※IPC 分類：C08J 5/18 (2006.01)

B32B 3/24 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

H01M 2/16 (2006.01)

多孔質聚醯亞胺膜之製造方法、多孔質聚醯亞胺膜、
及使用其之隔板

【中文】

提供於負極面側具有均勻且稠密之孔的隔板之製造方法。

本發明之多孔質聚醯亞胺膜之製造方法，具有：使用含有(A1)聚醯胺酸或聚醯亞胺、及(B1)微粒子，且(A1)與(B1)之體積比為 19：81～45：65 之第一清漆，於基板上使第一未燒成複合膜成膜的第一未燒成複合膜成膜步驟、使用含有(A2)聚醯胺酸或聚醯亞胺、及(B2)微粒子，(A2)與(B2)之體積比為 20：80～50：50，且微粒子含有比率較上述第一清漆更低之第二清漆，於上述第一未燒成複合膜上使第二未燒成複合膜成膜之第二未燒成複合膜成膜步驟、燒成由上述第一未燒成複合膜及上述第二未燒成複合膜所構成之未燒成複合膜，得到聚醯亞胺-微粒子複合膜之燒成步驟、與由上述聚醯亞胺-微粒子複合膜中去除微粒子之微粒子去除步驟。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

多孔質聚醯亞胺膜之製造方法、多孔質聚醯亞胺膜、
及使用其之隔板

【技術領域】

[0001] 本發明係關於多孔質聚醯亞胺膜之製造方法、多孔質聚醯亞胺膜、及使用其之隔板。

【先前技術】

[0002] 近年來，考慮到對於攜帶型電子機器之小型化、或大氣污染或二氧化碳增加等環境問題，伴隨油電混合車、電動車等之開發，於電子機器或電動車等，要求具備高效率、高輸出、高能量密度、輕量等特徵的優良蓄電池。作為具有如此特性之蓄電池，進行了各種蓄電池的開發、研究，關於鋰蓄電池，為了提供具有如此特性者，亦進行各種研究。

[0003] 可充放電之鋰電池，通常具有將正極(陰極)及負極(陽極)間，以溶解於電解液、例如非水性有機溶劑之 LiPF_6 等鋰鹽充滿的構造。正極使用鋰過渡金屬氧化物、負極主要使用鋰或碳(石墨)。前述電解液具有良好的離子導電性與可忽略的電導性，於充電中，鋰離子由正極移動至負極、放電中，鋰離子係反方向移動。

[0004] 上述鋰電池之正極及負極，係以由多孔性聚合物膜所構成之隔板所分隔，採取防止電性直接接觸的構造。因此，蓄電池用之隔板，係要求膜厚(薄度)、機械強度、離子導電度(電解液含有時)、電絕緣性、耐電解液性、對電解液之保液性、濕潤性等各種特性。作為具有如此性質之蓄電池用隔板，一般使用聚乙烯或聚丙烯等之聚烯烴系的微多孔膜系隔板。此等之微多孔膜係具有隨機的細孔，其空孔率為 35~40%左右，作為負極使用碳之鋰蓄電池用隔板而廣為被使用。

[0005] 但是，此等之自以往所知之隔板，已知會因為充電/放電循環之重複，於石墨負極上析出鋰金屬。而已知由於當重複電池之充放電時，枝晶狀鋰會成長，最後會引起電池短路，而有解決此問題的必要(專利文獻 1)。對此，已知藉由在隔板規則性地設置均一之孔，具有提高電池之電特性的效果(非專利文獻 1)。

[0006] 另一方面，進行有嘗試使用耐熱性高且安全性高之聚醯亞胺作為隔板(專利文獻 2、3)。但是，形成於以往之聚醯亞胺膜之孔，在均一性或密度的方面上不充分。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0007]

[專利文獻 1]日本特表 2010-537387 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2011-111470 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2012-107144 號公報

[非專利文獻]

[0008]

[非專利文獻 1]宮原和平、其他 3 名、「3DOM PI 隔板之基礎物性評估與金屬鋰蓄電池之創製」、第 53 回電池學會初稿集、3D21、p.267(2012 年)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0009] 本發明係有鑑於上述實情而為者，其目的為提供於與鋰離子電池之負極面接觸之面，具有均一且稠密之孔的多孔質聚醯亞胺膜之製造方法。

[用以解決課題之手段]

[0010] 本發明者等人發現，藉由於基板上形成由微粒子與聚醯胺酸或聚醯亞胺所構成之相異 2 層，且於其基板側之層含有較多的微粒子，可製造具有均一且稠密之孔的多孔質聚醯亞胺膜，藉由以此面為鋰離子電池之負極面側，可提高電池性能，而完成了本發明。

[0011] 本發明之第一態樣，係一種多孔質聚醯亞胺膜之製造方法，其具有：使用含有(A1)聚醯胺酸或聚醯亞胺、及(B1)微粒子，且(A1)與(B1)之體積比為 19：81～45：65 之第一清漆，於基板上使第一未燒成複合膜成膜的第一未燒成複合膜成膜步驟、使用含有(A2)聚醯胺酸或

聚醯亞胺、及(B2)微粒子，(A2)與(B2)之體積比為 20：80～50：50，且微粒子含有比率較上述第一清漆更低之第二清漆，於上述第一未燒成複合膜上使第二未燒成複合膜成膜之第二未燒成複合膜成膜步驟、燒成由上述第一未燒成複合膜及上述第二未燒成複合膜所構成之未燒成複合膜，得到聚醯亞胺-微粒子複合膜之燒成步驟、與由上述聚醯亞胺-微粒子複合膜中去除微粒子之微粒子去除步驟。

[0012] 本發明之第二態樣，係以如本發明之第一態樣之方法所製造之多孔質聚醯亞胺膜。

[0013] 本發明之第三態樣，係由如本發明之第二態樣之多孔質聚醯亞胺膜所構成之隔板。

[0014] 本發明之第四態樣，係一種蓄電池，於負極與正極之間，配置電解液及第三態樣之隔板，上述隔板之於第一態樣之燒成步驟中為基板側之面，係配置於上述負極側。

[0015] 本發明之第五態樣，係一種未燒成複合膜之製造方法，其具有：使用含有(A1)聚醯胺酸或聚醯亞胺、及(B1)微粒子，且(A1)與(B1)之體積比為 19：81～45：65之第一清漆，於基板上使第一未燒成複合膜成膜的第一未燒成複合膜成膜步驟、與使用含有(A2)聚醯胺酸或聚醯亞胺、及(B2)微粒子，(A2)與(B2)之體積比為 20：80～50：50，且微粒子含有比率較上述第一清漆更低之第二清漆，於上述第一未燒成複合膜上使第二未燒成複合膜成膜之第二未燒成複合膜成膜步驟。

[0016] 本發明之第六態樣，係一種聚醯亞胺-微粒子複合膜之製造方法，其具有將以本發明之第四態樣之方法所製造之未燒成複合膜燒成之燒成步驟。

[發明之效果]

[0017] 依照本發明，可於與鋰離子電池之負極面接觸之面，製造具有多數之均一且稠密之孔的多孔質聚醯亞胺膜，且藉由將其作為電池之隔板使用，可使鋰離子之移動容易進行，可提高電池之電特性。

