



(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 201230454 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100138317

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 21 日

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

H01M2/18 (2006.01)

H01M10/05 (2010.01)

C08G10/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/29 日本

2010-243898

(71)申請人：帝人股份有限公司 (日本) TEIJIN LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：吉富孝 YOSHITOMI, TAKASHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 62 頁

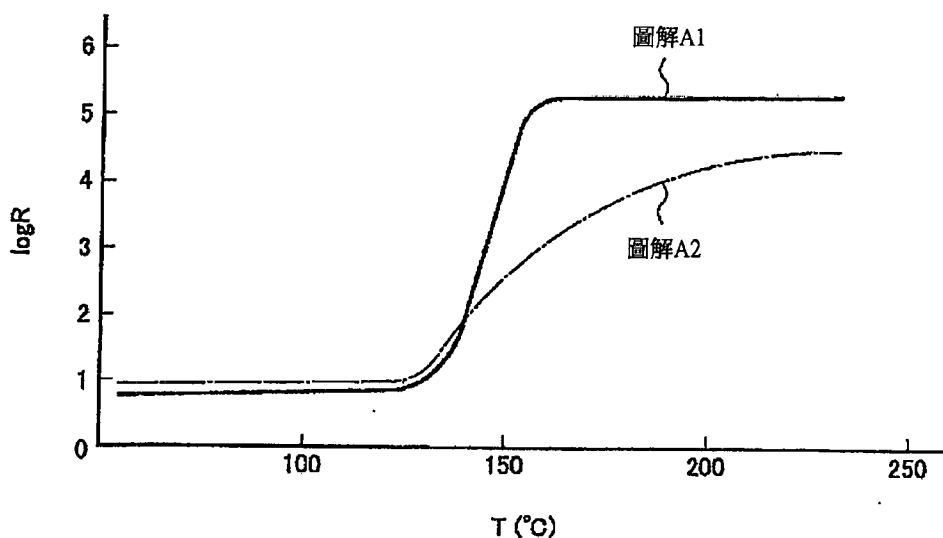
(54)名稱

無水電解質電池用隔板及無水電解質蓄電池

SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明提供一種無水電解質電池用隔板，其具備有相對於聚烯烴總量為分子量 10 萬以下之聚烯烴含量為 10 質量%以上且 25 質量%以下之聚烯烴微多孔質基材，及設置於前述聚烯烴微多孔質基材之單面或兩面上之含耐熱性高分子之耐熱性多孔質層，該隔板以式(1)表示之 S 之最大值為 0.8 以上，顯示前述最大值之溫度為 130°C 以上且 155°C 以下，式(1) $S = d(\log R)/dT$ [R 表示使用包含配置有無水電解質電池用隔板之單胞之電池在升溫速度 1.6°C/分鐘之條件下測定之前述單胞之電阻 (ohm · cm²)，T 表示溫度(°C)]。





(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 201230454 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100138317

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 21 日

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

H01M2/18 (2006.01)

H01M10/05 (2010.01)

C08G10/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/29 日本

2010-243898

(71)申請人：帝人股份有限公司 (日本) TEIJIN LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：吉富孝 YOSHITOMI, TAKASHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 62 頁

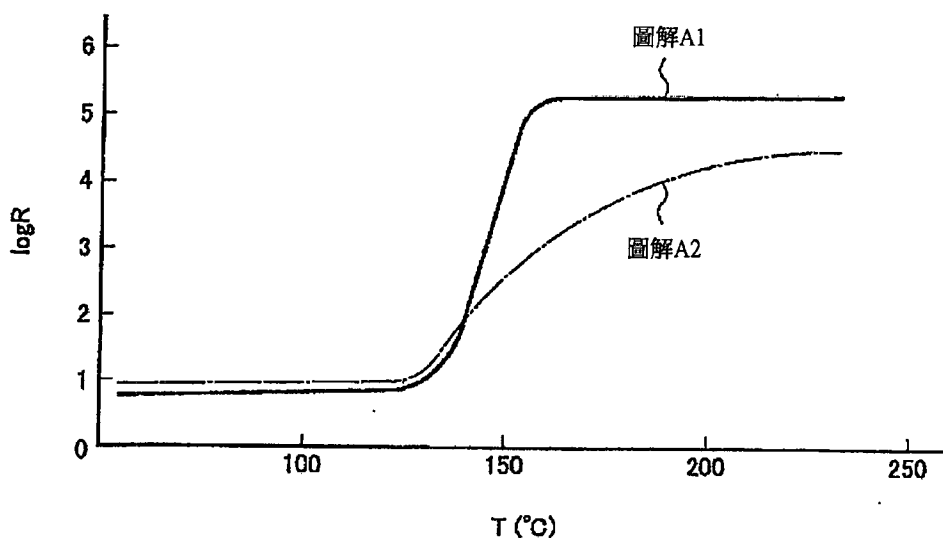
(54)名稱

無水電解質電池用隔板及無水電解質蓄電池

SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明提供一種無水電解質電池用隔板，其具備有相對於聚烯烴總量為分子量 10 萬以下之聚烯烴含量為 10 質量%以上且 25 質量%以下之聚烯烴微多孔質基材，及設置於前述聚烯烴微多孔質基材之單面或兩面上之含耐熱性高分子之耐熱性多孔質層，該隔板以式(1)表示之 S 之最大值為 0.8 以上，顯示前述最大值之溫度為 130°C 以上且 155°C 以下，式(1) $S = d(\log R)/dT$ [R 表示使用包含配置有無水電解質電池用隔板之單胞之電池在升溫速度 1.6°C/分鐘之條件下測定之前述單胞之電阻 (ohm · cm²)，T 表示溫度(°C)]。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於無水電解質電池用隔板及無水電解質蓄電池。

【先前技術】

以鋰離子蓄電池為代表之無水電解質蓄電池已廣泛用作行動電話或筆記型電腦等攜帶用電子設備之主電源並已普及。而且，也廣泛地使用於電動車或油電混合車之主電源、夜間電力之蓄電系統等。隨著無水電解質蓄電池之普及，確保安定之電池特性及安全性成為重要之課題。

在確保無水電解質蓄電池之安全性中隔板之角色相當重要。就尤其就斷電功能之觀點而言，目前係使用以聚烯烴作為主成分之多孔膜。於非水電解質蓄電池之技術領域中，所謂斷電功能意指在電池異常發熱時，使聚烯烴熔融並阻塞多孔膜中之空孔，藉由將離子之流通阻斷而擋住電池之熱爆衝之功能。

然而，斷電功能作動之後會有電池之溫度持續上升之情況，使聚烯烴之多孔膜全體熔融（所謂熔潰（meltdown））。其結果，造成電池內部短路，而有伴隨於此產生大量之熱，造成電池之發煙、起火、爆炸之虞。為此，隔板除斷電功能以外，亦要求即使在比展現斷電功能之溫度高之溫度下不會熔潰之耐熱性。

為防止隔板之熔潰，已提案於聚烯烴多孔膜之單面或

兩面上設置含聚醯胺等耐熱性樹脂之耐熱性層（參照例如專利文獻 1~12）。該等提案就同時具有斷電功能及抑制熔潰方面，可期待確保高溫下之電池安全性。

專利文獻 1：特開 2002-355938 號公報

專利文獻 2：特開 2005-209570 號公報

專利文獻 3：特開 2005-285385 號公報

專利文獻 4：特開 2000-030686 號公報

專利文獻 5：特開 2009-205959 號公報

專利文獻 6：特開 2009-143060 號公報

專利文獻 7：特開 2008-080536 號公報

專利文獻 8：國際公開第 2008/013179 號說明書

專利文獻 9：國際公開第 2008/156033 號說明書

專利文獻 10：國際公開第 2008/062727 號說明書

專利文獻 11：國際公開第 2008/149895 號說明書

專利文獻 12：國際公開第 2010/021248 號說明書

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

然而，於聚烯烴多孔膜之單面或兩面上設置耐熱性層時，一般，會有斷電功能之應答性下降之傾向。市場中要求有下述特性之隔板：（1）隨著電池內部之溫度上升快速地開始斷電，（2）自斷電開始至隔板之空孔阻塞之溫度幅度狹窄，（3）抑制熔潰之確實性高。以往，於聚烯烴多孔膜之單面或兩面上設置耐熱性層之隔板中，並未著

眼於前述（1）～（3）者。

本發明係鑑於上述情況而完成者。上述情況之下，斷電應答性與耐短路性優異之無水電解質電池用隔板成為必要。又，具備前述無水電解質電池用隔板，且使用時之安全性高之無水電解質蓄電池成為必要。

[用以解決課題之手段]

為達成前述課題之具體手段如下。

〈1〉一種無水電解質電池用隔板，其具備有

相對於聚烯烴總量為分子量 10 萬以下之聚烯烴含量為 10 質量%以上且 25 質量%以下之聚烯烴微多孔質基材，及設置於前述聚烯烴微多孔質基材之單面或兩面上之含耐熱性高分子之耐熱性多孔質層，以下述式（1）表示之 S 之最大值為 0.8 以上，顯示出前述最大值之溫度為 130℃以上 155℃以下，

$$\text{式（1）} \quad S = d(\log R) / dT$$

[式（1）中，R 表示使用包含配置有無水電解質電池用隔板之單胞之電池在升溫速度 1.6℃/分鐘之條件下測定之前述單胞之電阻（ohm·cm²），T 表示溫度（℃）]。

〈2〉如〈1〉所記載之無水電解質電池用隔板，其中前述聚烯烴微多孔質基材之聚乙烯含量相對於聚烯烴之總量為 90 質量%以上。

〈3〉如〈1〉或〈2〉所記載之無水電解質電池用隔板，其中顯示出前述最大值之溫度，與顯示出前述 S 為 0.8 之溫度當中之最低溫度之差為 5℃ 以下。

〈4〉如〈1〉~〈3〉項中任一項所記載之無水電解質電池用隔板，其中前述耐熱性多孔質層之空孔率為 30% 以上且 90% 以下，以比表面積法測定之孔徑為 50nm 以上且 250nm 以下。

〈5〉如〈1〉~〈4〉中任一項所記載之無水電解質電池用隔板，其中前述聚烯烴微多孔質基材之空孔率為 20% 以上且 60% 以下，以比表面積法測定之孔徑為 10nm 以上且 150nm 以下。

〈6〉一種無水電解質蓄電池，其具備有正極、負極、與配置於前述正極與前述負極之間之如〈1〉~〈5〉中任一項所記載之無水電解質電池用隔板，且藉由鋰之摻雜去摻雜而獲得電動勢 (electromotive force)。

[發明效果]

依據本發明，提供斷電應答性及耐短路性優異之無水電解質電池用隔板。且，依據本發明，提供一種具備前述無水電解質電池用隔板，且使用時之安全性高之無水電解質蓄電池。

【實施方式】

以下，針對實施本發明之形態加以詳細說明，但本發

明並不限於該等，在不脫離其精神之範圍內可進行各種變化。

本發明中使用「~」表示之數值範圍意指包含「~」前後所記載之數值作為下限值及上限值之範圍。

〈無水電解質電池用隔板〉

本發明之無水電解質電池用隔板具備有聚烯烴微多孔質基材（以下亦稱為「微多孔質基材」及「基材」），及設置於前述聚烯烴微多孔質基材之單面或兩面上之含耐熱性高分子之耐熱性多孔質層。藉由該構成，前述無水電解質電池用隔板具有斷電功能及耐熱性。

而且，本發明之無水電解質電池用隔板相對於構成前述聚烯烴微多孔質基材之聚烯烴之總量為分子量 10 萬以下之聚烯烴之含量在 10 質量%以上 25 質量%以下，以下述式（1）表示之 S 之最大值為 0.8 以上，顯示出前述最大值之溫度為 130℃以上 155℃以下。且藉由該構成，前述無水電解質電池用隔板具有優異之斷電應答性與耐短路性。

$$\text{式（1）} \quad S = d(\log R) / dT$$

式（1）中，R 表示使用包含配置有無水電解質電池用隔板之單胞之電池在升溫速度 1.6℃/分鐘之條件下測定之前述單胞之電阻（ohm·cm²），T 表示溫度（℃）。

以式 (1) 表示之 S 為以前述 T 對前述 R 之常用對數 ($\log R$) 微分之值。

式 (1) 中，以 R 表示之單胞之電阻 ($\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$) 詳細而言係以下述方法測定。

