

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(10) 国際公開番号

WO 2011/033975 A1

PCT

(43) 国際公開日
2011年3月24日 (24.03.2011)

- (51) 国際特許分類 : H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 10/065402
- (22) 国際出願日 : 2010年9月8日 (08.09.2010)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ : 特願 2009-214216 2009年9月16日 (16.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について) : 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者 ; および
- (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) : 早川友浩 (HAYAKAWA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通1-2-1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 林英男 (HAYASHI, Hideo) [JP/JP]; 〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通1-2-1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 鎌田英樹 (KAMADA, Hideki) [JP/JP]; 〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通1-2-1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 細谷敬能 (HOSOYA, Takayoshi) [JP/JP]; 〒7028601 岡山県岡山市南区海岸通1-2-1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 川井弘之 (KAWAI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒7028601 岡山県
- (74) 代理人 : 杉本修司, 外 (SUGIMOTO, Shuji et al); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番2号 肥後橋ニッタイビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可肯): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :
- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS BATTERIES, NON-AQUEOUS BATTERY USING SAME, AND PRODUCTION METHOD FOR SEPARATOR FOR NON-AQUEOUS BATTERIES

(54) 発明の名称 : 非水系電池用セパレータ及びそれを用いた非水系電池、ならびに非水系電池用セパレータの製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a separator for non-aqueous batteries which not only has a shutdown mechanism, but can also achieve a higher output and has short-circuit resistance. The separator is configured of a laminate which is provided with a low melting point polymer-fibre layer (A), formed of a low melting point polymer having a melting point of 100-200 °C, and a heat-resistant polymer-fibre layer (B), formed above the low melting point polymer-fibre layer (A) and formed of a heat infusible polymer or a high melting point polymer, having a melting point of over 200 °C. The low melting point polymer-fibre layer (A) includes low melting point polymer fibres having a fibre diameter not greater than 1000nm; the heat-resistant polymer-fibre layer (B) is formed from the heat resistant polymers and includes an amalgam of nanofibres and non-nanonbres.

(57) 要約 : シャットダウン性を有するだけでなく、高出力化と耐短絡性とを両立できる非水系電池用セパレータを提供する。前記セパレータは、融点が100~200°Cの低融点ポリマーで構成された低融点ポリマーファイバー層(A)と、この低融点ポリマーファイバー層(A)の上に形成され、融点が200°Cを超える高融点ポリマーもしくは熱不融性ポリマーで構成された耐熱性ポリマーファイバー層(B)とを備えた積層体で構成され、前記低融点ポリマーファイバー層(A)は、繊維径が1000nm以下の低融点ポリマー繊維を含み、前記耐熱性ポリマーファイバー層(B)は、前記耐熱性ポリマーから形成され、ナノファイバーと非ナノファイバーとの混合物を含む。



W 2011/033975 1

明 細 書

発明の名称 :

非水系電池用セパレータ及びそれを用いた非水系電池、ならびに非水系電池用セパレータの製造方法

関連出願

[0001] 本願は、日本国で2009年9月16日に出願した特願2009_214216の優先権を主張するものであり、その全体を参照により本出願の一部をなすものとして引用する。

技術分野

[0002] 本発明は非水系電池の構成材料として有用な電池用セパレータ及びそれを用いた非水系電池に関し、さらに前記電池用セパレータの製造方法に関する。

背景技術

[0003] 近年、電子機器のコードレス化に対応するため、軽量で高起電力、高エネルギーが得られる電源として、リチウム電池（リチウム一次電池）やリチウムイオン二次電池等の非水系電池が注目を集めている。例えば、円筒形リチウム二次電池などは、携帯電話やノート型パソコン等に用いられるため大量に生産されており、その生産量は年々増加している。さらに、非水系電池は、次世代の電気自動車用のエネルギー源としても注目され、更なる電気抵抗抑制による高出力化の要求も高くなっている。

[0004] この非水系電池の電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 等を電解質として溶解したものが知られているが、これらの電解液は、高温で発火する危険性がある。

[0005] さらに、上記材料から構成される非水系電池では、短絡や正・負極の誤接続等により異常電流が流れた場合、これに伴って電池温度が著しく上昇する

場合があり、これを組み込んだ機器に熱的ダメージを与えるだけでなく、電解液への発火性についても懸念される。

[0006] そこで、特許文献 1 (特開平 8 _ 3 0 6 3 5 2 号公報) には、耐熱性に優れた紙に注目し、電極間に介在するセパレータに、叩解可能な再生セルロース繊維の叩解原料を 10 重量%以上使用して抄造された紙を用いることを特徴とする非水系電池が開示されている。

[0007] この発明では、耐熱性、イオン透過性に優れるとともに、薄くかつ絶縁性に優れたセパレータを用いることで、電池容量を増大させかつ高性能な非水系電池を得ることが可能である。

[0008] また、特許文献 2 (特開 2 0 0 6 - 9 2 8 2 9 号公報) には、網目状シート表面の両面に、繊維径が 2 μm 以下、繊維長が 20 μm 以上である繊維の集合体からなるシートが積層された、リチウムイオン二次電池用セパレータが開示されている。

[0009] この文献では、放電レート特性に優れ、過充電防止機能を併せ持つリチウムイオン二次電池用セパレータを得ることが可能である。

先行技術文献

特許文献

- [001 0] 特許文献 1 :特開平 8 _ 3 0 6 3 5 2 号公報
特許文献 2 :特開 2 0 0 6 _ 9 2 8 2 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[001 1] しかしながら、特許文献 1 のセパレータは、耐熱性には優れているものの、異常電流による温度の上昇が生じた場合に、セパレータの電気抵抗を増大させることができないため、電池反応を遮断して温度の過昇を防止することはできない。

[001 2] また、特許文献 2 のセパレータでは、繊維と電解液との接触面積を増大させることができるので、電解液の漏出を最小にすることが可能であるものの、

電池の温度上昇に際し、電気抵抗の増大により電池反応を遮断することはできない。

[001 3] 本発明の目的は、高出力化が可能であるだけでなく、シャットダウン性および耐短絡性に優れた非水系電池用セパレータを提供することにある。

本発明の別の目的は、電池が異常に加熱した場合、速やかに熔融膜を形成してシャットダウン特性を発揮できるだけでなく、耐電解液性をも有する非水系電池用セパレータを提供することにある。

本発明のさらに別の目的は、ナノファイバー層との一体性に優れ、電池を製造する工程での取り扱い性に優れた非水系電池用セパレータを提供することにある。

[001 4] 本発明の他の目的は、このような非水系電池用セパレータを効率よく製造することができる製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、高出力であるとともに安全性にも優れている非水系電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[001 5] 本発明者等は上記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、(i) 低融点ポリマーで形成したナノファイバー層（低融点ポリマーファイバー層）を、耐熱性ポリマーのナノファイバーと非ナノファイバーとの混合物で形成した耐熱性ポリマーファイバー層の上に積層すると、電池の温度が上昇した場合、極細繊維である低融点ナノファイバーが速やかに熔融開始すること、(i i) 熔融した低融点ナノファイバーは、ナノファイバーと非ナノファイバーとの混合物で構成された耐熱性ポリマーファイバー層の表面をコーティングして、均一な膜を速やかに形成できること、(i i i) 低融点ポリマーファイバー層が熔融した後も、耐熱性ポリマーファイバー層自体は熔融することなく短絡を防止でき、電池の安全性を保持できること、を見出し、本発明を完成した。

[001 6] すなわち、本発明は、

融点が100～200℃の低融点ポリマーで構成された低融点ポリマーフ

ファイバー層 (A) と、

この低融点ポリマーファイバー層 (A) の上に形成され、融点が 200 °C を超える高融点ポリマーもしくは熱不融性ポリマーで構成された耐熱性ポリマーファイバー層 (B) とを備えた積層体で構成され、

