

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6458015号
(P6458015)

(45) 発行日 平成31年1月23日(2019.1.23)

(24) 登録日 平成30年12月28日(2018.12.28)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 2/16 (2006.01)

H O 1 M 2/16 L

H O 1 M 2/16 M

H O 1 M 2/16 P

請求項の数 13 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2016-521236 (P2016-521236)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成26年11月4日 (2014.11.4)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2016-521915 (P2016-521915A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成28年7月25日 (2016.7.25)		ンボーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/010535	(74) 代理人	100109841
(87) 国際公開番号	W02015/069008		弁理士 堅田 健史
(87) 国際公開日	平成27年5月14日 (2015.5.14)	(74) 代理人	100167933
審査請求日	平成27年12月18日 (2015.12.18)		弁理士 松野 知絃
審判番号	不服2017-18678 (P2017-18678/J1)	(72) 発明者	ヨーン, キュンフワン
審判請求日	平成29年12月15日 (2017.12.15)		大韓民国 305-738 デジョン ユ
(31) 優先権主張番号	10-2013-0133639		ソング, ムンジーロ, 188, エルジー
(32) 優先日	平成25年11月5日 (2013.11.5)		ケム リサーチ パーク
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2013-0165971		
(32) 優先日	平成25年12月27日 (2013.12.27)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子用分離膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学素子用分離膜であって、

多孔性高分子フィルムと、多孔性コーティング層とを備えてなり、

前記多孔性コーティング層は、無機物粒子及び有機物粒子のうち一種以上の粒子と、バインダー高分子とを含むスラリーがコーティングされた前記多孔性高分子フィルムの一面を熱固定し形成されたものであり、

前記多孔性高分子フィルムが、前記多孔性高分子フィルムの表面と平行に配列された複数のフィブリルが層状に積層された構造を有してなり、

前記多孔性コーティング層が形成された前記多孔性高分子フィルムの一面側に位置したフィブリルの平均直径が、前記多孔性高分子フィルムの厚さ方向の中央部に位置したフィブリルの平均直径よりも小さいものであり、

前記多孔性コーティング層が形成された前記多孔性高分子フィルムの一面側に位置したフィブリルの平均直径が、前記多孔性コーティング層が形成されていない前記多孔性高分子フィルムの他面側に位置したフィブリルの平均直径よりも更に小さいものであり、

前記多孔性コーティング層が形成された前記多孔性高分子フィルムの一面側に位置したフィブリルの平均直径が $0.022 \sim 0.08 \mu\text{m}$ であり、

前記多孔性コーティング層が形成されていない前記多孔性高分子フィルムの他面側に位置したフィブリルの平均直径が $0.042 \sim 0.132 \mu\text{m}$ であり、

前記多孔性コーティング層が、前記粒子が充填されて互いに接触した状態で、前記バ

10

20

インダー高分子によって相互結着されて前記粒子間に形成された気孔を備えてなるものであることを特徴とする、電気化学素子用分離膜。

【請求項 2】

前記バインダー高分子が、相互隣接する粒子の表面に位置し、これらを相互連結しながら多孔性構造を形成するものであり、

前記バインダー高分子の大きさが $10 \sim 100 \text{ nm}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電気化学素子用分離膜。

【請求項 3】

前記多孔性高分子フィルムが、多孔性ポリオレフィンフィルムであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の電気化学素子用分離膜。

【請求項 4】

前記多孔性ポリオレフィンフィルムが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリペンテン、ポリヘキセン、ポリオクテン、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、4-メチルペンテン、ヘキセン、オクテンのうち一種以上の共重合体又はこれらの混合物を含むことを特徴とする、請求項 3 に記載の電気化学素子用分離膜。

【請求項 5】

前記多孔性高分子フィルムの厚さが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、及び、

前記多孔性高分子フィルムの気孔度が $10 \sim 95\%$ であることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の電気化学素子用分離膜。

【請求項 6】

前記バインダー高分子が、ポリビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン、ポリビニリデンフルオライド-トリクロロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキシド、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、プルラン、カルボキシメチルセルロース、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体及びポリイミドからなる群より選択される一種以上又はこれらの混合物であることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 の何れか一項に記載の電気化学素子用分離膜。

【請求項 7】

前記無機物粒子が、誘電率が 5 以上の無機物粒子、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子又はこれらの混合物であることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 の何れか一項に記載の電気化学素子用分離膜。

【請求項 8】

前記誘電率が 5 以上の無機物粒子が、 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT)、ハフニア (HfO_2)、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiC 又はこれらの混合物であることを特徴とする、請求項 7 に記載の電気化学素子用分離膜。

【請求項 9】

前記リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子が、リチウムホスフェート (Li_3PO_4)、リチウムチタンホスフェート ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、リチウムアルミニウムチタンホスフェート ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$)、 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 系列ガラス ($0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$)、リチウムランタンチタネート ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、リチウムゲルマニウムチオホスフェート ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$)、リチウムナイトライド (Li_xN_y 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$)、 SiS_2 系列ガラス ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$)、 P_2S_5 系列ガラス ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$) 又はこれらの混合物であることを特徴とする、請求項 7 に記載の電気化学素子用分離膜。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

前記有機物粒子が、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリイミド、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、セルロース、セルロース変性体、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリフェニレンスルファイド、ポリアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ブチルアクリレートとエチルメタクリレートとの共重合体又はこれらの混合物であることを特徴とする、請求項 1～9 の何れか一項に記載の電気化学素子用分離膜。

【請求項 11】

前記無機物粒子及び有機物粒子の平均粒径が、それぞれ独立的に $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 1～10 の何れか一項に記載の電気化学素子用分離膜。

【請求項 12】

電気化学素子であって、
カソードと、アノードと、及びカソードとアノードとの間に介された分離膜とを備えてなり、

前記分離膜が、請求項 1～11 の何れか一項に記載の電気化学素子用分離膜であることを特徴とする、電気化学素子。

【請求項 13】

前記電気化学素子が、リチウム二次電池であることを特徴とする、請求項 12 に記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学素子用分離膜に関し、より詳しくは、さらに向上した機械的性能及び熱的性能を有する電気化学素子用分離膜に関する。

【0002】

[関連出願]

本出願は、2013年11月5日出願の韓国特許出願第10-2013-0133639号に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

【0003】

また、本出願は、2013年12月27日出願の韓国特許出願第10-2013-0165971号に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

【0004】

さらに、本出願は、2014年11月4日出願の韓国特許出願第10-2014-0152434号に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

【背景技術】

【0005】

近年、小型ポリマー及び中・大型電気化学素子の市場において高容量及び高出力電気化学素子の需要が次第に増加しつつある。このような高容量及び高出力電気化学素子の設計に適した薄膜型分離膜は、電気抵抗が低く、安全性が維持されなければならない。

【0006】

分離膜に用いられる基材は、その製造方法面で大きく三種類に分類される。第1に、ポリオレフィンなどを薄い繊維(thin fiber)にして不織布(nonwoven fabric)形態の多孔性基材を作る方法であり、第2に、厚いポリオレフィンフィルムを作った後、低温で延伸してポリオレフィンの結晶部分であるラメラ(lamella)の間に微小クラック(micro crack)を誘発させて微小空隙を形成する乾式法であり、第3に、ポリオレフィンを高温で可塑剤(diluents)と混練して単一相を作り、冷却過程でポリオレフィンと可塑剤とを相分離した後、可塑剤を抽出することでポリオレフィンに空隙を形成する湿式法である。

【0007】

このように製造された多孔性基材（多孔性高分子フィルム）は、熱的特性及び機械的特性が比較的に弱いため、安全性強化の目的で無機物粒子または有機物粒子とバインダー高分子とを含む多孔性コーティング層を多孔性基材上にコーティングして耐熱性複合分離膜に製造する。前記バインダー高分子は、無機物粒子または有機物粒子を結着する作用をするが、バインダー高分子の含量が高ければ高いほど最終製品である分離膜の通気時間が増加し、電気抵抗が増加することによって、電気化学素子の性能を低下させる要因となり得る。

【0008】

特に、ポリマー及び中・大型電気化学素子は、電極及び複合分離膜間の接着力強化を目的で高い含量のバインダー高分子を含み、この場合も、バインダー高分子の含量が高いほど最終製品である分離膜の通気時間及び電気抵抗が増加する。

10

【0009】

したがって、多量のバインダー高分子が使われても通気時間や電気抵抗のような電池性能を低下させることなくバインダー高分子固有の機能を充分発揮するようにする技術が要求されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、多孔性コーティング層の形成された（付与された、位置する）複合分離膜が構造的により安定化し、通気度及びイオン伝導度が増加した電気化学素子用分離膜及びこれを備える電気化学素子を提供することを目的とする。

