



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201145646 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：099144772

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : **H01M2/16 (2006.01)**

B32B5/22 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/24 日本

2009-292267

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：篠原泰雄 SHINOHARA, YASUO (JP)；屋鋪大三郎 YASHIKI, DAIZABURO (JP)；
佐藤裕之 SATO, HIROYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

層合薄膜及非水電解質蓄電池

(57)摘要

本發明係提供一種層合薄膜及非水電解質蓄電池。該層合薄膜係以具有遮斷功能之多孔質薄膜、含有板狀無機粒子及黏著劑之耐熱多孔質層與保護多孔質層之順序連接層合的層合薄膜。該非水電解質蓄電池係具有正極、負極、配置於該正極與該負極間之隔板及電解質的非水電解質蓄電池，該隔板為前述之層合薄膜。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201145646 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：099144772

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : **H01M2/16 (2006.01)**

B32B5/22 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/24 日本

2009-292267

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：篠原泰雄 SHINOHARA, YASUO (JP)；屋鋪大三郎 YASHIKI, DAIZABURO (JP)；
佐藤裕之 SATO, HIROYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

層合薄膜及非水電解質蓄電池

(57)摘要

本發明係提供一種層合薄膜及非水電解質蓄電池。該層合薄膜係以具有遮斷功能之多孔質薄膜、含有板狀無機粒子及黏著劑之耐熱多孔質層與保護多孔質層之順序連接層合的層合薄膜。該非水電解質蓄電池係具有正極、負極、配置於該正極與該負極間之隔板及電解質的非水電解質蓄電池，該隔板為前述之層合薄膜。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種層合薄膜及非水電解質蓄電池。本發明特別是作為隔板有用的層合薄膜及使用該薄膜作為隔板之非水電解質蓄電池。

【先前技術】

隔板為具有微細孔之薄膜。隔板係配置於鋰離子蓄電池、鋰聚合物蓄電池等之非水電解質蓄電池之正極與負極之間。非水電解質蓄電池係以正極薄片、隔板、負極薄片、隔板之順序重疊、捲取，使所得的電極群收容於電池箱後，將非水電解液注入電池箱內予以製造。

非水電解質蓄電池之隔板，企求具有因正極與負極間之短路等原因，於電池內流通異常電流時遮斷電流，阻止流入過大電流之功能、即遮斷功能。隔板於超過電池一般的使用溫度時，藉由阻塞微細孔以進行遮斷。於遮斷後，仍有電池內之溫度上昇的情形。隔板亦企求即使電池內之溫度上昇至一定程度之高溫為止，仍不會因該溫度而導致破膜，維持遮斷的狀態，換言之，具有高耐熱性。

習知的隔板，於專利文獻1中揭示，在至少具有遮斷功能之聚乙烯多孔質薄膜之一面上層合有含無機填充物之耐熱多孔質層的層合薄膜。具體而言，將在水中分散有無機填充物及作為黏著劑之聚乙烯醇的分散液塗佈於多孔質薄膜之表面上，藉由乾燥除去水，在聚乙烯多孔質薄膜上

層合耐熱多孔質層。

[習知技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開 2009-143060 號公報

【發明內容】

使用上述層合薄膜作為隔板，進行上述捲取處理時，由於薄片間之摩擦力大，故不易使正極薄片、隔板及負極薄片密接捲取。結果，引起所得的電池之放電容量的循環性等之電池特性降低。本發明之目的，係提供一種提供具有遮斷功能、耐熱性優異，且電池特性優異的非水電解質蓄電池作為隔板極為有用的層合薄膜。

本發明係提供下述之手段。

< 1 > 一種層合薄膜，其特徵為將具有遮斷功能之多孔質薄膜、含有板狀無機粒子及黏著劑之耐熱多孔質層及保護多孔質層依比順序連接層合者。

< 2 > 如 < 1 > 之層合薄膜，其中耐熱多孔質層係相對於板狀無機粒子及黏著劑之合計體積，含有 50 體積 % 以上、未達 100 體積 % 之比例之板狀無機粒子。

< 3 > 如 < 1 > 或 < 2 > 之層合薄膜，其中板狀無機粒子之長短徑比為 10 以上、100 以下。

< 4 > 如 < 1 > ~ < 3 > 中任一項之層合薄膜，其中保護多孔質層係由粒子所形成。

< 5 > 如 < 4 > 之層合薄膜，其中保護多孔質層係由平

均粒徑為 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 以下之粒子所形成。

< 6 > 如 < 1 > ~ < 5 > 中任一項之層合薄膜，其中保護多孔質層之空隙率為 30 體積 % 以上、80 體積 % 以下。

< 7 > 如 < 1 > ~ < 6 > 中任一項之層合薄膜，其中多孔質薄膜之厚度為 $13\mu\text{m}$ 以上、 $17\mu\text{m}$ 以下。

< 8 > 如 < 1 > ~ < 7 > 中任一項之層合薄膜，其中耐熱多孔質層之厚度為 $1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下。

< 9 > 如 < 1 > ~ < 8 > 中任一項之層合薄膜，其中保護多孔質層之厚度為 $0.02\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以下。

< 10 > 如 < 1 > ~ < 9 > 中任一項之層合薄膜，其係隔板。

< 11 > 一種非水電解質蓄電池，其係具有正極、負極、配置於該正極與該負極間之隔板及電解質之非水電解質蓄電池，其特徵為該隔板為 < 1 > ~ < 9 > 中任一項之層合薄膜。