【圖式簡單說明】

[0018]

[圖 1]係表示使用多孔質聚醯亞胺膜之微粒子的體積率為 85%的清漆之面的圖。

[圖 2]係表示使用多孔質聚醯亞胺膜之微粒子的體積率為 88%的清漆之面的圖。

[圖 3]係表示使用多孔質聚醯亞胺膜之微粒子的體積率為 75%的清漆之面的圖。

【實施方式】

[0019] 以下對於本發明之實施態樣予以詳細說明，但本發明不受以下實施態樣的任何限定，在本發明之目的的範圍內可加以適當變更來實施。

[0020]

<清漆之配製>

本發明中，係準備含有聚醯胺酸或聚醯亞胺、微粒子及有機溶劑之清漆 2 種。不管哪種清漆之準備，均係藉由製造分散有特定微粒子之聚醯胺酸或聚醯亞胺溶液來進行。

[0021] 上述 2 種清漆，係指含有(A1)聚醯胺酸或聚醯亞胺、及(B1)微粒子，且以(A1)與(B1)之體積比成為 19：81～45：65 的方式來含有的第一清漆；與含有(A2)聚醯胺酸或聚醯亞胺、及(B2)微粒子，且以(A2)與(B2)之體積比成為 20：80～50：50 的方式來含有的第二清漆。惟，第二清漆必須為微粒子含有比率較第一清漆更低者。

[0022] 上述清漆之配製，均係以任意比率來混合預先分散有特定微粒子之有機溶劑與聚醯胺酸或聚醯亞胺、或於預先分散有特定微粒子之有機溶劑中使聚醯胺酸或聚醯亞胺聚合來進行。上述微粒子，只要係不溶於使用於清漆的有機溶劑，成膜後可選擇性地去除者，則可無特殊限定地使用。

[0023] 本發明中，第一清漆中之(A1)與(B1)之體積比，係指(A1)聚醯胺酸或聚醯亞胺之質量乘上其比重所求得的體積與(B1)微粒子之體積比。第二清漆中之(A2)與(B2)之體積比亦與其相同。

[0024]

[聚醯胺酸]

本發明所用之聚醯胺酸，可無特別限定地使用使任意

之四羧酸二酐與二胺聚合所得者。四羧酸二酐及二胺之使用量並無特殊限定，較佳為相對於四羧酸二酐 1 莫耳而言，使用二胺 0.50~1.50 莫耳；更佳為使用 0.60~1.30 莫耳；特佳為使用 0.70~1.20 莫耳。

[0025] 四羧酸二酐，可由自以往即作為聚醯胺酸之合成原料被使用的四羧酸二酐中適當選擇。四羧酸二酐可為芳香族四羧酸二酐、亦可為脂肪族四羧酸二酐，由所得之聚醯亞胺樹脂的耐熱性之觀點而言，較佳為使用芳香族四羧酸二酐。四羧酸二酐亦可組合 2 種以上使用。

[0026] 芳香族四羧酸二酐之適合的具體例子，可列舉苯均四酸二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯基四羧酸二酐、2,2,6,6-聯苯基四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、雙(2,3-二羧基苯基)醚二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4-(p-伸苯基二氧)二鄰苯二甲酸二酐、4,4-(m-伸苯基二氧)二鄰苯二甲酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、3,4,9,10-芘四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐、9,9-雙鄰苯二甲酸酐菲、3,3',4,4'-二苯基

酳四羧酸二酳等。脂肪族四羧酸二酳，可列舉例如乙烯四羧酸二酳、丁烷四羧酸二酳、環戊烷四羧酸二酳、環己烷四羧酸二酳、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酳、1,2,3,4-環己烷四羧酸二酳等。此等之中，由價格、獲得容易性等而言，較佳為 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酳及苯均四酸二酳。又，此等四羧酸二酳亦可單獨或混合二種以上使用。

[0027] 二胺可由自以往即作為聚醯胺酸之合成原料被使用的二胺中適當選擇。二胺可為芳香族二胺、亦可為脂肪族二胺，就所得之聚醯亞胺樹脂的耐熱性之觀點而言，較佳為芳香族二胺。此等二胺亦可組合 2 種以上使用。

[0028] 芳香族二胺，可列舉鍵結有 1 個或 2~10 個左右的苯基之二胺基化合物。具體而言，係苯二胺及其衍生物、二胺基聯苯化合物及其衍生物、二胺基二苯化合物及其衍生物、二胺基三苯化合物及其衍生物、二胺基萘及其衍生物、胺基苯基胺基二氫茛及其衍生物、二胺基四苯化合物及其衍生物、二胺基六苯化合物及其衍生物、cardo 型第二胺衍生物。

[0029] 苯二胺係 m-苯二胺、p-苯二胺等，苯二胺衍生物，係鍵結有甲基、乙基等之烷基的二胺，例如 2,4-二胺基甲苯、2,4-三苯二胺等。

[0030] 二胺基聯苯化合物，係 2 個胺基苯基以苯基彼此間鍵結者。例如為 4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯等。

[0031] 二胺基二苯化合物，係 2 個胺基苯基隔著其他基而以苯基彼此間鍵結者。鍵結係醚鍵、磺醯基鍵、硫醚鍵、以伸烷基或其衍生物基所為之鍵結、亞胺基鍵、偶氮鍵、氧化膦鍵、醯胺鍵、伸脲基鍵等。伸烷基鍵係碳數 1~6 左右者，其衍生物基係伸烷基之 1 個以上之氫原子被鹵素原子等取代者。

[0032] 二胺基二苯化合物之例子，可列舉 3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、2,2-雙(p-胺基苯基)丙烷、2,2'-雙(p-胺基苯基)六氟丙烷、4-甲基-2,4-雙(p-胺基苯基)-1-戊烯、4-甲基-2,4-雙(p-胺基苯基)-2-戊烯、亞胺基二苯胺、4-甲基-2,4-雙(p-胺基苯基)戊烷、雙(p-胺基苯基)氧化膦、4,4'-二胺基偶氮苯、4,4'-二胺基二苯基脲、4,4'-二胺基二苯基醯胺、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯基、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷等。

[0033] 此等之中，就價格、獲得容易性等而言，較佳為 p-苯二胺、m-苯二胺、2,4-二胺基甲苯、及 4,4'-二胺

基二苯基醚。

[0034] 二胺基三苯化合物，係 2 個胺基苯基與 1 個伸苯基均隔著其他基鍵結者，其他基係選擇與二胺基二苯化合物時為相同者。二胺基三苯化合物之例子，可列舉 1,3-雙(m-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(p-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(p-胺基苯氧基)苯等。

[0035] 二胺基萘之例子，可列舉 1,5-二胺基萘及 2,6-二胺基萘。

[0036] 胺基苯基胺基二氫茛之例子，可列舉 5 或 6-胺基-1-(p-胺基苯基)-1,3,3-三甲基二氫茛。

[0037] 二胺基四苯化合物之例子，可列舉 4,4'-雙(p-胺基苯氧基)聯苯、2,2'-雙[p-(p'-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-雙[p-(p'-胺基苯氧基)聯苯基]丙烷、2,2'-雙[p-(m-胺基苯氧基)苯基]二苯甲酮等。

