

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510007482.4

[51] Int. Cl.

H01M 2/14 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 8/00 (2006.01)

H01G 9/02 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007年7月18日

[11] 授权公告号 CN 1327546C

[22] 申请日 2005.2.22

[21] 申请号 200510007482.4

[30] 优先权

[32] 2004.2.24 [33] JP [31] 2004-048605

[32] 2004.5.14 [33] JP [31] 2004-145430

[73] 专利权人 株式会社巴川制纸所

地址 日本东京都

[72] 发明人 户塚博己 杉山仁英 高畑正则

深谷和彦

[56] 参考文献

CN 1479392A 2004.3.3

US6057061A 2000.5.2

JP 2003-123722A 2003.4.25

JP 2001-76733A 2001.3.23

CN1439666A 2003.9.3

CN 1453888A 2003.11.5

US5622792A 1997.4.22

CN 1303135A 2001.7.11

JP 2003-123726A 2003.4.25

聚偏氟乙烯-六氟丙稀多孔隔膜的制备工艺 刘博文,袁定凯,卢世刚,陈晓红,电源技术,第1卷第28期 2004

聚偏氟乙烯-六氟丙稀多孔隔膜的制备工艺 刘博文,袁定凯,卢世刚,陈晓红,电源技术,第28卷第1期 2004

审查员 路忠琴

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟晶

权利要求书2页 说明书16页

[54] 发明名称

电子部件用隔膜及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供容易进行薄膜化、且机械强度、尺寸稳定性、耐热性优异的电子部件用隔膜。电子部件用隔膜是在由玻璃化温度大于等于180℃的合成树脂构成的多孔膜中含有具有大于等于180℃的熔点或者实质上没有熔点的填料粒子的膜,是通过在基材上涂布含有(a)玻璃化温度大于等于180℃的合成树脂;(b)具有大于等于180℃的熔点或者实质上没有熔点的填料粒子;(c)至少一种溶解所述合成树脂的良溶剂;(d)至少一种不溶解所述合成树脂的贫溶剂的涂料,并进行干燥来形成多孔膜而制造。

1. 一种电子部件用隔膜，其特征在于，在由玻璃化温度大于等于 180℃的合成树脂构成的多孔膜中，含有具有大于等于 180℃的熔点或者实质上没有熔点的填料粒子，所述填料粒子为聚四氟乙烯粒子，其一次平均粒径为多孔膜膜厚的 1/100~1/10，所述填料粒子的含量相对于多孔膜的全部固态组分为 40~70 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的电子部件用隔膜，其特征在于，所述合成树脂为聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚苯砜、聚丙烯腈中的任意一种或两种或两种以上的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的电子部件用隔膜，其特征在于，透气度小于等于 100 秒/100ml。

4. 如权利要求 1 所述的电子部件用隔膜，其特征在于，膜厚为 1~50μm。

5. 一种电极一体化电子部件用隔膜，其特征在于，在层积有集电体和活性物质层的电极的该活性物质上设置有由含有具有大于等于 180℃的熔点或者实质上没有熔点的填料粒子的玻璃化温度大于等于 180℃的合成树脂构成的多孔膜，所述填料粒子为聚四氟乙烯粒子，其一次平均粒径为多孔膜膜厚的 1/100~1/10，所述填料粒子的含量相对于多孔膜的全部固态组分为 40~70 重量%。

6. 一种电子部件用隔膜的制造方法，其特征在于，通过在基材上涂布含有下述(a)~(d)的涂料，并进行干燥来形成多孔膜：

(a)玻璃化温度大于等于 180℃的合成树脂；

(b)具有大于等于 180℃的熔点或者实质上没有熔点的填料粒子；所述填料粒子为聚四氟乙烯粒子，其一次平均粒径为多孔膜膜厚的 1/100~1/10，所述填料粒子的含量相对于多孔膜的全部固态组分为 40~70 重量%；

(c)至少一种溶解所述合成树脂的良溶剂；

(d)至少一种不溶解所述合成树脂的贫溶剂。

7. 一种电子部件用隔膜的制造方法，其特征在于，通过在基材上涂布含有下述(a)~(c)的涂料后，将其浸渍到能够与溶解下述合成树脂的良溶剂混合且不溶解该合成树脂的贫溶剂中，并进行干燥来形成多孔膜：

(a)玻璃化温度大于等于 180℃的合成树脂；

(b)具有大于等于 180℃的熔点或者实质上没有熔点的填料粒子；所述填料粒子为聚四氟乙烯粒子，其一次平均粒径为多孔膜膜厚的 1/100~1/10，所述填料粒子的含量相对于多孔膜的全部固态组分为 40~70 重量%；

(c)至少一种溶解所述合成树脂的良溶剂。

## 电子部件用隔膜及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及适用于电子部件即锂离子电池、聚合物锂电池、铝电解电容器或电双层电容器的电子部件用隔膜及其制造方法。

### 背景技术

近年来，无论是产业设备、还是民用设备，随着对电气、电子仪器的需求的增长以及混合汽车的开发，对作为电子部件的锂离子二次电池和聚合物锂二次电池的需求显著增加。随着这些电气、电子仪器日新月异地向高容量化、高功能化发展，因此对锂离子二次电池和聚合物锂二次电池也要求高容量化、高功能化。