< 12 > 如 < 11 > 之非水電解質蓄電池，其中層合薄膜之保護多孔質層被配置於正極側。

〔 為實施發明之形態 〕

本發明之層合薄膜，係將具有遮斷功能之多孔質薄膜、含有板狀無機粒子及黏著劑之耐熱多孔質層，及保護多孔質層依比順序連接所層合的層合薄膜。

< 多孔質薄膜 >

本發明之多孔質薄膜，具有遮斷功能。於非水電解質蓄電池中，為使多孔質薄膜具有遮斷功能，多孔質薄膜之材料，以在80℃～180℃下軟化的材料較佳。多孔質薄膜之材料，較佳者為聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴。就在更為低溫下軟化、被遮斷而言，以聚乙烯更佳。聚乙烯之具體例，如低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、線狀聚乙烯等之聚乙烯，例如分子量為100萬以上之超高分子量聚乙烯。為使多孔質薄膜之穿刺強度更高時，多孔質薄膜以含有超高分子量聚乙烯較佳。就製造多孔質薄膜而言，多孔質薄膜以含有由低分子量（重量平均分子量1萬以下）之聚烯烴所成的蠟較佳。

多孔質薄膜具有微細孔。該孔之尺寸（直徑）通常為3μm以下，較佳者為1μm以下。多孔質薄膜之空隙率，通常為30體積%以上、80體積%以下，較佳者為40體積%以上、70體積%以下。非水電解質蓄電池超過一般的使用溫度時，多孔質薄膜可藉由構成該物之材料的軟化，阻塞微細孔。

多孔質薄膜之空隙率，可藉由下述式（1）求得。

$$Pv_1(\%) = \{ (Va_1 - Vt_1) / Va_1 \} \times 100 \quad (1)$$

$Pv_1(\%)$ ：多孔質薄膜之空隙率（體積%）

Va_1 ：多孔質薄膜之表觀體積

Vt_1 ：多孔質薄膜之理論體積

此處， V_{a1} 可藉由多孔質薄膜之縱、橫及厚度之值求得， V_{t1} 可藉由多孔質薄膜之重量、構成材料之重量比例及構成材料之各真比重之值求得。

多孔質薄膜之厚度，通常為 $3\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下，較佳者為 $3\mu\text{m}$ 以上、 $25\mu\text{m}$ 以下，更佳者為 $13\mu\text{m}$ 以上、 $17\mu\text{m}$ 以下。藉由使多孔質薄膜之厚度為 $13\mu\text{m}$ 以上、 $17\mu\text{m}$ 以下，特別是可在不會損害多孔質薄膜之強度下，製得薄膜。

< 多孔質薄膜之製造方法 >

多孔質薄膜之製造方法，沒有特別的限制。例如，於日本特開平7-29563號公報中記載，在熱可塑性樹脂中加入可塑劑，形成薄膜後，使該可塑劑以適當的溶劑除去的方法，或於特開平7-304110號公報中記載，使用由藉由習知方法所製造的熱可塑性樹脂所成的薄膜，使該薄膜之構造性弱的非晶質部分進行選擇性延伸，形成微細孔的方法。

多孔質薄膜由含有超高分子量聚乙烯及重量平均分子量1萬以下之低分子量聚烯烴之聚烯烴系樹脂所形成時，就製造成本而言，以藉由下述所示之方法製造較佳。換言之，包含

- (1) 使超高分子量聚乙烯100重量份、重量平均分子量1萬以下之低分子量聚烯烴5~200重量份，與無機填充劑100~400重量份進行混練，製得聚烯烴系樹脂組成物的工程，

(2) 使前述聚烯烴系樹脂組成物成形，製得薄片的工程，

(3) 自以工程(2)所得的薄片除去無機填充劑之工程，

(4) 使以工程(3)所得的薄片延伸，製得多孔質薄膜之工程

的方法，或包含

(1) 使超高分子量聚乙烯100重量份、重量平均分子量1萬以下之低分子量聚烯烴5~200重量份，與無機填充劑100~400重量份進行混練，製得聚烯烴系樹脂組成物的工程，

(2) 使前述聚烯烴系樹脂組成物成形，製得薄片的工程，

(3) 使以工程(2)所得的薄片延伸，製得延伸薄片之工程，

(4) 自以工程(3)所得的延伸薄片除去無機填充劑，製得多孔質薄膜工程

的方法。就可使層合薄膜之遮斷溫度更低而言，以前者之方法、即除去薄片之無機填充劑後予以延伸，製得多孔質薄膜之方法較佳。

就多孔質薄膜之強度及鋰離子透過性而言，無機填充劑以平均粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以下較佳，以 $0.2\mu\text{m}$ 以下更佳。此處，無機填充劑之平均粒徑，係藉由使用雷射繞射式粒度分布測定裝置測定所決定的體積基準之 D_{50} 的值。

無機填充劑之例，如碳酸鈣、碳酸鎂、碳酸鋇、氧化

鋅、氧化鈣、氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鈣、硫酸鈣、矽酸、氧化鋅、氯化鈣、氯化鈉、硫酸鎂等。此等之無機填充劑，可藉由與酸或鹼溶液接觸而被溶解，自薄片或薄膜除去。為容易取得微細的粒徑者時，以碳酸鈣較佳。

聚烯烴系樹脂組成物之製造方法，沒有特別的限制。構成聚烯烴系樹脂或無機填充劑等之聚烯烴系樹脂組成物之材料，例如使用輥、班伯里混合機、一軸押出機、二軸押出機等之混合裝置進行混合，製得聚烯烴系樹脂組成物。混合構成材料時，視其所需亦可於構成材料中添加脂肪酸酯或安定化劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、難燃劑等之添加劑。

由聚烯烴系樹脂組成物所成的薄片之製造方法，沒有特別的限制。該方法例如膨脹加工、壓延加工、T塑模押出加工、研磨法等之薄片成形方法。為可製得更高的膜厚精度之薄片時，以下述方法較佳。

