

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5924540号  
(P5924540)

(45) 発行日 平成28年6月1日(2016.6.1)

(24) 登録日 平成28年4月28日(2016.4.28)

(51) Int. Cl.			F I		
HO 1 M	2/16	(2006.01)	HO 1 M	2/16	P
HO 1 M	10/052	(2010.01)	HO 1 M	10/052	
HO 1 G	9/022	(2006.01)	HO 1 G	9/02	

請求項の数 15 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2012-536708 (P2012-536708)	(73) 特許権者	512083861
(86) (22) 出願日	平成22年11月3日 (2010.11.3)		アモグリーンテク カンパニー, リミテッド
(65) 公表番号	特表2013-510389 (P2013-510389A)		大韓民国 415-868, ギョンギード
(43) 公表日	平成25年3月21日 (2013.3.21)		, ギムポーシ, トンジン-ウプ, ギムポー
(86) 国際出願番号	PCT/KR2010/007706		デロ 1950ボン-ギル #91
(87) 国際公開番号	W02011/055967	(74) 代理人	100091683
(87) 国際公開日	平成23年5月12日 (2011.5.12)		弁理士 ▲吉▼川 俊雄
審査請求日	平成25年10月28日 (2013.10.28)	(72) 発明者	ソ, インヨン
(31) 優先権主張番号	10-2009-0105679		大韓民国 131-200 ソウル, ジュ
(32) 優先日	平成21年11月3日 (2009.11.3)		ンラン-グ, ミョンモクド-ン, 107-
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		2, ヒョンデハイツビルラ ガドン 40
			2ホ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性、高強度超極細繊維状分離膜およびその製造方法およびこれを利用した2次電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

50～70重量%の耐熱性高分子物質と30～50重量%の膨潤性高分子物質の混合溶液をエア-電気紡糸して、耐熱性高分子と膨潤性高分子超極細繊維状が混在された耐熱性超極細繊維からなる多孔性ウェブを形成する段階；および

前記多孔性ウェブを熱圧着して分離膜を得る段階；を含み、

前記混合溶液は、沸点が165 以上の高沸騰点溶媒と沸点が67 以下の低沸騰点溶媒を重量比7：3ないし9：1で混合した2成分系混合溶媒を含む耐熱性および高強度超極細繊維状の多孔性分離膜の製造方法であって、

前記熱圧着して分離膜を得る段階前に存在する先乾燥区間において、プリヒータとファンを利用して20～40 のエア-を前記多孔性ウェブ表面に吹付けることにより、前記多孔性ウェブ表面に残存している溶媒と水分を調節して、前記分離膜の強度と多孔性を制御する乾燥段階をさらに含むことを特徴とする方法。

## 【請求項2】

前記熱圧着温度は170～210 の温度で設定されることを特徴とする請求項1に記載の多孔性分離膜の製造方法。

## 【請求項3】

前記エア-電気紡糸時に紡糸ノズルパックのノズルに印加されるエア-圧は0.1～0.6 MPaの範囲で設定されることを特徴とする請求項1に記載の多孔性分離膜の製造方法。

10

20

## 【請求項 4】

前記エア－電気紡糸が行われる紡糸室の内部温度と湿度はそれぞれ温度許容範囲 30 ~ 40、湿度許容範囲 40 ~ 70% に設定されることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔性分離膜の製造方法。

## 【請求項 5】

前記耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質が PAN と PVdF の組み合わせである場合、温度許容範囲は  $34 \pm 3$ 、湿度許容範囲は  $55 \pm 10\%$  に設定されることを特徴とする請求項 4 に記載の多孔性分離膜の製造方法。

## 【請求項 6】

前記エア－電気紡糸は耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質が溶媒と混合された後、紡糸が行われるまで相分離を防止するようにミキシングタンクで攪拌されることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔性分離膜の製造方法。

10

## 【請求項 7】

前記エア－電気紡糸はマルチホールの紡糸ノズルパックを使って、各紡糸ノズルごとに独立したエア－噴射が行われることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔性分離膜の製造方法。

## 【請求項 8】

耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質の混合溶液をエア－電気紡糸して、耐熱性高分子と膨潤性高分子超極細繊維状が混在された耐熱性超極細繊維からなる多孔性ウェブを形成する段階；

20

前記多孔性ウェブ表面に残存している溶媒と水分を調節して、分離膜の強度と多孔性を制御する乾燥段階；および

前記乾燥された多孔性ウェブを熱圧着して分離膜を得る段階を含み、

前記混合溶液は、沸点が 165 以上の高沸騰点溶媒と沸点が 67 以下の低沸騰点溶媒を重量比 7 : 3 ないし 9 : 1 で混合した 2 成分系混合溶媒をさらに含むことを特徴とする耐熱性および高強度超極細繊維状の多孔性分離膜の製造方法であって、

前記熱圧着して分離膜を得る段階前に存在する先乾燥区間において、プリヒータとファンを利用して 20 ~ 40 のエア－を前記多孔性ウェブ表面に吹付けることにより、前記多孔性ウェブ表面に残存している溶媒と水分を調節して、前記分離膜の強度と多孔性を制御する乾燥段階をさらに含むことを特徴とする方法。

30

## 【請求項 9】

前記混合溶液は 50 ~ 70 重量% の耐熱性高分子物質と 30 ~ 50 重量% の膨潤性高分子物質を含むことを特徴とする請求項 8 に記載の多孔性分離膜の製造方法。

## 【請求項 10】

前記エア－電気紡糸時に紡糸ノズルパックのノズルに印加されるエア－圧は 0.1 ~ 0.6 MPa の範囲で設定されることを特徴とする請求項 8 に記載の多孔性分離膜の製造方法。

## 【請求項 11】

前記エア－電気紡糸は耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質が溶媒と混合された後、紡糸が行われるまで相分離を防止するようにミキシングタンクで攪拌されることを特徴とする請求項 8 に記載の多孔性分離膜の製造方法。

40

## 【請求項 12】

前記エア－電気紡糸はマルチホールの紡糸ノズルパックを使って、各紡糸ノズルごとに独立したエア－噴射が行われることを特徴とする請求項 8 に記載の多孔性分離膜の製造方法。

## 【請求項 13】

前記熱圧着温度は 170 ~ 210 の温度で設定されることを特徴とする請求項 8 に記載の多孔性分離膜の製造方法。

## 【請求項 14】

前記耐熱性高分子物質はポリアクリロニトリル (PAN)、ポリアミド、ポリイミド、

50

ポリアミドイミド、ポリ(メタ-フェニレンイソフタルアミド)、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートを含む芳香族ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリジフェノキシホスファゼン、ポリ{ビス[2-(2-メトキシエトキシ)ホスファゼン]}を含むポリホスファゼン類、ポリウレタンおよびポリエーテルウレタンを含むポリウレタン共重合体、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ン酸塩、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)のうち選択されるいずれか1つまたはこれらの組み合わせからなる群より選択されるいずれか1つの耐熱性高分子樹脂であることを特徴とする請求項8に記載の多孔性分離膜の製造方法。

10

#### 【請求項15】

前記膨潤性高分子物質はフッ化ポリビニリデン(PVDF)、ポリ(ビニリデンフルオライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)、ペルフルオロポリマー、ポリ塩化ビニルまたはポリ塩化ビニリデンおよびこれらの共重合体、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルおよびポリエチレングリコールジアルキルエステルを含むポリエチレングリコール誘導体、ポリ(オキシメチレン-オリゴ-オキシエチレン)、ポリエチレンオキサイドおよびポリプロピレンオキシドを含むポリオキシド、ポリビニルアセテート、ポリ(ビニルピロリドン-ビニルアセテート)、ポリスチレンおよびポリスチレンアクリロニトリル共重合体、ポリアクリロニトリルメチルメタクリレート共重合体を含むポリアクリロニトリル共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート共重合体のうち選択されるいずれか1つまたはこれらの組み合わせからなる群より選択されるいずれか1つの膨潤性高分子樹脂であることを特徴とする請求項8に記載の多孔性分離膜の製造方法。

20

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は耐熱性および高強度超極細繊維状分離膜に関し、特にエア-電気紡糸(AES: Air-electrospinning)方法を利用して、耐熱性、高強度超極細繊維状分離膜を大量に製造できる耐熱性超極細繊維状分離膜およびその製造方法とこれを利用した2次電池に関する。

30

#### 【背景技術】

#### 【0002】

電子製品のデジタル化および高性能化等で消費者の要求が変わることによって市場要求も薄型、軽量化および高エネルギー密度による高容量を有する電池開発に流れが変わっている状況である。また、未来のエネルギーおよび環境問題を対処するためにハイブリッド電気自動車や電気自動車、および燃料電池自動車の開発が活発に進められているところ、自動車電源用として電池の大型化が要求されている。

#### 【0003】

高エネルギー密度および大容量のリチウムイオン2次電池、リチウムイオン高分子電池、スーパーキャパシタ(電気二重層キャパシタおよび類似コンデンサ)を含む2次電池は相対的に高い作動温度範囲を有さなければならないし、持続的に高率充放電状態で使用されるとき、温度が上昇するので、これら電池に使用される分離膜は普通の分離膜に要求されるのよりも高い耐熱性と熱安定性が要求されている。また、急速充放電および低温に対応できる高いイオン伝導度など優れた電池特性を有さなければならない。

40

#### 【0004】

分離膜は電池の正極と負極の間に位置して絶縁させ、電解液を維持させてイオン伝道の通路を提供し、電池の温度が高すぎると電流を遮断するために分離膜の一部が溶融して気孔を塞ぐ閉鎖機能を有している。

#### 【0005】

温度がさらに上昇して分離膜が溶融すると大きいホールができて正極と負極の間に短絡が発生する。この温度を短絡温度(SHORT CIRCUIT TEMPERATURE)

50

といい、一般に分離膜は低い閉鎖 ( S H U T D O W N ) 温度とより高い短絡温度を持たなければならない。ポリエチレン分離膜の場合、電池の異常発熱時に 1 5 0 以上で収縮して電極部位が露出するようになり、短絡が誘発される可能性がある。