前記低融点ポリマーファイバー層 (A) は、前記低融点ポリマーから形成され、繊維径が 1000 nm 以下のナノファイバーを含み、

前記耐熱性ポリマーファイバー層 (B) は、前記耐熱性ポリマーから形成され、繊維径が 1000 nm 以下のナノファイバーと、繊維径が 1000 nm を超える非ナノファイバーとの混合物を含む非水系電池用セパレータである。

[001 7] 前記セパレータにおいては、低融点ポリマーファイバー層 (A) を構成するポリマーは、ポリオレフィン系ポリマー、エチレン-ビニルアルコール系共重合体、およびフッ素系ポリマーからなる群から選択された少なくとも一種で構成されていてもよく、および／または、耐熱性ポリマーファイバー層 (B) を構成するポリマーは、全芳香族ポリアミド系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、およびセルロース系ポリマーからなる群から選択された少なくとも一種で構成されていてもよい。

[001 8] このようなセパレータでは、低融点ポリマーファイバー層 (A) に含まれるナノファイバーの平均繊維径が 10 ~ 800 nm 程度であるのが好ましく、および／または、耐熱性ポリマーファイバー層 (B) の叩解度 0 ~ 300 ml の耐熱性ポリマー繊維を主体繊維として含む湿式不織布であるのが好ましい。

[001 9] また、低融点ポリマーファイバー層 (A) の目付 (W_a) に対する耐熱性ポリマーファイバー層 (B) の目付 (W_b) は、 $W_b / W_a = 1 \sim 5$ 程度であってもよく、および／または低融点ポリマーファイバー層 (A) の目付 (W_a) が 1 ~ 10 g / m² 程度であり、耐熱性ポリマーファイバー層 (B) の目付 (W_b) が 6 ~ 20 g / m² 程度であってもよい。また、例えば、低融点ポリマーファイバー層 (A) は、静電紡糸法により形成されていて

もよい。

[0020] 例えば、本発明のセパレータにおいて、積層体の厚さは10～30 μm 程度であってもよい。また、シャットダウン性を有効に発揮する観点から、セパレータ（または積層体）は、初期抵抗値が0.5～10 Ω であり、且つ低融点ポリマーファイバークラスを構成する低融点ポリマーの融点+10 $^{\circ}\text{C}$ で、30分加熱した後の抵抗値が、加熱前の初期抵抗値の2倍以上であってもよい。

[0021] 本発明は、非水系電池用セパレータの製造方法も包含し、前記方法は、
融点が200 $^{\circ}\text{C}$ を超える高融点ポリマーまたは熱不融性ポリマーで構成された耐熱性ポリマーから、繊維径が1000 nm以下のナノファイバーと、繊維径が1000 nmを超える非ナノファイバーとをそれぞれ調製して、双方の繊維を含む繊維集合体で構成された耐熱性ポリマーファイバー層を形成する耐熱性ポリマーファイバー層形成工程と、
融点が100～200 $^{\circ}\text{C}$ の低融点ポリマーから形成され、繊維径が1000 nm以下のナノファイバーを調製して、低融点ポリマーファイバー層を形成する低融点ポリマーファイバー層形成工程と、
前記低融点ポリマーファイバークラスと、前記耐熱性ポリマーファイバークラスとを積層する積層工程と、
を含んでいる。

[0022] また、静電紡糸を利用する態様では、非水系電池用セパレータの製造方法は、
融点が200 $^{\circ}\text{C}$ を超える高融点ポリマーまたは熱不融性ポリマーで構成された耐熱性ポリマーから、繊維径が1000 nm以下のナノファイバーと、繊維径が1000 nmを超える非ナノファイバーをそれぞれ調製して、双方を含む繊維集合体で構成された耐熱性ポリマーファイバークラスを形成する耐熱性ポリマーファイバー層形成工程と、
融点が100～200 $^{\circ}\text{C}$ の低融点ポリマーを溶解することが可能な溶媒に前記ポリマーを溶解して得られた溶解液を、および／または低融点ポリマー

を溶融して得られた溶融液を、紡糸原液として調製する紡糸原液調製工程と、

前記紡糸原液を用いて静電紡糸法によりナノファイバーを前記耐熱性ポリマーファイバー層に積層して複合する静電紡糸工程と、
を含んでいる。

[0023] このような製造方法においては、例えば、耐熱性ポリマーファイバー層は、耐熱性ポリマー繊維を叩解して得られた繊維を主体繊維として含んでもよい。

[0024] さらに、本発明は、前記非水系電池用セパレータを使用した非水系電池をも包含する。

発明の効果

[0025] 本発明の非水系電池用セパレータを用いると、初期抵抗が低く、高出力化が可能であるとともに、耐熱性に優れ、さらに短絡発生も防止することが可能な非水系電池を得ることができる。

[0026] また、低融点ポリマーファイバー層がナノファイバーで形成されるとともに、耐熱性ポリマーファイバー層がナノファイバーと非ナノファイバーの双方を含むため、電池が異常に加熱した場合であっても、速やかに低融点ポリマーが溶融膜を形成してシャットダウン特性を発揮でき、シャットダウン性能を向上することができる。

[0027] また、耐熱性ポリマーファイバー層が、叩解された耐熱性ポリマーからなる湿式不織布から形成される場合、セパレータの強力を向上することができるだけでなく、電池を製造する工程での取り扱い性を良好にすることができる。

[0028] また、静電紡糸法により形成された低融点ポリマーファイバー層は、ナノファイバー構造を有するだけでなく、低融点ポリマーファイバー層と耐熱性ポリマーファイバー層との一体性に優れるため、優れた非水系電池用セパレータを効率よく製造することができる。

図面の簡単な説明

[0029] この発明は、添付の図面を参考にした以下の好適な実施形態の説明からより明瞭に理解されるであろう。しかしながら、実施形態および図面は単なる図示および説明のためのものであり、この発明の範囲を定めるために利用されるべきでない。この発明の範囲は添付のクレームによって定まる。

[図1]本発明の積層体の製造に好適に用いられる静電紡糸装置の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明の非水系電池用セパレータは、融点が100～200℃のポリマーで構成された低融点ポリマーファイバー層(A)と、この低融点ポリマーファイバー層(A)の上に形成され、融点が200℃を超える高融点ポリマーもしくは熱不融性ポリマーで構成された耐熱性ポリマーファイバー層(B)とを備えた積層体で構成されている。

[0031] 前記低融点ポリマーファイバー層(A)は、繊維径が1000nm以下のナノファイバーで形成され、前記耐熱性ポリマーファイバー層(B)は、ナノファイバーと非ナノファイバーとの混合物(すなわち、ナノファイバーと非ナノファイバーとを含む繊維集合体)から形成されている。

[0032] (低融点ポリマーファイバー層)

低融点ポリマーファイバー層は、融点100～200℃の低融点ポリマーを含むことが重要である。低融点ポリマーファイバー層が融点100～200℃のポリマーを含むことにより、異常電流や、リチウム dendrite による内部短絡によつて電池の温度上昇が生じた場合であっても、低融点ポリマーファイバー層が溶融して皮膜を形成して抵抗を高め、シャットダウン特性を与えることができる。

[0033] 低融点ポリマーファイバー層を構成する低融点ポリマーとしては、非水系電池用セパレータとして使用可能であるポリマーである限り特に限定されず、例えば、ポリオレフィン系ポリマー(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、およびエチレン-プロピレン共重合体など);エチレン-ビニルアルコール共重合体;フッ素系ポリマー(例えば、ポリフッ化ビニ

リデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、エチレンとフッ化ビニリデンとの共重合体など) ; ビニル系ポリマー (例えば、ポリスチレン、ABS、AS、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン)、アクリル系ポリマー (ポリアクリロニトリル、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸エステルなど) 等が挙げられる。これらのポリマーは、単独で、または二種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、ここで、非水系電池用セパレータとして使用可能であるとは、電解液に対して、所定の化学安定性 (すなわち、耐電解液性) を有することを意味している。

[0034] これらのポリマーのうち、熔融時の皮膜形成性と、電池内での化学的安定性等の点からポリオレフィン系ポリマー (例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン)、エチレンービニルアルコール共重合体、フッ素系ポリマー (例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体) が好ましい。

[0035] より詳細には、エチレンービニルアルコール共重合体 (EVOH) は、好ましくはエチレン単位を25モル%から70モル%含有し、ビニルアルコール単位単独またはビニルアルコールとその他のビニル系モノマーの繰り返し単位からなる共重合体であってもよい。

エチレンービニルアルコール共重合体は、エチレン/酢酸ビニル系共重合体の酢酸ビニル部分をケン化することにより得ることができ、ケン化度としては、例えば、約95モル%以上、好ましくは98モル%以上、より好ましくは99モル%以上100モル%以下であってもよい。

[0036] また、エチレンービニルアルコール共重合体の数平均分子量は、5000〜40000程度であってもよく、好ましくは8000〜30000程度であってもよい。なお、ここで言うEVOHの数平均分子量とは、GPC法により測定した値である。エチレンービニルアルコール共重合体は、例えば(株)クラレよりエパールの商品名で、また日本合成化学工業(株)よりソアノールの商品名で市販されており、上市されている。また、市販されているエチレンと酢酸ビニルからラジカル重合等によってエチレン/酢酸ビニル共

重合体を製造し、それをケン化して使用してもよい。

[0037] 低融点ポリマーの融点は、シャットダウン性を発揮する観点から、100～200℃であることが必要であり、好ましくは120～180℃程度、さらに好ましくは130～170℃程度であってもよい。なお、前記融点の測定方法については、以下の実施例に詳細に記載されている。

[0038] 低融点ポリマーファイバー層 (A) は、前記低融点ポリマーから形成され、繊維径が1000 nm以下のナノファイバーを含むことが必要である。なお、低融点ポリマーファイバー層 (A) は、シャットダウン効果を阻害しない範囲で非ナノファイバーなどを含んでいてもよい。例えば、低融点ポリマーファイバー層 (A) におけるナノファイバー層は、70～100質量%であってもよく、好ましくは80～100質量%、より好ましくは90～100質量%、最も好ましくは、全て (100質量%) がナノファイバーである。

[0039] 低融点ポリマーから、メルトブローン法などの公知又は慣用の方法でナノファイバーを作製してもよいが、後述する静電紡糸法を用いて、ナノファイバーの繊維集合体 (すなわち、低融点ポリマーファイバー層) を形成するのが好ましい。

[0040] 例えば、低融点ポリマーファイバー層を構成する繊維の平均繊維径は、通常10～1000 nm程度であってもよく、好ましくは10～800 nm程度、さらに好ましくは30～600 nm程度であってもよい。なお、前記平均繊維径の測定方法については、以下の実施例に詳細に記載されている。

[0041] (耐熱性ポリマーファイバー層)

耐熱性ポリマーファイバー層は、低融点ポリマーファイバー層が皮膜を形成する際の支持体として機能し、セパレータ全体の形状を保持する観点から、融点が200℃を超える高融点ポリマーおよび熱不融性ポリマーからなる群から選択された少なくとも一種の耐熱性ポリマーを含むことが必要である。

[0042] 耐熱性ポリマーは、非水系電池セパレータとして使用可能であるとともに

、所定の耐熱性を有するとともにナノファイバーを形成できるものである限り特に限定されない。例えば、融点が200℃を超えるポリマー（または高融点ポリマー）としては、全芳香族ポリアミド系ポリマー（例えば、p-フェニレンジアミンとテレフタル酸クロリドから共縮重合して得られるパラ系アラミド、m-フェニレンジアミンとイソフタル酸クロリドから共縮重合して得られるメタ系アラミド繊維、芳香族系ポリエーテルアミド繊維など）、ポリイミド系ポリマー（例えば、熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルイミドなど）、ポリカーボネート系ポリマー（例えば、ビスフェノールA型ポリカーボネートなど）、ポリフェニレンサルファイド系ポリマー（例えば、ポリフェニレンサルファイドなど）、ポリフェニレンエーテル系ポリマー（例えば、ポリフェニレンエーテルなど）、ポリエーテルケトン系ポリマー（ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンなど）、ポリスルホン系ポリマー（例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなど）などが挙げられる。これらの高融点ポリマーは、単独で、または二種以上を組み合わせてもよい。

[0043] なお、高融点ポリマーの融点は、電池の異常発熱においてセパレータの形態を保持する観点から、200℃を超えること（例えば、205～400℃程度）が必要であり、好ましくは220～350℃程度であってもよい。なお、前記融点の測定方法については、以下の実施例に詳細に記載されている。

また、セパレータを形成する低融点ポリマーと高融点ポリマーとの融点の差は、例えば、50～200℃程度、好ましくは60～180℃程度であってもよい。

[0044] また、熱不融性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール系ポリマー（例えば、高強カポリビニルアルコールなど）、セルロース系ポリマー（例えば、精製セルロース（テンセル（登録商標）など）、再生セルロース（ビスコースレーヨン、ポリノジックレーヨン、銅アンモニアレーヨンなど）、天然セルロース（木材パルプ、麻パルプ、コットンリントナーなど）、半合成セル

ロース（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ポリピオネートなどのセルロースエステル類など）]などが挙げられる。これらの熱不融性ポリマーは、単独で、または二種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、高強カポリビニルアルコール繊維は、溶剤中で紡糸原液をノズルから押し出した直後に急冷させてゲル化（ゼリー状に固化）させ、続いて脱溶媒を行うことにより作製することが可能であり、「クラロン（登録商標）」として、（株）クラレから上市されている。

[0045] なお、熱不融性ポリマーは、例えば、200℃を超える温度（例えば、205～400℃程度）の熱に対して、好ましくは220～350℃程度の熱に対して不溶解性を示せばよい。

[0046] これらの耐熱性ポリマーのうち、耐熱性と耐電解液性とを両立する観点から、全芳香族ポリアミド系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、セルロース系ポリマーなどが好ましい。

[0047] 耐熱性ポリマーファイバー層（B）は、前記耐熱性ポリマーから形成され、繊維径が1000nm以下のナノファイバーと、繊維径が1000nmを超える非ナノファイバーとの混合物を含むことが必要である。そのため、耐熱性ポリマーファイバー層（B）は、耐熱性ポリマーから一旦ナノファイバーと非ナノファイバーとを別々に作製し、これらを混合して用いてもよいし、非ナノファイバーの耐熱性ポリマー繊維を叩解などによりフィブリル化させ、その結果得られたナノファイバーと非ナノファイバーとの混合物を用いてもよい。

[0048] 例えば、混合物中のナノファイバーと非ナノファイバーとの割合（ナノファイバー／非ナノファイバー：質量比）は、10／90～90／10の広い範囲から選択することができ、好ましくは20／80～80／20程度、さらに好ましくは30／70～70／30程度であってもよい。

[0049] 叩解する場合、叩解度としては、CSFで表わして0～300mI程度であることが好ましく、より好ましくは0～200mI程度、さらに好ましくは0～100mI程度である。なお、叩解度の測定方法については、以下の

実施例に詳細に記載されている。

[0050] また、耐熱性ポリマーは、耐熱性ポリマーファイバー層を形成することができる限り、ナノファイバーと非ナノファイバーとを異なる耐熱性ポリマーの混合物で形成してもよいが、同種の耐熱性ポリマーで形成するのが好ましい。

