

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：
國(地區)申請專利，申請日期：
日本
案號：
，☒有 ☐無主張優先權
2000 年 8 月 30 日 特願 2000-260556 (主張優先權)

有關微生物已寄存於：
，寄存日期：
，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

[發明背景]

[發明領域]

本發明係有關於非水性電解二次電池用之隔片，以及非水性電解二次電池。

[先行技術]

近年來，行動資訊設備諸如個人電腦，行動電話及資訊終端機已廣為使用。由於此等設備具有各種多媒體功能，故作為此類電源供應的二次電池係以極小極輕而容量大，亦即高能量密度為佳。至此，水溶液型二次電池，諸如以往之鉛蓄電池及鎳鎘蓄電池，已不敷所需。可達較高能量密度之鋰二次電池已在蓬勃開發中，尤以使用複合鋰氧化物，諸如鋰化二氧化鈷、鋰化二氧化鎳、及尖晶石氧化錳鋰作為陰極活性物質，並使用可摻雜/去摻雜鋰離子之碳質材料作為陽極活性物質者。

由於此等鋰二次電池本質上能量大，必須要有改良之安全性以防，諸如內部短路及外部短路時之異常放熱。例如，當包括聚烯烴微孔層之隔片有熱產生時，於約 80°C 至 180°C 時使該聚烯烴層之多孔性下降形成鋰離子無法通過之構造，停止電池之電流，因而提升安全性。(此「諸如聚烯烴層之微孔層於熱產生時形成多孔性下降之構造並停止電池之電流」可稱之為「具有關閉功能」)。然而，當熱產生仍大時，隔片本身有變形之問題。

隔片之製備，已有結合主要係包括聚烯烴的微孔膜物質作為關閉層與耐熱多孔材料之探討。例如，日本專利

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

JP-A 11-144697 揭示一種隔片，包括聚烯烴多孔膜及聚醯亞胺多孔膜。但於非水性電解二次電池中充/放電過程中會發生耐熱多孔材料的電化學氧化之問題。

本發明之目的係在提供一種非水性電解二次電池用隔片，該隔片含一具有關閉功能和極佳之抗電化學氧化性之耐熱微孔層，以及含該隔片之非水性電解二次電池。

[發明概要]

一再探討之結果，本發明人等發現，可藉使用含有具關閉功能之層及耐熱微孔層之隔片，且該隔片具有位於耐熱微孔層表面上之間隔物來達成上述目的，而完成本發明。

亦即，本發明係有關於非水性電解二次電池用之隔片，其中該隔片包括一關閉層，一耐熱微孔層，及該耐熱微孔層表面上之間隔物，而該間隔物具顆粒，纖維，網或多孔膜之形狀。該間隔物係設置在該耐熱微孔層設置有關閉層之另一表面上。(此起，該表面可稱作外表面。)

並且，本發明係有關於包含上述隔片之非水性電解二次電池。

[發明之詳細說明]

本發明之非水性電解二次電池用隔片，其特徵為：含一關閉層及一耐熱多孔層，其中該隔片具有形狀為顆粒、纖維、網或多孔膜之間隔。在本發明之隔片中，該耐熱多孔層係由合適之耐熱樹脂構成，並宜與該關閉層相鄰接。

本發明之關閉層無特殊限制，僅須具有關閉功能即

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

米時，則包括關閉層作為非水性電解二次電池用之隔片之厚度太厚而無法獲致高電容。

本發明之非水性電解二次電池用之隔片，於耐熱多孔層之外表面設置有間隔物。該間隔物可具顆粒、纖維、網或多孔膜之形狀，並宜包括電化學安定材質。

基於廉價及重量輕之觀點，該間隔物宜為電化學安定之有機聚合物。該有機聚合物可包含電化學安定之無機化合物。又，該間隔物亦可藉由使用軟化點在 80℃ 至 180℃ 之熱塑性樹脂賦予關閉功能。雖然該關閉溫度高於電池之使用溫度，但基於電池之安全性仍以較低者為佳，而可用軟化點在 80℃ 至 140℃ 之熱塑性樹脂為佳。

