



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0026497
 (43) 공개일자 2013년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 2/14* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7002469(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2009년05월11일
 심사청구일자 없음
 (62) 원출원 특허 10-2010-7025008
 원출원일자(국제) 2009년05월11일
 심사청구일자 2010년11월08일
 (85) 번역문제출일자 2013년01월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/058748
 (87) 국제공개번호 WO 2009/136648
 국제공개일자 2009년11월12일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-123727 2008년05월09일 일본(JP)

(71) 출원인
 아사히 가세이 이-매터리얼즈 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
 (72) 발명자
 이나가키, 다이스케
 일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1쵸메 105반지
 이즈미, 요시히코
 일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1쵸메 105반지
 (74) 대리인
 장수길, 김성완, 이석재

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터**

(57) 요약

본 발명은 길이 방향 (MD) 인장 강도와 폭 방향 (TD) 인장 강도가 각각 50 MPa 이상이고, MD 인장 신도와 TD 인장 신도의 합계가 20 내지 250%이며, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀계 미다공막을 포함하는 것을 특징으로 하는 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

길이 방향 (MD) 인장 강도와 폭 방향 (TD) 인장 강도가 각각 50 MPa 이상이고,

MD 인장 신도(伸度)와 TD 인장 신도의 합계가 20 내지 250%이며, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀계 미다공막을 포함하는 것을 특징으로 하는, 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 2

제1항에 있어서, 평균 공경이 0.1 μm 미만인 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 65 °C에서의 TD 열 수축률이 1.0% 이하인 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 기공률이 40% 이상인 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 막 두께가 20 μm 이상인 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터, 정극, 부극 및 전해액을 포함하는 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리올레핀계 미다공막은 다양한 물질의 분리나 선택 투과 분리막, 및 격리재 등으로서 널리 이용되고 있으며, 그의 용도예로서는 정밀 여과막, 연료 전지용, 콘텐츠용 세퍼레이터, 또는 기능재를 구멍 중에 충전시켜 새로운 기능을 출현시키기 위한 기능막의 모재, 전지용 세퍼레이터 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 노트형 퍼스널 컴퓨터나 휴대 전화, 디지털 카메라 등에 널리 사용되고 있는 리튬 이온 전지용의 세퍼레이터로서, 폴리올레핀계 미다공막이 바람직하게 사용되고 있다.

[0003] 전동 공구·오토바이·자전거·클리너·카트·자동차 등의 용도에 있어서 이용되는 리튬 이온 이차 전지로는, 보다 고출력 밀도인 것이 요구되고, 종래 전극이나 전해액, 세퍼레이터로서의 폴리올레핀계 미다공막, 전해액에 대해서 각각 개량이 행해져 왔다. 출력 밀도는, SOC(State Of Charge; 충전 상태) 50%에서의 전지 전압과 방전 전류의 관계를 나타내는 선 도면에서, 전지의 방전 종지 전압(3.0 V)과 전류 전압 특성의 직선을 방전 종지 전압까지 외삽했을 때의 전류치 (I) 및 전지 질량 (Wt)로부터, 다음식에 의해서 구해진다.

[0004] 출력 밀도(P)=(V×I)/Wt

[0005] 여기서, 「고출력 밀도」란, 1000 W/kg 이상의 출력 밀도인 것을 의미하고, 1100 W/kg 이상이 보다 바람직하고, 1200 W/kg 이상이 특히 바람직하다. 또한, 일반적으로, 고출력 밀도인 리튬 이온 이차 전지는 고속의 리튬 이온 전달을 가능하게 하고 있다는 점에서, 고입력 밀도라고 하는 것도 동시에 나타나고 있다. 본원에서 말하는 「고출력 밀도」란, 입력 밀도로 800 w/kg 이상인 것도 의미하고, 850 W/kg 이상이 보다 바람직하고, 900 W/kg

이상이 특히 바람직하다.

- [0006] 특허 문헌 1에는 고분자량 폴리에틸렌과 고분자량 폴리프로필렌의 혼합물을 포함하는 미다공막이 제안되어 있다. 또한, 특허 문헌 2에는 세퍼레이터 중에 리튬 이온 전도성 물질을 분산시켜 저저항화를 도모함으로써, 고출력 밀도 용도의 리튬 이온 이차 전지로의 적용이 제안되어 있다.
- [0007] [선행기술문헌]
- [0008] [특허문헌]
- [0009] (특허문헌 1) 특허 제3342755호 공보
- [0010] (특허문헌 2) 일본 특허 공개 제2007-141591호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터로서는, 일반적으로 높은 이온 투과성을 실현하는 관점에서 대공 경이고 고기공률인 것이 이용된다. 그러나, 종래의 세퍼레이터에 있어서는 그의 「대공경」, 「고기공률」로 인하여 전지가 자기 방전하기 쉽고, 또한 하이레이트 특성의 측면으로부터도 아직 개량의 여지가 있다. 여기서, 「하이레이트 특성」이란, 고전류에서 일정 전압까지 방전을 행한 경우의 전지 용량이 저전류에서 일정 전압까지 방전을 행한 경우의 전지 용량에 차지하는 비율을 나타내며, 높은 편이 양호하다고 할 수 있다.
- [0012] 또한, 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지의 크기는, 보다 고출력 밀도를 실현하는 관점에서 보다 커지는 경향이 있다. 그 경우, 전지 내의 세퍼레이터의 권회수도 많아져, 세퍼레이터의 패스 라인 길이도 길어지는 경향이 있다. 긴 패스 라인에서도 안정된 전지 생산을 가능하게 하는 관점에서, 세퍼레이터의 균질성(굴곡을 발생하지 않음)이라는 점에서도, 품질이 보다 한층 우수한 폴리올레핀계 미다공막이 요구되고 있다.
- [0013] 그러나, 상기 특허 문헌 1 및 2에 기재된 미다공막은, 모두 고출력 밀도 용도의 리튬 이온 이차 전지로의 적용을 생각한 경우, 또한 개선의 여지를 갖는 것이다.
- [0014] 본 발명은 자기 방전이 억제되고, 하이레이트 특성도 우수한 리튬 이온 이차 전지를 실현할 수 있음과 동시에, 균질성도 양호한 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명자들은 상술한 목적을 달성하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 특정한 막 조성 및 막 물성을 갖는 폴리올레핀계 미다공막이 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0016] 즉, 본 발명은 이하와 같다.
- [0017] [1] 길이 방향 (MD) 인장 강도와 폭 방향 (TD) 인장 강도가 각각 50 MPa 이상이고,
- [0018] MD 인장 신도(伸度)와 TD 인장 신도의 합계가 20 내지 250%이며, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀계 미다공막을 포함하는 것을 특징으로 하는, 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터.
- [0019] [2] 평균 공경이 0.1 μm 미만인 상기 [1]에 기재된 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터.
- [0020] [3] 65 ℃에서의 TD 열 수축률이 1.0% 이하인 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터.
- [0021] [4] 기공률이 40% 이상인 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터.
- [0022] [5] 막 두께가 20 μm 이상인 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터.
- [0023] [6] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터, 정극, 부극 및 전해액을 포함하는 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 의해, 자기 방전이 억제되고, 하이레이트 특성도 우수한 리튬 이온 이차 전지를 실현할 수 있음과 동시에, 균질성도 양호한 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터를 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 「본 실시 형태」라고 약기함)에 대해서 상세히 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시 형태로 한정되는 것은 아니며, 그의 요지의 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.