【 0 0 0 6 】

したがって、高エネルギー密度化および 2 次電池の大型化のために、閉鎖機能と耐熱性の両方を有することが非常に重要である。つまり、耐熱性に優れて熱収縮が小さく、高いイオン伝導度に応じた優れたサイクル性能を有する分離膜が必要である。

【 0 0 0 7 】

既存のポリオレフィン分離膜と液体電解液を使用するリチウムイオン 2 次電池やゲル高分子電解質膜やポリオレフィン分離膜にゲルコーティングした高分子電解質を使用する既存のリチウムイオン高分子電池は耐熱性の側面から高エネルギー密度および高容量電池に利用するには不足すぎる。したがって、自動車用のような高容量、大面積の電池に要求される耐熱性は安全性の要求を満足できない。特に、ポリエチレン ( P E ) またはポリプロピレン ( P P ) を使用して得られる分離膜は 1 5 0 で溶融が起こるので、耐熱特性が悪い。

【 0 0 0 8 】

このような問題を解決するために、日本国特開第 2 0 0 5 - 2 0 9 5 7 0 号公報においては、高エネルギー密度化および大型化時に十分な安全性を確保するために、2 0 0 以上の溶融点を持つ芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミドなどの耐熱性樹脂溶液をポリオレフィン分離膜の両面に塗布し、これを凝固液に浸漬、水洗、乾燥して耐熱性樹脂を接着したポリオレフィン分離膜を提示している。イオン伝導度の低下を低減するために、多孔性を付与するための相分離剤が耐熱性樹脂溶液に含まれ、耐熱性樹脂層も 0 . 5 ~ 6 . 0 g / m <sup>2</sup> に限られている。しかし、耐熱性樹脂への浸漬は、ポリオレフィン分離膜の気孔を閉塞してリチウムイオンの移動を制限するので、充放電特性の低下が発生することになり、耐熱性を確保するとしても自動車用のような大容量タイプの電池の要求に対応できない。また、耐熱性樹脂の浸漬によってポリオレフィン多孔膜の気孔構造が閉塞しないとしても、一般的に使用されるポリオレフィン分離膜の気孔度は 4 0 % 程度であり、気孔の大きさも数十 n m の大きさであるので、大容量タイプの電池のためのイオン伝導度に限界がある。

【 0 0 0 9 】

日本国特開第 2 0 0 1 - 2 2 2 9 8 8 号公報および日本国特開第 2 0 0 6 - 5 9 7 1 7 号公報においては、融点が 1 5 0 以上であるポリアラミド、ポリイミドの織布、不織布、布、多孔性フィルムなどにポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエーテル、ポリビニリデンのような高分子のゲル電解質に含浸したり塗布して耐熱性電解質膜を製造している。しかし、この場合においても要求される耐熱性は満足できるかもしれないが、イオン伝導の側面からは支持体や耐熱性芳香族高分子層におけるイオン移動は既存のリチウムイオン電池の分離膜やゲル電解質の場合と同様に、依然として制限を受けている。

【 0 0 1 0 】

一方、国際公開特許第 2 0 0 1 / 8 9 0 2 2 号は、超極細繊維状の多孔性高分子分離膜を含むリチウム 2 次電池およびその製造方法に関し、多孔性高分子分離膜が 1 つ以上の高分子を溶融させたりまたは 1 つ以上の高分子を有機溶媒に溶解して溶融高分子または高分子溶液を得る段階、溶融高分子または高分子溶液を電荷誘導紡糸装置 ( e l e c t r o s p i n n i n g m a c h i n e ) のバレル ( b a r r e l ) に投入する段階、および溶融高分子または高分子溶液を基板上にノズルを通して、電荷誘導紡糸して多孔性分離膜を形成する段階を含む方法によって製造される技術が開示されている。

【 0 0 1 1 】

もし、前記多孔性高分子分離膜がセルロースアセテートのような耐熱性高分子だけを電気紡糸 ( e l e c t r o s p i n n i n g ) したり、または耐熱性高分子と膨潤性高分子であるフッ化ポリビニリデン ( P V d F ) を混合して電気紡糸する場合、耐熱性高分子の特

10

20

30

40

50

性上、繊維形成時に溶媒の揮発が急速に進行して繊維の乾燥が非常に急速に発生して、1～10ホールの紡糸ノズルパックでは繊維形成が可能であるが、大量生産のためにそれ以上のマルチホール(multi-hole)の紡糸ノズルパックを適用すれば繊維が飛ばされて捕集できなくなる。その結果、マルチホールの紡糸ノズルパックを使って得られる分離膜は非常にバルキー(bulky)になることによって分離膜の形成が難しくなり、紡糸トラブルの原因に作用したりする。

【0012】

また、国際公開特許第2001/89022号公報に開示されている多孔性高分子分離膜は、1つ以上の高分子を有機溶媒に溶解した高分子溶液を電荷紡糸(electrospinning)によって50μm厚さに製造した後、リチウム2次電池を製造するために負極と正極の間に多孔性高分子分離膜を挿入してラミネーションで一体化させているが、耐熱性高分子と膨潤性高分子の含有量比率に対しては具体的に提示されていない。

10

【0013】

また、韓国特許公開第2008-13208号公報には耐熱性超極細繊維状分離膜およびその製造方法と、これを利用した2次電池が開示されており、耐熱性超極細繊維状分離膜は電気紡糸(ELECTROSPINNING)方法によって製造され、融点が180以上であるか融点がない耐熱性高分子樹脂の超極細繊維からなるか、あるいは耐熱性高分子樹脂の超極細繊維とともに電解液で膨潤が可能な高分子樹脂の超極細繊維状からなっている。

【0014】

20

前記耐熱性超極細繊維状分離膜の製造方法は、融点が180以上であるか融点がない耐熱性高分子物質と、電解液で膨潤が起こる膨潤性高分子物質を混合した溶液を電気紡糸して、耐熱性高分子超極細繊維状と膨潤性高分子超極細繊維状が混在している超極細繊維ウェブを形成し、超極細繊維ウェブを110～140の範囲で熱圧着(つまり、ラミネーティング)することを特徴としている。

【0015】

また、韓国特許公開第2008-13208号公報においては、耐熱性超極細繊維状分離膜で膨潤性高分子物質の繊維状の含有量は、分離膜の高分子成分に対して0超過95重量%以下であることを特徴としている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】日本国特開第2005-209570号公報

【特許文献2】日本国特開第2001-222988号公報

【特許文献3】日本国特開第2006-59717号

【特許文献4】国際公開特許第2001/89022号公報

【特許文献5】韓国特許公開第2008-13208号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

40

しかし、韓国特許公開第2008-13208号に開示されているように、耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質を混合した溶液を電気紡糸するとき、例えば、膨潤性高分子物質であるフッ化ポリビニリデン(PVdF)が50重量%超過の比率で含まれている場合、分離膜の強度増加のための190カレンダリング工程時に分離膜が溶ける現象が発生して気孔が詰まるという問題が発生する。

【0018】

つまり、ラミネーション(Lamination)温度が低すぎるとウェブ(web)が非常にバルキーになって剛性を有することが出来ず、温度が高すぎるとウェブが溶けて気孔が詰まることになる。また、ウェブに残存している溶媒を完全に揮発できる温度で熱圧着が行われなければならないし、揮発量があまりに少ないとウェブが溶ける現象が発生で

50

きることになる。

【0019】

また、耐熱性高分子物質であるPAN（ポリアクリロニトリル）が70重量%を超える場合、分離膜の耐熱性高分子のもろい（brittle）特性上、引張強度が弱くなるという問題が発生することになる。

【0020】

さらに、韓国特許公開第2008-13208号公報には、実施例で耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質を混合した溶液を単純な電気紡糸で超極細繊維ウェブを形成することが開示されているが、この場合、耐熱性高分子の特性上、繊維形成時に溶媒の揮発が急速に進行して繊維の乾燥が非常に急速に発生して1～10ホールの紡糸ノズルパックでは繊維形成が可能であるが、大量生産のためにそれ以上のマルチホールの紡糸ノズルパックを適用すれば繊維が飛ばされて捕集できなくなる。その結果、マルチホールの紡糸ノズルパックを使って得られる分離膜は非常にバルキーになることによって分離膜の形成が難しくなり、紡糸トラブルの原因に作用することになる。

10

【0021】

また、耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質を混合した溶液を電気紡糸する場合、紡糸室内部の温度/湿度が高分子物質により溶媒の揮発に大きな影響を与えることになって繊維形成が行われないという問題が発生できるが、このような問題と関連して、韓国特許公開第2008-13208号では言及されていない。

【0022】

さらに、電気紡糸によって得られる超極細繊維ウェブはラミネーティングが行われる前にウェブ表面に残存している溶媒と水分の量を適切に調節する前処理工程を経ない場合、気孔が増加する代わりにウェブの強度が弱くなるかまたは溶媒の揮発が非常に遅い場合、ウェブが溶ける現象が発生できる。

20

【0023】

したがって、本発明はこのような従来の問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、エア-電気紡糸方法を利用して熱収縮が小さくて耐熱性を持ち、機械的強度に優れて2次電池の構成時に安全性が高く、サイクル特性に優れて高エネルギー密度と高容量を持つ2次電池用超極細繊維状多孔性分離膜およびこれを利用した2次電池を提供することにある。

30

【0024】

本発明の他の目的は、エア-電気紡糸方法を利用して耐熱性および高強度超極細繊維状分離膜を大量に製造できる超極細繊維状多孔性分離膜およびその製造方法を提供することにある。

【0025】

本発明のまた他の目的は、ラミネーティングが行われる前に超極細繊維多孔性ウェブ表面に残存している溶媒と水分の量を適切に調節する前処理工程を経ることによって、ウェブの強度を増加させて分離膜の気孔を調節する超極細繊維状多孔性分離膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