20

【0011】

但し、本発明が解決しようとする課題は上述の課題に限定されず、上記で言及していない更に他の技術的課題は、以下に記載する発明の詳細な説明から当業者により明確に理解されるだろう。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記の課題を達成するため、本発明の一面によれば、多孔性高分子フィルムと、無機物粒子及び有機物粒子のうち一種以上の粒子、及びバインダー高分子を含み、前記多孔性高分子フィルムの一面または両面に形成されている（位置する、存在する）多孔性コーティング層と、を備え、前記多孔性高分子フィルムは、フィルムの表面と平行に配列された複数のフィブリル(fibril)が層状に積層された構造を有し、前記多孔性コーティング層が形成された（位置する、存在する）フィルムの一面側に位置したフィブリルの直径が、前記フィルムの厚さ方向の中央部に位置したフィブリルの直径よりも更に小さい電気化学素子用分離膜が提供される。

30

【0013】

前記多孔性コーティング層が形成されたフィルムの一面側に位置したフィブリルの直径が、前記フィルムの厚さ方向の中央部に位置したフィブリルの直径よりも2～4倍小さくてもよい。

40

【0014】

前記多孔性コーティング層が形成されたフィルムの一面側に位置したフィブリルの直径が0.01～0.04 μmであり、前記フィルムの厚さ方向の中央部に位置したフィブリルの直径が0.04～0.08 μmであり得る。

【0015】

前記多孔性高分子フィルムの一面にのみ形成されている多孔性コーティング層を備え、前記多孔性コーティング層が形成されたフィルムの一面側に位置したフィブリルの直径が、前記多孔性コーティング層が形成されていないフィルムの他面側に位置したフィブリルの直径よりも更に小さくてもよい。

【0016】

50

前記多孔性コーティング層が形成されたフィルム的一面側に位置したフィブリルの直径が、前記多孔性コーティング層が形成されていないフィルムの他面側に位置したフィブリルの直径よりも2～7倍小さくてもよい。

【0017】

前記多孔性コーティング層が形成されたフィルム的一面側に位置したフィブリルの直径が0.01～0.07 μmであり、前記多孔性コーティング層が形成されていないフィルムの他面側に位置したフィブリルの直径が0.07～0.14 μmであり得る。

【0018】

前記バインダー高分子は、相互隣接する粒子の表面に位置し、これらを相互連結しながら多孔性構造を形成し、前記バインダー高分子の大きさは10～100 nmであり得る。

10

前記多孔性高分子フィルムは、多孔性ポリオレフィンフィルムであってもよい。

【0019】

前記多孔性ポリオレフィンフィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリペンテン、ポリヘキセン、ポリオクテン、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、4-メチルペンテン、ヘキセン、オクテンのうち一種以上の共重合体、またはこれらの混合物を含み得る。

前記多孔性高分子フィルムの厚さは5～50 μmであり、気孔の大きさ及び気孔度はそれぞれ0.01～50 μm及び10～95%であり得る。

【0020】

前記バインダー高分子は、ポリビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、ポリビニリデンフルオライド-トリクロロエチレン (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate)、ポリブチルアクリレート (polybutylacrylate)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリビニルピロリドン (polyvinylpyrrolidone)、ポリビニルアセテート (polyvinylacetate)、エチレンビニルアセテート共重合体 (polyethylene-co-vinyl acetate)、ポリエチレンオキサイド (polyethylene oxide)、セルロースアセテート (cellulose acetate)、セルロースアセテートブチレート (cellulose acetate butyrate)、セルロースアセテートプロピオネート (cellulose acetate propionate)、シアノエチルプルラン (cyanoethylpullulan)、シアノエチルポリビニルアルコール (cyanoethylpolyvinylalcohol)、シアノエチルセルロース (cyanoethylcellulose)、シアノエチルスクロース (cyanoethylsucrose)、プルラン (pullulan)、カルボキシルメチルセルロース (carboxymethylcellulose)、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 及びポリイミド (polyimide) からなる群より選択される一種以上またはこれらの混合物であり得る。

20

30

40

前記無機物粒子は、誘電率定数 (誘電定数、比誘電率、以下同じ) が5以上の無機物粒子であり、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子またはこれらの混合物であり得る。

【0021】

前記誘電率定数が5以上の無機物粒子が、BaTiO₃、Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)、Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT)、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT)、ハフニア (HfO₂)、SrTiO₃、SnO₂、CeO₂、MgO、NiO、CaO、ZnO、ZrO₂、Y₂O₃、Al₂O₃、TiO₂、SiCまたはこれらの混合物であり得る。

【0022】

50

前記リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子が、リチウムホスフェート (Li_3PO_4)、リチウムチタンホスフェート ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、リチウムアルミニウムチタンホスフェート ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$)、(LiAlTiP) $_x\text{O}_y$ 系列ガラス ($0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$)、リチウムランタンチタネート ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、リチウムゲルマニウムチオホスフェート ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$)、リチウムナイトライド (Li_xN_y 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$)、 SiS_2 系列ガラス ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$)、 P_2S_5 系列ガラス ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$) またはこれらの混合物であり得る。

10

【0023】

前記有機物粒子が、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリイミド、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、セルロース、セルロース変性体、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリフェニレンスルファイド、ポリアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ブチルアクリレートとエチルメタクリレートとの共重合体またはこれらの混合物であり得る。

前記無機物粒子及び有機物粒子の平均粒径が、それぞれ独立的に $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ であり得る。

【0024】

また、本発明の他面によれば、カソード、アノード、及びカソードとアノードとの間に介された分離膜を含み、前記分離膜は、前記の電気化学素子用分離膜である電気化学素子が提供される。

20

前記電気化学素子はリチウム二次電池であり得る。

【発明の効果】

【0025】

本発明の一実施例によれば、多孔性ポリオレフィンフィルムにスラリーコーティングを行うため、従来の熱固定温度よりも更に高い温度で熱固定を行い、機械的及び熱的性能が向上し、通気性に優れた複合分離膜を提供することができる。

【0026】

また、スラリーコーティングに続き熱固定を行い、多孔性コーティング層が形成された複合分離膜を製造することで、熱固定工程で加えられた熱が多孔性コーティング層を経てポリオレフィンフィルムに伝達されるため、比較的高い温度での熱固定が可能となり、ポリオレフィンフィルムのフィブリル構造に対するコーティングスラリーの濡れ性が向上する。

30

【0027】

また、熱固定工程で加えられた熱が多孔性コーティング層を経てポリオレフィンフィルムに伝達されるため、ポリオレフィンフィルムがより小さい直径のフィブリルを有するようになり、単位面積当たりフィブリルの個数密度 (fibrillar number density) が増加するようになり、多孔性コーティング層を形成するコーティングスラリーとの界面接触面積が増加し、これによって、ポリオレフィンフィルムの物理的形態の維持がより容易になり、複合分離膜の熱収縮率が改善し、コーティング層の剥離強度が向上する。

40

【図面の簡単な説明】

【0028】

本明細書に添付される次の図面は、本発明の望ましい実施例を例示するものであり、発明の詳細な説明とともに本発明の技術的な思想をさらに理解させる役割をするため、本発明は図面に記載された事項だけに限定されて解釈されてはならない。

【図1】電気化学素子用分離膜を製造するための従来の工程を示す概念図である。

【図2】本発明の一実施例による電気化学素子用分離膜の製造方法を示す概念図である。

【図3】従来の製造方法による電気化学素子用分離膜と本発明の一実施例による電気化学素子用分離膜において、フィブリル構造を比較した概略図である。

50

【図 4】延伸及び抽出まで完了した多孔性ポリエチレンフィルムを拡大した写真である。

【図 5 a】比較例 2 - 1 の分離膜において多孔性コーティング層と面接触 (s u r f a c e c o n t a c t) する多孔性高分子フィルム部分を拡大した写真である。

【図 5 b】比較例 2 - 1 の分離膜において熱固定が直接適用された多孔性高分子フィルム部分を拡大した写真である。

【図 6 a】実施例 1 - 1 の分離膜において多孔性コーティング層と面接触する多孔性高分子フィルム部分を拡大した写真である。

【図 6 b】実施例 1 - 1 の分離膜において熱固定が直接適用された多孔性高分子フィルム部分を拡大した写真である。

【図 7 a】実施例 3 - 1 で製造した分離膜の断面を観察した S E M 写真である。

10

【図 7 b】実施例 3 - 1 で製造した分離膜の断面を観察した S E M 写真である。

【図 8 a】比較例 4 - 1 で製造した分離膜の断面を観察した S E M 写真である。

【図 8 b】比較例 4 - 1 で製造した分離膜の断面を観察した S E M 写真である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 9 】

以下、添付された図面を参照して本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。これに先立ち、本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則して本発明の技術的な思想に応ずる意味及び概念で解釈されねばならない。したがって、本明細書に記載された実施例及び図面に示された構成は、本発明のもっとも望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを代弁するものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解せねばならない。

20

【 0 0 3 0 】

本発明の一面による電気化学素子用分離膜は、多孔性高分子フィルムと、無機物粒子及び有機物粒子のうち一種以上の粒子、及びバインダー高分子を含み、前記多孔性高分子フィルムの一面または両面に形成されている多孔性コーティング層と、を備え、前記多孔性高分子フィルムは、フィルムの表面と平行に配列された複数のフィブリルが層状に積層された構造を有し、前記多孔性コーティング層が形成されたフィルムの一面側に位置したフィブリルの直径が、前記フィルムの厚さ方向の中央部に位置したフィブリルの直径よりも更に小さい。