[0026] 본 실시 형태의 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터(이하, 단순히 「세퍼레이터」라고 약기하는 경우가 있음)는 폴리에틸렌계 미다공막(이하, 단순히 「미다공막」이라고 약기하는 경우가 있음)을 포함한다. 해당 미다공막은 막 두께 방향으로 연통 구멍을 가지며, 예를 들면 3차원 메쉬형 골격 구조를 갖는다. 또한, 해당 미다공막은 길이 방향(원료 수지 토출 방향 또는 기계 방향과 동의. 이하, 「MD」라고 약기하는 경우가 있음) 인장 강도와 폭 방향(길이 방향과 직교하는 방향. 이하, 「TD」라고 약기하는 경우가 있음) 인장 강도가 각각 50 MPa 이상이고, MD 인장 신도와 TD 인장 신도의 합계가 20 내지 250%이며, 폴리프로필렌을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 본 실시 형태의 세퍼레이터는 이러한 구성을 채용함으로써, 특히 고출력 밀도의 리튬 이온 이차 전지에 요구되는 양호한 하이레이트 특성, 낮은 자기 방전 특성을 실현할 수 있고, 균질성도 우수하다. 본 실시 형태의 세퍼레이터는 고출력 밀도의 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터로서 바람직하다.

[0028] 상기 미다공막의 기공률은, 하이레이트시의 리튬 이온의 급속한 이동에 추종되는 관점에서, 바람직하게는 30% 이상, 보다 바람직하게는 35% 이상, 더욱 바람직하게는 40% 이상이다. 또한, 막 강도 및 자기 방전 측면에서, 바람직하게는 90% 이하, 보다 바람직하게는 80% 이하, 더욱 바람직하게는 60% 이하이다.

[0029] 한편, 상기 미다공막의 평균 공경은 자기 방전을 막는 관점에서, 바람직하게는 0.1 μm 미만(버블 포인트법에 의한 최대 공경의 경우에는 자기 방전을 막는 관점에서 0.09 μm 이하)이고, 보다 바람직하게는 0.09 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.08 μm 이하이다. 평균 공경이 0.1 μm 미만이면, 특히 고출력 밀도의 전지에 있어서는 충전 후의 보존시에 자기 방전이 발생하기 어려워진다는 관점에서 바람직하다. 하한으로서는 특별히 제한은 없지만, 공기 투과도와 균형 측면에서, 0.01 μm 이상인 것이 바람직하고, 0.02 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.03 μm 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0030] 상기 미다공막의 공기 투과도는 막 두께, 기공률, 평균 공경과의 균형 측면에서, 1초 이상이 바람직하고, 50초 이상이 보다 바람직하고, 100초 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 투과성 측면에서, 400초 이하가 바람직하고, 300초 이하가 보다 바람직하다.

[0031] 상기 미다공막의 인장 강도는 MD, TD 양 방향에서 각각 50 MPa 이상이고, 70 MPa 이상인 것이 보다 바람직하다. MD, TD의 인장 강도를 50 MPa 이상으로 하는 것은, 슬릿이나 전지 권회시에서의 파단이 발생하기 어려워지는 관점 또는 전지 내의 이물 등에 의한 단락이 생기기 어려워지는 관점에서 바람직하다. 또한, 하이레이트 시험시 등에 있어서의 전극의 팽창 수축에 대하여, 막이 원래의 구멍 구조를 유지하기 쉬워지고, 특성의 저하를 경감할 수 있는 관점에서 바람직하다. 한편, 상한치로서는 특별히 제한은 없지만, 저수축률을 양립시키는 관점에서, 500 MPa 이하가 바람직하고, 300 MPa 이하가 보다 바람직하고, 200 MPa 이하가 더욱 바람직하다.

[0032] 상기 미다공막의 MD 인장 신도와 TD 인장 신도는 각각 10 내지 150%인 것이 바람직하고, 합계로서는 20 내지 250%이고, 30 내지 200%인 것이 보다 바람직하고, 50 내지 200%인 것이 특히 바람직하다. MD와 TD의 인장 신도의 합계가 20 내지 250%이면, 적절한 배향에 의해 충분한 강도를 발현하기 쉽고, 또한 연신 공정에서 균일한 연신을 하기 쉬워져 막 두께 분포가 양호해지기 때문에, 결과로서 전지 권회성도 향상되는 경향이 있다. 또한, 하이레이트 시험시 등에 있어서의 전극의 팽창 수축에 대하여, 구멍 구조가 변화되기 어려워져, 특성을 유지하기 쉬워진다.

[0033] 인장 강도, 인장 신도를 상기 범위로 설정함으로써, 연신시의 연신 불균일이 경감하여 막 두께 분포를 향상시키고, 또한 슬릿 후의 릴에 대해서도, 예를 들면 굴곡이 1 mm 이하라는 것과 같은 균질성이 우수한 릴을 실현할 수 있다. 또한, 인장 강도, 인장 신도가 상기 범위로 설정된 미다공막은 10 C(정격 전기 용량의 1시간율(1 C)의 10배의 전류) 정도라고 하는 대전류에서의 사용에 있어서도, 원래의 구멍 구조를 유지하기 쉽고, 결과로서 하이레이트 특성이나 자기 방전 특성이 양호해진다고 하는 놀랄만한 효과를 발현한다.

[0034] 상기 미다공막의 천공 강도(절대 강도)는 3N 이상인 것이 바람직하고, 5N 이상이 보다 바람직하다. 천공 강도

를 3N 이상으로 하는 것은 전지 세퍼레이터로서 사용하는 경우에 있어서 전극재 등의 예리부가 미다공막에 쏘인 경우에도, 핀홀이나 균열의 발생을 감소할 수 있다는 관점에서 바람직하다. 상한으로서는 저열 수축률을 양립시킨다는 관점에서, 바람직하게는 10N 이하, 보다 바람직하게는 8N 이하이다.

