

申請日期: 88.4.19	案號: 88106201
類別: COG 1%, 7%, COE 5%, H01M 1/6	

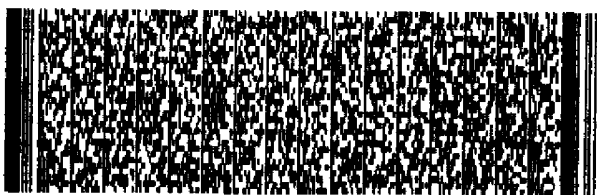
(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

460505

一、發明名稱	中文	非水電解質電池隔片及鋰蓄電池
	英文	SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY MADE FROM THE SAME
二、發明人	姓名 (中文)	1. 篠原泰雄 2. 辻本佳史 3. 中野強
	姓名 (英文)	1. YASUO SHINOHARA 2. YOSHIFUMI TSUJIMOTO 3. TSUYOSHI NAKANO
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 日本國茨城縣新治郡新治村大畑1510-144 2. 日本國茨城縣土浦市大町5-20-507 3. 日本國茨城縣筑波市梅園2-13-1 4棟303號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 住友化學工業股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LTD.
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國大阪府中央區北濱四丁目5番33號
	代表人姓名 (中文)	1. 香西昭夫
代表人姓名 (英文)	1.	



460505

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

日本 JP

1998/04/27 特願平10-116838

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

[發明所屬的技術領域]

本發明係含有耐熱性含氮芳族聚合物及陶瓷粉末之非水電解質電池隔片與鋰蓄電池有關者。

[習知技術]

採用非水系之電解池的鋰之原電池或蓄電池，由於具有高容量及可得高能量密度等特性，其將來甚為看好。此等電池在正負極之電極間介以電絕緣性之多孔質膜片而成的隔片，膜片之空隙內浸漬以溶解有鋰鹽的電解液，再將正、負極及隔片層合，或捲成漩渦式構造為主體，鋰蓄電池，由於高容量、高能量密度所引起之問題，例如電池內外短路所引起電池溫度大幅度上升，必須考慮各種安全對策等。為解決上述問題，在電池隔片上嘗試各種改良研究。

特別是隔片在安全對策上可貢獻之處，關閉(shut down)特性及短路特性尤受矚目。本文中，上述關閉(或稱熔線)乃指過度充電，外部或內部短路等問題所造成電池溫度上升。因此，隔片之一部分熔融而空隙受到閉塞，造成電流之遮斷情形，該時之溫度稱為關閉溫度(shut down temperature)。此後溫度再上升，隔片熔融而成為大洞，再度短路時指稱短路，該時之溫度稱為短路溫度(short temperature)。非水電解質電池用隔片，乃被期望能降低其關閉溫度，而提高其短路溫度。

已往，鋰蓄電池所用的隔片為薄層多孔質膜片，例如赫斯特(Hochest)公司製品之Celgard(商標名稱)適用於鋰



五、發明說明 (2)

蓄電池之隔片用途。然而更期待有耐熱性優異而短路溫度高的非水電解質用隔片問市。

此種非水電解質電池用隔片之材料，考慮使用耐熱性優異的全芳香族聚醯胺系聚合物，並已研討中。例如日本專利之特公昭59-36939號公報記載有芳香族聚合物之芳香族聚醯胺及芳香族聚醯亞胺之多孔質膜片之製造方法，又特公昭59-14494號公報中亦記載有芳香族聚醯胺之多孔質膜片之製造方法，並記載可提供電池用隔片用途。另外，日本專利特開平5-335005號公報中記載有杜邦公司製之諾滅士(Nomex，商標名稱)紙(間-芳醯胺紙)作為鋰蓄電池之隔片使用。同時，在日本特開平7-78608號公報及特開平7-37571號公報中提案由上述間-芳醯胺所構成非織物或紙狀片料作為電池用隔片用途。另外，聚醯亞胺方面，在日本專利特開昭62-37871號公報及特開平2-46649號公報中記載有可供非水電解液電池之隔片用途。然而對於此等材料，仍然期待其維持耐熱下，更希望離子透過性良好而電池特性優異者出現。

另一方面，就關閉及短路之觀點而言，在電池內外短路時，為確保電池之安全性方面，日本專利特開平3-291848號公報，特公平4-1692號公報提案在熱塑性樹脂之多孔膜片上附設加熱可熔融的閉塞材料，藉該閉塞材料因加熱熔融時覆蓋在微多孔膜片表面，使電池用隔片具備有遮斷電流之關閉功能之方法。另外，日本專利特開昭60-52號公報，特開昭60-136161號公報中亦提案在聚丙烯



五、發明說明 (3)

非織物上附著以聚乙烯系樹脂粉末，當該粉末在加熱熔融時塞住非織物上的洞孔，使電池用隔片亦具備有關閉功能之類似方法。然而此等均係使用熱塑性樹脂材料，因此，其耐熱性不足，短路溫度低，在安全性上的用途乃受限制。

本發明研究者就上述問題精心研究結果，發現含有陶瓷粉末之耐熱性含氮芳香族聚合物而成的隔片，其耐熱性高，短路溫度高，且離子透過性良好而完成本發明。

[發明欲解決的課題]

本發明之目的在將具有高耐熱性而短路溫度亦高的耐熱性含氮芳香族聚合物之特性加以發揮，更進而提供離子透過性良好且電池特性優異的非水電解質電池用隔片。

本發明之另一種目的在提供過熱時備有可關閉的安全性，且加熱亦不熔融，短路溫度高，而且安全性更優異的非水電解質電池用隔片。本發明之更進一步之目的在使用上述隔片提供短路溫度高，安全性更優異的鋰蓄電池。

[解決課題所採的手段]

亦即，本發明係有關(1)含有耐熱性含氮芳香族聚合物及陶瓷粉末之非水電解質電池隔片。

又，本發明係有關(2)含有由織物、非織物、紙或多孔質膜片而成的基材，耐熱性含氮芳香族聚合物以及陶瓷粉末之非水電解質電池隔片。

其次，本發明係有關(3)以非水電解質電池用隔片整體計，含有10重量%以上之在260℃以下熔融的熱塑性聚合



五、發明說明 (4)

物，該熱塑性聚合物係溫度上升時會熔融而阻塞該隔片之空隙用聚合物之上述(1)項或(2)項中所記載的非水電解質電池隔片者。

再者，本發明係有關(4)含有下述(a)至(e)項之步驟所製造塗膜而成的非水電解質電池隔片。

(a)於含有耐熱性含氮芳香族聚合物之極性有機溶劑溶液中，以該耐熱性含氮芳香族聚合物100重量分計，分散次1至1500重量分之陶瓷粉末，並製備含有在260℃以下能熔融的熱塑性樹脂亦可的淤漿溶液。

(b)塗布上述淤漿溶液而製成塗膜。

(c)於該塗膜上析出該耐熱性含氮芳香族聚合物。

(d)由該塗膜上去除極性有機溶劑。

(e)將該塗膜乾燥之。

其次，本發明係有關由(5)含有下述(a)至(e)項之步驟所製造塗膜而成的非水電解質電池隔片。

(a)於含有耐熱性含氮芳香族聚合物之極性有機溶劑溶液中，以該耐熱性含氮芳香族聚合物100重量分計，製備已分散1至1500重量分之陶瓷粉末，並在260℃以下溫度可熔融的熱塑性樹脂之淤漿溶液。

(b)將上述淤漿溶液塗布於織物，非織物，紙或多孔質膜片所構成基材上作成塗膜。

(c)使該耐熱性含氮芳香族聚合物析出在該塗膜上。

(d)由該塗膜去除極性有機溶劑。

(e)將該塗膜乾燥之。



五、發明說明 (5)

又，本發明係有關由上述(1)至(5)項所記載之非水電解質電池隔片而成的鋰蓄電池。

[發明之實施形態]

以下詳述本發明之實施方法。

本發明之非水電解質電池隔片，其特徵在含有耐熱性含氮芳香族聚合物及陶瓷粉末。

本發明中所指耐熱性含氮芳香族聚合物，乃係主鍵上含有氮原子及芳環之聚合物，例如芳香族聚醯胺(下文稱爲「芳醯胺」)，芳香族聚醯亞胺(下文稱爲「聚醯亞胺」)，芳香族聚醯胺醯亞胺等。

上述芳醯胺之例舉有間基定向之芳香族聚醯胺(下文中，或稱爲「間-芳醯胺」)與對基定向之芳香族聚醯胺(下文中，或稱爲「對-芳醯胺」)，其中以容易製成多孔質而言，宜爲採用對-芳醯胺。

上述對-芳醯胺乃實質上由對位定向芳香族二胺及對位定向鹵化芳香族二羧酸經聚縮合反應而製成，醯胺基在芳環之對位上或相當的定向位置上(例如4,4'-聯伸苯基，1,5-萘，2,6-萘等相反方向以同軸或平行延長的定向位置上)鍵結的重複單位所構成者。

具體而言，例如聚(對伸苯對苯二甲酸醯胺)，聚(對苯甲醯胺)，聚(4,4'-苯甲醯苯胺對苯二甲酸醯胺)，聚(對苯-4-4'-聯伸苯二羧酸醯胺)，聚(對伸苯-2,6-萘二羧酸醯胺)，聚(2-氯-對伸苯對苯二甲酸醯胺)，對伸苯對苯二甲酸醯胺/2,6-二氯對苯對苯二甲酸醯胺共聚物等對位



五、發明說明 (6)

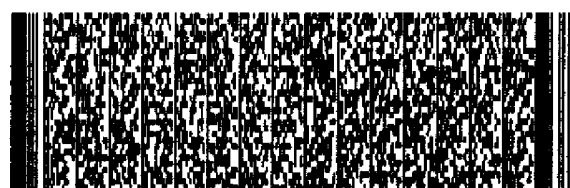
構造或類似對位構造之對-芳醯胺類。

本發明所使用之對-芳醯胺可溶解在極性有機溶劑中而成低粘度溶液，其塗布加工性優異，以固有粘度1.0dl/g至2.8dl/g之對-芳醯胺為宜，其中以固有粘度在1.7dl/g至2.8dl/g範圍者為尤宜。又，當固有粘度未滿1.0dl/g時無法獲得足夠強度之膜片。相對地，當固有粘度超過2.8dl/g時，不易成為安定的對-芳醯胺溶液，對-芳醯胺會析出而難於製成膜片狀。

上述極性有機溶劑，可例舉有：極性醯胺系溶劑或極性尿素系溶劑等。具體而言，例如N,N-二甲基甲醯胺，N,N-二甲基乙醯胺，N-甲基-2-吡咯烷酮，四甲基尿素等可供使用，但不限於上述例舉範圍不待說明。