基於電池之電容及負荷特性，間隔物之厚度愈薄愈佳，以在 5 微米以下為佳，以在 0.02 微米至 5 微米為較佳，而以在 0.02 微米至 3 微米為更佳。

在此，間隔物之厚度係指將間隔物設置於耐熱微孔層的外表面之前後的厚度差。膜厚可依 JIS K 7130 測定。

間隔物之形狀係顆粒、纖維、網或多孔膜。例如，具纖維形狀之間隔物可將含有機聚合物之纖維安置於耐熱微孔層之一表面上而生產。具網狀之間隔物可將網狀聚合物黏著於耐熱微孔層之一表面上而生產。具多孔膜形狀之間隔物可將包括有機聚合物之不織布或微孔膜黏著於耐熱微孔層之一表面上而生產。具顆粒形狀之間隔物可例如，將含有機微粒之懸浮液塗覆於耐熱微孔層之一表面上並乾燥而生產。其中，在工業上由於其易於製成低厚度間隔物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

係以具顆粒形狀之間隔物為較佳。

特別是，在塗覆含有機微粒之懸浮液的過程中，顆粒會在耐熱多孔層之表面上形成至少一層。假設直徑 3 微米之顆粒排列成一層，該間隔物之厚度即為 3 微米。顆粒無須完全塗覆於耐熱多孔層的整個表面，也無須互相緊密相鄰接。

顆粒直徑宜在 3 微米或以下。若該直徑超過 3 微米，則間隔物之厚度將超過 3 微米，有時電池之電容或負荷特性會惡化。亦可使用二種或以上不同直徑之顆粒。為防顆粒凝集，係以混合二種或以上不同直徑之顆粒為佳。

一般在非水性電解二次電池中，陰極片及陽極片係在其間插入一隔片而積層並捲繞成螺旋狀，形成螺旋狀電極。捲繞過程中，先將部份隔片環繞蕊材，再以陰極片及陽極片間夾以隔片捲繞。如此，所生產之捲繞電極須從蕊材拉出，如果與蕊材接觸之隔片的表面滑性不足則須額外施力於捲繞電極，此將導致該電極無法對齊而不勻稱，甚至有時會造成電極之斷裂。

蕊材通常係用不銹鋼，隔片與不銹鋼之摩擦係數宜低。設置有間隔物之隔片與表面以 1000 號砂紙打磨之不銹鋼的靜摩擦係數，係依 JIS K7125 測定。較佳者為 0.5 或以下，更佳者為 0.3 或以下。

形成具有顆粒、纖維、網或多孔膜形狀之間隔物時，間隔物無須完全塗覆於耐熱多孔層之表面。並且具有顆粒、纖維、網或多孔膜形狀之間隔物其開放度宜大，以獲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

致優異之電池負荷特性。

於耐熱多孔層之外表面上形成具有顆粒、纖維、網或多孔膜形狀之間隔物的過程之例包含：將非織物、織物或多孔膜之積層於耐熱多孔層之外表面上；以直接熔吹法等於耐熱多孔層之外表面上形成非織物；塗覆可形成多孔膜之聚合物溶液，等等。

關閉層或耐熱多孔層之孔隙率係如下測定。

將耐熱多孔層裁切成 10 公分見方，測其重量(Wg)及厚度(Dcm)。計算出樣本中材料之重量，各材料之重量(Wi)除以其真比重依下式求出各材料之體積、孔隙率(體積%)。

孔隙率(體積%)

$$= [1 - \{(W1/\text{真比重 } 1) + (W2/\text{真比重 } 2) + \dots + (Wn/\text{真比重 } n)\} / (100 \times D)] \times 100$$

用於本發明之間隔物的電化學安定物質之例包含，成形為多孔膜並用作鋰離子電池之隔片的物質，而其在長時間維持施加 4.2 至 4.5 伏特之電壓後不劣化。

其中合適的有機聚合物之例有，選自以下所構成之群組者：聚烯烴諸如聚乙烯及聚丙烯；烯烴共聚物；含氟聚合物諸如四氟乙烯—六氟丙烯共聚物及聚四氟乙烯；聚碳酸酯；芳族聚酯；聚對酞酸乙二酯；及纖維素諸如羧基甲基纖維素及羧基乙基纖維素；或含電化學安定無機化合物之該等有機聚合物。