將無水電解質電池用隔板沖壓出直徑 19mm 之圓形，浸漬於將非離子性界面活性劑溶解成 3 質量%濃度而成之甲醇溶液中，並經風乾。以使無水電解質電池用隔板與兩片不鏽鋼板之圓心重疊之方式，將該非水電解質電池用隔板夾持在厚度 0.4mm 、直徑 15.5mm 之圓形兩片不鏽鋼板之電極中。將作為電解液之 1M LiBF_4 /[碳酸伸丙酯/碳酸伸乙酯 (質量比 1/1)] 溶液含浸於夾持在前述電極中之無水電解質用隔板，封裝成單胞 (2032 型硬幣型單胞：直徑 20mm ，厚度 3.2mm ，材質：不鏽鋼) 成為硬幣型電池。為了隔板溫度 (T)，於電池上安裝自電池內部拉出引線之熱電偶。將電池放入烘箱中，以升溫速度 $1.6^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 使烘箱內之溫度上升，使電池內部及隔板之溫度 (T) 升溫。此時，以交流阻抗法利用振幅 10mV 、頻率 100kHz 對電極間施加電壓予以通電，測定電池中所含單胞之電阻 (R) ($\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$)。

此處，以上述方法測定之單胞之電阻為亦含有構成電池之隔板以外之構件所測定之電阻。隨著前述電阻溫度上升而變化之變化速度改變幾乎不受電極等之隔板以外之構件影響，而是由隔板特性所致。因此，自前述 R 以式 (1) 求得之前述 S 視為隔板之特性。

圖 1 及圖 2 為以上述方法測定之單胞之電阻 R ($\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$) 之概念圖。圖 1 顯示隨著溫度上升單胞之電阻 R 之變化。圖 2 顯示單胞之電阻 R 之變化速度。

使用本發明之無水電解質電池用隔板時，例如如圖 1 之圖解 A1 所示，自 130°C 附近 $\log R$ 開始增加，在 155°C 附近 $\log R$ 已飽和。此表示自 130°C 附近，構成聚烯烴微多孔質基材之聚烯烴開始熔融，使微多孔質基材之空孔開始閉塞，在 155°C 附近，微多孔質基材之空孔閉塞完成，並遮斷離子之流通。

此時，如圖 2 之圖解 B1 所示， $[d(\log R)/dT]$ 在 $130^\circ\text{C} \sim 155^\circ\text{C}$ 之溫度範圍內顯示最大值（峰值）。 $[d(\log R)/dT]$ 顯示最大值之溫度，為微多孔質基材之閉塞進行速度最快之溫度。使用本發明之無水電解質電池用隔板時，前述最大值為 0.8 以上。

如此，本發明之無水電解質電池用隔板，於 $130^\circ\text{C} \sim 155^\circ\text{C}$ 之溫度範圍內， $\log R$ 急速增加，亦即，顯示 $[d(\log R)/dT]$ 為 0.8 以上之最大值。因此，本發明之無水電解質電池用隔板快速地展現斷電功能，且斷電應答性優異。

又，圖 1 及圖 2 為概念圖，本發明並不受限於該等。

圖 1 之圖解 A2 與圖 2 之圖解 B2 為使用非本發明之無水電解質電池用隔板之隔板時之概念圖。如圖 1 之圖解 A2 所示， $\log R$ 係自 130°C 附近之高溫區域緩慢的增加。此時，圖 2 之圖解 B2 不具有陡峭之峰，且 $[d(\log R)]$

$/dT$ 之最大值未達 0.8。

此係顯示在廣泛之溫度範圍內緩慢進行微多孔質基材之空孔之閉塞，並未快速地展現斷電功能，因此，有導致電池短路之情況。

本發明之無水電解質電池用隔板之前述 $S=d(\log R)/dT$ 之最大值為 0.8 以上。前述 S 之最大值為 0.8 以上時，微多孔質基材之空孔之閉塞快速進行，斷電應答性優良。前述 S 之最大值未達 0.8 時，斷電應答性不足，會有導製電池短路之情況。前述 S 較好為 1.0 以上，更好為 1.2 以上，又更好為 1.3 以上，最好為 1.5 以上。

本發明之無水電解質電池用隔板在 $130^{\circ}\text{C}\sim 155^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內，前述 S 顯示最大值。前述 S 顯示最大值之溫度未達 130°C 時，變成在低溫發生聚烯烴微多孔質基材之熔融，而有電池安全性不佳之情況。另一方面，前述 S 顯示最大值之溫度超過 155°C 時，成為構成電池之各種材料暴露於高溫下，而有無法期望充分之安全性而較佳之情況。前述 S 顯示最大值之溫度較好為 $135^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更好為 $135^{\circ}\text{C}\sim 148^{\circ}\text{C}$ 。

本發明之無水電解質電池用隔板之前述 S 顯示最大值之溫度，與前述 S 顯示為 0.8 之溫度中之最低溫度之差（以下亦稱為「 ΔT 」）較好為 5°C 以下。

依據圖 2 之圖解 B1 之說明，前述 S 顯示最大值之溫度為 $q^{\circ}\text{C}$ ，前述 S 顯示 0.8 之溫度中之最低溫度為 $p^{\circ}\text{C}$ ，前述 ΔT 以 $(q-p)^{\circ}\text{C}$ 表示。

本發明之無水電解質電池用隔板在構成聚烯烴微多孔質基材之聚烯烴開始熔融後，至前述 S 顯示最大值之間，被認為進行可抑制電池短路之程度之充分微多孔質基材之空孔之閉塞（展現斷電功能），前述 ΔT 之值愈小，則自聚烯烴開始熔融至斷電之時間愈短。因此，前述 ΔT 之值愈小，可抑制電池之發熱，且可抑制隔板熔潰而造成短路。前述 ΔT 就耐短路性與隔板之製造所要求之工業上之成本之均衡而言，較好為 $0.1^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ ，更好為 $0.1^{\circ}\text{C} \sim 3^{\circ}\text{C}$ 。

本發明之無水電解質電池用隔板在 $130^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 之間，前述 ΔT 較好為 $0.1^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ ，前述 ΔT 更好為 $0.1^{\circ}\text{C} \sim 3^{\circ}\text{C}$ 。再者，在 $135^{\circ}\text{C} \sim 148^{\circ}\text{C}$ 之間，前述 ΔT 較好為 $0.1^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ ，前述 ΔT 最好為 $0.1^{\circ}\text{C} \sim 3^{\circ}\text{C}$ 。

本發明之無水電解質電池用隔板中，在 $130^{\circ}\text{C} \sim 155^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內，控制為使前述 S 顯示 0.8 以上之最大值之方法並無特別限制，但可藉由控制聚烯烴微多孔質基材之原料所用之聚烯烴之種類或分子量而達成。

又，本發明之無水電解質電池用隔板中，將前述 ΔT 控制在 5°C 以下之方法並無特別限制，但可藉由控制聚烯烴微多孔質基材之原料中所用之聚烯烴之種類或分子量，控制聚烯烴微多孔質基材及耐熱性多孔質層之孔徑及空孔率而達成。

又，前述 ΔT 之控制亦藉由（i）聚烯烴微多孔質基材中所含聚烯烴之結晶尺寸之均一化，（ii）熔融聚烯烴之流動速度之增大等而達成。

上述控制之關係，針對聚烯烴之種類或分子量、微多孔質基材及耐熱性多孔質層之孔徑及空孔率、上述（i）及（ii）詳述於後。

（聚烯烴微多孔質基材）

本發明中所謂聚烯烴微多孔質基材為內部具有多數微細孔，且該等微細孔自一面貫通到另一面之構造，使氣體或液體可自一面通過到另一面之多孔質之膜。

本發明中之聚烯烴微多孔質基材相對於聚烯烴之總量為分子量 10 萬以下之聚烯烴之含量在 10 質量%以上 25 質量%以下。前述聚烯烴微多孔質基材較好為在 130℃~155℃之溫度範圍軟化，使多孔質空隙閉塞而展現斷電功能，且不溶解於無水電解質蓄電池之電解液中之基材。

前述聚烯烴微多孔質基材之厚度較好為 5 μ m~25 μ m，更好為 5 μ m~20 μ m。厚度為 5 μ m 以上時，斷電功能良好。另一方面，厚度為 25 μ m 以下時，除可使耐熱性多孔質層厚度適當以外亦使無水電解質電池用隔板之厚度適當，可達成高電容量化。

前述聚烯烴微多孔質基材之孔徑係利用比表面積法測定之孔徑，較好為 10nm~150nm，更好為 30nm~100nm。孔徑為 10nm 以上時，確保了離子傳導性而較佳，另一方面，孔徑為 150nm 以下時，微多孔質基材中之電解液之保持性成為良好故為有利。又，孔徑為 150nm 以下時，

斷電應答性良好。聚烯烴微多孔質基材之孔徑，就將前述 ΔT 控制在 5°C 以下之觀點而言，亦較好為 $10\text{nm}\sim 150\text{nm}$ ，更好為 $30\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

前述聚烯烴微多孔質基材之空孔率較好為 $20\sim 60\%$ ，更好為 $30\sim 60\%$ 。空孔率為 20% 以上時，透過性、電解液之保持量適當。另一方面，空孔率為 60% 以下時，聚烯烴微多孔質基材之機械強度方面較佳，且斷電應答性良好。聚烯烴微多孔質基材之空孔率就將前述 ΔT 控制在 5°C 以下之觀點而言，亦較好為 $20\sim 60\%$ ，更好為 $30\sim 60\%$ 。

控制前述聚烯烴微多孔質基材之孔徑及空孔率之方法並無特別限制，具體而言，可藉由控制原料中使用之聚烯烴之分子量分布或分支構造、聚烯烴與可塑劑之比例、延伸條件、退火條件等而達成。

又，孔徑及空孔率之測定方法於實施例中詳述。

前述聚烯烴微多孔質基材之格利值（JIS P8117），就均衡良好地獲得作為隔板構件之機械強度與膜電阻之觀點而言，較好為 $50\text{秒}/100\text{cc}\sim 500\text{秒}/100\text{cc}$ 。

前述聚烯烴微多孔質基材之常溫（例如 20°C ）下之膜電阻，就無水電解質蓄電池之負荷特性之觀點而言，較好為 $0.5\text{ohm}\cdot\text{cm}^2\sim 5\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 。

前述聚烯烴微多孔質基材之突刺強度較好為 250g 以上。突刺強度為 250g 以上時，作為無水電解質蓄電池時即使有電極之凹凸或衝擊等也不易對隔板造成針孔等損傷，使無水電解質蓄電池短路之可能性較低。

前述聚烯烴微多孔質基材較好於 MD 方向、TD 方向之斷裂強度均為 10N 以上，且斷裂伸長度超過 50%。斷裂強度及斷裂伸長度在該範圍時，製作無水電解質蓄電池時捲繞隔板時，隔板不易破損，且斷電之循環特性不易變動而有利。

[聚烯烴]

前述聚烯烴微多孔質基材中所含聚烯烴樹脂列舉為例如使乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯及1-辛烯等單體聚合而獲得之聚合物（均聚物、共聚物、多段聚合物等）。

該聚烯烴樹脂列舉為例如密度低於 0.93g/cm^3 之低密度聚乙烯、線狀低密度聚乙烯、密度在 $0.93\sim 0.94\text{g/cm}^3$ 左右之中密度聚乙烯、密度超過 0.94g/cm^3 之高密度聚乙烯、使用茂金屬觸媒聚合之聚乙烯（以下亦稱為「茂金屬聚乙烯」）、等規聚丙烯、無規聚丙烯、聚丁烯、乙烯丙烯橡膠等。

聚烯烴樹脂可單獨使用一種，亦可混合兩種以上使用。

本發明中，為了控制為在 $130^{\circ}\text{C}\sim 155^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內之前述 S 顯示 0.8 以上之最大值，而使相對於前述聚烯烴微多孔質基材中所含聚烯烴之總量為分子量 10 萬以下之聚烯烴之含量為 10~25 質量%。前述含量不在該範圍內時，難以控制在 $130^{\circ}\text{C}\sim 155^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內之前述 S 顯示 0.8