[0038] cardo 型第二胺衍生物，可列舉 9,9-雙苯胺基等。

[0039] 脂肪族二胺，例如碳數 2~15 左右者為佳，具體而言可列舉五亞甲二胺、六亞甲二胺、七亞甲二胺等。

[0040] 再者，亦可為此等二胺之氫原子被由鹵素原子、甲基、甲氧基、氰基、苯基等之群中選擇之至少 1 種取代基取代的化合物。

[0041] 製造本發明所用之聚醯胺酸的手段並無特殊限制，例如可使用於有機溶劑中使酸、二胺成分反應的方

法等周知之手法。

[0042] 四羧酸二酐與二胺之反應，通常在有機溶劑中進行。四羧酸二酐與二胺之反應所使用之有機溶劑，只要係可溶解四羧酸二酐及二胺，且不與四羧酸二酐及二胺反應者，則無特殊限定。有機溶劑可單獨或混合 2 種以上使用。

[0043] 四羧酸二酐與二胺之反應所用的有機溶劑之例子，可列舉 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基己內醯胺、N,N,N',N'-四甲基脲等之含氮極性溶劑； β -丙內酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯等之內酯系極性溶劑；二甲基亞砷；乙腈；乳酸乙酯、乳酸丁酯等之脂肪酸酯類；二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二噁烷、四氫呋喃、甲基賽璐索、乙基賽璐索、索芙乙酸酯等之醚類；甲酚類等之酚系溶劑。此等有機溶劑可單獨或混合 2 種以上使用。有機溶劑之使用量並無特殊限制，但較佳為使所生成之聚醯胺酸含量成為 5~50 質量%。

[0044] 此等有機溶劑之中，就所生成之聚醯胺酸的溶解性而言，較佳為 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基己內醯胺、N,N,N',N'-四甲基脲等之含氮極性溶劑。

[0045] 聚合溫度一般為 $-10 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 5~

30℃。聚合時間雖依所使用之原料組成而相異，通常為 3～24Hr(時間)。又，如此條件下所得之聚醯胺酸之有機溶劑溶液的固有黏度，較佳為 1000～10 萬 cP(百分泊)、又更佳為 5000～7 萬 cP 之範圍。

[0046]

<聚醯亞胺>

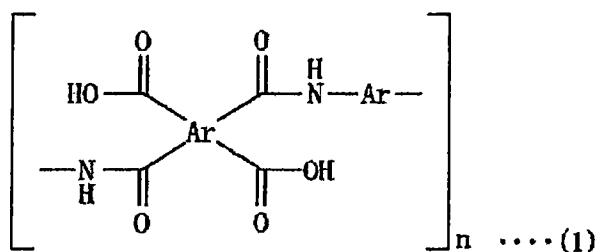
本發明所用之聚醯亞胺，只要係可溶解於本發明之清漆所使用之有機溶劑的可溶性聚醯亞胺，其構造或分子量並無限定，可使用周知者。關於聚醯亞胺，亦可於側鏈具有羧基等之可縮合的官能基或於燒成時會促進交聯反應等之官能基。

[0047] 為了成為可溶於有機溶劑的聚醯亞胺，於主鏈使用用以導入柔軟的屈曲構造之單體，例如使用乙二胺、六亞甲二胺、1,4-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷等之脂肪族二胺；2-甲基-1,4-苯二胺、o-聯甲苯胺、m-聯甲苯胺、3,3'-二甲氧基聯苯胺、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺等之芳香族二胺；聚氧乙烯二胺、聚氧丙烯二胺、聚氧丁二胺等之聚氧化烯二胺；聚矽氧烷二胺；2,3,3',4'-氧二鄰苯二甲酸酐、3,4,3',4'-氧二鄰苯二甲酸酐、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四羧酸二酐等係有效的。又，使用具有提高對有機溶劑之溶解性的官能基之單體，例如使用 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、2-三氟甲基-1,4-苯二胺等之氟化二胺亦為有效。進一步地，除了用以提高上述聚醯亞胺之

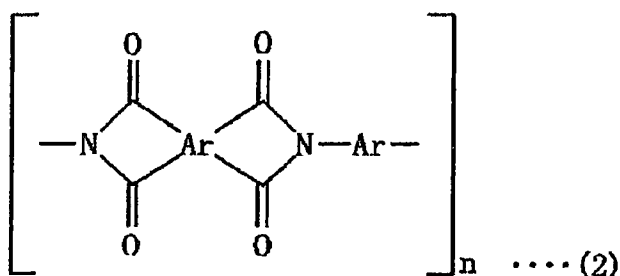
溶解性的單體以外，亦可於不阻礙溶解性之範圍內，合併使用與上述聚醯胺酸之欄所記載者相同的單體。

[0048] 本發明中所用之製造可溶解於有機溶劑之聚醯亞胺的手段，並無特殊限制，例如，可使用將聚醯胺酸予以化學醯亞胺化或加熱醯亞胺化，而溶解於有機溶劑之方法等之周知手法。如此之聚醯亞胺，可列舉脂肪族聚醯亞胺(全脂肪族聚醯亞胺)、芳香族聚醯亞胺等，較佳為芳香族聚醯亞胺。作為芳香族聚醯亞胺，可以是藉由將具有如式(1)所示之重複單位的聚醯胺酸予以熱或化學閉環反應而取得者、或將具有如式(2)所示之重複單位的聚醯亞胺溶解於溶劑者。式中 Ar 表示芳基。

【化 1】



【化 2】



[0049] 本發明之清漆，可藉由將預先分散有微粒子之有機溶劑與聚醯胺酸或聚醯亞胺以任意比率混合、或於預先分散有微粒子之有機溶劑中使四羧酸二酐及二胺聚合

而成為聚醯胺酸、或者進一步予以醯亞胺化成為聚醯亞胺來製造，較佳為最終使其黏度成為 300~1500cP、更佳為 400~700cP 之範圍。只要清漆之黏度在此範圍內，則可均勻地成膜。

[0050] 於上述清漆，將微粒子與聚醯胺酸或聚醯亞胺予以燒成成為聚醯亞胺-微粒子複合膜時，微粒子之材質為後述之無機材料的情況時，係以微粒子/聚醯亞胺之比率成為 2~6(質量比)的方式來混合微粒子與聚醯胺酸或聚醯亞胺即可。更佳成為 3~5(質量比)。微粒子之材質為後述有機材料的情況時，係以微粒子/聚醯亞胺之比率成為 1~3.5(質量比)的方式來混合微粒子與聚醯胺酸或聚醯亞胺即可。更佳成為 1.2~3(質量比)。又，作為聚醯亞胺-微粒子複合膜時，係以微粒子/聚醯亞胺之體積比率成為 1.5~4.5 的方式來混合微粒子與聚醯胺酸或聚醯亞胺即可。更佳成為 1.8~3(體積比)。作為聚醯亞胺-微粒子複合膜時，若微粒子/聚醯亞胺之質量比或體積比為下限值以上，則作為隔板可得到適切密度之孔，若為上限值以下，則可在不產生黏度增加或膜中裂隙等之問題之情況下穩定地成膜。