諸如四氟乙烯—六氟丙烯共聚物及聚四氟乙烯之含氟聚合物，及諸如羧基甲基纖維素之纖維素係為較佳。含電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

化學安定無機化合物之該等有機聚合物，因其無機化合物可用以承受有機物所無法承受之電壓，故亦為較佳。

間隔物係以於耐熱多孔層之外表面塗覆含電化學安定物之塗覆液所形成之隔片，從工業上之觀點來說係為合適，因為該間隔物易於形成。尤以於耐熱多孔層之外表面上提供具有顆粒形狀之間隔物時，該塗覆液係以懸浮液為佳，因為間隔物之厚度可予壓低。懸浮液之例可為含有機聚合物顆粒之懸浮液。

本發明中，耐熱多孔層即關閉層，及間隔物可含無機化合物。含於間隔物之無機化合物可僅係一具抗電化學氧化性之高級金屬氧化物，並對電解質不具反應性。實例雖有氧化鋁、碳酸鈣、氧化矽等，但本發明不限於此。

本發明之非水性電解二次電池用之隔片中，各層可係僅只互相堆疊，但為顧及操作性質係以加以接合為佳。接合各層之方法有例如，於關閉層與耐熱多孔層，及耐熱多孔層與間隔物間之以黏著劑接合之方法，以熱黏合接合之方法等。

本發明之隔片，以下係例示於耐熱多孔層之外表面上塗覆含電化學安定物的塗覆液，並形成間隔物之過程，但本發明不限於此。

例如，間隔物可藉含以下步驟(a)至(c)之方法形成於耐熱多孔層之外表面上。

(a)製備包括電化學安定物之懸浮液。使用無機化合物時，製備無機化合物微粉之漿液，並與該懸浮液混合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

(b)將該懸浮液塗覆於耐熱多孔層，形成塗層。

(c)將該塗膜乾燥。

又，堆疊關閉層及耐熱多孔層之合適方法，係以諸如耐熱多孔層或關閉層之多孔膜的微孔層作為基材，於該基材上塗覆另一溶液狀態層而形成液體層並移除溶劑。

利用塗覆耐熱樹脂溶液於關閉層上並形成此一耐熱多孔層之方法的製造方法之例呈示如下，但本發明不限於此等。

例如，耐熱多孔層可藉包含以下(A)至(E)之步驟的方法形成於關閉層上。

(A)製備包括耐熱樹脂及有機溶劑之溶液。使用無機化合物時，製備包括以100公克之耐熱樹脂計，1至200重量份的無機化合物微粉之漿液。

(B)塗覆該懸浮液或漿液於關閉層上形成塗膜。

(C)沈積塗膜中之耐熱樹脂。

(D)從該塗膜移除有機溶劑。

(E)將該塗膜乾燥。

在此，有機溶劑通常係用極性有機溶劑。極性有機溶劑之例有N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(此後稱NMP)、四甲基尿素等。

本發明之非水性電解二次電池，其特徵為：含上述之隔片。

在本發明之非水性電解二次電池中，以間隔物配置成與陰極相鄰接之隔片為佳，此時鄰接於間隔物之耐熱多孔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

層不易起電化學氧化。

以下說明非水性電解二次電池之隔片以外的其它部分，但非以此為限。

用作本發明之非水性電解二次電池的非水性電解質溶液，可用例如將鋰鹽溶於有機溶劑之非水性電解質溶液。至於鋰鹽之例有 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低碳脂族羧酸鋰鹽、 LiAlCl_4 等，可單獨或結合二種以上使用。其中，較佳係使用選自以下所構成之群組的至少一種含氟鹽： LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 。

用作本發明之非水性電解二次電池的有機溶劑，可用例如碳酸酯類諸如碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、4-三氟甲基-1,3-二噁烷-2-酮及1,2-二(甲氧基羰基氧)乙烷；醚類諸如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、四氫呋喃及2-甲基四氫呋喃；酯類諸如甲酸甲酯、醋酸甲酯及 γ -丁內酮；腈類諸如乙腈及丁腈；醯胺類諸如N,N-二甲基甲醯胺及N,N-二甲基乙醯胺；胺甲酸酯類諸如3-甲基-2-噁唑啉酮；含硫化合物諸如環丁酮、二甲亞砜及1,3-丙烷磺內酯；及導入氟取代基之上述溶劑。經常，以上有機溶劑可混合二種以上使用。