[0051] 前記混合物は、低融点ポリマーファイバー層 (A) のナノファイバーを支持して、シャットダウン特性を発揮することができる限り、織編物などであってもよいが、湿式抄造法、乾式抄造法 (サーマルポイント法、ケミカルポイント法など)、スパンレース法、エアレイド法、ニードルパンチ法等により形成される不織布であることが好ましい。薄型かつ均一なシートが得られる点から、湿式抄造による湿式不織布が最も好ましい。

[0052] 耐熱性ポリマーファイバー層 (B) が不織布の場合、不織布は、耐熱性ポリマーを主体繊維として含み、さらに熱接着繊維 (またはバインダー繊維) を有していてもよい。この場合、主体繊維と熱接着繊維の配合率 (質量部) は、90/10～50/50程度、好ましくは85/15～55/45程度であってもよい。熱接着繊維の割合が少なすぎると、生産工程に耐えうるシート強力とならないばかりか、ナノファイバーを構成する層との接着性も弱くなる虞がある。一方、熱接着繊維の割合が多すぎると、シート強力としては十分なものの、接着成分によりセパレータの空隙が埋つてしまい、抵抗の大きなセパレータとなる虞がある。

[0053] (セパレータの製造方法)

次に本発明を構成するセパレータの製造方法について説明する。本発明のセパレータの製造方法は、低融点ナノファイバーの形成方法に応じて適宜設定することが可能であり、融点が200℃を超える高融点ポリマーもしくは熱不融性ポリマーで構成された耐熱性ポリマーから、繊維径が1000nm以下のナノファイバーと、繊維径が1000nmを超える非ナノファイバーを調製して、耐熱性ポリマーファイバー層を形成する耐熱性ポリマーファイバー層形成工程と、融点が100～200℃の低融点ポリマーから形成され

、繊維径が1000nm以下のナノファイバーを調製して、低融点ポリマーファイバー層を形成する低融点ポリマーファイバー層形成工程と、前記低融点ポリマーファイバー層と、前記耐熱性ポリマーファイバー層とを積層する積層工程と、を少なくとも含んでいる。

[0054] また、均一で緻密なナノファイバー層を形成できる観点から、静電紡糸法によりナノファイバー層を形成するのが好ましく、このような場合、セパレータの製造方法は、融点が200°Cを超える高融点ポリマーもしくは熱不融性ポリマーで構成された耐熱性ポリマーから、繊維径が1000nm以下のナノファイバーと、繊維径が1000nmを超える非ナノファイバーを調製して、耐熱性ポリマーファイバー層を形成する耐熱性ポリマーファイバー層形成工程と、融点が100〜200°Cの低融点ポリマーを溶解することが可能な溶媒に前記ポリマーを溶解して得られた溶解液を、または低融点ポリマーを溶融して得られた溶融液を、紡糸原液として調製する紡糸原液調製工程と、前記紡糸原液を用いて静電紡糸法によりナノファイバーを前記耐熱性ポリマーファイバー層に積層して複合する静電紡糸工程と、を少なくとも備えている。

[0055] 静電紡糸工程では、まず、ナノファイバーの紡糸原液を調製する。この紡糸原液は、ポリマーを溶解させることのできる溶媒に溶解させた溶解液でも、ポリマーを溶融させた融解液でも、いずれも紡糸原液として静電紡糸法において用いることができる。

[0056] 溶媒にポリマーを溶解させる場合、均一に粒状ゲル物を無くして溶解したものを紡糸原液とすることができる。溶質であるポリマーの種類に応じて、各種溶媒を利用することができ、溶媒としては、例えば、水、有機溶剤（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、ベンジルアルコール、フェノール、トルエンなどのアルコール類；アセトン、1,4-ピチロラクトン、シクロヘキサノン、3-メチルオキサゾリジン-2-オンなどのケトン類；1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラ

ン、ジエチルエーテル、1, 3-ジオキソランなどのエーテル類 ;ベンゼンなどの芳香族炭化水素類 ;クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタン、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類 ;シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類 ;酢酸、ギ酸などの有機酸類 ;N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどのアミド類 ;ジメチルスルホキシド (DMSO) などのスルホキシド類 ;エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ブチレンカーボネートなどのカーボネート類 ;アセトニトリルなどのニトリル類 ;ピリジンなどのアミン類 ;N-メチルモルホリンオキシド、N-エチルモルホリンオキシド、N-プロピルモルホリンオキシド、N-イソプロピルモルホリンオキシド、N-ブチルモルホリンオキシド、N-イソブチルモルホリンオキシド、N-ターシャリーブチルモルホリンオキシドなどのN-アルキルモルホリンオキシド類 ;メチルホルマート、メチルプロピオネートなどのエステル類 ;スルホランなどのスルホン類など) 等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で、または二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0057] 一方、ポリマーを溶融させる場合は、溶融ポリマーを用いて静電紡糸を行える限り特に限定されず、例えば、ポリマーを押出機や加熱媒体などで加熱溶融させてから紡糸原液として使用してもよいし、静電紡糸の前に、レーザー光線をポリマーの線状体に照射して、ポリマー線状体を加熱溶融させて紡糸原液としてもよい。

[0058] 次いで、上記紡糸原液を用いて、静電紡糸法によりポリマーを紡糸して、ナノメートルサイズの極細繊維の集合体、すなわちナノファイバ/層を形成する。

静電紡糸の方法としては特に制限はなく、紡糸原液を供給できる導電性部材に高電圧を印加することで、接地した対極側にナノファイバーを堆積させる方法をとる。これにより、原液供給部から吐出された紡糸原液が帯電分裂

され、ついで電場により液滴の一点からファイバーが連続的に引き出され、分割された繊維が多数拡散する。ポリマーの濃度が10%以下であっても、溶媒は繊維形成と細化の段階で乾燥しやすく、原液供給部より数cm〜数十cm離れた設置された捕集ベルトあるいはシートに堆積する。堆積と共に半乾燥繊維は微膠着し、繊維間の移動を防止し、新たな微細繊維が逐次堆積し、緻密なシート状のナノファイバー層が得られる。

[0059] 以下、図面の装置により、低融点ポリマーファイバー層を形成するための静電紡糸工程を説明する。

第1図において、形成シート引取り装置7の上には、耐熱性ポリマーファイバー層(B)が取り付けられている。また、前記に記載した方法で調製された低融点ポリマーの紡糸原液は、定量ポンプ1により計量送液され、分配整流ブロック2により均一な圧力と液量となるように分配され口金部3に送られる。

[0060] 口金部3では中空針状の1ホール毎に突出させた口金4が取り付けられ、電気絶縁部5によって電気が口金部3全体に洩れるのを防止している。導電材料で作られ、突出した口金4は、無端コンベアからなる形成シート引取り装置7の進行方向に直角方向に多数並列に垂直下向きに取り付けられており、直流高電圧発生電源6の一方の出力端子をこの突出した口金4に取り付けることによって、各突出口金4が導線により印加されるのを可能にしている。

[0061] 形成シート引取り装置(または無端コンベアからなる移送装置)の無端コンベアにはアースをとった導電性部材8が取り付けられ、印加された電位が中和できるようになっている。口金部3より突出口金4に圧送された紡糸原液は帯電分裂され、次いで電場により液滴の1点からファイバーが連続的に引き出され分割された繊維が多数拡散し、半乾燥の状態では形成シート引取り装置7に取り付けられた耐熱性ポリマーファイバー層上に堆積し、微膠着が進み、シートと引き取り装置により移動され、その移動と共に次の突出口金の微細繊維の堆積を受け、次々と堆積を繰り返しながら緻密かつ均一なシ