本發明中所使用對-芳醯胺以多孔質，纖維狀聚合物為宜。該細纖維狀聚合物以微視而觀為非織物狀，層狀而具有多孔狀之孔隙，即形成所謂的對-芳醯胺多孔質樹脂狀者。

本發明中所使用聚醯亞胺並無特別限制，但以由芳香族之二酸酐與二胺類聚縮合反應而得的全芳香族聚醯亞胺為宜。上述二酸酐之具體例舉有均苯四甲酸二酐，3,3',4,4'-二苯醞基四甲酸二酐，3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐，2,2'-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷，3,3',4,4'-聯苯基四甲酸二酐等，但本發明不限制在上述例舉範圍不待說明。上述二胺類之具體例舉有氧基二苯胺，對伸苯二胺，二苯甲酮二胺，3,3'-亞甲基二苯胺，3,3'-二胺



五、發明說明 (7)

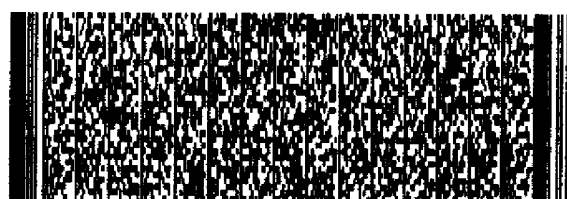
基二苯甲酮，3,3'-二胺基二苯矽，1,5'-萘二胺等，但本發明所使用者不限制在上述例舉範圍內不待贅述。本發明中，由聚醯亞胺溶液直接製成多孔質狀膜片時，可使用可溶於溶劑之聚醯亞胺。該聚醯亞胺之例舉有3,3',4,4'-二苯矽基四甲酸二酐與芳香族二胺之聚縮合反應而得的聚醯亞胺。

上述溶解聚醯亞胺之極性有機溶劑之例舉如前述芳醯胺處所舉例之外，二甲亞矽、甲酚以及鄰氯酚等均可適用。

又，本發明中所使用之聚醯亞胺以多孔質者為宜。例如將完整膜片使用機械加工或雷射加工等打洞成為多孔質者亦可供使用。又，利用溶液流展法製造聚醯亞胺膜片時，控制塗膜時之聚合物濃度等聚醯亞胺之成型條件，亦可製成多孔質者。又，複合以陶瓷粉末，在任意的聚合物濃度之溶液中，亦可形成均勻而且微細多孔質者。另外，由控制陶瓷粉末之添加量亦可控制其透氣性。

本發明之非水電解質電池用隔片，需含有陶瓷粉末。該陶瓷粉末係與耐熱性含氮芳香族聚合物糾纏而捕集，而分散配置在非水電解質電池用隔片之整體中或局部。

本發明中陶瓷粉末對於非水電解質電池用隔片強度之影響，就塗面之平滑性觀點而言，一次粒狀物之平均粒徑在 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下為宜，其中以 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下的粉狀為更宜。上述一次粒狀物之平均粒徑可由電子顯微鏡所得照片，藉粒徑測定儀解析而測定之。當陶瓷粉末之一次粒狀物之平均



五、發明說明(8)

粒徑大於 $1.0\ \mu\text{m}$ 時，該隔片會變脆，其塗面亦變粗。又，陶瓷粉末之含量宜為非水電解質電池用隔片重量之1重量%以上至95重量%以下，更宜為5重量%以上至50重量%以下。當陶瓷粉末含量未滿非水電解質電池用隔片重量之1重量%時，其離子透過性及電池特性之促進效果不足，相反地，超過95重量%時，該隔片會脆化而不易處理。該陶瓷粉末之形狀並無特別限制，可為球狀亦可為無規則形狀等均可採用。

本發明中之陶瓷粉末材料，可舉電絕緣性之金屬氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物等。例如氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦或二氧化鋯等較宜使用。

本發明中之基材，可舉電絕緣性之有機或無機纖維或紙漿而成的多孔質之織物、非織物、紙或多孔質膜片等，其中由價格、厚薄等而觀，以非織物、紙或多孔質膜片為宜。

該基材之材質若為具備電絕緣性時，無論有機物或無機物均可，亦不論合成物或天然物皆可，該基材可包含有機纖維及/或無機纖維及/或有機纖維之紙漿及/或無機纖維之紙漿者。具體而言，有機纖維有熱塑性聚合物而成的纖維或馬尼拉麻等天然纖維。上述熱塑性聚合物而成的纖維，可舉聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴類、螺縲、維尼龍、聚酯、丙烯酸酯、聚苯乙烯、耐綸等纖維。無機纖維之例舉有玻璃纖維、氧化鋁纖維等。

本發明中(2)項之非水電解質電池用隔片，其特徵在



五、發明說明(9)

含有織物、非織物、紙或多孔質膜片而成的基材，耐熱性含氮芳香族聚合物及陶瓷粉末。

本發明中(2)項之非水電解質電池用隔片係該基材為前述含有陶瓷粉末之耐熱性含氮芳香族聚合體所覆蓋而成，或該基材之空隙由該耐熱性含氮芳香族聚合物所填充而成，或該基材為該耐熱性含氮芳香族聚合物所覆蓋而成，且該基材之空隙由耐熱性含氮芳香族聚合物所填充而成為宜。

使用在本發明中(2)項之非水電解質電池用隔片時，基材每單位面積之重量以 $40\text{g}/\text{m}^2$ 以下為宜，其中以 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以下為更宜。又，該基材之空隙率以40%以上為宜，其中以50%以上為更宜。又，該基材厚度以 $70\ \mu\text{m}$ 以下為宜，以 $25\ \mu\text{m}$ 以下為更宜。

又，本發明中(3)項之非水電解質電池用隔片，其特徵為含有在 260°C 以下溫度可熔融的熱塑性聚合物，以該隔片總重計，在10重量%以上，其中以含有30重量%以上為宜，以含40重量%以上為尤宜，該熱塑性聚合物在溫度上升時熔融而阻塞該隔片之空隙。該熱塑性聚合物，使用在本發明用途之電池用隔片時，基於升溫時能熔融即可。該熱塑性聚合物用作鋰蓄電池之隔片時，由關閉機能之觀點而言，以能在 260°C 以下溫度熔融的聚合物為宜，以 200°C 以下能熔融者為尤宜。又，熔融溫度作為關閉溫度亦適宜，因此以 100°C 程度以上為宜。

該熱塑性聚合物之例舉有聚烯烴樹脂、丙烯酸酯樹



五、發明說明 (10)

脂、苯乙烯樹脂、聚酮樹脂或耐綸樹脂等。特別以低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、線狀聚乙烯等聚乙烯，或其低分子量之臘質，或聚丙烯等聚烯烴樹脂等，就熔融溫度而言較為適當且容易取得者較為適用。上述可單獨使用，或二種以上混合使用。

本發明所用的熱塑性聚合物，就溶劑中之分散性，塗面之平滑性而觀，其平均粒徑在 $10\ \mu\text{m}$ 以下為宜，其中以 $6\ \mu\text{m}$ 以下之粉末為更宜。該粉末之形狀並無特別限制，可為球狀亦可為無規則形狀均可使用。

本發明(3)項之非水電解質電池用隔片中，熱塑性聚合物係以粒狀分散配置在非水電解質電池用隔片整體或其局部內，其狀況係當該熱塑性聚合物在溫度上升熔融之際，以能阻塞該隔片之空隙之任何形態即可，並無特別限制。

又，本發明(4)項之非水電解質電池用隔片乃係按照下列(a)至(e)項之步驟所製造塗膜而構成。

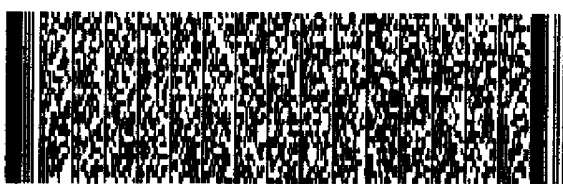
(a)於含有耐熱性含氮芳香族聚合物之極性有機溶劑溶液中，以該耐熱性含氮芳香族聚合物100重量分計，分散以1至1500重量分之陶瓷粉末，並製備含有在 260°C 以下能熔融的熱塑性樹脂亦可的淤漿狀溶液。

(b)塗布上述淤漿溶液而製成塗膜。

(c)於該塗膜上析出該耐熱性含氮芳香族聚合物。

(d)由該塗膜去除極性有機溶劑。

(e)將該塗膜乾燥之。



五、發明說明 (11)

本發明(4)項之非水電解質電池用隔片，就其製造方法具體說明如下：

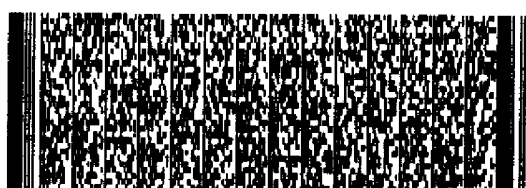
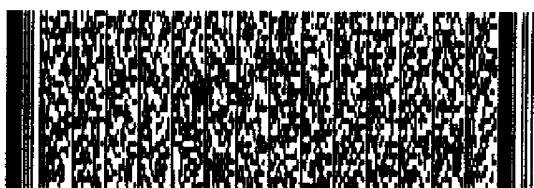
(a) 步驟 淤漿溶液之製備

就使用對-芳醯胺及聚醯亞胺作為耐熱性含氮芳香族聚合物之例舉說明之。

採用對-芳醯胺時，例如在溶解有2至10重量%之鹼金屬或鹼土金屬類金屬之氯化物的極性有機溶劑中，按照1.00Mol之對位定向構造芳香族二胺計，添加對位定向構造之二鹵化芳香族二羧酸0.94至0.99Mol，在-20℃至50℃下進行聚縮合反應而製成對位定向構造之芳香族聚醯胺，然後就所得該對位定向芳香族聚醯胺製備成為1至10%濃度，1.0至2.8dl/G之固有粘度的芳醯胺化合物之極性有機溶劑溶液。

上述對-芳醯胺之聚縮合反應所採用對位定向構造之芳香族二胺，例如對伸苯二胺，4,4'-二胺基聯苯，2-甲基-對伸苯二胺，2-氯-對伸苯二胺，2,6-二氯-對伸苯二胺，2,6-萘二胺，1,5-萘二胺，4,4'-二胺基苯甲醯苯胺，3,4'-二胺基二苯基醚等。上述對位定向芳香族二種可單獨或二種以上混合供聚縮合反應之用。

上述對-芳醯胺之聚縮合反應所用對位定向構造之二鹵化芳香族二羧酸之例舉。有二氯化對苯二甲酸，二氯化聯苯基-4,4'-二甲酸化物，二氯化物2-氯對苯二甲酸，二氯化2,5-二氯對苯二甲酸，二氯化2-甲基對苯二甲酸，二氯化2,6-萘基二甲酸，二氯化1,5-萘基二甲酸等。上述對



五、發明說明 (12)

定向構造之芳香族二胺可單獨或二種以上混合提供聚縮合反應之用。

為改善對-芳醯胺在溶劑中之溶解性，可適用鹼金屬或鹼土金屬類之氯化物。其具體例舉有氯化鋰或氯化鈣等，但並非限定在所舉例範圍內，不待說明。

聚合反應系中添加上述氯化物之量，以聚縮合反應所產生醯胺基1.0mol計，添加0.5至6.0mol範圍為宜，其中以1.0至4.0mol範圍為更宜。所添加氯化物量未滿0.5mol時，所產生對-芳醯胺之溶解性不足。相反地，超過6.0mol時，實質上亦超過氯化物在溶劑之溶解量而不宜。