由聚烯烴系樹脂組成物所成的薄片之較佳的製造方法，使用一對回轉成形工具，使聚烯烴系樹脂組成物進行壓延成形的方法，該工具之表面溫度，調整成較構成聚烯烴系樹脂組成物之聚烯烴系樹脂的最高熔點更高的溫度。回轉成形工具之表面溫度，以前述熔點+5℃以上較佳。有關表面溫度之上限，以前述熔點+30℃以下較佳，以前述熔點+20℃以下更佳。一對回轉成形工具，例如輥或帶。一對回轉成形工具之各回轉周速度，不一定必須嚴格相同，此等之差異約為±5%以內。使用藉由該方法所得的薄片所

製造的多孔質薄膜，強度或鋰離子透過性、透氣性等優異。亦可層合複數層藉由前述方法所得的薄片，製造多孔質薄膜。

使聚烯烴系樹脂組成物藉由一對回轉成形工具進行壓延成形時，可使藉由押出機吐出的條狀聚烯烴系樹脂組成物直接導入一對的回轉成形工具間，亦可直接導入經粒料化的聚烯烴系樹脂組成物。

上述之延伸，可使用拉幅器、輥，或壓熱鍋等進行。就多孔質薄膜之透氣性而言，延伸倍率以2～12倍較佳，以4～10倍更佳。延伸溫度通常為聚烯烴系樹脂組成物之軟化點以上、熔點以下之溫度，較佳者為80～115℃。延伸溫度過低時，延伸時容易形成破膜情形，過高時會有所得的薄膜之透氣性或鋰離子透過性降低的情形。以延伸後進行加熱固定處理較佳。加熱固定溫度以未達聚烯烴系樹脂之熔點的溫度較佳。

< 耐熱多孔質層 >

耐熱多孔質層含有板狀無機粒子及黏著劑。耐熱多孔質層連接於多孔質薄膜。非水電解質二次電池之多孔質薄膜，於遮斷後，即使電池內之溫度更為上昇，電池內之溫度上昇至一定程度之高溫，耐熱多孔質層仍可在不會有多孔質薄膜破膜情形下，維持遮斷的狀態。耐熱多孔質層可連接於多孔質薄膜之一面予以層合，亦可連接兩面予以層合。

耐熱多孔質層之板狀無機粒子的材料，例如氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、氧化鈾、氧化釷、氧化鋅、氧化鐵等之氧化物系陶瓷；氮化矽、氮化鈦、氮化硼等之氮化物系陶瓷；勃姆石、碳化矽、輕質碳酸鈣、重質碳酸鈣、硫酸鋁、氫氧化鋁、鈦酸鉀、滑石、陶土、高嶺土、埃洛石、葉蠟石、蒙脫石、絹雲石、雲母、鎂綠泥石、膨潤土、石綿、沸石、矽酸鈣、矽酸鎂、矽藻土、矽砂等之陶瓷；玻璃纖維等。可使用由此等材料所成的板狀粒子作為板狀無機粒子。任何一種材料，皆具有超過 200°C 之熔點。此等之材料亦可單獨使用，亦可2種以上混合使用。前述材料以1種以上選自氧化鋁、二氧化矽、勃姆石、氧化鈦、陶土、輕質碳酸鈣，及氧化鎂所成群的材料。此等亦可2種以上混合使用。藉由使用該板狀無機粒子，可維持耐熱多孔質層之耐熱性，可提高開孔度且可更為提高鋰離子之透過性。耐熱多孔質層尚可含有板狀無機粒子以外之粒子（例如球狀粒子等），就維持厚度方向之強度而言，耐熱多孔質層以實質上由板狀無機粒子及黏著劑所成較佳。

板狀無機粒子之平均粒徑，係考慮耐熱多孔質層之形成容易性、層厚之容易控制性等予以適當選擇。板狀無機粒子之平均粒徑，以 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $2\mu\text{m}$ 以下，更佳者為 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.5\mu\text{m}$ 以下。藉由使板狀無機粒子之平均粒徑設定於前述範圍內，可有效地以更為均勻的層厚形成耐熱多孔質層。此處，板狀無機粒子之平均粒徑，係藉由使

用雷射繞射式粒度分布測定裝置測定所決定的體積基準之 D_{50} 的值。

板狀無機粒子之長短徑比，以10以上、100以下較佳，以30以上、90以下更佳。藉由板狀無機粒子之長短徑比設定於前述範圍內，可維持厚度方向之強度。長短徑比係使板狀無機粒子表面之最長徑除以板狀無機粒子之厚度的值，可藉由SEM觀察求得。於SEM觀察中，任意抽出50個板狀無機粒子，各求得長短徑比，以平均此等之值作為長短徑比。

耐熱多孔質層含有黏著劑。黏著劑亦可使板狀無機粒子黏接於多孔質薄膜，且可使構成板狀無機粒子之粒子間黏著。下述之保護多孔質層由粒子所成時，可使保護多孔質層黏接於耐熱多孔質層。

黏著劑以不溶解於非水電解質蓄電池之電解液者較佳。較佳的黏著劑之例，如苯乙烯-丁二烯共聚物；羧基甲基纖維素等之纖維素化合物；乙烯-醋酸乙烯酯共聚物；聚氟化次乙烷基（以下稱為PVdF）、聚四氟化乙烯等之含氟樹脂；聚乙烯醇等。

耐熱多孔質層係以相對於板狀無機粒子及黏著劑之合計體積，含有20體積%以上、未達100體積%之比例的板狀無機粒子較佳，以50體積%以上、未達100體積%之比例更佳，以80體積%以上、未達100體積%之比例最佳。特別是藉由板狀無機粒子之體積比例為80體積%以上、未達100體積%，可更為提高鋰離子之透過性。