【0026】

前記目的を達成するための本発明による耐熱性および高強度超極細繊維状多孔性分離膜は、融点が180以上である50～70重量%の耐熱性高分子と電解液で膨潤が起こる30～50重量%の膨潤性高分子の混合溶液をエア-電気紡糸して得られた超極細繊維状からなる多孔性高分子ウェブを含むことを特徴とする。

【0027】

この場合、前記エア-電気紡糸時に紡糸ノズルパックのノズルに印加されるエア-圧は0.1～0.6MPaの範囲で設定されることが好ましい。

【0028】

また、前記分離膜の引張強度は20ないし27MPa、弾性係数は900ないし960M

50

pa、接着強度は600ないし660cN/25mmであることが好ましい。

【0029】

さらに、前記繊維の直径は0.3~1.5μmの範囲であり、分離膜の厚さは10~50μmであることが好ましい。

【0030】

前記多孔性高分子ウェブはポリアクリロニトリル(PAN)とフッ化ポリビニリデン(PVdF)からなることが好ましい。

【0031】

前記分離膜は無機添加剤をさらに含み、前記無機添加剤としてはSiO、SnO、SnO<sub>2</sub>、PbO<sub>2</sub>、ZnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CuO、MoO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、CeO<sub>2</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Sn<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sn<sub>2</sub>BPO<sub>6</sub>、TiO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、LiF、LiOH、Li<sub>3</sub>N、BaO、Na<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、LiAlO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびこれらの各混合物のうちから選択される少なくとも1種であることが好ましい。

10

【0032】

前記多孔性分離膜を使って2次電池を構成でき、2次電池は、互いに異なる2つの電極；前記2つの電極の間に介在し、50~70重量%の耐熱性高分子物質と30~50重量%の膨潤性高分子物質の混合溶液をエア電気紡糸して得られた超極細繊維状を含む耐熱性超極細繊維状多孔性分離膜；および電解液または電解質を含むことを特徴とする。

【0033】

この場合、前記分離膜は前記2つの電極のうちの少なくとも1つの電極に一体に形成することができる。

20

【0034】

また、前記分離膜はリチウムイオン2次電池、リチウムイオン高分子電池、スーパーコンデンサのうちの1つに適用できる。

【0035】

本発明の他の特徴によれば、耐熱性および高強度超極細繊維状多孔性分離膜の製造方法は、50~70重量%の耐熱性高分子物質と30~50重量%の膨潤性高分子物質の混合溶液をエア電気紡糸して、耐熱性高分子と膨潤性高分子超極細繊維状が混在する耐熱性超極細繊維からなる多孔性ウェブを形成する段階；および前記多孔性ウェブを熱圧着して分離膜を得る段階を含むことを特徴とする。

30

【0036】

本発明の多孔性分離膜の製造方法は、前記熱圧着段階以前に前記多孔性ウェブ表面に残存する溶媒と水分を調節して、分離膜の強度と多孔性を制御する乾燥段階をさらに含むことができる。

【0037】

本発明のまた他の特徴によれば、耐熱性および高強度超極細繊維状多孔性分離膜の製造方法は、耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質の混合溶液をエア電気紡糸して耐熱性高分子と膨潤性高分子超極細繊維状が混在する耐熱性超極細繊維からなる多孔性ウェブを形成する段階；前記多孔性ウェブ表面に残存する溶媒と水分を調節して分離膜の強度と多孔性を制御する乾燥段階；および前記乾燥された多孔性ウェブを熱圧着して分離膜を得る段階を含むことを特徴とする。

40

【0038】

前記熱圧着温度は170~210の温度に設定することが好ましい。

【0039】

また、前記エア電気紡糸時に紡糸ノズルパックのノズルに印加されるエア圧は0.1~0.6MPaの範囲で設定されることが好ましい。

【0040】

さらに、前記エア電気紡糸される紡糸室の内部温度と湿度は、それぞれ温度許容範囲30~40、湿度許容範囲40~70%に設定することが好ましい。

50

## 【0041】

また、前記耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質がPANとPVdFの組み合わせである場合、温度許容範囲は $34 \pm 3$ 、湿度許容範囲は $55 \pm 10\%$ に設定することが好ましい。

## 【0042】

前記エア-電気紡糸は耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質が溶媒と混合された後、紡糸されるまで相分離を防止するようにミキシングタンクで攪拌することができる。

## 【0043】

この場合、前記エア-電気紡糸はマルチホールの紡糸ノズルパックを使って、各紡糸ノズルごとに独立したエア-噴射が行われることが好ましい。

10

## 【0044】

また、前記耐熱性高分子樹脂としては、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ(メタ-フェニレンイソフタルアミド)、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートを含む芳香族ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリジフェノキシホスファゼン、ポリ{ビス[2-(2-メトキシエトキシ)ホスファゼン]}を含むポリホスファゼン類、ポリウレタンおよびポリエーテルウレタンを含むポリウレタン共重合体、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ン酸塩、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)のうちから選択されるいずれか1つまたはこれらの組み合わせを使用することができる。

20

## 【0045】

また、前記膨潤性高分子樹脂としては、フッ化ポリビニリデン(PVDF)、ポリ(ビニリデンフルオライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)、ペルフルオロポリマー、ポリ塩化ビニルまたはポリ塩化ビニリデンおよびこれらの共重合体、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルおよびポリエチレングリコールジアルキルエステルを含むポリエチレングリコール誘導体、ポリ(オキシメチレン-オリゴ-オキシエチレン)、ポリエチレンオキサイドおよびポリプロピレンオキシドを含むポリオキシド、ポリビニルアセテート、ポリ(ビニルピロリドン-ビニルアセテート)、ポリスチレンおよびポリスチレンアクリロニトリル共重合体、ポリアクリロニトリルメチルメタクリレート共重合体を含むポリアクリロニトリル共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート共重合体のうちから選択されるいずれか1つまたはこれらの組み合わせを使用することができる。

30

## 【0046】

前記分離膜はポリアクリロニトリル(PAN)とフッ化ポリビニリデン(PVdF)からなることが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0047】

前記のように本発明はエア-電気紡糸方法を利用して熱収縮が小さくて耐熱性を持ち、機械的強度に優れて2次電池の構成の際、安全性が高く、サイクル特性に優れて高エネルギー密度および高容量を有する。

40

## 【0048】

また、本発明はエア-電気紡糸方法を利用して耐熱性および高強度超極細繊維状分離膜を大量に製造することができる。

## 【0049】

さらに、本発明ではラミネーティングが行われる前に超極細繊維多孔性ウェブ表面に残存している溶媒と水分の量を適切に調節する前処理工程を経ることによって、ウェブの強度を増加させて分離膜の気孔を調節することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0050】

50



【図 1】本発明が適用される分離膜製造装置を示す概略構成図である。

【図 2】実施例 1 により得られた分離膜と比較例 1 により得られた分離膜の 1 0 0 0 倍拡大写真である。

【図 3】実施例 1 により得られた分離膜の電解液含浸試験後の分離膜の 1 0 0 0 倍拡大写真である。

【図 4】比較例 3 により得られた分離膜の電解液含浸試験後の分離膜の 1 0 0 0 倍拡大写真である。

【図 5】実施例 1 と比較例 3 による分離膜の低温充放電特性を共に示すグラフである。

【図 6】実施例 3 による分離膜の拡大写真である。

【図 7】実施例 4 により得られた分離膜の 5 0 0 0 倍拡大写真である。

10

【図 8】比較例 7 により得られた分離膜の 5 0 0 0 倍拡大写真である。

【図 9】比較例 8 により得られた分離膜の 5 0 0 0 倍拡大写真である。

【発明を実施するための形態】

【0051】

以下、添付図面を参照して本発明による耐熱性および高強度超極細繊維状多孔性分離膜の実施例について説明する。

【0052】

本発明による耐熱性および高強度超極細繊維状多孔性分離膜はエア－電気紡糸方法によって行われる。

【0053】

20

前記分離膜はエア－電気紡糸方法によって製造され、融点が 1 8 0 以上である耐熱性高分子物質の電気紡糸による超極細繊維状と電解液で膨潤が起こる膨潤性高分子物質のエア－電気紡糸による繊維状を含んでなる。ここで、耐熱性高分子物質は分離膜の耐熱性を高くし、膨潤性高分子物質の繊維状は超極細繊維状分離膜と電極との接着力を増大させ、超極細繊維状分離膜の電解液補液能力を増大させ、なお分離膜の引張強度を高める役割を果たす。

【0054】

本発明による超極細繊維状ウェブを形成する方法は、図 1 に示すエア－噴射電気紡糸装置を使って実現される。

【0055】

30

本発明のエア－電気紡糸方法では十分な粘度を有する高分子溶液が紡糸される紡糸ノズル 4 とコレクタ 6 の間に 9 0 ~ 1 2 0 K v の高電圧静電気を印加することによって、コレクタ 6 に超極細繊維 5 が紡糸されて超極細繊維ウェブ 7 を形成し、この場合、各紡糸ノズル 4 ごとにエア－を噴射することによって紡糸された繊維 5 がコレクタ 6 に捕集できずに飛ばされるのを防止できる。

【0056】

本発明のエア－噴射電気紡糸装置は耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質が溶媒と混合されて紡糸が行われるまで相分離を防止するように空圧を利用したミキシングモータ 2 a を駆動源として使用する攪拌機 2 を内蔵したミキシングタンク ( M i x i n g T a n k ) 1 と、高電圧発生器が連結された多数の紡糸ノズル 4 を含む。ミキシングタンク 1 から図示していない定量ポンプと移送管 3 を通じて連結された多数の紡糸ノズル 4 に吐き出される高分子溶液は高電圧発生器によって荷電された紡糸ノズル 4 を通過しながら超極細繊維 5 に放出され、一定速度で移動するコンベヤー形態の接地されたコレクタ 6 の上に超極細繊維が蓄積されて多孔性ウェブ 7 を形成する。

