

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-144663

(P2012-144663A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 9/26 (2006.01)	CO8J 9/26 102	4F074
HO1M 2/16 (2006.01)	CO8J 9/26 CES	5H021
HO1M 10/0566 (2010.01)	HO1M 2/16 M	5H029
	HO1M 2/16 P	
	HO1M 10/00 111	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2011-5269 (P2011-5269)
 (22) 出願日 平成23年1月13日 (2011.1.13)

(71) 出願人 309002329
 旭化成イーマテリアルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

(74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸

(74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史

(74) 代理人 100117189
 弁理士 江口 昭彦

(74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦

(72) 発明者 大海 一洋
 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜

(57) 【要約】

【課題】優れた突刺強度を維持しながら、セパレータとして電池に使用したときに電池のレート特性を向上させることのできるポリオレフィン微多孔膜を提供する。

【解決手段】ポリオレフィン樹脂と無機粒子とを含む微多孔膜であって、前記無機粒子の一次粒子径が40nm以上200nm未満であり、かつ平均粒子径が0.05μm以上2.0μm以下であるポリオレフィン微多孔膜。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン樹脂と無機粒子とを含む微多孔膜であって、
前記無機粒子の平均一次粒子径が 40 nm 以上 200 nm 未満であり、
前記無機粒子の D50 平均粒子径が 0.05 μm 以上 2.0 μm 以下である、
ポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 2】

前記無機粒子は酸化亜鉛を主成分として含む、請求項 1 に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 3】

前記ポリオレフィン樹脂は高密度ポリエチレンを含む、請求項 1 又は 2 に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 4】

前記ポリオレフィン微多孔膜中のポリオレフィン樹脂の粘度平均分子量が 25 万以上 300 万以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 5】

前記ポリオレフィン樹脂と前記無機粒子との総量中に占める前記無機粒子の割合が 15 質量% 以上 85 質量% 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータ。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の蓄電デバイス用セパレータと、正極と、負極と、電解液とを含む蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法、並びに蓄電デバイス用セパレータ及び蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

微多孔膜は、様々な孔径、孔形状、孔数を有し、その特異な構造により発現され得る特性から幅広い分野に利用されている。例えば、リチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタなどの蓄電池には、正負極間の接触を防ぎ、イオンを透過させる機能を有するセパレータと呼ばれる電解液を保持した微多孔膜が正負極間に設けられている。

近年、リチウムイオン二次電池の性能競争激化に伴い、セパレータとして用いられるポリオレフィン微多孔膜に対する要求も厳しく、かつ多岐にわたりつつある。

【0003】

特許文献 1 には、微多孔膜に無機粉体を混ぜ込むことにより、正極及び負極間の直接のショート防止し、内部ショートが拡大しないようにしたセパレータが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許第 3831017 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 のような無機粉体を混ぜ込んだ微多孔膜においては、ポリオレフィン樹脂と無機粉体とを混練する工程で無機粉体同士が凝集しやすい。無機粉体が凝

10

20

30

40

50

集した混練物に高倍率の延伸を施すと、凝集物を起点として孔構造が粗大化し、さらには膜破断を起こしやすくなるため、高突刺強度を達成できない傾向にある。

【0006】

また、電池の性能競争激化に伴い、蓄電池において、良好なレート特性（高レート特性）を有することがより一層求められている。

【0007】

本発明は、優れた突刺強度を維持しながら、セパレータとして電池に使用したときに電池のレート特性を向上させることのできるポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法、並びにそのポリオレフィン微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータ、及びそのセパレータを備える蓄電デバイスを提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記事情に鑑み鋭意検討した結果、ポリオレフィン樹脂と無機粒子とを含む微多孔膜であって、ポリオレフィン樹脂と特定の一次粒子径と二次粒子径を有する無機粒子を用いるものが上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は以下の通りである。

ポリオレフィン樹脂と無機粒子とを含む微多孔膜であって、前記無機粒子の平均一次粒子径が40nm以上200nm未満であり、前記無機粒子のD50平均粒子径が0.05μm以上2.0μm以下である、ポリオレフィン微多孔膜。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、優れた突刺強度を維持しながら、セパレータとして電池に使用したときに電池のレート特性を向上させることのできるポリオレフィン微多孔膜、並びにそのポリオレフィン微多孔膜を含む蓄電デバイス用セパレータ、及びそのセパレータを備える蓄電デバイスを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「実施の形態」と略記する。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

30

【0012】

本実施の形態のポリオレフィン微多孔膜（以下、単に「微多孔膜」ともいう。）は、ポリオレフィン樹脂と無機粒子とを含むポリオレフィン樹脂組成物にて形成される。本実施の形態において用いられるポリオレフィン樹脂とは、オレフィン炭化水素を単量体成分として含む重合体をいい、例えば、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、及び1-オクテン等のモノマーを重合して得られる重合体（ホモ重合体や共重合体、多段重合体等）が挙げられる。なお、ポリオレフィン樹脂が、オレフィン炭化水素とそれ以外の共重合体である場合、オレフィン炭化水素の共重合割合は50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であってもよいし、90質量%以上であってもよい。これら重合体は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