30

【 0 0 3 1 】

ここで、フィブリルとは、多孔性高分子フィルムを構成する高分子の鎖がフィルム製造過程で長手方向へ延伸及び配向されることにより、隣接する分子鎖同士の結合力が増加して長手方向へ集合して形成されたものをいう。

その結果、多孔性高分子フィルムは、フィルムの表面と平行に配列された複数のフィブリルが層状に積層された構造を有するようになる。

【 0 0 3 2 】

なお、従来の湿式法によって多孔性コーティング層が形成された分離膜を製造するためには、図 1 に示したように、樹脂組成物を圧出 / キャスティング、延伸、抽出した後に熱固定して多孔性高分子フィルムを製造し、続いて前記多孔性高分子フィルムにコーティングスラリーを適用して乾燥させる工程を経た。このようにして製造された多孔性コーティング層が形成された分離膜は、固相 / 液相または液相 / 液相の相分離後の延伸過程でフィブリル構造を有するようになり、熱固定を経ながら最終構造が決定される。即ち、従来の方法ではスラリーがコーティングされない状態、つまり多孔性コーティング層が形成される前に多孔性高分子フィルムが熱固定されるので、熱固定時、多孔性高分子フィルムが受ける熱は全体的に一定となるため、得られる分離膜においてはフィブリルの直径が多孔性高分子フィルムの厚さ方向に対し一定である。

40

【 0 0 3 3 】

一方、本発明の一実施例による電気化学素子用分離膜の製造方法は、図 2 を参照すれば

50

、可塑剤を抽出して得られた多孔性高分子フィルムに多孔性コーティング層形成用スラリーをコーティングし、その後で熱固定段階を経るが、スラリーコーティング段階の前には熱固定段階を一切含まない。

【0034】

その結果、本発明の一実施例による電気化学素子用分離膜は、熱固定段階で既に多孔性高分子フィルムの少なくとも一面上に多孔性コーティング層が形成されているため、熱固定時に多孔性高分子フィルムが受ける熱は、フィルムの厚さ方向へ不均一となり、得られる分離膜におけるフィブリルの直径も多孔性高分子フィルムの厚さ方向で互いに差が発生するようになる。

【0035】

前記多孔性高分子フィルムが熱固定時に受ける熱伝達は、多孔性コーティング層が一面にまたは両面に形成されるかによって相違し、それによって、最終フィブリルの直径分布も影響を受け得る。

【0036】

先ず、本発明の一態様である多孔性コーティング層が多孔性高分子フィルムの一面にのみ形成された分離膜の場合は、前記熱固定の直接適用と間接適用の効果がよく現れる。多孔性コーティング層が多孔性高分子フィルムの一面にのみ形成された分離膜において、多孔性コーティング層が形成された後に熱固定を適用すれば、多孔性高分子フィルムは多孔性コーティングのためのスラリーがある状態で間接的に熱を受けるようになるため、相対的に熱伝達が遅く適用される。これに対し、多孔性コーティング層が形成されていない多孔性高分子フィルムに熱固定を直接適用すれば、前記多孔性高分子フィルムは直接的に熱を受けるようになるため、部分的な溶融及び再結晶化 (partial melting-recrystallization) によって結晶が大きくなり、フィブリルの直径が大きくなるようになる。その結果、多孔性コーティング層が形成されたフィルムの表面から多孔性コーティング層が形成されていない他面に至るフィルムの厚さ方向へフィブリルの直径が次第に大きくなるような勾配 (gradient) が発生する傾向を有するようになる。これとは違って、従来の方法のように、多孔性高分子フィルムの熱固定の後に、スラリーコーティングする場合は、フィブリルの直径がフィルムの厚さ方向において全て一定値を有するようになる (図3参照)。

【0037】

即ち、多孔性コーティング層が形成されたフィルムの表面に位置したフィブリルの直径が、フィルムの厚さ方向の中央部に位置したフィブリルの直径よりも小さくなる。

【0038】

また、本発明の一態様である多孔性コーティング層が多孔性高分子フィルムの両面に形成された分離膜の場合は、熱固定時、多孔性高分子フィルムの上面及び下面ともスラリーがコーティングされている状態で、コーティング層が形成された表面は間接的に熱を受けるようになるが、フィルムの厚さ方向の中央部は、コーティング層のないフィルムの左側及び右側面から直接に熱伝達を受けるようになる。その結果、多孔性コーティング層が形成されたフィルムの表面に位置したフィブリルの直径が、フィルムの厚さ方向の中央部に位置したフィブリルの直径よりも小さくなる。

【0039】

勿論、前述した、多孔性コーティング層が多孔性高分子フィルムの一面にのみ形成される場合も、多孔性コーティング層が形成されたフィルムの表面に位置したフィブリルの直径が、フィルムの厚さ方向の中央部に位置したフィブリルの直径よりも小さくなる。

【0040】

本発明の一実施例によれば、前記多孔性コーティング層が形成されたフィルムの一面側に位置したフィブリルの直径が、前記フィルムの厚さ方向の中央部に位置したフィブリルの直径よりも2～4倍小さく、望ましくは2～3倍小さい。

【0041】

また、前記多孔性コーティング層が形成されたフィルムの一面側に位置したフィブリル

10

20

30

40

50

の直径が $0.01 \sim 0.04 \mu\text{m}$ であり、前記フィルムの厚さ方向の中央部に位置したフィブリルの直径が $0.04 \sim 0.08 \mu\text{m}$ であり得る。

【0042】

前述のように、前記多孔性高分子フィルムの一面にのみ多孔性コーティング層が形成されている場合、前記多孔性コーティング層が形成されたフィルムの一面側に位置したフィブリルの直径が、前記多孔性コーティング層が形成されていないフィルムの他面側に位置したフィブリルの直径よりも更に小さい。

【0043】

このような場合、前記多孔性コーティング層が形成されたフィルムの一面側に位置したフィブリルの直径は、前記多孔性コーティング層が形成されていないフィルムの他面側に位置したフィブリルの直径よりも2～7倍小さく、望ましくは4～7倍小さい。

10

【0044】

具体的に、前記多孔性高分子フィルムの一面にのみ多孔性コーティング層が形成されている場合、前記多孔性コーティング層が形成されたフィルムの一面側に位置したフィブリルの直径は $0.01 \sim 0.07 \mu\text{m}$ であり、前記多孔性コーティング層が形成されていないフィルムの他面側に位置したフィブリルの直径は $0.07 \sim 0.14 \mu\text{m}$ であり得る。

【0045】

また、多孔性コーティング層が形成された多孔性高分子フィルムの一面側での単位面積当たりフィブリルの個数密度が増加されるため、コーティングスラリーとの界面接触面積が増加し、ポリオレフィン多孔性繊維状構造に対する前記スラリーの濡れ性が向上することができる。

20

また、分離膜の機械的強度が熱固定によって最大化可能となるとともに、通気度及びイオン伝導度も向上させることができる。

【0046】

前記バインダー高分子は、互いに隣接する粒子の表面に位置し、これらを互いに連結しながら多孔性構造を形成し、粒子の表面に位置する前記バインダー高分子の大きさは $10 \sim 100 \text{nm}$ 、望ましくは $10 \sim 50 \text{nm}$ である。

【0047】

本発明の一実施例によれば、従来の方法とは相違に多孔性高分子フィルムにスラリーコーティングをするため、高温の温度で熱固定ができ、このような熱固定時の高温熱風によってバインダー高分子が若干溶融してから再配列されるため、バインダー高分子が互いに凝集しない。これに対し、従来の方法では、既に熱固定されている多孔性高分子フィルム上にスラリーコーティングした後、相対的に低い温度、例えば、約 60°C で乾燥してスラリーの溶媒のみを蒸発させるため、バインダー高分子同士の凝集現状がさらに顕著になる。

30

【0048】

前記多孔性高分子フィルムは、当業界で通常使用されるものであれば、素材面で特に制限されず、このような多孔性高分子フィルムの例には、ポリオレフィン高分子フィルムがある。

【0049】

40

前記ポリオレフィン、当業界で通常使用されるものであれば、特に制限されない。このようなポリオレフィンの具体的な例には、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)などのようなポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリペンテン、ポリヘキセン、ポリオクテン、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、4-メチルペンテン、ヘキセン、オクテンのうち一種以上の共重合体、またはこれらの混合物が挙げられるが、これらに制限されない。

【0050】

前記多孔性高分子フィルムの厚さは特に制限されないが、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が望ましく、多孔性高分子フィルムに存在する気孔の大きさ及び気孔度も特に制限されないが、それぞれ

50

0.001 ~ 50 μm 及び 10 ~ 99 % であることが望ましい。

前記多孔性コーティング層は、無機物粒子単独、有機物粒子単独、または無機物粒子と有機物粒子とを同時に含み得る。

【0051】

前記無機物粒子は、電気化学的に安定すれば特に制限されない。即ち、本発明において使用できる無機物粒子は、適用される電気化学素子の作動電圧範囲（例えば、 Li/Li^+ 基準で 0 ~ 5 V）で酸化及び/または還元反応が起きないものであれば、特に制限されない。特に、イオン伝達能力のある無機物粒子を使う場合、電気化学素子内のイオン伝導度を高めるため、性能の向上を図ることができる。また、無機物粒子として誘電率の高い無機物粒子を使う場合、液体電解質内の電解質塩、例えば、リチウム塩の解離度の増加に寄与することから、電解液のイオン伝導度を向上させることができる。

