

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4979252号
(P4979252)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int.Cl.		F I			
CO8J	9/00	(2006.01)	CO8J	9/00	CESA
HO1M	2/16	(2006.01)	HO1M	2/16	P
HO1M	10/05	(2010.01)	HO1M	10/40	Z

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-87824 (P2006-87824)	(73) 特許権者	309002329
(22) 出願日	平成18年3月28日 (2006.3.28)		旭化成イーマテリアルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2007-262203 (P2007-262203A)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(43) 公開日	平成19年10月11日 (2007.10.11)	(74) 代理人	100151965
審査請求日	平成21年3月6日 (2009.3.6)		弁理士 松井 佳章
		(74) 代理人	100103436
			弁理士 武井 英夫
		(74) 代理人	100108693
			弁理士 鳴井 義夫
		(72) 発明者	稲垣 大助
			滋賀県守山市小島町515番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン製微多孔膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粘度平均分子量(M_v)が30万未満であるポリオレフィンと、M_vが50万以上であるポリオレフィン及び、膜厚以上の平均粒子径を有するポリオレフィン粒子を必須成分とし、前記粒子が膜表面から突出した部分の高さA(μm)と、膜厚B(μm)との間に、 $0 < A / B \times 100 < 25$ が成り立つことを特徴とする、ポリオレフィン製微多孔膜。

【請求項2】

ポリオレフィン粒子が、ポリエチレン粒子であることを特徴とする、請求項1記載のポリオレフィン製微多孔膜。

【請求項3】

ポリオレフィン粒子が、多段重合法によって得られたポリエチレン粒子であることを特徴とする、請求項2記載のポリオレフィン製微多孔膜。

【請求項4】

ポリオレフィン粒子が、膜の表裏に突出していることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のポリオレフィン製微多孔膜。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載のポリオレフィン製微多孔膜を用いた非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、物質の分離、選択透過などの分離膜、及びアルカリ、リチウム二次電池や燃料電池、コンデンサーなど電気化学反応装置の隔離材等として広く使用されている微多孔膜に関し、特にリチウムイオン電池用セパレータとして好適に使用される、ポリオレフィン製微多孔膜に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン製微多孔膜は、種々の物質の分離や選択透過分離膜、及び隔離材等として広く用いられており、用途例としては、精密ろ過膜、燃料電池用、コンデンサー用セパレータ、または機能材を孔の中に充填させ新たな機能を出現させるための機能膜の母材、電池用セパレータなどが挙げられる。これらの用途において、ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話、デジタルカメラなどに広く使用されているリチウムイオン電池用のセパレータとして、特に好適に使用されている。その理由としては、膜の機械強度や孔閉塞性を有していることが挙げられる。

10

孔閉塞性とは、電池内部が過充電状態などで過熱した時に、溶融して孔閉塞し、電池反応を遮断することにより、電池の安全性を確保する性能のことであり、孔閉塞の生じる温度は低いほど、安全性への効果は高いとされている。

【0003】

また、セパレータを捲回する際や、電池内の異物などによる短絡を防ぐためにも、セパレータの突刺強度やMD（機械方向）・TD（機械と垂直方向）引張強度は、ある程度以上の強度を有していることが求められている。

20

加えて、近年のリチウムイオン二次電池においては、電池の高出力・高容量化のために、新規材料である合金系負極材などの開発が進められている。これら新規材料の一部は、充電時の膨張率が大きく、セパレータへの面方向の圧力が高くなる傾向にある。そのためセパレータが潰れることで透気度が上がり、電池のサイクル試験や充放電特性に悪影響を与えることがあるため、セパレータへの耐圧縮性が求められている。

更に、より過酷になる近年の電池オープン試験などにおいて、セパレータの熱収縮による電極の短絡を防ぐためにも、セパレータの低熱収縮化が求められている。

【0004】

これまでに、特許文献1では、1～10 μ mの微粒子をポリオレフィン中に分散させ、前記微粒子を中心として開裂した微多孔膜が提案されている。これにより、面方向の耐圧縮性、という観点においてはある程度の効果は期待されるが、斯様な微細粒子では、膜厚表裏より粒子が突出することがなく、耐圧縮性に寄与する効果が充分でない。このため、電池オープン試験におけるピン止め効果も発現しにくい。このときのピン止め効果とは、電池オープン試験など微多孔膜が高温にさらされた際、微多孔膜表面に適度に突出した粒子と電極との摩擦により、微多孔膜の収縮が少なくなるという効果のことである。

30

さらに、セパレータ中に存在する粒子が非ポリオレフィン系に限定されており、圧縮に対する復元率が不十分となる。

【0005】

また、特許文献2では、粒子径が0.001～10 μ mである粒子を含む多孔質フィルムが提案されている。しかしながら、平滑なフィルムを得るという観点から、フィルム表面に粒子を突出させないように粒子径を調整しているため、耐圧縮性やピン止め効果が充分ではない。

