[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680025839.4

[51] Int. Cl.
C08J 9/28 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
H01G 9/02 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 7 月 16 日

[11] 公开号 CN 101223221A

[22] 申请日 2006.5.15
[21] 申请号 200680025839.4
[30] 优先权
[32] 2005. 5.20 [33] JP [31] 147665/2005
[86] 国际申请 PCT/JP2006/310076 2006.5.15
[87] 国际公布 WO2006/123798 日 2006.11.23
[85] 进入国家阶段日期 2008.1.15
[71] 申请人 住友化学株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 佐藤裕之 筱原泰雄 铃木丰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴 娟 李平英

权利要求书 1 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

多孔膜和层合多孔膜

[57] 摘要

本发明提供多孔膜，其特征在于：含有热分解起始温度为 200℃以上的聚合物及其原料单体，该原料单体的比例是该聚合物及其原料单体总重量的 0.05％重量以上、5％重量以下；本发明还提供上述多孔膜和含有热塑性树脂的多孔膜层合而成的层合多孔膜。

1．多孔膜，其含有热分解起始温度为200℃以上的聚合物及其原料单体，该原料单体的比例是该聚合物和该原料单体总重量的0.05%重量以上、5%重量以下。

2．权利要求1的多孔膜，其中，热分解起始温度为200℃以上的聚合物是含氮芳族聚合物。

3．权利要求1的多孔膜，该多孔膜进一步含有有机粉末和/或无机粉末。

4．层合多孔膜，该层合多孔膜是权利要求1-3中任意一项的多孔膜与含有热塑性树脂的多孔膜层合而成的。

5．权利要求4的层合多孔膜，其中，无孔化温度低于180℃。

6．隔离物，该隔离物含有权利要求1-3中任一项的多孔膜。

7．隔离物，该隔离物含有权利要求4的层合多孔膜。

8．权利要求6的隔离物，其中，空孔率为20%体积以上、90%体积以下。

9．权利要求6的隔离物，其中，Gurley法透气度为20秒/100 cc以上至2000秒/100 cc。

10．电池，该电池具有权利要求6的隔离物。

11．电容，该电容具有权利要求6的隔离物。

多孔膜和层合多孔膜

技术领域

本发明涉及多孔膜和层合多孔膜。更具体地说，涉及在隔离物中使用的多孔膜和层合多孔膜。

背景技术

多孔膜和层合多孔膜用作在电池、电容等中使用的隔离物。电池包含正极、负极等电极，电解液和隔离物。隔离物要求高耐热性，作为具有高耐热性的隔离物，有人提出了一种以聚酰亚胺树脂为主要成分的隔离物(日本特开昭 62-37871 号公报)。

发明内容

但是，具有现有技术的隔离物的电池和电容长期保存稳定性不足。

本发明的目的在于提供可获得长期保存稳定性良好的电池和电容、可给出具有高耐热性的隔离物的多孔膜和层合多孔膜。

本发明人为解决上述课题进行了深入的研究，结果完成了本发明。

本发明提供下述薄膜、隔离物、电池和电容。

<1> 多孔膜，其特征在于：含有热分解起始温度为 200℃以上的聚合物及其原料单体，该原料单体的比例是该聚合物和该原料单体总重量的 0.05%重量以上、5%重量以下。

<2> 上述多孔膜，其中，热分解起始温度为 200℃以上的聚合物是含氮芳族聚合物。

<3> 上述<1>或<2>的多孔膜，该多孔膜进一步含有有机粉末和/

或无机粉末。

<4> 层合多孔膜，该层合多孔膜是上述任意一项的多孔膜与含有热塑性树脂的多孔膜层合而成的。

<5> 上述层合多孔膜，其中，无孔化温度低于 180℃。

<6> 隔离物，其特征在于：该隔离物含有上述任一项的多孔膜。

<7> 隔离物，其特征在于：该隔离物含有上述任一项的层合多孔膜。

<8> 上述任一项的隔离物，其中，空孔率为 20%体积以上、90%体积以下。

<9> 上述任一项的隔离物，其中，Gurley 法透气度为 20 秒/100 cc 以上、2000 秒/100 cc。

<10> 电池，其特征在于：该电池具有上述任一项的隔离物。

<11> 电容，其特征在于：该电容具有上述任一项的隔离物。

实施发明的最佳方式

以下对本发明进行详细说明。

本发明的多孔膜的特征在于：含有热分解起始温度为 200℃以上的聚合物及其原料单体，该原料单体的比例为该聚合物和该原料单体总重量的 0.05%重量以上、5%重量以下。该原料单体的比例优选为上述总重量的 0.08%重量以上、1%重量以下，进一步优选 0.1%重量以上、0.5%重量以下。该原料单体的比例超过上述总重量的 5%重量，则具有含多孔膜的隔离物的电池和电容的长期保存稳定性有降低的趋势，不优选。另外，该原料单体的比例低于上述总重量的 0.05%重量，则在制备具有含多孔膜的隔离物的电池和电容时，隔离物与电极的贴合性有不足的趋势，不优选。

热分解起始温度为 200℃以上的聚合物例如有：聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯等含氧芳族聚合物、后述的含氮芳族聚合物等。聚对苯二甲酸乙二醇酯是使用乙

二醇和对苯二甲酸作为原料单体，将它们缩聚获得的，聚对苯二甲酸丁二醇酯是使用丁二醇和对苯二甲酸作为原料单体，将它们缩聚获得的，聚间苯二甲酸乙二醇酯是使用乙二醇和间苯二甲酸作为原料单体，将它们缩聚获得的。作为原料单体，也可以使用对苯二甲酰二氯代替对苯二甲酸，使用间苯二甲酰二氯代替间苯二甲酸。