一般而言，鹼金屬或鹼土類金屬之氯化物在2重量%以下時，對-芳醯胺之溶解性不足，又超過10重量%時，鹼金屬或鹼土類金屬之氯化物不溶解於極性醯胺系溶劑或極性尿素系溶劑等極性有機溶劑中。

對-芳醯胺濃度在0.5重量%以下時，其生產力顯著降低，在工業規模上係不利的。相反地，對-芳醯胺濃度超過10重量%時，會析出芳醯胺而不易成為安定的對-芳醯胺溶液。

又，聚醯亞胺之極性有機溶劑溶液，可舉例如由3,3',4,4'-二苯醴基對苯二甲酸二酐與4,4'-雙(對-胺基苯氧基)二苯醴等芳香族二胺之聚縮合反應而得已完成醯亞胺化的聚醯亞胺之N-甲基-2-吡咯烷酮溶液。

極性有機溶劑除上述例舉之外，當聚醯亞胺用途上，

五、發明說明 (13)

尚可舉甲酚，或鄰-氯苯酚等。

上述極性有機溶劑溶液中，使陶瓷粉末，以100重量分耐熱性含氮芳香族聚合物計，1至1500重量分，宜為5至100重量分充分分散而製備成淤漿溶液。陶瓷粉末量未滿1重量分時，離子透過性及電池特性之改進不充分而不宜，相反地，超過1500重量分時，該隔片變脆而處理不便亦不佳。

另外，必要時該淤漿溶液中可添加熱塑性聚合物。

(b) 步驟 塗膜之製作

將上述淤漿溶液塗布在膜片基材，不銹鋼帶、輓、轉筒等上，形成濕潤塗膜。

上述膜片基材，例如聚對苯二甲酸乙二酯，經脫模處理的紙等。另外，經鏡面處理的耐蝕性不銹鋼帶上塗布方法，在工業上亦常用。小規模的製作，可在鏡面處理的耐蝕性輓，或轉筒上塗布而成。

塗布方法，例如可使用刀、刀片、棍、照相凹板、模頭等之塗布方法，規模小時以使用棍、刀等塗布較為簡便，工業規模上以採用溶液而不與外界接觸的構造進行模頭塗布為宜。

(c) 步驟 耐熱性含氮芳香族聚合物之析出

所得塗膜宜在20℃以上溫度，控制在一定濕度之環境中，使耐熱性含氮芳香族聚合物析出，然後浸漬於凝固液中。或浸漬於凝固液中，同時進行聚合物之析出、凝固，而得濕潤塗膜。為使均勻並加速析出，亦可事先在淤漿溶



五、發明說明 (14)

液中加入水等貧溶劑造成析液狀態。

當使用對-芳醯胺時，使溶劑之一部分或全部蒸發的同時使聚合物析出，換言之，同時進行後續的去除溶劑步驟及析出步驟，而得半乾燥或乾燥的塗膜。

上述凝固液可使用水系溶液或醇系溶液等，但並無特別限制，在工業規模上，以使用含有極性有機溶劑之水系溶液或醇系溶液，在溶劑回收步驟上能予簡化者為宜。具體言之，可採用極性有機溶劑之水溶液。

(d) 步驟 極性有機溶劑之去除

其次，由析出耐熱性含氮芳香族聚合物之塗膜，去除極性有機溶劑。去除方法，可使一部分或全部溶劑蒸發的方法，亦可利用水，水系溶液，或醇系溶液等可溶解極性有機溶劑之溶劑而去除之方法。例如使用水去除時，以採用離子交換水為宜。又，可在含有一定濃度之極性有機溶劑的水溶液中洗淨後，再予水洗，在工業規模上為宜。乾燥時可藉加熱而蒸發洗淨用之溶劑而予去除。乾燥溫度，在含有熔融的熱塑性聚合物時，以低於熔融溫度為宜。

又，使用鹼金屬或鹼土類金屬之氯化物製備對-芳醯胺時，由對-芳醯胺已析出的濕潤塗膜，與溶劑同時將鹼金屬或鹼土類金屬之氯化物洗淨而去除。或由乾燥塗布膜將鹼金屬或鹼土類金屬之氯化物洗淨而去除其去除方法，可採用浸漬塗膜於溶液中，使溶劑及氯化物同時溶出的方法。上述溶出溶劑及氯化物所使用的溶液，因可採用水，水系溶液，或醇系溶液能同時溶解溶劑及氯化物故較宜。

五、發明說明 (15)

(e) 步驟 乾燥

去除極性有機溶劑之塗膜，宜為在加熱可熔融的聚合物之熔融溫度以下的溫度進行乾燥，而製成目的之乾燥塗膜。

該乾燥塗膜可直接用作非水電解質池用隔片。由賦與關閉性能之觀點而言，以含有熱塑性聚合物為宜，可以在上述任意步驟中令之含有熱塑性聚合物。又，在乾燥塗膜上，再將熱塑性聚合物之微粒狀態浮液加以塗布，乾燥而附設熱塑性樹脂之微粒狀物層為宜。

塗布方法，例如可用刀、刀片、棍、照相凹板、模頭等塗布方法。規模小時以採用棍、刀等塗布較為簡便。

又，本發明(5)項中之非水電解質電池用隔片係使用下列(a)至(e)項步驟之方法所製造塗膜者。

(a) 於含有耐熱性含氮芳香族聚合物之極性有機溶劑溶液中，以耐熱性含氮芳香族聚合物100重量分計，分散以陶瓷粉末1至1000重量分之陶瓷粉末。並製備含有在260°C以下溫度能熔融的熱塑性樹脂亦可的淤漿溶液。

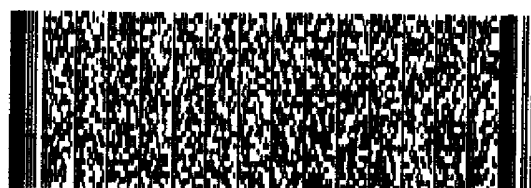
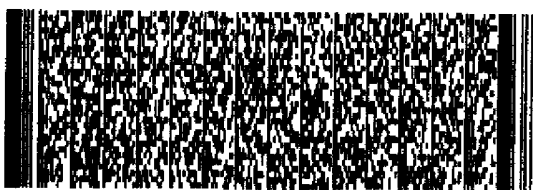
(b) 將上述淤漿溶液塗布在織物、非織物、紙或多孔質膜片而成的基材而製成塗膜。

(c) 使該耐熱性含氮芳香族聚合物析出在該塗膜上。

(d) 由該塗膜去除極性有機溶劑。

(e) 將該塗膜乾燥之。

本發明(5)項中之非水電解質電池用隔片之製造方法具體說明如下：



五、發明說明 (16)

本發明(5)項中之非水電解質電池用隔片，除使用織物、非織物、紙或多孔質膜片而成的基材外，可按照本發明(4)項相同方法製造之。

(a) 步驟及本發明(4)項中之(a)步驟相同。

(b) 步驟 除塗布在織物、非織物、紙或多孔質膜片而成的基材外，其餘與本發明(4)項之(b)步驟相同。另外，將淤漿溶液塗布在輥或轉筒上，然後放置該基材而浸漬，亦為可行方法之一。

(c)、(d)及(e)步驟可用前述本發明(4)項之(c)、(d)及(e)步驟相同方法實施之。

該乾燥膜可直接用作非水電解質電池用隔片。但為賦與或加強關閉功能之觀點而言，以含有熱塑性聚合物為宜，該熱塑性聚合物可在任何步驟中浸漬之。又，乾燥塗膜上，再以熱塑性聚合物之微粒狀物懸浮液塗布，乾燥而附設熱塑性樹脂之微粒狀物層為宜。塗布方法與本發明(4)項中所記載方法相同。

本發明之非水電解質電池用隔片之厚度，以5至100 μm 為宜。該厚度在5 μm 以下，用作非水電解質電池用隔片時，其強度不足而不易操作處理。非水電解質電池用隔片，其厚度愈厚愈方便操作處理，在鎳、鎘電池上並未予任何限制，但鋰蓄電池為儘量減小內部電阻，在不致短路範圍內厚度愈薄的隔片則愈理想。換言之，鋰蓄電池用隔片之厚度係在5至100 μm 範圍，其中以5至50 μm 為宜，在5至30 μm 範圍為尤宜。



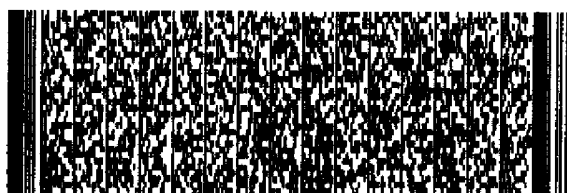
五、發明說明 (17)

本發明中所使用耐熱性含氮芳香族聚合物已知在常用溫度 200°C 左右幾乎不會有強度劣化，具有優異的耐熱特性。又，在自身滅火性方面，大約在 300°C 左右為止保持其形態而不致熱分解，超過上述溫度即會熱分解。又，陶瓷粉末在 1000°C 左右為止幾乎無強度上之劣化，已知具有優異的耐熱性。因此，使用本發明之隔片的非水電解質電池，由於電池內外之短路等而電池溫度上昇，其關閉功能會動作，而且即使溫度再上升，到達高溫前可維持原有形狀，亦即可維持正負極間之絕緣性，在安全上特別優異。

本發明之非水電解質電池用隔片之空隙之大小，或該空隙為近似球形時其球形直徑(下文中或稱為孔徑)，以 $1\mu\text{m}$ 以下為宜。該空隙之平均大小或孔徑大於 $1\mu\text{m}$ 時，正極或負極之主成分的碳粉或其小片脫落時，容易發生短路等問題。

本發明之非水電解質電池用隔片，非常適用於鋰蓄電池。本發明之非水電解質電池用隔片，由於含有耐熱性含氮芳香族聚合物及陶瓷粉末，因此溫度上升，該非水電解質電池用隔片能保持膜片形狀。更進而含有熱塑性樹脂之本發明之非水電解質電池用隔片，當其使用時發生電池整體或局部之溫度上升，由於該熱塑性聚合物熔融而進入該隔片之微孔隙中而阻塞微孔隙使電流不致於流動。即使溫度更上升時，由於流入微孔隙中而非在表面上，亦不致流出。據此進行電池之關閉機能。

[發明之功效]



五、發明說明 (18)

本發明之非水電解質電池用隔片係可發揮具有高耐熱性且短路溫度亦高的耐熱性含氮芳香族聚合物之特性，且進而離子透過性良好且電池特性優異。又，本發明之非水電解質電池用隔片在過熱時備有可關閉的安全性，且加熱亦不熔融，短路溫度高，故安全性更優異的。再者，本發明之鋰蓄電池係藉由該隔片之使用，短路溫度高且安全性可更優異的。