40

更に特許文献3では、表面粗度の高いポリエチレン樹脂製多孔性フィルムが提案されている。これにより、電解液の保液量が増大したり、フィルムの滑り性が向上するという効果が期待される。しかしながら、溶融後の緩和が早く、ピン止め効果を発揮する、Mvが30万以下のポリオレフィン成分が不十分であった。また、表面粗度を3 μ m以上とすることを必須としているため、近年の電池に求められるような薄膜化においては、粒子が膜厚に占める割合が大きくなりすぎ、強度の低下を引き起こす恐れがあった。

【0006】

50

更に特許文献4では、セパレータ上面に凹凸を設けることで、電解液の保液性を向上させている。しかし斯様の凹凸を上面にのみ設けるだけでは、圧縮性やピン止め効果を得るには十分ではない。

【特許文献1】特開2004-149637号公報

【特許文献2】特開2003-26847号公報

【特許文献3】特開平11-60791号公報

【特許文献4】特開2002-93456号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、従来のポリオレフィン製微多孔膜が有する特性を低下させることなく、優れた耐圧縮性、低熱収縮性を兼ね備えたポリオレフィン製微多孔膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上述の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、 M_v が30万未満であるポリエチレンと、 M_v が50万以上であるポリエチレン及び、膜厚より大きい電気化学的不活性粒子を必須成分とし、前記粒子が膜表面から突出した部分の高さ A (μm)と膜厚 B (μm)との間に、 $0 < A/B \times 100 < 25$ を成り立たせることで、耐圧縮性に優れ、低熱収縮なセパレータを提供できることを見出した。

【0009】

すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) 粘度平均分子量 (M_v) が30万未満であるポリオレフィンと、 M_v が50万以上であるポリオレフィン及び、膜厚より大きい電気化学的不活性粒子を必須成分とし、前記粒子が膜表面から突出した部分の高さ A (μm)と、膜厚 B (μm)との間に、 $0 < A/B \times 100 < 25$ が成り立つことを特徴とする、ポリオレフィン製微多孔膜。

(2) 電気化学的不活性粒子が、ポリオレフィン粒子であることを特徴とする、(1)記載のポリオレフィン製微多孔膜。

(3) 電気化学的不活性粒子が、ポリエチレン粒子であることを特徴とする、(2)記載のポリオレフィン製微多孔膜。

(4) 電気化学的不活性粒子が、多段重合法によって得られたポリエチレン粒子であることを特徴とする、(3)記載のポリオレフィン製微多孔膜。

(5) 電気化学的不活性粒子が、膜の表裏に貫通して突出していることを特徴とする、(1)~(4)のいずれかに記載のポリオレフィン製微多孔膜。

(6) 前記(1)~(5)のいずれかに記載のポリオレフィン製微多孔膜を用いた非水電解液二次電池。

【発明の効果】

【0010】

本発明のポリオレフィン製微多孔膜は、従来のポリオレフィン製微多孔膜と比較して耐圧縮性と熱収縮率が改善されている。そのため、本発明の微多孔膜を電池セパレータに使用することにより、特に、膨張係数の大きな極材を用いた電池の特性と、高温時の安全性を改善することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のポリオレフィン製微多孔膜の厚みは、膜強度の観点より $1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。また、透過性の観点より $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

本発明のポリオレフィン製微多孔膜の気孔率は、透過性の観点から30%以上が好ましく、より好ましくは40%以上である。また、膜強度及び耐電圧の観点から70%以下が

10

20

30

40

50

好ましく、より好ましくは60%以下である。

本発明のポリオレフィン製微多孔膜の透気度は低いほど好ましいが、厚み、気孔率とのバランスから1sec以上が好ましく、50sec以上がさらに好ましい。また、透過性の観点から1000sec以下が好ましく、500sec以下がさらに好ましい。

【0012】

本発明のポリオレフィン製微多孔膜の突刺強度は、0.15N/μm以上であることが好ましく、0.20N/μm以上がさらに好ましい。突刺強度が低いと、電池セパレータとして使用される場合、電極材等の鋭利部が微多孔膜に突き刺さり、ピンホールや亀裂が発生しやすくなるので、突刺強度は高いことが好ましい。

引張強度はMD、TD両方向において30MPa以上であることが好ましく、50MPa以上がさらに好ましい。引張強度が弱いと、電池捲回性が悪くなったり、外部からの電池衝撃試験や、電池内の異物などにより短絡を生じやすくなる。

熱収縮率は小さいほどよいが、例えば105ではMD、TD共に10%以下であることが好ましく、5%以下であることが更に好ましい。

【0013】

次に、本発明の微多孔膜の製造方法について説明するが、得られる微多孔膜が本発明を満たす特性を有していれば、ポリマー種、溶媒種、押出方法、延伸方法、抽出方法、開孔方法、熱固定・熱処理方法などにおいて、何ら限定されることはない。