10

【0052】

無機物粒子の非制限的な例には、誘電率定数が 5 以上、望ましくは 10 以上の高誘電率無機物粒子、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子またはこれらの混合物が挙げられる。

【0053】

誘電率定数が 5 以上の無機物粒子の非制限的な例には、 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN - PT)、ハフニア (HfO_2)、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiC またはこれらの混合物などがある。

20

【0054】

本明細書において、「リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子」とは、リチウム元素を含むがリチウムを保存することなくリチウムイオンを移動させる機能を有する無機物粒子をいい、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子の非制限的な例には、リチウムホスフェート (Li_3PO_4)、リチウムチタンホスフェート ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、リチウムアルミニウムチタンホスフェート ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$)、 $14\text{Li}_2\text{O} - 9\text{Al}_2\text{O}_3 - 38\text{TiO}_2 - 39\text{P}_2\text{O}_5$ などのような (LiAlTiP) $_x\text{O}_y$ 系列ガラス ($0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$)、リチウムランタンチタネート ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ などのようなリチウムゲルマニウムチオホスフェート ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$)、 Li_3N などのようなリチウムナイトライド (Li_xN_y 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$)、 Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 などのような SiS_2 系列 ガラス ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$)、 LiI - Li_2S - P_2S_5 などのような P_2S_5 系列ガラス ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$) またはこれらの混合物などがある。

30

また、前記有機物粒子は、通気性、熱収縮性、剥離強度面で有利であり、バインダー高分子との結着性に優れる。

【0055】

前記有機物粒子の非制限的な例には、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリイミド、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、セルロース、セルロース変性体（カルボキシメチルセルロースなど）、ポリプロピレン、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど）、ポリフェニレンスルファイド、ポリアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ブチルアクリレートとエチルメタクリレートとの共重合体（例えば、ポリイミド、ブチルアクリレートとエチルメタクリレートとの架橋高分子など）などのような各種高分子からなる粒子などが挙げられる。有機物粒子は二種以上の高分子からなり得る。

40

【0056】

前記無機物粒子または有機物粒子の大きさは制限されないが、均一な厚さのコーティング層を形成して適切な孔隙率を有するようにする面でそれぞれ独立的に 0.001 ~ 10

50

μmの範囲であり得る。

【0057】

前記バインダー高分子は、無機物粒子及び有機物粒子のうち一種以上の間を連結して安定的に固定する機能を果たすことができ、特に制限されなく、非制限的な例には、ポリビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、ポリビニリデンフルオライド-トリクロロエチレン(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene)、ポリメチルメタクリレート(polymethylmethacrylate)、ポリブチルアクリレート(polybutylacrylate)、ポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)、ポリビニルピロリドン(polyvinylpyrrolidone)、ポリビニルアセテート(polyvinylacetate)、エチレンビニルアセテート共重合体(polyethylene-co-vinyl acetate)、ポリエチレンオキサイド(polyethylene oxide)、セルロースアセテート(cellulose acetate)、セルロースアセテートブチレート(cellulose acetate butyrate)、セルロースアセテートプロピオネート(cellulose acetate propionate)、シアノエチルプルラン(cyanoethylpullulan)、シアノエチルポリビニルアルコール(cyanoethylpolyvinylalcohol)、シアノエチルセルロース(cyanoethylcellulose)、シアノエチルスクロース(cyanoethylsucrose)、プルラン(pullulan)、カルボキシメチルセルロース(carboxymethylcellulose)、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer)、ポリイミド(polyimide)などが挙げられ、これらはそれぞれ単独で、またはこれらの二種以上を混合して使うことができる。

【0058】

前記多孔性コーティング層中の粒子とバインダー高分子との組成比は、例えば重量基準で50:50~99:1の範囲または70:30~95:5であり得る。バインダー高分子に対して粒子の含量が少なすぎれば、分離膜の熱的安全性の改善が低下することがあり、粒子間に形成される空き空間が充分形成されず、気孔の大きさ及び気孔度が減少して最終電池性能の低下をもたらす得る。これに対し、バインダー高分子に対して粒子の含量が多すぎれば、多孔性コーティング層の耐剥離性が弱化することがある。

本発明の一実施例による分離膜の製造方法は、下記のようなものである。

まず、高分子樹脂と可塑剤とを含む樹脂組成物を押し出す。

【0059】

前記可塑剤は、当業界において通常使用されるものであれば、特に制限されない。このような可塑剤の非制限的な例には、ジブチルフタレート(dibutyl phthalate)、ジヘキシルフタレート(dihexyl phthalate)、ジオクチルフタレート(dioctyl phthalate)などのフタル酸エステル(phthalic acid ester)類と、ジフェニルエーテル(diphenyl ether)、ベンジルエーテル(benzyl ether)などの芳香族エーテル類と、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの炭素数10~20の脂肪酸類と、パルミチン酸アルコール、ステアリン酸アルコール、オレイン酸アルコールなどの炭素数10~20の脂肪酸アルコール類と、パルミチン酸モノ-、ジ-、またはトリエステル、ステアリン酸モノ-、ジ-、またはトリエステル、オレイン酸モノ-、ジ-、またはトリエステル、リノール酸モノ-、ジ-、またはトリエステルなどの脂肪酸グループの炭素元素数が4~26である飽和及び不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸の二重結合がエポキシに置き換えられた一つまたは二つ以上の脂肪酸が、ヒドロキシ基が1~8個であり、炭素数が1~10であるアルコールとエステル結合した脂肪酸エステル類がある。

また、前記可塑剤としては、前述の成分を二種以上含む混合物としても使用可能である。

【0060】

前記高分子樹脂と可塑剤の重量比は80:20~10:90、望ましくは70:30~20:80、より望ましくは50:50~30:70であり得る。前記重量比が80:20よりも大きく、高分子樹脂の含量が多くなれば、気孔度が減少して気孔の大きさが小さくなり、気孔間の相互連結が減少して透過度が大幅低下し、高分子樹脂の粘度が上昇することによる押出負荷の上昇から加工が困難となり得、前記重量比が10:90よりも少なく高分子樹脂の含量が減少すれば、高分子樹脂と可塑剤との混練性が低下して高分子樹脂が可塑剤に熱力学的に混練されずゲル状で押し出され、延伸時、破断及び厚さのばらつきなどの問題をもたらす恐れがあり、製造された分離膜の強度が低下し得る。

10

【0061】

本発明において、複合分離膜を製造するためには、まず、材料の一部または全部をヘンシェルミキサー、リボンプレンダー、タンブラーブレンダーなどを用いて混合する。続いて、一軸押出機、二軸押出機などのスクリュウ押出機、混練機、ミキサーなどで熔融混練し、T型ダイ、環状ダイなどから押し出される。混練ノ押し出された熔融物は、圧縮冷却によって固化させることができ、冷却方法としては、冷風や冷却水など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などが挙げられる。

【0062】

その後、押し出された樹脂組成物を延伸して高分子樹脂フィルムを得る。この際、延伸方法は、当業界に知られた通常の方法で行われ得、非制限的な例には、ロール延伸機によるMD(縦方向)一軸延伸、テンターによるTD(横方向)一軸延伸、ロール延伸機とテンター、またはテンターとテンターとの組合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。具体的に、前記押し出された前記樹脂組成物の延伸は、MD方向またはTD方向へ1回以上の一軸延伸するか、MD方向及びTD方向へ1回以上二軸延伸し得る。

20

延伸比は、縦方向及び横方向へそれぞれ3倍以上、望ましくは5~10倍であり、総延伸比(合計面倍率)では20倍以上、望ましくは20~80にし得る。

【0063】

もし、一方向の延伸比が3倍未満の場合は、一方向の配向が十分ではないと共に、縦方向及び横方向間の物性均衡が崩れ、引張強度及び穿孔強度などが低下し得る。また、総延伸比が20倍未満であれば未延伸が発生し、気孔が形成されないことがあり、80倍を超過すれば延伸中に破断が発生し、最終フィルムの収縮率が増加するという不具合がある。

30

【0064】

この際、延伸温度は、使用された高分子樹脂の融点、可塑剤の濃度及び種類によって変わり得、望ましくは、前記延伸温度は前記フィルム内の高分子樹脂の結晶部分の30~80重量%が溶ける温度範囲から選択することが望ましい。

【0065】

前記延伸温度が前記シート成形物内の高分子樹脂の結晶部分の30重量%が溶ける温度よりも低い温度範囲から選択されれば、フィルムの軟質性(softness)がないことから延伸性が低下し、延伸時に破断が発生する可能性が高くなるとともに未延伸も発生する。これに対し、前記延伸温度が結晶部分の80重量%が溶ける温度よりも高い温度範囲から選択されれば、延伸が容易であり、未延伸の発生は少ないが、部分的な過延伸によって厚さのばらつきが発生し、樹脂の配向効果が少なくなり、物性が大幅劣化ようになる。なお、温度による結晶部分の溶ける程度は、フィルム成形物のDSC(differential scanning calorimeter)分析から得ることができる。