本發明藉實施例更具體說明如下，但本發明不受實施例範圍之限制不得說明。實施例及比較例中之試驗、評估方法或判定標準如下所示。

(1) 固有粘度

本發明中所指固有粘度，係以下示其測定方法所定義。100ml之96至98%的硫酸中溶解以0.5g對-芳醯胺聚合物而成溶液及96至98%硫酸，分別使用毛細管粘度計在30℃下測定其流動時間，由所求得流動時間之比率，依照下式求得固有粘度。

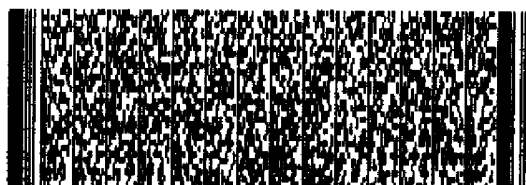
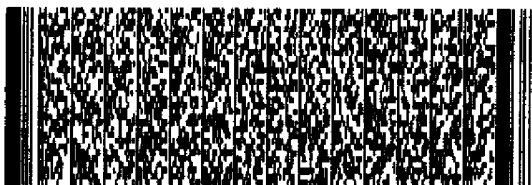
$$\text{固有粘度} = \ln(T/T_0) / C \text{ (單位: dl/g)}$$

上述T及T₀，分別為對-芳醯胺硫酸溶液及硫酸之流動時間，C示對-芳醯胺硫酸溶液中之對-芳醯胺濃度 (dl/g)。

(2) 塗膜等厚度之測定

所得塗膜等厚度，依據日本工業標準JIS K7130-1992而測定之。

(3) 空隙率



五、發明說明 (19)

將塗膜等裁切成邊長為10cm之正方形，測定其重量(Wg)及厚度(D cm)，試料中之材質重量由計算而求得後，分別以真比重除其各材質之重量(Wi)，分別假定各材質之體積而由下式求得空隙率(容積%)。

$$\text{空隙率(\%)} = 100 - \{ (W_1 / \text{真比重}_1) + (W_2 / \text{真比重}_2) + \dots + (W_n / \text{真比重}_n) \} / (100 \times D)$$

$$W = \sum_{i=1}^n W_i$$

塗膜等之單位面積的重量，將塗膜裁切成邊長10cm之正方形，測定其重量後按照下式方法求得。

$$\text{塗膜等之單位面積之重量(g/m}^2\text{)} = \text{試料重量(g)} / 0.01(\text{m}^2)$$

各材料之單位面積之重量(g/m²)，由製膜用量、比率而計算之。

(4) 透氣度

透氣度依據ASTM F316-86之方法，測定面積11.3cm²(直徑38mm)大小之試料，使用美國Porous Materials Inc.公司製品之Perm Poronceter，測定壓力3kg/cm²下之空氣流量作為透氣度(cc/秒)。

一般，同一種材料系中，透氣度愈大，離子透過性愈佳，亦可判定為電池特性愈良好。

(5) 抗拉強度

使用Dumb-bell公司製造之啞鈴型模切刀將所得塗膜



五、發明說明 (20)

等沖壓成試片，再使用日本Instron公司製品之汎用試驗機4301型，依據JIS K-7127所規定方法，測定其抗拉強度，彈性模數及裂斷應變。

(6) 撕裂強度之測定

使用Dumb-bell公司製造之啞鈴型模切刀，按照日本工業標準JIS K-7128-1991C法(垂直形扯裂法)，沖壓試片之後，再利用日本Instron公司製造之汎用抗拉試驗機4301型，按照JIS K-7128-1991 C法(垂直形撕裂法)測定其撕裂強度。用汎用抗拉試驗機之夾頭夾持試料之兩端，以每分鐘200mm之速度拉伸，並記錄該時之負載及變位於記錄計上。由試料開始撕裂時之負載求得撕裂強度。然後至試料完全撕毀為止之負載之平均值求得抗撕裂性。

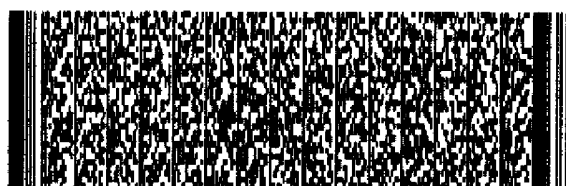
撕裂強度及抗撕裂性由下式求得。

撕裂強度(kg/mm)=試料開始撕裂時之最大負載/試料厚度

抗撕裂性(kg/mm)=試料開始撕裂後，至完全撕毀為止的負載之平均值/試料厚度

(7) 平板電池之內部電阻之測定(隔片之電阻測定、關閉功能之評估及耐熱性之評估為其目的)

將塗膜裁切成邊長為25mm之正方形，浸漬以 LiPF_6 之1N之碳酸丙烯酯溶液而成電解液中。然後夾於二張厚度為0.5mm，直徑為18mm之白金製圓盤之電極間，電極間加上1KHz之1伏特電壓，再測定平板電池之內部電阻，以25℃下之內部電阻作為隔片之電阻。將平板電池放置熱板上，



五、發明說明 (21)

自25℃至200℃以每分鐘4℃升溫。該過程中電阻增大時之溫度作為關閉起動溫度。

(8) 非水電解質電池用隔片之評估

正極以鎳酸鋰粉末及碳質導電材粉末，以及聚偏二氟乙烯按重量比率87:10:3混合而成糊膏(N-甲基吡咯烷酮溶劑)塗布在20 μm之鋁箔上，經乾燥、模壓成為85 μm厚之片料。負極以石墨粉末及聚偏二氟乙烯按照重量比率90:10混合而成糊膏(N-甲基吡咯烷酮溶劑)塗布在100 μm之銅箔上，經乾燥，模壓成為100 μm厚度之片料。重解液使用碳酸乙烯酯，碳酸二甲基酯及碳酸乙基甲基酯之混合溶劑(重量比為30:35:35)中，溶解以六氟磷酸鋰(1mol/l濃度)者。隔片使用本發明實施例所述非水電解質電池用隔片。

電池為正極面積係2.34cm²之平板型構造，將上述已準備者放氫氣圍箱內，依照負極片料、隔片、正極片料之順序重疊後，隔片上充分浸漬電解液。已製作的平板電池以充電電壓4.2伏特，放電電壓2.75伏特重複8循環，測定第8個循環之放電容量(放電電流1.5mA)，作為0.2C下之放電容量。另外，測定其循環劣變情形。按照上述條件充電，測定放電容量(放電電流22.5mA)時，作為3C下之放電容量。3C下之電池之負載特性按照下式求得。

3C下之電池之負載特性(%)=3C下之放電容量/0.2C下之放電容量×100

其中"C"表1小時放電的情形，又"3C"表示20分鐘放電



五、發明說明 (22)

的情形。

(9) 圓筒電池之安全性試驗

按照(8)項所記載相同方法製作之正極片料狀電極，負極片料狀電極，藉上述隔層，依照負極，隔片，正極，隔片之順序層積，然後由該層積體之一端捲起作為漩渦形狀的電極元件。

將前述電極元件插入電池罐中，以前述非水電解質溶液浸漬而介具備安全閥而兼正極元件之電池蓋的墊片，獲得18650尺度之圓筒型之電池。

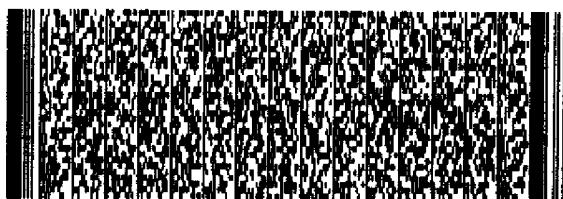
(10) 陶瓷粉末平均粒徑之測定方法

平均粒徑係由電子顯微鏡所得照片藉蔡氏(Zeiss)公司製造之粒徑測定儀TGZ3型解析後求得。

實施例1

1. 聚(對-伸苯基對苯二甲酸醯胺)之製造

使用具備有攪拌機、溫度計、氮氣導入管及粉末添加口之3L容量的可分離燒瓶，用以製造聚(對-伸苯基對苯二甲酸醯胺)(下文中或簡稱為PPTA)。將燒瓶充分乾燥後注入2200g之N-甲基-2-吡咯烷酮，再添加在200℃下真空乾燥2小時之氯化鈣粉末151.07g，升溫至100℃使之完全熔解。恢復至室溫，加入68.23g之對苯二胺並使之完全熔解，保持該溶液於20℃±2℃下，將124.97g之對苯二甲酸二氯化物分為十等份約每隔5分鐘添加之。但十等份中之一份以同重量之NMP溶解後作為最後一次之添加。然後攪拌下，保持溶液於20℃±2℃下熟成一小時。再以1500



五、發明說明 (23)

mesh之不銹鋼網過濾之。所得溶液為PPTA濃度6%之液晶相，並示光學各相異性。取得PPTA溶液之一部為試料，用水再沈澱後所得PPTA之固有粘度為2.01dl/g。

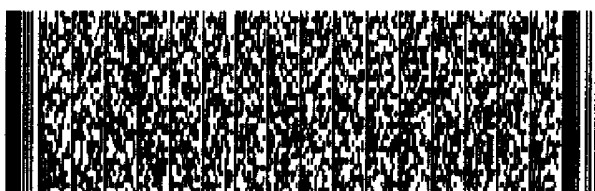
2. 塗布用PPTA淤漿溶液之製備

將上述實施例1之1項所得65g PPTA溶液，放入具有攪拌機、溫度計、氮氣導入管及液體添加口之500ml容量之可分離型燒瓶中，再加入235g之NMP，最後製備成PPTA濃度為1.3重量%之各相同性之溶液，並攪拌60分鐘。

上述溶液中混合以3.9g之氧化鋁微粒狀物(日本Aerosil公司製品，氧化鋁C，平均粒徑為 $0.013\ \mu\text{m}$)，並攪拌240分鐘。將上述氧化鋁微粒狀物充分分散的淤漿溶液，經1000mesh之金屬網過濾後，減壓下脫氣而成為塗布用淤漿溶液。

3. 塗膜之製作

直徑為550mm，長度為350mm之轉筒上，捲以 $100\ \mu\text{m}$ 厚度之PET膜片。PET膜片上，再捲以基材(聚酯紙，商品名為0132TH-8細丹尼型，單位面積重量為 $8\text{g}/\text{m}^2$ ，厚度為 $20\ \mu\text{m}$ ，日本拜林公司製品)。基材之一邊用膠帶固定在轉筒上。基材之另一邊吊掛以0.6kg之錘子使其重量能均等分散在基材上。轉筒之最上方平行配置以直徑20mm之不銹鋼製塗布棍並與轉筒保持有0.3mm之餘隙。使轉筒於轉筒及塗布棍之間旋轉俟轉至以膠帶固定基材之一側時停止旋轉。塗布棍直前之基材上供應上述已製備的塗布用PPTA淤漿溶液下，以0.5rpm速度旋轉轉筒，塗布於基材上。



五、發明說明 (24)