ト状の低融点ポリマーファイバー層が耐熱性ポリマーファイバー層の上に形成される。

[0062] 静電紡糸工程を経た耐熱性ポリマーファイバー層および低融点ポリマーファイバー層の積層体は、必要に応じて、さらにエンボスやカレンダーによる熱圧融着工程を行って、積層体同士の接着性（または一体性）を向上させてもよい。また、耐熱性ポリマーファイバー層および低融点ポリマーファイバー層の積層体は、必要に応じて冷間プレスによって目的とする厚さに調整してもよい。

[0063] （非水系電池用セパレータ）

このようにして得られた積層体（または電池用セパレータ）は、総目付が、例えば5～30 g/m²程度、好ましくは6～25 g/m²程度、さらに好ましくは7～20 g/m²程度の範囲であってもよい。

[0064] 保液性とシャットダウン性とを両立する観点から、低融点ポリマーファイバー層の積層量、すなわち目付（ w_a ）は、0.1～10 g/m²程度、好ましくは0.2～7 g/m²程度、さらに好ましくは0.3～6 g/m²程度の範囲であってもよい。

[0065] 耐熱性ポリマーファイバー層（B）は支持体としての役割も持っており、実際の電池の生産工程に耐えうる強力物性が必要なため、耐熱性ポリマーファイバー層（B）は、目付として6～20 g/m²程度を有するのが好ましく、より好ましくは8～18 g/m²程度であってもよい。目付が小さすぎると、生産工程に耐えうる強力を確保できない可能性がある。一方、目付が大きすぎると基材の厚みが厚くなりすぎ、電極間距離が遠くなるため、電池抵抗が上昇してしまう虞がある。

[0066] さらに、耐熱性ポリマーファイバー層の目付（ w_b ）と低融点ポリマーファイバー層の目付（ w_a ）との比（ w_b/w_a ）は、1～5程度であってもよく、好ましくは1.5～4.5程度であってもよい。なお、前記目付の測定方法については、以下の実施例に記載されている。

[0067] また、電池用セパレータの厚みは、例えば8～40 μm程度、好ましくは

10～30 μm程度であってもよい。なお、前記厚みの測定方法については、以下の実施例に記載されている。

[0068] さらに、電池用セパレータの密度は、例えば0.3～0.8 g/cm³程度、好ましくは0.4～0.75 g/cm³程度であってもよい。また、電池用セパレータ全体の平均ポアサイズは、0.05～1 μm程度であってもよく、好ましくは0.1～0.8 μm程度であってもよい。なお、前記密度は、前記目付を厚みで除することにより求めることができ、平均ポアサイズの測定方法については、以下の実施例に記載されている。

[0069] さらに、本発明の電池用セパレータは、取り扱い性の観点から、例えば、0.3 kg/15 mm以上（例えば0.3～3 kg/15 mm程度）の強力を有していてもよく、好ましくは0.4～2 kg/15 mm程度であってもよい。なお、前記強力の測定方法については、以下の実施例に記載されている。

[0070] また、セパレータの吸液量は、例えば、1.5 g/g以上（例えば、1.5～6 g/g程度）であってもよく、好ましくは1.8～5 g/g程度であってもよい。なお、前記吸液量の測定方法については、以下の実施例に記載されている。

[0071] さらに、ナノファイバを低融点ポリマーファイバ層と耐熱性ポリマーファイバ層の双方に有している本発明のセパレータは、電解液を一旦保持した後の流動性をも高めることができ、本発明のセパレータの透気度は、例えば、1～600 秒/100 cc程度であってもよく、好ましくは30～500 秒/100 cc程度であってもよい。なお、前記透気度の測定方法については、以下の実施例に記載されている。

[0072] さらにまた、本発明の電池用セパレータは、特に、電解液の熱分解により発生するフッ化水素に対する耐性に優れているのが好ましく、例えば、電池用セパレータは、1 mol%の6フッ化リン酸リチウム液中、100℃、30分放置した後の重量減少率が、2%以下であるのが好ましく、より好ましくは1%以下であるのが好ましく、特に0%であるのが好ましい。なお

、前記重量減少率の測定方法については、以下の実施例に記載されている。

[0073] 本発明の電池用セパレータは、高出力型の電池に対応しており、初期抵抗値が、例えば0.5～10Ω程度、好ましくは1～8Ω程度であってもよい。また、シャットダウン特性に優れているため、セパレータを低融点ポリマーファイバー層を構成する低融点ポリマーの融点+10℃で、30分加熱した後の抵抗値は、加熱前の初期抵抗値の2倍以上（例えば、2～300倍程度）、好ましくは3～200倍程度、さらに好ましくは10～150倍程度であってもよい。なお、前記初期抵抗値および加熱後の抵抗値の測定方法については、以下の実施例に詳細に記載されている。

[0074] (非水系電池)

本発明は、前記セパレータを用いた非水系電池も包含する。非水系電池の基本的な構造は、正極と、負極と、非水電解液と、セパレータとを備え、その他、必要に応じて非水電解液電池の技術分野で通常使用されている他の部材を備える。本発明の非水系電池は、その形状には特に制限されず、コイン型、ボタン型、ペーパー型、円筒型、角型等、種々の形状の電池として使用できる。

[0075] 本発明の非水系電池の正極活物質は一次電池と二次電池で一部異なり、例えば、非水電解液一次電池の正極活物質としては、フッ化黒鉛(CF_x)、 MnO_2 、 V_2O_5 、 $SOCl_2$ 、 SO_2 、 FeS_2 、 CuO 、 CuS 等が好適に挙げられる。これらの正極活物質は、単独で、または二種以上を組み合わせてもよい。これらのうち、高エネルギー密度が可能であると共に安全性にも優れるため、フッ化黒鉛、 MnO_2 が好ましい。

[0076] また、非水電解液二次電池の正極活物質としては、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 等の金属酸化物、 $Li_{(1-x)}NiO_2$ 、 $Li_{(1-x)}MnO_2$ 、 $Li_{(1-x)}Mn_2O_4$ 、 $Li_{(1-x)}CoO_2$ 、 $Li_{(1-x)}FeO_2$ 等のリチウム含有複合酸化物、 $LiFePO_4$ などのポリアニオン系リチウム繊維金属化合物等の導電性ポリマー等が挙げられる。なお、この例示におけるXは0～1の数を示す。これらの正極活物質は、単独で、または二種以上を組み合わせてもよい。こ

これらのうち、高エネルギー密度が可能であると共に安全性にも優れるため、層状構造またはスピネル構造の $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$ が好ましく、特に、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_4 が好ましい。

[0077] 本発明の非水系電池の負極活物質は一次電池と二次電池で一部異なり、例えば、非水電解液一次電池の負極活物質としては、リチウム金属、 Mg-Li 合金、 Al-Li 合金などのリチウム合金等が挙げられる。これらの負極活物質は、単独で、または二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0078] 一方、非水電解液二次電池の負極活物質としては、リチウム金属、グラファイト又は非晶質炭素等の炭素材料等である。そのなかでも特に炭素材料を用いることが好ましい。炭素材料は比表面積が比較的大きくでき、リチウムの吸蔵、放出速度が速いため大電流での充放電特性、出力・回生密度に対して良好となる。特に、出力・回生密度のバランスを考慮すると、充放電に伴わない電圧変化の比較的大きい炭素材料を使用することが好ましい。また、このような炭素材料を負極活物質に用いることで、より高い充放電効率と良好なサイクル特性とが得られる。なお、負極活物質として炭素材料を用いた場合には、必要に応じて、導電材および結着材を負極活物質に混合して負極合材を得て、この負極合材を集電体に塗布して用いることが好ましい。

実施例

[0079] 次に本発明を具体的に実施例で説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例において、各物性値は以下のようにして測定した。なお、実施例中の部及び%はことわりのない限り質量に関するものである。

[0080] [平均繊維径 (nm)]