以上之最大值。

前述含量就控制為在 $130^{\circ}\text{C}\sim 155^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內之前述 S 顯示 0.8 以上之最大值之觀點，及控制為前述 ΔT 在 5°C 以下之觀點而言，更好為 11~23 質量%，又更好為 15~20 質量%。以下將分子量 10 萬以下之聚烯烴稱為「低分子量聚烯烴」。

前述聚烯烴微多孔質基材，除低分子量聚烯烴以外，亦可包含分子量超過 10 萬且為 100 萬以下之分支少的聚烯烴（本段落中稱為「高密度聚烯烴」），及分子量超過 50 萬之聚烯烴（本段落中稱為「超高分子量聚烯烴」）。前述聚烯烴微多孔質基材之原料較好為混合低分子量聚烯烴、高密度聚烯烴及超高分子量聚烯烴之至少一種之聚烯烴混合物。

前述聚烯烴混合物之重量平均分子量（ M_w ）（道爾頓）就控制為在 $130^{\circ}\text{C}\sim 155^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內之前述 S 顯示 0.8 以上之最大值之觀點，及控制為前述 ΔT 在 5°C 以下之觀點而言，較好為 40 萬~200 萬，更好為 42 萬~150 萬，又更好為 45 萬~120 萬。

又，聚烯烴混合物之重量平均分子量為以凝膠滲透層析法（以下有時簡稱為「GPC」）測定之聚苯乙烯換算表示之分子量。

前述聚烯烴微多孔質基材之原料亦可直接使用於分子量 10 萬以下之低分子側具有 10~25 質量%分布之聚烯烴。又，亦可於分子量 10 萬以下之低分子側之分佈未達

10%之聚烯烴中添加分子量 10 萬以下之聚烯烴而調整分子量分佈作為原料。此處，添加低分子量聚烯烴時，添加之低分子量聚烯烴之分子量較好為 1000~10 萬，更好為 1 萬~10 萬，又更好為 5 萬~10 萬。

又，聚烯烴之分子量（道爾頓）為以 GPC 測定之聚苯乙烯換算表示之分子量。

聚烯烴樹脂就提高聚烯烴微多孔質基材及/或隔板之機械特性（斷裂強度、刮傷性等）之觀點而言，重量平均分子量（ M_w ）（道爾頓）較好為 5 萬以上，更好為 10 萬以上。重量平均分子量為 5 萬以上時，就較高地維持熱延伸時之熔融張力而確保良好製膜性之觀點，或賦予充分絡合以提高聚烯烴微多孔質基材之強度之觀點而言係較佳。

另外，聚烯烴樹脂之重量平均分子量之上限較好為 1000 萬以下，更好為 300 萬以下。使重量平均分子量成為 1000 萬以下，就溶液製作時，實現均一溶液之製作、提高薄片之成形性，尤其是厚度安定性之觀點而言係較佳。使重量平均分子量成為 300 萬以下，就成形時均一性之提高，降低延伸張力之觀點而言係較佳。

此時，併用分子量不同之聚烯烴，例如藉由併用重量平均分子量之比較低之聚烯烴及較高的聚烯烴（具體而言，併用重量平均分子量 10 萬~40 萬之高密度聚乙烯與重量平均分子量超過 40 萬之超高分子量聚乙烯），亦可控制上述各種觀點，較好依目的適當選擇分子量。併用重量

平均分子量 10 萬~40 萬之高密度聚乙烯與重量平均分子量超過 40 萬之超高分子量聚乙烯時，前者與後者之質量比（前者：後者）較好為 50：50~90：10，更好為 60：40~80：20，又更好為 65：35~75：25。

就前述聚烯烴微多孔質基材之製膜性、延伸性之觀點而言，重量平均分子量 70 萬以上（尤其是 80 萬~300 萬）之超高分子量聚苯乙烯之含量較好為 90 質量%以下。

又，本段落之重量平均分子量使用複數種聚烯烴樹脂時，意指針對各聚烯烴樹脂測定之值。

本發明中，就控制為在 $130^{\circ}\text{C}\sim 155^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內之前述 S 顯示 0.8 以上之最大值之觀點，及控制為前述 ΔT 在 5°C 以下之觀點而言，聚烯烴樹脂中較好為聚乙烯，前述聚烯烴微多孔質基材中所含低分子量聚烯烴較好為分子量 10 萬以下之聚乙烯。

前述聚烯烴微多孔質基材相對於聚烯烴之總量，聚乙烯之含量較好為 90 質量%以上。前述含量在 90 質量%以上時，可容易地控制為在 $130^{\circ}\text{C}\sim 155^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內前述 S 顯示 0.8 以上之最大值，及控制為前述 ΔT 在 5°C 以下。且，前述含量為 90 質量%以上時，可容易地均一進行製膜前之混練，可容易地製造斑點或缺陷較少之微多孔膜。前述含量更好為 92 質量%以上，又更好為 95 質量%以上。

前述聚烯烴微多孔質基材，就確保微多孔質基材之成形性、耐熱性及機械強度之觀點而言，亦可含聚丙烯樹脂

。

本發明中，就控制為前述 ΔT 為 5°C 以下之觀點而言，關於聚烯烴亦較好採用以下（i）及/或（ii）之構成。

（i）使聚烯烴微多孔質基材中所含之聚烯烴結晶尺寸均一化。

為了將前述 ΔT 控制在 5°C 以下，列舉有實現構成聚烯烴微多孔質基材之聚烯烴之結晶尺寸之均一化。前述結晶尺寸之均一化可藉由控制聚烯烴微多孔質基材之延伸條件或熱處理溫度而達成。且，前述結晶尺寸之均一化可藉由使用結晶化核劑而變得容易。此時，提高聚烯烴之結晶化度，就提高聚烯烴微多孔質基材之機械特性、耐短路性，進而防止電池裝置之液體乾枯之觀點而言係較佳。

作為前述結晶化核劑可無特別限制地使用過去習知之結晶化核劑。例如作為市售品列舉為「GELOLD」（新日本理化公司製造）、「ADEKA STAB」（旭電化工業公司製造）；「IRGACLEAR D」（汽巴特用化學品公司製造）等。至於作為主批料之市售者列舉為「RIKA MASTER」（理研維他命公司製造）等。進而列舉山梨糖醇系核劑，例如二亞苺基山梨糖醇（DBS）化合物、1,3-O-雙（3,4-二甲基亞苺基）山梨糖醇、二烷基亞苺基山梨糖醇、具有至少一個氯或溴取代基之山梨糖醇之二乙縮醛、二（甲基或乙基取代之亞苺基）山梨糖醇、具有形成碳環之取代基之雙（3,4-二烷基亞苺基）山梨糖醇；脂肪族、脂環族及芳香族之單羧酸及多羧酸，該等之酸酐；有機酸之金

屬氯化物；環式雙酚磷酸酯等。

該等結晶化核劑之添加量相對於聚烯烴樹脂之質量較好為 0.001~5 質量%，更好為 0.01~4 質量%，又更好為 0.05~3 質量%。

(ii) 增大聚烯烴熔融液之流動速度。

聚烯烴熔融液之流動速度之增大係藉由增加低分子量成分、進而增加低熔融黏度成分而達成，但該等方式會有降低聚烯烴微多孔質基材之機械特性、耐短路性之情況，而需要二者並存。

至於低熔融黏度成分例示為低分子量聚烯烴、保有較多側鏈之低密度聚烯烴（例如使用茂金屬觸媒聚合而成之保有較長側鏈成分之共聚物，例如 α -烯烴系共聚物）等。

[聚烯烴微多孔質基材之製造方法]

前述聚烯烴微多孔質基材之製造方法並無特別限制，但具體而言較好為經過下述（1）~（6）之步驟製造。針對原料中使用之聚烯烴概述如下。

（1）聚烯烴溶液之調製

將特定量比之聚烯烴等原材料溶解於溶劑中調製聚烯烴溶液。此時，混合溶劑製作聚烯烴溶液亦無妨。至於溶劑列舉為例如鏈烷、液態鏈烷、鏈烷油、礦物油、蓖麻油、四氫萘、乙二醇、甘油、十氫萘、甲苯、二甲苯、二乙

基三胺、乙二胺、二甲基亞碲、己烷等。

聚烯烴溶液之濃度較好爲 1~35 質量%，更好爲 10~30 質量%。聚烯烴溶液之濃度爲 1 質量%以上時，冷卻凝膠化獲得之凝膠狀成形物在溶劑中不會高度膨潤而可維持，故不易變形，操作性良好。另一方面，聚烯烴溶液之濃度爲 35 質量%以下時，由於抑制擠出時之壓力故可維持噴出量使生產性優異。又，擠出步驟中之配向不易進行，可確保延伸性或均一性而有利。

聚烯烴溶液較好經過濾以去除異物。過濾裝置、過濾器之形狀、樣式等並無特別限制，可使用過去習知之裝置、樣式。過濾器之孔徑就過濾性與生產性之觀點而言較好爲 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

(2) 聚烯烴溶液之擠出

調製之聚烯烴溶液以單軸擠出機或雙軸擠出機混練，於熔點以上且熔點+60℃以下之溫度以 T 模嘴或 I 模嘴擠出。此時，較好使用雙軸擠出機。雙軸擠出機亦可使用除主要之材料供給口以外，亦安裝分割供給多種原材料之複數個供給口，以及所謂的側向饋料口、逆止閥等。擠出時，爲了抑制配向性與結晶性，亦可朝機械軸方向施加 1~20 倍左右的牽引力。

接著，使擠出之聚烯烴溶液通過冷卻輥或冷卻浴，形成凝膠狀形成物。此時，較好驟冷至凝膠化溫度以下並經凝膠化。尤其，組合使用揮發性溶劑與不揮發性溶劑作爲

溶劑時，進而併用結晶化核劑，於控制結晶參數之觀點而言，凝膠狀形成物之冷卻速度較好為 $30^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 以上。

（3）脫溶劑處理

接著，自凝膠狀形成物去除溶劑。使用揮發性溶劑時，可藉由兼具預熱步驟之加熱等蒸發而自凝膠狀形成物去除溶劑。且，不揮發性溶劑之情況可施加壓力擰出等去除溶劑。又，溶劑並不需要完全去除。

（4）凝膠狀形成物之延伸

脫溶劑處理後使凝膠狀形成物延伸。此處，亦可在延伸處理之前進行鬆弛處理。延伸處理為將凝膠狀形成物加熱，以慣用之拉幅機法、輥法、壓延法或組合該等之方法，以特定倍率雙軸延伸。雙軸延伸可同時或逐次進行。且，亦可縱向多段延伸或 3 至 4 段延伸。

延伸溫度就延伸性等之觀點而言，較好為 90°C 以上，且未達成膜所使用之聚烯烴之熔點，更好為 $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。另外就增多均一尺寸之細微結晶數之觀點而言，加熱溫度為不超過凝膠狀形成物之溶解溫度及聚烯烴之熔點之範圍，且較好在凝膠狀形成物之結晶熔解溫度附近之溫度下進行。加熱溫度未達熔點時，凝膠狀形成物不易熔解故可進行良好之延伸。又，加熱溫度為 90°C 以上時，凝膠狀形成物軟化而可在充分延伸下不會破膜地以高倍率延伸。

延伸倍率隨著原料之厚度而異，但為了控制結晶尺寸

、其分佈、結晶化度等，較好在單軸方向以至少 2 倍以上，較好 4~20 倍進行。尤其，就本發明目的及提高生產效率之觀點而言，延伸倍率在機械方向（MD 方向）較好為 4~10 倍，在機械方向之垂直方向（TD 方向）較好為 6~15 倍，至於面積倍率較好為 10~100 倍，更好為 20~80 倍，又更好為 30~60 倍。

再者依據本發明之目的，較好使延伸速度成為 200%/秒以下，就生產性之觀點而言，延伸速度為 1%/秒以上。更好選擇 5%/秒~150%/秒，又更好選擇 10%/秒~100%/秒。