次に、本発明の微多孔膜の好ましい製造方法について説明する。

本発明の微多孔膜の製造方法としては、ポリマー材料、可塑剤及び必要に応じて電気化学的不活性粒子或いはポリマー材料、可塑剤、無機剤及び必要に応じて電気化学的不活性粒子を溶融混練し押出す工程；及び延伸と可塑剤抽出、或いは延伸と可塑剤抽出と、必要に応じて無機剤抽出を実施した後に、熱固定する工程を含むことが好ましい。

【0014】

本発明の微多孔膜は、より具体的には以下の(a)～(e)の工程からなる方法により得られる。

(a) ポリオレフィン単体、ポリオレフィン混合物、ポリオレフィン溶媒混合物及びポリオレフィン混練物のいずれかのポリマー材料と、必要に応じて電気化学的不活性粒子とを溶解混練する。

(b) 溶解物を押出し、シート状に成型して冷却固化させる。必要に応じて可塑剤および無機剤を抽出する。

(c) 得られたシートを一軸以上の方向へ延伸を行う。

(d) 延伸後、必要に応じて可塑剤および無機剤を抽出する。

(e) つづいて熱固定及び熱処理を行う。

【0015】

本発明で使用される電気化学的不活性粒子とは、非水溶媒電解液に不溶であり、リチウムイオン二次電池等に代表されるような、通常の酸化還元反応下においても不活性なものである。

電気化学的不活性粒子の例としては、無機フィラーやポリオレフィン粒子、非ポリオレフィン有機フィラーなどが挙げられる。これらの粒子は、溶融混練時に完全に溶融することなく、最終的に膜厚以上の平均粒径を有しているか、少なくとも膜の片面から突出するように調整する必要がある。

電気化学的不活性粒子は、ある程度の弾性率を有していることが、圧縮された際の復元能力に優れるという点から、ポリオレフィン粒子であることが好ましく、ポリエチレン粒子であることがより好ましく、膜強度の観点からも多段重合法によって得られたポリエチレン粒子であることが特に好ましい。前記多段重合法によって得られたポリエチレンからなるセパレータは、GPC測定による分子量のピークトップが、二山以上に分かれることが、耐圧縮性に優れるという点で特に好ましい。

【0016】

上記粒子がポリオレフィン粒子であると、最終的なセパレータ中の粒子径のコントロー

10

20

30

40

50

ルが容易となる。このように粒子径を制御する方法としては、押し出し機のスクリー回転速度や、混練温度、原料の粒子径制御などが挙げられる。このとき、スクリー回転を上げる、混練温度を上げる、原料の粒子径を微細化すること等によって、最終的なセパレータ中の粒子径を小さくすることが可能となる。

このときのスクリー回転数や混練温度条件は、押し出し機の容量、スクリー形状、押出量などによってその挙動は大きく変わるため、限定的ではないが、例えば本願実施例および比較例で使用した、スクリー直径38mm程度の二軸押し出し機であれば、押出量12kg/hに対し、スクリー回転を200rpm以下にすることが好ましい。特に好ましくは150rpm以下である。200rpmを超えると、押し出し機の混練性が高まり、原料のポリオレフィンが粒子として残存しにくくなる。

10

【0017】

本発明では、電気化学的不活性粒子がセパレータの片側表面より突出した部分の高さA(μm)と、膜厚B(μm)との間に、 $0 < A/B \times 100 < 25$ が成り立つこと必要があり、好ましくは20未満、特に好ましくは15未満である。また、下限は好ましくは5<である。このとき、一つの粒子がセパレータの片側面より突出していても良いが、両面から突出している方が、より好ましい。これは、セパレータに圧力がかかる系において、両面より突出した粒子が選択的に圧縮されるため、孔構造を有している他の部分への圧縮負荷を低減することが可能となるためである。

【0018】

また、 $A/B \times 100$ が25以上であると、セパレータ厚みが20 μm 以下などの薄膜化の際、粒子の占める割合が多くなりすぎるため、強度が不足しやすくなるため、好ましくない。

20

上記粒子が膜表面に占める割合は、5%以上が好ましく、10%以上が特に好ましい。この占有面積は、粒子とそれ以外の場所の透過率の違いを利用して光学顕微鏡を用いることで、測定することが可能である。

【0019】

また、本発明で使用されるポリオレフィンとは、エチレン、プロピレンのホモ重合体、またはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンおよび1-オクテン、ノルボルネンの共重合体であって、上記重合体の混合物でもかまわない。多孔膜の性能の観点から、ポリエチレンおよびその共重合体が好ましい。このようなポリオレフィンの重合触媒としては、チーグラ-ナッタ系触媒、フィリップス系触媒、メタロセン触媒などが挙げられる。