低融点ポリマーファイバー層において、顕微鏡により倍率5000倍で撮影した不織布構成繊維の断面の拡大写真から、無作為に100本の繊維を選び、それらの繊維径を測定し、その平均値を平均繊維径とした。

[0081] [最大繊維径および最小繊維径 (nm)]

耐熱性ポリマーファイバー層において、顕微鏡により倍率5000倍で撮影した不織布構成繊維の断面の拡大写真から、無作為に100本の繊維を選び、それらの繊維径を測定し、最も大きい値を最大繊維径、最も小さい値を最小繊維径とした。

[0082] [ポリマー融点 (°C)]

試料50mgを示差走査熱量計 (セイコーインスツル 株) 製 :DSC6200) により測定し吸熱ピーク値を融点とした。

[0083] [目付 (g/m²)]

JIS P 8124 紙のメートル坪量測定方法」に準じて測定した。

[0084] [厚さ (mm)]

JIS P 8118 紙及び板紙の厚さと密度の試験方法」に準じて測定した。

[0085] [強力 (kg/15mm)]

JIS P 8113 紙及び板紙の引張特性の試験方法」に準じて測定した。

[0086] [吸液量 g/g]

50mm X 50mmの試料を6フッ化リン酸リチウム液 (キシダ化学 株) :1mol/l LiPF₆/EC :EMC = 3 :7 (v/v%) ;23°C) に浴比1/100の条件で30分浸漬し、30秒間自然液切りした後の試料重量を測定し、保液された液体の重量を浸漬前の試料重量で除することによって吸液量を算出した。

[0087] [透気度 秒/100cc]

JIS P 8117 に準じ、ガーシ式透気度試験器を用いて測定した。

[0088] [平均ポアサイズ (μm)]

PMI社製 ;Perm-Porometerにより測定した。

[0089] [耐電解液性 (%)]

予め秤量した試料サンプル (5 X 5 cm) に対して、1mol%の6フッ化リン酸リチウム液 (キシダ化学 株) :1mol/l LiPF₆/EC :

EMC (3 : 7 v / v %)) を加え、100℃で30分放置した後、試料サンプルを取り出し、水洗、乾燥した試料サンプルの重量を測定し、6フッ化リン酸リチウム液へ浸漬する前後の試料サンプルの重量減少率 (%) を求めた。

[0090] [初期抵抗値 (Ω)]

試料を、1mol%の6フッ化リン酸リチウム液 (キシダ化学 (株)) : 1mol / l LiPF₆ / EC : EMC (3 : 7 v / v %)) に20℃、30分浸漬し、保液十分な状態 (30秒液切りした状態) で、測定雰囲気 (20℃ X 65% RH) にてインピーダンス測定器 (国洋電気工業 (株) 製 : KC-547 LCR METER) で測定した。

抵抗値が10Ω以下の試料ならば低抵抗となり、高出力の非水系電池が作製可能なことから○と判定した。それ以上は抵抗が高すぎ、非水系電池として劣ったものとなってしまいうため×と判定した。

[0091] [加熱後抵抗値 (Ω)]

ステンレス製密閉容器内に電解液と試料を投入し、オイルバス中で低融点ポリマーファイバー層を構成する低融点ポリマーの融点+10℃で30分加熱し、加熱後の試料を、1mol%の6フッ化リン酸リチウム液 (キシダ化学 (株)) : 1mol / l LiPF₆ / EC : EMC (3 : 7 v / v %)) に20℃、30分浸漬し、保液十分な状態 (30秒液切りした状態) で、測定雰囲気 (20℃ X 65% RH) にてインピーダンス測定器 (国洋電気工業 (株) 製 : KC-547 LCR METER) で測定した。

200℃以下で初期抵抗値が2倍以上に向上しているサンプルをシャットダウン特性が発現している○と判定し、それ以下を×とした。

[0092] (実施例 1)

(1) 耐熱性ポリマーファイバー層 (B) の製造

1. 7 dtex、長さ3mmの溶剤紡糸セルローズ繊維 (コトールズ社製、テンセル) をパルパーとファイバライザーにて叩解し、CSFOMIのフィブリル化物とした。この繊維を主体繊維とし、エチレンービニルアルコ

ール系繊維（株）クラレ製、「S030」）をバインダー繊維として、主体繊維：バインダー繊維の質量比が80：20となるような量で添加してスラリーを調整した。

[0093] このスラリーを丸網抄紙機にて抄紙し、ドライヤー温度130℃で乾燥を行い、坪量10.9g/m²、厚さ15μmの耐熱性ポリマーファイバー層を作製した。

[0094] (2) 低融点ポリマーファイバー層(A)の形成

まずエチレンービニルアルコール共重合体(EVOH：(株)クラレ製，EVAL-G)を14質量%となるようにDMSO溶媒に投入後、25℃で静置溶解し、紡糸原液を得た。得られた紡糸原液を用い、図1の紡糸装置にて静電紡糸を行った。

[0095] 紡糸装置では、口金4として内径が0.9mmのニードルを使用し、口金4と形成シート引取り装置7との間の距離は8cmとした。また、形成シート引取り装置7に前記(1)で得られた耐熱性ポリマーファイバー層を巻き付けた。次いでコンベア速度0.1m/分、原液を所定の供給量で口金から押し出し、口金に20kV印加電圧を与えて、耐熱性ポリマーファイバー層上に繊維径が200nmのナノファイバーを3.2g/m²になるよう積層した。

[0096] このようにして得られた耐熱性ポリマーファイバー層と低融点ポリマーファイバー層との積層体を、さらに170℃で熱プレス処理し、耐熱性ポリマーファイバー層と低融点ポリマーファイバー層とを一体化した。得られたセパレータの性能を表1に示す。

[0097] (実施例2)

実施例1の低融点ポリマーファイバー層を形成する低融点ポリマーを、エチレンービニルアルコール共重合体に代えて、ポリプロピレンとする以外は、実施例1と同様に作製した。

[0098] 具体的には、低融点ナノファイバーの製造に際し、ポリプロピレン樹脂(グラントポリマー社製：B101)を二軸押出機にて300℃で溶融混練し

て紡糸原液とし、図 1 の紡糸装置にて静電紡糸を行った。

[0099] 紡糸装置では、口金 4 として内径が 0.3 mm のニードルを使用し、口金 4 と形成シート引取り装置 7 との間の距離は 6 cm とした。また、形成シート引取り装置 7 に実施例 1 の (2) で得られた積層体を巻き付けた。次いでコンベア速度 0.1 m/分、原液を所定の供給量で口金から押し出し、口金に 40 kV 印加電圧を与えて耐熱性ポリマーファイバー層上に繊維径が 450 nm のナノファイバーを 3.4 g/m² になるよう積層した。得られたセパレータの性能を表 1 に示す。

[0100] (実施例 3)

実施例 2 の低融点ポリマーファイバー層の低融点ポリマーを、ポリエチレン (三井化学製 : 5202B) に変更すること以外は、実施例 2 と同様に作製した。得られたセパレータの性能を表 1 に示す。

[0101] (実施例 4)

実施例 2 の低融点ポリマーファイバー層の低融点ポリマーを、ポリフッ化ビニリデン (アルケマ (株) 製、「KYNAK」) に変更すること以外は、実施例 2 と同様に作製した。得られたセパレータの性能を表 1 に示す。

[0102] (実施例 5)

実施例 2 の低融点ポリマーファイバー層の低融点ポリマーを、フッ化ビニリデン—ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (アルケマ (株) 製、「KYNAK FLEX」) に変更すること以外は、実施例 2 と同様に作製した。得られたセパレータの性能を表 1 に示す。

[0103] (実施例 6)