40

【0066】

続いて、延伸されたフィルムから可塑剤を抽出して多孔性高分子フィルムを得る。具体的に、有機溶媒を用いて延伸されたフィルムから可塑剤を抽出し、乾燥する。

【0067】

50

前記可塑剤の抽出に用いられる抽出溶媒としては、高分子樹脂に対して貧溶媒であり、可塑剤に対しては良溶媒でありながら、沸点が高分子樹脂の融点よりも低くて乾燥が速いものが望ましい。このような抽出溶媒の非制限的な例には、*n*-ヘキサンやシクロヘキサンなどの炭化水素類、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などのハロゲン化炭化水素類、エタノールやイソプロパノールなどのアルコール類、アセトンや2-ブタノンなどのケトン類が挙げられる。

【0068】

前記抽出方法としては、浸漬(immersion)法、溶剤スプレー(solvent spray)法、超音波(ultrasonic)法など、通常の全ての溶媒抽出方法をそれぞれまたは複合的に用い得る。抽出に際し、残留可塑剤の含量は1重量%以下が望ましい。残留可塑剤が1重量%を超過すれば、物性が低下して多孔性膜の透過度が減少する。残留可塑剤の量は、抽出温度と抽出時間に影響を受け得、抽出温度は可塑剤及び有機溶媒の溶解度増加のために高いことが良いが、有機溶媒が沸くことによる安全性の問題を考慮すれば、40℃以下が望ましい。前記抽出温度が可塑剤の凝固点以下であれば、抽出効率が大幅低下するため、可塑剤の凝固点よりは必ず高くなければならない。

10

また、抽出時間は、製造される多孔性高分子フィルムの厚さによって相違するが、10～30μm厚さの場合は2～4分が適当である。

【0069】

前記で得られた多孔性高分子フィルムの厚さは特に制限されないが、5～50μmが望ましく、多孔性基材に存在する気孔の大きさ及び気孔度も特に制限されないが、それぞれ0.001～50μm及び10～99%であることが望ましい。

20

【0070】

続いて、多孔性高分子フィルムの少なくとも一面に、多孔性コーティング層形成用スラリーをコーティングする。このために、多孔性コーティング層形成用スラリーを先に準備し、この際、前記スラリーは、無機物粒子及び有機物粒子のうち一種以上の粒子と共にバインダー高分子を溶媒に分散させて準備する。即ち、前記スラリーは、無機物粒子単独、有機物粒子単独、または無機物粒子と有機物粒子とを同時に含み得る。

【0071】

前記スラリーに含まれる溶媒としては、粒子とバインダー高分子とが均一に分散可能であり、かつ後で容易に除去可能なものが望ましい。使用可能な溶媒の非制限的な例には、アセトン(acetone)、テトラヒドロフラン(tetrahydrofuran)、メチレンクロライド(methylene chloride)、クロロホルム(chloroform)、ジメチルホルムアミド(dimethylformamide)、*N*-メチル-2-ピロリドン(*N*-methyl-2-pyrrolidone, NMP)、シクロヘキサン(cyclohexane)、水またはこれらの混合物などが挙げられる。

30

【0072】

前記多孔性コーティング層形成用スラリーは、多孔性ポリオレフィンフィルムの少なくとも一面にコーティングされる。コーティングの具体的な方法としては、当業界に知られた通常のコーティング方法を用いることができ、例えば、ディップ(Dip)コーティング、ダイ(Die)コーティング、ロール(roll)コーティング、コンマ(comm)コーティングまたはこれらの混合方式など、多様な方式を用いることができる。また、多孔性コーティング層は、多孔性ポリオレフィンフィルムの両面とも、または一面にのみ選択的に形成することができる。

40

続いて、前記スラリーがコーティングされた多孔性ポリオレフィンフィルムを熱固定し、多孔性コーティング層の形成された複合分離膜を得る。

【0073】

前記熱固定は、フィルムを固定して熱を加え、収縮しようとするフィルムを強制に捕まえ残留応力を除去する工程である。熱固定温度が高いほど収縮率が減少するため望ましいが、熱固定温度が高すぎる場合、ポリオレフィンフィルムが部分的に溶け、形成された微

50

細気孔を塞いで透過度が低下し得る。

【0074】

本発明においては、ポリオレフィンフィルムを延伸した後、可塑剤を抽出してから多孔性コーティング層形成用スラリーをコーティングした後で熱固定を行いたため、従来の、ポリオレフィンフィルムを延伸した後、可塑剤を抽出して熱固定を行っていた工程とは相違に、ポリオレフィンフィルムではなくコーティングされたスラリーに熱固定を行うため、ポリオレフィンフィルムに直接熱が加えられなくなる。

【0075】

したがって、従来の方法に比べ、高い温度で熱固定を行ってもポリオレフィンフィルムの溶融を抑制できる。また、ポリオレフィンフィルムに直接加えられる熱量が少なくなるため、従来の熱固定処理済みのポリオレフィンフィルムのフィブリルに比べて、多孔性コーティング層に隣接したポリエチレン基材のフィブリルの厚さがより薄く形成される。これによって、多孔性コーティング層に隣接した多孔性高分子フィルムの表面の単位面積当たりフィブリルの個数密度が増加するため、コーティングスラリーとの界面接触面積が増加し、コーティングスラリーのガラス転移温度 T_g または融点 T_m よりも高い温度領域における熱固定処理に際し、多孔性ポリオレフィンフィルムの繊維状構造に対する前記スラリーの濡れ性が向上できる。

前記熱固定の温度は、望ましくは、 $T_m - 1$ 以下に調節され、この際、 T_m は前記ポリオレフィンの融点である。

【0076】

本発明の一実施例によれば、高分子樹脂としてポリオレフィンのうち、ポリエチレンが使われる場合、熱固定の温度は $131 \sim 134$ 、望ましくは $131 \sim 133$ の温度で行い得、熱固定温度がこのような範囲を満たす場合、多孔性コーティング層と多孔性高分子フィルムとの結着力（剥離強度）が改善し、構造的安定性も確保することができ、かつ通気度、比抵抗を低下させることができる。

【0077】

また、前記熱固定は、前記多孔性高分子フィルムにコーティングされたスラリーの表面に対して垂直方向に向ける熱源を用いて行われ得る。このような熱源としては、熱風乾燥機の熱風などを用いることができるが、熱固定の効果を達成することができるものであれば、その他の多様な例を用いてもよい。

【0078】

既存の、コーティングの後相対的に低い温度で乾燥する方式では、コーティングされたスラリー内のバインダー高分子、特に溶解性の低い結晶性高分子は、溶媒の揮発後、コーティング層内で分散がよく行われない形態でコーティング層内に分布するようになる。

【0079】

これに対し、本発明の実施例では、熱固定段階で高温の熱源が多孔性高分子フィルムにコーティングされたスラリーの表面に対して垂直方向へ加えられるため、粒子間の結晶性バインダー高分子や、粒子と完全に結合されていない結晶性バインダー高分子まで高温熱源による再結晶作用によって再配列され、コーティング層内における分散のばらつきによる抵抗を大幅減少させることができる。

【0080】

このように形成された多孔性コーティング層の厚さは特に制限されないが、 $0.01 \sim 20 \mu m$ の範囲であり得、気孔の大きさ及び気孔度も特に制限されないが、気孔の大きさは $0.001 \sim 10 \mu m$ の範囲であり得、気孔度は $10 \sim 99\%$ の範囲であり得る。気孔の大きさ及び気孔度は、主に使われる粒子の大きさに依存し、例えば、粒径が $1 \mu m$ 以下の粒子を使う場合、形成される気孔も約 $1 \mu m$ 以下を有するようになる。

【0081】

前記多孔性コーティング層においては、粒子が充填されて互いに接触した状態で、前記バインダー高分子によって相互結着されることで、粒子の間にインタースティシャル・ボリューム（interstitial volume）が形成され、前記無機物粒子間のインタースティシャル

10

20

30

40

50

・ポリウムは空き空間となり気孔を形成するようになる。

【0082】

即ち、バインダー高分子は、粒子が相互結着された状態を維持するようにこれらを互いに付着、例えば、バインダー高分子が粒子同士を連結及び固定している。また、前記多孔性コーティング層の気孔は、粒子間のインタースティシャル・ポリウムが空き空間となることで形成された気孔であり、これは粒子による充填構造(closed packed or densely packed)にて実質的に面接触する粒子によって限定される空間である。このような気孔構造は、後で注液される電解液で満たされ、このように満たされた電解液は多孔性コーティング層の気孔を通じて電池を作動させるために必須であるリチウムイオンが移動する経路を提供できる。

10

【0083】

なお、前述のように、本発明の一実施例による分離膜の製造方法は、図1に示した従来の製造方法とは違い、可塑剤の抽出工程後の熱固定工程、ワインディング及びスリッティング工程、アンワインディング工程が不要である。

【0084】

ここで、ワインディング工程とは、押出/延伸/抽出段階を経て得られた多孔性高分子フィルムや、スラリーコーティングを経た後で得られた複合分離膜を、ローラー上に巻き取る段階をいい、スリッティング工程とは、多孔性高分子フィルムや複合分離膜の巻き取り時、両端の不要な部分を切断する段階をいう。