（5）溶劑之萃取・去除

將延伸後之凝膠狀形成物浸漬於萃取溶劑中進行溶劑萃取。至於萃取溶劑可使用例如戊烷、己烷、庚烷、環己烷、十氫萘、四氫萘等烴，二氯甲烷、四氯化碳、二氯甲烷（methylene chloride）等氯化烴，三氟化乙烷等氟化烴、二乙基醚、二噁烷等醚類等之易揮發性者。該等溶劑可依據聚烯烴樹脂之溶解中使用之溶劑適當選擇，且可單獨使用或混合使用。溶劑之萃取係去除微多孔質基材中之溶劑至未達 1 質量%。

（6）微多孔質基材之退火

藉由退火使微多孔基材熱固化。就微多孔質基材之熱收縮率抑制、斷電溫度幅度抑制之觀點而言，亦可施用在

緊繃條件下，0~30%左右之收縮及/或延伸。較好在退火溫度為80℃~150℃下實施。又，為增加結晶子數目，較好在80℃~140℃，更好在90℃~135℃之溫度進行退火。退火時間就降低微多孔質基材之熱收縮率之觀點而言，較好為1分鐘以上，可為1分鐘~1小時。就抑制微多孔質基材變形之觀點而言，較好長時間退火。為了更降低微多孔質基材之熱收縮，亦可將退火時間延長至1小時至5小時左右。

（耐熱性多孔質層）

本發明中之耐熱性多孔質意指內部具有多數微細孔，且該等微細孔自一面連通到另一面之構造，可使氣體或液體自一面通過到另一面之層。

前述耐熱性多孔質層只要存在於聚烯烴微多孔質基材之至少單面即可，但就隔板之操作性、耐久性及熱收縮之抑制效果之觀點而言，較好存在於聚烯烴微多孔質基材之兩面之樣態。

前述耐熱性多孔質層存在於聚烯烴微多孔質基材之兩面時，前述耐熱性多孔質層之厚度合計較好為3 μ m~12 μ m，前述耐熱性多孔質層存在於聚烯烴微多孔質基材之單面時，前述耐熱性多孔質層之厚度較好為3 μ m~12 μ m。該厚度之範圍就操作性、耐久性、機械強度、熱收縮之抑制效果、及異體不易乾枯之觀點而言係較佳。

又，前述耐熱性多孔質層之厚度合計較好為聚烯烴微

多孔質基材厚度之 10~80%。前述耐熱性多孔質層之厚度在上述範圍時，耐短路性與斷電效率良好。前述耐熱性多孔質層之厚度合計更好為聚烯烴微多孔質基材厚度之 15~70%，又更好為 20~60%，最好為 25~50%。

前述耐熱性多孔質層之孔徑利用比表面積法測定之孔徑較好為 50nm~250nm，更好為 80nm~200nm，又更好為 90nm~150nm。耐熱性多孔質層之孔徑為 50nm 以上時，使透過性、電解液之保持量適當。另一方面，耐熱性多孔質層之孔徑為 250nm 以下時，斷電應答性佳，且耐短路性亦良好。耐熱性多孔質層之孔徑，自控制為前述 ΔT 為 5℃ 以下之觀點而言，亦較好為 50~250nm，更好為 80nm~200nm，又更好為 90nm~150nm。

前述耐熱性多孔質層之空孔率較好為 30~90%，更好為 40~70%，又更好為 50~70%。耐熱性多孔質層之空孔率為 30% 以上時，使透過性、電解液之保持量適當。另一方面，耐熱性多孔質層之空孔率為 90% 以下時，斷電應答性佳，且耐短路性亦良好。耐熱性多孔質層之孔徑，就控制為前述 ΔT 為 5℃ 以下之觀點而言，較好為 30~90%，更好為 40~70%，又更好為 50~70%。

控制前述耐熱性多孔質層之孔徑及空孔率之方法並無特別限制，但具體而言可藉由控制原料中使用之耐熱性高分子之分子量分佈或含量、以濕式塗佈法形成時之塗佈用漿料之凝固條件、漿料中弱溶劑之比率等而達成。

又，孔徑及空孔率之測定方法於實施例中詳述。

[耐熱性高分子]

構成前述耐熱性多孔質層之耐熱性高分子較好為以示差掃描熱量計（以下有時簡稱為「DSC」）測定之結晶熔解溫度為 200℃ 以上，或者玻璃轉移溫度為 150℃ 以上之高分子，列舉為例如由全芳香族聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚苯乙烯、聚醚砜、聚酮、聚醚酮、聚醚醯亞胺及纖維素酯所組成群組選出之至少一種樹脂。

該耐熱性高分子（以下亦稱為「耐熱性樹脂」）可為均聚物，另外亦可依據發揮柔軟性等期望目的而含有些許共聚和成分。亦即，例如全芳香族聚醯胺中亦可共聚合少量之脂肪族成分。

再者該耐熱性樹脂對於電解質溶液為不溶性，藉由提高耐久性以全芳香族聚醯胺為較適當，就容易形成多孔質層、電極反應中之耐氧化還原性優異之觀點而言，更適宜為間位型全芳香族聚醯胺之聚間伸苯基間苯二甲醯胺、聚對伸苯基對苯二甲醯胺，最適宜為聚間伸苯基間苯二甲醯胺。

聚間伸苯基間苯二甲醯胺，就電化學安定性之觀點而言，較好末端分子構造由羧基及胺基構成，羧基濃度為 30~70 當量/噸聚合物，胺基濃度為 30~70 當量/噸聚合物，羧基之一部分具體而言 10~40 當量/噸聚合物轉換成羧酸鹽基。

構成前述耐熱性多孔層之耐熱性高分子之分子量，例如聚間伸苯基間苯二甲醯胺之重量平均分子量（ M_w ）（道

爾吞) 較好為 0.5 萬~30 萬, 更好為 1 萬~25 萬, 又更好為 1 萬~20 萬, 最好為 1.5 萬~15 萬, 分子量 (M_s) (道爾吞) 為 100 萬以上之分子之含量 (質量%) 較好為 10~30 質量%。 M_w 為 30 萬以下、 M_s 100 萬以上之分子之含量為 30 質量%以下時, 以塗佈法形成耐熱性多孔質層時之塗佈用漿料之製作容易, 且耐熱性多孔質層之均一性良好。 M_w 為 0.5 萬以上、 M_s 100 萬以上之分子含量為 10 質量%以上時, 機械物性良好。

又, 重量平均分子量 (M_w) 及分子量 (M_s) 為以 GPC 測定之聚苯乙烯換算表示之分子量。

[無機填料]

前述耐熱性多孔質層中較好含有無機填料。無機填料並無特別限制, 但較好使用氧化鋁、氧化鈦、二氧化矽、氧化鋯等金屬氧化物, 碳酸鈣等金屬碳酸鹽, 磷酸鈣等金屬磷酸鹽, 氫氧化鋁、氫氧化鎂等金屬氫氧化物等。該等無機填料就雜質之溶出或耐久性之觀點而言, 較好為結晶性高者。

至於無機填料較好為在 $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 下產生吸熱反應者。無水電解質蓄電池被認為隨著正極分解之發熱最為危險, 其分解發生在 300°C 附近。為此, 吸熱反應之發生溫度若在 $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之範圍, 則可有效防止無水電解質蓄電池之發熱。

至於在 $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 中產生發熱反應之無機填料列舉

爲由金屬氫氧化物、硼氧化物或黏土礦物等所組成之無機填料。具體而言，列舉爲氫氧化鋁、氫氧化鎂、鋁酸鈣、碳鈉鋁石（Dawsonite）、硼酸鋅等。由於氫氧化鋁、碳鈉鋁石、鋁酸鈣在 $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之範圍內會引起脫水反應，且氫氧化鎂、硼酸鋅在 $300^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之範圍內會引起脫水反應，故較好使用該等無機填料中之至少任一種。其中，就難燃性之提高效果、操作性、除電效果、電池之耐久性改善效果之觀點而言，較好爲金屬氫氧化物，最好爲氫氧化鋁或氫氧化鎂。

上述無機填料可單獨使用或組合兩種以上使用。且，該等難燃性無機填料中亦可適當混合氧化鋁、氧化鋯、二氧化矽、氧化鎂、氧化鈦等金屬氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物、金屬碳酸鹽等其他無機填料而使用。

本發明中之無機填料之平均粒徑，就無水電解質電池用隔板之電化學安定性、高溫時之耐短路性或成形性之觀點而言，較好爲 $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 。就前述觀點而言，更好爲 $0.1\mu\text{m}\sim 1.5\mu\text{m}$ ，又更好爲 $0.15\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 。

前述耐熱性多孔質層中之無機填料含量，就提高耐熱性之效果、透過性及操作性之觀點而言，較好爲 50~95 質量%。

又，前述耐熱性多孔質層中之無機填料，在耐熱性多孔質層爲微多孔膜狀時係以捕捉於耐熱性樹脂中之狀態存在，且耐熱性多孔質層爲不織布等時係存在於構成纖維中，或利用樹脂等黏合劑固定於不織布表面等即可。

[耐熱性多孔質層之形成方法]

前述耐熱性多孔質層之形成方法並無特別限制，但較好經過下述（1）～（5）之步驟形成。

爲了將前述耐熱性多孔質層固定於基材上，較好爲藉由濕式塗佈法將耐熱性多孔質層直接形成於基材上之方法。此外，亦可採用使用接著劑等將另外製造之耐熱性多孔質層之薄片接著於基材上之方法，或熱熔著或壓著等之方法。

（1）塗佈用漿料之製作

將耐熱性樹脂溶解於溶劑中製作塗佈用漿料。溶劑只要是可溶解耐熱性樹脂者即無特別限制，但較好爲極性醯胺系溶劑或極性脲系溶劑，例舉爲例如，二甲基亞砷、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、或四甲基等。又，該溶劑中，除極性溶劑以外亦可添加對耐熱性樹脂爲弱溶劑之溶劑。藉由應用該等弱溶劑而誘發微相分離構造，於形成耐熱性多孔質層方面多孔化變容易。至於弱溶劑較好爲醇類，最好爲如二醇之多元醇類。

塗佈用漿料中之耐熱性樹脂之濃度較好爲 4~9 質量%。另視需要，使該等無機填料分散而成爲塗佈用漿料。當無機填料分散於塗佈用漿料中，無機填料之分散性不好時，亦可應用以矽烷偶合劑等表面處理無機填料，改善分散性之方法。

(2) 漿料之塗佈

將漿料塗佈於聚烯烴微多孔質基材之至少一表面上。在聚烯烴微多孔質基材之兩面上形成耐熱性多孔質層時，同時塗佈基材之兩面就縮短步驟之觀點而言係較佳。塗佈塗佈用漿料之方法列舉為刮刀塗佈法、凹版塗佈法、馬亞棒塗佈法、模嘴塗佈法、逆向輥塗佈法、輥塗法、網版印刷法、噴墨法、噴霧法等。其中，就均一形成塗膜之觀點而言，較好為逆向輥塗佈法。同時塗佈於聚烯烴微多孔質基材之兩面上時，可採用例如使基材通過一對馬亞棒之間，於基材之兩面塗佈過量塗佈用漿料，且使其通過一對逆向輥塗佈器之間刮掉過量之漿料，而精密計量之方法。

塗佈用漿料較好在塗佈之前先經過濾以去除微細異物。過濾裝置、過濾器形狀、設置位置並無特別限制，可將以往習知之裝置、過濾器設置於特定位置使用。過濾器之孔徑就過濾性與生產性之觀點而言，較好為 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。

(3) 漿料之凝固

以可使耐熱性樹脂凝固之凝固液處理將塗佈用漿料塗佈於聚烯烴微多孔質基材上者，藉此使耐熱性樹脂凝固，形成耐熱性多孔質層。

以凝固液處理之方法列舉為以噴霧器將凝固液吹附於塗佈有塗佈用漿料之面上之方法，將塗佈有塗佈用漿料之聚烯烴微多孔質基材浸漬於凝固液之浴（凝固浴）中之方

法等。此處，設置凝固浴時，較好設置於塗佈裝置之下方。

至於凝固液只要是可使耐熱性樹脂凝固者即無特別限制，較好為水、或將水適量混合於漿料中使用之溶劑中而成者。其中，水之混合量，就凝固效率或多孔化之觀點而言，相對於凝固液較好為 40~90 質量%，更好為 50~80 質量%，又更好為 60~80 質量%，最好為 65~80 質量%。