40

【0013】

また、上記ポリオレフィン樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン（密度0.910g/cm³以上0.930g/cm³未満）、線状低密度ポリエチレン（密度0.910~0.940g/cm³）、中密度ポリエチレン（密度0.930g/cm³以上0.942g/cm³未満）、高密度ポリエチレン（密度0.942g/cm³以上）、超高分子量ポリエチレン（密度0.910~0.970g/cm³）、アイソタクティックポリプロピレン、アタクティックポリプロピレン、ポリブテン、エチレンプロピレンラバーが挙げられる。

50

【0014】

ここで、ポリオレフィン微多孔膜を電池セパレータとして用いる場合に、電池の高温保存特性を向上させる観点から、ポリオレフィン樹脂が高密度ポリエチレンを含むことが好ましい。高密度ポリエチレンのポリオレフィン樹脂中に占める割合は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、100質量%であってもよい。

【0015】

また、ポリオレフィン微多孔膜の耐熱性を向上させる観点から、ポリオレフィン樹脂はポリプロピレンを含むことが好ましい。ポリプロピレンのポリオレフィン樹脂中に占める割合は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。また、ポリプロピレンのポリオレフィン樹脂中に占める割合は、好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、特に好ましくは30質量%以下である。ポリプロピレンの割合を1質量%以上とすることは、ポリオレフィン微多孔膜の耐熱性を向上させる観点から好ましい。また、ポリプロピレンの割合を20質量%以上とすることは、延伸性をより良好にし、更に透気度の優れる微多孔膜を実現する観点から好ましい。一方、ポリプロピレンの割合を50質量%以下とすることは、延伸性をより良好にし、更に高突刺強度な微多孔膜を実現する観点から好ましい。

10

【0016】

上記ポリオレフィン樹脂の粘度平均分子量（なお、複数のポリオレフィン樹脂が用いられる場合には、各々のポリオレフィン樹脂について測定される値を意味する。）は、好ましくは25万以上、より好ましくは50万以上、より好ましくは70万以上、より好ましくは100万以上であり、好ましくは300万以下、より好ましくは250万以下である。当該粘度平均分子量を25万以上とすることは、ポリオレフィン樹脂組成物を溶融成形する際にメルトテンションを高く維持し良好な成形性を確保する観点、並びに、ポリオレフィン樹脂の分子に対して十分な絡み合いを付与し微多孔膜の強度を高める観点から好ましい。また、ポリオレフィン樹脂組成物を溶融混練して押出しする際の負荷を上昇させ、無機粒子の分散性を向上させる（品質の良い微多孔膜を実現する）観点からも好ましい。一方、粘度平均分子量を300万以下とすることは、ポリオレフィン樹脂組成物の均一な溶融混練を実現し、そのシートの成形性、特に厚み安定性を向上させる観点から好ましい。

20

30

【0017】

本実施の形態において、無機粒子の材料に限定はなく、例えば、酸化亜鉛、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、などの酸化物系セラミックス、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、チタン酸カリウム、タルク、カオリンクレー、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、ゼオライト等のセラミックス、ガラス繊維が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

無機粒子の材料としては、酸化亜鉛を主成分として含むものが好ましい。ここで、「酸化亜鉛を主成分とする」とは、無機粒子中に占める酸化亜鉛の割合が30質量%以上であることを意味する。酸化亜鉛の無機粒子中に占める割合は、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上であり、100質量%であってもよい。

40

【0018】

無機粒子が酸化亜鉛を含むと、高温における保存特性（容量維持率）、電気化学的安定性が向上するため好ましい。酸化亜鉛を主成分として含む無機粒子は、市販品又は天然に存在するもの入手、あるいは常法により合成することができるが、中でも、粒径、形状を制御しやすく、電気化学素子に悪影響するイオン性不純物の量をコントロールできる合成酸化亜鉛がさらに望ましい。市販の酸化亜鉛を主成分として含む無機粒子としては、例えば、ハクスイテック社製「ZINCOX SUPER F-3」などのZINCOX SUPERシリーズ、杭州万景新材料有限公司社製「HTZn-01A」などのHT-Z

50

nシリーズが挙げられる。

【0019】

本実施の形態に係る無機粒子は、その平均一次粒子径が40nm以上であると好ましく、45nm以上であるとより好ましく、50nm以上であると特に好ましい。また、その平均一次粒子径は200nm未満であると好ましく、180nm以下であるとより好ましく、150nm以下であると更に好ましく、120nm以下であると特に好ましい。ここで、微多孔膜の表面を走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡を用いて目視で観察し、任意に抽出した50個の一次粒子の粒子径の平均を平均一次粒子径とした。

なお、本実施の形態において、一次粒子の粒子径は、二軸平均径、すなわち、短径と長径の平均値であり、短径、長径とは、それぞれ、粒子に外接する面積が最小となる外接長方形の短辺、長辺である。