[0051]

<微粒子>

本發明所用之微粒子之材質，只要不溶於清漆所使用之有機溶劑，且之後可由聚醯亞胺膜去除者，則無特殊限定，可採用周知者。例如，無機材料可列舉二氧化矽(二

氧化矽)、氧化鈦、氧化鋁(Al_2O_3)等之金屬氧化物；有機材料可列舉高分子量烯烴(聚丙烯、聚乙烯等)、聚苯乙烯、環氧樹脂、纖維素、聚乙烯醇、聚乙烯基丁醛、聚酯、聚醚等之有機高分子微粒子。

[0052] 具體而言，因為可形成均勻的孔，因此作為微粒子，例如較佳為選擇膠體二氧化矽、尤其是單分散球狀二氧化矽粒子。

[0053] 又，本發明中所用之微粒子，較佳為真球率高、粒徑分布指數小者。具備此等條件之微粒子，於清漆中之分散性優良，能夠以互不凝集之狀態來使用。所使用之微粒子的粒徑(平均直徑)，例如可使用 $100 \sim 2000\text{nm}$ 者。藉由滿足此等條件，可使去除微粒子後所得之多孔質膜的孔徑一致，可使施加於隔板的電場均勻化而較佳。

[0054] 第一清漆所用之(B1)微粒子與第二清漆所用之(B2)微粒子，係可使用相同者、亦可使用互相不同者。為使接觸於基材之側的孔更加稠密，(B1)微粒子較佳為粒徑分布指數較(B2)微粒子更小或相同。或(B1)微粒子較佳為真球率較(B2)微粒子更小或相同。又，(B1)微粒子較佳為微粒子之粒徑(平均直徑)較(B2)微粒子更小，特別以使用(B1)為 $100 \sim 1000\text{nm}$ (更佳為 $100 \sim 600\text{nm}$)、(B2)為 $500 \sim 2000\text{nm}$ (更佳為 $700 \sim 2000\text{nm}$)者為佳。(B1)之微粒子之粒徑藉由使用較(B2)小者，可使聚醯亞胺膜表面之孔的開口比例高度均勻，且相較於使聚醯亞胺膜全體為(B1)微粒子之粒徑的情況，可更提高膜的強度。

[0055] 本發明中使用之第一清漆，係將(A1)聚醯胺酸或聚醯亞胺與(B1)微粒子之體積比設為 19：81～45：65。以全體為 100 時，若微粒子體積為 65 以上，則粒子會均勻分散，又，若為 81 以內，則粒子彼此在不凝集的情況下分散，因此可於聚醯亞胺膜之基板側面均勻地形成孔。又，若微粒子體積比率在此範圍內，則即使於未燒成複合膜成膜所使用的基板上未預先設置脫模層的情況，亦可確保成膜後之脫模性。

[0056] 本發明中使用之第二清漆，係將(A2)聚醯胺酸或聚醯亞胺與(B2)微粒子之體積比設為 20：80～50：50。以全體為 100 時，若微粒子體積為 50 以上，則粒子單體會均勻分散，又，若為 80 以內，則粒子彼此不凝集，又，於表面亦不產生裂隙等，因此可穩定形成電特性良好之多孔質聚醯亞胺膜。

[0057] 本發明中，上述第二清漆，係使用微粒子含有比率較上述第一清漆更低者。藉由滿足此條件，即使於聚醯胺酸或聚醯亞胺中高度填充微粒子，亦可擔保未燒成複合膜、聚醯亞胺-微粒子複合膜、及多孔質聚醯亞胺膜之強度或柔軟性。又，藉由設置微粒子含有比率低之層，亦可實現膜製造成本的降低。

[0058] 本發明中，亦可以均勻分散清漆中之微粒子為目的，於微粒子外一併進一步添加分散劑。藉由添加分散劑，可將聚醯胺酸或聚醯亞胺與微粒子更加均勻地混合，進而可使成形或成膜後之前驅物膜中的微粒子均勻地

分布。其結果，可於最終所得之多孔質聚鹽亞胺表面設置稠密的開口，且效率良好地連通表面背面，提高薄膜之透氣度。

[0059] 本發明所用之分散劑，並無特殊限定，可使用周知者。例如可列舉椰子脂肪酸鹽、蓖麻硫氧化油鹽、月桂基硫酸鹽、聚氧化烯烯丙基苯基醚硫酸鹽、烷基苯磺酸、烷基苯磺酸鹽、烷基二苯基醚二磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、二烷基磺酸基琥珀酸鹽、磷酸異丙酯、聚氧乙烯烷基醚磷酸鹽、聚氧乙烯烯丙基苯基醚磷酸鹽等之陰離子界面活性劑；油鹽基胺乙酸鹽、月桂基吡啶鎂氯化物、鯨蠟基吡啶鎂氯化物、月桂基三甲基銨氯化物、硬脂鹽三甲基銨氯化物、二十二烷基(behenyl)三甲基銨氯化物、二癸基二甲基銨氯化物等之陽離子界面活性劑；椰子烷基二甲基胺氧化物、脂肪酸鹽胺丙基二甲基胺氧化物、烷基聚胺基乙基甘胺酸鹽酸鹽、鹽胺甜菜鹼型活性劑、丙胺酸型活性劑、月桂基亞胺基二丙酸等之兩性界面活性劑；聚氧乙烯辛基醚、聚氧乙烯癸基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯月桂基胺、聚氧乙烯油鹽基胺、聚氧乙烯聚苯乙烯基苯基醚、聚氧化烯聚苯乙烯基苯基醚等、聚氧化烯一級烷基醚或聚氧化烯二級烷基醚之非離子界面活性劑、聚氧乙烯二月桂酸酯、聚氧乙烯月桂酸酯、聚氧乙烯化蓖麻油、聚氧乙烯硬化蓖麻油、山梨醇酐月桂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐月桂酸酯、脂肪酸二乙醇鹽胺等之其他聚氧化烯系之非離子界面活性劑；硬脂酸辛酯、三羥甲基丙烷十三酸酯等

之脂肪酸烷基酯；聚氧化烯丁基醚、聚氧化烯油鹽基醚、三羥甲基丙烷參(聚氧化烯)醚等之聚醚多元醇，但不限定為此等。又，上述分散劑，亦可混合 2 種以上使用。

[0060]

[未燒成複合膜之製造]

以下，說明本發明中之未燒成複合膜之成膜方法。首先，於玻璃基板等之基板上，直接或預先設置脫模層後，塗佈上述第一清漆，在常壓或真空下 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、較佳為常壓 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 乾燥，形成第一未燒成複合膜。至此之步驟稱為第一未燒成複合膜成膜步驟。

[0061] 接著，於所形成之第一未燒成複合膜上，塗佈上述第二清漆，同樣地於常壓或真空下 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、較佳為常壓 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 進行乾燥。此步驟稱為第二未燒成複合膜成膜步驟。