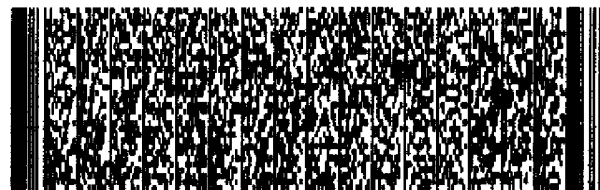
基材整體塗布完後，停止轉筒之旋轉，放置在 23°C ，50%濕度之條件下10分鐘，使PPTA析出。100 μm 之PET膜片及基材上，淤漿溶液與經已塗布、析出的塗膜成整體狀態下自轉筒取下浸漬在離子交換水中，沖洗離子交換水以洗淨12小時。洗淨後取下PET膜片，將濕潤塗膜由兩面以聚酯布夾起，再夾以芳醯胺製毛氈，放置3mm厚之鋁質平板上，由上面放置0.1mm厚之耐綸膜片，周圍用密封材料密封，將內部抽成真空下，在 150°C 下乾燥2小時而得乾燥塗膜。

4. 聚烯烴懸浮液之塗布

聚烯烴(下文中或簡稱為PO)之懸浮液(用同量之Chemipearl WF640及WP100(日本三井石油化學公司製品)混合，再加離子交換水使固形分為30%，而製備塗布用聚烯烴懸浮液。

Chemipearl WF640及WP100：粒徑為1 μm (以庫爾特氏計數器(Coulter counter法測定)之低分子量聚烯烴。

直徑為550mm，長度為350mm之轉筒上，捲以經脫模處理的25 μm 厚之PET膜片。該PET膜片上捲以寬300mm，長900mm之上述經切割的乾燥塗膜，一邊用膠帶固定在轉筒上。另一邊懸吊以0.6kg之砝碼，使重量能均等分散狀吊掛之。轉筒之最上方平行配置以直徑為20mm之不銹鋼製塗布棍，並保持棍及轉筒之間有0.075mm之餘隙。旋轉轉筒使乾燥塗膜以膠帶固定之側端轉至轉筒及塗布棍之間後停止旋轉。塗布棍正前方的乾燥塗膜上，將上述已製備的塗



五、發明說明 (25)

布用聚烯烴懸浮液之下，以0.5rpm速度旋轉轉筒下，塗布聚烯烴懸浮液於乾燥塗膜上。

俟塗布整體乾燥塗膜之後，停止轉筒之旋轉，放置乾燥60分鐘而得非水電解質電池用隔片。

5. 非水電解質電池用隔片之物性

上述非水電解質電池用隔片之厚度為 $26.3\ \mu\text{m}$ ，單位面積重量為 $19.2\ \text{g}/\text{m}^2$ (PET紙： $8\ \text{g}/\text{m}^2$ ；PPTA： $3.1\ \text{g}/\text{m}^2$ ；氧化鋁： $3.1\ \text{g}/\text{m}^2$ ；PO： $5.0\ \text{g}/\text{m}^2$)，空隙率為44.8%。使用掃描型電子顯微鏡觀察該隔片之結果，片面為約 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下之細纖維狀，層狀之PPTA樹脂所構成，該纖維之間分散有粒徑 $0.013\ \mu\text{m}$ 左右之氧化鋁微粒狀物，具有 0.05 至 $0.2\ \mu\text{m}$ 之孔徑的多孔質層。另一片面為 $5\ \mu\text{m}$ 厚度，粒徑在 $1\ \mu\text{m}$ 左右之聚烯烴粒狀物。觀察其剖面時，基材之紙之聚酯纖維間，亦即約 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下的纖維狀PPTA樹脂之間，填充以分散狀態之粒徑為 $0.013\ \mu\text{m}$ 左右之氧化鋁微粒狀物。

本隔片之透氣度為 $105\ \text{cc}/\text{sec}$ ，抗拉強度為 $4.9\ \text{kg}/\text{mm}^2$ ，裂斷應力為2.8%，撕裂強度為 $4.9\ \text{kg}/\text{mm}$ ，抗撕裂進行性為 $2.5\ \text{kg}/\text{mm}$ 。

6. 關閉功能之測定及耐熱性之評估

上述隔片在加熱前， $25\ ^\circ\text{C}$ 下之內部電阻為 $25\ \Omega$ 。提升試料溫度時，內部電阻會慢慢下降，但由 $100\ ^\circ\text{C}$ 附近起，內部電阻上升，到達 $120\ ^\circ\text{C}$ 附近時，已上升至 $100\ \Omega$ 。再加溫至 $200\ ^\circ\text{C}$ ，亦不致因熔融而使電阻下降。由上述結果可知本隔片具備溫度上升時遮斷電流之關閉功能及耐熱特



五、發明說明 (26)

性。

7. 非水電解質電池用隔片用途之評估

所得隔片在第8個循環之放電容量為188mAh/g(放電電流為1.5mA)，無循環劣變現象亦可正常動作。負載特性為3C下係41%。由上述結果可知本隔片具備非水電解質電池用隔片優異特性。

8. 圓筒電池用途上之安全性試驗

按照前述方法所製得兩個圓筒型電池，進行規定容量之150%充電的過度充電之後，實施釘刺試驗。該釘刺試驗乃依照日本蓄電池工業會規定之鋰蓄電池安全性評估標準指南(參考日本蓄電池工業會指南SBA-G1101-1995)而實施。

所使用電池雖然在過度充電之嚴酷狀態下，亦無破裂或燃燒現象。

實施例2

1. 塗布用PPTA淤漿之製備

除混合使用之氧化鋁微粒狀物重量改為39g之外，其餘皆按照實施例1所示相同方法製備。

2. 塗膜之製作

除不銹鋼製塗布棍及轉筒之餘隙調整為0.1mm而平行配置之外，其餘皆按照實施例1之(3)項所示相同方法製作。

3. 聚烯烴懸浮液層之塗布

按照實施例1之(4)項所示相同方法，製得非水電解質



五、發明說明 (27)

電池用隔片。

4. 非水電解質電池用隔片之物性

上述非水電解質電池用隔片之厚度為 $24.1\ \mu\text{m}$ ，單位面積重量為 $17.8\text{g}/\text{m}^2$ (PET紙： $8\text{g}/\text{m}^2$ ；PPTA： $0.42\text{g}/\text{m}^2$ ；氧化鋁： $4.2\text{g}/\text{m}^2$ ；PO： $5.2\text{g}/\text{m}^2$)，空隙率為45.3%。使用掃描型電子顯微鏡觀察該隔片之結果，片面為約 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下之細纖維狀，層狀之PPTA樹脂所構成，該纖維間分散有 $0.013\ \mu\text{m}$ 之粒徑的氧化鋁微粒狀物，係具有孔徑為 0.05 至 $0.2\ \mu\text{m}$ 之孔徑的多孔質層。又，另一片面為粒徑 $1\ \mu\text{m}$ 左右之聚烯烴粒狀物，其厚度約為 $5\ \mu\text{m}$ 左右。觀察其剖面時，基材的紙中聚酯纖維之間，所填充約 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下的細纖維狀PPTA纖維之間，分散有 $0.013\ \mu\text{m}$ 左右的粒徑之氧化鋁微粒狀物。

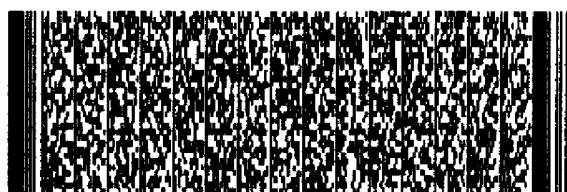
本隔片之透氣度為 $750\text{cc}/\text{sec}$ 。

5. 關閉功能之測定及耐熱性之評估

上述隔片在加熱前， $25\ ^\circ\text{C}$ 下之內部電阻為 $20\ \Omega$ 。提升溫度下，內部電阻會慢慢下降，但自 $100\ ^\circ\text{C}$ 附近開始，內部電阻上升，到達 $120\ ^\circ\text{C}$ 附近時，電阻上升至 $252\ \Omega$ 。再提升溫度至 $200\ ^\circ\text{C}$ ，不致由於熔融而發生電阻下降。由上述結果可知本發明之隔片具有溫度上升時遮斷電流之關閉功能及耐熱特性。

6. 非水電解質電池用隔片用途上之評估

所得隔片在第8個循環之放電容量為 $193\text{mAh}/\text{g}$ (放電電流為 1.5mA)，未發生循環劣變且動作正常。其負載特性在



五、發明說明 (28)

3C下為47%。由上述結果可知本隔片具備非水電解質電池用隔片之優異特性。

實施例3

1. 塗布用聚醯亞胺樹脂淤漿溶液之製備

於備有攪拌機、溫度計、氮氣導入管及液體添加口之500ml容量之可分離型燒瓶內，秤取100g之聚合物濃度為20%，溶劑可溶性之聚醯亞胺樹脂之NMP液(Rikacoat PN-20型，新日本理化公司製品)及2g之氧化鋁微細粒狀物(日本Aerosil公司製品，氧化鋁C，其平均粒徑為0.013 μm)，並攪拌120分鐘。再加入NMP 45ml，繼續攪拌120分鐘。充分分散有氧化鋁微細粒狀物之淤漿溶液，經1000mesh之金屬網過濾後，減壓下脫氣而成為塗布用淤漿溶液。

2. 塗膜之製作

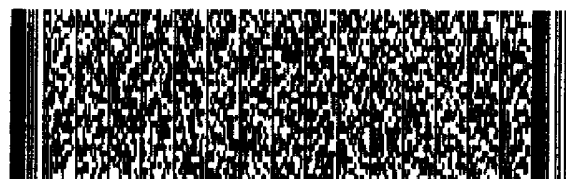
除將不銹鋼製塗布棍及轉筒之餘隙改為0.1mm平行配置之外，其餘皆按照實施例1之(3)項所示相同方法調製之。

3. 聚烯烴懸浮液層塗布

按照實施例1所示相同方法製得非水電解質電池用隔片。

4. 非水電解質電池用隔片之物性

上述非水電解質電池用隔片之厚度為24.7 μm ，單位面積重量為18.1g/m²(PET紙：8g/m²；聚醯亞胺：4.4g/m²；氧化鋁：0.44g/m²；PO：5.3g/m²)，空隙率為



五、發明說明 (29)

45.4%。以掃描型電子顯微鏡觀察隔片之剖面之結果，基材之紙中聚酯纖維之間，即多孔質之聚醯亞胺樹脂之間分散有粒徑為 $0.013\ \mu\text{m}$ 左右之氧化鋁微粒狀物，由於成為連續氣泡狀，填充層及粒徑為 $1\ \mu\text{m}$ 左右的聚烯烴粒狀物成為 $5\ \mu\text{m}$ 左右厚度之層狀物。