上述聚合物的热分解起始温度更优选220℃以上，进一步优选300℃以上。热分解起始温度低于 200℃，则在将含有本发明的多孔膜的隔离物用于电池时，在电池短路等导致电池内部温度升高时，有时无法保持电池的绝缘性。从操作性的角度考虑，上述热分解起始温度为200℃以上的聚合物中，优选以下含氮芳族聚合物。

从进一步提高具有含本发明的多孔膜的隔离物的电池和电容的长期保存稳定性角度考虑，含氮芳族聚合物优选含有酰胺酰亚胺基的芳族聚合物、含有酰亚胺基的芳族聚合物、含有酯基和酰亚胺基的芳族聚合物、含有酯基和酰胺基的芳族聚合物，其中更优选芳族聚酰胺酰亚胺、芳族聚酰亚胺、芳族聚酯酰胺。

上述含氮芳族聚合物的数均分子量为2000以上，优选5000以上、50000以下。该聚合物的数均分子量低于2000，则本发明的多孔膜的强度有时会降低，具有含该多孔膜的隔离物的电池和电容在安全性上有时会出现问题。另外，该聚合物的数均分子量超过50000时，在溶解于后述的极性有机溶剂时溶解性有时不足。

上述芳族聚酰胺酰亚胺有：使用芳族二羧酸和芳族二异氰酸酯作为原料单体将它们缩聚所得者、使用芳族二酸酐和芳族二异氰酸酯作为原料单体将它们缩聚所得者。芳族二羧酸的具体例子有间苯二甲酸、对苯二甲酸等。芳族二酸酐的具体例子有偏苯三酸酐等。芳族二异氰酸酯的具体例子有：4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、邻甲苯二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯等。

上述芳族聚酰亚胺有：使用芳族二酸酐和二胺作为原料单体将它

们缩聚所得者。芳族二酸酐的具体例子有：均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2'-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐等。二胺的具体例子有氧联二苯胺、对苯二胺、二苯甲酮二胺、3,3'-亚甲基二苯胺、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基苯砜(benzosulfone)等。

上述芳族聚酯酰胺有：使用芳族羧酰氯和芳族胺作为原料单体将它们缩聚所得者、使用芳族醇和芳族胺将它们缩聚所得者。

本发明的多孔膜优选进一步含有例如后述的含高分子的有机粉末和/或例如后述的含金属盐的无机粉末。这种情况下，通过改变有机粉末和/或无机粉末的添加量，可以控制所得多孔膜的空孔率。从保持多孔膜的强度特性和平滑性的角度考虑，该有机粉末和无机粉末的粒径优选初级颗粒的平均粒径为 1.0 μm 以下，从操作性的角度考虑，优选为 0.01 μm 以上。从保持多孔膜的强度特性的角度考虑，该有机粉末和/或无机粉末的添加量相对于多孔膜的总重量优选为 20%重量以上、95%重量以下，进一步优选 30%重量以上、91%重量以下。该有机粉末和/或无机粉末的形状例如有球状、棒状等，优选为球状。

上述有机粉末例如有含有苯乙烯、乙烯基酮、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸甲酯等的均聚或两种以上的共聚物，聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏氟乙烯等氟类树脂；三聚氰胺树脂；尿素树脂；聚烯烃；聚甲基丙烯酸酯等有机物的粉末。该有机粉末可以单独使用，也可以将两种以上混合使用。从化学稳定性的角度考虑，这些有机粉末中优选聚四氟乙烯。

上述无机粉末例如有含有金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐等无机物的粉末，具体的例子有：含氧化铝、氧化硅、二氧化钛或碳酸钙等的粉末。该无机粉末可以单独使用，也可以将两种以上混合使用。从化学稳定性的角度考虑，这些无机粉末优选氧化铝。

本发明是上述多孔膜和含有热塑性树脂的多孔膜层合而成的层合多孔膜。该热塑性树脂优选使用低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线性聚乙烯等聚乙烯，或者它们的低分子量蜡成分，或者聚丙烯等聚烯烃。这些聚烯烃可以两种以上混合使用。

本发明的层合多孔膜优选无孔化温度低于 180℃。此时的无孔化温度是指由于层合多孔膜的孔封闭，在电池和电容中，离子和/或电子实质上无法在电极间移动的温度。

本发明的隔离物的特征在于：含有上述本发明的多孔膜或上述本发明的层合多孔膜。

本发明的隔离物的空孔率优选 20%体积以上、90%体积以下，进一步优选 30%体积以上、80%体积以下。该空孔率低于 20%体积，则隔离物的离子透过性和/或电解液浸透性有时会降低，所得电池和电容的负荷特性或循环利用性等性能有时会降低。该空孔率超过 90%体积，则隔离物的强度有时会降低，所得电池和电容的绝缘性有时无法保持。该空孔率可通过后述的方法求出。

本发明的隔离物的 Gurley 法透气度优选 20 秒/100 cc 以上至 2000 秒/100 cc。该透气度低于 20 秒/100 cc，则隔离物的强度有时会降低，所得电池和电容的绝缘性有时无法保持。该透气度超过 2000 秒/100 cc，则隔离物的离子透过性和/或电解液浸透性有时会降低，所得电池和电容的负荷特性或循环利用性等性能有时会降低。Gurley 法透气度可通过后述方法求出。

上述隔离物的厚度优选 5 μm 以上、100 μm 以下，更优选 5 μm 以上、50 μm 以下，进一步优选 5 μm 以上、30 μm 以下。该厚度低于 5 μm，则隔离物的强度降低，有时会应用困难。