実施例 2 の低融点ポリマーファイバー層の低融点ポリマーを、ポリフッ化ビニリデン (PVDF : アルケマ (株) 製、「KYNAKJ」) とエチレン—ビニルアルコール共重合体 (EVOH : (株) クラレ製、「EVAL_G」) とのブレンド物 (質量比 : PVDF/EVOH = 30/70) に変更すること以外は、実施例 2 と同様に作製した。得られたセパレータの性能を表 1 に示す。

[01 04] (実施例 7)

実施例 1 の耐熱性ポリマーファイバー層のポリマーとして、主体繊維をアラミド樹脂 (東レ・デュポン (株) 製、「ケブラー」、1.7 dtex、長さ 3 mm) とすること以外は、実施例 1 と同様に作製した。具体的には、アラミド樹脂は、パルパーとファイバライザーにて叩解し、CSF 100 ml のフィブリル化物として用いた。

[01 05] (実施例 8)

実施例 1 の耐熱性ポリマーファイバー層に代えて、主体繊維をポリビニルアルコール繊維 (株)クラレ製、「VPB033X3」と、実施例 1 で作製した溶剤紡糸セルロース繊維 (コートールズ社製、テンセル) のフィブリル化物との混合物とすること以外は、実施例 1 と同様に作製した。

[01 06] (比較例 1)

耐熱性ポリマーファイバー層の主体繊維として、叩解処理を施していない溶剤紡糸セルロース繊維 (コートールズ社製、テンセル) を用いる以外は、実施例 1 と同様に作製した。得られたセパレータの性能を表 2 に示す。

[01 07] (比較例 2)

耐熱性ポリマーファイバー層を省略すること以外は実施例 1 と同様に作製した。得られたセパレータの性能を表 2 に示す。

[01 08] (比較例 3)

低融点ポリマーファイバー層を省略すること以外は実施例 1 と同様に作製した。得られたセパレータの性能を表 2 に示す。

[01 09] (比較例 4)

低融点ポリマーファイバー層として、繊維径が 1200 nm の非ナノファイバーを静電紡糸法によって形成する以外は、実施例 1 と同様に作製した。得られたセパレータの性能を表 2 に示す。

[01 10] (比較例 5)

二軸押出機にポリエチレン (三井化学 (株) 製 : 5202B) 100 質量部を供給し、流動パラフィン 120 質量部を二軸押出機のシリンダーに設け

た注入口から注入して220℃で十分に熔融混練を行うことによりポリエチレン溶液を調製し、二軸押出機の先端に取り付けたTダイからポリエチレン溶液をシート状に押し出し冷却した。このシートを二軸延伸機にセットし、115℃で7×7倍に同時二軸延伸を行い、メチルエチルケトンで流動パラフィン抽出してポリエチレン微多孔フィルムを得た。得られた微多孔フィルムの性能を表2に示す。

[0111] (比較例6)

特公昭52-151624号公報に記載の方法で調製したアラミドファイブリットを離解機、叩解機で処理して得られた重量平均繊維長0.9mmのアラミドファイブリットパルプ状物5重量部と、アラミド短繊維(デュポン社製メタアラミド繊維:繊維長6mm)49重量部とを水中で分散しスラリーを作製した。このスラリーを、タツピー式手抄き機(断面積325cm²)にてシート状物を作製した。次いで、これを金属製カレンダーロールにより温度295℃、線圧300kg/cmで熱圧加工し、アラミド薄葉材を得た。

このアラミド薄葉材に対して、比較例5で作製したポリエチレン製多孔質フィルムを貼り合わせ、セパレータを作製した。得られたセパレータの性能を表2に示す。

[0112]

[0113

2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
低融点ポリマー層 製造方法	静電紡糸	静電紡糸		静電紡糸		
ポリマー	EVOH	EVOH		EVOH	PE多孔質 フィルム	PE多孔質 フィルム
融点 °C	158	158		158	135	135
繊維径 nm	200	200		1200		
目付 g/m ²	3.2	3.2		3.2	16.5	16.5
耐熱性ポリマー層 製造方法	湿式抄造 セルロース		湿式抄造 セルロース	湿式抄造 セルロース		湿式抄造 アラミド
主体繊維 融点 °C	—		—	—		不明瞭
繊維径 nm	12000		30-12000	30-12000		30-12400
ハインダー繊維 ポリマー	EVOH		EVOH	EVOH		アラミド短繊維
目付 g/m ²	10.9		10.3	10.3		9.9
透気度 秒/100cc	1未満		7	7		5
積層体						
目付 g/m ²	14.1	3.2	10.3	13.5	16.5	18.5
厚さ μm	27	6	15	26	20	25
密度 g/cm ³	0.52	0.53	0.69	0.52	0.83	0.74
強力 kg/15mm	0.7	0.1	0.5	0.6	3.9	2.8
吸液量 g/g	2.9	—	3.3	2.6	2.0	2.1
透気度 秒/100cc	43	—	7	16	380	400
平均ポアサイズ μm	0.51	—	1.7	0.71	0.19	0.19
耐電解液性 重量減少率(%)	0	0	0	0	0	0
初期抵抗 Ω	4	—	短絡発生	短絡発生	11	15
高出力化 判定	○	—	×	×	×	×
加熱後抵抗 Ω	7	—	—	—	80	95
シャットダウン特性 判定	×	—	—	—	○	○
総合判定	×	取り扱い不可	×	×	×	×

[0114

実施例1～8のセパレータは、いずれも初期抵抗が低いため、高出力の非

水系電池用セパレータとして申し分ない性質を示す。さらに、これらの実施例では、低融点ポリマーファイバー層のポリマーが異常発熱で熔融して皮膜を形成できるため、良好なシャットダウン特性をも示している。さらに、セパレータの強力も高く、製造時における取り扱い性にも優れている。さらに、フッ化水素に対する耐性も高く、電解液の分解により発生するフッ化水素(HF)に対してもセパレータの重量は全く変化していない。

[0115] 一方、比較例1のセパレータは、耐熱性ポリマーファイバー層にナノファイバーが存在していないため、低融点ポリマーファイバー層のポリマーが異常発熱での熔融時に耐熱性ポリマーファイバー層(B)層の空隙に流れ込み、効率的に皮膜が形成できず、シャットダウン特性が不十分となり、安全性が必須の非水系電池のセパレータとしては使用できるものではない。

[0116] 比較例2のセパレータは、強力が低く、セパレータの損傷が発生しやすいため、加工性が悪く非水系電池のセパレータとしては使用できるものではない。

また、低融点ポリマーファイバー層を含まない比較例3のセパレータや、低融点ポリマーファイバー層がナノファイバーを含まない比較例4のセパレータでは、セパレータ内部で短絡が発生してしまう。

[0117] 比較例5の微多孔フィルムでは初期抵抗が高いため、非水系電池のセパレータとして使用したときに電池の内部抵抗が高くなり、高出力が得られないばかりか、熔融によるシャットダウン特性はあるものの、異常発熱が進み、より高温となったときにシート形態を保っていないため極材同士が接触してさらに危険が増す場合があり、安全機能としては不十分なものとなる。

[0118] 比較例6の微多孔フィルムでも初期抵抗が高いため、非水系電池のセパレータとして使用したときに電池の内部抵抗が高くなり、高出力が得られない。

産業上の利用可能性

[0119] 本発明の非水系電池用セパレータは、非水系電池に対して有用に利用することができる。

[0120] 以上のとおり、図面を参照しながら本発明の好適な実施例を説明したが、当業者であれば、本件明細書を見て、自明な範囲内で種々の変更および修正を容易に想定するであろう。したがって、そのような変更および修正は、請求の範囲から定まる発明の範囲内のものと解釈される。