無機粒子の平均一次粒子径がこのような範囲にあり、かつ、平均二次粒子径(D50平均粒子径)が後述するような範囲にあると、無機粒子を含むポリオレフィン微多孔膜の強度(突刺強度)が高まり、これをセパレータとして用いた電池の安全性が向上する。また、これをセパレータとして用いた電池のレート特性も高くなる。

平均一次粒子径が40nm以上、200nm未満とすることは、無機粒子の取り扱いの観点、及び微多孔膜中での無機粒子の分散性を向上させる観点から好ましい。ここで、無機粒子の分散性を向上させると、膜に高倍率の延伸を施した際のマクロポイドの発生を抑制出来る傾向にあり、これにより微多孔膜の突刺強度が高まり、電池のレート特性が高くなると推測される。

【0020】

本実施の形態に係る無機粒子の平均二次粒子径(D50平均粒子径)は、0.05μm以上であると好ましく、0.1μm以上であるとより好ましく、0.3μm以上であると更に好ましく、0.4μm以上であると特に好ましい。また、その平均二次粒子径は2.0μm以下であると好ましく、1.7μm以下(未満)であるとより好ましく、1.5μm以下(未満)であるとさらに好ましく、1.2μm以下(未満)であるととりわけ好ましく、1.0μm以下(未満)であると特に好ましい。

ここで、粒径分布において、累積頻度が50%となる粒径をD50平均粒子径(体積平均粒子径)とした。

無機粒子のD50平均粒子径を0.05μm以上、2.0μm以下とすることは、無機粒子の取り扱いの観点、及び微多孔膜中での無機粒子の分散性を向上させる観点から好ましい。ここで、無機粒子の分散性を向上させると、膜に高倍率の延伸を施した際のマクロポイドの発生を抑制出来る傾向にあり、これにより微多孔膜の突刺強度が高まり、電池のレート特性が高くなると推測される。

【0021】

本実施の形態に係るポリオレフィン樹脂組成物において、上記ポリオレフィン樹脂と上記無機粒子の総量中に占める上記無機粒子の割合は、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上であり、また、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下である。当該割合を15質量%以上とすることは、高レート特性を向上させる観点やポリオレフィン微多孔膜の透気度を低くして透過性を向上させる観点から好ましい。一方、当該割合を85質量%以下とすることは、高強度を発現させる観点から好ましい。

【0022】

上記ポリオレフィン樹脂組成物には必要に応じて、フェノール系、リン系、イオウ系等の酸化防止剤；ステアリン酸カルシウム及び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、各種添加剤を混合してもよい。そのような添加剤の、ポリオレフィン樹脂組成物への配合量は、ポリオレフィン樹脂100質量部に対して好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.3質量部以上であり、通常10質量部以下、好ましくは5質量部以下である。

【0023】

10

20

30

40

50

本実施の形態のポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、例えば、下記(1)~(5)の各工程を含む製造方法を用いることができる。

(1) ポリオレフィン樹脂と、無機粒子と、可塑剤とを含む混合物を溶融混練して混練物を得る混練工程、

(2) 上記混練工程の後、上記混練物をシート状に成形してシート状成形体を得る成形工程、

(3) 上記成形工程の後、上記シート状成形体を好ましくは20倍以上200倍以下の面倍率で延伸し、上記シート状成形体の加工物である延伸物を形成する延伸工程、

(4) 上記延伸工程の後、上記延伸物から可塑剤を抽出して多孔体を形成する多孔体形成工程、

(5) 上記多孔体形成工程の後、上記多孔体に対し、上記ポリオレフィン樹脂の融点以上、(ポリオレフィン樹脂の融点+40)以下の温度条件で熱処理を行う熱処理工程。

【0024】

上記(1)の工程で用いられる可塑剤は、ポリオレフィン樹脂と混合した際にポリオレフィン樹脂の融点以上において均一溶液を形成し得る不揮発性溶媒であることが好ましい。また、可塑剤は常温において液体であることが好ましい。可塑剤としては、例えば、流動パラフィン及びパラフィンワックス等の炭化水素類；フタル酸ジエチルヘキシル及びフタル酸ジブチル等のエステル類；オレイルアルコール及びステアリルアルコール等の高級アルコール類が挙げられる。

【0025】

特にポリオレフィン樹脂にポリエチレンが含まれる場合、可塑剤として流動パラフィンを用いることは、ポリオレフィン樹脂と可塑剤との界面剥離を抑制し、均一な延伸を実施する観点、及び高突刺強度を実現する観点から好ましい。また、可塑剤としてフタル酸ジ-2-エチルヘキシルを用いることは、混練物を溶融押出しする際の負荷を上昇させ、無機粒子の分散性を向上させる(品質の良い微多孔膜を実現する)観点から好ましい。

【0026】

上記(1)の工程の混合物において、ポリオレフィン樹脂と無機粒子と可塑剤との総量中に占める無機粒子の割合が5質量%以上であると好ましく、10質量%以上であるとより好ましく、15質量%以上であると更に好ましく、45質量%以下であると好ましく、40質量%以下であるとより好ましく、35質量%以下であると更に好ましい。その割合が5質量%以上であることにより、ポリオレフィン樹脂を含有する微多孔膜において耐熱性に優れるという効果を得やすい傾向にある。一方、その割合が45質量%以下であることにより、高強度が得られるという効果を得やすい傾向にある。また電池用セパレータとして使用した際に、高温保存時の容量低下が起こり難く、信頼性に優れる。特に、30質量%以下である場合、当該傾向が顕著となり好ましい。