该厚度超过 100 μm，则隔离物的体积增加，所得电池和电容的电容量有减小的趋势。

本发明的层合多孔膜可以是至少一层本发明的多孔膜与至少一层含有热塑性树脂的多孔膜相接层合的，也可以是各个层两层以上层

合的。

下面，以制造含有含氮芳族聚合物及其原料单体的多孔膜为例，对制造本发明的多孔膜的方法进行说明。

本发明的含氮芳族聚合物可通过使两种以上上述原料单体缩聚获得。原料单体也包括存在于原料单体中的杂质。该杂质有：1)原料单体被氧、水分等改性者，2) 调节原料单体时所使用的原料等。这些杂质在不具有缩聚的结合部位时不进行缩聚，以原料单体的形式存在于所得多孔膜中。原料单体中的杂质量优选 0.05%重量以上、低于 5%重量，更优选 0.08%重量以上、低于 1%重量。另外，在原料单体间缩聚的反应性低时，原料单体也不发生反应，存在于多孔膜中。

本发明的含氮芳族聚合物的数均聚合度可通过缩聚时使用的一种原料单体与另一种原料单体的使用摩尔比进行控制。此时，优选一种原料单体相对于另一种原料单体稍微过剩。即，通过使一种原料单体的摩尔数相对于另一种原料单体的摩尔数过剩，可以控制多孔膜中的原料单体量，还可以控制数均分子量。理论上，目标数均分子量(n)与使用摩尔比(d)之间有下式(1)的关系成立，使用摩尔比(d)增大则数均分子量(n)减小，结果聚合物中的原料单体浓度有增高的趋势。该使用摩尔比优选为 1.01 以上、1.05 以下，更优选 1.02 以上、1.04 以下。

$$d=(n+1)/n \qquad (1)$$

本发明的多孔膜通过例如包括下述(a)-(e)步骤的方法制备。

(a) 将含氮芳族聚合物及其原料单体溶解于极性有机溶剂中，制备含有含氮芳族聚合物及其原料单体的溶液；

(b) 将步骤(a)中得到的溶液涂在基材的表面，形成涂膜；

(c) 使含氮芳族聚合物及其原料单体从步骤(b)中得到的涂膜中析出，得到湿润涂膜；

(d) 将步骤(c)中得到的湿润涂膜从基材上剥离，除去湿润涂膜中所含的极性有机溶剂；

(e) 将步骤(d)中得到的除去了极性有机溶剂后的涂膜进行干燥，获得多孔膜。

步骤(a)中，溶液中含氮芳族聚合物及其原料单体的浓度优选 0.5%重量-80%重量。该浓度低于 0.5%重量，则所得多孔膜的强度有时会不足，所得电池等的绝缘性有时无法保持。该浓度超过 80%重量，则溶液粘度升高且失去流动性，有时会出现在涂布等制造方面不优选的情况。另外，极性有机溶剂例如有极性酰胺类溶剂或极性尿素类溶剂。该极性酰胺类溶剂有：N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等。该极性尿素类溶剂有 N,N,N',N'-四甲基脲等。其中，从化学稳定性角度考虑，优选 N-甲基-2-吡咯烷酮。

步骤(b)中，将步骤(a)所得的溶液涂在基膜、钢带、辊、转鼓等基材的表面，形成涂膜，基膜使用例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、对表面进行脱膜处理的纸等。另外，钢带优选使用将其表面进行了镜面加工的具有耐腐蚀性的钢带。辊或转鼓优选使用将其表面进行了镜面加工的具有耐腐蚀性的辊或转鼓。涂布方法例如有刀、刮板、棒、凹版、模头等涂布方法。棒、刀等涂布简便，但工业上优选具有溶液不与外界大气接触的结构的模头涂布。

步骤(c)中，使含氮芳族聚合物及其原料单体由步骤(b)中得到的涂膜中析出，得到湿润涂膜。由于湿润涂膜是多孔的，因此该析出方法具体优选以下的 1)、2)。

1) 将步骤(b)所得的涂膜放置在优选控制在 20℃以上的温度、规定湿度的气氛中，使含氮芳族聚合物及其原料单体析出，获得湿润涂膜的方法。

2) 将步骤(b)所得的涂膜浸泡在贫溶剂(不溶解含氮芳族聚合物的溶剂)中，使含氮芳族聚合物及其原料单体析出，获得湿润涂膜的方法。

上述 1)中的控制在规定湿度的气氛可以是相对湿度 5%以下的干燥气氛，也可以是相对湿度为 30%-95%的湿润气氛。

步骤(d)中，除去步骤(c)所得的湿润涂膜中含有的极性有机溶剂。

该除去方法具体有以下的 1')或 2')。

1') 通过将湿润涂膜与可溶解上述极性有机溶剂的水、水溶液或醇溶液等的溶剂接触来除去极性有机溶剂的方法。

2') 通过对湿润涂膜加热除去极性有机溶剂的方法。

方法 1')中，使用水时，优选使用金属离子减少的离子交换水。方法 2')中，加热温度优选低于熔融温度或低于分解温度。除去优选完全除去极性有机溶剂，也可以残留部分极性有机溶剂。在步骤(a)中，方法 1')可以在极性有机溶剂中除去作为添加剂含有的无机盐类、缩聚时作为副产物产生的无机盐类，因此优选。

步骤(e)中，将步骤(d)所得的湿润涂膜以优选低于熔融温度或低于分解温度的温度干燥，可获得本发明的多孔膜。

为了使本发明的多孔膜中含有有机粉末和/或无机粉末，步骤(a)中，将上述有机粉末和/或无机粉末添加到含有含氮芳族聚合物及其原料单体的溶液中，使其分散即可。分散装置有压力式分散机(Gorlin homogenizer、nanomizer)等。