其中以含碳酸酯之混合溶劑為合適，更合適者包括環狀碳酸酯與非環狀碳酸酯或環狀碳酸酯與醚之混合溶劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

環狀碳酸酯與非環狀碳酸酯之混合溶劑合適者包括碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯及碳酸甲乙酯之混合溶劑，此時即使係用諸如天然石墨及人工石墨之石墨材料作為陽極活性物質，亦可得寬廣之使用溫度範圍、優異之負荷特性、及不易分解之性質。

用作本發明之陰極片係支持一含陰極活性物質、導電物質及黏結劑之組成物於集電器上之陰極片。具體可用含可摻雜/去摻雜鋰離子之材料為陰極活性物質、碳質材料為導電物質及熱塑性樹脂等為黏結劑者。可摻雜/去摻雜鋰離子之材料之例有，鋰複合氧化物，其含至少一種過渡金屬，諸如 V、Mn、Fe、Co、Ni 等。

其中，當平均放電電位高時，合適之例有：具 α -NaFeO₂ 型結構為基質的經層化之鋰複合氧化物諸如鋰化二氧化鎳及鋰化二氧化鈷；及具尖晶石結構為基質的鋰化合物氧化物，諸如尖晶石氧化錳鋰。

鋰複合氧化物亦可含各種添加元素，諸如 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、In 及 Sn。特別是當使用含至少一種上述金屬之複合鋰化二氧化鎳，較合適者為使上述金屬佔鋰化二氧化鎳中上述金屬及 Ni 莫耳數總和之 0.1 至 20 莫耳%，使其用於高電容時改善循環性質。

作為黏結劑之熱塑性樹脂之例有，聚亞乙烯氟化物、亞乙烯氟化物共聚物、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物、乙烯-四氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

乙烯共聚物、亞乙烯氟化物—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。

作為導電物質之碳質材料之例有，天然石墨、人工石墨、焦炭、碳黑等。導電物質可單獨使用，亦可用複合導電物質，諸如人工石墨與碳黑之混合物。

本發明之陽極片可用例如，摻雜/去摻雜鋰離子、鋰金屬或鋰合金之材料。摻雜/去摻雜鋰離子的材料之例有，碳質材料諸如天然石墨、人工石墨、焦炭、碳黑、熱解碳、碳纖及有機聚合物之加熱物；氧族化合物諸如氧化物或硫化物，其在低於陰極之電位進行鋰離子之摻雜/去摻雜。碳質材料係以包括諸如天然石墨及人工石墨之石墨材料為主要成分之碳質材料為合適，此時與陰極結合可得高能量密度，因其電位平坦性高，平均放電電位低。

作為本發明非水性電解二次電池之陽極集電器，可用Cu、Ni、不銹鋼等。特別是在鋰二次電池，係以Cu為佳，因其不易與鋰形成合金且易於加工成薄膜。將含陽極活性物質之組成物支撐於陽極集電器的過程之例有：進行壓塑之方法；及包括以溶劑製成糊劑、塗覆於集電器上、乾燥、及壓合之步驟的方法。

本發明之鋰二次電池不限於特定形狀，可係任何形狀，諸如紙片狀、硬幣狀、圓筒狀及矩形長方體狀。

[實施例]