锂离子二次电池和聚合物锂二次电池具有如下结构：在 1-甲基-2-吡咯烷酮中混合活性物质、含锂氧化物和聚偏二氟乙烯等粘合剂，然后使其在铝制集电体上形成薄层从而得到的正极；在 1-甲基-2-吡咯烷酮中混合能够吸附和释放锂离子的碳质材料和聚偏二氟乙烯等粘合剂，然后使其在铜制集电体上形成薄层从而得到的负极；由聚偏二氟乙烯或聚乙烯等构成的多孔电解质膜；按照正极、电解质膜、负极的顺序卷绕或层积为电极体，在其上含浸驱动用电解液，并由铝盒密闭的结构。此外，铝电解电容器具有如下结构：蚀刻后进行化学转化处理而形成介电体覆膜的铝制正极箔；进行了蚀刻的铝制负极箔；将隔膜置于上述正极箔和负极箔之间，卷绕或层积为电极体，在其上浸渍驱动用电解液，并由铝盒和封口体密闭，在不发生短路的情况下使正极引线和负极引线贯通封闭体并引出到外部的结构。此外，电双层电容器具有如下结构：将混炼活性炭和导电剂及粘合剂所得到的物质粘附到铝制正极、负极的各集电电极的两面，然后将隔膜置于上述得到的正极负极之间，卷绕或层积为电极体，在其上含浸驱动用电解液，并由铝盒和封闭体捆包，在不发生短路的情况下使正极引线和负极引线贯通封闭体并引出到外部的结构。

以往，作为所述锂离子电池或聚合物锂电池的隔膜，使用如特开2003-317693号公报中记载的聚烯烃系多孔膜或非织造布，作为铝电解电容器或电双层电容器的隔膜，使用由纤维浆制成的纸、或由纤维素纤维、聚酯纤维或腈纶纤维等构成的非织造布。

然而，如上所述的电子部件正尝试向高容量化、高功能化发展。实施高容量化需要能够耐受充放电时的自发热或异常充电时等的异常发热的具有耐热性、机械强度、尺寸稳定性的隔膜。另一方面，作为高功能化的一种，提高快速充放电特性、高输出特性等的尝试正在进行，对隔膜强烈要求其薄膜化及均匀性的提高。但是，如上所述以往的隔膜，不仅耐热性不充分，而且由于薄膜化而容易存在贯通孔，并且机械强度也下降，其结果是，存在电极间产生内部短路、或者由于均匀性不充分而容易产生离子移动或电子移动集中在局部的部分、可靠性下降等问题。薄膜化时，为了确保机械强度，可以降低空隙率，但此时伴随内部电阻的上升，对高功能化要求的满足随之丧失。

对于如上所述隔膜的要求，正进行由耐热性树脂构成的多孔膜的探讨。对耐热性树脂进行多孔化时，通常使用转相法（微相分离法）。转相法的原理是基于高分子溶液的相分离现象，是基于高分子溶液因加热或冷却引起的温度变化、溶剂蒸发引起的浓度变化、或非溶剂接触引起的溶剂组成的变化所引起的由稳定的溶液状态发生凝胶化或产生相分离而进行固态化的现象。一般把根据蒸发的方法叫做干法、把根据非溶剂接触的方法叫做湿法。这种相分离现象一般多以非对称方式进行。即蒸发引起的浓度变化是从溶液表面向内部缓慢发生，并且非溶剂接触引起的溶剂组成变化也是从高分子溶液相与非溶剂的接触界面向内部进行。因此，由于溶液表面或接触界面与溶液内部的相分离的进行状态不同，因而形成非对称结构的多孔结构。用转相法制膜的多孔膜成为具有随着向膜的表面层的接近而孔径变小或者形成没有孔的致密层（皮层）的阶层性结构的膜。尤其用湿法进行多孔化时，这种现象容易变得显著。这种阶层性结构虽然适用于逆渗透膜等具有选择性分离功能的分离膜，但对于通过反复充电和放电使离子或电子双向移动的电子部件用隔膜，则成为性能降低的主要因素。

发明内容

因此，本发明的目的在于解决电子部件用隔膜的上述问题，提供容易进

行薄膜化、且机械强度、尺寸稳定性、耐热性优异的电子部件用隔膜。本发明的另一目的为提供能够形成均匀的多孔结构且生产性优异的电子部件用隔膜的制造方法。

用于完成上述课题的本发明的电子部件用隔膜的特征在于，在由玻璃化温度大于等于 180℃的合成树脂构成的多孔膜中含有具有大于等于 180℃的熔点或者实质上没有熔点的填料粒子，所述填料粒子为聚四氟乙烯粒子，其一次平均粒径为多孔膜膜厚的 1/100~1/10，所述填料粒子的含量相对于多孔膜的全部固态组分为 40~70 重量%。

此外，本发明的电极一体化电子部件用隔膜的特征在于，在层积有集电体和活性物质层的电极的该活性物质上设置有由含有具有大于等于 180℃的熔点或者实质上没有熔点的填料粒子的玻璃化温度大于等于 180℃的合成树脂构成的多孔膜，所述填料粒子为聚四氟乙烯粒子，其一次平均粒径为多孔膜膜厚的 1/100~1/10，所述填料粒子的含量相对于多孔膜的全部固态组分为 40~70 重量%。