【0027】

上記可塑剤の上記混練物中に占める割合は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上であり、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下である。当該割合を80質量%以下とすることは、溶融成形時のメルトテンションを高く維持し、成形性を確保する観点から好ましい。一方、当該割合を30質量%以上とすることは、成形性を確保する観点、及び、ポリオレフィンの結晶領域におけるラメラ晶を効率よく引き伸ばす観点から好ましい。ここで、ラメラ晶が効率よく引き伸ばされることは、ポリオレフィン鎖の切断が生じずにポリオレフィン鎖が効率よく引き伸ばされることを意味し、均一かつ微細な孔構造の形成や、ポリオレフィン微多孔膜の強度及び結晶化度の向上に寄与し得る。

【0028】

ポリオレフィン樹脂と無機粒子と可塑剤とを混練する方法としては、例えば、以下の(a)及び(b)の方法が挙げられる。

(a) ポリオレフィン樹脂と無機粒子とを押出機、ニーダー等の樹脂混練装置に投入し、樹脂を加熱溶融してそれらを混練しながら更に可塑剤を導入し混練する方法。

10

20

30

40

50

(b) 予めポリオレフィン樹脂と無機粒子と可塑剤とを、ヘンシェルミキサー等を用い所定の割合で予備的に混練する工程を経て、それらの混練物を押出機に投入し、樹脂を加熱溶融させながら更に可塑剤を導入し混練する方法。

【0029】

上記(b)の方法における予備混練に際しては、無機粒子の分散性を向上させ、高倍率の延伸を破膜することなく実施する観点から、ポリオレフィン樹脂及び無機粒子に対し、下記式(A)で表される条件を満足する量の可塑剤を配合して予備的に混練することが好ましい。

$$0.2 \quad (\text{可塑剤質量} / \text{無機粒子質量}) \quad 1.2 \quad (\text{A})$$

【0030】

上記(2)の工程は、例えば、上記混練物をTダイ等を介してシート状に押し出し、熱伝導体に接触させて冷却固化させる工程である。当該熱伝導体としては、金属、水、空気、又は可塑剤自身を使用できる。また、冷却固化をロール間で挟み込むことにより行うことは、シート状成形体の膜強度を増加させる観点、並びにシート状成形体の表面平滑性を向上させる観点から好ましい。

【0031】

上記(3)の工程における延伸方法としては、例えば、二軸延伸(同時二軸延伸、逐次二軸延伸)、多段延伸、多数回延伸等の方法が挙げられる。中でも、同時二軸延伸を採用することは、ポリオレフィン微多孔膜の突刺強度向上及び膜厚均一化の観点から好ましい。

【0032】

また、上記(3)の工程における面倍率は、好ましくは20倍以上、より好ましくは25倍以上であり、好ましくは200倍以下、より好ましくは100倍以下、更に好ましくは50倍以下である。当該面倍率を20倍以上とすることは、ポリオレフィン樹脂と無機粒子との界面を密着させ、ポリオレフィン微多孔膜の局所的かつ微小領域での耐圧縮特性を向上させる観点から好ましい。

【0033】

上記(3)の工程における延伸温度は、ポリオレフィン樹脂の融点を基準温度として、好ましくは(融点 - 50)以上、より好ましくは(融点 - 30)以上、更に好ましくは(融点 - 20)以上であり、好ましくは(融点 - 2)以下、より好ましくは(融点 - 3)以下である。延伸温度を(融点 - 50)以上とすることは、ポリオレフィン樹脂と無機粒子との界面、又はポリオレフィン樹脂と可塑剤との界面を良好に密着させ、ポリオレフィン微多孔膜の局所的かつ微小領域での耐圧縮特性を向上させる観点から好ましい。例えば、ポリオレフィン樹脂として高密度ポリエチレンを用いた場合、延伸温度は115以上132以下が好適である。ポリオレフィン樹脂として複数のポリオレフィンを混合して用いた場合、その融解熱量が大きい方のポリオレフィンの融点を基準とすることができる。

【0034】

上記(4)の工程は、ポリオレフィン微多孔膜の突刺強度を向上させる観点から、上記(3)の工程の後に行うことが好ましい。抽出方法としては、上記可塑剤の溶剤に対して上記延伸物を浸漬する方法が挙げられる。なお、抽出後の微多孔膜中の可塑剤残存量を1質量%未満にすることが好ましい。

【0035】

上記(5)の工程は、熱固定、及び/又は熱緩和を行う工程であることが好ましい。ここで、(5)の工程における延伸倍率は、面倍率として好ましくは4倍未満、より好ましくは3倍未満である。面倍率を4倍未満とすることは、微多孔膜においてマクロポイドの発生や突刺強度低下を抑制する観点から好ましい。また、熱処理温度は、ポリオレフィン樹脂の融点を基準として、好ましくは(融点 + 40)以下、より好ましくは(融点 + 30)以下であり、融点以上である。熱処理温度を融点以上とすることは、膜の破れ等の発生を抑制する観点から好適である。一方、熱処理温度を(融点 + 40)以下とするこ

