

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4573284号
(P4573284)

(45) 発行日 平成22年11月4日(2010.11.4)

(24) 登録日 平成22年8月27日(2010.8.27)

(51) Int.Cl.

F 1

C08J	9/26	(2006.01)	C08J	9/26	C E S
H01M	2/16	(2006.01)	H01M	2/16	P
H01M	10/05	(2010.01)	H01M	10/40	Z
C08L	23/06	(2006.01)	C08L	23/06	

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2000-281111 (P2000-281111)
(22) 出願日	平成12年9月18日 (2000.9.18)
(65) 公開番号	特開2002-88188 (P2002-88188A)
(43) 公開日	平成14年3月27日 (2002.3.27)
審査請求日	平成19年9月10日 (2007.9.10)

(73) 特許権者	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	近藤 孝彦 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリエチレン微多孔膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

気孔率40～60%、突き刺し強度300～1500g(厚さ25μm換算)、平均孔径0.1～0.3μm、孔径分布指数が1.40～2.2、電気抵抗が0.4～1.0cm²であることを特徴とするポリエチレン微多孔膜。

【請求項2】

電気抵抗が0.4～0.9cm²であることを特徴とする請求項1記載のポリエチレン微多孔膜。

【請求項3】

バブルポイントが4.5kg/cm²以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリエチレン微多孔膜。 10

【請求項4】

重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量50万以下の高密度ポリエチレンのブレンドであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のポリエチレン微多孔膜。

【請求項5】

膜厚が10～30μmであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のポリエチレン微多孔膜。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載のポリエチレン微多孔膜からなる電池用セパレータ

10

20

。

【請求項 7】

リチウムイオン電池用である請求項 6 に記載の電池用セパレータ。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のポリエチレン微多孔膜の製造方法であって、縦延伸速度を 100 % / 秒以上、横延伸速度を 10 % / 秒以下で 2 軸延伸する工程を有する製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリエチレン微多孔膜、およびその電池セパレータへの適用に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレン微多孔膜は精密濾過膜、電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ等に使用されている。特に近年では厚さ 25 μm 程度のポリエチレン微多孔膜がリチウムイオン二次電池用セパレータに使用されている。

リチウムイオン二次電池用セパレータには電池の高性能化に伴いその要求特性も高レベル化しており、特に最近では透過性の高い微多孔膜が要求されている。

セパレータの透過性は、サイクル性、高温保存特性といった電池の寿命に関する特性と関係深い。寿命に関する特性では電池構造要因が大きいが、長期使用による電解液の分解物の発生とそれに伴うセパレータの目詰まりが性能低下を引き起こすことが知られており、リチウムイオン電池ではこの特性の改善が大きな課題となっている。従って、電池を長寿命化させるために、セパレータには平均孔径と孔径分布が大きく、透過性が優れているものが強く要求されている。

【0003】

この他にもリチウムイオン二次電池用セパレータには、高強度、高安全性、低電気抵抗であることが望まれている。

強度は、電極とセパレータを高速で巻き上げる捲回工程を有する電池の組立時に電極間の短絡不良などを起こしにくくするために必要な性能であり、突き刺し強度等で表せる性能である。特に近年では電池の高容量化に伴い、電極の活物質の詰め込み密度が上昇した堅い電極でも短絡しない高強度セパレータへの要求が強い。

【0004】

また、近年のリチウムイオン二次電池の高出力、大容量化にともない、安全性も強く求められるようになった。安全性とは、電池内部が過熱した際にセパレータが溶融して電極を覆う被膜となり、電流を遮断し、それによって電池の安全性を確保する性能である。その際に、十分な被膜量を確保するためのセパレータの目付量を一定の値以上にする必要があり、これには微多孔膜の空孔量（気孔率）を適正な範囲にする必要がある。

【0005】

さらに、上記物性バランスを保ちつつ、電池の大電流での放電性能や低温での放電性能を向上させるために、セパレータが電解液を保液した状態で流れるイオンの抵抗をできるだけ小さくする必要があり、電解液を含ませた状態での電気抵抗値が低いセパレータが望まれている。

従来、上記の個々の特性については改善する提案がされているが、全ての特性を満たすような電池セパレータ用微多孔膜はなかった。

【0006】

例えば、透過性能の改善されたポリエチレン微多孔膜は特開平 8 - 12799 号公報、特開平 5 - 310989 号公報や特開平 6 - 240036 号公報等に開示されており、また特開平 5 - 222236 号公報、特開平 5 - 222237 号公報等に開示されている製造方法で生産しうることが知られている。