本发明的电子部件用隔膜的制造方法的第一种实施方式的特征在于，在基材上涂布含有下述(a)~(d)的涂料，并进行干燥来形成多孔膜：

(a)玻璃化温度大于等于 180℃的合成树脂；(b)具有大于等于 180℃的熔点或者实质上没有熔点的填料粒子；所述填料粒子为聚四氟乙烯粒子，其一次平均粒径为多孔膜膜厚的 1/100~1/10，所述填料粒子的含量相对于多孔膜的全部固态组分为 40~70 重量%；(c)至少一种溶解上述合成树脂的良溶剂；  
(d)至少一种不能溶解上述合成树脂的贫溶剂。

本发明的电子部件用隔膜的制造方法的第二种实施方式的特征在于，在基材上涂布含有下述(a)~(c)的涂料后，浸渍到能够与溶解下述合成树脂的良溶剂混合且不能溶解该合成树脂的贫溶剂中，并进行干燥来形成多孔膜：

(a)玻璃化温度大于等于 180℃的合成树脂；(b)具有大于等于 180℃的熔点或者实质上没有熔点的填料粒子；所述填料粒子为聚四氟乙烯粒子，其一次平均粒径为多孔膜膜厚的 1/100~1/10，所述填料粒子的含量相对于多孔膜的全部固态组分为 40~70 重量%；(c)至少一种溶解所述合成树脂的良溶剂。

本发明的电子部件用隔膜容易进行薄膜化，并且机械强度、尺寸稳定性、耐热性优异，并且能够良好地保持各种实用特性，同时加热时的热收缩也极其少，能够获得高可靠性，操作性、生产性优异。此外，本发明的电子部件

用隔膜的制造方法能够形成均匀的多孔结构，生产性优异。因此，本发明的电子部件用隔膜适宜用于锂离子电池、聚合物锂电池、铝电解电容器或电双层电容器等的电子部件。尤其适宜用于要求耐热性的大型电子部件。

本发明的电极一体化电子部件用隔膜中，上述多孔膜和电极密合成为一体，两者处于难以剥离的状态。因此，在电池制作工序等中，能够防止电极上的活性物质脱落。

#### 具体实施方式

构成本发明的电子部件用隔膜的合成树脂是玻璃化温度大于等于 180℃ 的具有耐热性和电绝缘性的树脂，具体可以举出由聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚苯砜、聚丙烯腈、聚醚醚酮、聚苯硫醚及聚四氟乙烯中的至少一种构成的物质。这些树脂可以使用公知的技术制造。由于电子部件用隔膜的耐热性、尺寸稳定性、机械强度与形成多孔膜的合成树脂有关，因此合成树脂的物理性状、尤其是玻璃化温度是重要的。因此，本发明中，合成树脂的玻璃化温度需大于等于 180℃。如果玻璃化温度不足 180℃，当所形成的电子部件发热到大于等于 180℃ 的高温时，会引起尺寸变化及变形，导致电子部件性能变差，因此是不优选的。合成树脂根据电子部件的制造或电子部件的使用环境而有时会处于大于等于 200℃ 的高温环境中，因此更优选玻璃化温度大于等于 200℃。上述玻璃化温度的测定方法和解析方法根据 JIS K-7121 中记载的方法进行。

此外，在后述的本发明的制造方法中，由于是将合成树脂溶解或分散在溶剂中来使用，因此作为合成树脂，优选使用可溶解于溶剂的物质，由此形成的多孔膜的机械强度、均匀性更好。具体讲，优选的物质可以举出如聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚苯砜、聚丙烯腈中的任意一种或两种或两种以上的混合物。尤其适宜使用机械强度优异的聚酰胺酰亚胺、聚苯砜。

本发明中，在不损害机械强度、尺寸稳定性、耐热性的范围内，也可以含有玻璃化温度不足 180℃ 的合成树脂。通过含有这种合成树脂能够产生用于电子部件的电解液的涂敷性、稳定性、可挠性等都得到提高的效果。当含有玻璃化温度不足 180℃ 的合成树脂时，其含量需在全部树脂成分的 20 重量%或其以下的范围。如果添加量超过 20 重量%，则耐热性下降，以至难以达到本发明目的。

本发明中，多孔膜需含有填料粒子，即本发明的电子部件用隔膜是由实质上没有遮蔽结构的具有连通孔的多孔膜构成，为获得这种多孔膜需含有填料粒子。填料粒子的存在起到在对合成树脂进行多孔结构化时，防止形成没有孔的致密层（皮层）的效果。虽然其理由没有确定，但认为在干法和湿法的本发明制造方法中，在均匀分散于合成树脂溶液中的填料粒子与树脂界面之间溶剂分布不均匀，在填料粒子周围优先进行多孔化。因此可推测，原因在于，由于填料粒子均匀分散在涂布的涂料表面及内部，因此相分离状态容易在涂布厚度方向均匀地生成。通过含有填料粒子来防止形成致密层，能够形成从多孔膜的一面连通到另一面的多孔结构体，因而不会妨碍使用其制作的电子部件内部的离子传导、电子传导。