【0085】

20

従来の方法では、多孔性高分子フィルムの熱固定後、ワインディング及びスリッティング工程を経て、スラリーコーティングのために、巻取したフィルムを解くアンワインディング工程が必ず必要であり、スラリーコーティング及び乾燥工程の後で、再度ワインディング及びスリッティング工程を経て最終的に包装段階に至った。

【0086】

これに対し、本発明の一実施例によれば、ワインディング及びスリッティング工程を、従来の二回から一回に減らすことで、ワインディング及びスリッティング工程において多孔性高分子フィルムが一部損失する問題を防止し、歩留まりが増加できる。

【0087】

また、従来のスラリーコーティング段階の前、ワインディング及びスリッティング工程後のアンワインディング工程が省略されるため、空間活用及び工程費用を節減することができる。更に、このようなスラリーコーティング段階前のスリッティング工程や、ワインディング/アンワインディング工程を経ないため、超広幅の大面的コーティングが可能であり、最終分離膜のしわ、ピンホール、スクラッチなどの傷の発生が大幅減少し、未コーティング領域も減少する。

30

【0088】

また、従来の可塑剤抽出後の熱固定工程と、スラリーコーティング後の乾燥工程との二回の個別熱処理工程の代わりに、スラリーコーティング後の熱固定工程の単一熱処理工程に改善することで、乾燥オープンと熱固定オープンとを別途に使わず、一つの熱固定オープンのみを使うことで、空間活用と費用節減とを図ることができる。

40

【0089】

本発明の一面によれば、カソード、アノード、及びカソードとアノードとの間に介された分離膜を含む電気化学素子として、前記分離膜が前述の電気化学素子用分離膜である電気化学素子が提供される。

【0090】

このような電気化学素子は、当技術分野に知られた通常の方法によって製造され得、その一実施例としては、カソードとアノードとの間に前述の分離膜を介して組み立てた後、電解液を注入することで製造され得る。

【0091】

前記分離膜とともに適用される電極は特に制限されず、当業界に知られた通常の方法に

50

よって電極活物質が電極電流集電体に結着された形態に製造することができる。

【0092】

前記電極活物質のうちカソード活物質の非制限的な例には、従来の電気化学素子のカソードに使われる通常のカソード活物質が使用可能であり、特にリチウムマンガン酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウム鉄酸化物またはこれらを組み合わせたリチウム複合酸化物を使うことが望ましい。アノード活物質の非制限的な例には、従来の電気化学素子のアノードに使われる通常のアノード活物質が使用可能であり、特にリチウム金属またはリチウム合金、炭素、石油コーク（petroleum coke）、活性炭炭素(activated carbon)、グラファイト（graphite） またはその他の炭素類などのようなリチウム吸着物質などが望ましい。

10

【0093】

カソード電流集電体の非制限的な例には、アルミニウム、ニッケルまたはこれらの組合せによって製造されるホイルなどがあり、アノード電流集電体の非制限的な例には、銅、金、ニッケルまたは銅合金、またはこれらの組合せによって製造されるホイルなどがある。

。

【0094】

本発明の一実施例で使用可能な電解液は、 A^+B^- のような構造の塩であって、 A^+ は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のようなアルカリ金属の陽イオンまたはこれらの組合せからなるイオンを含み、 B^- は、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ のような陰イオンまたはこれらの組合せからなるイオンを含む塩が、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ガンマ-ブチロラクトンまたはこれらの混合物からなる有機溶媒に溶解または解離されたものがあるが、これらに限定されることではない。

20

【0095】

電解液の注入は最終製品の製造工程及び要求物性に応じて、電池の製造工程中の適切な段階で行われ得る。即ち、電池の組立ての前または電池の組立ての最終段階などで適用され得る。

30

【0096】

本発明の一実施例による分離膜を電池に適用する工程としては、一般的な工程である巻取(winding)の他、分離膜と電極との積層(lamination、stack)及び折り畳み(folding)工程が適用可能である。

【0097】

以下、本発明を具体的な実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明による実施例は多くの他の形態に変形されることができ、本発明の範囲が後述する実施例に限定されると解釈されてはならない。本発明の実施例は当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

40

【0098】

実施例1-1：分離膜の製造

ポリオレフィンとして重量平均分子量が500,000である高密度ポリエチレンと、可塑剤として動粘度が68.00 cStである液体パラフィンを35：65の重量比で用いて、210 の温度で押し出した。延伸温度は115 にし、延伸比は縦方向と横方向にそれぞれ7倍延伸した。続いて、抽出溶媒としてメチレンクロライドを用いて2 m/minの条件で可塑剤である液体パラフィンを抽出した後、0.04 μmの平均気孔サイズを有する多孔性ポリオレフィンフィルムを得た。

【0099】

その後、多孔層形成用スラリーとして0.5 μmの平均粒径を有する Al_2O_3 粒子/シ

50

アノエチルポリビニルアルコール (C y a n o r e s i n C R - V , S h i n - E t s u C h e m i c a l , L t d . 製) / P V D F - H F P 5 (L B G 2 , A r k e m a , I n c . 製) / アセトン を 1 3 . 5 / 0 . 2 2 5 / 1 . 2 7 5 / 8 5 の重量比を有するように混合して準備した。

【 0 1 0 0 】

前記可塑剤抽出工程まで完了した多孔性ポリオレフィンフィルム的一面に前記スラリーを 3 . 5 μ m の厚さで片面コーティングし、続いて 1 3 2 . 5 、 5 m / m i n の条件で熱固定を行い、多孔性コーティング層が形成された厚さ 1 4 . 5 μ m の分離膜を製造した。得られた分離膜の多孔性コーティング層は 0 . 4 μ m の平均気孔サイズ及び 5 5 % の平均気孔度を有した。

10

【 0 1 0 1 】

実施例 1 - 2 : コインセルの製造

エチレンカーボネート / エチルメチルカーボネート = 1 : 2 の体積比で含む有機溶媒に、L i P F₆ 1 . 0 M となるように添加して電解液を準備した。前記電解液に分離膜を充分濡らした後、前記分離膜のみを用いてコインセルを製造した。

【 0 1 0 2 】

実施例 2 - 1 : 分離膜の製造

多孔層形成用スラリーとして 0 . 5 μ m の平均粒径を有するブチルアクリレートとエチルメタクリレートの架橋高分子化合物からなる有機物粒子 (F X 9 0 2 2 、ゼオン社製) 、バインダー高分子であるポリブチルアクリレート、分散剤であるカルボキシメチルセルロース (C M C) 、及び溶媒として水を 1 8 / 1 . 5 / 0 . 5 / 8 0 の重量比で準備したものを使ったことを除いては、実施例 1 - 1 と同様の方法で電気化学素子用分離膜を製造した。

20

【 0 1 0 3 】

実施例 2 - 2 : コインセルの製造

分離膜として実施例 2 - 1 の分離膜を使ったことを除いては、実施例 1 - 2 と同様の方式で電気化学素子を製造した。

【 0 1 0 4 】

比較例 1 - 1 : 分離膜の製造

ポリエチレンフィルムから可塑剤を抽出する工程までは実施例 1 と同様にした。即ち、ポリオレフィンとして重量平均分子量が 5 0 0 , 0 0 0 である高密度ポリエチレンと、動粘度が 6 8 . 0 0 c S t である液体パラフィンとを 3 5 : 6 5 の重量比で使い、2 1 0 の温度で押し出した。続いて、延伸温度を 1 1 5 にし、延伸比を縦方向、横方向へそれぞれ 7 倍延伸した。その後、可塑剤を抽出した後、1 3 0 で 5 m / m i n で熱固定することで、多孔性ポリオレフィンフィルムからなる分離膜を製造した。

30

【 0 1 0 5 】

比較例 1 - 2 : コインセルの製造

分離膜として比較例 1 - 1 の分離膜を使ったことを除いては、実施例 1 - 2 と同様の方式で電気化学素子を製造した。

【 0 1 0 6 】

比較例 2 - 1 : 分離膜の製造

A l₂O₃ 粒子 / シアノエチルポリビニルアルコール / P V D F - H F P / アセトン 1 3 . 5 / 0 . 2 2 5 / 1 . 2 7 5 / 8 5 の重量組成比を有する、多孔性コーティング層形成用スラリーを準備した。

40

【 0 1 0 7 】

前記多孔性コーティング層形成用スラリーを、比較例 1 - 1 で得た多孔性ポリオレフィンフィルム的一面にコーティングした後、6 0 、 5 m / m i n の条件で乾燥した。

【 0 1 0 8 】

比較例 2 - 2 : コインセルの製造

分離膜として比較例 2 - 1 の分離膜を使ったことを除いては、実施例 1 - 2 と同様の方

50

式で電気化学素子を製造した。

【0109】

比較例3-1：分離膜の製造

多孔性コーティング層形成用スラリーとして0.5 μmの平均粒径を有するブチルアクリレートとエチルメタクリレートとの架橋高分子化合物からなる有機物粒子（FX9022、ゼオン社製）、バインダー高分子であるポリブチルアクリレート、及び分散剤であるカルボキシメチルセルロース（CMC）、及び溶媒として水を18/1.5/0.5/80の重量比で使ったことを除いては、比較例2-1と同様の方法で電気化学素子用分離膜を製造した。