- [0035] 또한, 상기 미다공막의 막 두께는 특별히 한정은 없지만, 막 강도 측면에서 1 μm 이상인 것이 바람직하고, 투과성 측면에서 500 μm 이하인 것이 바람직하다. 안전성 시험 등, 발열량이 비교적 높고, 종래 이상의 자기 방전 특성이 요구되는 고출력 밀도 전지에 사용된다는 관점 및 대형의 전지 권회기에서의 권회성 측면에서, 20 μm 이상인 것이 바람직하고, 22 μm 인 것이 보다 바람직하고, 23 μm 이상인 것이 특히 바람직하다. 상한으로서는, 바람직하게는 100 μm 이하, 보다 바람직하게는 50 μm 이하이다.
- [0036] 또한, 상기한 바와 같은 각종 특성을 구비하는 미다공막을 형성하는 수단으로서는, 예를 들면 압출시의 중합체 농도나 연신 배율, 추출 후의 연신 및 완화 조작을 최적화하는 방법 등을 들 수 있으며, 특히 신도의 조정에 대해서는 폴리에틸렌에 폴리프로필렌을 블렌드하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 미다공막의 양태로서는 단층체의 양태이거나 적층체의 양태이어도 상관없다. 적층체란 본 실시 형태에 있어서의 미다공막과, 부직포나 다른 미다공막과의 적층, 또는 무기 성분이나 유기 성분의 표면 도포 등의 것을 나타낸다. 적층체의 물성이 본 실시 형태의 범위 내이면, 그의 형태는 특별히 한정되지 않는다.
- [0038] 다음으로, 폴리올레핀계 미다공막의 제조 방법에 대해서 설명하지만, 얻어지는 미다공막이 본 실시 형태의 요건을 만족시키고 있으면, 중합체중, 용매중, 압출 방법, 연신 방법, 추출 방법, 개공 방법, 열 고정·열 처리 방법 등에 있어서, 어떠한 한정이 되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 미다공막의 제조 방법으로서의 중합체 재료와 가소제, 또는 중합체 재료와 가소제와 무기체를 용융 혼련하여 압출하는 공정과, 연신 공정, 가소제(및 필요에 따라서 무기체) 추출 공정, 또한 열 고정하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0040] 보다 구체적으로는, 예를 들면 이하의 (a) 내지 (d)의 각 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다.
- [0041] (a) 폴리올레핀과, 가소제와, 필요에 따라서 무기체를 혼련하는 혼련 공정.
- [0042] (b) 혼련 공정의 후에 혼련물을 압출하고, 시트상(단층, 적층인 것은 상관없음)으로 성형하여 냉각 고화시키는 시트 성형 공정.
- [0043] (c) 시트 성형 공정 후, 필요에 따라서 가소제나 무기체를 추출하고, 이어서 시트를 일축 이상의 방향으로 연신하는 연신 공정.
- [0044] (d) 연신 공정 후, 필요에 따라서 가소제나 무기체를 추출하고, 이어서 열 처리를 행하는 후가공 공정.
- [0045] 상기 (a)의 공정에서 이용되는 폴리올레핀으로서, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌의 호모 중합체, 또는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 및 노르보르넨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 둘 이상의 단량체로 형성되는 공중합체 등을 들 수 있다. 이들은 혼합물이라도 상관없다. 혼합물을 이용하면, 퓨즈 온도나 쇼트 온도의 컨트롤이 용이해지기 때문에 바람직하다. 특히, 2종 이상의 폴리에틸렌을 블렌드하는 것이 바람직하고, 점도 평균 분자량(이하 「Mv」라고 약기하는 경우가 있음) 50만 이상의 초고분자량 폴리올레핀과 Mv 50만 미만의 폴리올레핀을 포함하는 것은 세퍼레이터의 굴곡을 감소시키고, 열 수축률도 감소할 수 있다는 점에서 특히 바람직하다. 이러한 이유로서는 초고분자량 폴리올레핀 성분이 막의 높은 탄성을 및 막 두께 균일성에 기여함으로써, 세퍼레이터의 굴곡이 감소한다고 추찰된다. 또한, 초고분자량 폴리올레핀 성분은 구멍 구조를 유지하는 특성이 높고, 보다 고온에서의 열 고정을 가능하게 하여, 열 수축률을 감소시키는 것이 가능하게 된다고 생각된다.
- [0046] 블렌드하는 폴리에틸렌은, 구멍이 폐색되지 않고서 보다 고온에서 열 고정을 행할 수 있다는 점에서, 고밀도의 단독 중합체인 것이 바람직하다. 또한, 미다공막 전체의 Mv는 10만 이상 120만 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 30만 이상 80만 이하이다. Mv가 10만 이상이면 용융시의 내피막성이 발현하기 쉬워지는 경향이 있고, 120만 이하이면 압출 공정이 용이해지는 경향이 있고, 또한 용융시의 수축력의 완화가 빨라져서 내열성이 향상되는 경향이 있다.
- [0047] 폴리올레핀 중에 폴리프로필렌을 블렌드하는 것은 폴리프로필렌과 폴리에틸렌 매트릭스와의 사이에 계면을 생기게 하기 쉬워지기 때문에, 인장 신도의 감소에 효과가 있다. 그 때문에 원하는 인장 신도로 조정하기 쉬워져, 그 결과, 연신시에 막 전체에 균일한 힘을 가하는 것이 쉬워지기 때문에 막 두께 분포가 양호화된다. 또한, 폴

리프로필렌의 블렌드에 의해 상 분리시에 소공경이 되기 쉬워진다. 블렌드하는 폴리프로필렌의 Mv는 용융시의 내피막성 측면에서 10만 이상인 것이 바람직하고, 성형성 측면에서 100만 미만인 것이 바람직하다.