特開平 8 - 12799 号公報の微多孔膜、特開平 5 - 222236 号公報、特開平 5 - 2

10

20

30

40

50

22237号公報の製法による微多孔膜は透過性能に優れるものの、いずれも造核剤が含まれており、電池内部での副反応による電池性能低下が懸念される。また、この製法による微多孔膜はいずれも気孔率が高く、機械強度の低下をさけられないばかりか、ポリマーの目付量が少ないために、過熱溶融時の電流遮断が不十分である。

【0007】

特開平5-310989号公報や特開平6-240036号公報では、機械強度と透過性能を改善した微多孔膜が開示されているが、大きな平均孔径と、広い孔径分布、高強度を同時に達成するには至っていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

10

本発明は、透過性、機械強度等に優れ、電池用セパレータとして電池の生産性、出力特性、安全性を損ねることなく寿命特性を向上させることができるポリエチレン微多孔膜を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記課題に対して鋭意研究を重ねた結果、特定の平均孔径、孔径分布、気孔率、機械的強度、電気抵抗を有するポリエチレン微多孔膜が、電池の生産性、安全性、出力特性を損ねることなく寿命特性を向上しうることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、

(1) 気孔率40～60%、突き刺し強度300～1500g(厚さ25μm換算)、平均孔径0.1～0.3μm、孔径分布指数が1.40～2.2、電気抵抗が0.4～1.0 c m²であることを特徴とするポリエチレン微多孔膜。

20

(2) 電気抵抗が0.4～0.9 c m²であることを特徴とする(1)に記載のポリエチレン微多孔膜。

(3) バブルポイントが4.5 k g / c m²以下であることを特徴とする(1)又は(2)に記載のポリエチレン微多孔膜。

(4) 重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量50万以下の高密度ポリエチレンのブレンドであることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜。

(5) 膜厚が10～30μmであることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜。

30

(6) (1)～(5)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜からなる電池用セパレータ。

(7) リチウムイオン電池用である(6)に記載の電池用セパレータ。

(8) (1)～(5)のいずれかに記載のポリエチレン微多孔膜の製造方法であって、縦延伸速度を100%/秒以上、横延伸速度を10%/秒以下で2軸延伸する工程を有する製造方法。

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の微多孔膜はポリエチレンからなる。ここでいうポリエチレンとは、重量平均分子量が好ましくは10万～400万の高密度ポリエチレンである。また、このポリエチレンはエチレン単位に対してプロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン等の-オレフィンの単位を4モル%以下の割合で含む共重合体(線状共重合ポリエチレン)であつてもよい。また、ブレンドや多段重合などの手段によって重量平均分子量を好ましい範囲に調節したものでもかまわなく、好ましくは重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量50万以下の高密度ポリエチレンのブレンド物である。

40

【0011】

さらに、これらに中密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、EPR等のポリオレフィンをブレンドしたものでもかまわない。

本発明の微多孔膜の平均孔径および孔径分布指数は、ハーフドライ法によって測定される

50

値であって、平均孔径は $0.1\sim0.3\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.12\sim0.2\mu\text{m}$ である。 $0.1\mu\text{m}$ より小さいと電池の長期使用による電解液の分解物の発生と、それに伴うセパレータの目詰まりが性能低下を早く引き起こし、 $0.3\mu\text{m}$ より大きいと短絡不良などを起こす可能性がある。また、孔径分布指数は最大孔径と平均孔径の比であり、 $1.40\sim2.2$ であって、好ましくは $1.45\sim2.2$ 、さらに好ましくは $1.48\sim2.0$ である。 1.40 より小さいと、この場合もセパレータの目詰まりによる性能低下を起こす可能性がある。

【0012】

このように、微多孔膜の孔径と孔径分布を適度な範囲にすることにより、電池の長期使用による電極や電解液の分解物の発生とそれに伴うセパレータの目詰まりが抑えられ、電池の性能低下が起こりにくくなつた。10

なお、最大孔径の表し方としてバブルポイント法もよく知られている。本発明のポリエチレン微多孔膜のバブルポイントは 4.5 kg/cm^2 以下が好ましく、さらに好ましくは 4.2 kg/cm^2 以下である。