30

【0020】

これらポリオレフィンは、最終的な製品中に粒子を残存させるという点で、原料の粒子は40 μm 以上500 μm 以下であることが好ましく、更に好ましくは60 μm 以上400 μm である。40 μm より小さいと、溶融混練過程において粒子が均一に分散しやすくなり、最終的な製品中に粒子を残存させることが困難となり、500 μm より大きいと、所望の大きさまで混練することが困難となる。

供給する組成としては、M_vが30万未満のポリオレフィンをブレンドすることが必須であり、20万未満であることが好ましい。

40

30万未満のポリオレフィンが含まれていると、ポリオレフィンの融点以上の環境において、セパレータの応力緩和が早期に起きるため、膜厚以上の突出した粒子により、熱収縮時のピン止め効果を飛躍的に向上させることができる。このとき、多段重合法によって得られたポリエチレンを用いる場合は、低分子量成分のM_vが30万未満であれば、特にM_vが30万未満のポリオレフィンをブレンドすることは必須ではないが、必要に応じてブレンドしてもよい。

【0021】

また、優れた耐破膜性と強度を兼ね備えるという点で、M_vが30万未満のポリオレフィンに、M_vが50万以上、好ましくは70万以上のポリオレフィンをブレンドする。このとき、M_vが50万以上のポリオレフィン成分として、多段重合法によって得られた

50

ポリエチレンの高分子量側の成分を用いると、M_vが30万以下の成分との絡み合いが効果的に起こり、高強度化するため、更に好ましい。

M_vが30万未満及び、50万以上のポリオレフィンは、好ましくはそれぞれ全体の20%以上含まれていることであり、より好ましくは30%以上である。

【0022】

さらに、ステアリン酸カルシウムやステアリン酸亜鉛等の金属石鹸類、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤、着色顔料などの公知の添加剤も混合して使用することが出来る。

さらに本発明においては、アルミナ、チタニアなどに代表されるような無機剤を添加することもできる。この無機剤は全工程内のいずれかで、全量あるいは一部を抽出してもよいし、製品中に残存させてもよい。

10

【0023】

本発明で使用される可塑剤とは、沸点以下の温度でポリオレフィンと均一な溶液を形成しうる有機化合物の事であり、具体的にはデカリン、キシレン、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、ノニルアルコール、ジフェニルエーテル、n-デカン、n-ドデカン、パラフィン油等が挙げられる。このうちパラフィン油、ジオクチルフタレートが好ましい。

可塑剤の割合は特に限定されないが、得られる膜の気孔率の観点から20重量%以上が好ましく、粘度の観点から90重量%以下が好ましい。より好ましくは50重量%から70重量%である。

20

【0024】

この発明で使用される抽出溶媒としては、ポリオレフィンと電気化学的不活性粒子に対して貧溶媒であり、且つ可塑剤に対しては良溶媒であり、沸点がポリオレフィンの融点よりも低いものが望ましい。このような抽出溶媒としては、例えば、n-ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレンや1,1,1-トリクロロエタン、フルオロカーボン系等ハロゲン化炭化水素類、エタノールやイソプロパノール等のアルコール類、アセトンや2-ブタノン等のケトン類が挙げられる。この中から選択し、単独若しくは混合して使用する。これらの抽出溶媒は、可塑剤の抽出後に蒸留により再生し、再度使用しても構わない。

【0025】

溶融混練される全混合物中に占める可塑剤と電気化学的不活性粒子との合計重量割合は、膜の透過性と製膜性の観点より20~95wt%が好ましく、30~80wt%がさらに好ましい。

30

溶融混練時の熱劣化とそれによる品質悪化を防止する観点より、酸化防止剤を配合することが好ましい。酸化防止剤の濃度は、全ポリオレフィン重量に対して、0.3wt%以上が好ましく0.5wt%以上がさらに好ましい。また、5.0wt%以下が好ましく、3.0wt%以下がさらに好ましい。

酸化防止剤としては、一次酸化防止剤であるフェノール系酸化防止剤が好ましく、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、ペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等が挙げられる。なお、二次酸化防止剤も併用して使用可能であり、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4-ビフェニレン-ジフォスフォナイト等のリン系酸化防止剤、ジラウリル-チオ-ジプロピオネート等のイオウ系酸化防止剤などが挙げられる。

40

【0026】

溶融混練及び押出しの方法として、まず、原材料の一部或いは全部を必要に応じてヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー等で事前混合する。少量の場合は、手で攪拌しても良い。次いで、全ての原材料について、一軸押出機、二軸押出機等のスクリュウ押出機、ニーダー、ミキサー等により溶融混練し、T型ダイや環状ダイ等よ

50

り押出される。

本発明のポリオレフィン製微多孔膜は、原料ポリマーに酸化防止剤を所定の濃度で混合した後、窒素雰囲気置換し、窒素雰囲気を維持した状態で溶融混練を行うことが好ましい。溶融混練時の温度は、160以上が好ましく、180以上がさらに好ましい。また300未満が好ましく、240未満がより好ましく、230未満がさらに好ましい。