下面，对于制备本发明的层合多孔膜的方法进行说明。

含有热塑性树脂的多孔膜的制备方法例如可根据日本特开 2003-105120 所公开的方法等制备。

本发明的层合多孔膜例如可通过包含下述(f)-(j)的步骤的方法制备。

(f) 将含氮芳族聚合物及其原料单体溶解于极性有机溶剂中，制备含有含氮芳族聚合物及其原料单体的溶液。

(g) 将步骤(f)中得到的溶液涂在含有热塑性树脂的多孔膜的表面，形成涂膜。

(h) 使含氮芳族聚合物及其原料单体从步骤(g)得到的涂膜中析出，形成湿润涂膜。

(i) 除去步骤(h)得到的湿润涂膜中所含的极性有机溶剂。

(j) 将步骤(i)得到的除去了极性有机溶剂后的涂膜进行干燥，获得

层合多孔膜。

步骤(f)可以与上述步骤(a)同样地实施。

步骤(g)除将步骤(f)所得的溶液涂在含有热塑性树脂的多孔膜上之外，可与上述步骤(b)同样实施。

步骤(h)可与上述步骤(c)同样地实施。

步骤(i)可与上述步骤(d)同样地实施。

步骤(j)可与上述步骤(e)同样地实施。

为了使本发明的层合多孔膜中含有有机粉末和/或无机粉末，在步骤(f)中，将上述有机粉末和/或无机粉末添加到含有含氮芳族聚合物及其原料单体的溶液中，使其分散即可。分散装置有压力式分散机(Gorlin homogenizer、nanomizer)等。

本发明还涉及具有上述本发明的隔离物的电池。

下面，以锂二次电池作为该电池的例子，对具有本发明的隔离物的电池进行说明。

锂二次电池例如可采用日本特开 2002-054394 号公报中所公开的公知技术。即，可以将在正极集电器上涂布正极电极混合料形成的正极片、在负极集电器上涂布负极电极混合料形成的负极片、以及将本发明的隔离物层合和卷绕获得的电极组装入电池壳内，使其浸透含有含电解质的非水系有机溶剂的电解液而制造。

作为上述电极组的形状，例如可以是将该电极组沿着与卷绕的轴成垂直方向切断时的截面为圆形、椭圆形、长方形、去角的长方形等形状。电池的形状例如有纸形、硬币形、圆筒形、方形等形状。

上述正极片通常使用将含有正极活性材料、导电材料和粘合剂的正极电极混合料涂布在正极集电器上所得者。正极电极混合料中优选含有可掺杂·脱掺杂锂离子的材料作为正极活性材料，含有碳材料作为导电材料，含有热塑性树脂作为粘合剂。

上述正极活性材料具体可例举含有至少一种 V、Mn、Fe、Co、Ni 等过渡金属的锂复合氧化物，从平均放电电势高的角度考虑，优选

将钴酸锂、镍酸锂、镍酸锂中镍的一部分置换为 Mn 等其它元素所得的物质等以 α-$NaFeO_2$ 型结构为母体的复合氧化物，以锂锰尖晶石等尖晶石型结构为母体的复合氧化物。

上述粘合剂可例举热塑性树脂，具体有：聚偏氟乙烯、偏氟乙烯的共聚物、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚的共聚物、乙烯-四氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、热塑性聚酰亚胺、羧甲基纤维素、聚乙烯、聚丙烯等。

上述导电材料可例举碳材料，具体有天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑等，可以将它们两种以上混合使用。

上述正极集电器可例举 Al、不锈钢等，从质量轻、价格便宜、加工容易的角度考虑，优选 Al。

在正极集电器上涂布上述正极电极混合料的方法可以是：加压成型的方法；使用溶剂等将正极电极混合料制成糊状涂布在正极集电器上并干燥，然后压合的方法等。

上述负极片可以使用将含有可掺杂·脱掺杂锂离子的材料的负极电极混合料涂布在集电器上所得者，或者使用锂金属、锂合金等，可掺杂·脱掺杂锂离子的材料具体有：天然石墨、人造石墨、焦炭类、炭黑、热解碳类、碳纤维、有机高分子化合物焙烧物等碳材料，还可以使用以比正极低的电势即可以进行锂离子的掺杂·脱掺杂的氧化物、硫化物等硫属化合物。从电势平坦性高、平均放电电势低等角度考虑，碳材料优选以天然石墨、人造石墨等石墨为主要成分的碳材料。碳材料的形状例如可以是天然石墨的薄片状、中间相碳微珠的球状、石墨化碳纤维的纤维状、或微粉末的聚集物等任意形式。

上述的电解液不含有后述的碳酸亚乙酯时，如果使用含有聚碳酸亚乙酯的负极电极混合料，则所得电池的循环利用特性和大电流放电特性有时会提高，优选。

上述负极电极混合料中可根据需要含有粘合剂。粘合剂可例举热

塑性树脂，具体有聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯的共聚物、热塑性聚酰亚胺、羧甲基纤维素、聚乙烯、聚丙烯等。

作为负极电极混合料中含有的、可掺杂·脱掺杂锂离子的材料使用的氧化物、硫化物等硫属化合物有：以元素周期表第 13、14、15 族的元素为主体的结晶或非晶氧化物、硫化物等硫属化合物，具体有以锡氧化物为主体的非晶化合物等。其中可根据需要添加作为导电材料的碳材料、作为粘合剂的热塑性树脂。

上述负极片中使用的负极集电器有：Cu、Ni、不锈钢等，从难以与锂形成合金、容易加工成薄膜的角度考虑，优选 Cu。

该负极集电器上涂布负极电极混合料的方法与正极的情形相同，有加压成型的方法；使用溶剂等制成糊状涂布在集电器上并干燥，然后压合的方法等。

上述电解液可以使用例如将锂盐溶解于有机溶剂所得的电解液。锂盐有：$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$Li_2B_{10}Cl_{10}$、低级脂族羧酸锂盐、$LiAlCl_4$等，可以使用它们的两种以上的混合物。锂盐优选使用其中含有氟的、含有选自 $LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$和 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 的至少一种。