（4）凝固液之去除

漿料之凝固所使用之凝固液以水洗而去除。

（5）乾燥

自於聚烯烴微多孔質基材上形成耐熱性樹脂之塗佈層而成之薄片藉由乾燥去除水。乾燥方法並無特別限制，但乾燥溫度較好為 50~90℃，為了不因熱收縮引起尺寸變化，較好使用接觸輥之方法，或者以夾具夾持隔板兩端之方法等。乾燥處理中，藉由抑制 MD 方向及 TD 方向之變形，可使耐熱性多孔質層為均一厚度而均一結晶化，可較好地實現諸物性。

乾燥處理時間，就隔板熱收縮率之觀點而言，較好選擇 2 分鐘~5 小時，更好選擇 5 分鐘~3 小時。

乾燥之熱處理較好在常壓以下之環境實施。該情況下，處理時間可在 1 分鐘~10 小時之間適當選擇。

(隔板之諸特性)

本發明之無水電解質電池用隔板，就無水電解質蓄電池之能量密度之觀點而言，整體膜厚較好為 $30\mu\text{m}$ 以下。

前述無水電解質電池用隔板之空孔率，就透過性、機械強度及操作性等之觀點而言，較好為 $30\sim 70\%$ ，更好為 $40\sim 60\%$ 。空孔率為 30% 以上時，透過性、電解液之保持量為適當。另一方面，空孔率為 70% 以下時，就機械強度方面而言較佳，且斷電應答性良好，耐短路性亦良好。

前述無水電解質電池用隔板之格利值 (JIS P8117)，就機械強度與膜電阻之均衡良好之觀點而言，較好為 $100\text{ 秒}/100\text{cc}\sim 500\text{ 秒}/100\text{cc}$ 。

前述無水電解質電池用隔板在常溫 (例如 20°C) 之膜電阻，就無水電解質蓄電池之負荷特性觀點而言，較好為 $1.5\text{ ohm}\cdot\text{cm}^2\sim 10\text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ 。

前述無水電解質電池用隔板之突刺強度較好為 $250\text{g}\sim 1000\text{g}$ 。突刺強度為 250g 以上時，作為無水電解質蓄電池時，即使遭遇電極之凹凸或衝擊等仍不易使隔板發生針孔等損傷，使無水電解質蓄電池短路之可能性較低。

前述無水電解質電池用隔板之斷裂強度、斷裂伸長度於 MD、TD 方向均較好為 10N 以上且 50% 以上。斷裂強度為 10N 以上，且斷裂伸長度為 50% 以上時，製作無水電解質電池時捲繞隔板時，隔板破損之可能性較低。

前述無水電解質電池用隔板在 105°C 之熱收縮率較好為 $0.5\sim 10\%$ 。熱收縮率在該範圍時，成為無水電解質電池

用隔板之形狀安定性與斷電特性之均衡良好者。更好為 0.5~5%。

〈無水電解質蓄電池〉

本發明之無水電解質蓄電池為藉由鋰之摻雜，去摻雜獲得電動勢之無水電解質蓄電池，且具備有正極、負極、及本發明之無水電解質電池用隔板。無水電解質蓄電池具有使電解液含浸於透過隔板使負極與正極成對向之電池要素中，且將其封入外殼中之構造。

該構成之無水電解質蓄電池具有優異之斷電應答性與耐短路性，使用時之安全性高。

負極為包含負極活性物質、導電助劑及黏合劑之負極合劑，且成形於集電體上之構造。至於負極活性物質列舉為可電化學地摻雜鋰之材料，列舉為例如碳材料、矽、鋁、錫、易融合金（武德合金，wood's alloy）等。負極活性物質，就隔板不易液枯之方面，較好為使鋰去摻雜之過程中之體積變化率為 3%以上者。該負極活性物質列舉為例如 Sn、SnSb、Ag₃Sn、人造石墨、石墨、Si、SiO、V₅O₄ 等。導電助劑列舉為如乙炔黑、科琴黑之碳材料。黏合劑列舉為例如有機高分子，例如聚偏氟化乙烯、羧基甲基纖維素等。集電體可使用銅箔、不銹鋼箔、鎳鉑等。

正極為使包含正極活性物質、導電助劑及黏合劑之正極合劑成形於集電體上而成之構造。正極活性物質列舉為含鋰之過渡金屬氧化物等，具體而言列舉為 LiCoO₂、

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。正極活性物質，就隔板不易液枯之方面，較好為在鋰去摻雜過程中之體積變化率為 1% 以上者。至於該正極活性物質列舉為例如 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ 等。導電助劑列舉為如乙炔黑、科琴黑之碳材料。黏合劑為例如有機高分子，列舉為例如聚偏氟化乙烯等。集電體可使用鋁箔、不鏽鋼箔、鈦箔等。

電解液為將鋰鹽溶解於非水系溶劑中之溶液。至於鋰鹽列舉為 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等。非水系溶劑列舉為碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯甲酯、 γ -丁內酯、碳酸仲乙烯酯等，該等可單獨使用亦可混合使用。

外裝材列舉為金屬罐或鋁層合袋等。電池之形狀為方型、圓筒型、硬幣型等，但本發明之非水電解質電池用隔板可適當地使用任一種形狀。

[實施例]

以下列舉實施例更具體說明本發明。以下實施例中所示之材料、使用量、比例、處理順序等，只要不脫離本發明主旨即可進行適當變更。因此，本發明之範圍並不應以下所示具體例而限制其解釋。

本發明之實施例及比較例中使用之測定方法如下。

(1) 聚烯烴之分子量分析

聚烯烴之重量平均分子量及分子量分佈（質量%）係以凝膠滲透層析法（GPC）測定。

將 GPC 測定用移動相 20ml 添加於試料 15mg 中，在 145℃ 完全溶解，以不鏽鋼製燒結過濾器（孔徑 1.0μm）過濾。將濾液 400μl 注入裝置中供測定，求得試料之重量平均分子量、分子量分佈。

· 裝置：凝膠滲透層析儀 Alliance GPC2000 型（Waters 製）

· 管柱：TOSOH（股）製造，TSKgel GMH6-HT×2+TSKgel GMH6-HT×2

· 管柱溫度：140℃

· 移動相：鄰-二氯苯

· 偵測器：示差折射計（RI）

· 分子量校正用標準物質：TOSOH（股）製造，單分散聚苯乙烯

又，相對於聚烯烴之總量之分子量 10 萬以下之聚烯烴含量 A（%）係由利用上述 GPC 所得之結果，基於下述式求得。

$$A = \{(\text{分子量 10 萬以下之 } \sum M_i N_i) / (\text{全分子量之 } \sum M_i N_i)\} \times 100$$

其中，上述式中之 M_i 意指分子量， N_i 意指對應於 M_i 之頻度（相當於 GPC 圖譜之高度者）。亦即，求得

GPC 圖譜中遍及全分子量之各分子量及與其對應之頻度之乘積之總和（全體之積分值），且，求得 GPC 圖譜中之分子量 10 萬以下之部分之各分子量及與其對應之頻度之乘積之總和（分子量 10 萬以下之積分值），將分子量 10 萬以下之積分值除以全體之積分值，將其乘以 100 倍而求得。

（2）膜厚

聚烯烴微多孔質基材及無水電解質電池用隔板之膜厚係以接觸式膜厚計（Mitutoyo 公司製造）測定 20 點，將該等予以平均而求得。此處，接觸端子係使用底面為直徑 0.5cm 之圓柱狀者。

（3）孔徑

聚烯烴微多孔質基材及耐熱性多孔質層之細孔之孔徑係假設細孔之構造均為圓柱狀，由細孔容積與表面積之測定結果算出。以下詳述該等之計算法。

-比表面積之測定法-

藉由利用以下之氣體吸附法之比表面積測定法（依據 JIS Z8830 之方法，所謂 BET 法），求得無水電解質電池用隔板之比表面積 S_t ，及基材的聚烯烴微多孔質基材之比表面積 S_s ，及無機填料之比表面積 S_f 。

比表面積 S 係以使用 N_2 作為吸附質求得各樣品之 N_2

吸附量，由所得 N_2 吸附量，使用以下述式 (P-1) 表示之 BET 式求得。

$$\cdot \text{式 (P-1)} \quad \dots \quad 1/[W \cdot \{(P_0/P)-1\}] = \{(C-1)/(W_m \cdot C)\} (P/P_0) (1/(W_m \cdot C))$$

其中，式 (P-1) 中， P 表示吸附平衡下之吸附質之氣體壓力， P_0 表示吸附平衡下之吸附質之飽和蒸汽壓， W 表示吸附平衡壓力 P 下之吸附量， W_m 表示單分子吸附量， C 表示 BET 常數。以 x 軸作為相對壓力 P_0/P ， y 軸作為 $1/[W \cdot \{(P_0/P)-1\}]$ 時，獲得線形之作圖（所謂 BET 作圖）。將該圖中之斜率設為 A ，切片設為 B 時，單分子吸附量 W_m 為如下述式 (P-2)。

$$\cdot \text{式 (P-2)} \quad \dots \quad W_m = 1 / (A + B)$$

接著，以下述式 (P-3) 求得比表面積 S 。

$$\cdot \text{式 (P-3)} \quad \dots \quad S = (W_m \cdot N \cdot Acs \cdot M) / w$$

其中， N 為亞弗加厥常數， M 為分子量， Acs 為吸附剖面積， w 為樣品質量。又， N_2 之情況下，吸附剖面積 Acs 為 0.16 nm^2 。

-聚烯烴微多孔質基材之孔徑-

聚烯烴微多孔質基材之細孔孔徑係由聚烯烴微多孔質
基材之細孔容積與表面積，假設細孔為圓柱狀，以下述方
法算出。

$$\cdot \text{式 (P-4) } \quad \dots V_s = \pi (R_s / 2)^2 L_s$$

$$\cdot \text{式 (P-5) } \quad \dots V_s = \varepsilon_s (W_s / d_s + V_s)$$

$$\cdot \text{式 (P-6) } \quad \dots S_s \cdot W_s = \pi \cdot R_s \cdot L_s$$

但， V_s 為細孔容積， R_s 為細孔之孔徑亦即圓柱之直
徑， L_s 為圓柱之長度， W_s 為聚烯烴樹脂之質量， d_s 為聚
烯烴樹脂之密度， ε_s 為聚烯烴樹脂層之空孔率。

由該等式 (P-4) ~ (P-6) 可求得聚烯烴微多孔質基
材之細孔之孔徑 R_s 。

-耐熱多孔質層之孔徑-

耐熱性多孔質層之細孔之孔徑係與前述聚烯烴微多孔
質基材之細孔之孔徑同樣，由該耐熱性多孔質層之細孔容
積與表面積，假設細孔為圓柱狀，以下述方法算出。

將總細孔容積設為 V_t 、圓柱狀細孔之直徑設為 R_t ，
圓柱狀細孔之總長設為 L_t 時，下述之式 (P-7) ~ (P-9)
成立。

$$\cdot \text{式 (P-7) } \quad \dots S_t \cdot (W_a + W_f + W_s) - S_s \cdot W_s = \pi \cdot R_t \cdot L_t$$

$$\cdot \text{式 (P-8) } \quad \dots V_t = \pi (R_t / 2)^2 \cdot L_t$$

$$\cdot \text{式 (P-9) } \quad \dots V_t = \epsilon_t \cdot (W_a/d_a + W_f/d_f + V_t)$$

此處， W_a 為耐熱性樹脂之質量， d_a 為耐熱性樹脂之密度， W_f 為無機填料之質量， d_f 為無機填料之密度， ϵ_t 為耐熱性樹脂層之空孔率。由式 (P-7) ~ (P-9) 可求得耐熱性多孔質層之細孔孔徑 R_t 。

(4) 空孔率

聚烯烴微多孔質基材、耐熱性多孔質層、及無水電解質電池用隔板之空孔率係依據下述計算方法求得。

構成材料設為 a 、 b 、 c 、 $\dots$ 、 n ，各構成材料之質量設為 W_a 、 W_b 、 W_c 、 $\dots$ 、 W_n (g/cm^3)，各構成材料之真密度設為 x_a 、 x_b 、 x_c 、 $\dots$ 、 x_n (g/cm^3)，所著眼之層之膜厚設為 t (cm) 時，空孔率 ϵ (%) 係以下式求得。

$$\epsilon = \{ 1 - (W_a/x_a + W_b/x_b + W_c/x_c + \dots + W_n/x_n) / t \} \times 100$$