10

20

30

40

50

とは、ポリオレフィン樹脂の収縮を抑制し、ポリオレフィン微多孔膜の熱収縮率を低減する観点から好適である。

【0036】

なお、上記(5)の工程の後、得られたポリオレフィン微多孔膜に対して後処理を施してもよい。このような後処理としては、例えば、界面活性剤等による親水化処理、電離性放射線等による架橋処理が挙げられる。

【0037】

本実施の形態のポリオレフィン微多孔膜について、その突刺強度は、好ましくは1.0 N/20 μm(膜厚)以上、より好ましくは1.2 N/20 μm以上であり、更に好ましくは1.3 N/20 μm以上であり、好ましくは20.0 N/20 μm以下、より好ましくは15.0 N/20 μm以下、更に好ましくは10.0 N/20 μm以下である。突刺強度を1.0 N/20 μm以上とすることは、電池捲回時における脱落した活物質等による破膜を抑制する観点から好ましい。また、充放電に伴う電極の膨張収縮によって短絡する懸念を抑制し得る観点からも好ましい。一方、突刺強度を20.0 N/20 μm以下とすることは、加熱時の配向緩和による幅収縮を低減できる観点から好ましい。なお、上記突刺強度は、ポリエチレン分子量、ポリオレフィン樹脂の割合、及び、上記(3)の工程における延伸温度、延伸倍率を調整する方法等により調節可能である。

【0038】

上記微多孔膜の気孔率は、好ましくは50%以上、より好ましくは55%以上であり、好ましくは90%以下、より好ましくは85%以下である。気孔率を50%以上とすることは、微多孔膜をリチウムイオン二次電池等の蓄電システムに用いた際に出力を確保する観点から好適である。一方、気孔率を90%以下とすることは、高い突刺強度を確保する観点から好ましい。なお、上記気孔率は、前記(3)の工程における延伸温度、延伸倍率を調整する及び/または、前記(5)の熱固定及び熱緩和工程の温度、倍率を調整する方法等により調節可能である。

【0039】

上記微多孔膜の最終的な膜厚は、好ましくは2 μm以上、より好ましくは5 μm以上であり、好ましくは100 μm以下、より好ましくは60 μm以下、更に好ましくは50 μm以下である。膜厚を2 μm以上とすることは、微多孔膜の機械強度を向上させる観点から好適である。一方、微多孔膜の膜厚を100 μm以下とすることは、セパレータとして用いた場合に電池内部での占有体積が減るため、電池の高容量化の点において有利となる傾向があるので好ましい。

【0040】

上記微多孔膜の透気度は20 μm換算で、好ましくは10秒以上、より好ましくは20秒以上であり、好ましくは1000秒以下、より好ましくは500秒以下、更に好ましくは300秒以下である。透気度を10秒以上とすることは、蓄電デバイスの自己放電を抑制する観点から好適である。一方、透気度を1000秒以下とすることは、良好な充放電特性が得る観点から好ましい。

なお、上記透気度は、上記(5)の熱処理工程の温度、倍率を調整する方法等により調節可能である。

【0041】

本実施の形態の蓄電デバイス用セパレータは上記微多孔膜を含むものであれば特に限定されず、上記微多孔膜は、特に非水電解液を用いるような蓄電デバイス用セパレータとして有用である。また、本実施の形態の蓄電デバイスは、上述の蓄電デバイス用セパレータを備えるものであれば特に限定されず、そのセパレータと、正極と、負極と、電解液とを含む。これらの蓄電デバイス用セパレータ及び蓄電デバイスは、上記微多孔膜を用いる他は、従来構成と同様であってもよい。

【0042】

上記蓄電デバイスは、例えば、上記微多孔膜を幅10~500 mm、好ましくは80~500 mm、長さ200~4000 m、好ましくは1000~4000 m、の縦長形状の

10

20

30

40

50

セパレータとして作製し、当該セパレータを、正極 - セパレータ - 負極 - セパレータ、又は、負極 - セパレータ - 正極 - セパレータの順で重ね、円又は扁平な渦巻状に巻回して巻回体を得、当該巻回体を電池缶内に収納し、更に電解液を注入することにより製造することができる。なお、上記蓄電デバイスは、正極 - セパレータ - 負極 - セパレータ、又は負極 - セパレータ - 正極 - セパレータの順に平板状に積層し、袋状のフィルムでラミネートし、電解液を注入する工程を経て製造することもできる。

【0043】

本実施の形態の蓄電デバイスは高出力、長期信頼性に優れるので、電気自動車やハイブリッド自動車用として、特に有用である。

【0044】

なお、上述した各種パラメータについては、特に記載のない限り、後述する実施例における測定方法に準じて測定される。

【実施例】

【0045】

次に、実施例及び比較例を挙げて本実施の形態をより具体的に説明するが、本実施の形態はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各物性、特性は以下の方法により測定した。