能够用于本发明的填料粒子需具有大于等于 180℃ 的熔点，或者实质上没有熔点。如果熔点低于 180℃，则加热时热熔融而有可能堵住多孔结构的细孔。此外，电解液中容易溶解或凝胶化的材质由于更容易引起多孔结构的堵塞，会降低电子部件性能，因此是不优选的。此外，由于导电性材质会引起内部短路，因此填料粒子需具有电绝缘性。对填料粒子的形状没有特别限制，可以使用无定形填料、板形填料、针形填料、球形填料，但球形填料最适合于均匀分散在多孔膜中。作为填料的材质的具体例子，可举出如天然硅石、合成硅石、氧化铝、氧化钛、玻璃等电绝缘性无机粒子；聚四氟乙烯、交联丙烯酸系树脂、苯鸟粪胺树脂、交联聚氨酯、交联苯乙烯树脂、蜜胺树脂等有机粒子。其中，适宜使用耐化学品性、耐热性及分散性优异的电绝缘性无机粒子或聚四氟乙烯粒子。填料粒子的熔点的测定方法是按照 JIS K-7121 中记载的方法进行。

作为评价多孔膜的细孔连通性的手段，有 JIS P8117 中记载的葛莱（Gurley）式透气度。透气度数值越低，说明空气透过性越好，因此电子部件用隔膜优选透气度数值低。本发明中，通过调节填料粒子的粒径和含量，优选使透气度小于等于 100 秒/100ml，用于电子部件时，成为能够降低内部电阻的优异的隔膜。进而，通过适当调节填料粒子的粒径和含量使其最适宜化，也可容易地使透气度小于等于 30 秒/100ml，成为更优异的隔膜。

优选用于本发明的填料粒子的一次平均粒径小于等于最终获得的多孔膜



的膜厚的 1/2，最大粒径小于等于膜厚。如果粒径过大，则多孔膜表面上容易存在呈突起状凸出的粒子，会导致膜厚不均匀，因此是不优选的。最适宜的一次平均粒径在膜厚的 1/100~1/10 的范围。当粒径小于等于膜厚的 1/10 时，能够充分防止形成致密层，大于膜厚 1/10 的粒径决非所需要的。此外，当粒径过小时，则防止形成致密层的效果会消失，将使上述透气度恶化。

填料粒子的含量，相对于多孔膜全部固态组分，优选为 25~85 重量%。含量越多，越能够防止形成致密层，但由于会降低多孔膜的机械强度，因此优选小于等于 85 重量%。此外，当不足 25 重量%时，由于阻碍形成致密层的效果会减少，得不到具有上述透气度的物质，因此是不优选的。可满足机械强度和透气度双方要求的最佳含量为 40~70 重量%。

本发明的电子部件用隔膜优选膜厚在 1~50 $\mu\text{m}$  范围。本发明的电子部件用隔膜即使为小于等于 50 $\mu\text{m}$  的薄膜也具有实用上没有问题的强度，因此膜厚不需要大于 50 $\mu\text{m}$ 。另一方面，膜厚不足 1 $\mu\text{m}$  时，由于机械强度会下降，此外操作性也变差，因而生产性差，是不优选的。本发明的隔膜的更优选的膜厚为 3~30 $\mu\text{m}$ ，最优选 5~15 $\mu\text{m}$ 。通过把多孔膜薄膜化至小于等于 15 $\mu\text{m}$ ，内部电阻得到下降、可得到具有实用上没有问题的充分高的机械强度的特别优异的电子部件。

本发明的电子部件用隔膜优选空隙率在 30~90% 范围。如果空隙率低于上述范围，则内部电阻增大，使电子部件的性能变差。此外，如果空隙率高于上述范围，则机械强度下降，难以实现本发明目的。更优选的范围为 50~80%，具有该范围空隙率的隔膜能够充分保持机械强度，内部电阻也低，离子传导性、电子传导性优异，因此特别优选。

本发明电子部件用隔膜中的细孔，由起泡点法测定的平均孔径优选在 0.01~10 $\mu\text{m}$  范围。如果细孔径小于上述范围，则内部电阻增大，导致电子部件的性能变差；如果大于上述范围，则容易引起内部短路，因此是不优选的。

本发明电子部件用隔膜的表面开孔率优选为 30~90%。如果开孔率过低，则内部电阻增大而使电子部件的性能变差。此外，如果开孔率过高，则有可能降低机械强度。

本发明中，含有上述填料粒子的多孔膜也可以作为形成在层积有集电体

与活性物质层的电极的活性物质上的电极一体化电子部件用隔膜。

本发明的电极一体化电子部件用隔膜中的电极有正极和负极，两者都层积有集电体与活性物质层。作为集电体，只要是电化学稳定且具有导电性的物质则可以使用任意物质，但正极适宜使用铝、负极适宜使用铜。此外，作为构成用于正极的活性物质层的活性物质，一般使用锂与钴的复合氧化物，但除此之外也适宜使用如锂与镍、锰等过渡金属的复合氧化物等。作为构成用于负极的活性物质层的活性物质，只要是炭黑、石墨等能够吸附和释放锂离子且电化学稳定的物质则可以使用任意物质。这些活性物质通过把颗粒状物质包含在粘合剂中并将其层积固定在集电体上而成为活性物质层。作为上述粘合剂，可以举出如聚偏二氟乙烯树脂或其共聚物树脂、聚丙烯腈树脂等，只要是不溶于电解液且电化学稳定的物质则可以使用任意物质。