40

【0057】

この場合、耐熱性高分子が含まれたりまたは耐熱性高分子だけからなる紡糸溶液を紡糸する場合、膨潤性高分子物質と違うように、耐熱性高分子の特性上、繊維形成時に溶媒の揮発が急速に進行して繊維の乾燥が非常に急速に発生することになる。

【0058】

したがって、韓国特許公開第 2 0 0 8 - 1 3 2 0 8 号の実施例で言及している通常の電気

50

紡糸方法を用いると、1～10ホールの紡糸ノズルパックでは繊維形成は可能であるが、大量生産のためにそれ以上のマルチホールの紡糸ノズルパックを適用すればマルチホール間の相互干渉が発生して繊維が飛ばされて捕集できなくなる。その結果、マルチホールの紡糸ノズルパックを使って得られる分離膜は非常にバルキーになることによって分離膜の形成が難しくなり、紡糸トラブルの原因に作用することになる。

【0059】

これに鑑みて、本発明では図1に示すように、マルチホールの紡糸ノズルパックを使って、各紡糸ノズル4ごとにエア4aの噴射が行われるエア電気紡糸方法で多孔性ウェブ7を製作する。また、図1には多数の紡糸ノズル4がコレクタ6の進行方向に沿って配置されていることを示しているが、マルチホールの紡糸ノズルパックには多数の紡糸ノズル4がコレクタ6の進行方向に直角方向に配置されている。

10

【0060】

つまり、本発明ではエア電気紡糸によって電気紡糸が行われるとき、紡糸ノズルの外周からエア噴射が行われて揮発性が速い高分子からなる繊維をエアが捕集し集積させるのに支配的な役割を果たすことによって、より剛性の高い分離膜を生産でき、繊維が飛ばされて発生できる紡糸トラブルを最小化できる。

【0061】

本発明のマルチホールの紡糸ノズルパックのノズルはエア噴射のエア圧を0.1～0.6MPaの範囲で設定する。この場合、エア圧が0.1MPa未満の場合、捕集/集積できないし、0.6MPaを超える場合、紡糸ノズルのコーンが固まることになってニードルが詰まる現象が起こり、紡糸トラブルが発生する。

20

【0062】

特に、耐熱性高分子物質および膨潤性高分子物質としてPANとPVdFを混合して使用する場合、エア圧は0.25MPaに設定することが好ましい。

【0063】

前記耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質が溶媒と混合されて紡糸溶液を形成するとき、紡糸が始まってから終了するまで相分離を防止するように攪拌するのが必要である。したがって、耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質を溶媒と混合するミキシングタンク1は例えば、MCナイロン、アセタールのようなプラスチック類の材料を使って高電圧紡糸が行われるとき、電気絶縁のために電気絶縁材を使用することが好ましい。また、紡糸溶液の攪拌のために使用される攪拌機2は高電圧によって電気モータが破壊できるので、空圧を利用したミキシングモータ2aを駆動源として使用することが好ましい。この場合、攪拌機2は1～500RPMに設定できる。

30

【0064】

本発明では耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質を混合した溶液をエア電気紡糸(AES)方法を利用して、超極細繊維からなる多孔性ウェブを形成するためにまず、50～70重量%の耐熱性高分子物質と30～50重量%の膨潤性高分子物質を2成分系溶媒または1成分系溶媒に添加して混合紡糸溶液を製造する。

【0065】

前記膨潤性高分子物質(例えば、フッ化ポリビニリデン(PVdF))が50重量%超過の比率で含まれている場合、分離膜の強度増加のための190カレンダリング工程時に分離膜が溶ける現象が起こり、気孔が詰まるという問題が発生する。

40

【0066】

また、耐熱性高分子物質(例えば、PAN)が70重量%を超える場合、分離膜の耐熱性高分子のもろい(brittle)特性上、引張強度が弱くなるという問題が発生する。したがって、本発明の膨潤性高分子物質は紡糸溶液に含まれている高分子物質全体に対して30～50重量%の範囲で含まれるように設定される。

【0067】

ここで、耐熱性高分子物質は融点が180以上であり、紡糸可能な高分子物質からなり、分離膜の耐熱性を高くし、膨潤性高分子物質の繊維状は電解液で膨潤が起こる高分子物

50

質であって、超極細繊維状分離膜と電極との接着力を増大させ、超極細繊維状分離膜の電解液補液能力を増大させ、なお分離膜の引張強度を高める役割を果たす。

【0068】

本発明で使用可能な耐熱性高分子樹脂は電気紡糸のために有機溶媒に溶解でき、融点が180以上の樹脂として、例えば、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ(メタ-フェニレンイソフタルアミド)、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのような芳香族ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリジフェノキシホスファゼン、ポリ{ビス[2-(2-メトキシエトキシ)ホスファゼン]}のようなポリホスファゼン類、ポリウレタンおよびポリエーテルウレタンを含むポリウレタン共重合体、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ン酸塩、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)等を使用することができる。

10

【0069】

本発明に使用可能な膨潤性高分子樹脂は電解液で膨潤が起こる樹脂であって、電気紡糸法によって超極細繊維に形成可能なものとして、例えば、フッ化ポリビニリデン(PVDF)、ポリ(ビニリデンフルオライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)、ペルフルオロポリマー、ポリ塩化ビニルまたはポリ塩化ビニリデンおよびこれらの共重合体およびポリエチレングリコールジアルキルエーテルおよびポリエチレングリコールジアルキルエステルを含むポリエチレングリコール誘導体、ポリ(オキシメチレン-オリゴ-オキシエチレン)、ポリエチレンオキサイドおよびポリプロピレンオキサイドを含むポリオキサイド、ポリビニルアセテート、ポリ(ビニルピロリドン-ビニルアセテート)、ポリスチレンおよびポリスチレンアクリロニトリル共重合体、ポリアクリロニトリルメチルメタクリレート共重合体を含むポリアクリロニトリル共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート共重合体およびこれらの混合物が挙げられる。

20

【0070】

また、混合紡糸溶液を用意するために耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質と混合する溶媒は沸騰点(BP: boiling point)が高い物質と低い物質を混合した2成分系溶媒を使用することが好ましい。

【0071】

本発明による2成分系混合溶媒は高沸騰点溶媒と低沸騰点溶媒を重量比で7:3ないし9:1の範囲で混合して使用することが好ましい。高沸騰点溶媒が7未満である場合、高分子が完全溶解できないという問題があり、9を超える場合、低沸騰点溶媒が少なすぎて紡糸された繊維から溶媒の揮発がよくできないので、ウェブの形成が円滑でないという問題が発生する。

30

【0072】

もし、沸騰点の高い溶媒だけを使用する場合、紡糸せずに噴射されて繊維でないパーティクル(particle)が形成されたり、紡糸が行われるとしてもビード bead)が多く形成されて溶媒の揮発がよくできないので、ウェブのカレンダーリング工程時に分離膜が溶けて気孔が詰まる現象が起こることになる。

40

【0073】

また、沸騰点が高い溶媒だけを使用する場合、溶媒の揮発が非常に急速に起こるから紡糸ノズルのニードル(needle)に小繊維が多く生成されて、紡糸トラブルの原因に作用することになる。

【0074】

一般に、韓国特許公開第2008-13208号の実施例1-1ないし実施例1-4のように、単一溶媒の使用は実験室水準の1ホールの紡糸ノズルを使用する場合にはあまり問題が発生しないが、量産型マルチホールのノズルパックでは紡糸される繊維間の干渉現象が発生して、溶媒の揮発に影響を与えることになる。その結果、マルチホールのノズルパックを使って紡糸が行われると溶媒の揮発がよくできないので、繊維として紡糸されずに

50

スプレー紡糸が行われて、パーティクル状に紡糸されるという問題が発生する。

【0075】

本発明では耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質がそれぞれPESとPVdFである場合、2成分系混合溶媒は例えば、高沸騰点溶媒としてDMAc(N,N-Dimethylacetamide:BP-165)と低沸騰点溶媒としてアセトン(acetone:BP-56)を重量比9:1で混合して使用することができ、また、耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質がそれぞれPEIとPVdFである場合、NMP(N-methylpyrrolidone:BP-202~204)とTHF(Tetrahydrofuran:BP-67)を重量比9:1で混合して使用することができる。

【0076】

この場合、2成分系混合溶媒と全体高分子物質の間の混合比率は重量比で約8:2に設定することが好ましい。

【0077】

一方、前記のように紡糸溶液を用意した後、マルチホールのノズルパックを使ってエア電気紡糸方法で紡糸を進行するとき、紡糸室内部の温度および湿度は紡糸される繊維から溶媒の揮発に大きな影響を与えることになって適正な条件が設定できない場合、繊維形成の有無を決めることになり、また、繊維の直径とビード形成の有無が決定される。

【0078】

本発明による耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質を混合して紡糸する場合、高分子物質によって相異しているが、温度許容範囲は30~40、湿度許容範囲は40~70%に設定される。

【0079】

この場合、耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質がPANとPVdFの組み合わせである場合、温度許容範囲は $34 \pm 3$ 、湿度許容範囲は $55 \pm 10\%$ に設定され、PANとPVdFである場合、好ましくは温度と湿度は35/60%に設定される。

【0080】

前記のように、耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質を混合した溶液をエア電気紡糸する場合、紡糸室内部の温度/湿度が高分子物質により溶媒の揮発に大きな影響を与えることになって繊維形成ができないという問題が発生できるが、これと関連して、韓国特許公開第2008-13208号では言及していない。

【0081】

前記のように紡糸溶液を用意した後、マルチホールのノズルパックを使ってエア電気紡糸方法で紡糸を進行すれば0.3~1.5 $\mu\text{m}$ 直径の超極細繊維の紡糸が行われ、繊維の生成と同時に3次元のネットワーク構造に融着されて積層された形態の多孔性ウェブ7が形成される。超極細繊維からなる多孔性ウェブ7は超薄膜、超軽量であって、体積対比表面積比が高く、高い気孔度を有する。