本隔片之透氣度為 $150\text{cc}/\text{sec}$ 。

5. 關閉功能之測定及耐熱性之評估

上述隔片在加熱前， 25°C 下之內部電阻為 $35\ \Omega$ 。提升試料溫度時，內部電阻會慢慢下降，但由 100°C 左右起，內部電阻開始上升，到達 120°C 附近時上升至 $70\ \Omega$ 。再提升溫度至 200°C ，亦不致因熔融而使電阻下降。由上述結果可知本隔片具有溫度上升時遮斷電流之關閉功能及耐熱特性。

6. 非水電解質電池用隔片用途上之評估

所得隔片在第8個循環時之放電容量為 $183\text{mAh}/\text{g}$ (放電電流為 1.5mA)，無循環劣變現象且正常動作。其負載特性在 3C 下為 8% 。由上述結果可知本隔片具有非水電解質電池用隔片優異性能。

實施例4

1. 塗布用聚醯亞胺樹脂淤漿溶液之製備

於備有攪拌機、溫度計、氮氣導入管及液體添加口，容量為 500ml 之可分離型燒瓶中，秤取並加入 100g 之聚合物濃度為 20% 之聚醯亞胺樹脂之NMP溶液(Rikacoat PN-20型，新日本理化公司製品)及 7g 之氧化鋁微粒狀物(日本



五、發明說明 (30)

Aerosil公司製品，氧化鋁C，平均粒徑為 $0.013\ \mu\text{m}$ ），並攪拌120分鐘。再加入28ml之NMP，繼續攪拌120分鐘。充分分散有氧化鋁微粒狀物之淤漿溶液經1000mesh之金屬網過濾後，減壓下去除氣泡而得塗布用淤漿溶液。

2. 塗膜之製作

除不銹鋼製塗布棍及轉筒間之餘隙改為 0.1mm 平行配置之外，其餘皆按照實施例1之(3)項相同方法製備。

3. 聚烯烴懸浮液之塗布

按照實施例1之(4)項所示相同方法製得非水電解質電池用隔片。

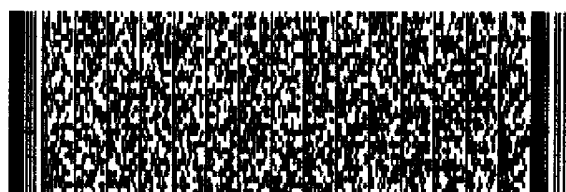
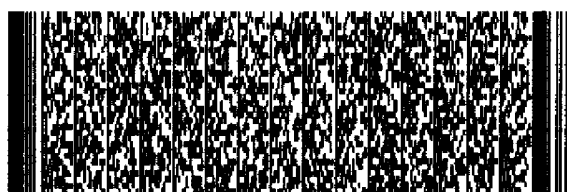
4. 非水電解質電池用隔片之物性

上述非水電解質電池用隔片之厚度為 $26.7\ \mu\text{m}$ ，單位面積重量為 $17.7\text{g}/\text{m}^2$ (PET紙： $8\text{g}/\text{m}^2$ ；聚醯亞胺： $3.4\text{g}/\text{m}^2$ ；氧化鋁： $1.2\text{g}/\text{m}^2$ ；PO： $5.1\text{g}/\text{m}^2$)，其空隙率為46.5%。以掃描式電子顯微鏡觀察隔片之剖面結果，基材之紙中的聚酯纖維之間，即多孔質之聚醯亞胺樹脂中分散有粒徑為 $0.013\ \mu\text{m}$ 左右之氧化鋁微粒狀物，並成為連續氣泡狀，填充層及粒徑為 $1\ \mu\text{m}$ 左右之聚烯烴粒狀物構成 $5\ \mu\text{m}$ 左右厚之層狀物。

本隔片之透氣度為 $680\text{cc}/\text{sec}$ 。

5. 關閉功能之測定及耐熱性之評估

上述隔片在加熱前， $25\ ^\circ\text{C}$ 下之內部電阻為 $25\ \Omega$ 。提升試料溫度時，內部電阻會慢慢下降，但 $100\ ^\circ\text{C}$ 附近開始，內部電阻會上升，到達 $120\ ^\circ\text{C}$ 左右時，上升至 $79\ \Omega$ 。再提



五、發明說明 (31)

升溫度至 200°C ，也不致由熔融而使電阻下降。由上述結果可知本隔片具有溫度上升時的遮斷電流之關閉功能及耐熱特性。

6. 非水電解質電池用隔片用途上之評估

所得隔片之第8個循環時之放電容量為 190mAh/g (放電電流為 1.5mA)，無劣變現象而動作正常。其負載特性在 3C 下為 24% 。由上述結果可知本隔片具有非水電解質電池用隔片之優異特性。

實施例5

1. 塗布用聚醯亞胺樹脂淤漿溶液之製備

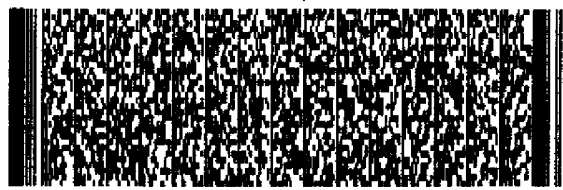
於備有攪拌機、溫度計、氮氣導入管及液體添加口之 500ml 容量之可分離型燒瓶內，秤取並加入 100g 之聚合物濃度為 20% 之聚醯亞胺樹脂之NMP溶液(Rikacoat PN-20型，新日本理化公司製品)及 10g 之氧化鋁微細粒狀物(日本Aerosil公司製品，氧化鋁C，平均粒徑為 $0.013\mu\text{m}$)，並攪拌 120 分鐘。加入 40ml 之NMP，後再攪拌 120 分鐘。充分分散有氧化鋁微粒狀物之淤漿溶液用 1000mesh 之金屬網過濾後，減壓下脫去氣泡而得塗布用淤漿溶液。

2. 塗膜之製作

除不銹鋼製塗布棍及轉筒之餘隙改為 0.1mm 平行配置之外，其餘皆按照實施例1之(3)項所示相同方法製備。

3. 聚烯烴懸浮液之塗布

除不銹鋼製塗布棍及轉筒間之餘隙改為 0.05mm 平行配置之外，其餘皆按照實施例1之(4)項所示相同方法製成非



五、發明說明 (32)

水電解質電池用隔片。

4. 非水電解質電池用隔片之物性

上述非水電解質電池用隔片之厚度為 $29.6 \mu\text{m}$ ，單位面積重量為 $20.5\text{g}/\text{m}^2$ (PET紙： $8\text{g}/\text{m}^2$ ；聚醯亞胺： $4.9\text{g}/\text{m}^2$ ；氧化鋁： $2.5\text{g}/\text{m}^2$ ；P0： $5.1\text{g}/\text{m}^2$)，其空隙率為48.1%。以掃描型電子顯微鏡觀察隔片之剖面結果，基材之紙中聚酯纖維之間，即多孔質之聚醯亞胺樹脂中分散有粒徑為 $0.013 \mu\text{m}$ 左右之氧化鋁微粒狀物，成為連續氣泡狀，因此填充層及粒徑為 $1 \mu\text{m}$ 左右之聚烯烴粒狀物成為 $5 \mu\text{m}$ 厚度之層狀物。

本隔片之透氣度為 $3200\text{cc}/\text{sec}$ ，抗拉強度為 $4.5\text{kg}/\text{mm}^2$ ，裂斷應力為14.0%，撕裂強度為 $7.5\text{kg}/\text{mm}$ ，抗撕裂進行性為 $3.3\text{kg}/\text{mm}$ 。

5. 關閉功能之測定及耐熱性之評估

上述隔片在加熱前， 25°C 下之內部電阻為 35Ω 。提升試料溫度時，內部電阻會慢慢下降，但到達 100°C 附近開始內部電阻上升，到達 120°C 附近時，上升至 221Ω 。再提升至 200°C ，不致因為熔融而使電阻下降。由上述結果可知本隔片具有溫度上升時遮斷電流之關閉功能及耐熱特性。

6. 非水電解質電池用隔片用途上之評估

所得隔片之第8個循環之放電容量為 $187\text{mAh}/\text{g}$ (放電電流為 1.5mA)，無劣變現象而正常動作。其負載特性在3C下為63%。由上述結果可知本隔片具有非水電解質電池用隔



五、發明說明 (33)

片之優異特性。

7. 圓筒電池之安全性試驗

按照上述方法所得兩個圓筒型電池，進行規定容量之150%充電，即過度充電之後，實施釘刺試驗。該釘刺試驗乃依照日本蓄電池工業會規定之鋰蓄電池安全性評估標準指南(參考日本蓄電池工業指南SBA-G1101-1995)之方法實施。

所使用電池雖然在過度充電之嚴酷狀態下，並無破裂亦無著火燃燒現象。

實施例6

1. 塗布用聚醯亞胺樹脂淤漿溶液之製備

於備有攪拌機、溫度計、氮氣導入管及液體添加工之容量為500ml之可分離型燒瓶內，秤取並加入100g之聚合物濃度為20%之聚醯亞胺樹脂之NMP溶液(Rikacoat PN-20型，新日本理化公司製品)及10g之粒徑為 $0.4\ \mu\text{m}$ 之氧化鋁微細粒狀物(AMS-12，日本住友化學公司製品)，並攪拌120分鐘。然後加入45ml之NMP溶液再攪拌120分鐘，減壓下脫氣泡而成為塗布用淤漿溶液。該淤漿溶液靜置24小時之結果，氧化鋁微細粒狀物發生沈澱。

2. 塗膜之製作

除不銹鋼製塗布棍及轉筒間之餘隙改為 0.1mm 平行配置之外，其餘皆按照實施例1之(3)項相同方法製備。

3. 聚烯烴懸浮液之塗布

按照實施例1之(4)項所示相同方法製得非水電解質電



五、發明說明 (34)

池用隔片。

4. 非水電解質電池用隔片之物性

上述非水電解質電池用隔片之厚度為 $26.5 \mu\text{m}$ ，單位面積重量為 $17.8\text{g}/\text{m}^2$ (PET紙： $8\text{g}/\text{m}^2$ ；聚醯亞胺： $3.0\text{g}/\text{m}^2$ ；氧化鋁： $1.5\text{g}/\text{m}^2$ ；PO： $5.3\text{g}/\text{m}^2$)，其空隙率為46.0%。以掃描型電子顯微鏡觀察隔片之剖面結果，基材之紙中以聚酯纖維間，即多孔質之聚醯亞胺樹脂中分散有粒徑為 $0.4 \mu\text{m}$ 左右之氧化鋁微粒狀物，成為連續性氣泡狀，因此，填充層及粒徑為 $1 \mu\text{m}$ 左右之聚烯烴粒狀物之厚度為 $5 \mu\text{m}$ 左右之層狀物。本隔片之透氣度為 $120\text{cc}/\text{sec}$ 至 $270\text{cc}/\text{sec}$ 範圍而不均勻的現象。