以下，本發明雖以實施例進一步詳細說明，但本發明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

絕非僅限於此等實施例。

(1)固有黏度

以毛細管黏度計於 30℃ 對 96 至 98 % 硫酸，及於 100 毫升之 96 至 98 % 硫酸溶解 0.5 公克之對芳族醯胺聚合物的溶液測定流動時間。從所得之流動時間比依據下式計算固有黏度：

$$\text{固有黏度} = \ln(T/T_0) / C \quad [\text{單位：公合/公克}]$$

其中 T 及 T₀ 各指對芳族聚醯胺硫酸溶液及硫酸之流動時間，C 代表對芳族聚醯胺硫酸溶液中對芳族聚醯胺之濃度(公克/公合)。

(2)透氣度

透氣度係依 JIS P 8117 測定。

(3) 膜厚

膜厚係依 JIS K 7130 測定。

(4)靜摩擦係數

膜對表面經 1000 號砂紙打磨之不銹鋼的靜摩擦係數係依 JIS K7125 測定。

(5)電池之負荷特性

為評估使用該隔片之電池的功能，如下述製備盤狀電池，測定電池之負荷特性。

於 NMP 中溶解 3 重量份之聚亞乙烯氟化物，分散作為導電物質之 9 重量份之人工石墨粉及 1 重量份之乙炔黑，及 87 重量份作為陰極活性物質之鋰化二氧化鈷粉並捏合成陰極組成物糊劑。將此一糊劑塗覆於厚 20 微米之鋁箔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

集電器上，乾燥並以輥壓成陰極片電極。

堆疊該陰極片及鋰金屬陽極以使塗覆間隔物之隔片置於鄰接該陰極片處。盤狀電池係以添加 LiPF_6 30 體積%碳酸乙酯、35 體積%碳酸甲乙酯、35 體積%碳酸二甲酯之混合溶劑中形成 1M 的電解質而生產。

對所得之盤狀電池作固定電流/固定電壓之充電及固定電流放電，用以下條件評估該電池之負荷特性。

負荷特性係以其定義為「(充電/放電 X 之放電容量)/(充電/放電 Y 之放電容量)」之值表示。

以上之充電/放電 X 條件係：

最大充電電壓：4.3 伏特

充電時間：8 小時

充電電流：0.5 毫安培/平方公分

最小放電電壓：3.0 伏特，及

放電電流：0.5 毫安培/平方公分。

充電/放電 Y 條件係：

最大充電電壓：4.3 伏特

充電時間：8 小時

充電電流：0.5 毫安培/平方公分

最小放電電壓：3.0 伏特，及

放電電流：10 毫安培/平方公分。

(6) 抗電化學氧化性之評估

如同電池之負荷特性之評估，製備盤狀電池，以下條件之固定電流及固定電壓充電。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

最大充電電壓：4.5 伏特

充電時間：24 小時，及

充電電流：0.5 毫安培/平方公分

充電後，拆解電池，取出隔片加以觀察。

實施例 1

1.耐熱多孔層之施用，及隔片之生產

(1)對芳族聚醯胺之合成

於設有攪拌器、溫度計、氮氣吹入管及粉末入口之 5 公升的分離式燒瓶合成聚(對苯基對苯二甲醯胺)(以下稱作 PPTA)。於充分乾燥之燒瓶中加 200°C 乾燥二小時之 272.65 公克之氯化鈣至 4200 公克之 NMP。將該燒瓶加熱至 100°C。氯化鈣完全溶解後將該燒瓶冷卻至室溫，加入 132.91 公克之對亞苯基二胺(以下稱作 PPD)並使其完全溶解。維持該溶液於 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ，以十等分於 5 分鐘之間隔加入 243.32 公克之二氯化對苯二甲酸(以下稱作 TPC)。保持該溶液於 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 一小時，在減壓下攪拌 30 分鐘去除氣泡。所得聚合物溶液呈光學各向異性。從該聚合物溶液取樣，於水中沈澱使該聚合物由取樣之聚合物溶液分出。如此測得之 PPTA 的固有黏度為 1.97 公合/公克。

於設有攪拌器、溫度計、氮氣吹入管及粉末入口之 500 毫升的分離式燒瓶加入 100 公克之聚合物溶液並緩慢加入 NMP 溶液。製成 PPTA 濃度為 2.0 重量%之溶液，稱作「P 溶液」。

(2)對芳族聚醯胺溶液之運用及隔片之生產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(16)