[0062] 進一步地，燒成由上述第一未燒成複合膜及第二未燒成複合膜所構成之未燒成複合膜，進入得到聚醯亞胺-微粒子複合膜之燒成步驟，但此時，可於成膜於基板的狀態下燒成、亦可在進入燒成步驟之前將未燒成複合膜自基板剝離。

[0063] 將未燒成複合膜自基板剝離的情況時，為了進一步提高膜之剝離性，亦可使用預先設有脫模層之基板。於基板預先設置脫模層的情況時，係於清漆之塗佈前，於基板上塗佈脫模劑進行乾燥或焙燒。此處所使用之脫模劑，可無特別限制地使用烷基磷酸銨鹽系、氟系或聚

矽氧等之周知脫模劑。將上述經乾燥之未燒成複合膜自基板剝離時，於未燒成複合膜之剝離面會殘存微量的脫模劑，因此亦會成為燒成中之變色或對電特性之不良影響的原因，故較佳為盡可能予以去除。

[0064] 因而，以去除脫模劑為目的，較佳為使用有機溶劑將自基板剝離之未燒成複合膜洗淨。所使用之有機溶劑，只要係溶解脫模劑，且不使未燒成複合膜溶解或膨潤者，則可無特殊限定地使用。例如，較佳可使用甲醇、乙醇、丙醇等之醇類。洗淨方法可選擇於洗淨液中浸漬薄膜後取出之方法或噴淋洗淨之方法等之周知方法。洗淨後較佳為進行乾燥。此時，亦可採用將未燒成複合膜之端部固定於 SUS 製之模箱等來防止變形的的方法。

[0065] 另一方面，於未燒成複合膜之成膜，不設置脫模層，而直接使用基板的情況時，亦可省略上述脫模層形成之步驟或未燒成複合膜之洗淨步驟。

[0066]

[聚醯亞胺-微粒子複合膜之製造(燒成步驟)]

對上述未燒成複合膜進行以加熱所為之後處理(燒成)，成為由聚醯亞胺與微粒子所構成之複合膜(聚醯亞胺-微粒子複合膜)。此時之燒成溫度，雖亦隨著未燒成複合膜之構造或縮合劑之有無而不同，然較佳為 120～375℃、更佳為 150～350℃。又，於微粒子使用有機材料時，必須設定為較其熱分解溫度更低的溫度。較佳為於燒成步驟中使醯亞胺化完成。

[0067] 燒成條件，例如亦可使用由室溫 $\sim 375^{\circ}\text{C}$ 為止以 3 小時昇溫後，於 375°C 保持 20 分鐘之方法或由室溫起每次 50°C ，階段性地昇溫至 375°C (各步驟保持 20 分鐘)，最終於 375°C 保持 20 分鐘等之階段性的乾燥-熱醃亞胺化法。一時由基板將未燒成複合膜剝離的情況時，亦可採用將未燒成複合膜之端部固定於 SUS 製之模箱等，以防止變形的方法。

[0068] 所完成之聚醃亞胺-微粒子複合膜之膜厚，例如能夠以測微計等測定複數個部位的厚度，並予以平均來求得。如何之平均膜厚為佳，雖隨著聚醃亞胺-微粒子複合膜或多孔質聚醃亞胺膜之用途而不同，例如使用於隔板等時，較佳為 $5\sim 500\mu\text{m}$ 、更佳為 $10\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0069]

[聚醃亞胺-微粒子複合膜之多孔化(微粒子去除步驟)]

藉由自聚醃亞胺-微粒子複合膜，選擇適切的方法將微粒子去除，可再現性良好地製造多孔質聚醃亞胺膜。

[0070] 微粒子之材質，例如採用二氧化矽的情況時，可將聚醃亞胺-微粒子複合膜以低濃度之氟化氫水等處理，以溶解去除二氧化矽。

[0071] 又，微粒子之材質，亦可選擇有機材料。作為有機材料，只要係相較於聚醃亞胺而言於更低溫分解者，則可無特殊限定地使用。例如，可列舉由線狀聚合物或周知之解聚合性聚合物所構成之樹脂微粒子。通常之線狀聚合物，係於熱分解時聚合物的分子鏈會隨機地被切

斷，解聚合性聚合物，係熱分解時聚合物會分解成單體之聚合物。不管何者，均藉由分解為低分子量體、或 CO_2 ，而自聚醯亞胺膜消失。所使用之樹脂微粒子之分解溫度較佳為 $200 \sim 320^\circ\text{C}$ 、更佳為 $230 \sim 260^\circ\text{C}$ 。分解溫度若為 200°C 以上，則即使於清漆使用高沸點溶劑時亦可進行成膜，聚醯亞胺之燒成條件的選擇範圍變廣。又，分解溫度若未達 320°C ，則可不對聚醯亞胺造成熱損傷，僅使樹脂微粒子消失。

[0072] 本發明之多孔質聚醯亞胺膜之全體膜厚並無特殊限定，較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上、 $500\mu\text{m}$ 以下；更佳為 $10\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以下；特佳為 $10\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下。上述膜厚，可與測定聚醯亞胺-微粒子複合膜時同樣地，例如能夠以測微計等測定複數個部位的厚度，並予以平均來求得。

[0073] 由第一清漆所製成之層的較佳厚度為 $0.3\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以下；較佳為 $0.4\mu\text{m}$ 以上、 $4\mu\text{m}$ 以下；更佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 以下，由第一清漆所製成之層的較佳厚度為 $4.3\mu\text{m}$ 以上、 $500\mu\text{m}$ 以下；較佳為 $4.5\mu\text{m}$ 以上、 $99.7\mu\text{m}$ 以下；更佳為 $5\mu\text{m}$ 以上、 $29.7\mu\text{m}$ 以下。各層狀區域之厚度，可將多孔質薄膜截面之第一及第二層狀區域中的複數部位，以掃描型電子顯微鏡(SEM)等觀察並平均來算出。

[0074]

[多孔質聚醯亞胺膜之用途]

以本發明之製造方法所製作之多孔質聚醯亞胺膜，可作為鋰離子電池之隔板或燃料電池電解質膜、氣體或液體之分離用膜、低介電率材料來使用。本發明之多孔質聚醯亞胺膜，可作為鎳鎘、鎳氫電池、鋰離子蓄電池等之蓄電池用隔板來使用，特佳係作為鋰離子蓄電池用多孔質隔板來使用。特別是作為鋰離子電池之隔板來使用時，藉由於成膜時以基板側之面為鋰離子電池之負極面側，可提高電池性能。

[0075]

[蓄電池]

本發明中之蓄電池，其特徵為於負極與正極之間，配置電解液及第三態樣之隔板，於第一態樣之燒成步驟中位於基板側之上述隔板的面，係被配置於前述負極側。

[0076] 本發明之蓄電池之種類或構成並無任何限定。只要係成為於以正極、隔板與負極依序滿足上述條件的方式來層合的電池要素中，含浸電解液，並將其封入於外裝的構造之構成，則可無特殊限定地使用於鎳鎘、鎳氫電池、鋰離子蓄電池等之周知之蓄電池。