- [0048] 상기 (a)의 공정에서 이용되는 폴리올레핀 전체에 대한 점도 평균 분자량 50만 이상의 초고분자량 폴리올레핀의 블렌드량은 1 내지 90 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 80 질량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 70 질량%이다. 점도 평균 분자량 50만 이상의 초고분자량 폴리올레핀의 블렌드량이 상기 범위이면, 초고분자량 성분이 막의 높은 탄성률과 막 두께 균일성에 기여하기 쉽고, 구멍 구조도 유지하기 쉬운 경향이 있다.
- [0049] 또한, 상기 (a)의 공정에서 이용되는 폴리올레핀 전체에 대한 점도 평균 분자량 50만 미만의 폴리올레핀의 블렌드량은 1 내지 90 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 내지 80 질량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 70 질량%이다. 점도 평균 분자량 50만 미만의 폴리에틸렌의 블렌드량이 상기 범위이면, 초고분자량 성분과의 적절한 조합이 형성됨으로써, 양호한 두께 분포의 막이 얻어지기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0050] 상기 (a)의 공정에서 이용되는 폴리올레핀 전체에 대한 폴리프로필렌의 블렌드량은 1 내지 80 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 50 질량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 20 질량%, 특히 바람직하게는 5 내지 10 질량%이다. 폴리프로필렌의 블렌드량이 1 질량% 이상이면 상술한 효과가 발현되기 쉬워지는 경향이 있고, 80 질량% 이하이면 투과성을 확보하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0051] 상기 (a)의 공정에서 이용되는 폴리올레핀에는, 추가로 스테아르산칼슘이나 스테아르산아연 등의 금속 비누류, 자외선 흡수제, 광 안정제, 대전 방지제, 방담제, 착색 안료 등의 공지된 첨가제를 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 가소제로서는 비점 이하의 온도에서 폴리올레핀과 균일한 용액을 형성할 수 있는 유기 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 데칼린, 크실렌, 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 스테아릴알코올, 올레일알코올, 데실알코올, 노닐알코올, 디페닐에테르, n-데칸, n-도데칸, 파라핀유 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 파라핀유, 디옥틸프탈레이트가 바람직하다.
- [0053] 가소제의 비율로서는 특별히 한정되지 않지만, 얻어지는 미다공막의 기공률 측면에서 폴리올레핀과, 가소제와, 필요에 따라서 배합되는 무기재와의 합계 질량에 대하여 20 질량% 이상이 바람직하고, 점도 측면에서 90 질량% 이하가 바람직하다. 고기공률이면서 소공경이라는 특성을 부여하는 관점에서는, 바람직하게는 50 내지 80 질량%이고, 보다 바람직하게는 60 내지 75 질량%이다.
- [0054] 상기 무기재로서는, 예를 들면 알루미늄, 실리카(규소 산화물), 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 세리아, 이트리아, 산화아연, 산화철 등의 산화물계 세라믹, 질화규소, 질화티탄, 질화붕소 등의 질화물계 세라믹, 탄화규소, 탄산칼슘, 황산알루미늄, 수산화알루미늄, 티탄산칼륨, 탈크, 카올린클레이, 카올리나이트, 할로이사이트, 파이로필라이트, 몬모틸로나이트, 견운모, 운모, 아메사이트, 벤토나이트, 아스베스트, 제올라이트, 규산칼슘, 규산마그네슘, 규조토, 규사 등의 세라믹, 유리 섬유 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 그 중에서도, 전기 화학적 안정성 측면에서, 실리카, 알루미늄, 티타니아가 보다 바람직하고, 실리카가 특히 바람직하다.
- [0055] 혼련의 방법으로서, 예를 들면 우선 원재료의 일부 또는 전부를 필요에 따라서 헨셀 믹서, 리본 블렌더, 텀블러 블렌더 등으로 사전 혼련한다. 이어서, 모든 원재료에 대해서, 일축 압출기, 이축 압출기 등의 스크류 압출기, 혼련기, 믹서 등에 의해 용융 혼련한다. 혼련물은 T형 다이나 환상 다이 등으로부터 압출된다. 이 때, 단층 압출이거나 적층 압출이라도 상관없다.
- [0056] 또한, 혼련시에 있어서는 원료 중합체에 산화 방지제를 소정의 농도로 혼합한 후, 질소 분위기로 치환하여, 질소 분위기를 유지한 상태에서 용융 혼련을 행하는 것이 바람직하다. 용융 혼련시의 온도는 160 °C 이상이 바람직하고, 180 °C 이상이 보다 바람직하다. 또한 300 °C 미만이 바람직하고, 240 °C 미만이 보다 바람직하고, 230 °C 미만이 더욱 바람직하다.
- [0057] 시트 성형의 방법으로서, 예를 들면 용융 혼련하여 압출된 용융물을 압축 냉각에 의해 고화시키는 방법을 들 수 있다. 냉각 방법으로서, 냉풍이나 냉각수 등의 냉각 매체에 직접 접촉시키는 방법, 냉매로 냉각한 물이나 프레스기에 접촉시키는 방법 등을 들 수 있지만, 냉매로 냉각한 물이나 프레스기에 접촉시키는 방법이 막 두께 제어가 우수하다는 점에서 바람직하다.
- [0058] 시트의 연신 방법으로서, 롤 연신기에 의한 MD 일축 연신, 텐터에 의한 TD 일축 연신, 롤 연신기와 텐터, 또는 텐터와 텐터와의 조합에 의한 축차 이축 연신, 동시 이축 텐터나 인플레이션 성형에 의한 동시 이축 연신 등을 들 수 있다. 보다 균일한 막을 얻는다는 관점에서는 동시 이축 연신인 것이 바람직하다. 전체 면배율은 막 두

개의 균일성 및 인장 신도, 기공률과 평균 공경의 균형 측면에서, 8배 이상이 바람직하고, 15배 이상이 보다 바람직하고, 30배 이상이 더욱 바람직하다. 면배율이 30배 이상이면, 고강도로 낮은 신도인 것이 얻어지기 쉬워지는 경향이 있다.

[0059] 가소제나 무기재의 추출은 추출 용매에 침지, 또는 샤워하는 방법 등에 의해 행할 수 있다. 추출 용매로서는 폴리올레핀에 대하여 빈용매이고, 또한 가소제나 무기재에 대해서는 양용매이고, 비점이 폴리올레핀의 용점보다도 낮은 것이 바람직하다. 이러한 추출 용매로서는, 예를 들면 n-헥산이나 시클로헥산 등의 탄화수소류, 염화메틸렌이나 1,1,1-트리클로로에탄, 플루오로카본계 등 할로겐화 탄화수소류, 에탄올이나 이소프로판올 등의 알코올류, 아세톤이나 2-부타논 등의 케톤류, 알칼리물 등을 들 수 있다. 상기 용매는 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0060] 또한, 무기재는 전체 공정 중 어느 하나에서 전량 또는 일부를 추출할 수도 있고, 제품 중에 잔존시킬 수도 있다. 또한, 추출의 순서, 방법 및 횟수에 대해서는 특별히 제한은 없다. 무기재의 추출은 필요에 따라서 행하지 않을 수도 있다.

[0061] 열 처리의 방법으로서의 텐터나 롤 연신기를 이용하여, 연신 및 완화 조작 등을 행하는 열 고정 방법을 들 수 있다. 완화 조작이란, 막의 MD 및/또는 TD로, 특정 완화율로 행하는 축소 조작의 것이다. 완화율이란, 완화 조작 후의 막의 MD 치수를 조작 전의 막의 MD 치수로 나눈 값, 또는 완화 조작 후의 TD 치수를 조작 전의 막의 TD 치수로 나눈 값, 또는 MD, TD 둘다를 완화한 경우에는 MD의 완화율과 TD의 완화율을 곱한 값인 것이다. 소정의 온도로서, 열 수축률 측면에서 100 °C 이상이 바람직하고, 기공률 및 투과성 측면에서 135 °C 미만이 바람직하다. 소정의 완화율로서는 열 수축률 측면에서 0.9 이하가 바람직하고, 0.8 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 주름 발생 방지와 기공률 및 투과성 측면에서 0.6 이상인 것이 바람직하다. 완화 조작은 MD, TD 양방향에서 행할 수도 있지만, MD 또는 TD 한쪽만의 완화 조작에서도, 조작 방향 뿐만 아니라 조작과 수직 방향에 대해서도, 열 수축률을 감소하는 것이 가능하다.

[0062] 또한, 상기 미다공막의 제조 방법으로서 (a) 내지 (d)의 각 공정에 더하여, 적층체를 얻기 위한 공정으로서 단층체를 복수매 중첩시키는 공정을 채용할 수 있다. 또한, 전자선 조사, 플라즈마 조사, 계면활성제 도포, 화학적 개질 등의 표면 처리 공정을 채용할 수도 있다.