用聚乙烯(膜厚 25 微米,透氣度 700 秒/100 立方公分,平均空孔半徑 0.04 微米(水銀孔隙計))之多孔膜作為關閉層。以棒塗機(間隙 200 微米: Tester Sangyo Co., Ltd. 生產)塗覆耐熱樹脂溶液「P 溶液」於放置在玻璃板上之多孔膜上成為膜狀材料。於實驗室中就此靜置 3 分鐘後, PPTA 沈澱可得膜狀材料。將該膜狀材料浸泡於離子交換水。5 分鐘後, 從玻璃板剝除膜狀材料。以離子交換水充分清洗後, 抹除自由水。將膜狀材料夾於尼龍片間, 再夾於芳族聚醯胺之間。膜狀材料夾於尼龍片間, 再夾於芳族聚醯胺之間的狀態下, 其上置一鋁板, 其上蓋上尼龍膜, 以膠密封尼龍膜及鋁板, 附加一降壓管。整體置於烤箱中, 將膜狀材料於減壓下在 60°C 乾燥, 得到包括聚乙烯之多孔膜及芳族聚醯胺多孔層(厚度 5 微米)之複合膜。

2. 關閉功能之評估

將製得之複合膜裁成 40 毫米見方, 夾於不銹鋼製且各為 18 毫米 Φ 及 90 毫米見方之電極間。於 30 體積%碳酸乙酯、35 體積%碳酸甲乙酯、35 體積%碳酸二甲酯之混合溶劑中溶有 1M 之 LiPF_6 的電解質以生產測試電池。施加 1 千赫之 1 伏特電壓於電極間, 測定測試電池之電阻。將該測試電池置入電烤箱, 以 2°C/分鐘之升溫率從 25°C 升溫至 200°C, 測定電阻。此一過程中, 見電阻增加之溫度即關閉啟動溫度。

在 25°C 之電阻係 20 歐姆。當該電池升溫時, 在約 140°C 電阻驟升至 10 千歐姆。確認該樣本之關閉功能已啟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

動。

3. 間隔物之運用

將實施例 1 之 1 中生產的複合膜置於玻璃板上，以添加離子交換水調整固體濃度為 20 %之聚丙烯懸浮液 [三井化學公司產品，Chemiparl WP100，粒徑 1 微米(以煤焦油計數器方法測定)] 以棒塗機(間隙 10 微米：Tester Sangyo Co., Ltd. 生產)塗覆於芳族聚醯胺多孔層側之表面，於空氣中乾燥。間隔物之厚度為 1 微米。

該隔片之評估結果示於表 1。

實施例 2

將實施例 1 之 1 中生產的複合膜置於玻璃板上，以添加離子交換水調整固體濃度為 20 %之聚乙烯懸浮液 [三井化學公司產品，Chemiparl W950，粒徑 0.6 微米(以煤焦油計數器方法測定)] 以棒塗機(間隙 10 微米：Tester Sangyo Co., Ltd. 生產)塗覆於芳族聚醯胺多孔層側之表面，於空氣中乾燥。間隔物之厚度為 1 微米。

該隔片之評估結果示於表 1。

實施例 3

將實施例 1 之 1 中生產的複合膜置於玻璃板上，以添加離子交換水調整固體濃度為 20%，以固體比 2：1 混合聚乙烯懸浮液 [三井化學公司產品，Chemiparl W950，粒徑 0.6 微米(以煤焦油計數器方法測定)] 及四氟乙烯-六氟丙烯共聚物懸浮液 [大金工業股份有限公司產品；ND-1，粒徑 0.1 至 0.25 微米] 之懸浮液，以棒塗機(間隙 10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

微米：Tester Sangyo Co., Ltd. 生產)塗覆於芳族聚醯胺多孔層側之表面，於空氣中乾燥。間隔物之厚度為 1 微米。

該隔片之評估結果示於表 1。

實施例 4

將實施例 1 中之 1 中生產的複合膜置於玻璃板上。溶解羧基甲基纖維素 [第一工業製藥股份有限公司產品；Cellogen 4H] 於離子交換水，於其中分散氧化鋁細粉 [日本氣矽膠股份有限公司產品；Alumina C，粒徑 0.013 微米]，以添加離子交換水調整固體濃度為 1.5 %。將該溶液塗覆於芳族聚醯胺多孔層側之表面，於空氣中乾燥。間隔物之厚度為 1 微米。