上述电解液中使用的有机溶剂例如有：碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯、4-三氟甲基-1,3-二氧杂戊环-2-酮、1,2-二(甲氧基羰基氧基)乙烷等碳酸酯类；1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷、五氟丙基甲基醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲基醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等醚类；甲酸甲酯、乙酸甲酯、γ-丁内酯等酯类；乙腈、丁腈等腈类；N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺类；3-甲基-2-噁唑烷酮等氨基甲酸酯类；环丁砜、二甲基亚砜、1,3-丙磺酸内酯等含硫化合物，或者上述有机溶剂中导入了氟取代基的化合物，也可以将其中的两种以上混合使用。

其中，优选含有碳酸酯类的混合溶剂，进一步优选环状碳酸酯和非环状碳酸酯的混合溶剂、或者环状碳酸酯与醚类的混合溶剂。作为环状碳酸酯和非环状碳酸酯的混合溶剂，当从工作温度范围广、负荷特性优异的角度考虑，使用天然石墨、人造石墨等石墨材料作为负极电极混合料中含有的可掺杂·脱掺杂锂离子的材料时，从难分解性的角度考虑，优选含有碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸乙基甲基酯的混合溶剂。环状碳酸酯有碳酸亚乙酯，非环状碳酸酯有碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯。

本发明还涉及具有上述本发明的隔离物的电容。具有本发明的隔离物的电容例如可采用日本特开 2000-106327 号公报所公开的公知技术制备。

双电荷层电容是含有电极、隔离物和电解液，溶解于电解液中的电解质吸附在电极上，在电解质和电极之间形成的界面(双电荷层)储存电能的装置。

电极使用碳材料，可以使用活性碳、炭黑、多并苯等，通常可以使用将椰壳等原料进行炭化、活化得到的具有以微孔(细孔直径 20 埃以下)为主体的细孔的活性炭。活性炭的总细孔容积通常低于 0.95 ml/g，优选 0.5 ml/g 以上、0.93 ml/g 以下。总细孔容积低于 0.95 ml/g，则单位体积的静电容量提高，因此优选。

通常粉碎至平均粒径为 50 μm 以下、优选 30 μm 以下、尤其优选 10 μm 以下。将活性炭微细粉碎，则电极的堆密度提高，可以使内部电阻降低。

几乎不含有碱金属成分和碱土金属成分(例如 100 ppm 以下)的活性炭没有由该金属成分导致的极化，可以提供较多的双电荷层，因此适合作为电极使用。

通常，为了容易成型为电极，电极中进一步含有粘合剂、导电剂等。

电极的制造方法通常是在集电器上成型含有活性炭、粘合剂、导

电剂等的混合物。具体来说，例如有：在活性碳、粘合剂、导电剂等中加入溶剂，将所得混合浆体通过刮涂法等涂布或浸泡在集电器上并干燥的方法；或者在活性炭、粘合剂、导电剂等中添加溶剂，混炼成型，干燥，将所得片材经由导电性粘合剂等与集电器表面接合，然后加压和热处理干燥的方法；将含有活性炭、粘合剂、导电剂和液状润滑剂等的混合物在集电器上成型，然后除去液状润滑剂，接着，将所得片状的成型物进行单轴或多轴拉伸处理的方法等。

将电极成型为片状时，其厚度为 50-1000 μm 左右。

电容的电极中所使用的上述集电器的材料有：例如通过等离子体喷射、氩弧喷射，在镍、铝、钛、铜、金、银、铂、铝合金、不锈钢等金属、碳材料、活性炭纤维上形成镍、铝、锌、铜、锡、铅或它们的合金所得者；使导电剂分散于橡胶、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)等树脂中形成的导电性薄膜等。特别优选质量轻、导电性优异、电化学稳定的铝。

电容的电极中使用的上述导电剂例如有：石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、与本发明不同的活性炭等导电性碳；天然石墨、热膨胀石墨、鳞状石墨、膨胀石墨等石墨类导电剂；气相生长碳纤维等碳纤维；铝、镍、铜、银、金、铂等金属微粒或金属纤维；氧化钌和氧化钛等导电性金属氧化物；聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、多并苯等导电性高分子。

从凭少量即可有效地提高导电性的角度考虑，特别优选碳黑、乙炔黑和科琴黑。

相对于 100 重量份活性炭，电极中的导电剂配合量通常为 5-50 重量份左右，优选 10-30 重量份左右。

电容的电极中使用的上述粘合剂例如有氟化合物的聚合物，氟化合物例如有：(甲基)丙烯酸氟化烷基(碳原子数 1-18)酯、(甲基)丙烯酸全氟烷基酯、(甲基)丙烯酸全氟烷基取代烷基酯、(甲基)丙烯酸全氟氧基烷基酯、巴豆酸氟化烷基(碳原子数 1-18)酯、马来酸和富马酸氟化

烷基(碳原子数 1-18)酯、衣康酸氟化烷基(碳原子数 1-18)酯、氟化烷基取代烯烃(碳原子数 2-10 左右、氟原子数 1-17 左右)、四氟乙烯、三氟乙烯、偏氟乙烯、六氟丙烯等。

除此之外还可以是不含氟原子但含有烯键式双键的单体的加聚物、淀粉、甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基羟基乙基纤维素、硝基纤维素等多糖类及其衍生物；酚醛树脂；三聚氰胺树脂；聚氨酯树脂；尿素树脂；聚酰亚胺树脂；聚酰胺酰亚胺树脂；石油沥青；煤沥青等。