【0027】

本願でいう溶融物には、無機剤抽出工程で抽出可能な未溶融の無機剤を含んでも良い。

次に、シート成形を行うことが好ましい。シート成形の方法として、溶融混練し押出された溶融物を、圧縮冷却により固化させる。冷却方法として、冷風や冷却水等の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールやプレス機に接触させる方法等が挙げられるが、冷媒で冷却したロールやプレス機に接触させる方法が、厚み制御が優れる点で好ましい。

続いて、延伸と可塑剤抽出、或いは延伸と可塑剤抽出と無機剤抽出については、それらの順序、方法及び回数については特に制限はない。無機剤抽出は、必要に応じて行わなくても良い。

【0028】

用いられる延伸方法としては、ロール延伸機によるMD一軸延伸、テンターによるTD一軸延伸、ロール延伸機とテンター、或いはテンターとテンターとの組み合わせによる逐次二軸延伸、同時二軸テンターやインフレーション成形による同時二軸延伸などが挙げられる。延伸倍率はトータルの面倍率で、膜厚の均一性の観点より、8倍以上が好ましく、15倍以上がさらに好ましく、40倍以上がもっとも好ましい。

可塑剤抽出においては、抽出溶媒に浸漬、あるいはシャワーすることにより可塑剤を抽出する。その後、十分に乾燥させる。

【0029】

熱固定の方法としては、所定の温度雰囲気、所定の緩和率で緩和操作を行うことができる。テンターやロール延伸機を利用して行うことができる。緩和操作とは、膜のMD及び/或いはTDへの縮小操作のことである。緩和率とは、緩和操作後の膜のMD寸法を操作前の膜のMD寸法で除した値、或いは緩和操作後のTD寸法を操作前の膜のTD寸法で除した値、或いはMD、TD双方を緩和した場合は、MDの緩和率とTDの緩和率を乗じた値のことである。所定の温度として、熱収縮率の観点より100以上が好ましく、気孔率及び透過性の観点より135未満が好ましい。所定の緩和率としては、熱収縮率の観点より0.9以下が好ましく、0.8以下であることがさらに好ましい。また、しわ発生防止と気孔率及び透過性の観点より0.6以上であることが好ましい。緩和操作は、MD、TD両方向で行っても良いが、MD或いはTD片方だけの緩和操作でも、操作方向だけでなく操作と垂直方向についても、熱収縮率を低減することが可能である。

また、電子線照射、プラズマ照射、界面活性剤塗布、化学的改質などの表面処理を施すことも出来る。

【0030】

本発明で用いた各種物性は、以下の試験方法に基づいて測定した。

(1) 粘度平均分子量 M_v

A S T M - D 4 0 2 0 に基づき、デカリン溶媒における135での極限粘度[]を求め、ポリエチレンの M_v は次式により算出した。

$$[] = 6.77 \times 10^{-4} M_v^{0.67}$$

(2) 膜厚 (μm)

微多孔膜の断面SEM ($\times 3000$ 倍)により無作為に選ばれた20点から、膜厚B及び、セパレータ表面の片側から突出した粒子の平均高さAを測定した。

(3) 気孔率 (%)

10cm \times 10cm角の試料を微多孔膜から切り取り、その体積 (cm^3) と質量 (g) を求め、それらと膜密度 (g / cm^3) より、次式を用いて計算した。

10

20

30

40

50

気孔率 = (体積 - 質量 / 膜密度) / 体積 × 100

なお、膜密度は0.95と一定にして計算した。

【0031】

(4) 透気度 (sec)

JIS P-8117に準拠し、ガーレー式透気度計(東洋精器(株)製、G-B2(商標))により測定した。

(5) 突刺強度 (N/μm)

カトーテック製、KES-G5(商標)ハンディー圧縮試験器を用いて、針先端の曲率半径0.5mm、突刺速度2mm/secで、 23 ± 2 雰囲気下にて突刺試験を行うことにより、最大突刺荷重(N)を求めた。

10

【0032】

(6) 引張強度 (MPa)、引張伸度 (%)

JIS K7127に準拠し、島津製作所製の引張試験機、オートグラフAG-A型(商標)を用いて、MD及びTDサンプル(形状;幅10mm×長さ100mm)について測定した。また、サンプルはチャック間を50mmとし、サンプルの両端部(各25mm)の片面にセロハンテープ(日東電工包装システム(株)製、商品名:N.29)を貼ったものを用いた。更に、試験中のサンプル滑りを防止するために、引張試験機のチャック内側に、厚み1mmのフッ素ゴムを貼り付けた。

引張伸度(%)は、破断に至るまでの伸び量(mm)をチャック間距離(50mm)で除して、100を乗じることにより求めた。

20

引張強度(MPa)は、破断時の強度を、試験前のサンプル断面積で除することで求めた。なお、測定は、温度 23 ± 2 、チャック圧0.30MPa、引張速度200mm/分(チャック間距離を50mm確保できないサンプルにあっては、ひずみ速度400%/分)で行った。