【0013】

本発明の微多孔膜の厚さは $10\sim30\mu\text{m}$ が好ましく、電極量を多くした高容量電池には $10\sim25\mu\text{m}$ がさらに好ましく、特に $10\sim23\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

気孔率は $40\%\sim60\%$ 、好ましくは $40\%\sim55\%$ の範囲にある。気孔率が 40% 未満では電解液の保液量が十分ではなく、一方 60% を超えると十分な機械強度が得られず、また、目付量も減るため電池セパレータとしての安全性も低下する可能性がある。20

【0014】

目付量は微多孔膜 1 m^2 当たりの重量で表される数値であって、 10 g/m^2 以上が好ましく、さらに好ましくは 11 g/m^2 以上である。厚さ、気孔率が上記範囲内で目付量が 11 g/m^2 以上あれば、電池内部が過熱した際にセパレータが溶融して電極を覆う被膜量が十分あり、過充電時などの安全性が向上する。

また、本発明の微多孔膜の突き刺し強度は厚さ $25\mu\text{m}$ 換算で $300\sim1500\text{ g}$ であり、好ましくは $350\sim1500\text{ g}$ である。 300 g 未満では、電池用セパレータとして使用した場合に、脱落した活物質等によってセパレータが破れ、短絡を起こす可能性がある。。

【0015】

電気抵抗は 1.0 cm^2 以下であり、さらに好ましくは $0.4\sim1.0\text{ cm}^2$ である。 1.0 以下であることによって、電池の高出力放電特性や低温での放電特性が大きく改善される。30

次に本発明のポリエチレン微多孔膜の製造例について説明する。

この発明の膜は、例えば下記の(a)~(d)の工程によって作られる。

(a) 前記載の任意のポリエチレンまたは二種類以上のポリエチレンのブレンド物を有機液状物、無機フィラー及び添加剤とともに造粒する工程。

(b) (a)工程で得た混合物を、先端にT-ダイを装着した押出機中で溶融混練し、T-ダイから押し出しシート状に成形する工程。

(c) (b)で得たシート状成型物より、有機液状物と無機フィラーを抽出除去する工程40
。

(d) (c)の成型物を、1枚のまま、或いは数枚重ねて、二軸に延伸処理する工程。 2 枚重ねることが好ましい。

【0016】

本発明の製造工程をさらに詳しく説明する。

工程(a)において混合ポリエチレン、有機液状体、無機フィラーの合計重量に対する混合ポリエチレンの割合は $10\sim60$ 重量%、有機液状体と無機フィラーの割合の合計は $40\sim90$ 重量%である。混合ポリエチレンの割合が 10 重量%未満では強度が低く、 60 重量%を越えると押出成形時の流動性が悪くなり成形加工が困難となる。有機液状体としてはフタル酸エステルやセバシン酸エステル等のエステル類や流動パラフィン等が挙げら50

れ、それらを単独で用いても或いは混合物で用いてもよい。無機フィラーとしては、シリカ、マイカ、タルク等が挙げられ、それらを単独で用いても或いは混合物で用いてもよい。

【0017】

工程(d)において二軸延伸する場合、延伸温度110~140 の範囲で縦方向に3倍~10倍、好ましくは4倍~8倍延伸し、それに続いて横方向に1.5倍~5倍、好ましくは1.8倍~3倍延伸する。このとき、縦延伸倍率/横延伸倍率=2.0以上となるようにし、かつ、縦延伸速度を100%/秒以上、横延伸速度を10%/秒以下とすることが好ましい。

本発明において、膜の強度、気孔率、平均孔径、孔径分布、電気抵抗を特定の範囲にコントロールするための方法としては、上記したような特定の延伸法を用いる方法が最も優れている。

【0018】

これについて理由は定かではないが、まず、縦方向に高速、高倍率で延伸することにより高強度を実現し、続いて横方向の低速延伸で孔径、孔径分布等を適切な範囲に調節することができるためと考えられる。

さらに、延伸に続いて、または後に、熱固定あるいは熱緩和等の熱処理を行ってもかまわない。

【0019】

【発明の実施の形態】

次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

実施例において示される試験方法は次の通りである。

(1) 膜厚

ダイヤルゲージ(尾崎製作所: PEACOCK No. 25)にて測定した。

(2) 気孔率

20cm角のサンプルをとり、その体積と重量から次式を用いて計算した。

$$\text{気孔率} (\%) = (\text{体積} (\text{cm}^3) - \text{重量} (\text{g}) / \text{ポリエチレンの密度}) / \text{体積} (\text{cm}^3) \times 100$$