該隔片之評估結果示於表 1。

比較例 1

實施例 1 之 1 中的複合膜不形成間隔物即加以評估。該隔片之評估結果示於表 1。

表 1

	抗電化學氧化性	負荷特性	靜摩擦係數
實施例 1	不變色	52%	0.40
實施例 2	不變色	58%	0.41
實施例 3	不變色	68%	0.19
實施例 4	不變色	68%	0.44
比較例 1	變色	69%	0.59

四、中文發明摘要（發明之名稱：非水性電解二次電池用之隔片，以及非水性電解二次電池）

本發明揭示一種非水性電解二次電池用之隔片，其中該隔片包括一關閉層、一耐熱微孔層、及一位於耐熱微孔層上並具有顆粒、纖維、網或多孔膜形狀之間隔物。該隔片具有關閉功能、耐熱性及極佳之抗電化學氧化性，並能生產具有改良安全性之電池。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

訂

英文發明摘要（發明之名稱：SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY）

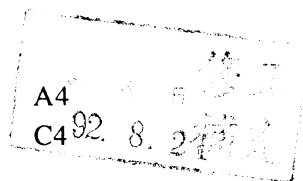
A separator for non-aqueous electrolyte secondary battery, wherein the separator comprises a shut-down layer, a heat-resistant microporous layer, and a spacer having a form of particles, fibers, net or porous film on the surface of the heat-resistant microporous layer. The separator has a shut-down function, heat-resistance and excellent electrochemical oxidation resistance, and a battery having improved safety can be produced.

公告本

92.8.21

37
件
5

申請日期	90.8.27
案 號	90120 PFP
類 別	H01M2/16



(以上各欄由本局填註)

595035

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	非水性電解二次電池用之隔片，以及非水性電解二次電池
	英 文	SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND ONO-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY
二、發明 創作人	姓 名	1.篠原泰雄 YASUO SHINOHARA 2.西田裕紀 YASUNORI NISHIDA 3.高橋勉 TSUTOMU TAKAHASHI
	國 籍	1.2.3.日本國
三、申請人	住、居所	1.日本國茨城縣新治郡新治村大畑 1510-144 1510-144, Ohbatake, Niihari-mura, Niihari-gun, Ibaraki, JAPAN 2.日本國茨城縣筑波市梅園 2-13-1-1-102 2-13-1-1-102, Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki, JAPAN 3.日本國茨城縣筑波市谷和原村絹之台 5-2-6 5-2-6, Kinunodai, Yawara-mura, Tsukuba-gun, Ibaraki, JAPAN
	代 表 人 姓 名	住友化學工業股份有限公司 SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD. 日本國 日本國大阪市中央區北濱4丁目5番33號 5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, Osaka 541-8550, JAPAN 米倉弘昌 HIROMASA YONEKURA

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

可，而通常係包括熱塑性樹脂之微孔層。

至於關閉層之微孔(空孔)大小以近似球狀計之，其球徑(以下可稱之為孔徑)宜在 3 微米或以下，較佳者在 1 微米或以下。若平均大小或孔徑超過 3 微米，則有陰極或陽極主要成分之碳粉或碳粒易於掉落造成短路之問題。該孔徑僅須耐熱多孔層或關閉層之任一合乎上述條件即可，另一之孔徑可係大於 3 微米。

關閉層之孔隙率(空孔之百分比)宜在 30 至 80 體積%，較佳者在 40 至 70 體積%。當孔隙率低於 30 體積%時，電解質之保持量會下降。當孔隙率高於 80 體積%時，關閉層之強度可能不足，有時關閉功能也會受損。

關閉層之厚度宜在 3 至 30 微米，較佳者在 5 至 20 微米。當該厚度低於 3 微米時，關閉功能可能會不足。當該厚度超過 30 微米時，則包括耐熱多孔層作非水性電解二次電池用之隔片時之厚度變得太厚，而無法獲致高電容。

該關閉層在 80℃ 至 180℃ 之溫度時實質上宜為一非孔性層。作為關閉層之熱塑性樹脂層宜在 80 至 180℃ 時軟化而將空孔堵塞，並且不溶於電解質。詳言之，可舉例如聚烯烴，熱塑性聚胺甲酸酯，等。聚烯烴之較佳者為選自聚乙烯，諸如低密度聚乙烯、高密度聚乙烯及超高分子量聚乙烯；聚丙烯等所構成之群組的至少其一。