【0033】

(7) 105 熱収縮率

MD方向に100mm、TD方向に100mmに切り取り、105のオープン中に1時間静置する。このとき、温風が直接サンプルにあたらないよう、2枚の紙にはさむ。オープンから取り出し冷却した後、長さ(mm)を測定し、以下の式にてMD及びTDの熱収縮率を算出する。

$$\text{MD熱収縮率}(\%) = (100 - \text{加熱後のMDの長さ}) / 100 \times 100$$

$$\text{TD熱収縮率}(\%) = (100 - \text{加熱後のTDの長さ}) / 100 \times 100$$

なお、MD/TD熱収縮率比においては、次式に従って算出した。(サンプル長が確保できないものに関しては、100mm×100mmに入る範囲で、可能な限り長いサンプル。)

30

【0034】

(8) 透気度変化率

サンプルを50mm×50mmに切り出し20枚重ねたのち、突出した粒子を含む、初期全体厚みの80%となるように55で5秒間、プレス機で圧縮し、プレス後の透気度を測定した。透気度変化率を、下記の式より算出した。プレス前後の透気度は、それぞれ20枚の平均値とした。

40

$$\text{透気度変化率}(\%) = (\text{プレス後の透気度} - \text{初期透気度}) / \text{初期透気度} \times 100$$

【0035】

(9) 電池評価

正極の作製: 活物質としてリチウムコバルト複合酸化物 LiCoO_2 を92.2重量%、導電剤としてリン片状グラファイトとアセチレンブラックをそれぞれ2.3重量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)3.2重量%をN-メチルピロリドン(NMP)中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを正極集電体となる厚さ20μmのアルミニウム箔の片面にダイコーターで塗付し、130で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形した。このとき、正極の活物質塗付量は 250 g/m^2 、活物質嵩

50

密度は 3.00 g/cm^3 になるようにする。これを幅約 40 mm に切断して帯状にした。

【0036】

負極の作製：活物質として人造グラファイト 96.9 重量%、バインダーとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩 1.4 重量%とスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス 1.7 重量%を精製水中に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを負極集電体となる厚さ $12 \mu\text{m}$ の銅箔の片面にダイコーターで塗付し、 120°C で3分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形した。このとき、負極の活物質塗付量は 106 g/m^2 、活物質嵩密度は 1.35 g/cm^3 になるようにした。これを幅約 40 mm に切断して帯状にした。

10

【0037】

非水電解液の調製：エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート = $1:2$ (体積比)の混合溶媒に、溶質として LiPF_6 を濃度 1.0 mol/l /リットルとなるように溶解させて調製した。

電池組立：上記の微多孔膜セパレータ、帯状正極及び帯状負極を、帯状負極、セパレータ、帯状正極、セパレータの順に重ねて渦巻状に複数回捲回することで電極板積層体を作製した。この電極板積層体を平板状にプレス後、アルミニウム製容器に収納し、正極集電体から導出したアルミニウム製リードを容器壁に、負極集電体から導出したニッケル製リードを容器蓋端子部に接続した。

【0038】

20

こうして作製されるリチウムイオン電池は、縦(厚み) 6.3 mm 、横 30 mm 、高さ 48 mm の大きさである。この電池を 25°C 雰囲気下、(0.5 C)の電流値で電池電圧 4.2 V まで充電し、さらに 4.2 V を保持するようにして電流値を絞り始めるという方法で、合計6時間電池作成後の最初の充電を行った。

この電池をオープン試験するため、充電後の電池を室温から 150°C まで $5^\circ/\text{分}$ で昇温し、 150°C で30分間放置した。発火しなかったものを評価良好とした。

【実施例】

【0039】

本発明を実施例に基づいて説明する。

【0040】

30

[実施例1]

M_v が 25 万のホモポリマーのポリエチレンを $70 \text{ wt}\%$ と、 M_v 300 万で平均粒子径が $150 \mu\text{m}$ のホモポリマーのポリエチレンを $30 \text{ wt}\%$ とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。得られた純ポリマー混合物 $99 \text{ wt}\%$ に酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を $1 \text{ wt}\%$ 添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また流動パラフィン (37.78°C における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

40

【0041】

溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が $70 \text{ wt}\%$ となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度 200°C であり、スクリー回転数 120 rpm 、吐出量 12 kg/h で行った。

続いて、溶融混練物を、T-ダイを経て表面温度 25°C に制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、厚み $2000 \mu\text{m}$ のゲルシートを得た。

次に、同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は、MD倍率 7.0 倍、TD倍率 6.4 倍、設定温度 120°C である。

【0042】

次に、メチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して流動パラ

50

フィンを出し除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去した。

次に、TDテンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は125で、TD緩和率は0.80とした。

セパレータの断面写真を観察したところ、一つの粒子がセパレータの表裏に貫通して突出した構造が確認された。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