【0082】

前記のように得られた多孔性ウェブ7は、その後、プリヒータ8による先乾燥区間(Pre-air Dry Zone)を通過しながらウェブ7表面に残存している溶媒と水分の量を調節する工程を経た後、加熱圧着ローラー9を利用したカレンダーリング工程が行われる。

【0083】

プリヒータ8による先乾燥区間は20~40のエアを、ファン(fan)を利用して、ウェブに印加してウェブ7表面に残存している溶媒と水分の量を調節することによって、ウェブ7がバルキーになるのを調節して、分離膜の強度を増加させる役割と同時に多孔性(Porosity)を調節できることになる。

【0084】

この場合、溶媒の揮発が過度な状態でカレンダーリングが行われると多孔性は増加するがウェブの強度は弱くなり、反対に、溶媒の揮発が少ないとウェブが溶ける現象が起こることになる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 5 】

前記先乾燥工程に後続する多孔性ウェブのカレンダーリング工程では加熱圧着ローラー 9 を使って進められ、この場合、カレンダーリング温度が低すぎるとウェブが非常にバルキーになって剛性を持つことができないし、高すぎるとウェブが溶けて気孔が詰まることになる。

## 【 0 0 8 6 】

また、ウェブに残存している溶媒を完全に揮発できる温度で熱圧着が行われなければならないし、あまり少なく揮発させるとウェブが溶ける現象が起こることになる。

## 【 0 0 8 7 】

一般に 2 次電池に要求される耐熱温度である 1 5 0 で収縮が安定的であるためには、1 5 0 以上で熱圧着を実施して分離膜 1 2 の安定性を確保することが好ましい。

10

## 【 0 0 8 8 】

このために、本発明では加熱圧着ローラー 9 を 1 7 0 ~ 2 1 0 の温度、0 ~ 4 0 k g f / c m <sup>2</sup> の圧力 ( 圧着ローラーの自重圧力除外 ) に設定して多孔性ウェブ 7 のカレンダーリングを進行し、1 次先収縮を実施することによって実際使用の際、分離膜の安定化を維持できる。

## 【 0 0 8 9 】

耐熱性高分子物質と膨潤性高分子物質がそれぞれ P A N と P V d F の組み合わせである場合、カレンダーリング温度と圧力は、以下のとおりである。

## 【 0 0 9 0 】

P A N と P V d F の組み合わせ : 1 7 0 ~ 2 1 0 、 2 0 ~ 3 0 k g f / c m <sup>2</sup>  
前記ウェブのカレンダーリング工程が行われると、厚さ 1 0 ~ 5 0 μ m の分離膜が得られる。

20

## 【 0 0 9 1 】

また、本発明では必要に応じて前記カレンダーリング工程が行われた後、得られた分離膜 1 2 は温度 1 0 0 、風速 2 0 m / s e c である 2 次熱風乾燥機 1 0 を使って残留溶媒や水分を除去する工程を経た後、分離膜ロールとしてワインダー 1 1 に巻き取られる。

## 【 0 0 9 2 】

前記実施例では分離膜がコレクタ 6 に紡糸されて超極細繊維ウェブ 7 を形成した後、コレクタ 6 から分離されてカレンダーリング工程を経ることを例示しているが、2 次電池を構成する正極または負極に直接紡糸されてカレンダーリング工程を経ることも可能である。

30

## 【 0 0 9 3 】

本発明によれば、耐熱性超極細繊維状分離膜を構成する繊維の平均直径は、分離膜の気孔度および気孔の大きさ、分布に非常に大きな影響を与える。繊維直径が小さいほど気孔サイズが小さくなり、気孔の大きさ、分布も小さくなる。

## 【 0 0 9 4 】

また、繊維の直径が小さいほど繊維の比表面積が増大して電解液補液能力が大きくなるので、電解液の漏液の可能性が減るようになる。したがって、本発明で耐熱性超極細繊維状分離膜を構成する繊維直径は 0 . 3 ~ 1 . 5 μ m の範囲である。

## 【 0 0 9 5 】

分離膜の厚さは 1 0 ~ 5 0 μ m であり、好ましくは 1 0 ~ 3 0 μ m である。

40

## 【 0 0 9 6 】

また、分離膜の気孔度は 5 5 ~ 7 0 % の範囲を有する。

## 【 0 0 9 7 】

前記分離膜の引張強度は 2 0 ないし 2 7 M p a 、弾性係数は 9 0 0 ないし 9 6 0 M p a 、接着強度は 6 0 0 ないし 6 6 0 c N / 2 5 m m の範囲である。

## 【 0 0 9 8 】

本発明では分離膜の耐熱特性、機械的特性、イオン伝導度および電気化学的特性を向上させるために無機添加剤が 3 0 ないし 7 0 重量 % 、好ましくは 3 0 ないし 5 0 重量 % の範囲に含まれる。3 0 重量 % 未満の無機添加剤を含有する場合、耐熱特性および機械的特性の

50

増強効果が低く、70重量%を超えて無機添加剤を含有する場合、紡糸溶液の紡糸時にトラブルが発生することができる。

【0099】

使用可能な無機添加剤としては、例えば、 $TiO_2$ 、 $BaTiO_3$ 、 $Li_2O$ 、 $LiF$ 、 $LiOH$ 、 $Li_3N$ 、 $BaO$ 、 $Na_2O$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $LiAlO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO$ 、 $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $PbO_2$ 、 $ZnO$ 、 $P_2O_5$ 、 $CuO$ 、 $MoO$ 、 $V_2O_5$ 、 $B_2O_3$ 、 $Si_3N_4$ 、 $CeO_2$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $Sn_2P_2O_7$ 、 $Sn_2B_2O_5$ 、 $Sn_2BPO_6$  およびこれらの各混合物のうちから選択される少なくとも1種を使用することができる。

【0100】

一方、本発明による2次電池は負極、正極、分離膜および電解液を含む。

【0101】

負極は負極集電体の一面または両面に形成された負極活物質層を備え、正極は正極集電体の一面または両面に形成された正極活物質層を備える。

【0102】

前記正極活物質層はリチウムイオンを可逆的に挿入および脱離できる正極活物質を含み、このような正極活物質の代表的な例としては $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、または $LiNi_{1-x-y}Co_xMyO_2$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x+y < 1$ 、MはAl、Sr、Mg、Laなどの金属) のようなリチウム-遷移金属酸化物を使用することができる。もちろん、本発明では前記正極活物質以外にも他の種類の正極活物質を使用できる。

【0103】

前記負極活物質層はリチウムイオンを挿入および脱離できる負極活物質を含み、このような負極活物質としては結晶質または非晶質の炭素、または炭素複合体の炭素系負極活物質を使用できるが、本発明は前記負極活物質の種類に限定されるものではない。

【0104】

前記電解液は非水性有機溶媒を含み、前記非水性有機溶媒としてはカーボネート、エステル、エーテルまたはケトンを使用することができる。前記カーボネートとしてはジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、エチルプロピルカーボネート(EP C)、メチルエチルカーボネート(MEC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)などが用いられ、前記エステルとしてはブチロラクトン(BL)、デカノリド(decanolide)、バレロラクトン(valerolactone)、メバロノラクトン(mevalonolactone)、カプロラクトン(caprolactone)、n-メチルアセテート、n-エチルアセテート、n-プロピルアセテートなどが用いられ、前記エーテルとしてはジブチルエーテルなどが用いられ、前記ケトンとしてはポリメチルビニルケトンが用いられるが、本発明は非水性有機溶媒の種類に限定されるものではない。

【0105】

また、本発明による電解液はリチウム塩を含み、前記リチウム塩は電池内でリチウムイオンの供給源として作用して基本的なりチウム電池の作動を可能にし、その例としては $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(CyF_{2x+1}SO_2)$  (ここで、xおよびyは自然数である) および $LiSO_3CF_3$  からなる群より選択される1つ以上またはこれらの混合物を含む。

【0106】

前記のように、正極、負極、分離膜を組み合わせて電極組立体を形成した後、アルミニウムまたはアルミニウム合金カンまたはこれと類似の容器に入れてからキャップ組立体に開口部を閉じた後、電解液を注入してリチウム2次電池を製造する。

10

20

30

40

50

## 【0107】

一方、本発明の分離膜はリチウムイオン2次電池だけでなく、リチウムイオン高分子電池、スーパーコンデンサ（電気二重層コンデンサ）および擬似コンデンサ（Pseudocapacitor）を含む2次電池にも適用でき、2次電池は一对の電極と分離膜および電解質を含んでいる。

## 【0108】

前記スーパーコンデンサは負極、正極、電解液および分離膜を含むことができる。前記負極および正極はそれぞれ電流集電体と活物質からなる。

## 【0109】

電極活物質にはコンデンサ活物質として従来知られている全ての活物質を使用することができる。例えば、電気二重層コンデンサの場合、前記電極活物質としてカーボンブラック（CB）、スーパー-P（Super-P）、アセチレンブラック、微細黒鉛粉末、炭素ナノチューブ（CNT）、または繊維状の炭素であるウスカ（whisker）や繊維、蒸気成長炭素繊維（VGCF、vapor grown carbon fiber）、炭素ナノ繊維（carbon nanofiber）、炭素エアロゲルなどの伝導性ナノ炭素粒子または多孔性炭素素材が主成分として用いることができる。

10

## 【0110】

擬似コンデンサの場合にはルテニウム酸化物、イリジウム酸化物、タンタル酸化物、バナジウム酸化物などの金属酸化物が用いられ、伝導性高分子コンデンサの場合にはポリアニン、ポリピロール、ポリアセンなどの伝導性高分子が用いられる。