粘合剂优选氟化合物的聚合物，特别优选四氟乙烯的聚合物聚四氟乙烯。粘合剂可以使用多种粘合剂。

相对于 100 重量份活性炭，电极中粘合剂的配合量通常为 0.5-30 重量份左右，优选 2-30 重量份左右。

溶解于电容的电解液中的电解质有无机电解质或有机电解质。无机电解质例如有硫酸、盐酸、高氯酸等酸，或氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化四烷基铵等碱，氯化钠、硫酸钠等盐等。无机电解质中，硫酸水溶液的稳定性优异，对于构成双电荷层电容的材料的腐蚀性低，因此优选。

无机电解质的浓度通常为 0.2-5 mol (电解质)/L (电解液)左右，优选 1-2 mol (电解质)/L (电解液)左右。如果浓度为 0.2-5 mol/L 左右，则可以确保电解液中的离子传导性。

无机电解质通常是与水混合，以电解液的形式使用。

有机电解质例如有 BO_3^{3-}、F^-、PF_6^-、BF_4^-、AsF_6^-、SbF_6^-、ClO_4^-、AlF_4^-、$AlCl_4^-$、TaF_6^-、NbF_6^-、SiF_6^{2-}、CN^-、$F(HF)^{n-}$ (该式中，n 表示 1 以上、4 以下的数值)等无机阴离子与后述的有机阳离子的组合，后述有机阴离子与有机阳离子的组合，有机阴离子与锂离子、钠离子、钾离子、氢离子等无机阳离子的组合。

有机阳离子为阳离子性有机化合物，例如有有机季铵阳离子、有机季鏻阳离子等。

有机季铵阳离子是选自烷基(碳原子数 1-20)、环烷基(碳原子数 6-20)、芳基(碳原子数 6-20)和芳烷基(碳原子数 7-20)的烃基被氮原子取代的季铵阳离子，有机季鏻阳离子是与上述同样的烃基被磷原子取代的季鏻阳离子。

被取代的烃基中可以结合羟基、氨基、硝基、氰基、羧基、醚基、醛基等。

有机阳离子中优选有机季铵阳离子，其中优选咪唑鎓阳离子，尤其是 1-乙基-3-甲基咪唑鎓(EMI^+)的单位体积静电容量有增加的趋势，因此优选。

有机阴离子是含有可具有取代基的烃基的阴离子，例如有选自 $N(SO_2R_f)^{2-}$、$C(SO_2R_f)^{3-}$、R_fCOO^-和 R_fSO^{3-}(R_f表示碳原子数 1-12 的全氟烷基)的阴离子，以及由下式所示的有机酸(羧酸、有机磺酸、有机磷酸)或酚除去活性氢原子所得的阴离子等。

阴离子优选无机阴离子，特别优选 BF_4^-、AsF_6^-、SbF_6^-，其中特别是 BF_4^-的静电容量有提高的趋势，因此优选。

电解液中含有的有机极性溶剂是以选自碳酸酯类、内酯类和亚砜类的至少一种作为主要成分的溶剂，优选以选自碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、环丁砜、3-甲基环丁砜、乙腈、碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、γ-丁内酯、乙二醇和碳酸二乙酯的至少一种为主要成分的溶剂。

尤其优选以选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、γ-丁内酯、环丁砜的至少一种作为主要成分的溶剂。这里，“作为主要成分”是指溶剂中，该化合物占 50%重量以上，优选 70%重量以上，上述有机极性溶剂的含量越高，则越可以提高电容的长期耐久性和工作电压。

溶解电解质的有机极性溶剂可以是不同的两种以上溶剂的混合物。

使用上述电容的电极、电解液以及本发明的隔离物制备电容的方法例如是：将一对片状电极经由本发明的隔离物卷绕，制作电极组，

使该电极组浸透电解液，装入带底的圆筒形壳中进行制备的方法；或者将矩形的电极和矩形的本发明的隔离物交互层合，制作电极组，使该电极组浸透电解液，装入带底的方形壳中进行制备的方法。

下面，通过实施例进一步具体说明本发明，但本发明并不受这些实施例的限定。实施例和比较例中的试验、评价如下进行。

(1) 原料单体量的测定

将所得多孔膜溶解于二甲基乙酰胺中，制成含有规定浓度的含氮芳族聚合物及其原料单体的溶液，使用凝胶渗透色谱(GPC)测定装置、通过校正曲线法对原料单体的%重量进行定量。

(2) 空孔率

将所得多孔膜和层合多孔膜的样品切取边长为 10 cm 的正方形，测定重量 W (g)和厚度 D (cm)。求出样品中各层的重量(Wi)，由 Wi 与各层材料的真比重(g/cm^3)求出各层的体积，由式(2)求出空孔率(%体积)。

空孔率(%体积)=100×{1-(W1/真比重 1+W2/真比重 2+…+Wn/真比重 n)/(10×10×D) } (2)

(3) Gurley 法透气度的测定

对于所得多孔膜或层合多孔膜，根据 JIS P8117，通过株式会社安田精机制作所制造的数字计时器式 Gurley 透气度测定仪进行测定。

(4) 厚度测定

所得多孔膜或层合多孔膜的厚度按照 JISK7130 (1992)进行测定。

(5) 使用所得隔离物制备的锂二次电池的长期保存稳定性评价

(5-1) 正极片的制作

将羧甲基纤维素、聚四氟乙烯、乙炔黑、作为正极活性材料的钴酸锂粉末和水分散混炼，得到正极用的电极混合料的糊料。该糊料中含有的各成分的重量比是羧甲基纤维素:聚四氟乙烯:乙炔黑:钴酸锂粉末:水的重量比为 0.75:4.55:2.7:92:45。该糊料涂布在作为正极集电器的