【0046】

(1) 平均一次粒子径 (結晶径)

走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡により、微多孔膜の表面の粒子を目視で観察して、任意に抽出した50個の一次粒子の粒子径の平均を平均一次粒子径とした。

なお、粒子径は、二軸平均径、すなわち、短径と長径の平均値とした。ここで、短径、長径とは、それぞれ、粒子に外接する面積が最小となる外接長方形の短辺、長辺である。

【0047】

(2) D50平均粒子径

50mlのポリ容器に無機粒子10質量部を精製水20質量部に加え、分散剤ディスパーサント5468(サンプロコ社製、ポリカルボン酸アンモニウム)を0.025質量部添加して蓋を閉めてから手で良く振って分散させた後に、粒度分布測定装置(日機装(株)製マイクロトラックMT3300II、レーザー回折・散乱法)を用いて粒径分布を測定し、累積頻度が50体積%となる粒径をD50平均粒子径とした。

【0048】

(3) 粘度平均分子量(Mv)

ポリエチレンの粘度平均分子量は、溶剤としてデカリンを用い、測定温度135で測定し、粘度[]から次式により算出した。

$$[] = 6.77 \times 10^{-4} Mv^{0.67} \text{ (Chiangの式)}$$

また、ポリプロピレンについては、次式によりMvを算出した。

$$[] = 1.10 \times 10^{-4} Mv^{0.80}$$

【0049】

(4) 膜厚(μm)

東洋精機製の微小測厚器、KBM(商標)を用いて室温23で微多孔膜の膜厚を測定した。

【0050】

(5) 気孔率(%)

10cm×10cm角の試料を微多孔膜から切り取り、その体積(cm³)と質量(g)を求め、それらと膜密度(g/cm³)より、次式を用いて計算した。

$$\text{気孔率}(\%) = (\text{体積} - \text{質量} / \text{混合組成物の密度}) / \text{体積} \times 100$$

なお、膜密度(混合組成物の密度)は、用いたポリオレフィン樹脂及び無機粒子の各々の密度並びに混合比より計算で求められる値を用いた。

【0051】

10

20

30

40

50

(6) 透気度 (sec)

JIS P-8117に準拠し、東洋精器(株)製のガーレー式透気度計、G-B2(商標)により、微多孔膜の透気度を測定した。

【0052】

(7) 突刺強度 (N)

カトーテック製のハンディー圧縮試験器KES-G5(商標)を用いて、開口部の直径11.3mmの試料ホルダーで微多孔膜を固定した。次に固定された微多孔膜の中央部を、針先端の曲率半径0.5mm、突刺速度2mm/secで、25 雰囲気下にて突刺試験を行うことにより、最大突刺荷重として生の突刺強度(N)を得た。

【0053】

(8) 電池特性

a. 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LiPF₆を濃度1.0mol/リットルとなるように溶解させて非水電解液を調製した。

b. 正極の作製

活物質としてリチウムコバルト複合酸化物LiCoO₂を92.2質量%、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質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)3.2質量%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両面にダイコーターで塗付し、130 で3分間乾燥した後、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250g/m²、活物質嵩密度は3.00g/cm³になるようにした。これを電池幅に合わせて切断して帯状にして正極を得た。

c. 負極の作製

活物質として人造グラファイト96.9質量%、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質量%とスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス1.7質量%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12μmの銅箔の両面にダイコーターで塗付し、120 で3分間乾燥した後、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106g/m²、活物質嵩密度は1.35g/cm³になるようにした。これを電池幅に合わせて切断して帯状にして負極を得た。

d. 電池組立

幅約42mmに切断した帯状ポリオレフィン微多孔膜(セパレータ)と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した後、平板状にプレスを行うことによって電極板積層体を作製した。その電極板積層体を蓋を備える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上記容器の蓋にある端子部にそれぞれ接続した。さらにこの容器内に上述の非水電解液を注入し封口して電池を得た。

e. レート特性

各セルにおける6.0mA(1C)放電時の放電容量を100%とし、18.0mA(3C)放電時の放電容量をレート特性として評価した(下記式参照)。充放電は充放電装置(型式HJ-201BS、北斗電工社製)を用いて以下の順序で実施した。すなわち、(CH1)6.0mA充電、(DC1)6.0mA放電、(CH2)6.0mA充電、(DC2)6.0mA放電、(CH3)6.0mA充電、(DC3)18.0mA放電、(CH4)6.0mA充電、(DC4)6.0mA放電の順序で実施した。

指定値の電流値で電池電圧4.2Vまで充電し、その電圧に到達後4.2Vを保持するようにして電流値を指定値から絞り始めるという方法で、合計3時間充電した。また、指定値の電流値で電池電圧3.0Vまで放電した。各セルにおける3C放電時の放電容量を