比較例1

1. 塗布用聚醯亞胺樹脂溶液之製備

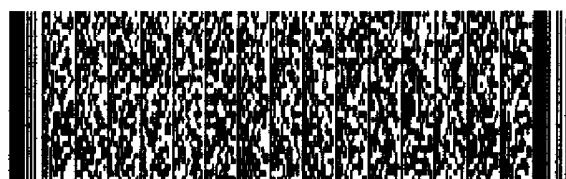
於備有攪拌機、溫度計、氮氣導入管及液體添加口之容量為500ml之可分離型燒瓶內，秤取並加入100g之聚合物濃度為20%之聚醯亞胺樹脂的NMP溶液(Rikacoat PN-20型，新日本理化公司製品)，在減壓下脫氣泡而成為塗布用溶液。

2. 塗膜之製作

除不銹鋼製塗布棍及轉筒之間的餘隙改為 0.05mm 平行配置之外，其餘皆按照實施例1之(3)項所示相同方法製作之。

3. 聚烯烴懸浮液之塗布

按照實施例1之(4)項所示相同方法製得非水電解質電



五、發明說明 (35)

池用隔片。

4. 非水電解質電池用隔片之物性

上述非水電解質電池用隔片之厚度為 $28.0\ \mu\text{m}$ ，單位面積重量為 $17.7\text{g}/\text{m}^2$ (PET紙： $8\text{g}/\text{m}^2$ ；聚醯亞胺： $4.6\text{g}/\text{m}^2$ ；PO： $5.1\text{g}/\text{m}^2$)，空隙率為47.3%。以掃描型電子顯微鏡觀察非水電解質電池用隔片之剖面，其基材之紙中聚酯纖維之間，為多孔質之聚醯亞胺樹脂所填充的層及粒徑為 $1\ \mu\text{m}$ 左右聚烯烴粒狀物層呈 $5\ \mu\text{m}$ 左右之厚層。

本隔片之透氣度為低至 $3\text{cc}/\text{sec}$ 。

5. 關閉功能之測定，供電池用隔片之評估由於電解液浸漬不良而無法測定。

實施例7

1. 塗布用PPTA塗布料之製備

於備有攪拌機、溫度計、氮氣導入管及液體添加口之容量為500ml之可分離型燒瓶內，秤取並加入100g之上述實施例1之(1)項所得PPTA塗布料，再加入140g之NMP，製備成PPTA之最終濃度為2.5重量%之各向同相之溶液並攪拌60分鐘。上述PPTA濃度為2.5重量%溶液中，混合以6g之氧化鋁微粒狀物(日本Aerosil公司製品，氧化鋁C)，並攪拌240分鐘。利用奈米化研磨處理機處理三次使充分分散有氧化鋁微細粒狀物之塗布用塗布料1000mesh之金屬網過濾，然後在減壓下脫氣成為塗布用塗布料。

2. 多孔質膜片層之製作

直徑為550mm，長度為350mm之轉筒上捲以 $100\ \mu\text{m}$ 厚度



五、發明說明 (36)

之聚乙烯隔片。PET膜片上捲以基材(聚乙烯隔片，單位面積重量為 $10.5\text{g}/\text{m}^2$ ，厚度為 $16\ \mu\text{m}$ ，空隙率為40%)。基材之單面用膠帶固定在轉筒上。另一片面按重量能均勻分擔在基材上吊掛以 0.6kg 重之砝碼。轉筒之最上方平行配置以直徑為 25mm 之不銹鋼製塗布棍，並與轉筒之間保持有 0.15mm 之餘隙。使轉筒旋轉轉筒及塗布棍之間，轉至基材以膠帶固定的一端，然後停止旋轉。塗布棍正於前方的基材上，將上述製備的塗布料供應下，以 0.5rpm 速度旋轉轉筒而塗布於基材上。

塗布基材整體後，再繼續旋轉轉筒之下，在 23°C ，50%濕度條件下放置10分鐘，可使PPTA析出，將 $100\ \mu\text{m}$ 之PET膜片及基材上塗以塗布料並析出的膜片成整體狀由轉筒上取下，並浸漬於離子交換水中，在離子交換水沖洗下，洗淨12小時。洗淨後取下PET膜片，將濕潤膜片由兩面夾以聚酯布，再夾以芳醞胺製毛氈，放置於 3mm 厚之鋁質平板上，由上面放置以 0.1mm 厚之耐綸膜片，周圍用密封材料密封，內部抽成真空狀態下，在 70°C 乾燥6小時而製得非水電解質電池用隔片。

3. 非水電解質電池用隔片之物性

上述非水電解質電池用隔片之厚度為 $24.0\ \mu\text{m}$ ，單位面積重量為 $17.0\text{g}/\text{m}^2$ (聚乙烯隔片： $10.5\text{g}/\text{m}^2$ ；PPTA： $3.2\text{g}/\text{m}^2$ ；氧化鋁： $3.2\text{g}/\text{m}^2$)，耐熱層之空隙率為59.4%。以掃描型電子顯微鏡觀察隔片之結果。片面為約 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下之纖維狀，層狀之PPTA樹脂所構成，該纖維間分散有粒



五、發明說明 (37)

徑為 $0.013\ \mu\text{m}$ 左右之氧化鋁微粒狀物，為孔徑 0.05 至 $0.2\ \mu\text{m}$ 之具有孔隙之多孔質層。觀察其剖面之結果，基材之聚乙烯隔片中摻入有PPTA樹脂呈粘接狀而為雙層構造。

本隔片之透氣度為 $43\text{cc}/\text{sec}$ 。

4. 關閉功能之測定及耐熱性之評估

上述隔片在加熱前， 25°C 下之內部電阻為 $20\ \Omega$ 。提高試料之溫度，內部電阻隨之慢慢下降，但由 130°C 附近，內部電阻即開始上升， 135°C 附近已高達 $2\text{K}\ \Omega$ 。再提高至 200°C ，不致於熔融而使電阻降低。由上述結果可知本隔片具有溫度上升時遮斷電流之關閉功能及耐熱性。

5. 非水電解質電池用隔片用途上之評估

所得隔片之第8個循環之放電容量為 $193\text{mAh}/\text{g}$ (放電電流為 1.5mA)，無循環劣變且正常動作。其負載特性在 3C 下為 53% 。由上述結果可知本隔片可供非水電解質電池用隔片之用途。

實施例8

1. 塗布用聚醯亞胺樹脂膠漿之調製

於備有攪拌機、溫度計、氮氣導入管及液體添加口之容量為 500ml 之可分離型燒瓶內，秤取並加入 100g 之聚合物濃度為 20% 聚醯亞胺樹脂(Rikacoat PN20，新日本理化公司製品)之NMP溶液，及 10g 之氧化鋁微粒狀物(氧化鋁C，日本Aerosil公司製品)，並攪拌 120 分鐘。再加入 60ml NMP繼續攪拌 120 分鐘。經過微細處理機 3 次處理，使氧化鋁微粒狀物充分分散後，塗布塗布料用 1000mesh 之金屬網



五、發明說明 (38)

過濾，然後在減壓下脫氣而成塗布用塗布料。

2. 多孔質膜片層之製作

直徑為550mm，長度為350mm之轉筒上捲以100 μm 厚度之PET膜片。PET膜片上捲以基材(聚乙烯隔片，單位面積重量為10.5g/m²，厚度為16 μm ，空隙率為40%)。基材之片面側用膠帶固定在轉筒上。另一片面吊掛以0.6kg之砝碼使重量均等分散在基材上。轉筒之最上方平行配置以直徑為25mm之不銹鋼製塗布棍，使其與轉筒之間保持有0.03mm之餘隙。使轉筒旋轉於轉筒及塗布棍之間，轉至基材以膠帶固定的一端，然後停止旋轉。在塗布棍正前方的基材上，供應上述製備塗布料下以0.5rpm速度旋轉轉筒而塗布基材。

塗布整個基材，再繼續旋轉轉筒，直接在23°C，50%濕度條件下放置10分鐘，使PPTA析出，100 μm 之PET膜片及基材上塗布塗布料並使之析出的膜片整體自轉筒取下，浸漬於離子交換水中，在離子交換水沖洗下洗淨12小時。洗淨後取下PET膜片，濕潤膜片由兩面夾以聚酯布，再夾以芳醯胺製毛氈，放置於3mm厚之鋁質平板上，由上面放置0.1mm厚度之耐綸膜片，其周圍以封閉材料密封，內部抽成真空下，在70°C乾燥6小時而得非水電解質電池用隔片。

3. 非水電解質電池用隔片之物性

上述乾燥膜片之厚度為28.0 μm ，單位面積重量為17.5g/m²(聚乙烯隔片：10.5g/m²；PI：4.7g/m²；氧化



五、發明說明 (39)

鋁： $2.3\text{g}/\text{m}^2$)。耐熱層之空隙率為65.9%。以掃描型電子顯微鏡觀察膜片之剖面之結果，氧化鋁微粒狀物分散在多孔質之聚醯亞胺樹脂中，並成為連續氣泡狀者摻入基材之聚乙烯隔片中，呈粘接狀之雙重構造。

本膜片之透氣度為 $60\text{cc}/\text{sec}$ 。

4. 關閉功能之測定和耐熱性之評估

上述膜片在加熱前， 25°C 下之內部電阻為 $35\ \Omega$ 。提升試料之溫度，內部電阻隨之慢慢下降，但升高至 130°C 附近，內部電阻即上升在 135°C 附近上升至 $2.5\text{K}\ \Omega$ 。再升高到達 200°C ，也不致於因熔融而使電阻降低。由上述結果可知本隔片具有溫度上升時遮斷電流之關閉功能及耐熱性。

5. 非水電解質電池用隔片用途上之評估

所得膜片之第8個循環之放電容量為 $183\text{mAh}/\text{g}$ (放電電流為 1.5mA)，無循環劣變且正常動作。其負載特性在 3C 下為61%。由上述結果可知本隔片具有可供非水電解質電池用隔片之功能。

實施例9

1. 塗布用聚醯亞胺樹脂塗布料之製備

於備有攪拌機、溫度計、氮氣導入管及液體添加口之容量為 500ml 之可分離型燒瓶內，秤取並加入 50g 之聚合物濃度為20%之聚醯亞胺樹脂(Rikacoat PN20，新日本理化學公司製品)之NMP溶液及 150g 之氧化鋁微細粒狀物(日本住友化學公司製品，Sumicorundum，平均粒徑為 $0.3\ \mu\text{m}$ ，粒



五、發明說明 (40)

徑分布：0.1至1.0 μm ），再加入350ml之NMP並攪拌120分鐘。經過奈米化研磨處理機(nanomizer)3次處理，使氧化鋁微細粒狀物充分分散，在減壓下脫氣而成塗布用塗布料。

2. 多孔質膜片層之製作

直徑為550mm，長度為350mm之轉筒上捲以100 μm 厚度之PET膜片。PET膜片上捲以基材(聚乙烯隔片，單位面積重量為10.5g/m²，厚度為16 μm ，空隙率為40%)。基材之片側用膠帶固定在轉筒上。另一片面吊掛以0.6kg之砝碼使重量均等分散在基材上。轉筒之最上方平行放置以直徑為25mm之不銹鋼製塗布棍，與轉筒之間保持有0.05mm之餘隙。使轉筒旋轉轉筒及塗布棍之間，轉至基材用膠帶固定側的一端後停止旋轉。在塗布棍之正前方的基材上，在上述製備的塗布用塗布料供應下，以0.5rpm之速度旋轉轉筒而塗布基材。