如上所述耐热性高、透气性优异、机械强度高、可薄膜化的本发明的电子部件用隔膜，用于电子部件时将有利于实现低内部电阻、高容量化、高温对应、高可靠性、长寿命等，因此可适用于锂离子电池、聚合物锂电池、铝电解电容器或电双层电容器。

本发明隔膜的制造方法的特征在于多孔结构化的方法，生产性优异。如上所述，以公知的多孔化方法容易获得具有致密层的膜，但如果根据本发明的制造方法则可以得到没有致密层形成的多孔膜。

本发明的电子部件用隔膜的制造方法之一为干法，即通过在基材上涂布含有 (a)玻璃化温度大于等于 180℃的合成树脂、(b)具有大于等于 180℃的熔点或者实质上没有熔点的填料粒子、(c)至少一种溶解所述合成树脂的良溶剂、及(d)至少一种不溶解所述合成树脂的贫溶剂的涂料，并进行干燥形成多孔膜，然后去除基材的方法。这里，用于涂料的良溶剂没有特别限制，只要是能够溶解合成树脂的溶剂则适宜使用。主要的例子可举出如 1-甲基-2-吡咯烷酮、N, N-二甲基乙酰胺、N, N-二甲基甲酰胺等酰胺系溶剂；2-丁酮、环己酮等酮系溶剂等。不溶解上述合成树脂的贫溶剂没有特别限制，可以根据树脂的溶解性来选择。贫溶剂的种类、性状、物理特性、添加量对多孔膜的孔径、空隙率等的影响大，因此优选在如下条件中选择。贫溶剂的沸点高于良溶剂时多孔膜的空隙率容易增大。进而，贫溶剂的添加量越多，空隙率越容易大，

但如果添加量过多则涂料的粘度会增大，因此操作性差，生产性变差。优选的贫溶剂的沸点和添加量是，沸点比良溶剂高 10~20℃，添加量相对于全部溶剂在 10~30 重量%范围。作为使用上述例示的良溶剂时能够选择的贫溶剂，可以举出如乙二醇、二乙二醇、甘油等二元醇类；辛醇、癸醇等醇类；壬烷、癸烷等脂肪族烃类；苯二甲酸二丁酯等酯类，但并不限于此。所述成分(a)~(d)对涂料的添加方法没有特别限制，如把合成树脂溶解到良溶剂后，混合并分散填料粒子，再添加贫溶剂的方法也能够容易地配制涂料。所得涂料以铸塑法等涂布到基材上。作为基材，只要是平滑的物质则可以使用任意物质，可以举出如聚烯烃薄膜、聚酯薄膜等树脂薄膜；铝等金属箔；各种玻璃等。这些基材可以是实施了剥离处理、易粘着处理等表面处理的物质，可以根据涂布方法适宜选择。涂布到基材上的铸膜通过在室温至 180℃左右的范围干燥，蒸发溶剂，在基材上形成多孔膜。干燥方法可以是在减压下或常压下，也可以风干。接着，通过把多孔膜从基材上剥离而获得本发明的电子部件用隔膜。

本发明的电极一体化电子部件用隔膜可以通过使用上述涂料，以铸塑法等涂布到层积有集电极与活性物质层的电极的活性物质上，并干燥，蒸发溶剂而制造。

本发明的电子部件用隔膜的制造方法的另一种方法为湿法，即通过在基材上涂布含有(a)玻璃化温度大于等于 180℃的合成树脂、(b)具有大于等于 180℃的熔点或者实质上没有熔点的填料粒子、(c)至少一种溶解所述合成树脂的良溶剂的涂料后，浸渍到能够与上述良溶剂混合且不溶解合成树脂的贫溶剂中，并进行干燥来形成多孔膜，然后去除基材的方法。这里，用于涂料的良溶剂没有特别限制，可以使用与在上述干法中记载的物质相同的良溶剂。此外，能够与这些良溶剂混合且不溶解合成树脂的贫溶剂也没有特别限制，可以根据合成树脂的溶解性、与所用良溶剂的混合性来选择。作为使用上述良溶剂时能够选择的贫溶剂，可以举出如乙二醇、二乙二醇、甘油等二元醇类，甲醇、乙醇等醇类，水，及它们的混合物，但并不限于此。所述(a)~(c)对涂料的添加方法没有特别限制，如把合成树脂溶解到良溶剂后，混合并分散填料粒子的方法也能够容易地调制涂料。此外，所得涂料以铸塑法等涂布到

基材上。作为基材，只要是平滑的物质则可以使用任意物质，可以举出如聚烯烃薄膜、聚酯薄膜等树脂薄膜；铝等金属箔；各种玻璃等。这些基材可以是实施剥离处理、易粘着处理等表面处理的物质，可以根据涂布方法适宜选择。接着，把涂布到基材上的铸膜浸渍到贫溶剂中。由此，根据耐热性高分子溶液相和贫溶剂的接触而进行相分离，在基材上形成具有多孔结构的层。然后，连同基材从贫溶剂中取出，在室温至 180℃左右的范围干燥，蒸发贫溶剂。干燥方法可以是在减压下或常压下，也可以风干。接着，通过把多孔膜从基材上剥离而获得本发明的电子部件用隔膜。