(5) 熱收縮率

聚烯烴微多孔質基材及無水電解質電池用隔板之熱收縮率係使樣品在 $105^\circ C$ 加熱 1 小時，於 MD 方向及 TD 方向測定。

(6) 格利值

聚烯烴微多孔質基材及無水電解質電池用隔板之格利值係依據 JIS P8117 求得。

(7) 常溫下之膜電阻

常溫下之聚烯烴微多孔質基材及無水電解質電池用隔板之膜電阻係以下述方法求得。

將樣品切成 $2.6\text{cm} \times 2.0\text{cm}$ 大小，浸漬於將非離子性界面活性劑（花王公司製造之 Emulgel 210P）溶解成 3 質量%濃度之甲醇溶液（甲醇：和光純藥工業公司製造）中，並經風乾。將厚度 $20\mu\text{m}$ 之鋁箔切成 $2.0\text{cm} \times 1.4\text{cm}$ ，附加引線片（tab）。準備兩片該鋁箔，以不使鋁箔短路之方式於鋁箔間夾持所切出之樣品。將電解液的 1M 之 1M LiBF_4 / [碳酸仲丙酯 / 碳酸仲乙酯（質量比 1/1）] 溶液（KISHIDA 化學公司製造）含浸於樣品中。將其封入鋁層合袋中且以使引線片露出於鋁袋外之方式減壓封入。於該鋁箔中之隔板成為 1 片、2 片、3 片之方式分別製作該等單胞。將該單胞置於 20°C 之恆溫槽中，以交流阻抗法，以振幅 10mV 、頻率 100kHz 測定該單胞之電阻值。以單胞之電阻值對隔板之片數作圖，求得該作圖近似直線之斜率。該斜率乘以電極面積的 $2.0\text{cm} \times 1.4\text{cm}$ 求得每一片隔板在常溫下之膜電阻（ $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ ）。

(8) 斷電溫度及斷電溫度幅度

無水電解質電池用隔板之斷電溫度與斷電溫度幅度係

以以下方法求得。

將樣品沖壓成直徑 19mm 之圓形，浸漬於將非離子性界面活性劑（花王公司製造之 Emulgel 210P）溶解成 3 質量%濃度之甲醇溶液（甲醇：和光純藥工業公司製造）中，並經風乾。將該樣品夾持於厚度 0.4mm、直徑 15.5mm 之兩片 SUS 板之電極間，含浸電解液的 1M 之 1M LiBF₄/[碳酸伸丙酯/碳酸伸乙酯（質量比 1/1）]溶液（KISHIDA 化學公司製造）。將其封入 2032 型硬幣單胞（直徑 20mm、厚度 3.2mm，材質：不銹鋼）中，作成硬幣型電池。於該電池上自電池內部拉出引線，附加熱電偶。

將該電池放入烘箱中，以升溫速度 1.6℃/分鐘使烘箱內溫度上升，而使電池內部及隔板之溫度（T）升溫，同時以交流阻抗法以振幅 10mV、頻率 100kHz 於該電極間施加電壓而通電，測定電池中所含單胞之電阻（R）（ohm·cm²）。

單胞之電阻（R）之常用對數以溫度（T）加以微分之值 [d(logR)/dT] 達最大值之時點之溫度設為斷電溫度。又，前述 [d(logR)/dT] 最初達到 0.8 之溫度設為[斷電開始溫度]，與前述斷電溫度之差設為[斷電溫度幅度]。

對 10 個樣品進行上述試驗，加以平均，求得斷電溫度及斷電溫度幅度。

又，針對聚烯烴微多孔質基材，為評價斷電應答性，亦與上述同樣地製作電池並測定單胞之電阻，求得 [d(logR)/dT] 之最大值。

(9) 電池之耐短路性

- 試驗用電池之製作 -

~ 正極 ~

準備鈷酸鋰 (LiCoO_2 , 日本化學工業公司製) 之粉末、乙炔黑及 PVdF 之 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液 (PVdF 濃度 6 質量 %) 。調製成質量比 (LiCoO_2 : 乙炔黑 : PVdF [乾燥質量]) 為 89.5 : 4.5 : 6 之混合溶液，將其作成正極劑糊膏。將正極劑糊膏塗佈於厚 $20\mu\text{m}$ 之鋁箔上，乾燥後壓製，獲得後 $97\mu\text{m}$ 之正極。

~ 負極 ~

準備作為負極活性物質之介相碳微珠粒 (MCMB , 大阪瓦斯化學公司製) 之粉末、乙炔黑及 PVdF 之 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液 (PVdF 濃度 6 質量 %) 。調製成質量比 (介相碳微珠粒 : 乙炔黑 : PVdF [乾燥質量]) 為 87.3 : 3 : 10 之混合溶液，將其作成負極劑糊膏。將負極劑糊膏塗佈於厚 $18\mu\text{m}$ 之鋁箔上，乾燥後壓製，獲得後 $90\mu\text{m}$ 之負極。

~ 電極之製作 ~

將上述正極及負極介隔隔板而對向。於其中含浸電解液並封入由鋁層合膜所成之外殼中，製作無水電解質蓄電池。該電解液係使用 1M 之 LiPF_6 / [碳酸伸乙酯 / 碳酸乙酯甲酯 (質量比 3/7)] 溶液 (KISHIDA 化學公司製造) 。

該試作電池之正極面積為 $2 \times 1.4 \text{ cm}^2$ ，負極面積為 $2.2 \times 1.6 \text{ cm}^2$ ，設定電容為 8 mAh （ 4.2 V - 2.75 V 之範圍）。

- 評價方法 -

針對 10 個電池，充電至 4.2 V 後，放入烘箱中，於電池外側之中心部分 $5 \text{ mm } \phi$ 之面積施加 1.5 kg 之荷重。於該狀態以使電池溫度以 2°C /分鐘升溫之方式設定烘箱，升溫至 150°C 後，保持 1 小時。此時，在 150°C 附近確認到 2 個以上之急遽電池電壓降低時，評價為耐短路性 C，確認到 1 個時評價為耐短路性 B，電池電壓無太大變化時評價為耐短路性 A。

又，亦針對聚烯烴微多孔膜基材與上述同樣製作電池，評價耐短路性。

〈 樹脂之製造 〉

（ 聚合例 1 ）

[以界面聚合法之聚間伸苯基間苯二甲醯胺之聚合]

將間苯二甲醯氯 160.5 g 溶解於四氫呋喃 1120 ml 中調製溶液。另外，以分子篩使間苯二胺 85.2 g 脫水乾燥，溶解於四氫呋喃 1120 ml 中調製溶液。邊攪拌前者之溶液邊以細流緩慢添加後者，獲得白濁之乳白色溶液。持續攪拌約 5 分鐘後，再邊攪拌邊快速添加將碳酸鈉 167.6 g 與食鹽 317 g 溶解於 3400 ml 水中而成之水溶液，攪拌 5 分鐘。反應物於數秒後黏度增大，隨後下降，獲得白色懸浮液。

使其靜置，去除分離之透明水溶液層，經過濾，獲得 185.3 g 之聚間伸苯基間苯二甲醯胺（以下有時稱為 PMIA（1））。

PMIA（1）之重量平均分子量（聚苯乙烯換算）（道爾吞）為 7.5 萬，分子量 100 萬以上之分子含量為 20 質量 %。

（聚合例 2）

[聚丙烯之聚合]

於 500ml 之燒瓶中添加 20ml 庚烷、4g 二乙氧基鎂及 1.2g 苯二甲酸二正丁酯，邊在 90℃ 攪拌邊滴加 5ml 之四氯化鈦後追加 110ml 之四氯化鈦，在 110℃ 反應 2 小時。以 80℃ 庚烷 100ml 洗淨所得產物。接著，添加 115ml 之四氯化鈦且在 110℃ 反應 2 小時。反應結束後以庚烷洗淨數次，獲得固體觸媒成分。於 1L 之高壓釜中投入 400ml 庚烷、1mmol 之三乙基鋁、1-烯丙基-3,4-二甲氧基苯 0.12g 及前述固體觸媒成分 5mg，以總壓成為 9 kg/cm^2 之方式導入丙烯單體，在 70℃ 進行聚合 2 小時，獲得重量平均分子量 18 萬之加成無規聚丙烯。

〈聚丙烯微多孔質基材之製造〉

本發明之實施例及比較例中使用之聚烯烴微多孔質基材（製造例 1~製造例 13）係以下述記載之方法製造。

準備下述聚乙烯及聚丙烯作為製膜材料。

· GUR2126 : Ticona 公司製造，重量平均分子量 415 萬。

· GURX143 : Ticona 公司製造，重量平均分子量 56 萬。

· HI-ZEX 8000F : Primer Polymer 公司製造，重量平均分子量 25 萬。

· HI-ZEX 7000F : Primer Polymer 公司製造，重量平均分子量 20 萬。

· 聚丙烯：前述聚合例 2，重量平均分子量 18 萬

(製造例 1)

以混合比 2 : 37 : 13 : 48 (質量比) 之比例混合 GUR2126 及 GURX143 與 HI-ZEX 8000F 及 HI-ZEX 7000F。該聚乙烯混合物利用 GPC 測定之重量平均分子量 (聚苯乙烯換算) (道爾吞) 為 46 萬。又，分子量 10 萬以下之聚烯烴含量相對於聚烯烴之總量為 23 質量%。

以使聚乙烯濃度成為 30 質量%之方式將上述聚乙烯混合物溶解於液體鏈烷 (松村石油研究所公司製造之 SUMOYL P-350P，沸點 480℃) 及十氫萘之混合溶劑中，製作聚乙烯溶液。該聚乙烯溶液之組成為聚乙烯：液體鏈烷：十氫萘=30：45：25 (質量比)。

使上述獲得之聚乙烯溶液自 148℃之模嘴擠出，通過 0℃之水浴中之冷卻輥，以 60℃/分鐘以上之速度急速冷卻，製作凝膠狀膠帶 (基底膠帶)。使該基底膠帶在 60℃乾

燥 8 分鐘，在 95℃ 乾燥 15 分鐘。接著，以雙軸延伸依序進行縱向延伸與橫向延伸，使基底膠帶延伸，在橫向延伸後以 125℃ 進行熱固定，獲得薄片。此處，縱向延伸（MD 方向）之延伸倍率設為 5 倍，延伸溫度設為 90℃，橫向延伸（TD 方向）之延伸倍率設為 8 倍，延伸溫度設為 105℃，面延伸倍率設為 40 倍。

接著，將以上述獲得之薄片浸漬於二氯甲烷浴中，萃取去除液體鏈烷與十氫萘。隨後，在 50℃ 乾燥去除二氯甲烷，且在 120℃ 退火處理 10 分鐘，獲得聚烯烴微多孔質基材。以下，簡稱該聚烯烴微多孔質基材為 PO1。

PO1 在基底膠帶之成膜、延伸、後處理之各步驟中，可以操作上無問題地良好製造。PO1 之膜特性記載於表 1。

（製造例 2~製造例 9）

與製造例 1 同樣，但以分子量 10 萬以下之聚烯烴含量相對於聚烯烴總量成為表 1 及表 2 所記載之質量之方式改變 GUR2126 及 GURX143 與 HI-ZEX 8000F 及 HI-ZEX 7000F 之混合比，製作聚烯烴溶液，獲得聚烯烴微多孔質基材 PO2~PO9。

PO2~PO9 在基底膠帶之成膜、延伸、後處理之各步驟中，可以操作上無問題地良好製造。PO2~PO9 之膜特性記載於表 1 及表 2。

(製造例 10)

與製造例 1 同樣，但將聚烯烴溶液之製作步驟中之 GUR2126 與 GURX143 之混合比改變成 10：90（質量比），延伸步驟中之縱向延伸倍率變更爲 5.5 倍，橫向延伸倍率變更爲 11 倍，獲得聚烯烴微多孔質基材 PO10。PO10 在基底膠帶之成膜、延伸、後處理之各步驟中，可以操作上無問題地良好製造。PO10 之膜特性記載於表 2。

(製造例 11)