塗布基材整體，再旋轉轉筒下，以70℃加熱2小時，使溶劑蒸散而得非水電解質電池用隔片。

3. 非水電解質電池用隔片之物性

上述乾燥膜片之厚度為24.0 μm ，單位面積重量為28.1g/m²(聚乙烯隔片：10.5g/m²；PI：1.1g/m²；氧化鋁：16.5g/m²)，耐熱層之空隙率為25.7%。以掃描型電子顯微鏡觀察膜片之剖面結果，多孔質之聚醯亞胺樹脂中分散有氧化鋁微粒狀物，呈連續氣泡狀者摻入基材之聚乙烯隔片中而成粘接狀之雙重構造。



五、發明說明 (41)

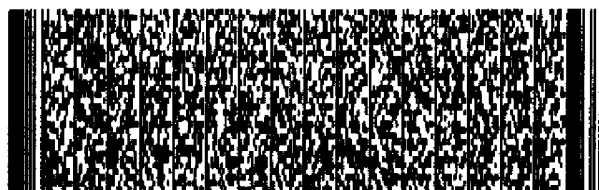
本膜片之透氣度為38cc/sec。

4. 關閉功能之測定及耐熱性之評估

上述膜片在加熱前，25℃下之內部電阻為31Ω。提升試料之溫度，隨之內部電阻慢慢下降，但升高至130℃附近，內部電阻即開始上升，135℃附近時上升2.8KΩ。再升高至200℃，不致於因熔融而使電阻下降。由上述結果可知本隔片具有溫度上升時遮斷電流之關閉功能及耐熱性。

5. 非水電解質電池用隔片用途上之評估

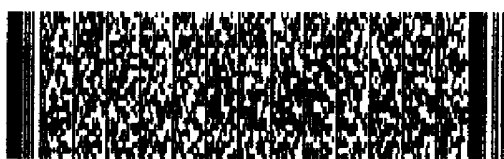
所得膜片之第8個循環之放電容量為183mAh/g(放電電流為1.5mA)，無循環劣變而正常動作。其負載特性在3C下為40%。由上述結果可知本隔片具有非水電解質電池用隔片之功能。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：非水電解質電池隔片及鋰蓄電池)

本發明乃關於非水電解質電池隔片以及上述非電解質電池隔片而成的鋰蓄電池者，上述非水電解質電池隔片係由基材及/或主鍵上含有氮原子與芳環之聚合物的耐熱性含氮芳環聚合物，以及自電絕緣性之金屬氧化物，金屬氮化物與金屬碳化物中選擇的陶磁粉末而成，及由前述非電解質電池隔片構成的鋰蓄電池。

英文發明摘要 (發明之名稱：SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY MADE FROM THE SAME)



六、申請專利範圍

1. 一種非水電解質電池隔片，係含有耐熱性含氮芳香族聚合物及陶瓷粉末之多孔質膜所成者。
2. 一種非水電解質電池隔片，係含有由織物、非織物、紙或多孔質膜而成的基材、耐熱性含氮芳香族聚合物及陶瓷粉末。
3. 如申請專利範圍第2項之非水電解質電池隔片，其中基材係單位面積重量在 $40\text{g}/\text{m}^2$ 以下，且其厚度在 $70\mu\text{m}$ 以下者。
4. 如申請專利範圍第2項或第3項之非水電解質電池隔片，其中基材係含有有機纖維及/或無機纖維者。
5. 如申請專利範圍第4項之非水電解質電池隔片，其中有機纖維係由熱塑性聚合物而成。
6. 如申請專利範圍第4項之非水電解質電池隔片，其中無機纖維係玻璃纖維而成。
7. 如申請專利範圍第1項之非水電解質電池隔片，其中非水電解質電池隔片係含有在 260°C 以下溫度能熔融的熱塑性聚合物，以隔片整體重量計，含有10重量%以上，而該熱塑性聚合物係溫度上升時會熔融，而封塞該隔片之空隙之聚合物。
8. 一種由塗膜而構成非水電解質電池隔片之製造方法，該製法包括下列(a)至(e)項所示步驟：

(a)於含有耐熱性含氮芳香族聚合物之極性有機溶劑溶液中，以該耐熱性含氮芳香族聚合物100重量分計，分散以1至1500重量分之陶瓷粉末，並製備含有在

六、申請專利範圍

- 260°C 以下溫度能熔融的熱塑性樹脂亦可的淤漿溶液；
- (b) 塗布該淤漿溶液而製作塗膜；
 - (c) 於該塗膜上析出該耐熱性含氮芳香族聚合物；
 - (d) 由該塗膜去除極性有機溶劑；及
 - (e) 乾燥該塗膜。
9. 一種非水電解質電池隔片，係由包括下列(a)至(e)項所示步驟：
- (a) 於含有耐熱性含氮芳香族聚合物之極性有機溶劑溶液中，以該耐熱性含氮芳香族聚合物100重量分計，分散以1至1500重量分之陶瓷粉末，並製備含有在260°C 以下溫度能熔融的熱塑性樹脂亦可的淤漿溶液；
 - (b) 將該淤漿溶液塗布於織物、非織物、紙或多孔質膜片而成的基材以製作塗膜；
 - (c) 於該塗膜上析出該耐熱性含氮芳香族聚合物；
 - (d) 由該塗膜上除去極性有機溶劑；及
 - (e) 乾燥該塗膜而製造的塗布膜而成。
10. 一種非水電解質電池隔片，係於申請專利範圍第8項或第9項之非水電解質電池隔片上，再將熱塑性聚合物之微粒狀態浮液塗布，乾燥而附設熱塑性樹脂之微粒狀物層而成。
11. 如申請專利範圍第1項之非水電解質電池隔片，其中耐熱性含氮芳香族聚合物係芳香族聚醯亞胺或芳香族聚醯胺者。
12. 如申請專利範圍第11項之非水電解質電池隔片，其中



六、申請專利範圍

芳香族聚醯胺係固有粘度為1.0至2.8dl/g之對位定向構造之芳香族聚醯胺者。

13. 如申請專利範圍第11項之非水電解質電池隔片，其中芳香族聚醯亞胺係溶劑可溶性者。
14. 如申請專利範圍第1項之非水電解質電池隔片，其中陶瓷粉末係一次粒狀物之平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，該陶瓷粉末含量以隔片整體重量計，1重量%以上至90重量%以下範圍之陶瓷粉末。
15. 如申請專利範圍第1項之非水電解質電池隔片，其中陶瓷粉末係由金屬氧化物、金屬氮化物或金屬碳化物而成之陶瓷粉末。
16. 如申請專利範圍第15項之非水電解質電池隔片，其中金屬氧化物係氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦或氧化鋇者。
17. 一種鋰蓄電池，其特徵為含有如申請專利範圍第1項之非水電解質電池隔片而成者。



六、申請專利範圍

1. 一種非水電解質電池隔片，係含有耐熱性含氮芳香族聚合物及陶瓷粉末之多孔質膜所成者。
2. 一種非水電解質電池隔片，係含有由織物、非織物、紙或多孔質膜而成的基材、耐熱性含氮芳香族聚合物及陶瓷粉末。
3. 如申請專利範圍第2項之非水電解質電池隔片，其中基材係單位面積重量在 $40\text{g}/\text{m}^2$ 以下，且其厚度在 $70\mu\text{m}$ 以下者。
4. 如申請專利範圍第2項或第3項之非水電解質電池隔片，其中基材係含有有機纖維及/或無機纖維者。
5. 如申請專利範圍第4項之非水電解質電池隔片，其中有機纖維係由熱塑性聚合物而成。
6. 如申請專利範圍第4項之非水電解質電池隔片，其中無機纖維係玻璃纖維而成。
7. 如申請專利範圍第1項之非水電解質電池隔片，其中非水電解質電池隔片係含有在 260°C 以下溫度能熔融的熱塑性聚合物，以隔片整體重量計，含有10重量%以上，而該熱塑性聚合物係溫度上升時會熔融，而封塞該隔片之空隙之聚合物。
8. 一種由塗膜而構成非水電解質電池隔片之製造方法，該製法包括下列(a)至(e)項所示步驟：

(a)於含有耐熱性含氮芳香族聚合物之極性有機溶劑溶液中，以該耐熱性含氮芳香族聚合物100重量分計，分散以1至1500重量分之陶瓷粉末，並製備含有在

六、申請專利範圍

- 260°C 以下溫度能熔融的熱塑性樹脂亦可的淤漿溶液；
- (b) 塗布該淤漿溶液而製作塗膜；
 - (c) 於該塗膜上析出該耐熱性含氮芳香族聚合物；
 - (d) 由該塗膜去除極性有機溶劑；及
 - (e) 乾燥該塗膜。
9. 一種非水電解質電池隔片，係由包括下列(a)至(e)項所示步驟：
- (a) 於含有耐熱性含氮芳香族聚合物之極性有機溶劑溶液中，以該耐熱性含氮芳香族聚合物100重量分計，分散以1至1500重量分之陶瓷粉末，並製備含有在260°C 以下溫度能熔融的熱塑性樹脂亦可的淤漿溶液；
 - (b) 將該淤漿溶液塗布於織物、非織物、紙或多孔質膜片而成的基材以製作塗膜；
 - (c) 於該塗膜上析出該耐熱性含氮芳香族聚合物；
 - (d) 由該塗膜上除去極性有機溶劑；及
 - (e) 乾燥該塗膜而製造的塗布膜而成。
10. 一種非水電解質電池隔片，係於申請專利範圍第8項或第9項之非水電解質電池隔片上，再將熱塑性聚合物之微粒狀態浮液塗布，乾燥而附設熱塑性樹脂之微粒狀物層而成。
11. 如申請專利範圍第1項之非水電解質電池隔片，其中耐熱性含氮芳香族聚合物係芳香族聚醯亞胺或芳香族聚醯胺者。
12. 如申請專利範圍第11項之非水電解質電池隔片，其中



六、申請專利範圍

芳香族聚醯胺係固有粘度為1.0至2.8dl/g之對位定向構造之芳香族聚醯胺者。

13. 如申請專利範圍第11項之非水電解質電池隔片，其中芳香族聚醯亞胺係溶劑可溶性者。
14. 如申請專利範圍第1項之非水電解質電池隔片，其中陶瓷粉末係一次粒狀物之平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，該陶瓷粉末含量以隔片整體重量計，1重量%以上至90重量%以下範圍之陶瓷粉末。
15. 如申請專利範圍第1項之非水電解質電池隔片，其中陶瓷粉末係由金屬氧化物、金屬氮化物或金屬碳化物而成之陶瓷粉末。
16. 如申請專利範圍第15項之非水電解質電池隔片，其中金屬氧化物係氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦或氧化鋯者。
17. 一種鋰蓄電池，其特徵為含有如申請專利範圍第1項之非水電解質電池隔片而成者。