耐熱多孔質層之厚度，就耐熱性與鋰離子透過性之平衡而言，以 $1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下較佳，以 $1\mu\text{m}$ 以上、 $8\mu\text{m}$ 以下更佳，以 $1\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以下最佳。

耐熱多孔質層之空隙率，可考慮耐熱性、機械強度、鋰離子之透過性等予以適當地設定，較佳者為 30 體積 % 以上、85 體積 % 以下，更佳者為 40 體積 % 以上、85 體積 % 以下。耐熱多孔質層之空隙率，可藉由下述式 (2) 求得。

$$Pv_2 (\%) = \{ (Va_2 - Vt_2) / Va_2 \} \times 100 \quad (2)$$

$Pv_2 (\%)$: 耐熱多孔質層之空隙率 (體積 %)

Va_2 : 耐熱多孔質層之表觀體積

Vt_2 : 耐熱多孔質層之理論體積

此處， Va_2 可藉由耐熱多孔質層之縱、橫及厚度之值求得， Vt_2 可藉由耐熱多孔質層之重量、構成材料之重量比例，及構成材料之各真比重之值求得。

< 耐熱多孔質層之形成方法 >

耐熱多孔質層可藉由在多孔質薄膜之一面或兩面上，塗佈板狀無機粒子及黏著劑形成。亦可使用分散或溶解有板狀無機粒子及黏著劑之塗佈液。使用塗佈液時，可將塗佈液至少塗佈於多孔質薄膜之一面後，藉由乾燥等除去溶劑，製得耐熱多孔質層。

塗佈液之溶劑，例如 N-甲基吡咯烷酮 (以下稱為 NMP

)、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、水、乙醇、甲苯、熱二甲苯、己烷等。爲提高塗佈液之分散安定化或塗佈性時，亦可在塗佈液中加入界面活性劑等之分散劑；增黏劑；濕潤劑；消泡劑；含酸、鹼之PH調製劑等之各種添加劑等。添加劑以於溶劑除去處理時可被除去者較佳。添加劑於使用於非水電解質蓄電池時，在電化學性安定、不會阻害電池反應且直至約200℃爲止仍爲安定時，亦可殘留於耐熱多孔質層內。耐熱多孔質層，亦可含有於塗佈時使用的溶劑之殘留成分或黏著劑中所含的添加物等之成份。

塗佈液之製造方法、即將板狀無機粒子及黏著劑溶解或分散於溶劑的方法，例如藉由球磨、珠磨、行星式球磨、振動球磨、砂磨、膠體磨、粉碎機、輥磨、高速衝擊分散、分散器、均混器、高速衝擊磨、超音波分散、攪拌翼進行機械攪拌等。在多孔質薄膜上塗佈塗佈液之方法，例如棒塗佈法、照相凹版塗佈法、小徑照相凹版塗佈法、可逆式輥塗佈法、轉印輥塗佈法、接觸塗佈法、浸漬塗佈法、刀塗佈法、氣刀塗佈法、刀片塗佈法、棒塗佈法、壓榨塗佈法、鑄模塗佈法、塑模塗佈法、篩網印刷法、噴霧塗佈法等。

於塗佈塗佈液前，進行多孔質薄膜表面之表面處理時，變得容易塗佈塗佈液，可提高耐熱性多孔質層與多孔質薄膜之黏著性。表面處理之方法，例如電暈放電處理法、機械性粗面化法、溶劑處理法、酸處理法、紫外線氧化法

等。

自藉由塗佈所得的塗佈膜除去溶劑的方法，例如在多孔質薄膜之熔點以下的溫度進行乾燥的方法、減壓乾燥的方法等。

< 保護多孔質層 >

保護多孔質層係連接於耐熱多孔質層。保護多孔質層可達到保護耐熱多孔質層之效果。保護多孔質層，特別是可藉由抑制因捲取層合薄膜時之捲取輥等裝置構件的磨損情形、抑制誘發耐熱多孔質層之黏著劑之水分吸附的情形，及抑制誘發耐熱多孔質層之板狀無機粒子之塵埃等附著的情形，保護耐熱多孔質層。

保護多孔質層以由粒子所成較佳，藉此更為降低製造電極群時薄片間之摩擦力。此處，粒子可沒有完全覆蓋耐熱多孔質層之表面，亦可使粒子沒有緻密地鄰接。保護多孔質層之粒子的平均粒徑，以 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 以下較佳，以 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.5\mu\text{m}$ 以下更佳。藉由使粒子具有該平均粒徑，保護多孔質層可擔當保護耐熱多孔質層之效果，且更為提高鋰離子透過性。

保護多孔質層以電化學性安定的層較佳。構成保護多孔質層之材料，係使該物成形成多孔質薄膜，使用作為鋰離子蓄電池之隔板，即使該電池在 $4.2 \sim 4.5\text{V}$ 之充電狀態下保持數小時，仍不會變質的材料。該材料例如聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴；聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯之

共聚物等之含氟高分子；羧基甲基纖維素等之水溶性纖維素；乙烯-丙烯共聚物等之聚烯烴系共聚物；聚對苯二甲酸乙二酯等之芳香族聚酯等。於此等之中，以聚烯烴、含氟高分子較佳。

保護多孔質層之空隙率，以30體積%以上、80體積%以下較佳，以50體積%以上、80體積%以下更佳。藉由使空隙率為前述範圍內，保護多孔質層具有擔當保護耐熱多孔質層之效果，且更為提高鋰離子透過性。而且，保護多孔質層之空隙率，可藉由下述之式（3）求得。

$$Pv_3 (\%) = \{ (Va_3 - Vt_3) / Va_3 \} \times 100 \quad (3)$$

$Pv_3 (\%)$ ：耐熱多孔質層之空隙率（體積%）

Va_3 ：耐熱多孔質層之表觀體積

Vt_3 ：耐熱多孔質層之理論體積

此處， Va_3 可藉由耐熱多孔質層之縱、橫及厚度之值求得， Vt_3 可藉由耐熱多孔質層之重量、構成材料之重量比例，及構成材料之各真比重之值求得。

保護多孔質層之厚度，以0.02 μ m以上、5 μ m以下較佳，以0.02 μ m以上、3 μ m以下更佳。藉由使厚度為前述範圍，保護多孔質層具有擔當保護耐熱多孔質層之效果，且更為提高鋰離子透過性。