本发明的上述干法或湿法为简便、生产性优异、且廉价的方法，由此，能够有效且廉价地制造具有优良特性的电子部件用隔膜。

#### 实施例

接着，根据实施例说明本发明。

#### 实施例 1

把玻璃化温度为 300℃的聚酰胺酰亚胺溶解到作为良溶剂的 N，N-二甲基乙酰胺中，然后添加并混合作为贫溶剂的乙二醇和作为填料粒子的一次平均粒径为 0.25 $\mu\text{m}$  且熔点为 320℃的聚四氟乙烯粒子，获得涂料。所得涂料的固态组分浓度为 30 重量%，固态组分中的填料粒子为 30 重量%。接着，以铸塑法把上述涂料涂布到由聚对苯二甲酸乙二醇酯构成的树脂薄膜基材上，在鼓风干燥机中在 80℃干燥，使溶剂完全蒸发。然后剥离树脂薄膜基材，获得本发明的电子部件用隔膜。所得多孔膜的厚度为 25 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 2

与实施例 1 同样地获得多孔膜，但调节涂布量而获得了厚度 15 $\mu\text{m}$  的多孔膜。

#### 实施例 3

与实施例 1 同样地获得多孔膜，但调节涂布量而获得了厚度 6 $\mu\text{m}$  的多孔膜。

#### 实施例 4

除了使涂料的固态组分浓度为 30 重量%、固态组分中的聚四氟乙烯粒子的量为 50 重量%以外，其余与实施例 1 同样地获得本发明的电子部件用隔膜。

所得多孔膜的厚度为 15 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 5

除了使涂料的固态组分浓度为 40 重量%、固态组分中的聚四氟乙烯粒子的量为 80 重量%以外,其余与实施例 1 同样地获得本发明的电子部件用隔膜。所得多孔膜的厚度为 15 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 6

除了将填料粒子用一次平均粒径为 3 $\mu\text{m}$  且熔点为 320 $^{\circ}\text{C}$ 的聚四氟乙烯粒子代替以外,其余与实施例 1 同样地获得本发明的电子部件用隔膜。所得多孔膜的厚度为 15 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 7

除了将填料粒子用一次平均粒径为 1 $\mu\text{m}$  且实质上没有熔点的玻璃粒子代替以外,其余与实施例 1 同样地获得本发明的电子部件用隔膜。所得多孔膜的厚度为 15 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 8

除了用玻璃化温度为 185 $^{\circ}\text{C}$ 的聚苯砜代替聚酰胺酰亚胺以外,其余与实施例 1 同样地获得本发明的电子部件用隔膜。所得多孔膜的厚度为 10 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 9

除了用玻璃化温度为 220 $^{\circ}\text{C}$ 的聚苯砜代替聚酰胺酰亚胺以外,其余与实施例 1 同样地获得本发明的电子部件用隔膜。所得多孔膜的厚度为 10 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 10

将玻璃化温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 的聚酰胺酰亚胺溶解到作为良溶剂的 N,N-二甲基乙酰胺中,再添加并混合作为填料粒子的一次平均粒径为 0.25 $\mu\text{m}$  且熔点 320 $^{\circ}\text{C}$ 的聚四氟乙烯粒子,获得涂料。所得涂料的固态组分浓度为 20 重量%,固态组分中的填料粒子为 50 重量%。接着,以铸塑法把上述涂料涂布到由聚对苯二甲酸乙二醇酯构成的树脂薄膜基材上,把涂布到树脂薄膜基材上的铸膜浸渍到蒸馏水中,充分扩散溶剂。接着从水中取出后,在鼓风干燥机中在 50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥,使溶剂完全蒸发。然后剥离树脂薄膜基材,获得本发明的电子部件用隔膜。所得多孔膜的厚度为 25 $\mu\text{m}$ 。

#### 比较例 1

把目前广泛用于锂离子二次电池的聚乙烯制延伸多孔膜作为隔膜。该聚乙烯制隔膜的膜厚为 20 $\mu\text{m}$ 。

#### 比较例 2

把目前广泛用于电双层电容器的由纤维素浆构成的纸制隔膜作为比较用隔膜。该纸制隔膜的膜厚为 30 $\mu\text{m}$ 。

#### 比较例 3

把玻璃化温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 的聚酰胺酰亚胺溶解到作为良溶剂的 N, N-二甲基乙酰胺中, 再添加作为贫溶剂的乙二醇并混合而获得涂料。所得涂料的固态组分浓度为 10 重量%, 本涂料中不含有填料粒子。接着, 以铸塑法把上述涂料涂布到由聚对苯二甲酸乙二醇酯构成的树脂薄膜基材上, 在鼓风干燥机中在 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥, 使溶剂完全蒸发, 形成多孔膜。然后剥离树脂薄膜基材, 获得比较用隔膜。所得多孔膜的厚度为 25 $\mu\text{m}$ 。