10

20

30

40

50

比較した。

レート特性 (%) = (DC3) 放電容量 / (DC1) 放電容量 × 100

【0054】

実施例で用いた無機粒子の各種物性を表1にまとめた。

【表 1】

無機粒子	ZnO-1	ベーマイト粒子 (Al ₂ O ₃ ・H ₂ O)	ZnO-2	ZnO-3	SiO ₂	ZnO-4	ZnO-5	ZnO-6	ZnO-7
	平均一次粒子径 nm	100	100	50	40	15	15	30	20
D50平均粒子径 μm	0.44	0.98	0.38	0.45	0.16	1.97	0.92	3.40	2.20

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

50

また、その他の原料については以下の通りである。

U H 8 5 0 (商標) : M v 2 0 0 万の超高分子量ポリエチレン、旭化成ケミカルズ(株)製

S H 8 0 0 (商標) : M v 2 7 万の高密度ポリエチレン、旭化成ケミカルズ(株)製

L P : 流動パラフィン(スモイル P - 3 5 0 P (商標)、松村石油研究所製)

【 0 0 5 6 】

[実施例 1]

表 2 に示す配合量のポリオレフィン、無機粒子、可塑剤として流動パラフィン「スモイル P - 3 5 0 P」(商標、(株)松村石油研究所製)を 1 2 質量部、及び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 0 . 2 4 質量部、滑剤としてステアリン酸カルシウムを 0 . 2 4 質量部の割合で含む混合物を、ヘンシェルミキサーにて予備的に混合(予備混練)した。得られた予備混合物(予備混練物)をフィーダーにより二軸同方向スクリー式押出機のフィーダ口に供給し、表 2 に示す配合量となるように流動パラフィンを二軸押出機シリンダーにサイドフィードして熔融混練した。熔融混練条件を、設定温度 1 8 0 、スクリー回転数 1 0 0 r p m、吐出量 1 6 k g / 時間に設定して、予備混合物を熔融混練し、熔融混練物を得た。

続いて、得られた熔融混練物を T ダイを経て表面温度 4 0 に制御された冷却ロール間に押し出し、厚み 1 5 0 0 μ m のシート状のポリオレフィン組成物を得た。

次に、連続して同時二軸テンターへ導き、縦方向に 7 倍、横方向に 6 . 1 倍に同時二軸延伸を行った。この時、同時二軸テンターの設定温度は 1 2 2 であった。

次に塩化メチレン槽に導き、十分に塩化メチレンに浸漬して流動パラフィンを抽出除去した。その後塩化メチレンの乾燥を行い、三次元網目構造の多孔シートを得た。

得られた多孔シートを、さらに横テンターに導き横方向に 2 倍延伸した後、最終出口で 1 . 8 倍となるように 1 0 % 緩和して(熱緩和)、得られた微多孔膜に対して巻取りを行った。横方向への延伸時の設定温度は 1 2 0 、熱緩和時の設定温度は 1 2 5 であった。原料、製造条件及び膜特性を表 2 に示す。

なお、得られた微多孔膜は膜厚が安定しており、1 0 0 0 m 巻きが可能であった。

【 0 0 5 7 】

[実施例 2]

表 2 に示す配合量のポリオレフィン、無機粒子、及び可塑剤として流動パラフィン(松村石油研究所製:スモイル P - 3 5 0 P、略称 L P)を 1 5 0 質量部、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 0 . 1 8 質量部、滑剤としてステアリン酸カルシウムを 0 . 1 8 質量部の割合で含む混合物を、東洋精機製作所社製プラストミルを用いて熔融混練した。熔融混練は、プラストミルの温度を 2 0 0 、回転数を 5 0 r p m に設定して 1 0 分間行った。

熔融した混練物をプラストミルから取り出して冷却し、得られた固化物をポリイミドフィルムを介して金属板の間に挟み、2 0 0 に設定した熱プレス機を用い 1 0 M P a で圧縮し、厚さ 1 0 0 0 μ m のシートを作製した。

得られたシートに対して、岩本製作所社製二軸延伸機を用いて、1 2 0 で縦方向に 7 倍、横方向に 7 倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸シートを、ステンレスの枠でその四方を固定した状態で、塩化メチレンに浸漬して可塑剤を除去した後、室温で乾燥して塩化メチレンを除去して微多孔膜を得た。その微多孔膜について各種特性を評価した。原料、製造条件及び膜特性を表 2 に示す。

【 0 0 5 8 】

[実施例 3、5、8、比較例 3、4、6、7]

表 2 に示す条件以外は実施例 2 と同様にして微多孔膜を得た。

【 0 0 5 9 】

[実施例 4、6、7、比較例 1、2、5]

表 2 に示す条件以外は実施例 1 と同様にして微多孔膜を得た。

【 0 0 6 0 】

実施例及び比較例で使用了原料、採用した製造条件、得られた微多孔膜の膜特性、電池特性を表 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