< 耐熱多孔質層之形成方法 >

保護多孔質層可藉由使在溶劑中分散有構成保護多孔質層之粒子的塗佈液塗佈於耐熱多孔質層之表面後，藉由乾燥等除去溶劑予以形成。

塗佈液中所使用的溶劑，例如NMP、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、水、乙醇、甲苯、熱二甲苯、己烷等。為提高塗佈液之分散安定化或塗佈性時，亦可在塗佈液中加入界面活性劑等之分散劑；增黏劑；濕潤劑；消泡劑；含酸、鹼之PH調製劑等之各種添加劑等。添加劑以於溶劑除去時可被除去者較佳。添加劑於使用於非水電解質蓄電池時，在電化學性安定、不會阻害電池反應且直至約200℃下仍為安定時，亦可殘留於保護多孔質層內。

塗佈液之製造方法、即作為將構成保護多孔質層之粒子分散於溶劑的方法，例如藉由球磨、珠磨、行星式球磨、振動球磨、砂磨、膠體磨、粉碎機、輥磨、高速衝擊分散、分散器、均混器、高速衝擊磨、超音波分散、攪拌翼進行機械攪拌等。在耐熱多孔層表面上塗佈塗佈液之方法，例如棒塗佈法、照相凹版塗佈法、小徑照相凹版塗佈法、可逆式輥塗佈法、轉印輥塗佈法、接觸塗佈法、浸漬塗佈法、刀塗佈法、氣刀塗佈法、刀片塗佈法、棒塗佈法、壓榨塗佈法、鑄模塗佈法、塑模塗佈法、篩網印刷法、噴霧塗佈法等。

自藉由塗佈所得的塗佈膜除去溶劑的方法，例如在多孔質薄膜之熔點以下的溫度進行乾燥的方法、進行減壓乾燥的方法等。

< 隔板 >

藉由本發明，直至約 200°C 為止幾乎完全沒有強烈惡化的情形，直至約 300°C 為止保持形態，製得耐熱性極為優異的薄膜。於非水電解質蓄電池中，為提高循環容量等之電池特性時，作為鋰離子蓄電池、鋰聚合物蓄電池等之非水電解質蓄電池用隔板特別有用。亦可充分使用作為水系電解質蓄電池用、非水電解質單次電池用、電容器用之隔板。

< 非水電解質蓄電池 >

本發明之非水電解質蓄電池，其係具有正極、負極、配置於該正極與該負極間之隔板，及電解質之非水電解質蓄電池，其特徵為該隔板為前述本發明之層合薄膜。其次，以鋰離子蓄電池為例，說明本發明之非水電解質蓄電池。

鋰離子蓄電池，例如藉由順序層合正極薄片、隔板、負極薄片、隔板，或藉由層合且捲取，製得電極群，將電極群收容於電池罐等之電池箱內，且將電解液注入電池箱內予以製得。此處，隔板係使用本發明之層合薄膜。如層合正極薄片、隔板、負極薄片、隔板時，製得在正極薄片側配置層合薄膜之保護多孔質層進行層合此等，且在正極側配置層合薄膜之保護多孔質層的非水電解質蓄電池。保護多孔質層藉由配置於正極側，可更為提高電池之電化學

安定性。

前述電極群的形狀，例如朝與捲取軸垂直的方向切斷該電極群時之截面為圓形、橢圓形、長方形、有角度之長方形等之形狀。電池之形狀，例如紙型、線圈型、圓筒型、方型等之形狀。

< 正極 >

前述正極薄片，通常係使用在正極集電體上層合含有正極活性物質、導電劑及黏接劑之正極合劑的電極。正極合劑以含有可以鋰離子被摻雜且被脫摻雜的材料作為正極活性物質，含有作為導電劑之碳材料，含有作為黏著劑之熱可塑性樹脂較佳。

前述正極活性物質，例如可以鋰離子被摻雜且被脫摻雜的材料。正極活性物質之具體例，例如含有選自V、Mn、Fe、Co、Ni、Cr及Ti所成群中至少1種的過渡金屬元素，與Li、Na等之鹼金屬元素的複合金屬氧化物。正極活性物質以 α -NaFeO₂型構造作為母體之複合金屬氧化物較佳，就平均放電電位高而言，以鈷酸鋰、鎳酸鋰、鎳酸鋰之部分鎳以Mn、Co等之其他元素取代的鋰複合金屬氧化物更佳。正極活性物質例如亦可為鋰錳尖晶石等之尖晶石型構造為母體之複合金屬氧化物。

前述黏著劑例如熱可塑性樹脂。熱可塑性樹脂之具體例，如PVdF、氟化次乙烯基之共聚物、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟烷基乙烯醚之共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯

醚之共聚物、乙烯-四氟乙烯之共聚物、氟化次乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、熱塑性聚醯亞胺、羧基甲基纖維素、聚乙烯、聚丙烯等。

前述導電劑，例如碳材料。碳材料之具體例，如天然黑鉛、人造黑鉛、焦炭類、乙炔黑、廚黑等之碳黑等，亦可混合2種以上此等使用。

前述正極集電體，例如Al、不銹鋼等，就輕量、低價、加工容易性而言，以Al較佳。在正極集電體上層合前述之正極合劑的方法，例如藉由加壓成型的方法，另外使用溶劑等製得正極合劑糊料，將該糊料塗佈正極集電體上，予以乾燥後，進行壓製壓熔的方法等。