[0077] 本發明中之蓄電池之負極，可採取將由負極活性物質、導電助劑及黏合劑所構成之負極合劑成形於集電體上之構造。例如，作為負極活性物質，於鎳鎘電池的情況時可使用氫氧化鎘、於鎳氫電池的情況時可使用儲氫合金。又，鋰離子蓄電池的情況時，可採用能夠電化學性地摻雜鋰的材料。如此之活性物質，可列舉例如碳材料、

矽、鋁、錫、伍德合金等。

[0078] 構成負極之導電助劑，可列舉乙炔黑、科琴黑等碳材料。黏合劑係由有機高分子所構成，可列舉例如聚偏二氟乙烯、羧基甲基纖維素等。集電體可使用銅箔、不鏽鋼箔、鎳箔等。

[0079] 又，正極可採取將由正極活性物質、導電助劑及黏合劑所構成之正極合劑成形於集電體上之構造。例如，作為正極活性物質，在鎳鎘電池的情況時可使用氫氧化鎳、鎳氫電池的情況時可使用氫氧化鎳或氧氫氧化鎳。另一方面，鋰離子蓄電池的情況時，正極活性物質，可列舉含有鋰之過渡金屬氧化物等，具體而言可列舉 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ 等。導電助劑可列舉乙炔黑、科琴黑等碳材料。黏合劑係由有機高分子所構成，可列舉例如聚偏二氟乙烯等。集電體中可使用鋁箔、不鏽鋼箔、鈦箔等。

[0080] 作為電解液，例如鎳鎘電池或鎳氫電池的情況時，係使用氫氧化鉀水溶液。鋰離子蓄電池之電解液，係採取將鋰鹽溶解於非水系溶劑之構成。鋰鹽可列舉 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等。非水系溶劑，可列舉碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯、 γ -丁內酯、碳酸伸乙烯酯等，此等可單獨使用亦可混合使用。

[0081] 外裝材可列舉金屬罐或鋁疊層包裝等。電池

形狀係有方型、圓筒型、錢幣型等，本發明之隔板於任何形狀均可適合地應用。

[0082] 面對電池之負極側的隔板孔徑，因為無電荷的集中，故小、稠密、且無大小不均者較佳。因此，燒成步驟中多孔質聚醯亞胺膜之位於基板側的面被配置於蓄電池之負極側時，相較於並非如此的情況，可抑制伴隨著重複使用蓄電池，金屬之枝晶由負極側成長，結果，會提高蓄電池之循環特性，故較佳。

[實施例]

[0083] 以下，提出實施例以更具體說明本發明，但本發明之範圍不受此等實施例限定。

[0084] 實施例及比較例中，係使用以下所示之四羧酸二酐、二胺、有機溶劑、分散劑及微粒子。

- 四羧酸二酐：苯均四酸二酐
- 二胺：4,4'-二胺基二苯基醚
- 有機溶劑：N,N-二甲基乙醯胺
- 分散劑：聚氧乙烯二級烷基醚系分散劑
- 微粒子

二氧化矽(1)：平均粒徑 300nm 之二氧化矽

二氧化矽(2)：平均粒徑 700nm 之二氧化矽

[0085]

<實施例 1>

[清漆之配製]

(1)第一清漆

於具備攪拌機、攪拌葉片、回流冷卻機、氮氣導入管之可分離燒瓶中，投入四羧酸二酐 6.5g、二胺 6.7g、與有機溶劑 30g。由氮氣導入管對燒瓶內導入氮，使燒瓶內成為氮環境。接著，一邊攪拌燒瓶之內容物，同時於 50℃，使四羧酸二酐與二胺反應 20 小時，得到聚醯胺酸溶液。於所得之聚醯胺酸溶液中添加作為微粒子之二氧化矽 (1)75g 並攪拌，配製使聚醯胺酸與微粒子之體積比為 22：78(質量比 15：85)之第一清漆。

(2)第二清漆

除了於所得之聚醯胺酸溶液中，添加作為微粒子之二氧化矽 (2)53g 以外，係與 (1)同樣方式，得到使聚醯胺酸與微粒子之體積比為 28：72(質量比 20：80)之第二清漆。

[0086]

[聚醯亞胺-微粒子複合膜之成膜]

使用塗抹器，使上述第一清漆，於塗佈有剝離劑之玻璃板成膜為膜厚約 2 μ m 的膜。接著，於其上使用塗抹器使第二清漆成膜。於 70℃預烘焙 5 分鐘，形成膜厚 25 μ m 之未燒成複合膜。

[0087] 由基材將上述未燒成複合膜剝離後，以乙醇將剝離劑去除，於 320℃施以 15 分鐘熱處理，使醯亞胺化完成。

[0088]

[多孔質聚醯亞胺膜之形成]

藉由將上述聚醯亞胺-微粒子複合膜浸漬於 10%HF 溶液中 10 分鐘，將膜中所含之微粒子去除。以 SEM 觀察使用第一清漆之側、與負極接觸之側之面的表面。圖 1 顯示其表面狀態。

[0089]

<比較例 1>

除了僅使用實施例 1 之第二清漆，以一次進行成膜以外，係與實施例 1 同樣方式，形成多孔質聚醯亞胺膜。

[0090]

<比較例 2>

使用市售隔板(CELGARD 2000)。

<比較例 3>

除了僅使用實施例 1 之第一清漆，以一次進行成膜以外，係與實施例 1 同樣方式，形成多孔質聚醯亞胺膜。所得之多孔質聚醯亞胺膜，為非常脆的狀態，操作性不良。

[0091]

<比較例 4>

除了僅使用後述實施例 2 中之第一清漆，以一次進行成膜以外，係與實施例 1 同樣方式，形成多孔質聚醯亞胺膜。所得之多孔質聚醯亞胺膜，雖不似比較例 3 般脆，但亦為脆的狀態，操作性不良。

[0092]

<評估用錢幣型電池之製作>

於直徑 20mm 之不鏽鋼製錢幣型外裝容器中，依次疊合碳負極電極、切斷為直徑 14mm 之圓形的隔板、切斷為直徑 14mm 之圓形的金屬鋰、進而作為間隔件之切斷為直徑 14mm 之圓形的厚度 200 μ m 之銅箔，以不溢出的程度滴下數滴電解液(1mol $\cdot$ dm⁻³ 之 LiPF₆：碳酸伸乙酯/碳酸二乙酯=1/1 混合溶液(體積比))，隔著聚丙烯製之墊料，蓋上不鏽鋼製之蓋子，以錢幣型電池製作用之填隙器密封，製作負極評估用電池。製造時，係以將使用了第一清漆之面側與負極對向的方式來使用實施例 1 之隔板。

[0093]

<錢幣型電池之充放電特性之評估>

充放電特性，係將上述各評估用錢幣型電池，於恆溫槽內，至 4.1V 為止以 2,2mAh(1C)之電流密度進行充電(CC-CV 操作)後，至 2.5V 為止以 2,2mAh(1C)、3C 或 5C 之電流密度進行放電(CC 操作)。表 1 顯示其結果。表 1() 內之值，係速率 3C 或 5C 之靜電容之以 1C 電容為 100% 時的電容維持率(%)。