20

## 【0111】

前記電解液に使用される溶媒はアセトニトリル、ジメチルケトン、およびプロピレンカーボネートからなる群より選択される1つ以上の溶媒であることができる。前記電解液に使用される電解質は前記溶媒に対する溶解度が0.01mol/L以上であり、前記スーパーコンデンサの作動電圧範囲で電氣的に不活性であるアルカリ金属塩である。例えば、リチウムパーコレート、リチウムテトラフルオロボラート、リチウムヘキサフルオロホスフェートなどである。前記電解液はスーパーコンデンサの物性を向上させるための追加的な添加剤を含むことができる。例えば、安定剤、増粘剤などである。

## 【0112】

前記分離膜はスーパーコンデンサの内部空間を負極および正極に分離し、前記電極間の短絡を防止するためにこれらの間に配置できる。

30

## 【0113】

以下、本発明の実施例を通してより具体的に説明するが、以下の実施例は本発明の例示に過ぎないものであり、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0114】

## 実施例1

- PAN/PVdF(5/5)20wt% - DMAc 溶液

エア-電気紡糸により耐熱性ナノ繊維からなる分離膜を製造するために、ポリアクリロニトリル（PAN: Polyacrylonitrile）5.5gとポリフッ化ビニリデン（PVdF: Polyvinylidene fluoride）5.5gをジメチルアセトアミド（DMAc）89gに添加し、80 で攪拌して耐熱性高分子と膨潤性高分子からなる紡糸溶液を製造した。

40

## 【0115】

前記紡糸溶液は相互間に異なる相からなり、相分離が急速に起こりうるので空圧モータを使って攪拌できるミキシングタンクに投入し、高分子溶液を17.5μl/min/holeに吐き出した。このとき、紡糸区間の温度は36、湿度は60%を維持しながら高電圧発生器を使って、紡糸ノズルパックに100KV電圧を付与すると同時に、紡糸ノズルパックのノズルに0.25MPaのエア-圧力を付与して、PANとPVdFが混合された超極細繊維ウェブを製造した。

## 【0116】

50

このように製造された超極細繊維ウェブの強度を増加させるために、30 の空気が30 m / s e c の速度で循環している1次先乾燥区間をランニングタイム ( R T ) 5 m i n / m で通過することによって、超極細繊維ウェブ表面に残存している溶剤と水分を調節した。このように調節された超極細繊維ウェブはカレンダーリング装置に移動して、温度190、圧力20 k g f / c m<sup>2</sup> 条件の加熱/加圧ロールを使ってカレンダーリングした後、残存している可能性がある溶剤や水分を除去するために温度100、風速20 m / s e c である2次熱風乾燥機を通過した分離膜をワインダーに巻き取った。得られた分離膜の拡大イメージをSEMで撮影して、図2に示す。

【0117】

また、カレンダーリング時に圧着温度の変化に応じた分離膜の物性の変化を調べるために、10 圧着温度を150、170、210、230 に変化させながらカレンダーリングを実施して得られた分離膜の引張強度、弾性係数、接着強度、平均気孔、空気透過度などの各種物性を測定して、下記表1に示す。

【0118】

次に、電解液含浸性能を調べるために、製作された分離膜をEC / DEC 1 M L i P F 6 電解液に24時間含浸させた後、その結果をSEMで撮影して図3に示す。

【0119】

また、そのとき、-30 で1Cに充放電実験を実施して低温放電および低温充電特性グラフを図5に示す。

【0120】

実施例2

- P A N / P V d F ( 7 / 3 ) 2 0 w t % - D M A c 溶液

実施例2ではP A N / P V d F の混合比を7 : 3の重量比で変更して紡糸溶液を用意したのを除いては、実施例1と同様にして分離膜を製造した。20

【0121】

つまり、ポリアクリロニトリル ( P A N ) 7 . 7 g とポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) 3 . 3 g をジメチルアセトアミド ( D M A c ) 8 9 g に添加し、80 で攪拌して耐熱性高分子と膨潤性高分子からなる紡糸溶液を製造した。

【0122】

前記紡糸溶液を使って実施例1と同様にして分離膜を製造した後、各種物性を測定して、30 下記表1に示す。

【0123】

比較例1

- P A N / P V d F ( 7 5 / 2 5 ) 2 0 w t % - D M A c 溶液

比較例1ではP A N / P V d F の混合比を7 . 5 : 2 . 5の重量比で変更して紡糸溶液を用意したのを除いては、実施例1と同様にして分離膜を製造した。

【0124】

つまり、ポリアクリロニトリル ( P A N ) 8 . 2 5 g とポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) 2 . 7 5 g をジメチルアセトアミド ( D M A c ) 8 9 g に添加し、80 で攪拌して耐熱性高分子と膨潤性高分子からなる紡糸溶液を製造した。40

【0125】

前記紡糸溶液を使って、実施例1と同様にして分離膜を製造した後、得られた分離膜に対する各種物性を測定して、下記表1に示す。

【0126】

比較例2

- P A N ( 1 0 0 ) 2 0 w t % - D M A c 溶液

比較例2では耐熱性高分子と膨潤性高分子を混合せず、耐熱性高分子P A N だけで紡糸溶液を用意したのを除いて、実施例1と同様にして分離膜を製造し、得られた分離膜に対する各種物性を測定して、下記表1に示す。

【0127】



## 比較例 3

- P A N / P V d F ( 3 / 7 ) 2 0 w t % - D M A c 溶液

比較例で3はP A N / P V d Fの混合比を3 : 7の重量比で変更して紡糸溶液を用意したのを除いては、実施例1と同様にして分離膜を製造した。

## 【 0 1 2 8 】

つまり、ポリアクリロニトリル ( P A N ) 3 . 3 g とポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) 7 . 7 g をジメチルアセトアミド ( D M A c ) 8 9 g に添加し、8 0 で攪拌して耐熱性高分子と膨潤性高分子からなる紡糸溶液を用意した。

## 【 0 1 2 9 】

前記紡糸溶液を使って、実施例1と同様にして分離膜を製造した後、得られた分離膜に対する拡大イメージをSEMで撮影して図2に示し、電解液含浸性能を調べるために製作された分離膜をEC / DEC 1 M L i P F 6 電解液に24時間含浸させた後、その結果をSEMで撮影して、図4に示す。

## 【 0 1 3 0 】

また、そのとき、- 3 0 で1 C に充放電実験を実施して低温放電および低温充電特性グラフを図5に示す。

## 【 0 1 3 1 】

## 【表1】

	実施例1					実施例1	比較例1	比較例2
	P V D F / P A N 5 0 / 5 0 重量%					P V D F / P A N 3 0 / 7 0 重量%	P V D F / P A N 2 5 / 7 5 重量%	P A N 1 0 0 重 量%
圧着温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	1 5 0 $^{\circ}\text{C}$	1 7 0 $^{\circ}\text{C}$	1 9 0 $^{\circ}\text{C}$	2 1 0 $^{\circ}\text{C}$	2 3 0 $^{\circ}\text{C}$	1 9 0 $^{\circ}\text{C}$	1 9 0 $^{\circ}\text{C}$	1 9 0 $^{\circ}\text{C}$
引張強度 (M P a )	2 3 . 6 0	2 3 . 9 0	2 1 . 4 0	2 6 . 9 0	2 7 . 7 0	2 3 . 6 0	1 7 . 2 0	1 9 . 2 0
引張伸度 (%)	1 6 . 8 0	9 . 4 0	6 . 0 0	1 2 . 0 0	6 . 2 0	1 6 . 8 0	1 4 . 6 0	1 3 . 3 0
弾性係数 (M P a )	7 9 1 . 0 0	9 0 0 . 5 0	9 5 6 . 3 0	9 3 7 . 6 0	1 1 1 8 . 7 0	7 9 1 . 0 0	5 3 8 . 1 0	7 1 9 . 9 0
接着強度 (c N / 2 5 m m)	4 2 6 . 3 0	6 5 1 . 2 0	6 4 8 . 2 0	6 2 1 . 6 0	5 2 7 . 6 0	4 2 6 . 3 0	3 6 . 2 0	2 6 . 7 0
重量 (g / m <sup>2</sup> )	1 6 . 7 6	1 6 . 6 4	1 6 . 4 4	1 8 . 5 6	1 8 . 6 0	1 4 . 1 0	1 0 . 1 2	9 . 3 6
厚さ (μ m)	2 7 . 0 0	2 3 . 6 0	2 4 . 8 0	2 6 . 0 0	2 5 . 0 0	2 6 . 0 0	2 6 . 2 0	2 5 . 4 0
平均気孔 (μ m)	0 . 2 6	0 . 2 3	0 . 2 2	0 . 2 2	0 . 2 7	0 . 2 2	0 . 3 1	0 . 2 2
空気透過 度 (c f )	0 . 2 6	0 . 2 0	0 . 1 9	0 . 1 4	0 . 1 3	0 . 2 5	0 . 7 4	0 . 4 2

## 【 0 1 3 2 】

表1から分かるように、耐熱性高分子と膨潤性高分子が混合されるとき、比較例1のように耐熱性高分子が70重量%を超過すると分離膜の引張強度、弾性係数および接着強度は実施例1および実施例2と比較するとき、顕著に低下することが分かる。

## 【 0 1 3 3 】

また、カレンダーリング時の圧着温度を150、170、190、210、230に変化させた結果、得られた分離膜の引張強度、弾性係数、接着強度が同時に適正範囲

の値を表すのは、170 乃至210 の範囲でカレンダーリングが行われるのが最も望ましいことが明らかになった。

【0134】

図5を参考にすれば、膨潤性高分子と耐熱性高分子の重量比が50：50である実施例1ではCelgard、LLCのCelgardと類似の低温放電特性および低温充電特性を示しているが、膨潤性高分子と耐熱性高分子の重量比が70：30である比較例3では電解液で多すぎる膨潤が発生して、高温および低温充放電特性が悪くなることが分かる。

【0135】

つまり、比較例3のように、膨潤性高分子が70重量%以上（好ましくは50重量%以上）含まれる場合、180 以上でカレンダーリングを実施すれば図2のようにウェブが溶け、電解液含浸試験でも図4のように、電解液が膨潤しすぎて電池の高温および低温充放電特性が悪くなることが分かる（図5参照）。