< 負極 >

前述負極薄片，只要是比較正極薄片更低的電位，可以鋰離子予以摻雜且脫摻雜者即可。負極例如將含有負極材料之負極合劑層合於負極集電體的電極、或單獨由負極材料所成的電極。負極材料例如以碳材料、硫屬化合物（氧化物、硫化物等）、氮化物、金屬或合金以較正極更低的電位，可以鋰離子予以摻雜且脫摻雜的材料。亦可混合此等之負極材料使用。

有關前述負極材料例如下所述。前述碳材料之例，具體而言例如天然黑鉛、人造黑鉛等之黑鉛、焦炭類、碳黑、熱分解碳類、碳纖維、高分子燒成物等。前述氧化物之例，具體而言如 SiO_2 、 SiO 等式 SiO_x （此處， x 為正實數）

所示之矽的氧化物、 TiO_2 、 TiO 等式 TiO_x （此處， x 為正實數）所示之鈦的氧化物、 V_2O_5 、 VO_2 等式 VO_x （此處， x 為正實數）所示之鈮的氧化物、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO 等式 FeO_x （此處， x 為正實數）所示之鐵的氧化物、 SnO_2 、 SnO 等式 SnO_x （此處， x 為正實數）所示之錫的氧化物、 WO_3 、 WO_2 等一般式 WO_x （此處， x 為正實數）所示之鎢的氧化物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiVO_2 （包含 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ ）等之含有鋰與鈦及/或鈮的複合金屬氧化物等。前述硫化物之例，具體而言如 Ti_2S_3 、 TiS_2 、 TiS 等式 TiS_x （此處， x 為正實數）所示之鈦的硫化物、 V_3S_4 、 VS_2 、 VS 等式 VS_x （此處， x 為正實數）所示之鈮的硫化物、 Fe_3S_4 、 FeS_2 、 FeS 等式 FeS_x （此處， x 為正實數）所示之鐵的硫化物、 Mo_2S_3 、 MoS_2 等式 MoS_x （此處， x 為正實數）所示之鉬的硫化物、 SnS_2 、 SnS 等式 SnS_x （此處， x 為正實數）所示之錫的硫化物、 WS_2 等式 WS_x （此處， x 為正實數）所示之鎢的硫化物、 Sb_2S_3 等式 SbS_x （此處， x 為正實數）所示之銻的硫化物、 Se_5S_3 、 SeS_2 、 SeS 等式 SeS_x （此處， x 為正實數）所示之硒的硫化物等。前述氮化物之例，具體而言如 Li_3N 、 $\text{Li}_{3-x}\text{A}_x\text{N}$ （此處， A 為 Ni 及/或 Co ， $0 < x < 3$ ）等之含鋰的氮化物。此等之碳材料、氧化物、硫化物、氮化物，亦可組合2種以上使用。此等亦可為結晶質或非晶質中任何一種。此等之碳材料、氧化物、硫化物、氮化物，主要層合於負極集電體，使用作為電極。

前述金屬之例，具體而言如鋰金屬、矽金屬、錫金屬

。前述合金之例，如 Li-Al、Li-Ni、Li-Si 等之鋰合金、Si-Zn 等之矽合金、Sn-Mn、Sn-Co、Sn-Ni、Sn-Cu、Sn-La 等之錫合金、 Cu_2Sb 、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 等之合金。此等之金屬、合金，主要單獨使用作為電極（例如以薄片狀使用）。

就所得的蓄電池的電位平坦性高、平均放電電位低、循環特性佳等而言，前述負極材料以天然黑鉛、人造黑鉛等之黑鉛為主成份的碳材料較佳。碳材料之形狀，例如天然黑鉛的薄片狀、如擬碳微珠之球狀、如黑鉛化碳纖維之纖維狀，及微粉末之凝聚物等。

前述負極合劑、視其所需亦可含有黏著劑。黏著劑例如熱可塑性樹脂。熱可塑性樹脂之具體例，如 PVdF、熱可塑性聚醯亞胺、羧基甲基纖維素、聚乙烯、聚丙烯等。

前述負極集電體例如 Cu、Ni、不銹鋼等，就不易製作鋰與合金，容易加工形成薄膜而言，較佳者為 Cu。在負極集電體上層合負極合劑之方法，與正極時相同，藉由加壓成型的方法，再使用溶劑等製得負極合劑糊料，將該糊料塗佈負極集電體上且予以乾燥後，進行壓製且壓熔的方法等。

< 電解液 >

電解液通常含有電解質及有機溶劑。電解質之例，如 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、LiBOB（此處，

BOB 爲 bis(oxalato)borate) 、低級脂肪族羧酸鋰鹽、 LiAlCl_4 等之鋰鹽，可混合2種以上之電解質使用。通常，於此等之中以選自 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 及 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 所成群之1種以上的含氟之鋰鹽。

於前述電解液中，有機溶劑例如使用碳酸丙二酯、碳酸乙二酯（以下稱爲EC）、碳酸二甲酯（以下稱爲DMC）、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯（以下稱爲EMC）、4-三氟化甲基-1,3-四氫呋喃-2-酮、1,2-二（甲氧基羰氧基）乙烷等之碳酸酯類；1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷、五氟丙基甲醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等之醚類；甲酸甲酯、乙酸甲酯、 γ -丁內酯等之酯類；乙腈、丙腈等之腈類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等之醯胺類；3-甲基-2-噁唑烷酮等之胺基甲酸酯類；環丁砜、二甲基亞砜、1,3-丙烷硫酮等之含硫化合物，或再將氟取代基導入前述有機溶劑者。通常，可使用混合有此等之二種以上的有機溶劑之混合溶劑。其中，以含有碳酸酯類之混合溶劑較佳，以環狀碳酸酯與非環狀碳酸酯之混合溶劑或環狀碳酸酯與醚類之混合溶劑更佳。環狀碳酸酯與非環狀碳酸酯之混合溶劑，就運作溫度範圍廣泛，負荷特性優異，且即使使用作為負極之活性物質的天然黑鉛、人造黑鉛等之黑鉛材料時會有難分解性而言，以含有EC、DMC及EMC之混合溶劑較佳。特別是就可得優異的安全性之提高效果而言，以使用含有 LiPF_6 等之