[0094]

[表 1]

	放電容 (mAh)		
	1C	3C	5C
實施例 1	2.15	1.61(74.8%)	1.28(59.5%)
比較例 1	2.05	1.41(68.9%)	0.95(46.3%)
比較例 2	2.08	1.32(63.5%)	0.64(30.8%)

[0095]

<比較例 5>

除了以第一清漆之聚醯胺酸與微粒子之體積比為 18 : 82(質量比 12 : 88)的方式配製以外，係與實施例 1 同樣方式來製成多孔質聚醯亞胺膜。以 SEM 觀察使用第一清漆之側、與負極接觸之側之面的表面。圖 2 顯示比較例 5 之表面狀態。

[0096]

<實施例 2>

除了以第一清漆之聚醯胺酸與微粒子之體積比為 34 : 66(質量比 25 : 75)的方式配製、且以第二清漆之聚醯胺酸與微粒子之體積比為 40 : 60(質量比 30 : 70)的方式配製以外，係與實施例 1 同樣方式來製成多孔質聚醯亞胺膜。以 SEM 觀察使用第一清漆之側、與負極接觸之側之面的表面。圖 3 顯示實施例 2 之表面狀態。

[0097] 使用了本發明之實施例 1 之鈕扣電池，相較於比較例者，可知高速率且電容維持率高、電特性優良。此可認為係因為藉由雙層化，可使負極面側表面具有更多之細孔，相較於比較例者，Li 離子移動性提高之故。

[0098] 比較實施例 1、2 與比較例 4 之表面狀態時，可知微粒子之體積的比例為 82 時，開始產生凝集粒子，形成大的孔洞。實施例 2 相較於實施例 1 而言，第一清漆中之微粒子的體積比例雖較小，但可確認均勻地形成孔。若一併考慮到規則性地設置均勻的孔，係具有電池之電特

性提高的效果(參照非專利文獻 1)、與上述實施例 1 之結果時，可認為藉由使用以第一清漆之聚醯胺酸與微粒子之體積比為 19：81～45：65 之範圍來製作之本發明之隔板，可均勻且密集地形成聚醯亞胺膜表面之孔的尺寸，可提高鋰離子電池之電特性。

[0099]

<實施例 3>

除了於藉由上述第一清漆來成膜時，以膜厚為約 1 μm 、以未燒成複合膜全體之膜厚為約 20 μm 以外，係與實施例 1 同樣方式來形成多孔質聚醯亞胺。

[0100]

<實施例 4>

除了於清漆之配製時，使用相對於二氧化矽 100 重量份而言為 10 重量份的分散劑以外，係與實施例 3 同樣方式來形成多孔質聚醯亞胺。

[0101]

<比較例 6>

除了僅使用實施例 1 之第一清漆，來形成單層之前驅物薄膜以外，係與實施例 3 同樣方式，以未燒成複合膜全體之膜厚為約 20 μm ，來形成多孔質聚醯亞胺。此多孔質聚醯亞胺之表背面之平均孔徑，均為相同之值。所得之多孔質聚醯亞胺，係非常脆之狀態，操作性不良。

[0102]

<比較例 7>

除了使用實施例 1 之第二清漆以外，係與比較例 6 同樣方式來形成多孔質聚醯亞胺。

[0103] 評估上述所得之多孔質聚醯亞胺膜之膜特性，歸納示於表 2。

[透氣度]

將厚度約 $25\mu\text{m}$ 之多孔質聚醯亞胺膜(其中第一未燒成複合膜相關部分係約 $1\mu\text{m}$)切出 5cm 見方。使用哥雷式(Gurley type)密度計(東洋精機製)，根據 JIS P 8117，測定 100ml 之空氣通過上述樣品之時間。

[0104]

[拉伸強度]

測定多孔質聚醯亞胺膜之拉伸強度，作為多孔質聚醯亞胺膜之強度評估。

分別針對上述實施例 3、4 及比較例 6、7 之多孔質聚醯亞胺膜，切出 $1\text{cm}\times 5\text{cm}$ 之大小，得到細長長方形狀之樣品。使用 RTC-1210A TENSILON(ORIENTEC 公司製)評估此樣品破裂時之應力(MPa)。

[0105]

[表 2]

	分散劑	膜厚 (μm)	透氣度 (秒)	拉伸 應力 (MPa)
實施例3	無	20	160	7以上
實施例4	有	20	65	7以上
比較例6	無	20	160	未達1
比較例7	無	20	16	7以上

[0106] 一層構成之比較例 6 之多孔質聚醯亞胺膜，透氣度顯示小的值，另一方面，膜之強度降低，操作性變困難。相同地，一層構成之比較例 7 之多孔質聚醯亞胺膜，膜之強度提高，操作性佳，另一方面，透氣度之值變小。

[0107] 相對於此，設定為滿足本發明之條件之實施例 3、4 之多孔質聚醯亞胺膜，係在維持透氣度的同時，改善膜強度，成為操作性優良者。又，比較未使用分散劑之實施例 3 與使用分散劑之實施例 4 時，其透氣度係使用了分散劑之實施例 4 較小而優良。

[0108]

<評估用錢幣型電池之製作>

於直徑 20mm 之不鏽鋼製錢幣型外裝容器中，依次疊合碳負極電極、切斷為直徑 14mm 之圓形的上述實施例 3、4 及比較例 6、7 之隔板、切斷為直徑 14mm 之圓形的金屬鋰、進而作為間隔件之切斷為直徑 14mm 之圓形的厚度 200 μm 之銅箔，以不溢出的程度滴下數滴電解液 (1mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ 之 LiPF_6 ：碳酸仲乙酯/碳酸二乙酯

=1/1 混合溶液(體積比))，隔著聚丙烯製之墊料，蓋上不鏽鋼製之蓋子，以錢幣型電池製作用之填隙器密封，製作隔板評估用電池。製造時，係以將使用第一清漆所製造之面側與負極接觸的方式，來使用隔板。將各自的電池稱為實施例 B1、B2 及比較例 B1、B2。

[0109]

<錢幣型電池之充放電特性的評估>

充放電特性，係將上述各評估用錢幣型電池，於恆溫槽內，至 4.1V 為止以 2.2mAh(1C)之電流密度進行充電(CC-CV 操作)後，至 2.5V 為止以 2.2mAh(1C)、3C 之電流密度進行放電(CC 操作)。表 3 顯示其結果。表 1()內之值，係速率 3C 之靜電容之以 1C 電容為 100%時的電容維持率(%)。

[0110]

<評估用單層疊層電池組之製作>

於鋁疊層外裝中依序置入 20mm×20mm 之正極、20mm×20mm 之上述實施例之隔板，添加電解液(溶劑：碳酸仲乙酯：碳酸乙基甲酯=3：7、電解質鹽：LiPF₆ 1 mol/l)。進一步置入 20mm×20mm 之負極，將電池外殼密閉，得到實施例 B1、B2 及比較例 B1、B2 之鋰離子蓄電池。此處，作為電極係使用鎳·鈷·錳三元系之正極、與人造石墨系之負極，以第 1 層接觸於負極側的方式配置。