與製造例 1 同樣，但將聚烯烴溶液之製作步驟中之 GUR2126 與 GURX143 之混合比改變成 30：70（質量比），聚烯烴溶液中之聚乙烯濃度變更爲 25 質量%，聚乙烯與鏈烷及十氫萘之混合比變更爲 25：37.5：37.5（質量比），延伸步驟中之縱向延伸倍率變更爲 5.5 倍，橫向延伸倍率變更爲 11 倍，獲得聚烯烴微多孔質基材 PO11。PO11 在基底膠帶之成膜、延伸、後處理之各步驟中，可以操作上無問題地良好製造。PO11 之膜特性記載於表 2。

(製造例 12)

與製造例 1 同樣，但將聚烯烴溶液之製作步驟中之 GUR2126 與 GURX143 之混合比改變成 50：50（質量比），聚乙烯溶液中之聚乙烯濃度變更爲 21 質量%，聚乙烯與鏈烷及十氫萘之混合比變更爲 21：31.5：47.5（質量比）。

），延伸步驟中之縱向延伸倍率變更爲 5.5 倍，橫向延伸倍率變更爲 11 倍，獲得聚烯烴微多孔質基材 PO12。PO12 在基底膠帶之成膜、延伸、後處理之各步驟中，可以操作上無問題地良好製造。PO12 之膜特性記載於表 2。

（製造例 13）

與製造例 1 同樣，但將聚烯烴溶液之製作步驟中之 GUR2126 與 GURX143 之混合比改變成 20：80（質量比），聚乙烯與鏈烷及十氫萘之混合比變更爲 30：68：2（質量比），延伸步驟中之縱向延伸倍率變更爲 5.8 倍，橫向延伸倍率變更爲 13 倍，獲得聚烯烴微多孔質基材 PO13。PO13 在基底膠帶之成膜、延伸、後處理之各步驟中，可以操作上無問題地良好製造。PO13 之膜特性記載於表 2。

[表1]

			製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6
聚烯烴微多孔質基材			PO1	PO2	PO3	PO4	PO5	PO6
聚烯烴之 混合比	GUR2126	質量%	2	5	17	11	11	9
	GURX143		37	40	58	45	42	38
	HI-ZEX8000F		13	25	15	17	16	14
	HI-ZEX7000F		48	30	10	22	21	19
	聚丙烯		0	0	0	5	10	20
聚烯烴 組成	重量平均分子量	道爾吞	46萬	60萬	113萬	85萬	84萬	75萬
	分子量10萬以下 之聚烯烴 含量	質量%	23	19	11	16	17	19
	聚乙烯 含量		100	100	100	95	90	80
	聚丙烯 含量		0	0	0	5	10	20
膜厚		μm	12	12	12	12	12	12
孔徑		nm	9	40	50	40	40	30
空孔率		%	18	30	40	35	30	25
熱收縮率		%	15	14	16	17	20	30
格利值		秒/100cc	140	130	120	145	150	170
膜電阻 (20℃)		$\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$	3.0	2.1	2.2	2.8	3.1	3.3
d(logR)/dT 最大值		$\text{ohm}\cdot\text{cm}^2/^\circ\text{C}$	1.0	1.3	2.1	1.1	1.0	0.9
電池之耐短路性		—	C	C	C	C	C	B

[表2]

			製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12	製造例13
聚烯烴微多孔質基材			PO7	PO8	PO9	PO10	PO11	PO12	PO13
聚烯烴之 混合比	GUR2126	質量%	99	1	33	10	30	50	20
	GURX143		1	22	57	90	70	50	80
	HI-ZEX8000F		0	28	3	0	0	0	0
	HI-ZEX7000F		0	49	7	0	0	0	0
	聚丙烯		0	0	0	0	0	0	0
聚烯烴 組成	重量平均分子量	道爾吞	412萬	41萬	174萬	95萬	166萬	237萬	130萬
	分子量10萬以下 之聚烯烴 含量	質量%	0.5	26	7	6	4	3	5
	聚乙烯 含量		100	100	100	100	100	100	100
	聚丙烯 含量		0	0	0	0	0	0	0
膜厚		μm	12	12	12	12	11	12	12
孔徑		nm	180	8	70	55	40	35	50
空孔率		%	65	17	45	36	36	37	38
熱收縮率		%	5	17	12	28	29	25	28
格利值		秒/100cc	105	200	120	301	306	351	162
膜電阻 (20℃)		$\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$	3.2	3.5	2.5	2.6	2.5	2.6	3.2
d(logR)/dT 最大值		$\text{ohm}\cdot\text{cm}^2/^\circ\text{C}$	0.5	0.3	2.0	2.2	2.1	1.9	2.0
電池之耐短路性		—	C	C	C	C	C	C	C

〈無水電解質電池用隔板之製造〉

(實施例 1)

-耐熱性多孔質層之塗佈用漿料之製作-

準備前述聚合例 1 之 PMIA (1) 及作為無機填料之平均粒徑 $0.8\mu\text{m}$ 之氫氧化鋁 (昭和電工公司製造之 H-43M)。
以二者之混合比 (PMIA (1) : 氫氧化鋁) 為 25 : 75 (質量比), PMIA (1) 之濃度為 5.5 質量%之方式混合於二甲基乙醯胺 (DMAc) 與三丙二醇 (TPG) 之混合溶劑 (DMAc : TPG=50 : 50[質量比]) 中, 製作塗佈用漿料。

-耐熱性多孔質層之形成-

以約 $20\mu\text{m}$ 之間隙對向之一對馬亞棒 (編號 #6), 以使上述塗佈用漿料適量, 使聚烯烴微多孔質基材 PO1 通過馬亞棒之間, 以不使一對馬亞棒旋轉 (無旋轉法) 之下, 將塗佈用漿料塗佈於 PO1 之兩面上。

將其以夾具夾持兩端, 浸漬於 20°C 之凝固液 (水 : DMAc : TPG=50 : 25 : 25[質量比]) 中。接著, 進行水洗及乾燥, 獲得於 PO1 之兩面上設置耐熱性多孔質層 (兩面各 $2\mu\text{m}$) 之無水電解質電池用隔板。該無水電解質電池用隔板之特性, 及具備該無水電解質電池用隔板之電池性能記載於表 3。

(實施例 2~實施例 6)

實施例 1 中, 將聚烯烴微多孔質基材 PO1 替換成表 3

中記載之基材，餘均相同，製造無水電解質電池用隔板。各無水電解質電池用隔板之特性，及具備各無水電解質電池用隔板之電池性能記載於表 3。

(實施例 7)

-耐熱性多孔質層之塗佈用漿料之製作-

準備前述聚合例 1 之 PMIA (1) 及作為無機填料之平均粒徑 $0.8\mu\text{m}$ 之氫氧化鋁 (昭和電工公司製造之 H-43M) 。以二者之混合比 (PMIA (1) : 氫氧化鋁) 為 25 : 75 (質量比) , PMIA (1) 之濃度為 5.5 質量 % 之方式混合於二甲基乙醯胺 (DMAc) 與三丙二醇 (TPG) 之混合溶劑 (DMAc : TPG=90 : 10[質量比]) 中，製作塗佈用漿料。

-耐熱性多孔質層之形成-

以約 $20\mu\text{m}$ 之間隙對向之一對馬亞棒 (編號 #6) , 以使上述塗佈用漿料為適量，使聚烯烴微多孔質基材 PO3 通過馬亞棒之間，不使一對馬亞棒旋轉 (無旋轉法) 下將塗佈用漿料塗佈於 PO3 之兩面上。

將其以夾具夾持兩端，浸漬於 20°C 之凝固液 (水 : DMAc : TPG=50 : 45 : 5[質量比]) 中。接著，進行水洗及乾燥，獲得於 PO3 之兩面上設置耐熱性多孔質層 (兩面各 $2\mu\text{m}$) 之無水電解質電池用隔板。該無水電解質電池用隔板之特性，及具備該無水電解質電池用隔板之電池性能記載於表 3。

(實施例 8)

-耐熱性多孔質層之塗佈用漿料之製作-

準備前述聚合例 1 之 PMIA (1) 及作為無機填料之平均粒徑 $0.8\mu\text{m}$ 之氫氧化鋁 (昭和電工公司製造之 H-43M) 。以二者之混合比 (PMIA (1) : 氫氧化鋁) 為 20 : 80 (質量比) , PMIA (1) 之濃度為 5.5 質量 % 之方式混合於二甲基乙醯胺 (DMAc) 與三丙二醇 (TPG) 之混合溶劑 (DMAc : TPG=40 : 60 [質量比]) 中 , 製作塗佈用漿料。

-耐熱性多孔質層之形成-

以約 $20\mu\text{m}$ 之間隙對向之一對馬亞棒 (編號 #6) , 以使上述塗佈用漿料為適量 , 使聚烯烴微多孔質基材 PO3 通過馬亞棒之間 , 不使一對馬亞棒旋轉 (無旋轉法) 下 , 將塗佈用漿料塗佈於 PO3 之兩面上。

將其以夾具夾持兩端 , 浸漬於 20°C 之凝固液 (水 : DMAc : TPG=50 : 20 : 30 [質量比]) 中。接著 , 進行水洗及乾燥。獲得於 PO3 之兩面上設置耐熱性多孔質層 (兩面各 $2\mu\text{m}$) 之無水電解質電池用隔板。該無水電解質電池用隔板之特性 , 及具備該無水電解質電池用隔板之電池性能記載於表 3。

(實施例 1~比較例 2)

實施例 1 中 , 將聚烯烴微多孔質基材 PO1 替換成表 4 中記載之基材 , 餘均相同 , 製造無水電解質電池用隔板。

各無水電解質電池用隔板之特性，及具備各無水電解質電池用隔板之電池性能記載於表 4。

(比較例 3)

-耐熱性多孔質層之塗佈用漿料之製作-

準備前述聚合例 1 之 PMIA (1) 及作為無機填料之平均粒徑 $0.8\mu\text{m}$ 之氫氧化鋁 (昭和電工公司製造之 H-43M)。以二者之混合比 (PMIA (1) : 氫氧化鋁) 為 80 : 20 (質量比)，PMIA (1) 之濃度為 5.5 質量 % 之方式混合於二甲基乙醯胺 (DMAc) 與三丙二醇 (TPG) 之混合溶劑 (DMAc : TPG=80 : 20 [質量比]) 中，製作塗佈用漿料。

-耐熱性多孔質層之形成-

以約 $20\mu\text{m}$ 之間隙對向之一對馬亞棒 (編號 #6)，以使上述塗佈用漿料為適量，使聚烯烴微多孔質基材 PO3 通過馬亞棒之間，不使一對馬亞棒旋轉 (無旋轉法) 下，將塗佈用漿料塗佈於 PO3 之兩面上。

將其以夾具夾持兩端，浸漬於 0°C 之凝固液 (水 : DMAc : TPG=50 : 40 : 10 [質量比]) 中。接著，進行水洗及乾燥，獲得於 PO3 之兩面上設置耐熱性多孔質層 (兩面各 $2\mu\text{m}$) 之無水電解質電池用隔板。該無水電解質電池用隔板之特性，及具備該無水電解質電池用隔板之電池性能記載於表 4。

(比較例 4~比較例 8)

實施例 1 中，將聚烯烴微多孔質基材 PO1 替換成表 4 中記載之基材，餘均相同，製造無水電解質電池用隔板。各無水電解質電池用隔板之特性，及具備各無水電解質電池用隔板之電池性能記載於表 4。

[表3]