【0136】

実施例3

- PES / PVdF (6 / 4) 20 wt% - DMAc / Acetone = 8 / 2 溶液  
 エア-電気紡糸(AES)によって耐熱性ナノ繊維からなる分離膜を製造するために、ポリエーテルスルホン(PES: Polyethersulfone) 12gとポリフッ化ビニリデン(PVdF) 8gをジメチルアセトアミド(DMAc) 64gとアセトン(Acetone) 16gが混合されている溶媒80gに添加し、100 で攪拌して耐熱性高分子と膨潤性高分子からなる紡糸溶液を製造した。

【0137】

前記紡糸溶液は相互間に異なる相からなり、相分離が急速に起こることができるので、空圧モータを使って攪拌できるミキシングタンクに投入し、高分子溶液を20  $\mu$ l / min / holeに吐き出した。このとき、紡糸区間の温度は33 、湿度は65%を維持しながら、高電圧発生器を使って紡糸ノズルパックに100KV電圧を付与すると同時に、紡糸ノズルパックのノズルに0.2MPaのエアー圧力を付与して、PESとPVdFが混合された超極細繊維ウェブを製造した。

【0138】

このように製造された超極細繊維ウェブの強度を増加させるために、30 の空気が30 m / secの速度で循環している1次先乾燥区間をランニングタイム(RT) 4min / mで通過することによって、超極細繊維ウェブ表面に残存している溶剤と水分を調節した。このように調節された超極細繊維ウェブはカレンダーリング装置に移動して温度190 、圧力20 kgf / cm<sup>2</sup>条件の加熱/加圧ロールを使ってカレンダーリングした後、残存している可能性がある溶剤や水分を除去するために、温度100 、風速20 m / secの2次熱風乾燥機を通過した分離膜をワインダーに巻き取った。得られた分離膜の拡大イメージをSEMで撮影して、図6に示す。

【0139】

比較例4

- PES / PVdF (6 / 4) 20 wt% - DMAc 溶液  
 ポリエーテルスルホン(PES) 12gとポリフッ化ビニリデン(PVdF) 8gをジメチルアセトアミド(DMAc) 80gに添加し、100 で攪拌して耐熱性高分子と膨潤性高分子からなる紡糸溶液を製造した。

【0140】

実施例3と同様な方法でナノ繊維ウェブを製作し、カレンダーロールを通過する前にスプレーまたはビードが混合されている繊維状カレンダーロールを通過した後に過剰のビードによってナノ繊維ウェブが溶ける現象が発生した。

【0141】

比較例5

- PES / PVdF (6 / 4) 20 wt% - DMAc / Acetone = 6 / 4 溶液  
 ポリエーテルスルホン(PES) 12gとポリフッ化ビニリデン(PVDF) 8gをジメ

10

20

30

40

50

チルアセトアミド (DMAc) 24 g とアセトン 56 g が混合されている溶媒 80 g に添加し、100 で攪拌して耐熱性高分子と膨潤性高分子からなる紡糸溶液を製造した。

【0142】

前記紡糸溶液を使って実施例3と同様な方法で、エアー電気紡糸 (AES) によってナノ繊維ウェブを製作すれば、紡糸が非常に不安定で、繊維が飛ばされる現象が発生して長時間紡糸が行われ難い。

【0143】

実施例4

- PAN/PVdF (5/5) 11 wt% - DMAc 溶液

エアー電気紡糸 (AES) により耐熱性ナノ繊維からなる分離膜を製造するために、ポリ  
10  
アクリロニトリル (PAN) 5.5 g とポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5.5 g をジ  
メチルアセトアミド (DMAc) 89 g に添加し、80 で攪拌して耐熱性高分子と膨潤  
性高分子からなる紡糸溶液を製造した。

【0144】

前記紡糸溶液は相互間に異なる相からなり、相分離が急速に起こることができるので、空  
圧モータを使って攪拌できるミキシングタンクに投入し、高分子溶液を 17.5  $\mu$ l / m  
i n / h o l e に吐き出した。このとき、紡糸区間の温度は 33、湿度は 60% を維持  
しながら、高電圧発生器を使って紡糸ノズルパックに 100 KV 電圧を付与すると同時に  
、紡糸ノズルパックのノズルに 0.25 MPa のエアー圧力を付与して PAN と PVDF  
20  
が混合された超極細繊維ウェブを製造した。

【0145】

このように製造された超極細繊維ウェブの強度を増加させるために、30 の空気が 30  
m / s e c の速度で循環している 1 次先乾燥区間をランニングタイム (RT) 5 m i n /  
m で通過することによって、超極細繊維ウェブ表面に残存している溶剤と水分を調節した  
。このように調節された超極細繊維ウェブはカレンダーリング装置に移動して、温度 190  
、圧力 20 k g f / c m<sup>2</sup> 条件の加熱/加圧ロールを使ってカレンダーリングした後、残  
存している可能性がある溶剤や水分を除去するために温度 100、風速 20 m / s e c  
の 2 次熱風乾燥機を通過した分離膜をワインダーに巻き取った。

【0146】

本発明では前記のように、紡糸ノズルパックに 100 KV 電圧を付与すると同時に、紡糸  
30  
ノズルパックのノズルに 0.25 MPa のエアー圧力を付与して紡糸区間の温度は 33  
、湿度は 60% を維持しながら PAN と PVDF が混合された超極細繊維ウェブを製造す  
るとき、紡糸装置ではいかなる紡糸トラブルも発生しなかった。得られた分離膜の拡大写  
真を図7に示す。

【0147】

比較例6

- PAN/PVdF (5/5) 11 wt% - DMAc 溶液

前記実施例4と同様な方法で、紡糸溶液をエアー電気紡糸 (AES) によって耐熱性ナノ  
繊維からなる分離膜を製造するが、紡糸ノズルパックのノズルに印加されるエアー圧力を  
0.05 MPa に設定してナノ繊維をエアー電気紡糸した。エアー圧力が 0.05 MPa  
40  
である場合、ほとんどエアーを使わない場合は、紡糸トラブルが発生した。

【0148】

前記のようにエアー圧力が 0.05 MPa である場合、繊維の密度または集中力の低下現象  
が発生し、このような現象は長時間紡糸の際、繊維が飛ばされてニードルを汚染させる  
ので、ニードルの詰り現象が発生してトラブルの原因になった。

【0149】

比較例7

- PAN/PVdF (5/5) 11 wt% - DMAc 溶液

紡糸区間の湿度を 35% に変更したのを除いては、残りの条件は実施例4と同様にして、  
エアー電気紡糸によって分離膜を製造した。

10

20

30

40

50

## 【0150】

その結果、製作された耐熱性 - 膨潤性ナノ繊維からなる分離膜は多数のビードが発生し、繊維直径が非常に不安定であった。得られた分離膜の拡大写真を図8に示す。

## 【0151】

比較例8

- PAN / PVdF (5 / 5) 11 wt % - DMAc 溶液

紡糸区間の湿度を75%に変更したのを除いては、残りの条件は実施例4と同様にして、エア-電気紡糸によって分離膜を製造した。

## 【0152】

その結果、製作された耐熱性 - 膨潤性ナノ繊維からなる分離膜は繊維径が非常に太くなり、曲げることになって平均気孔度を低くするのが難しい。このように平均気孔度が大きくなれば電極活物質によるマイクロショートが発生する確率が高くなる。得られた分離膜の拡大写真を図9に示す。

10

## 【0153】

実施例5：圧着温度に応じた分離膜の物性変化試験

- PAN / PVdF (5 / 5) 11 wt % - DMAc 溶液

エア-電気紡糸(AES)により耐熱性ナノ繊維からなる分離膜を製造するために、ポリアクリロニトリル(PAN)5.5gとポリフッ化ビニリデン(PVdF)5.5gをジメチルアセトアミド(DMAc)89gに添加し、80℃で攪拌して耐熱性高分子と膨潤性高分子からなる紡糸溶液を製造した。

20

## 【0154】

前記紡糸溶液は相互間に異なる相からなり、相分離が急速に起こることができるので、空圧モータを使って攪拌できるミキシングタンクに投入し、高分子溶液を17.5 μl / min / holeに吐き出した。このとき、紡糸区間の温度は33℃、湿度は60%を維持しながら、高電圧発生器を使って紡糸ノズルパックに100KV電圧を付与すると同時に、紡糸ノズルパックのノズルに0.25MPaのエア-圧力を付与してPANとPVDFが混合された超極細繊維ウェブを製造した。

## 【0155】

このように製造された超極細繊維ウェブの強度を増加させるために、30℃の空気が30 m / secの速度で循環している1次先乾燥区間をランニングタイム(RT)3 min / mで通過することによって、超極細繊維ウェブ表面に残存している溶剤と水分を調節した。

30

## 【0156】

このように調節された超極細繊維ウェブは圧着温度に応じた分離膜の物性変化を調べるために、カレンダーリング装置に移動して圧着温度を室温、70℃、90℃、110℃、130℃、150℃、170℃、190℃、210℃、230℃に変化させながら、圧力20 kgf / cm<sup>2</sup>条件の加熱/加圧ロールを使ってカレンダーリングした後、残存している可能性がある溶剤や水分を除去するために温度100℃、風速20 m / secの2次熱風乾燥機を通過した。その後、得られた分離膜の引張強度、弾性係数、接着強度、重量、厚さ、平均気孔、空気透過度などの各種物性を測定して、下記表2に示す。