[0111] 進一步地，利用市售之聚乙烯(PE)系及纖維素系隔板，與上述同樣方式地，得到單層疊層電池組。稱

此為比較例 B3 及 B4。所使用之 PE 系隔板之膜厚為 $20\mu\text{m}$ 、透氣度為 270 秒、空孔率為 42%，纖維素系隔板之膜厚為 $25\mu\text{m}$ 、透氣度為 135 秒、空孔率為 70%。

[0112]

<單層疊層電池組之充放電特性>

使用所製作之鋰離子蓄電池，以充放電測定裝置測定鋰吸藏所致之電位變化。以溫度 25°C 、充電速度 0.2C 充電至成為 4.2V 為止，休止 10 分鐘後，以放電速度 2C 放電至電壓範圍 2.7V 為止。放電後休止 10 分鐘。評估此時之電池之 Ah 利用率及 Wh 利用率(能量維持率)。

[0113]

<隔板之耐熱性>

針對各例之電池所使用之隔板，使用約 250°C 之焊鐵，由以下基準進行耐熱性評估。

○：即使將焊鐵前端緊壓薄膜中央，雖有痕跡但無破裂

×：將焊鐵前端緊壓薄膜中央時即貫穿

[0114]

<單層疊層電池組之壓碎試驗>

作為壓碎試驗，係將單層疊層電池組以電壓 4.2V 進行充電後，以使電池休眠的狀態對長度方向，以直徑 15.8mm 之圓棒於垂直方向壓縮，於電壓下降的時間點，判斷產生電池內部短路，即以該壓力來評估。又，以自電壓下降之時間點起 5 秒後之電壓的下降量為 $\Delta V(\text{V})$ 。上述

壓力顯示越高的值即越佳，電壓之下降量越低越佳。

[0115]

[表 3]

	使用 隔板	錢幣型電池評估結果		單層疊層電池組評估結果				
		1C	3C	Ah 利用率	Wh 利用率	耐熱性	壓碎試驗	
		(mAh)	(mAh)	(%)vs0.2C	(%)vs0.2C		壓力 (ton)	ΔV (5秒後)
實施例 B1	實施例3	2.1	1.6 (74.7%)	88.0	84.2	○	0.56	0.26
實施例 B2	實施例4	2.2	1.7 (75.6%)	88.1	84.3	○	-	-
比較例 B1	比較例6	2.0	1.4 (70.2%)	-	-	○	-	-
比較例 B2	比較例7	2.1	1.4 (64.3%)	-	-	○	-	-
比較例 B3	PE	-	-	83.8	78.7	×	-	-
比較例 B4	纖維素	-	-	87.6	83.9	○	0.47	0.56

[0116] 由表 2 之錢幣型電池評估結果，可確認使用
由本發明之多孔質聚醯亞胺膜所構成之隔板時，相較於比
較例 6、7 而言，電容維持率更高。可認為係因藉由雙層
化，可在維持操作性之下，使負極面側表面帶有更多之細
孔，而提高了 Li 離子移動性之故。

[0117] 又，由單層疊層電池組評估結果，可確認使
用由本發明之多孔質聚醯亞胺膜所構成之隔板時，相較於
PE 系之隔板而言，電容維持率及耐熱性良好，且相較於
纖維素系之隔板而言，電容維持率亦為同等以上，於壓碎
試驗中具有優越性。

申請專利範圍

1.一種多孔質聚醯亞胺膜之製造方法，其係具有：

使用含有(A1)聚醯胺酸或聚醯亞胺、及(B1)微粒子，且(A1)與(B1)之體積比為 $(19:81 \sim 45:65)$ 之第一清漆，於基板上使第一未燒成複合膜成膜的第一未燒成複合膜成膜步驟、

使用含有(A2)聚醯胺酸或聚醯亞胺、及(B2)微粒子，(A2)與(B2)之體積比為 $20:80 \sim 50:50$ ，且相較於前述第一清漆，微粒子含有比率更低之第二清漆，於前述第一未燒成複合膜上使第二未燒成複合膜成膜之第二未燒成複合膜成膜步驟、

燒成由前述第一未燒成複合膜及前述第二未燒成複合膜所構成之未燒成複合膜，得到聚醯亞胺-微粒子複合膜之燒成步驟、與

自前述聚醯亞胺-微粒子複合膜中去除微粒子之微粒子去除步驟。

2.一種多孔質聚醯亞胺膜，其係以如請求項 1 之方法所製造。

3.一種隔板，其係由如請求項 2 之多孔質聚醯亞胺膜所構成。

4.一種蓄電池，其係於負極與正極之間，配置電解液及如請求項 3 之隔板，前述隔板之於前述燒成步驟中為基板側之面，係配置於前述負極側。

5.一種未燒成複合膜之製造方法，其係具有：

使用含有(A1)聚醯胺酸或聚醯亞胺、及(B1)微粒子，且(A1)與(B1)之體積比為 19：81～45：65 之第一清漆，於基板上使第一未燒成複合膜成膜的第一未燒成複合膜成膜步驟、與

使用含有(A2)聚醯胺酸或聚醯亞胺、及(B2)微粒子，(A2)與(B2)之體積比為 20：80～50：50，且相較於前述第一清漆，微粒子含有比率更低之第二清漆，於前述第一未燒成複合膜上使第二未燒成複合膜成膜之第二未燒成複合膜成膜步驟。

6.一種聚醯亞胺-微粒子複合膜之製造方法，其係具有燒成以如請求項 5 之方法所製造之未燒成複合膜的燒成步驟。

圖式

圖 1

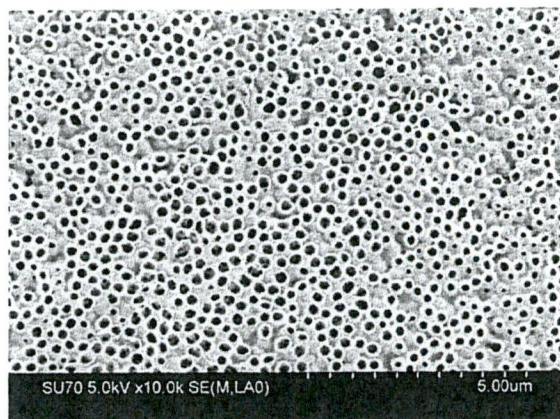


圖 2

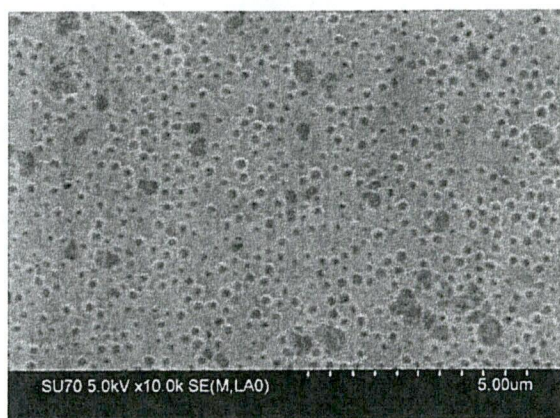


圖 3