【0110】

比較例3-2：コインセルの製造

分離膜として比較例3-1の分離膜を使ったことを除いては、実施例1-2と同様の方式で電気化学素子を製造した。

【0111】

評価例1：分離膜の評価

前述の実施例1-1、2-1、比較例1-1、2-1及び3-1で製造した分離膜それぞれの厚さ、通気時間、フィブリルの直径を測定し、その結果を下記の表1に示した。

【0112】

【表1】

表1

	実施例 1-1	実施例 2-1	比較例 1-1	比較例 2-1	比較例 3-1
分離膜の厚さ (μm)	14.5	14.5	11.0	14.5	14.5
通気時間(s/ 100ml)	130	130	160	230	200
フィブリルの 直径(nm)	25~80 (コーティング側)	22~77 (コーティング側)	30~80	30~80 (コーティング側)	30~80 (コーティング側)
	42~130 (底側)	43~132 (底側)		30~80 (底側)	30~80 (底側)

【0113】

前記表1を見れば、実施例1-1及び2-1の分離膜が通気時間面で優れたことが分かる。

前記表1において、「コーティング側」とは、多孔性コーティング層が形成された多孔性高分子フィルム的一面側をいい、「底側」とは、多孔性コーティング層が形成されていない多孔性高分子フィルムの他面であって、熱固定が直接適用された多孔性高分子フィルム部分をいう。本発明によって製造された実施例1-1及び2-1の分離膜においては、コーティング側フィブリルが底側フィブリルよりも小さい直径を有することに対し、比較例1-1、比較例2-1及び3-1の分離膜の多孔性基材においては、同一の直径のフィブリルが形成されていることを確認することができる。

【0114】

前記フィブリルの直径差は、本明細書の図面からも確認することができる。図4を参照すれば、抽出工程まで完了し、熱固定が行われる前の多孔性ポリエチレンフィルムには、比較的微細な直径のフィブリルが形成された一方、熱固定が適用された多孔性高分子フィルムには、比較的大きな直径のフィブリルが形成されていることを確認することができる(図5a、図5b)。これに対し、実施例1-1によって多孔性基材の一面に多孔性コーティング層を形成した後に熱固定を適用した場合、多孔性コーティング層を介して熱固定

が行われた多孔性高分子フィルム部分（図 6 a）にはより小さい直径のフィブリルが形成された一方、熱固定が直接行われた多孔性高分子フィルム部分（図 6 b）には、比較的大きい直径を有するフィブリルが形成されていることを確認することができる。

【 0 1 1 5 】

評価例 2：コインセルの評価

実施例 1 - 2、2 - 2、比較例 1 - 2、2 - 2 及び 3 - 2 で製造したコインセルを常温で 1 日間放置し、分離膜抵抗（E R）をインピーダンス測定法で測定し、その結果を下記の表 2 に示した。

【 0 1 1 6 】

【表 2】

表 2

	実施例 1 - 2	実施例 2 - 2	比較例 1 - 2	比較例 2 - 2	比較例 3 - 2
E R (O h m, Ω)	0. 5 ~ 0. 6	0. 6 ~ 0. 7	—	1. 0 ~ 1. 2	0. 9 ~ 1. 0

【 0 1 1 7 】

前記表から分かるように、本発明による実施例 1 - 2 及び 2 - 2 のコインセルが、比較例 1 - 2、2 - 2 及び 3 - 2 のコインセルよりも少ない電気抵抗を示し、本発明による実施例 1 - 1 及び 2 - 1 の分離膜に、より小さい直径のフィブリルが形成された構成が、有意の効果を奏することがわかる。

【 0 1 1 8 】

実施例 3 - 1：分離膜の製造

ポリオレフィンとして重量平均分子量が 5 0 0 , 0 0 0 である高密度ポリエチレンと、可塑剤として動粘度が 6 8 . 0 0 c S t である液体パラフィンとを 3 5 : 6 5 の重量比で用いて、2 1 0 の温度で押し出した。延伸温度は 1 1 5 にし、延伸比は縦方向、横方向にそれぞれ 7 倍延伸した。続いて、抽出溶媒としてメチレンクロライドを用いて 2 m / m i n の条件で可塑剤である液体パラフィンを抽出した後、0 . 0 4 μ m の平均気孔サイズを有する多孔性ポリオレフィンフィルムを得た。

【 0 1 1 9 】

その後、多孔層形成用スラリーとして 0 . 5 μ m の平均粒径を有する A l ₂ O ₃ 粒子 / シアノエチルポリビニルアルコール (C y a n o r e s i n C R - V , S h i n - E t s u C h e m i c a l , L t d . 製) / P V D F - H F P (L B G 2 , A r k e m a , I n c . 製) / アセトン を 1 8 . 0 / 0 . 3 / 1 . 7 / 8 0 の重量組成比で有するスラリーを準備した。

【 0 1 2 0 】

可塑剤抽出工程まで完了した多孔性ポリエチレンフィルムの両面それぞれに、前記多孔性コーティング層形成用スラリーを 4 . 0 μ m の厚さでコーティングし、1 3 2 . 5 、5 m / m i n の条件で熱固定を行うことで、多孔性コーティング層が形成された厚さ 2 0 μ m の分離膜を製造した。

【 0 1 2 1 】

実施例 3 - 2：二次電池の製造

E C / E M C = 1 : 2 の体積比、1 M L i P F ₆ を含む電解液に、前記で製造された分離膜を充分濡らし、このような分離膜のみを使ってコインセルを製造した。

【 0 1 2 2 】

比較例 4 - 1：分離膜の製造

ポリオレフィンフィルムから可塑剤を抽出する工程までは実施例 1 と同様にした。即ち、ポリオレフィンとして重量平均分子量が 5 0 0 , 0 0 0 である高密度ポリエチレンと、動粘度が 6 8 . 0 0 c S t である液体パラフィンと、を 3 5 : 6 5 の重量比で使い、2 1 0 の温度で押し出した。続いて、延伸温度を 1 1 5 にし、延伸比を縦方向、横方向へそれぞれ 7 倍延伸した後に可塑剤を抽出し、1 3 0 、5 m / m i n の条件で熱固定する

10

20

30

40

50

ことで、多孔性ポリエチレンフィルムを製造した。

その後、多孔性コーティング層形成用スラリーを実施例 3 - 1 と同様に準備した。

【 0 1 2 3 】

前記多孔性エチレンフィルムの両面それぞれに、前記多孔性コーティング層形成用スラリーを $4.0 \mu\text{m}$ の厚さにコーティングすることで、多孔性コーティング層が形成された、厚さ $20 \mu\text{m}$ の分離膜を製造した。

【 0 1 2 4 】

比較例 4 - 2 : 二次電池の製造

前記で製造した分離膜を使うことを除いては、実施例 3 - 2 と同様の方法でコインセルを製造した。

【 0 1 2 5 】

評価例

前述の実施例 3 - 1 及び比較例 4 - 1 で製造した分離膜それぞれの厚さ、通気時間、剥離強度を測定し、その結果を下記の表 3 に示した。

また、実施例 3 - 2 及び比較例 4 - 2 で製造したコインセルを、常温で 1 日間放置した後、分離膜の抵抗をインピーダンス測定法で測定した。

【 0 1 2 6 】

【表 3】

表 3

	実施例 3	比較例 4
電気抵抗 (Ω)	1. 2 ~ 1. 4	1. 4 ~ 1. 6
通気時間 (s e c / 1 0 0 m L)	3 0 0	3 8 0
剥離強度 (g f / 1 5 m m)	> 7 0	3 0 ~ 4 0

【 0 1 2 7 】

前記表から分かるように、実施例 3 - 1 の分離膜は、優れた剥離強度を維持しながらも抵抗及び通気度面で比較例 4 - 1 よりも満足な物性を有することがわかる。

また、実施例 3 - 1 及び比較例 4 - 1 で製造した分離膜の断面を観察した S E M 写真を、図 7 a 及び 7 b、図 8 a 及び 8 b にそれぞれ示した。

【 0 1 2 8 】

図 7 a 及び 7 b を参照すれば、実施例 3 - 1 の分離膜の多孔性コーティング層は、バインダー高分子が均一な大きさで均等に分散していることが分かることに対し、図 8 a 及び 8 b に示した比較例 4 - 1 の分離膜の多孔性コーティング層においては、バインダー高分子の大きさが不均一であり、一部は $1 \mu\text{m}$ のものも存在することを確認することができた。

【 0 1 2 9 】

これは、実施例 3 - 1 の分離膜の場合、使われるバインダー高分子である P V D F - H F P は、融点が約 130°C であることから、熱固定時、 132.5°C の高温熱風によって若干溶融してから再配列されるため、バインダー高分子が凝集しないことに起因する。

【 0 1 3 0 】

一方、比較例 4 - 1 の分離膜の場合、スラリーコーティングした後、約 60°C で乾燥することによってアセトンのみが蒸発するため、バインダー高分子同士の凝集現象がさらに著しくなる。