[0063] 또한, 상기 열 고정 후의 막 권회체(이하, 「마스터 롤」이라고 함)를 소정의 온도하에서 처리하고(마스터 롤의 에이징 조작), 그 후 마스터 롤의 되감기 작업을 행할 수도 있다. 이 공정에 의해, 마스터 롤내의 폴리올레핀의 잔존 응력이 개방된다. 마스터 롤을 열 처리하는 바람직한 온도는 35 °C 이상이 바람직하고, 45 °C 이상이 보다 바람직하고, 60 °C 이상이 더욱 바람직하다. 투과성 유지 측면에서 120 °C 이하가 바람직하다. 열 처리 시간은 한정되지 않지만, 24시간 이상이면 효과가 발현되기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0064] 일반적으로, 100 °C 이상의 영역의 열 수축률 감소에는 상술한 열 고정이 효과적이지만, 이와 같은 방법에서는 65 °C의 비교적 저온에서의 잔존 응력을 효과적으로 제거하는 것은 곤란하다. 그 때문에 상기 에이징 조작을 행하는 것은 예를 들면 65 °C의 비교적 저온에서의 TD 열 수축률이 1.0% 이하가 되기 쉽고, 전지 건조 공정에서 세퍼레이터가 수축하기 어려워지기 때문에 바람직하다. 65 °C에서의 TD 열 수축률이 1.0% 이하이면, 정극과 부극이 미접촉하는 가능성을 감소할 수 있어, 자기 방전 특성이 양호화되는 경향이 있다. 65 °C에서의 TD 열 수축률은 바람직하게는 0.5% 이하, 보다 바람직하게는 0.2% 이하이다.

[0065] 또한, 본 실시 형태에 있어서 기재된 각종 매개 변수의 측정 방법에 대해서는 특별히 거절이 없는 한, 후술하는 실시예에 있어서의 측정 방법에 준하여 측정된다.

[0066] 본 실시 형태의 폴리올레핀계 미다공막을 포함하는 세퍼레이터는 종래의 세퍼레이터와 비교하여, 고강도, 구멍 폐색성, 저열 수축을 유지하면서, 기공률, 평균 공경이라고 하는 투과성, 강도, MD/TD 인장 신도의 균형이 개선되어 있다. 그 때문에, 본 실시 형태의 세퍼레이터를 특히 고출력 밀도 전지의 세퍼레이터로서 사용함으로써, 우수한 하이레이트 특성이면서, 자기 방전 성능이 양호하고, 전지 권회성도 우수한(균질성이 양호한) 세퍼레이터를 제공하는 것이 가능하다.

[0067] 본 실시 형태에 있어서의 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터는, 리튬 이온 이차 전지 중에서도, 특히 전동 공구, 오토바이, 자전거, 카트, 스쿠터, 자동차라고 하는 고출력 밀도 특성이 필요한 어플리케이션에 바람직하고, 종래 이상의 전지 특성을 부여시키는 것이 가능해진다.

[0068] <실시예>

- [0069] 다음으로, 실시예 및 비교예를 들어 본 실시 형태를 보다 구체적으로 설명하지만, 본 실시 형태는 그의 요지를 초과하지 않는 한, 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 중의 물성은 이하의 방법에 의해 측정하였다.
- [0070] (1) 점도 평균 분자량(Mv)
- [0071] ASTM-D4020에 기초하여, 데칼린 용매에 있어서의 135 ℃에서의 극한 점도 $[\eta]$ 를 구하였다. 막이 폴리에틸렌과 폴리프로필렌과의 블렌드물인 경우에는, 이하의 폴리에틸렌의 식으로 산출하였다.
- [0072] 폴리에틸렌의 Mv는 다음식에 의해 산출하였다.
- [0073] $[\eta]=6.77 \times 10^{-4} Mv^{0.67}$
- [0074] 폴리프로필렌의 Mv는 다음식에 의해 산출하였다.
- [0075] $[\eta]=1.10 \times 10^{-4} Mv^{0.80}$
- [0076] (2) 막 두께(μm)
- [0077] 도요 세이끼 제조의 미소 측후기, KBM(상표) 이용하여 실온 23±2 ℃에서 측정하였다.
- [0078] (3) 기공률(%)
- [0079] 10 cm×10 cm 변(角)의 시료를 미다공막으로부터 잘라내어, 그의 부피(cm^3)와 질량(g)을 구하고, 이들과 막 밀도(g/cm^3)로부터, 다음식을 이용하여 계산하였다.
- [0080] 기공률=(부피-질량/막 밀도)/부피×100
- [0081] 또한, 막 밀도는 0.95로 일정하게 하여 계산하였다.
- [0082] (4) 공기 투과도(초)
- [0083] JIS P-8117에 준거하여, 걸리식 공기 투과도계(도요 세이끼(주) 제조, G-B2(상표))에 의해 측정하였다.
- [0084] (5) 천공 강도(N)
- [0085] 카토 테크 제조, KES-G5(상표) 헨디 압축 시험기를 이용하여, 개구부의 직경 11.3 mm의 시료 홀더로 바늘 선단의 곡률 반경 0.5 mm, 천공 속도 2 mm/초로, 23±2 ℃ 분위기하에서 천공 시험을 행함으로써, 최대 천공 하중(N)을 측정하여, 천공 강도로 하였다.
- [0086] (6) 인장 강도(MPa), 인장 신도(%)
- [0087] JIS K7127에 준거하여, 시마즈 세이사쿠쇼 제조의 인장력 시험기, 오토그래프 AG-A형(상표)를 이용하여, MD 및 TD 샘플(형상; 폭 10 mm×길이 100 mm)에 대해서 측정하였다. 또한, 샘플은 척크 사이를 50 mm로 하고, 샘플의 양단부(각 25 mm)의 한쪽면에 셀로판 테이프(닛또 덴코 호소 시스템(주) 제조, 상품명: N.29)를 붙인 것을 이용하였다. 또한, 시험 중의 샘플 슬립을 방지하기 위해서, 인장 시험기의 척크 내측에 두께 1 mm의 불소 고무를 접부하였다.
- [0088] 인장 신도(%)는 파단에 이르기까지의 신장량(mm)을 척크 사이 거리(50 mm)로 나누어 100을 곱함으로써 구하였다.
- [0089] 인장 강도(MPa)는 파단시의 강도를 시험 전의 샘플 단면적으로 나눔으로써 구하였다. 또한, MD 인장 신도와 TD 인장 신도의 값을 합계함으로써, MD 인장 신도와 TD 인장 신도의 합계(%)를 구하였다. 또한, 측정은 온도 23 ±2 ℃, 척크압 0.30 MPa, 인장 속도 200 mm/분(척크 사이 거리를 50 mm 확보할 수 없는 샘플에 있어서는 변형 속도 400%/분)으로 행하였다.
- [0090] (7) 평균 공경(μm)
- [0091] 모세관 내부의 유체는 유체의 평균 자유 공경이 모세관의 공경보다 클 때에는 크누센의 흐름에, 작을 때에는 포아즈이유의 흐름에 따른다는 것이 알려져 있다. 따라서, 미다공막의 공기 투과도 측정에 있어서의 공기의 흐름이 크누센의 흐름에, 또한 미다공막의 물 투과도 측정에 있어서의 물의 흐름이 포아즈이유의 흐름에 따른다고 가정하였다.