#### 比较例 4

把玻璃化温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 的聚酰胺酰亚胺溶解到作为良溶剂的 N, N-二甲基乙酰胺中而获得涂料。所得涂料的固态组分浓度为 10 重量%, 本涂料中不含有填料粒子。接着, 以铸塑法把上述涂料涂布到由聚对苯二甲酸乙二醇酯构成的树脂薄膜基材上, 然后, 把涂布到树脂薄膜基材上的铸膜浸渍到蒸馏水中, 充分扩散溶剂。接着从水中取出后, 在鼓风干燥机中在 50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥, 使溶剂完全蒸发, 形成多孔膜。然后剥离树脂薄膜基材, 获得比较用隔膜。所得多孔膜的厚度为 25 $\mu\text{m}$ 。

#### 比较例 5

除了将填料粒子用一次平均粒径为 6 $\mu\text{m}$  且熔点为 123 $^{\circ}\text{C}$ 的聚乙烯粒子代替以外, 其余与实施例 1 同样地获得比较用隔膜。所得多孔膜的厚度为 15 $\mu\text{m}$ 。

对上述实施例 1~10 及比较例 1~5 的隔膜进行如下述的评价, 以评价作为电子部件用隔膜的特性。在表 1 总结表示用于多孔膜制造的合成树脂的种类和玻璃化温度、填料粒子的种类、一次平均粒径、熔点及在全部固态组分中的含量、多孔膜的膜厚及填料粒径与膜厚之比。表 1 中, PTFE 表示聚四氟乙烯。

#### <透气度>

在表 2 表示按照 JIS P8117 以安田精机社制造的葛莱式透气度测定仪 B 型测定的实施例及比较例的隔膜的透气度。

表 1

	合成树脂		填料粒子				膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	填料粒子的 粒径/膜厚
	种类	玻璃化 温度( $^{\circ}\text{C}$ )	种类	一次平 均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	熔点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	含量 (重量%)		
实施例 1	聚酰胺酰亚胺	300	PTFE	0.25	320	30	25	0.01
实施例 2	聚酰胺酰亚胺	300	PTFE	0.25	320	30	15	0.02
实施例 3	聚酰胺酰亚胺	300	PTFE	0.25	320	30	6	0.04
实施例 4	聚酰胺酰亚胺	300	PTFE	0.25	320	50	15	0.02
实施例 5	聚酰胺酰亚胺	300	PTFE	0.25	320	80	15	0.02
实施例 6	聚酰胺酰亚胺	300	PTFE	3	320	30	15	0.20
实施例 7	聚酰胺酰亚胺	300	玻璃	1	-	30	15	0.07
实施例 8	聚苯砒	185	PTFE	0.25	320	30	10	0.03
实施例 9	聚苯砒	220	PTFE	0.25	320	30	10	0.03
实施例 10	聚酰胺酰亚胺	300	PTFE	0.25	320	50	25	0.01
比较例 1	聚乙烯	-	无	-	-	-	20	-
比较例 2	纤维素	-	无	-	-	-	30	-
比较例 3	聚酰胺酰亚胺	300	无	-	-	-	25	-
比较例 4	聚酰胺酰亚胺	300	无	-	-	-	25	-
比较例 5	聚酰胺酰亚胺	300	聚乙烯	6	123	30	15	0.40

表 2

	透气度 (秒/100ml)
实施例 1	120
实施例 2	54
实施例 3	16
实施例 4	3
实施例 5	<1
实施例 6	28
实施例 7	17
实施例 8	20
实施例 9	22
实施例 10	5
比较例 1	270
比较例 2	6
比较例 3	>10000
比较例 4	>10000
比较例 5	610

从以上结果可以确认，本发明实施例的隔膜都具有低透气度，在多孔膜

的厚度方向具有均匀的细孔和连通孔。与此相反，比较例 3~5 的隔膜为透气度高，即多孔膜内部具有致密层。

#### <面积变化率>

在 10×10cm 大小、5mm 厚度的两张玻璃板间夹入把实施例及比较例的隔膜切割成 5×5cm 正方形的试验片，水平静置在铝制床上，在烘箱中在 150℃或 200℃放置 24 小时，检测热引起的面积变化。面积变化以面积变化率= $(\text{试验后的面积}/\text{试验前的面积}: 25\text{cm}^2) \times 100\%$ 评价，作为耐热尺寸稳定性的指标。将其结果示于表 3。

表 3

	面积变化率 (%)	
	150℃	200℃
实施例 1	100.0	97.7
实施例 2	100.0	97.5
实施例 3	100.0	97.8
实施例 4	100.0	98.2
实施例 5	100.0	99.4
实施例 6	100.0	97.5
实施例 7	100.0	97.5
实施例 8	100.0	95.8
实施例 9	100.0	96.5
实施例 10	100.0	98.2
比较例 1	48.1	12.1
比较例 2	95.4	88.7
比较例 3	100.0	96.9
比较例 4	100.0	97.0
比较例 5	89.1	77.5

从以上结果可以确认，使用耐热性合成树脂的本发明实施例的隔膜的耐热尺寸稳定性都好。另一方面，没有使用耐热性合成树脂的比较例 1、2 和 5 的隔膜在 200℃完全溶解，完全没有维持形状。