【 0 1 3 1 】

以上のように、本発明を限定された実施例と図面によって説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、本発明の属する技術分野で通常の知識を持つ者によって本発明の技術思想と特許請求の範囲の均等範囲内で多様な修正及び変形が可能であることは言うまでもない。

10

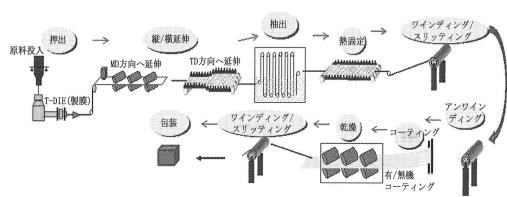
20

30

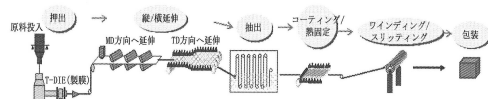
40

50

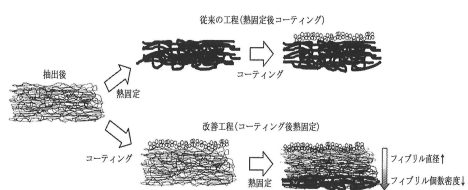
【図 1】



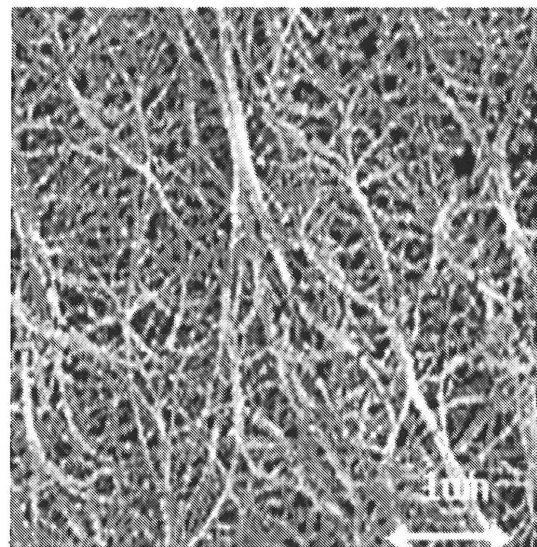
【図 2】



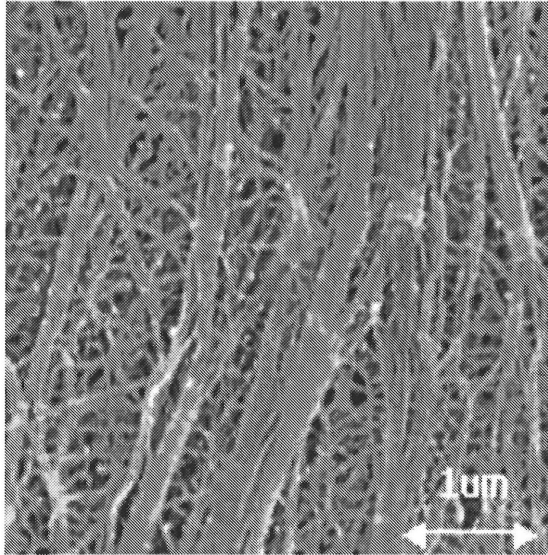
【図 3】



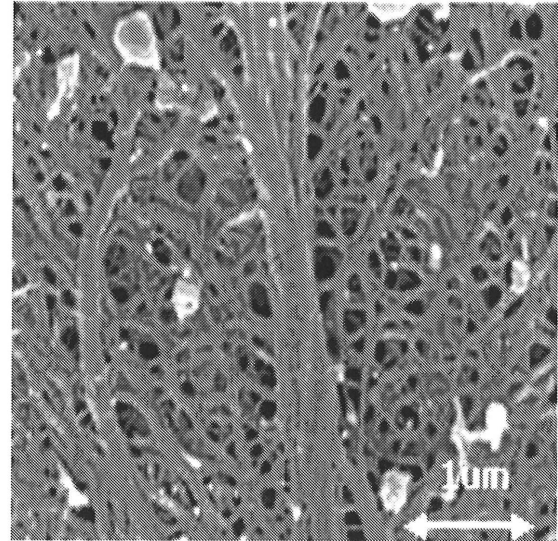
【図 4】



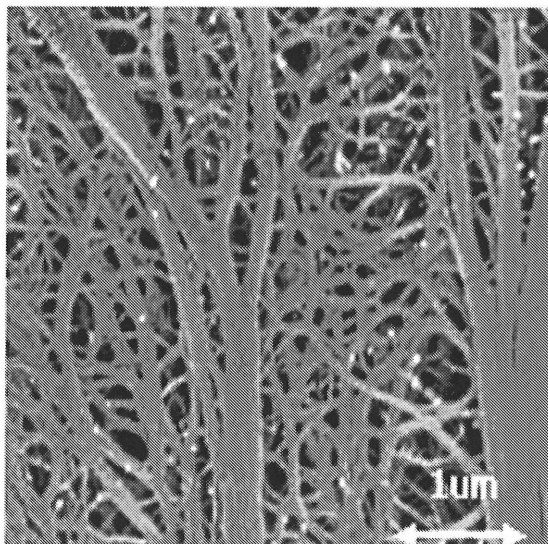
【図 5 a】



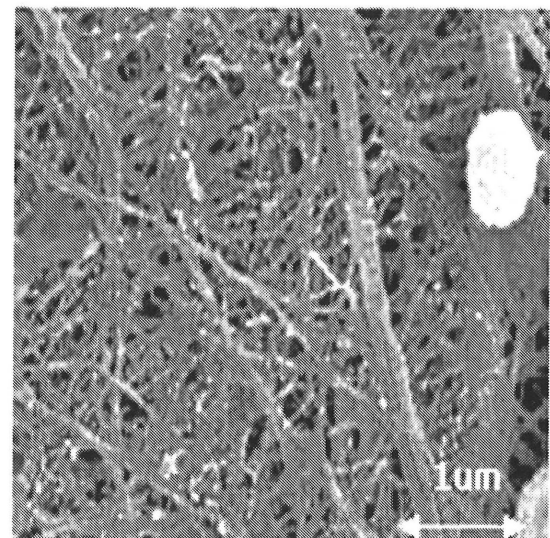
【図 5 b】



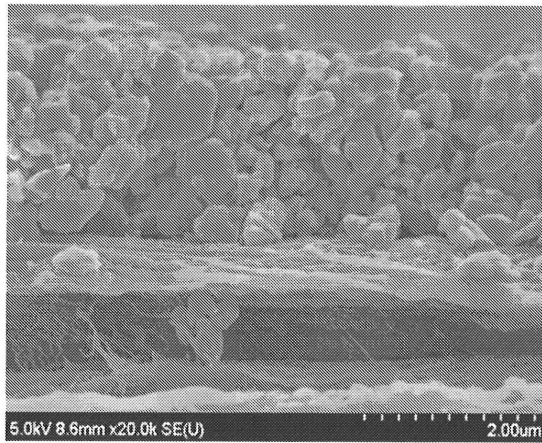
【図 6 a】



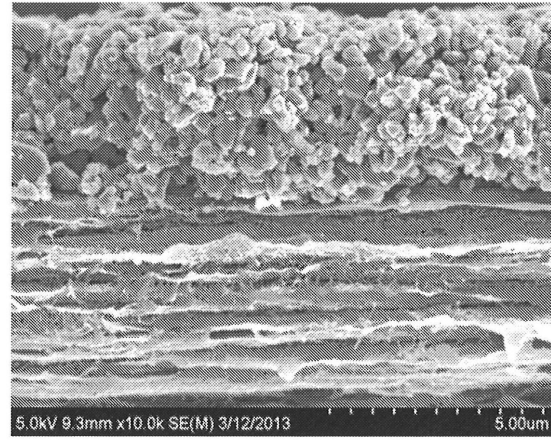
【図 6 b】



【図 7 a】



【図 7 b】



【図 8 a】



【図 8 b】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 10-2014-0152434

(32)優先日 平成26年11月4日(2014.11.4)

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(72)発明者 リュ,ピ-オー

大韓民国 305-738 デジョン ユソン-グ,ムンジ-ロ,188,エルジー ケム リサ
ーチ パーク

(72)発明者 ハン,スン-ジャエ

大韓民国 305-738 デジョン ユソン-グ,ムンジ-ロ,188,エルジー ケム リサ
ーチ パーク

(72)発明者 ソン,ヘオン-シク

大韓民国 305-738 デジョン ユソン-グ,ムンジ-ロ,188,エルジー ケム リサ
ーチ パーク

(72)発明者 パク,ヒュン-アー

大韓民国 305-738 デジョン ユソン-グ,ムンジ-ロ,188,エルジー ケム リサ
ーチ パーク

合議体

審判長 池淵 立

審判官 中澤 登

審判官 土屋 知久

(56)参考文献 特表2004-519824(JP,A)

国際公開第99/48959(WO,A1)

特表2008-524824(JP,A)

特許第6373387(JP,B1)

特許第6297685(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01M 2/14- 2/18