[0092] 이 경우, 평균 공경 $d(\mu\text{m})$ 는 공기의 투과 속도 상수 $R_{\text{gas}}(\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{초} \cdot \text{Pa}))$, 물의 투과 속도 상수 $R_{\text{liq}}(\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{초} \cdot \text{Pa}))$, 공기의 분자 속도 $v(\text{m}/\text{초})$, 물의 점도 $\eta(\text{Pa} \cdot \text{초})$, 표준 압력 $P_s(=101325 \text{ Pa})$, 기공률 $\varepsilon(\%)$, 막 두께 $L(\mu\text{m})$ 로부터, 다음식을 이용하여 구할 수 있다.

[0093]
$$d=2v \times (R_{\text{liq}}/R_{\text{gas}}) \times (16\eta/3P_s) \times 10^6$$

[0094] 여기서, R_{gas} 는 공기 투과도(초)로부터 다음식을 이용하여 구하였다.

[0095]
$$R_{\text{gas}}=0.0001/(\text{공기 투과도} \times (6.424 \times 10^{-4}) \times (0.01276 \times 101325))$$

[0096] 또한, R_{liq} 는 물 투과도($\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{초} \cdot \text{Pa})$)로부터 다음식을 이용하여 구하였다.

[0097]
$$R_{\text{liq}}=\text{물 투과도}/100$$

[0098] 또한, 물 투과도는 다음과 같이 구해진다. 직경 41 mm의 스테인리스제의 투액 셀에 미리 알코올에 침지하여 놓은 미다공막을 세팅하여, 상기 막의 알코올을 물로 세정한 후, 약 50000 Pa의 압력차로 물을 투과시켜, 120초간 경과했을 때의 투수량(cm^3)으로부터, 단위 시간·단위 압력·단위 면적당의 투수량을 계산하여, 이것을 물 투과도로 하였다.

[0099] 또한, v 는 기체 상수 $R(=8.314)$, 절대 온도 $T(\text{K})$, 원주율 π , 공기의 평균 분자량 $M(=2.896 \times 10^{-2} \text{ kg/mol})$ 으로부터 다음식을 이용하여 구해진다.

[0100]
$$v=((8R \times T)/(\pi \times M))^{1/2}$$

[0101] (8) 최대 공경(μm)

[0102] ASTM F316-86에 준거하여, 에탄올 용매로 측정하였다.

[0103] (9) 65 °C 열 수축률

[0104] 미다공막을 MD 방향으로 150 mm, TD 방향으로 200 mm로 잘라내어, 65 °C의 오븐 중에 5시간 정치하였다. 이 때, 온풍이 직접 샘플에 닿지 않도록, 2매의 종이 사이에 끼웠다. 오븐으로부터 취출 냉각한 후, 길이(mm)를 측정하여, 이하의 식으로 MD 및 TD의 열 수축률을 산출하였다.(샘플 길이를 확보할 수 없는 것에 대해서는 150 mm×200 mm에 들어 가는 범위에서, 가능한 한 긴 샘플로 함)

[0105]
$$\text{MD 열 수축률}(\%)=(150-\text{가열 후의 MD의 길이})/150 \times 100$$

[0106]
$$\text{TD 열 수축률}(\%)=(200-\text{가열 후의 TD의 길이})/200 \times 100$$

[0107] (10) 굴곡(mm)

[0108] 외경 8 인치의 플라스틱 코어에, 60 mm의 폭으로 1000 m의 길이로 슬릿한 미다공막을 권회하였다. 그의 띠를 평면판 상에서 1 m 조출, 조출 단으로부터 길이 방향 50 cm 부분에서의 굴곡량(스트립형 미다공막의 MD 방향 중심선에 대한 미다공막 TD 방향으로의 어긋난 양; mm)을 측정하였다. 해당 굴곡량은 미다공막의 균질성의 지표이다.

[0109] (11) 하이레이트 특성(%), 자기 방전 특성(%)

[0110] a. 정극의 제작

[0111] 정극 활성 물질로서 리튬코발트 복합 산화물 LiCoO_2 를 92.2 질량%, 도전재로서 인편상 흑연과 아세틸렌블랙을 각각 2.3 질량%, 결합제로서 폴리불화비닐리덴(PVDF) 3.2 질량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 중에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 정극 집전체가 되는 두께 20 μm 의 알루미늄박의 한쪽면에 다이 코터로 도포하고, 130 °C에서 3분간 건조 후, 롤 프레스기로 압축 성형하였다. 이 때, 정극의 활성 물질 도포량은 250 g/m^2 , 활성 물질 벌크 밀도는 3.00 g/cm^3 가 되도록 하였다.

[0112] b. 부극의 제작

[0113] 부극 활성 물질로서 인조 흑연 96.9 질량%, 결합제로서 카르복시메틸셀룰로오스의 암모늄염 1.4 질량%와 스티

렌-부타디엔 공중합체 라텍스 1.7 질량%를 정제수 중에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 부극 집전체가 되는 두께 12 μm의 동박의 한쪽면에 다이 코터로 도포하고, 120 °C에서 3분간 건조 후, 롤 프레스기로 압축 성형하였다. 이 때, 부극의 활성 물질 도포량은 106 g/m², 활성 물질 벌크 밀도는 1.35 g/cm³가 되도록 하였다.

[0114] c. 비수 전해액의 제조

[0115] 에틸렌카보네이트:에틸메틸카보네이트=1:2(부피비)의 혼합 용매에, 용질로서 LiPF₆을 농도 1.0 mol/리터가 되도록 용해시켜 제조하였다.

[0116] d. 전지 조립

[0117] 세퍼레이터를 18 mmφ, 정극 및 부극을 16 mmφ의 원형으로 잘라내어, 정극과 부극의 활성 물질면이 대향하도록, 정극, 세퍼레이터, 부극의 순으로 중첩하고, 덮개가 붙은 스테인리스 금속제 용기에 수납하였다. 용기와 덮개는 절연되어 있고, 용기는 부극의 동박과, 덮개는 정극의 알루미늄 박과 접하고 있었다. 이 용기 내에 상기한 비수 전해액을 주입하여 밀폐하였다. 실온에서 1일 방치한 후, 25 °C 분위기하, 3 mA(0.5 C)의 전류치로 전지 전압 4.2 V까지 충전하고, 도달 후 4.2 V를 유지하도록 하여 전류치를 3 mA에서 조이기 시작하는 방법으로, 전지 제조 후 합계 6시간의 최초의 충전을 행하였다. 계속해서 3 mA(0.5 C)의 전류치로 전지 전압 3.0 V까지 방전하였다.