(3) 突き刺し強度

カトーテック製KES-G5ハンディー圧縮試験器を用いて、針先端の曲率半径0.5mm、突き刺し速度2mm/secの条件で突き刺し試験を行い、最大突き刺し荷重(g)を測定した。測定値に25(μm)/膜厚(μm)を乗じることによって25μm換算突き刺し強度(g)とした。

(4) 透気度

JIS P-8117準拠のガーレー式透気度計にて測定した。

(5) 平均孔径、最大孔径(ハーフドライ法)

ASTM F-316-86に準拠し、エタノールを使用して測定した。

【0020】

(6) 孔径分布指数

ハーフドライ法で得られた最大孔径と平均孔径から算出した。

$$\text{孔径分布指数} = \text{最大孔径} (\mu\text{m}) / \text{平均孔径} (\mu\text{m})$$

(7) 電気抵抗

安藤電気製LCRメーターAG-43と図1に示したセルを用いて1kHzの交流にて測定し、次式で算出した。

$$\text{電気抵抗} (\text{cm}^2) = (\text{膜が存在するときの抵抗値} - \text{膜が存在しないときの抵抗値}) \times 0.785$$

なお、電解液:プロピレンカーボネートとジエトキシエタンの混合溶液(50/50容量%)中に過塩素酸リチウム1mol/Lリットルを溶解した、電極:白金黒電極、極板面積:0.785cm²、極間距離:3mmの条件で測定した。

【0021】

10

20

30

40

50

(8) サイクル試験

LiCoO_2 を正極活物質とし、グラファイトおよびアセチレンブラックを導電剤として、フッ素ゴムを接着剤とし各々 LiCoO_2 : グラファイト : アセチレンブラック : フッ素ゴム = 88 : 7.5 : 2.5 : 2 の重量比で混合したものをジメチルホルムアミドペーストとして A1 箔に塗布乾燥したシートを正電極として用い、ニードルコークス : フッ素ゴム = 95 : 5 の重量比で混合したものをジメチルホルムアミドペーストとして Cu 箔に塗布乾燥したシートを負電極として用い、電解液としてプロピレンカーボネートとブチロラクトンの混合溶媒（体積比 = 1 : 1）にホウフッ化リチウムを 1.0 M の濃度で調整した液を用いてリチウムイオン電池を製造した。この電池を温度 25 の条件下で、充電電流 1 A で充電終止電圧 4.2 V まで充電を行い、放電電流 1 A で放電終止電圧 3 V まで放電を行い、これを 1 サイクルとして充放電を繰り返し、初期容量に対する 500 サイクル後の容量の割合を容量保持率として表した。

(9) 安全性試験（過充電試験）

前記サイクル試験と同様の電池を作成し、この電池を 4.2 V で 5 時間充電したあと、さらに定電流で過充電を行った。過充電によって電池の内部温度は上昇し、130 付近に達するとセパレータが溶融して孔が閉塞するために電流が遮断されるが、その時に、電流漏れが無い場合を ✓、電流漏れがある場合を × とした。

【0022】

【実施例 1】

平均分子量 200 万の超高分子量ポリエチレン 12 重量%、平均分子量 28 万の高密度ポリエチレン 12 重量%、平均分子量 15 万の直鎖状低密度ポリエチレン 16 重量%、フタル酸ジオクチル (DOP) 42.4 重量%、微粉シリカ 17.6 重量%を混合造粒した後、T - ダイを装着した二軸押出機にて混練・押し出し厚さ 90 μm のシート状に成形した。該成形物から DOP と微粉シリカを抽出除去し微多孔膜とした。該微多孔膜を 2 枚重ねて 118 に加熱のもと、縦方向に 5.3 倍（延伸速度 1000 % / 秒）延伸した後、横方向に 1.8 倍（延伸速度 2 % / 秒）延伸した。得られた膜の物性、またこれをセパレータとして用いた電池の特性を表 1 に記載した。

【0023】

【実施例 2】

平均分子量 200 万の超高分子量ポリエチレン 9 重量%、平均分子量 28 万の高密度ポリエチレン 9 重量%、平均分子量 15 万の直鎖状低密度ポリエチレン 12 重量%、フタル酸ジオクチル (DOP) 49.5 重量%、微粉シリカ 20.5 重量%を混合造粒した後、T - ダイを装着した二軸押出機にて混練・押し出し厚さ 90 μm のシート状に成形した。該成形物から DOP と微粉シリカを抽出除去し微多孔膜とした。該微多孔膜を 2 枚重ねて 118 に加熱のもと、縦方向に 4.5 倍（延伸速度 1000 % / 秒）延伸した後、横方向に 1.8 倍（延伸速度 2 % / 秒）延伸した。