形成耐熱多孔層之耐熱樹脂至少一熱塑性樹脂宜為選自 18.6 公斤/平方公分負荷下依 JIS K 7207 測定之撓曲溫度在 100℃ 或以上的樹脂。為確保在更高溫之使用時的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

修
補
A7
B7

A7

B7

五、發明說明 (4)

安全，本發明之耐熱樹脂更佳為至少一者係選自負荷下撓曲溫度在 200°C 或以上的樹脂。

負荷下撓曲溫度在 100°C 或以上的樹脂之例有，聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、芳族聚醯胺、聚碳酸酯、聚縮醛、聚醚、聚苯基硫、聚醚醚酮、芳族聚酯、聚醚醚、聚醚醯亞胺等。負荷下撓曲溫度在 200°C 或以上的樹脂之例有，聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、芳族聚醯胺、聚醚醚、聚醚醯亞胺等，而且，作為耐熱樹脂之最佳者係選自聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺及芳族聚醯胺所構成之群組。

又再，作為耐熱樹脂之合適極限氧指數係在 20 或以上。極限氧指數係指試片在玻璃管中可繼續燃燒之最低氧濃度。作為耐熱多孔層者因陰極材料在高溫產生氧，其除耐熱外須具阻燃性。如此的樹脂之實例有上述的耐熱性樹脂。

上述耐熱多孔層之空孔大小或孔徑宜在 3 微米或以下，較佳者在 1 微米或以下。若空孔大小或孔徑超過 3 微米，則有陰極或陽極主要成分之碳粉或碳粒易於掉落而造成短路之問題。

耐熱多孔層之孔隙率宜在 30 至 80 體積%，較佳者在 40 至 70 體積%。當孔隙率低於 30 體積%時，電解質之保持量會下降。當孔隙率高於 80 體積%時，耐熱多孔層之強度可能不足。

基於耐熱多孔層之安全保障，耐熱多孔層的厚度宜在 2 至 30 微米，較佳者在 3 至 30 微米。當該厚度超過 30 微

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

P2821 修正

H3

附件
1

第 90120999 號專利申請案

92.8.21

申請專利範圍修正本

(92 年 8 月 21 日)

1. 一種非水性電解二次電池用之隔片，其中該隔片包括一關閉層，一耐熱微孔層，該耐熱微孔層係選自 $18.6\text{kg}/\text{cm}^2$ 負荷下依 JIS K7207 測定之撓曲溫度在 100°C 至 300°C 的耐熱樹脂所構成；及一位於耐熱微孔層上並具有顆粒、纖維、網或多孔膜形狀之間隔物，該間隔物係由在長時間維持施加 4.2 至 4.5V 之電壓後不劣化之電化學安定物質。
2. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解二次電池用之隔片，其中該電化學安定物質係一電化學安定有機聚合物，或一含電化學安定無機化合物之電化學安定有機聚合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解二次電池用之隔片，其中該間隔物具有顆粒之形狀且粒徑為 3 微米或以下。
4. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解二次電池用之隔片，其中該設置有間隔物之隔片表面與一經 1000 號砂紙打磨之不銹鋼表面之間的靜摩擦係數為 0.5 或以下。
5. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解二次電池用之隔片，其中該間隔物係於該耐熱微孔層之表面上塗覆含有電化學安定物質之塗覆液而形成。
6. 如申請專利範圍第 4 項之非水性電解二次電池用之隔

片，其中該塗覆液係一懸浮液。

7. 如申請專利範圍第 2 項之非水性電解二次電池用之隔片，其中該電化學安定物質係一有機聚合物，該有機聚合物係選自聚烯烴、烯烴共聚物、含氟聚合物、聚碳酸酯、芳族聚酯、聚對酞酸乙二酯及纖維素所構成之群組。
8. 一種非水性電解二次電池，包含如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之非水性電解二次電池用之隔片。
9. 如申請專利範圍第 8 項之非水性電解二次電池，其中該間隔物與一陰極相鄰接。