[0118] e. 자기 방전 특성/하이레이트 특성

[0119] 25 °C 분위기하, 6 mA(1.0 C)의 전류치로 전지 전압 4.2 V까지 충전하고, 도달 후 4.2 V를 유지하도록 하여 전류치를 6 mA에서 조이기 시작하는 방법으로, 합계 3시간 충전을 행하였다. 계속해서 6 mA(1.0 C)의 전류치로 전지 전압 3.0 V까지 방전하였다. 그 때의 전지 용량을 X mAh로 하고, 이어서 6 mA(1.0 C)의 전류치로 전지 전압 4.2 V까지 충전하여 24시간 방치하였다. 이 조작을 합계 50셀의 전지에서 행하였다. 그 후, 50셀 중 X의 90% 이상의 용량을 유지하고 있었던 셀의 비율(%)을 자기 방전 특성으로서 산출하였다.

[0120] 다음으로 25 °C 분위기하, 상기 90% 이상의 용량을 유지할 수 있었던 전지를 60 mA(10 C)의 전류치로 전지 전압 3.0 V까지 방전을 행하였다. 그 때의 용량을 Y mAh로 하고, Y/X×100(%)를 하이레이트 특성으로서 산출하였다.

[0121] f. 출력 밀도 측정 a, b에서 제조한 정극 및 부극을 부극, 세퍼레이터, 정극, 세퍼레이터의 순으로 중첩하여 와권상으로 복수회 권회함으로써 원통형 적층체를 제작하였다. 이 원통형 적층체를 스테인리스 금속제 용기에 수납하여, 부극 집전체로부터 도출한 니켈제 리드를 용기 바닥에 접속하고, 정극 집전체로부터 도출한 알루미늄제 리드를 용기 덮개 단자부에 접속하였다. 또한, 이 용기 내에 상기한 비수 전해액을 주입하여 밀봉하고, 폭 18 mm, 높이 65 mm의 원통형 전지를 제작하였다. 그 후, 1 C의 전류치로 전지 전압 4.2 V까지 충전하고, 도달 후 4.2 V를 유지하도록 하여 전류치를 서서히 감하는 방법으로, 합계 3시간의 충전을 행하여, SOC 100%로 하였다. 10분 휴지 후, 0.3 C의 전류치로 SOC 50%까지 방전하고, 1시간 중지하였다. 그 후, (1) 0.5 C에서 10초간 방전, 1분 휴지, 0.5 C에서 10초간 충전, 1분 휴지, (2) 1 C에서 10초간 방전, 1분 휴지, 1 C에서 10초간 충전, 1분 휴지, (3) 2 C에서 10초간 방전, 1분 휴지, 2 C에서 10초간 충전, 1분 휴지, (4) 3 C에서 10초간 방전, 1분 휴지, 3 C에서 10초간 충전, 1분 휴지, (5) 5 C에서 10초간 방전, 1분 휴지, 5 C에서 10초간 충전, 1분 휴지 라는 작업을 행하였다.

[0122] (1) 내지 (5)에 있어서의 10초간 방전 후의 전지 전압을 각각 측정하여, 각각의 전압을 전류치에 대하여 플롯팅하였다. 최소 제곱법에 의한 근사 직선이 방전하한 전압 (V)와 교차하는 전류치를 (I)로 하고, 전지 질량 (Wt)로부터 다음 식에 의해 출력 밀도를 산출하였다.

[0123] 출력 밀도(P)=(V×I)/Wt

[0124] 또한, d, e, f에서의 전압(4.2 V 및 3.0 V)은 정극에 리튬코발트 복합 산화물, 부극에 흑연을 이용했을 때의 일례이고, 측정은 전극 부재의 작동 전압 범위에 합하여 조정하였다. 예를 들면, 정극에 인산철리튬, 부극에 흑연을 이용한 경우에는 3.6 V까지 충전하고, 2.0 V까지 방전하고, 방전 하한 전압도 2.0 V로 하였다.

[0125] 또한, 입력 밀도를 산출하는 경우에는 (1) 내지 (5)에서의 각각의 10초간 충전 후의 전지 전압을 측정하여, 각각의 전압을 전류치에 대하여 플롯팅하였다. 최소 제곱법에 의한 근사 직선이 충전 상한 전압 (V)와 교차하는 전류치를 (I)로 하고, 전지 질량 (Wt)로부터 출력 밀도와 동일하게 산출하였다.

- [0126] (12) 고출력 밀도 LIB에의 적합성 평가
- [0127] LIB(리튬 이온 이차 전지)에의 적합성을 하기의 기준에 따라서 평가하였다.
- [0128] (A) 하이레이트 특성이 86% 이하를 4, 87 내지 90%를 6, 91 내지 95%를 8, 96 내지 100%를 10으로 하고, (B) 자기 방전 특성이 90% 이하를 4, 91 내지 94%를 6, 95 내지 99%를 8, 100%를 10으로 하고, (C) 굴곡이 5 mm 이상을 8, 1 내지 4 mm를 9, 1 mm 미만을 10으로 했을 때, (A), (B), (C) 각 항목의 합계가 28 이상인 것을 「a」, 26 내지 27을 「b」, 23 내지 25를 「c」, 21 내지 22를 「d」, 20 이하를 「e」라고 평가하였다. 「a」로부터 순서대로 적합성이 높다고 판단된다.
- [0129] [실시에 1]
- [0130] Mv가 70만의 단독 중합체의 폴리에틸렌을 47 질량%, Mv 30만의 단독 중합체의 폴리에틸렌을 46 질량%, Mv 40만의 폴리프로필렌을 7 질량%(PP 블렌드량 7 질량%)를, 텀블러 블렌더를 이용하여 드라이 블렌드하였다. 얻어진 순 중합체 혼합물 99 질량%에 산화 방지제로서 펜타에리트리틸-테트라키스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]를 1 질량% 첨가하고, 재차 텀블러 블렌더를 이용하여 드라이 블렌드함으로써, 중합체 등 혼합물을 얻었다. 얻어진 중합체 등 혼합물은 질소로 치환을 행한 후에, 이축 압출기로 질소 분위기하에서 공급기에 의해 공급하였다. 또한 유동 파라핀(37.78 °C에서의 동점도 7.59×10^{-5} m²/s)을 압출기 실린더에 플러저 펌프에 의해 주입하였다.
- [0131] 용융 혼련하여, 압출되는 전체 혼합물 중에 차지하는 유동 파라핀량 비가 65 질량%가 되도록(즉, 중합체 농도(「PC」라고 약기하는 경우가 있음)가 35 질량%가 되도록) 공급기 및 펌프를 조정하였다. 용융 혼련 조건은 설정 온도 200 °C이고, 스크류 회전수 240 rpm, 토출량 12 kg/h에서 행하였다.
- [0132] 계속해서, 용융 혼련물을 T-다이를 거쳐 표면 온도 25 °C로 제어된 냉각 롤 상에 압출 캐스팅함으로써, 원반 막 두께 1400 μm의 겔 시트를 얻었다.
- [0133] 다음으로, 동시 이축 텐터 연신기에 유도하여, 이축 연신을 행하였다. 설정 연신 조건은 MD 배율 7.0배, TD 배율 7.0배(즉, 7×7배), 이축 연신 온도 125 °C였다.
- [0134] 다음으로, 메틸에틸케톤조에 유도하여, 메틸에틸케톤 중에 충분히 침지하고 유동 파라핀을 추출 제거하여, 그 후 메틸에틸케톤을 건조 제거하였다.
- [0135] 다음으로, 열 고정(「HS」라고 약기하는 경우가 있음)을 행하도록 TD 텐터에 유도하여, 열 고정 온도 125 °C, 연신 배율 1.4배로 HS를 행하고, 그 후, 0.8배의 완화 조작(즉, HS 완화율이 0.8배)을 행하였다.
- [0136] 그 후, 1000 m로 권취한 마스터 롤(MR)을 60 °C의 항온실 내에 24시간 방치하였다(즉, MR 에이징 있음). 그 후, 10 kg/m의 권회 장력으로 되감기를 행하여, 고출력 밀도 리튬 이온 이차 전지용 폴리올레핀제 미다공막을 얻었다. 얻어진 미다공막에 대해서 각종 특성을 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0137] [실시에 2 내지 18, 비교예 1 내지 6]
- [0138] 하기 표 1에 나타내는 조건 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 미다공막을 얻었다. 얻어진 미다공막에 대해서 각종 특성을 평가하였다. 결과를 하기 표 1 및 2에 나타내었다.