電池評価の結果、いずれも良好な結果となった。

【0043】

[実施例2]

Mvが12万のエチレンプロピレンコポリマー(コモノマー:プレピレン。含有比0.6mol%)75wt%と、Mvが450万で平均粒子径が180 μ mのホモポリマーのポリエチレンを25wt%とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした。得られた純ポリマー混合物99wt%に酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を1wt%添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリマー等混合物を得た。得られたポリマー等混合物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また流動パラフィン(37.78における動粘度 $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。

【0044】

溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が70wt%となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度200であり、スクリー回転数120rpm、吐出量12kg/hで行った。

続いて、溶融混練物を、T-ダイを経て表面温度25に制御された冷却ロール上に押し出しキャストすることにより、厚み2000 μ mのゲルシートを得た。

次に、同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は、MD倍率7.0倍、TD倍率6.4倍、設定温度120である。

次に、メチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に十分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去した。

次に、TDテンターに導き、熱固定を行った。熱固定温度は120で、TD緩和率は0.80とした。セパレータの断面写真を観察したところ、一つの粒子がセパレータの表裏に貫通して突出した構造が確認された。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

電池評価の結果、いずれも良好な結果となった。

【0045】

[実施例3]

Mvが10万のホモポリマーのポリエチレンを70wt%と、Mvが250万で平均粒子径が150 μ mのホモポリマーのポリエチレンを20wt%と、Mvが40万で平均粒子径が200 μ mのホモポリマーのポリプロピレンを10wt%を用いた以外は、実施例1と同様に作製した。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。セパレータの断面写真を観察したところ、一つの粒子がセパレータの表裏に貫通して突出した構造が確認された。

電池評価の結果、いずれも良好な結果となった。

【0046】

[実施例4]

スクリー回転数を150rpmにした以外は、実施例3と同様に作製した。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。セパレータの断面写真を観察したところ、粒子がセパレータの片面からのみ突出した構造が確認された。

電池評価の結果、いずれも良好な結果となった。

【0047】

10

20

30

40

50

[実施例 5]

ポリエチレンとして、M_vが80万で、M_w/M_nが5.8、低分子量成分のM_vが5万、高分子量成分と低分子量成分の重量比が1:1のものを使用し、熱固定温度を123とした以外は、実施例1と同様に作製した。セパレータの断面写真を観察したところ、一つの粒子がセパレータの表裏に貫通して突出した構造が確認された。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

電池評価の結果、いずれも良好な結果となった。

【 0048 】

[実施例 6]

ポリエチレンとして、M_vが80万で、M_w/M_nが6.5、低分子量成分のM_vが3万、高分子量成分と低分子量成分の重量比が1:1であるポリエチレンを使用した以外は、実施例5と同様に作製した。セパレータの断面写真を観察したところ、一つの粒子がセパレータの表裏に貫通して突出した構造が確認された。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

電池評価の結果、いずれも良好な結果となった。

【 0049 】

[実施例 7]

スクリー回転数を150rpm、キャスト時の厚みを1600μmとする以外は、実施例5と同様に作製した。セパレータの断面写真を観察したところ、一つの粒子がセパレータの表裏に貫通して突出した構造が確認された。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

電池評価の結果、いずれも良好な結果となった。

【 0050 】

[実施例 8]

スクリー回転数を170rpm、キャスト時の厚みを1000μmとする以外は、実施例5と同様に作製した。セパレータの断面写真を観察したところ、一つの粒子がセパレータの表裏に貫通して突出した構造が確認された。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

電池評価の結果、いずれも良好な結果となった。

【 0051 】

[実施例 9]

M_vが25万のホモポリマーのポリエチレンを45wt%と、M_v70万のホモポリマーのポリエチレンを45wt%と、M_vが40万で平均粒径が200μmであるポリプロピレン10wt%を用いた以外は、実施例1と同様に作製した。セパレータの断面写真を観察したところ、一つの粒子がセパレータの表裏に貫通して突出した構造が確認された。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

電池評価の結果、いずれも良好な結果となった。

【 0052 】

[実施例 10]

M_vが25万のホモポリマーのポリエチレンを45wt%と、M_v70万のホモポリマーのポリエチレンを45wt%と、平均粒径を30μmに調整したポリエーテルエーテルケトン10wt%を用いた以外は、実施例1と同様に作製した。セパレータの断面写真を観察したところ、一つの粒子がセパレータの表裏に貫通して突出した構造が確認された。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

電池評価の結果、いずれも良好な結果となった。

【 0053 】

[比較例 1]

M_vが50万のホモポリマーのポリエチレンを18wt%と、M_v100万のホモポリマーのポリエチレンを36wt%と、平均粒径が35μmである炭酸カルシウム粉末46wt%を用いた以外は、実施例1と同様に行った。セパレータの断面写真を観察したとこ

10

20

30

40

50

る、一つの粒子がセパレータの表裏に貫通して突出した構造が確認された。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