40

## 【0157】

【表2】

		膨潤性／耐熱性 50／50% (PVDF／PAN)								
圧着温度	室温	70 ℃	90 ℃	110 ℃	130 ℃	150 ℃	170 ℃	190 ℃	210 ℃	230 ℃
引張強度 (MPa)	4.50	7.50	8.20	12.60	17.90	23.60	23.90	21.40	26.90	27.70
引張伸度 (%)	12.10	4.10	21.10	21.20	17.70	16.80	9.40	6.00	12.00	6.20
弾性係数 (MPa)	160.40	232.80	250.00	259.10	544.60	791.00	900.50	956.30	937.60	1118.70
接着強度 (cN/25mm)	9.00	18.30	13.20	42.20	67.30	426.30	651.20	648.20	621.60	527.60
重量 (g/m <sup>2</sup> )	6.92	8.64	7.68	11.44	14.44	16.76	16.64	16.44	18.56	18.60
厚さ (μm)	23.00	24.00	28.00	28.00	25.20	27.00	23.60	24.80	26.00	25.00
平均気孔 (μm)	0.42	0.39	0.43	0.27	0.21	0.26	0.23	0.22	0.22	0.27
空気透過 度 (cfm)	1.94	0.95	1.06	0.59	0.37	0.26	0.20	0.19	0.14	0.13

10

20

30

## 【0158】

上記表2を参考にすれば、カレンダーリング温度が170乃至210でカレンダーリングが実施された分離膜は引張強度、弾性係数および接着強度が全て適正な値を表しているが、この温度範囲を外れる条件で実施された分離膜は引張強度、弾性係数および接着強度が同時に適正な値を持たないことが分かる。

## 【0159】

このような結果は、カレンダーリング温度が低くなりすぎる、すなわち170未満のなりとウェブが非常にバルキーになって剛性を有することができず、カレンダーリング温度が210を超えて高すぎるとウェブが溶けて気孔が詰まる現象に起因すると判断される。

40

## 【0160】

超極細繊維ウェブは残存している溶媒を完全に揮発できる温度で熱圧着が行われなければならないし、一般に電池に要求される耐熱温度である150で収縮に安定的であるためには、150以上で熱圧着を実施することによって分離膜の安定性を確保するのが必要であり、1次先収縮を実施することによって、実際使用の際、安定化を維持できる。

## 【0161】

本発明による耐熱性超極細繊維状分離膜は熱収縮が小さく、耐熱性および高強度特性を有し、エア電気紡糸法を利用して超極細繊維層を形成すると同時に、溶媒除去および気孔

50

形成が行われるので、従来の技術に比べて、非常に単純で簡便な工程で製造可能である。

【 0 1 6 2 】

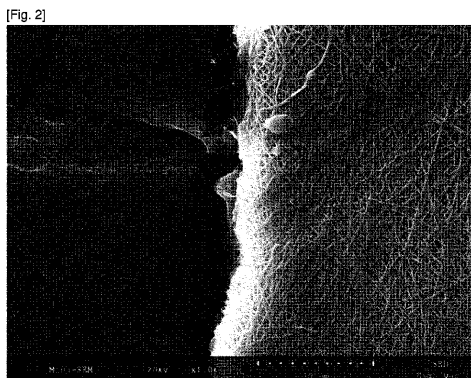
以上、本発明を特定の望ましい実施例を例に挙げて説明したが、本発明は前記実施例に限定されずに本発明の精神を逸脱しない範囲内で当該発明の属する技術分野で通常の知識を有する者によって、多様な変更および修正が可能である。

【 産業上利用の可能性 】

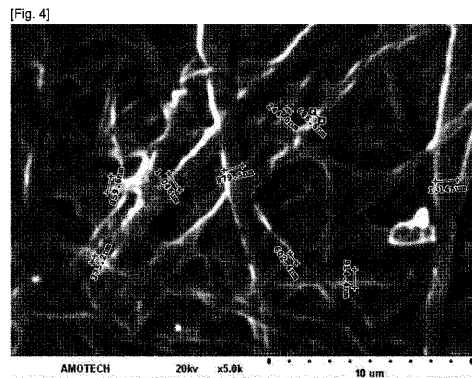
【 0 1 6 3 】

本発明は、ハイブリッド電気自動車、電気自動車および燃料電池自動車などのように高い耐熱性と熱安定性が要求されるリチウムイオン二次電池、リチウムイオン高分子電池、スーパーコンデンサを含む二次電池用耐熱性、高強度分離膜およびその製造に適用できる。

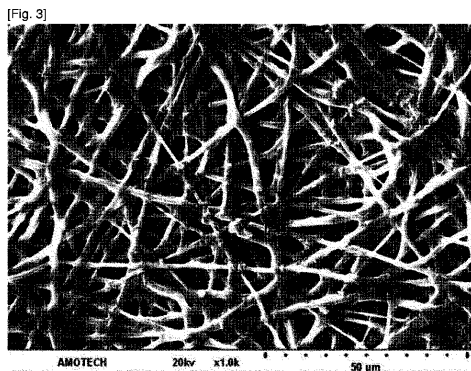
【 図 2 】



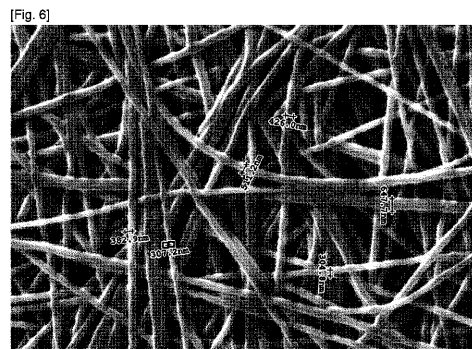
【 図 4 】



【 図 3 】

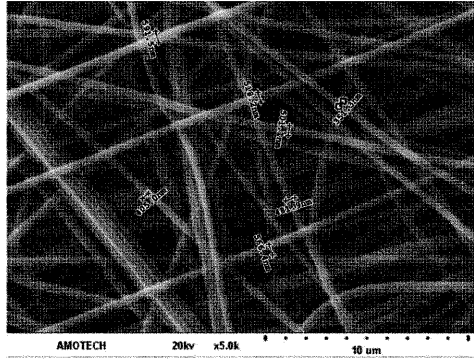


【 図 6 】



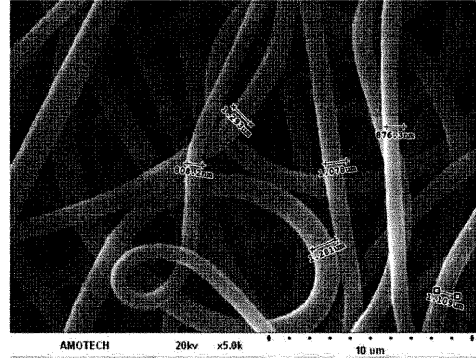
【 図 7 】

[Fig. 7]



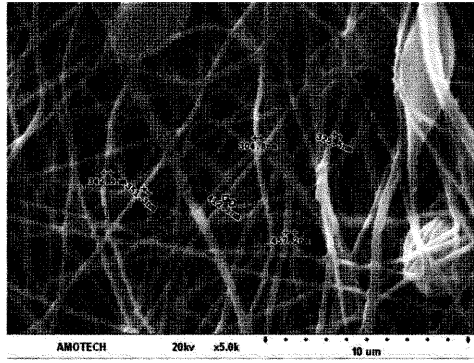
【 図 9 】

[Fig. 9]

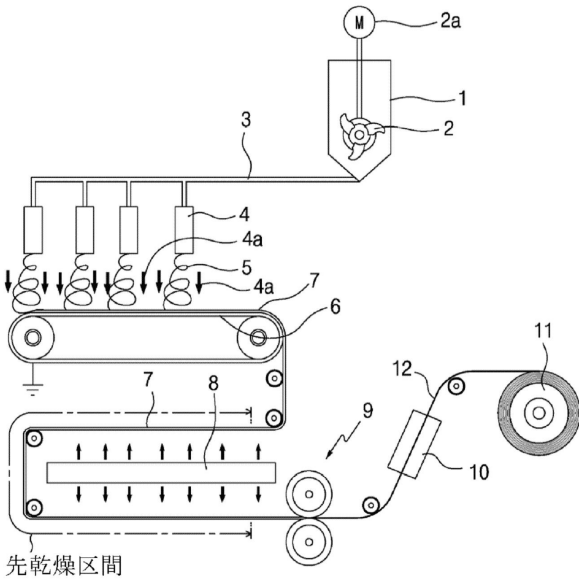


【 図 8 】

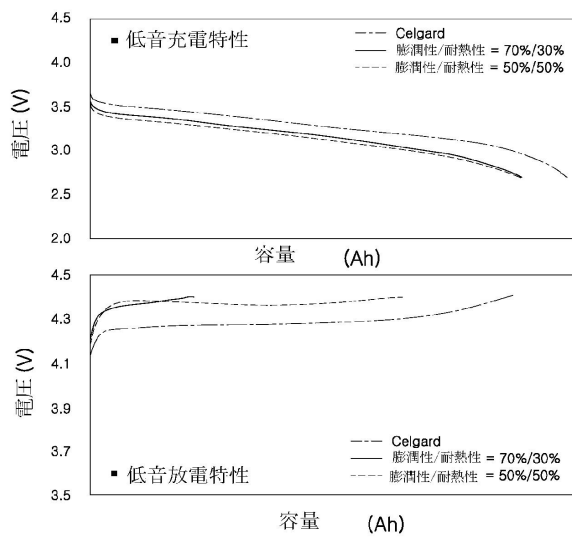
[Fig. 8]



【 図 1 】



【 図 5 】



## フロントページの続き

(72)発明者 ジョ, ビョングァン

大韓民国 415-873 ギョンギード, キムポーシ, ウォルコッーミョン, ポネーリ, 79-2バンチ, タプビルリジ 108ドン, 301ホ

(72)発明者 ジョン, ヨンシク

大韓民国 134-010 ソウル, ガンドソング, キルードン, 46-4, ニューヒョンデビルラ ナドン, 101ホ

(72)発明者 キム, ユンヘ

大韓民国 545-802 ジョンラナムード, グァンヤンーシ, グァンヤンーウブ, ドクレーリ, オソンアパート, 103ドン, 301ホ

審査官 神野 将志

(56)参考文献 国際公開第2008/018656(WO, A1)

特表2009-510700(JP, A)

特表2005-520068(JP, A)

特開2002-249966(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/14 - 2/18