표 1

	실시예													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PC(점량%)	35													
M/70만단(점량%) / M/30만단(점량%)	47/48													
PP블렌드(점량%)	7													
원반 막 두께(μm)	1400	1800	2000	2200	2300	1700	2000	2000	1000	2900	2800	1800	2600	2000
이축 연신 배율(배)	7×7													
이축 연신 온도(°C)	125													
HS연쇄율(배)	0.8													
HS온도(°C)	125													
HS연신 배율(배)	1.4													
M/5에이징	있음(60°C·24시간)													
막 두께(μm)	18	22	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
기공률(%)	45	45	45	40	45	45	45	45	43	46	45	42	38	45
평균 공경(μm)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.09	0.06	0.07	0.07	0.08	0.06	0.11	0.04	0.09	0.07
최대 공경(μm)	0.09>	0.09>	0.09>	0.09>	0.09>	0.09>	0.09>	0.09>	0.09>	0.09>	0.10	0.09>	0.09>	0.09>
공기 투과도(초)	220	270	300	380	230	390	270	300	320	200	200	420	390	300
침윤 강도(N)	4.3	5.3	6.0	6.2	5.8	6.2	3.0	6.0	6.0	3.5	5.6	6.1	6.3	6.0
인장 강도(MPa)	MD	120	120	120	140	110	120	60	120	130	70	110	120	120
	TD	100	100	100	110	90	100	60	90	80	90	100	100	100
인장 신도(%)	MD	50	50	50	50	50	60	50	90	15	40	70	60	80
	TD	90	90	90	100	90	90	120	90	25	80	100	90	120
MD와TD의 인장 신도 합계(%)	140	140	140	150	140	140	180	140	240	40	120	170	150	200
65°C열 수축률(%)	0.4	0.4	0.4	0.2	0.6	0.4	0.2	1.2	0.4	0.8	0.9	0.4	0.2	0.9
헤이제이트 특성(%)	96	94	92	90	94	90	90	92	90	90	94	86	86	92
차기 발전 특성(%)	90	94	100	100	94	100	98	90	100	94	88	100	100	94
공폭 (mm)	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1	1>	1	1	1>	1>	1>	5
고출력 LIB에의 격상성 평가	c	c	a	b	c	b	c	d	c	d	d	c	c	d
출력 밀도 / 입력 밀도(w/kw)	1350/1000	1250/940	1200/900	1150/890	1240/880	1090/820	1210/900	1190/890	1010/810	1210/910	1260/920	1010/800	1020/890	1180/910

표 2

	실시에				비교예						
	15	16	17	18	1	2	3	4	5	6	
PC(질량%)	35				35						
Mv70만PE(질량%)/Mv30만PE(질량%)	43/42	49/48	43/42	49/48	50/50	47/46	50/49	43/42	50/49	43/42	
PP블렌드(질량%)	15	3	15	3	-	7	1	15	1	15	
원반 막 두께(μm)	2000	1000	2000	1000	1500	1400	1500	2500	1500	2500	
이축 연신 배율(배)	7x7	6x6	7x7	6x6	6x6	7x5	6x6	8X8	6x6	8x8	
이축 연신 온도(°C)	125				123	125	123	128	123	128	
HS완화율(배)	0.8										
HS온도(°C)	127	125	124	123	125				124		
HS연신 배율(배)	1.4	1.0	1.4								
MR 에이징	있음(60°C·48시간)			있음(60°C·12시간)			있음(60°C·24시간)			없음	
막 두께(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
기공률(%)	44	44	46	46	45	45	45	46	46	47	
평균 공경(μm)	0.06	0.08	0.06	0.08	0.08	0.07	0.07	0.04	0.08	0.04	
최대 공경(μm)	0.09>	0.09>	0.09>	0.09>	0.09>	0.09>	0.09>	0.09>	0.09>	0.09>	
공기 투과도(초)	320	330	300	280	300	300	310	450	280	420	
천공 강도(N)	3.2	6.0	3.2	6.0	6.0	2.8	6.0	3.0	6.0	3.0	
인장 강도(MPa)	MD	70	130	70	125	120	60	120	60	120	60
	TD	70	90	65	90	100	30	100	30	100	35
인장 신도(%)	MD	20	85	20	85	90	50	85	20	90	15
	TD	35	140	35	140	180	190	175	20	170	25
MD와TD의 인장 신도 합계(%)	55	225	55	225	270	240	260	40	260	40	
65°C 열 수축률(%)	0	0	0.8	0.8	0.4	0.1	0.4	0.4	1.1	1.1	
하이레이트 특성(%)	92	92	92	92	84	86	86	86	85	86	
자기 방전 특성(%)	98	100	94	94	98	88	99	87	92	88	
굴곡(mm)	1>	1	1>	1	7	4	5	2	6	5	
고출력 LIB에의 적합성 평가	b	b	c	c	e	e	e	e	e	e	
출력 밀도 / 입력 밀도(w/kg)	1210/890	1180/860	1190/880	1230/910	1200/910	1190/900	1220/910	950/780	1220/930	1020/830	

[0140]

[0141]

표 1 및 2의 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 실시 형태의 세퍼레이터(실시에 1 내지 18)는 모두 자기 방전이 억제되고, 하이레이트 특성도 우수한 리튬 이온 이차 전지를 실현할 수 있음과 동시에, 굴곡이 적고 균질성도 양호한 것이었다.

[0142]

본 출원은 2008년 5월 9일에 일본국 특허청에 출원된 일본 특허 출원(일본 특허 출원 2008-123727)에 기초하는 것으로, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들인다.

[0143]

[산업상 이용가능성]

[0144]

본 발명의 폴리올레핀계 미다공막은, 특히 고출력 밀도의 리튬 이온 전지용 세퍼레이터로서 바람직하게 사용된다.