厚 20 μm 的 Al 箔两面的规定部分，干燥、辊压、切开，得到正极片。未涂布正极电极混合料的部分的 Al 箔的长度是 1.5 cm，在该未涂布的部分电阻焊接铝导线。

(5-2) 负极片的制备

将羧甲基纤维素、天然石墨、人造石墨和水分散混炼，得到负极电极混合料的糊料。该糊料中所含的各成分的重量比按照羧甲基纤维素:天然石墨:人造石墨:水的重量比为 2.0:58.8:39.2:122.8。将该糊料涂布在作为负极集电器的厚 12 μm 的 Cu 箔两面的规定部分，干燥、辊压、切开，得到负极片。未涂布负极电极混合料的部分的 Cu 箔长度为 1.5 cm，在未涂布的部分上电阻焊接镍导线。

(5-3) 圆筒电池的制备

将上述制备的正极片、负极片(未涂布负极电极混合料的部分：30 cm)和隔离物依照正极片、隔离物、负极片的顺序进行层合，使负极的未涂布电极混合料的部分处于最外围，由一端卷起，制成电极组。

将上述电极元件插入电池壳中，作为非水电解质溶液，在碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯以及碳酸乙基甲基酯的体积比为 16:10:74 的混合液中，再以 1mol/l 溶解 $LiPF_6$，将上述电极元件浸于所得液体中，使用兼作正极端子的电池盖经由密封圈盖上电池盖，密封，得到 18650 规格的圆筒形电池。另外，使用本发明的层合多孔膜作为隔离物时，使正极片与本发明的多孔膜一侧相接，且使负极片与含有热塑性树脂的多孔膜一侧相接进行层合。

(5-4) 试验方法

将上述所得到的圆筒电池进行规定的老化处理，使其显现初期特性，然后测定 1 C 下的放电容量，用 4.2V 进行满充电，然后在 60℃的恒温槽内保存 4 周。4 周后取出的电池冷却至室温，然后再次测定 1 C 下的放电容量。将该值相对于保存前放电容量的百分率定义为恢复率，作为长期保存稳定性的指标。

(5-5) 正极片与隔离物的贴合性评价

在将正极片与隔离物层合的状态下由正极片一侧施加压力，只取出隔离物，测定由此产生的最大静摩擦力(kgf)，由此对正极片与隔离物的贴合性进行评价。

(6) 由所得隔离物制备的锂二次电池的安全性评价

(6-1) 电池的制备

用与上述长期保存稳定性评价中记载的方法同样的方法制备圆筒电池。

(6-2) 试验方法

实施以下试验作为安全性试验。将以恒电流恒电压下 4.3 V 充电 3 小时的 18650 规格圆筒电池固定在专用的架子上。插入油压式的钉子，将安装在试验机上的 Φ2.5 mm 的钉子以 5 mm/秒的速度向卷绕电极组的中心部落下，观察钉子贯穿电池壳时的状况。

实施例 1 (聚酰亚胺)

1．涂布浆体的制备

将 20 g 由 3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐(杂质含量为 3.3%重量)和 3,3'-二氨基二苯甲酮(杂质含量 3.8%重量)缩聚得到的产物溶解于 80 g N-甲基-2-吡咯烷酮中，向所得溶液中添加 20 g 氧化铝微细颗粒(日本 Aerosil 公司制备：氧化铝 C、平均粒径 0.013 μm)并混合，用 nanomizer 处理 3 次，将所得的浆体用 1000 目的金属网过滤，减压下脱泡后制成涂布浆体 A。

2．层合多孔膜的制备

在直径 550 mm、长度 350 mm 的转鼓上卷绕厚度 100 μm 的 PET 膜基材。在 PET 膜基材上卷绕厚度为 16 μm 的聚乙烯多孔膜。将聚乙烯多孔膜的一侧用胶带固定在转鼓上。在另一侧悬挂 0.6 kg 的重物以对基材施加均等的载荷。转鼓的最上部平行配置直径 25 mm 的不锈钢制涂布棒，使其与转鼓之间的空隙为 0.01 mm。旋转转鼓，使聚乙烯

多孔膜的用胶带固定一侧的端部位于转鼓与涂布棒之间，停止。一边将上述调节好的涂布浆体 A 供给涂布棒前面的聚乙烯多孔膜上，一边使转鼓以 0.5 rpm 旋转，涂布在聚乙烯多孔膜上。将聚乙烯多孔膜整体涂布，再旋转转鼓，同时以该状态在 23℃下、在湿度 50%的气氛下放置 10 分钟，使聚酰亚胺及其原料单体析出。在 100 μm 的 PET 膜基材和聚乙烯多孔膜上涂布涂布浆体 A，然后将其与析出的薄膜一体地从转鼓上取下，浸泡在离子交换水中，流动离子交换水冲洗 12 小时。清洗后，取出 PET 膜基材，将所得的湿润涂布膜由两面夹在聚酯布中间，再用芳族聚酰胺制的毡夹持，放置在厚度 3 mm 的铝平板上，从上面放置厚度 0.1 mm 的尼龙薄膜，其周围用密封材料密封，内部抽真空，同时在 70℃下干燥 6 小时，得到层合多孔膜。所得层合多孔膜的无孔化温度为 140℃。

3．多孔膜的制备

不卷绕聚乙烯多孔膜，在 PET 膜基材上涂布涂布浆体，除此之外与上述 2．同样地制备多孔膜。将所得多孔膜溶解于二甲基乙酰胺中，离心分离除去氧化铝，然后由所得溶液测定原料单体量，为 3%重量。另外，所得多孔膜的热分解温度为 380℃。