電池評価の結果、オープン特性で良好な結果が得られず、強度も弱いものとなった。

【0054】

[比較例2]

M_vが50万のホモポリマーのポリエチレンを24wt%と、M_v100万のホモポリマーのポリエチレンを47wt%と、M_vが570万で平均粒子径が150μmであるホモポリマーのポリエチレン29wt%を用いた以外は、実施例1と同様に行った。セパレータの断面写真を観察したところ、一つの粒子がセパレータの表裏に貫通して突出した構造が確認された。

10

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

電池評価の結果、オープン特性で良好な結果が得られず、強度も弱いものとなった。

【0055】

[比較例3]

M_vが35万のホモポリマーのポリエチレンを70wt%と、M_v200万のホモポリマーのポリエチレンを20wt%と、平均粒径が4μmであるポリブチレンテレフタレート粉末10wt%を用いた以外は、実施例1と同様に行った。セパレータの断面写真を観察したところ、粒子がセパレータの表裏に突出した構造は確認されなかった。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

電池評価の結果、オープン特性の項目で良好な結果が得られず、圧縮後の透気度上昇率も高い値を示した。

20

【0056】

[比較例4]

M_vが60万で、M_w/M_nが50、低分子量成分のM_vが10万、高分子量成分と低分子量成分の重量比が1:1であるポリエチレンを使用し、スクリー回転数を240rpmとした以外は、実施例4と同様に作製した。セパレータの断面写真を観察したところ、粒子は確認されなかった。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

電池評価の結果、オープン特性の項目で良好な結果が得られず、圧縮後の透気度上昇率も高い値を示した。

30

【0057】

[比較例5]

M_vが25万であるポリエチレンを90wt%と、実施例10で用いたポリエーテルエーテルケトン10wt%使用し、同時二軸延伸温度を118とした以外は、実施例1と同様に作製した。セパレータの断面写真を観察したところ、一つの粒子がセパレータの表裏に貫通して突出した構造が確認された。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

電池評価の結果、オープン特性で良好な結果が得られなかった。

【0058】

[比較例6]

スクリー回転数を100rpmとする以外は、実施例7と同様に作製した。

得られた微多孔膜の物性を表1に示した。セパレータの断面写真を観察したところ、一つの粒子がセパレータの表裏に貫通して突出した構造が確認された。

40

電池評価の結果、オープン特性で良好な結果が得られず、強度も弱いものとなった。

【0059】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
膜厚(B)(μm)	20	20	20	20	20	20	16	10	20	20	20	20	20	20	20	16
気孔率(%)	41	42	40	39	42	43	43	42	41	41	40	41	39	40	39	43
透気度(s)	280	260	250	260	250	240	190	130	270	280	280	270	260	290	280	190
突刺強度(N)	4.8	4.5	4.4	4.3	5.2	5.1	4.2	2.7	4.8	4.2	3.7	3.9	4.3	5.0	4.5	3.1
突刺強度(N/ μm)	0.24	0.23	0.22	0.22	0.26	0.26	0.26	0.27	0.24	0.21	0.19	0.20	0.22	0.25	0.23	0.19
粒子の突出面	両側	両側	両側	片面	両側	両側	両側	両側	両側	両側	両側	両側	両側	なし	両側	両側
粒子の突出高さ(A)(μm)	4.2	4.1	4.4	4.8	2.8	3.6	2.0	1.4	4.8	4.6	7.0	7.0	0	0	5.0	7.0
A/B \times 100	21	21	22	24	14	18	13	14	24	23	35	35	0	0	25	44
MD引張(MPa)	110	100	105	105	120	125	130	95	105	95	80	95	100	110	110	95
TD引張(MPa)	100	90	95	100	110	105	105	95	95	90	75	85	90	100	105	85
MD伸び(%)	60	55	60	55	70	75	75	55	50	50	40	55	50	55	60	50
TD伸び(%)	110	110	110	110	120	115	120	95	90	85	65	80	90	100	90	70
MD熱収(%)	4	6	5	5	5	5	5	5	3	4	5	5	4	5	4	5
TD熱収(%)	1	3	2	2	2	2	2	1	2	1	2	3	2	2	1	2
電池オープン試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
初期透気度(s)	280	260	250	260	250	240	190	130	270	280	280	270	260	290	280	190
プレス後の透気度(s)	400	370	360	390	350	330	270	190	390	430	415	390	480	510	420	280
透気度変化率(%)	43	42	44	50	40	38	42	46	44	54	48	44	85	76	50	47

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

本発明は、物質の分離や選択透過分離膜、及び隔離材等に用いられている微多孔膜に関し、特にリチウムイオン電池などのセパレータとして好適に使用される。

フロントページの続き

(72)発明者 竹山 英伸

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 特開2003-217554(JP,A)

特開平11-106537(JP,A)

特開2000-260413(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/00-42

H01M 2/16

H01M 10/05