			實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8
聚烯烴微 多孔質基材	基材		PO1	PO2	PO3	PO4	PO5	PO6	PO3	PO3
	重量平均分子量	道爾吞	46萬	60萬	113萬	85萬	84萬	75萬	113萬	113萬
	分子量10萬以下 之聚烯烴 含量	質量%	23	19	11	16	17	19	11	11
	聚乙烯 含量		100	100	100	95	90	80	100	100
	聚丙烯 含量		0	0	0	5	10	20	0	0
	膜厚	μm	12	12	12	12	12	12	12	12
	孔徑	nm	9	40	50	40	40	30	50	50
	空孔率	%	18	30	40	35	30	25	40	40
耐熱性 多孔質層	孔徑	nm	120	120	120	120	120	120	60	220
	空孔率	%	60	60	60	60	60	60	30	80
	厚度(單面)	μm	2	2	2	2	2	2	2	2
隔板	總厚度	μm	16	16	16	16	16	16	16	16
	空孔率	%	29	38	45	41	38	34	38	50
	熱收縮率	%	3.5	3.0	3.0	3.8	4.5	7.0	2.0	3.2
	格利值	秒/100cc	240	230	220	245	250	270	200	260
	膜電阻(20℃)	$\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$	4.6	3.7	3.8	4.4	4.7	4.9	3.7	4.8
	d(logR)/dT 最大值	$\text{ohm}\cdot\text{cm}^2/^\circ\text{C}$	0.8	1.2	2.0	0.9	0.8	0.8	1.5	1.4
	斷電溫度	$^\circ\text{C}$	136	139	140	143	144	145	140	139
	斷電溫度幅度	$^\circ\text{C}$	6	2	1	7	8	9	8	7
電池之耐短路性		—	A	A	A	A	A	A	A	A

[表4]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
聚烯烴微 多孔質基材	基材		PO7	PO8	PO3	PO9	PO10	PO11	PO12	PO13
	重量平均分子量	道爾吞	412萬	41萬	113萬	174萬	95萬	166萬	237萬	130萬
	分子量10萬以下 之聚烯烴 含量	質量%	0.5	26	11	7	6	4	3	5
	聚乙烯 含量		100	100	100	100	100	100	100	100
	聚丙烯 含量		0	0	0	0	0	0	0	0
	膜厚	μm	12	12	12	12	12	11	12	12
	孔徑	nm	180	8	50	70	55	40	35	50
	空孔率	%	65	17	40	45	36	36	37	38
耐熱性 多孔質層	孔徑	nm	120	120	48	120	120	120	120	120
	空孔率	%	60	60	28	60	60	60	60	60
	厚度(單面)	μm	2	2	2	2	2	2	2	2
隔板	總厚度	μm	16	16	16	16	16	15	16	16
	空孔率	%	64	28	37	49	42	42	43	44
	熱收縮率	%	1.0	4.0	5.0	2.8	8	8	9	8
	格利值	秒/100cc	210	300	290	220	405	410	450	280
	膜電阻(20℃)	$\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$	4.8	5.1	5.2	4.1	5.2	5.2	5.5	4.4
	$d(\log R)/dT$ 最大值	$\text{ohm}\cdot\text{cm}^2/^\circ\text{C}$	0.25	0.2	0.28	0.79	0.75	0.76	0.79	0.76
	斷電溫度	$^\circ\text{C}$	148	136	142	137	146	146	142	146
	斷電溫度幅度	$^\circ\text{C}$	12	6	8	2	2	3	3	2
電池之耐短路性		—	C	C	C	B	B	B	B	B

如由表 3 所易於了解，本發明之實施例 1~實施例 8 具有優異之斷電應答性與耐短路性。

[產業上之可能利用性]

本發明之無水電解質電池用隔板具有優異之斷電應答性與耐短路性，可較好地使用於鋰電池用途中。

2010 年 10 月 29 日申請之日本申請專利編號第 2010-243898 號之揭示將其全文藉由參考併入本說明書中。

本說明書中記載之文獻、專利申請案、及技術規格係以藉由參考併入各文獻、專利申請案及技術規格與具體上個別記載時相同之程度，併入本文中供參考。

【圖式簡單說明】

圖 1 為顯示隨著溫度上升之單胞電阻 R 之變化之概念圖。

圖 2 為顯示單胞之電阻 R 之變化速度之概念圖。

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：100138317

※申請日：100 年 10 月 21 日

※IPC 分類：

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 2/18 (2006.01)

H01M 10/05 (2010.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

C08G 10/02 (2006.01)

無水電解質電池用隔板及無水電解質蓄電池

Separator for non-aqueous electrolyte battery, and non-aqueous electrolyte secondary battery

二、中文發明摘要：

本發明提供一種無水電解質電池用隔板，其具備有相對於聚烯烴總量為分子量 10 萬以下之聚烯烴含量為 10 質量%以上且 25 質量%以下之聚烯烴微多孔質基材，及設置於前述聚烯烴微多孔質基材之單面或兩面上之含耐熱性高分子之耐熱性多孔質層，該隔板以式(1)表示之 S 之最大值為 0.8 以上，顯示前述最大值之溫度為 130℃以上且 155℃以下，

$$\text{式(1)} \quad S = d(\log R) / dT$$

[R 表示使用包含配置有無水電解質電池用隔板之單胞之電池在升溫速度 1.6℃/分鐘之條件下測定之前述單胞之電阻 (ohm · cm²)，T 表示溫度 (℃)]。

三、英文發明摘要：

The invention provides a separator for a non-aqueous electrolyte battery, the separator including a polyolefin microporous base sheet in which the content of polyolefin having a molecular weight of 100,000 or less is from 10 mass% to 25 mass% relative to the total amount of polyolefin, and a heat-resistant porous layer including a heat-resistant polymer provided on one or both sides of the polyolefin microporous base sheet, where the maximum value of S in Formula (I) is 0.8 or higher, and the temperature expressing the maximum value is from 130°C to 150°C.

Formula (I): $S = d(\log R)/dT$

(R represents cell resistance (ohm.cm^2) measured under the condition of a temperature increase rate of 1.6°C/min using a battery having a cell in which the separator for a non-aqueous electrolyte cell is disposed; and T represents temperature (°C).)

七、申請專利範圍：

1.一種無水電解質電池用隔板，其具備有
相對於聚烯烴總量為分子量 10 萬以下之聚烯烴含量
為 10 質量%以上且 25 質量%以下之聚烯烴微多孔質基材
，及

設置於前述聚烯烴微多孔質基材之單面或兩面上之含
耐熱性高分子之耐熱性多孔質層，

以下述式（1）表示之 S 之最大值為 0.8 以上，

顯示出前述最大值之溫度為 130℃以上 155℃以下，

$$\text{式（1）} \quad S = d(\log R) / dT$$

[式（1）中，R 表示使用包含配置有無水電解質電池
用隔板之單胞之電池在升溫速度 1.6℃/分鐘之條件下測定
之前述單胞之電阻（ohm·cm²），T 表示溫度（℃）]。

2.如申請專利範圍第 1 項之無水電解質電池用隔板，
其中前述聚烯烴微多孔質基材之聚乙烯含量相對於聚烯烴
之總量為 90 質量%以上。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之無水電解質電池用隔
板，其中顯示出前述最大值之溫度，與顯示出前述 S 為
0.8 之溫度當中之最低溫度之差為 5℃以下。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之無水電解質
電池用隔板，其中前述耐熱性多孔質層之空孔率為 30%以
上且 90%以下，以比表面積法測定之孔徑為 50nm 以上且

250nm 以下。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之無水電解質電池用隔板，其中前述聚烯烴微多孔質基材之空孔率為 20%以上且 60%以下，以比表面積法測定之孔徑為 10nm 以上且 150nm 以下。

6.一種無水電解質蓄電池，其具備有正極、負極、與配置於前述正極與前述負極之間之如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之無水電解質電池用隔板，且藉由鋰之摻雜去摻雜而獲得電動勢（electromotive force）。

圖 1

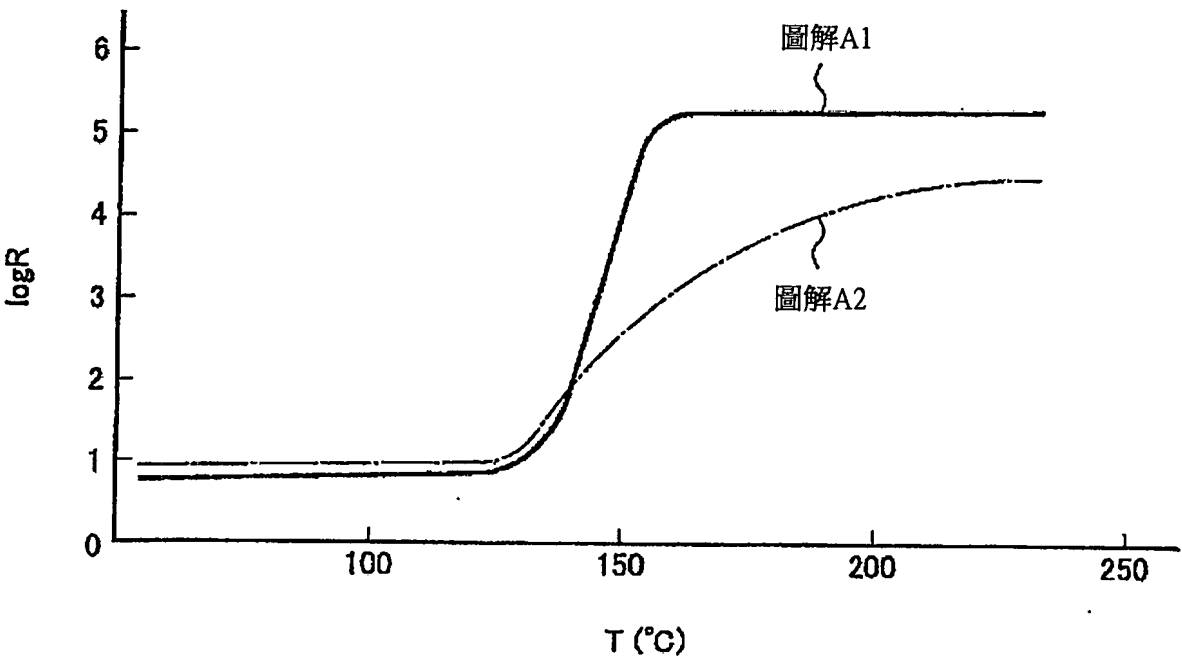
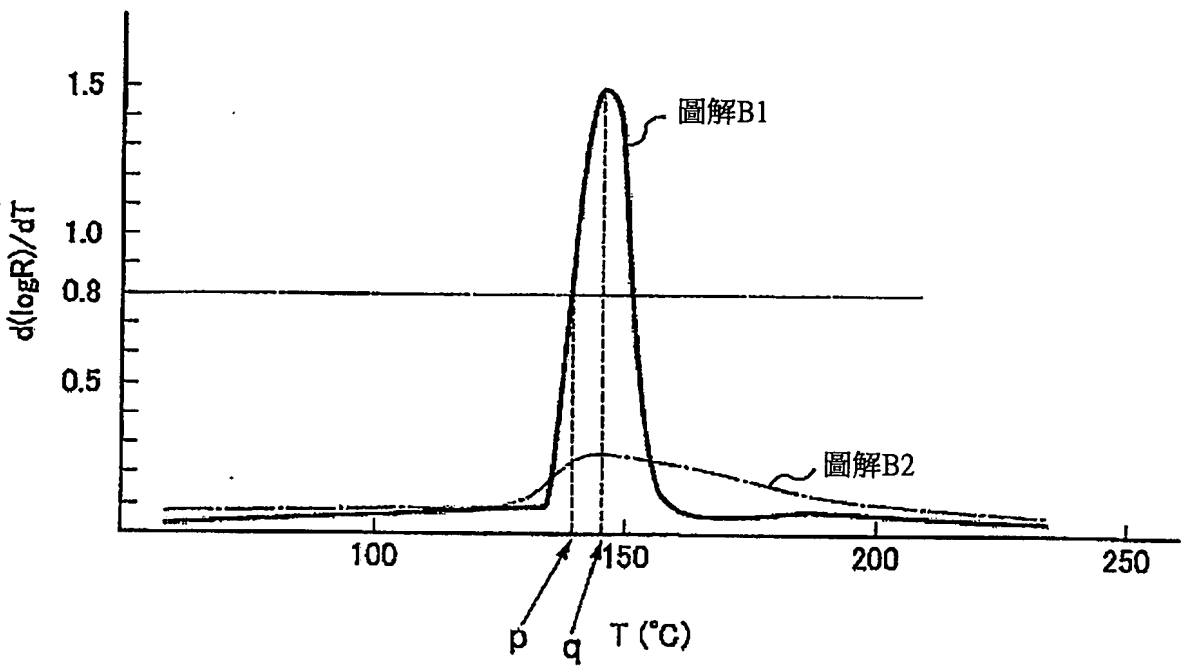


圖 2



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(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