得られた膜の物性、またこれをセパレータとして用いた電池の特性を表 1 に記載した。

【0024】

【実施例 3】

実施例 1 と同様に微多孔シートを作製し、該微多孔膜を 2 枚重ねて 115 に加熱のもと、縦方向に 4.5 倍（延伸速度 1000 % / 秒）延伸した後、横方向に 2.2 倍（延伸速度 2 % / 秒）延伸した。

得られた膜の物性、またこれをセパレータとして用いた電池の特性を表 1 に記載した。

【0025】

【実施例 4】

実施例 2 と同様に微多孔膜を作製し、該微多孔膜を 2 枚重ねて 128 に加熱のもと、縦方向に 4.5 倍（延伸速度 1000 % / 秒）延伸した後、横方向に 1.8 倍（延伸速度 2 % / 秒）延伸した。

得られた膜の物性、またこれをセパレータとして用いた電池の特性を表 1 に記載した。

【0026】

10

20

30

40

50

【比較例 1】

実施例 1 と同様に微多孔膜を作製し、該微多孔膜を 2 枚重ねて 118¹⁰ に加熱のもと、縦方向に 5.3 倍（延伸速度 1000% / 秒）延伸した後、横方向に 1.8 倍（延伸速度 20% / 秒）延伸した。

得られた膜の物性、またこれをセパレータとして用いた電池の特性を表 1 に記載した。

【0027】**【比較例 2】**

実施例 1 と同様に微多孔膜を作製し、該微多孔膜を 2 枚重ねて 118¹⁰ に加熱のもと、縦方向に 4 倍（延伸速度 1000% / 秒）延伸した後、横方向に 4 倍（延伸速度 20% / 秒）延伸した。

得られた膜の物性、またこれをセパレータとして用いた電池の特性を表 1 に記載した。

【0028】**【表 1】**

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
厚さ	μm	2.2	2.2	2.3	2.2	2.2	2.3
気孔率	%	5.0	5.0	5.5	4.5	5.0	6.4
目付量	g/m^2	1.1	1.1	1.0. 5	1.1. 5	1.1	8
突刺強度	g	3.50	3.20	2.90	3.20	3.50	2.60
	$\text{g}(25\ \mu\text{換算})$	3.97	3.63	3.30	3.63	3.97	2.82
透気度	秒/ 100cc	6.5	5.9	5.0	8.0	1.00	3.5
平均孔径	μm	0.12	0.13	0.15	0.12	0.10	0.14
孔径分布指数		1.51	1.51	1.60	1.48	1.3	1.70
電気抵抗	$\Omega\ \text{cm}^2$	0.85	0.80	0.75	0.90	1.1	0.75
サイクル試験	500サイクル容量 %	90以上	90以上	90以上	90以上	80以下	-
過充電試験		○	○	○	○	○	×

【0029】

40

【発明の効果】

本発明のポリエチレン微多孔膜は、良好な透過性能と高い強度を併せ持ち、特にリチウムイオン二次電池用セパレータに好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】電気抵抗測定における組立の概略図

【符号の説明】

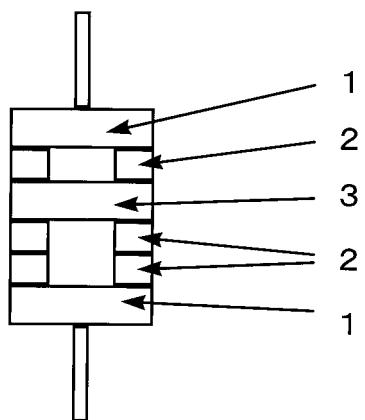
- 1 電極
- 2 外径2cm、内径1cm、厚み1mmのテフロンパッキン
- 3 膜

10

20

30

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 安達 理行
滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内
(72)発明者 池本 貴志
滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内

審査官 一宮 里枝

(56)参考文献 特開平06-212006(JP,A)
特開平10-258462(JP,A)
特開平09-169867(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/00- 9/42
H01M 2/14- 2/18
H01M 10/05
B29C 55/00-55/30
B29C 61/00-61/10