含氟的鋰鹽及具有氟取代基之有機溶劑的電解液較佳。以含有五氟丙基甲醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲醚等之具有氟取代基之醚類與DMC的混合溶劑，大電流放電特性亦優異，故更佳。

【實施方式】

其次，藉由實施例更具體地說明本發明。本發明不受此等實施例所限制。

〔實施例〕

製造例1（正極薄片之製作）

使用以 LiCoO_2 所示之鋰複合金屬氧化物作為正極活性物質。使用乙炔黑作為導電劑。使用聚四氟乙烯及羧基甲基纖維素作為黏著劑。使用水作為溶劑。使用Al箔作為集電體（正極集電體）。混合正極活性物質、導電劑、黏著劑及溶劑，製得正極合劑糊料。正極合劑糊料之正極活性物質：導電劑：黏著劑：溶劑之重量比為92：3：5：45。黏著劑之聚四氟乙烯：羧基甲基纖維素之重量比為9：1。

將正極合劑糊料塗佈於Al箔之兩面上，予以乾燥，製得乾燥薄片，使該薄片以輥壓製機進行壓製後，熔接鋁製導束，製得正極薄片。

製造例2（負極薄片之製作）

使用天然黑鉛作為負極材料。使用羧基甲基纖維素作

為黏著劑。使用水作為溶劑。使用銅箔作為集電體（負極集電體）。混合負極材料、黏著劑及溶劑，製得負極合劑糊料。負極合劑糊料之負極材料：黏著劑：溶劑之重量比為98：2：110。

將負極合劑糊料塗佈於銅箔之兩面上，予以乾燥，製得乾燥薄片，將該薄片以輥壓製機進行壓製後，熔接銅製導束，製得負極薄片。

製造例3（電解液之製作）

電解液係將電解質之 LiPF_6 以其濃度為1.3莫耳/L溶解於以體積比16：10：74混合EC與DMC與EMC之混合溶劑，予以調整。

製造例4（非水電解質蓄電池之製作及評估）

順序層合製造例1之正極、隔板、製造例2之負極薄片、隔板，捲取所得的電極群收容於電池罐後，將製造例3之電解液注入罐內，製造鋰離子蓄電池。以下述條件進行蓄電池之充放電試驗及循環試驗。

< 充放電試驗 >

試驗溫度 20°C

充電最大電壓 4.2V、充電時間 4 小時、充電電流 $1\text{mA}/\text{cm}^2$

放電最小電壓 3.0V、定電流放電、放電電流 $1\text{mA}/\text{cm}^2$

< 循環試驗 >

試驗溫度 20℃

充電最大電壓 4.2V、充電時間 4 小時、充電電流
15mA/cm²

放電最小電壓 3.0V、定電流放電、放電電流 10mA/cm²

循環次數 50 次

放電容量維持率 (%) = 第 50 次循環之放電容量 / 第 1 次
循環之放電容量 × 100

比較例 1

使用聚乙烯製多孔質薄膜作為具有遮斷功能之多孔質薄膜（厚度 15μm、空隙率 50%）。使用 α-氧化鋁（平均粒徑 0.06μm、長短徑比 70）作為板狀無機粒子。使用丙烯酸樹脂作為黏著劑。使用水作為溶劑。混合板狀無機粒子、黏著劑及溶劑，製作塗佈液（1）。該塗佈液（1）之板狀無機粒子：黏著劑：溶劑之重量比為 18：2：80。將該塗佈液（1）塗佈於多孔質薄膜之一面上，在 70℃ 下進行乾燥，形成耐熱多孔質層，製得比較薄膜 1。塗佈裝置係使用棒塗佈器。比較薄膜 1 之耐熱多孔質層的厚度為 4.8μm，空隙率為 79 體積 %。相對於耐熱多孔質層之板狀無機粒子及黏著劑之合計體積而言，板狀無機粒子之體積比例為 80 體積 %。

使用比較薄膜 1 作為隔板，以製作例 4 製作比較蓄電池

- 。此處，使比較薄膜1之耐熱多孔質層配置於正極薄片側
- 。進行比較蓄電池之充放電試驗。所得的放電容量為100
- 。有關比較蓄電池，進行循環試驗。所得的放電容量維持率為100。進行循環試驗後，分解電池，以目視確認電極群之捲取狀況時，確認爲緩和。

實施例 1

使用聚乙烯製多孔質薄膜作爲具有遮斷功能之多孔質薄膜（厚度 $15\mu\text{m}$ 、空隙率50%）。使用 α -氧化鋁（平均粒徑 $0.06\mu\text{m}$ 、長短徑比70）作爲板狀無機粒子。使用丙烯酸樹脂作爲黏著劑。使用水作爲溶劑。混合板狀無機粒子、黏著劑及溶劑，製作塗佈液（1）。該塗佈液（1）之板狀無機粒子：黏著劑：溶劑之重量比爲18：2：80。將該塗佈液（1）塗佈於多孔質薄膜之一面上，在 70°C 下進行乾燥，形成耐熱多孔質層。塗佈裝置係使用棒塗佈器。耐熱多孔質層之厚度爲 $4.6\mu\text{m}$ ，空隙率爲78體積%。相對於耐熱多孔質層之板狀無機粒子及黏著劑之合計體積而言，板狀無機粒子之體積比例爲80體積%。