4．隔离物的评价

含有所得层合多孔膜的隔离物的厚度为 22 μm、空孔率为 45%体积、透气度为 720 秒/100 cc。使用该隔离物制备圆筒形锂二次电池，确定其长期保存稳定性，恢复率为 88.3%。

对该电池的安全性进行试验，在钉子贯穿时，截至达到最高温度有 5 分钟以上的时间温度缓慢升高。

5．与电极的贴合性

确定正极片与隔离物的贴合性时，最大静摩擦力为 1.0 kgf。

实施例 2 (聚酰胺酰亚胺)

1．涂布浆体的制备

将 2 g 由偏苯三酸酐(杂质含量为 0.31%重量)和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(杂质含量 0.37%重量)缩聚得到的产物溶解于 98 g N-甲基-2-吡咯烷酮中，向所得溶液中添加 10 g 氧化铝微细颗粒(日本 Aerosil 公司制备：氧化铝 C、平均粒径 0.013 μm)并混合，用 nanomizer 处理 3 次，将所得的浆体用 1000 目的金属网过滤，减压下脱泡后制成涂布浆体 B。

2．层合多孔膜的制备

平行配置不锈钢制涂布棒，使其 与转鼓之间的空隙为 0.015 mm，使用涂布浆体 B。除此之外与实施例 1 的 2．同样地得到层合多孔膜。所得层合多孔膜的无孔化温度为 140℃。

3．多孔膜的制备

不卷绕聚乙烯多孔膜，在 PET 膜基材上涂布涂布浆体，除此之外与上述 2．同样地制备多孔膜。将所得多孔膜溶解于二甲基乙酰胺中，离心分离除去氧化铝，然后由所得溶液测定原料单体量，为 0.3%重量。另外，所得多孔膜的热分解温度为 380℃。

4．隔离物的评价

含有所得层合多孔膜的隔离物的厚度为 21 μm、空孔率为 50%体积、透气度为 680 秒/100 cc。使用该隔离物制备圆筒形锂二次电池，确定其长期保存稳定性，恢复率为 91.0%。对该电池的安全性进行试验，在钉子贯穿时，截至达到最高温度有 5 分钟以上的时间温度缓慢升高。

5．与电极的贴合性

确定正极片与隔离物的贴合性时，最大静摩擦力为 0.9 kgf。

比较例 1 (聚酰亚胺)

1．涂布浆体的制备

将 20 g 由 3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐(杂质含量为 8.8%重量)和 3,3'-二氨基二苯甲酮(杂质含量 9.2%重量)缩聚得到的产物溶解于 80 g N-甲基-2-吡咯烷酮中，向所得溶液中添加 20 g 氧化铝微细颗粒(日本 Aerosil 公司制备：氧化铝 C、平均粒径 0.013 μm)并混合，用 nanomizer 处理 3 次，将所得的浆体用 1000 目的金属网过滤，减压下脱泡后制成涂布浆体 C。

2．层合多孔膜的制备

使用涂布浆体 C，除此之外与实施例 1 的 2．同样地得到层合多孔膜。所得层合多孔膜的无孔化温度为 140℃。

3．多孔膜的制备

不卷绕聚乙烯多孔膜，在 PET 膜基材上涂布涂布浆体，除此之外与上述 2．同样地制备多孔膜。将所得多孔膜溶解于二甲基乙酰胺中，离心分离除去氧化铝，然后由所得溶液测定原料单体量，为 8%重量。另外，所得多孔膜的热分解温度为 350℃。

4．隔离物的评价

含有所得层合多孔膜的隔离物的厚度为 22 μm、空孔率为 50%体积、透气度为 700 秒/100 cc。使用该隔离物制备圆筒形锂二次电池，确定其长期保存稳定性，恢复率为 75.5%。

5．与电极的贴合性

确定正极片与隔离物的贴合性时，最大静摩擦力为 1.1 kgf。

比较例 2 (聚酰亚胺)

1．涂布浆体的制备

将 20 g 由 3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐(杂质含量为 0.04%重量)和 3,3'-二氨基二苯甲酮(杂质含量 0.02%重量)缩聚得到的产物溶解于 80 g N-甲基-2-吡咯烷酮中，向所得溶液中添加 20 g 氧化铝微细颗粒

(日本 Aerosil 公司制备：氧化铝 C、平均粒径 0.013 μm)并混合，用 nanomizer 处理 3 次，将所得的浆体用 1000 目的金属网过滤，减压下脱泡后制成涂布浆体 D。

2．层合多孔膜的制备

使用涂布浆体 D，除此之外与实施例 1 的 2．同样地得到层合多孔膜。所得层合多孔膜的无孔化温度为 140℃。

3．多孔膜的制备

不卷绕聚乙烯多孔膜，在 PET 膜基材上涂布涂布浆体，除此之外与上述 2．同样地制备多孔膜。将所得多孔膜溶解于二甲基乙酰胺中，离心分离除去氧化铝，然后由所得溶液测定原料单体量，为 0.01%重量。另外，所得多孔膜的热分解温度为 350℃。

4．隔离物的评价

含有所得层合多孔膜的隔离物的厚度为 22 μm、空孔率为 50%体积、透气度为 650 秒/100 cc。使用该隔离物制备圆筒形锂二次电池，确定其长期保存稳定性，恢复率为 89.0%。

5．与电极的贴合性

确定正极片与隔离物的贴合性时，最大静摩擦力为 0.4 kgf。

使用含有本发明的多孔膜的隔离物和含有层合多孔膜的隔离物得到的电池和电容长期保存稳定性优异，因此本发明在工业上极为有用。