#### <离子传导度>

离子传导度如下测定。在以重量比 1: 1 混合了碳酸乙烯酯和碳酸甲酯的溶剂中溶解  $\text{LiPF}_6$ ，使其为 1mol/L，在所得电解液中真空含浸实施例 1~10 及比较例 1~5 的隔膜后，将其从溶剂中取出，小心擦拭附着在表面的溶剂，



对含有该电解液的电子部件用隔膜，采用交流阻抗法测定离子传导度。测定是在 20℃ 的环境下进行。此时电极使用不锈钢制电极。将其结果示于表 4。

表 4

	离子传导度 $\sigma$ (S/cm) 20℃
实施例 1	$5.10 \times 10^{-4}$
实施例 2	$5.56 \times 10^{-4}$
实施例 3	$6.28 \times 10^{-4}$
实施例 4	$7.00 \times 10^{-4}$
实施例 5	$9.10 \times 10^{-4}$
实施例 6	$7.10 \times 10^{-4}$
实施例 7	$6.10 \times 10^{-4}$
实施例 8	$6.10 \times 10^{-4}$
实施例 9	$7.10 \times 10^{-4}$
实施例 10	$8.10 \times 10^{-4}$
比较例 1	$2.10 \times 10^{-4}$
比较例 2	$3.90 \times 10^{-4}$
比较例 3	$5.10 \times 10^{-6}$
比较例 4	$4.80 \times 10^{-6}$
比较例 5	$1.08 \times 10^{-4}$

从以上结果可以确认，本发明实施例的隔膜与比较例的隔膜相比，离子传导度都优异。尤其比较例 3 和 4 的隔膜的离子传导度与其他相比极差，无法用作电子部件用隔膜。

#### <短路压力>

如下进行对内部短路性的评价。在两张不锈钢板 (3×3cm) 间夹入实施例及比较例的各隔膜 (5×5cm)，在不锈钢制电极间设定 80V 电位差的状态下，从面向两电极的方向加压，测定短路压力，作为内部短路性的指标。其中，从上述离子传导度的测定结果可以知道比较例 3 和 4 的隔膜不适合作为电子部件用隔膜，因此没有实施本试验。将其结果示于表 5。

表 5

	短路压力 (kg/cm <sup>2</sup> )
实施例 1	260
实施例 2	230
实施例 3	205
实施例 4	240
实施例 5	255
实施例 6	240
实施例 7	240
实施例 8	235
实施例 9	235
实施例 10	255
比较例 1	180
比较例 2	155
比较例 3	未实施
比较例 4	未实施
比较例 5	195

从以上结果可以知道，本发明的电子部件用隔膜耐短路性优异，确认其具有好于以往隔膜的电绝缘性。该优异的电绝缘性可以认为是由于不仅隔膜的机械强度充分高，而且还具有均匀的多孔结构。

从以上 4 项评价结果可以明确，本发明的电子部件用隔膜在多孔膜的膜厚方向具有均匀的连通孔，耐热性、离子传导性、耐内部短路性全都满足。因而，本发明的电子部件用隔膜能够充分满足最新电子部件的高容量化、高功能化的要求。相对于此，比较用隔膜则不能充分满足这些要求。

#### 实施例 11

作为活性物质，把 LiCoO<sub>2</sub>100 重量份、石墨 10 重量份及聚偏二氟乙烯树脂 7 重量份分散到 N-甲基吡咯烷酮中，用乳钵磨碎而获得浆液。使用涂布机把所得浆液涂布到铝箔上后，在 70℃干燥 45 分钟，调节成半润湿状态后，挤压至活性物质层的层厚为涂布后的半润湿状态活性物质层的厚度的 80%。然后，再在 60℃干燥 5 小时从而获得正极。

在所得正极活性物质层上涂布与上述实施例 1 同样的涂料，并同样地干燥而在正极上形成多孔膜，获得电极一体化电子部件用隔膜。

#### 实施例 12

把石墨粒子 100 重量份和聚偏二氟乙烯树脂 5 重量份用与实施例 11 同样的方法制成浆液，把所得浆液涂布到铜箔上，接着用与实施例 11 同样的方法干燥、进行挤压及干燥处理，得到负极。

在所得负极的活性物质层上涂布与上述实施例 1 同样的涂料，并同样地干燥而在负极上形成多孔膜，获得电极一体化电子部件用隔膜。

用下述方法检测活性物质层的缺失性。

把所述实施例 11 和实施例 12 的电极一体化电子部件用隔膜各自在多孔层面相对的状态下进行层积，并以正电极在下的方式在水平玻璃板上重叠放置，再在其上放置重量为 300g 的不锈钢制圆筒（底面： $5\text{cm}^2$ ）。此时，下侧电极的铝箔用双面粘贴胶固定到玻璃板上。接着，缓慢牵拉没有固定到玻璃板上的上侧的电极一体化隔膜使其向一个方向滑动后，观察多孔层面及电极的活性物质层面的损伤情况。其结果是，层积的两个电极一体化电子部件用隔膜，并没有缺失多孔层和活性物质层。因此，各隔膜的多孔层面没有产生伤痕等，确认各隔膜的一体化的结构没有产生任何变化。