使用聚四氟乙烯之粒子（平均粒徑 $0.3\mu\text{m}$ ）作爲構成保護多孔質層之粒子。使用水作爲溶劑（分散溶劑）。混合前述聚四氟乙烯之粒子及溶劑，予以分散，製作塗佈液（2）。該塗佈液（2）之粒子：溶劑之重量比例爲5：95。在耐熱多孔質之表面上塗佈該塗佈液（2），且在 70°C 下乾燥，形成保護多孔質層，製得層合薄膜1。塗佈裝置

係使用棒塗佈器。保護多孔質層之厚度為 $0.5\mu\text{m}$ ，空隙率為 70 體積 %。

使用層合薄膜 1 作為隔板，以製作例 4 製作鋰離子蓄電池 1。此處，使層合薄膜 1 之保護多孔質層配置於正極薄片側。進行鋰離子蓄電池 1 之充放電試驗。所得的放電容量之比例，相對於比較蓄電池為 100 約為 100，幾乎完全沒有容量差。進行鋰離子蓄電池 1 之循環試驗。所得的放電容量維持率，相對於比較蓄電池為 100 而言為 103，確認有放電容量維持率提高。進行循環試驗後，分解電池，以目視確認電極群之捲取狀況時，確認為緩和。

實施例 2

除使用聚乙烯之粒子（平均粒徑 $0.6\mu\text{m}$ ）作為構成保護多孔質層之粒子外，與實施例 1 相同地，製得層合薄膜 2。保護多孔質層之厚度為 $0.6\mu\text{m}$ ，空隙率為 68 體積 %。

使用層合薄膜 2 作為隔板，以製作例 4 製作鋰離子蓄電池 2。此處，使層合薄膜 2 之保護多孔質層配置於正極薄片側。進行鋰離子蓄電池 2 之充放電試驗。所得的放電容量之比例，相對於比較蓄電池為 100 而言約為 100，幾乎完全沒有容量差。進行鋰離子蓄電池 2 之循環試驗。所得的放電容量維持率相對於比較蓄電池為 100 而言為 104，確認有放電容量維持率提高。進行循環試驗後，分解電池，以目視確認電極群之捲取狀況時，確認有緩和。

〔 產業上之利用價值 〕

使用本發明之層合薄膜作為非水電解質蓄電池之隔板時，順序重疊正極薄片、隔板、負極薄片、隔板，予以捲取，可降低製造電極群時之薄片間的摩擦力，可製得正極薄片、隔板及負極薄片更為密接的電極群。結果，可製得循環性亦優異的蓄電池。具有本發明之層合薄膜作為隔板的非水電解質蓄電池，具有遮斷功能且耐熱性、循環性等之電池特性亦優異。製造本發明之層合薄膜時，由於捲取時捲取輥等之裝置構件不易被磨損，故可抑制產生金屬粉、樹脂粉等或混入於此等之層合薄膜中。而且，本發明之層合薄膜，由於不易吸附水分，可抑制電絕緣性降低的情形。另外，本發明之層合薄膜，由於不易帶電，亦可抑制吸附大氣中之異物等。本發明之層合薄膜，處理性極為優異，本發明極富有實用性。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099144772

※申請日：099 年 12 月 20 日

※IPC 分類：

H01M 2/16 (2006.01)
B32B 5/22 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

層合薄膜及非水電解質蓄電池

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種層合薄膜及非水電解質蓄電池。該層合薄膜係以具有遮斷功能之多孔質薄膜、含有板狀無機粒子及黏著劑之耐熱多孔質層與保護多孔質層之順序連接層合的層合薄膜。該非水電解質蓄電池係具有正極、負極、配置於該正極與該負極間之隔板及電解質的非水電解質蓄電池，該隔板為前述之層合薄膜。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種層合薄膜，其特徵為：將具有遮斷（shut-down）功能之多孔質薄膜、含有板狀無機粒子及黏著劑之耐熱多孔質層與保護多孔質層依此順序連接層合者。

2. 如申請專利範圍第1項之層合薄膜，其中耐熱多孔質層係相對於板狀無機粒子及黏著劑之合計體積，含有50體積%以上、未達100體積%之比例之板狀無機粒子。

3. 如申請專利範圍第1或2項之層合薄膜，其中板狀無機粒子之長短徑比為10以上、100以下。

4. 如申請專利範圍第1～3項中任一項之層合薄膜，其中保護多孔質層係由粒子所成。

5. 如申請專利範圍第4項之層合薄膜，其中保護多孔質層係由平均粒徑為 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 以下之粒子所成。

6. 如申請專利範圍第1～5項中任一項之層合薄膜，其中保護多孔質層之空隙率為30體積%以上、80體積%以下。

7. 如申請專利範圍第1～6項中任一項之層合薄膜，其中多孔質薄膜之厚度為 $13\mu\text{m}$ 以上、 $17\mu\text{m}$ 以下。

8. 如申請專利範圍第1～7項中任一項之層合薄膜，其中耐熱多孔質層之厚度為 $1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下。

9. 如申請專利範圍第1～8項中任一項之層合薄膜，其中保護多孔質層之厚度為 $0.02\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以下。

10. 如申請專利範圍第1～9項中任一項之層合薄膜，其係隔板。

11. 一種非水電解質蓄電池，其係具有正極、負極、配置於該正極與該負極間之隔板及電解質之非水電解質蓄電池，其特徵為：該隔板係如申請專利範圍第1～9項中任一項之層合薄膜。

12. 如申請專利範圍第11項之非水電解質蓄電池，其中層合薄膜之保護多孔質層被配置於正極側。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無