【表 2】

配合(質量部)		単位	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	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	
配合量	ポリオレフィン樹脂		32	23	24	20	20	30	20	15	30	32	32	23	20	30	15	
	無機粒子 ¹⁾		48	37	36	30	30	20	30	22	70	48	48	37	30	20	22	
	ベーマイト粒子		20	40	40	50												
	ZnO-1																	
	ZnO-2						50	50	63									
	ZnO-3								50									
	シリカ粒子											20		40				
	ZnO-4																	
	ZnO-5														50			
	ZnO-6																	
ZnO-7																	63	
可塑剤	LP		213	150	150	133	150	133	133	150	210	194	150	150	133	150	150	
条件	延伸1	倍率	7X 6.1	7 X 7	7 X 7	7X 6.1	7 X 7	7X 6.1	7X 6.1	7 X 7	7 X 6.1	7X 6.1	7 X 7	7 X 7	7 X 7	7 X 7	7 X 7	
		温度	122°C	120°C	120°C	125°C	115°C	123°C	123°C	115	120	123°C	123°C	120°C	124°C	120°C	120°C	
	延伸2	倍率	2	—	—	1.8	—	1.8	2.0	—	1.6	1.5	—	—	1.8	—	—	
		温度	120	—	—	127°C	—	130°C	127°C	—	127	132°C	—	—	127°C	—	—	
	熱緩和	緩和率	10	—	—	11	—	11	10	—	13	7	—	—	11	—	—	
		温度	125	—	—	132°C	—	135°C	132°C	—	131	137°C	—	—	132°C	—	—	
	特性	微多孔膜特性	膜厚	19	23	31	20	32	22	20	21	20	21	22	27	21	32	22
			気孔率	64	61	65	66	68	68	62	71	45	64	62	69	62	72	74
			透気度	90	145	205	70	234	81	94	95	227	202	175	132	91	178	72
			透気度/20μm	97	126	132	71	145	75	95	90	227	192	159	98	88	112	65
		突刺強度	4.9	3.4	4.4	4.5	6.0	5.8	4.4	2.7	5.3	4.8	4.5	3.6	4.5	4.4	1.6	
		突刺強度/20μm	5.3	3.0	2.8	4.5	3.7	5.3	4.5	2.6	5.3	4.6	4.1	2.7	4.3	2.8	1.5	
		120°C熱収縮率(MD)	27	19	0	(12.8)	29	10	10	30	0	7	0	0	(9.7)	27	29	
		120°C熱収縮率(TD)	33	19	0	(26.2)	29	27	27	27	0	15	0	0	(21.1)	28	31	
		130°C熱収縮率(MD)	35	26	0	(28.6)	33	24	22	32	24	17	0	0	(22.7)	32	28	
		130°C熱収縮率(TD)	42	26	0	(40.2)	34	38	28	31	25	21	0	0	(38.7)	33	28	
電池特性	動摩係数	MD方向	0.85			0.5	(0.48)	0.5	0.3		0.23	0.6			0.2			
	動摩係数	TD方向	0.68			0.5	(0.37)	0.4	0.3		0.23	0.6			0.3			
	耐電圧AV	kV	1.4		(1.4)	(1.13)	(0.94)	0.9	0.3			0.0			0.1			
	耐電圧Max	kV	1.9		(1.6)	(1.66)	(1.83)	1.8	0.5			0.0			0.3			
	耐電圧Min	kV	0.3		(0.8)	(0.77)	(0.44)	0.4	0.0			0.0			0.0			
	レート特性(3C)	%	47	38	37	59	47	58	50	53	24	30	35	36	46	44	52	
容量維持率	%	91	93	91	94	92	94	92	92	80	85	89	91	90	89	90		

10

20

30

40

(1) 実施例1と比較例1、2、実施例2、3と比較例4、実施例4、6、7と比較例5、実施例5と比較例6、実施例8と比較例7の比較から、無機粒子として本実施の形態の範囲の平均一次粒子径及びD50平均粒子径を有するものを用いた微多孔膜は、本実施の形態の範囲外の平均一次粒子径、D50平均粒子径を有するものを用いたものと比較して、高い突刺強度を有していることが確認できた。そのため、実施例の微多孔膜は、対応する比較例の微多孔膜と比較して、製膜性及び捲回性が良好であった。また、本実施の形態の範囲の平均一次粒子径及びD50平均粒子径を有するものを用いた微多孔膜をセパレータとして用いると、電池のレート特性が高くなることも確認できた。

さらに、

(2) 無機粒子の含有量が同じものどうしを比較した場合、酸化亜鉛無機粒子を含む実施例2の微多孔膜は、ベーマイト無機粒子を含む実施例3に比して、レート特性及び突刺強度が高かった。

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明によれば、優れた突刺強度を維持しながら、セパレータとして電池に使用したときに電池のレート特性を向上させることのできるポリオレフィン微多孔膜が提供される。当該ポリオレフィン微多孔膜は、安全性および信頼性に優れた非水電解液電池等の蓄電池用セパレータとして、或いは、燃料電池の一構成部品、加湿膜、ろ過膜等として好適に利用できる。特に、電気自動車やハイブリッド自動車用の電池分野において有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA17 AA18 AA98 AC21 AG01 CA03 CB03 CB16 CB37 CC22X
DA49
5H021 CC03 EE04 EE21 EE22 EE23 HH01 HH03 HH07
5H029 AJ01 AK03 AL07 AM03 AM05 DJ04 DJ14 EJ03 EJ12