請求の範囲

- [請求項1] 融点が100～200℃の低融点ポリマーで構成された低融点ポリマーファイバー層 (A) と、
- この低融点ポリマーファイバー層 (A) の上に形成され、融点が200℃を超える高融点ポリマーもしくは熱不融性ポリマーで構成された耐熱性ポリマーファイバー層 (B) とを備えた積層体で構成され、
- 前記低融点ポリマーファイバー層 (A) は、前記低融点ポリマーから形成され、繊維径が1000nm以下のナノファイバーを含み、
- 前記耐熱性ポリマーファイバー層 (B) は、前記耐熱性ポリマーから形成され、繊維径が1000nm以下のナノファイバーと、繊維径が1000nmを超える非ナノファイバーとの混合物を含む非水系電池用セパレータ。
- [請求項2] 請求項1のセパレータにおいて、低融点ポリマーファイバー層 (A) を構成するポリマーが、ポリオレフィン系ポリマー、エチレンビニルアルコール系共重合体、およびフッ素系ポリマーからなる群から選択された少なくとも一種で構成されている非水系電池用セパレータ。
- [請求項3] 請求項1または2のセパレータにおいて、耐熱性ポリマーファイバー層 (B) を構成するポリマーが、全芳香族ポリアミド系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、およびセルロース系ポリマーからなる群から選択された少なくとも一種で構成されている非水系電池用セパレータ。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれか一項のセパレータにおいて、低融点ポリマーファイバー層 (A) に含まれるナノファイバーの平均繊維径が10～800nmである非水系電池用セパレータ。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれか一項のセパレータにおいて、耐熱性ポリマーファイバー層 (B) が、叩解度0～300mlの耐熱性ポリマー繊維を主体繊維として含む湿式不織布である非水系電池用セパレータ

。

[請求項6] 請求項1から5のいずれか一項のセパレータにおいて、低融点ポリマーファイバー層(A)の目付(Wa)に対する耐熱性ポリマーファイバー層(B)の目付(Wb)が $(Wb) / (Wa) = 1 \sim 5$ である非水系電池用セパレータ。

[請求項7] 請求項1から6のいずれか一項のセパレータにおいて、低融点ポリマーファイバー層(A)の目付(Wa)が $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であり、耐熱性ポリマーファイバー層(B)の目付(Wb)が $6 \sim 20 \text{ g/m}^2$ である非水系電池用セパレータ。

[請求項8] 請求項1から7のいずれか一項のセパレータにおいて、積層体の厚さが $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である非水系電池用セパレータ。

[請求項9] 請求項1から8のいずれか一項のセパレータにおいて、初期抵抗値が $0.5 \sim 10 \Omega$ であり、且つ低融点ポリマーファイバー層(A)を構成する低融点ポリマーの融点 + 10°C で、30分加熱した後の抵抗値が、加熱前の初期抵抗値の3倍以上である非水系電池用セパレータ。

。

[請求項10] 請求項1から9のいずれか一項のセパレータにおいて、低融点ポリマーファイバー層(A)が、静電紡糸法により形成されている非水系電池用セパレータ。

[請求項11] 融点が 200°C を超える高融点ポリマーまたは熱不融性ポリマーで構成された耐熱性ポリマーから、繊維径が 1000 nm 以下のナノファイバーと、繊維径が 1000 nm を超える非ナノファイバーとをそれぞれ調製して、双方の繊維を含む繊維集合体で構成された耐熱性ポリマーファイバー層を形成する耐熱性ポリマーファイバー層形成工程と、

融点が $100 \sim 200^\circ\text{C}$ の低融点ポリマーから形成され、繊維径が 1000 nm 以下のナノファイバーを調製して、低融点ポリマーファイバー層を形成する低融点ポリマーファイバー層形成工程と、

前記低融点ポリマーファイバー層と、前記耐熱性ポリマーファイバー層とを積層する積層工程と、
を含む請求項 1～10 のいずれか一項に記載の非水系電池用セパレータの製造方法。

[請求項 12]

融点が 200℃を超える高融点ポリマーまたは熱不融性ポリマーで構成された耐熱性ポリマーから、繊維径が 1000 nm 以下のナノファイバーと、繊維径が 1000 nm を超える非ナノファイバーをそれぞれ調製して、双方を含む繊維集合体で構成された耐熱性ポリマーファイバー層を形成する耐熱性ポリマーファイバー層形成工程と、

融点が 100～200℃の低融点ポリマーを溶解することが可能な溶媒に前記ポリマーを溶解して得られた溶解液を、および／または低融点ポリマーを熔融して得られた熔融液を、紡糸原液として調製する紡糸原液調製工程と、

前記紡糸原液を用いて静電紡糸法によりナノファイバーを前記耐熱性ポリマーファイバー層に積層して複合する静電紡糸工程と、
を含む請求項 1～10 のいずれか一項に記載の非水系電池用セパレータの製造方法。

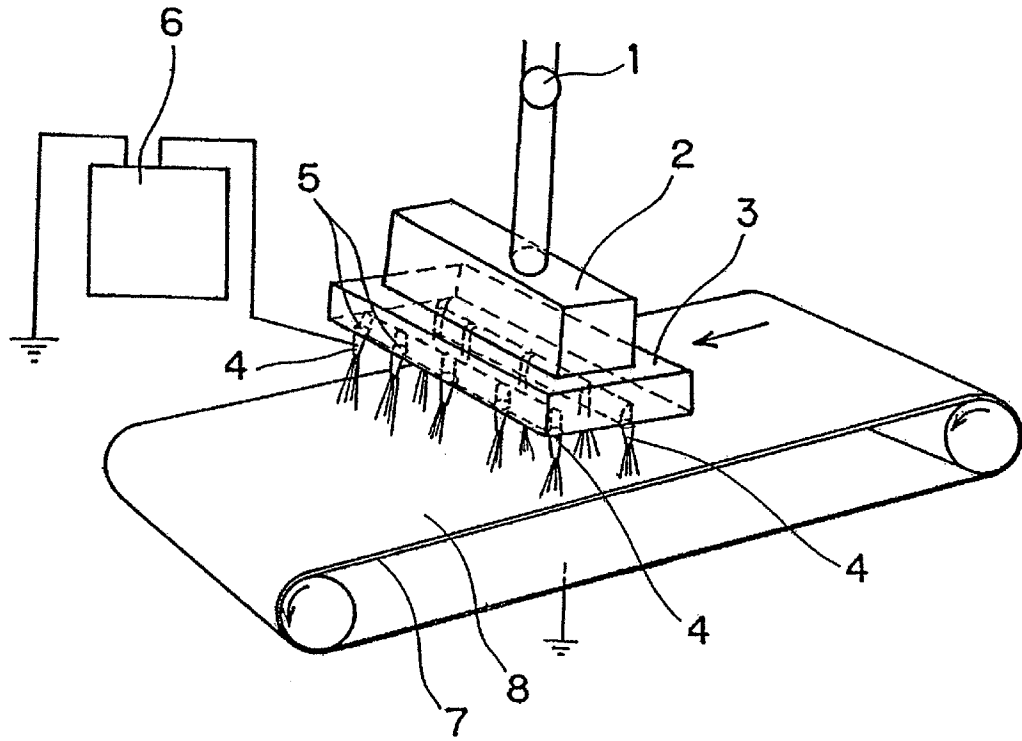
[請求項 13]

請求項 11 または 12 の製造方法において、耐熱性ポリマーファイバー層が、耐熱性ポリマー繊維を叩解して得られた繊維を主体繊維として含む製造方法。

[請求項 14]

請求項 1～10 のいずれか一項に記載の非水系電池用セパレータを使用した非水系電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 010 / 065402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16 (2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2010-103050 A (Kuraray Co., Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2002-170540 A (Tonen Tapyrus Co., Ltd.), 14 June 2002 (14.06.2002), paragraphs [0014], [0019], [0022] to [0023], [0025], [0027] to [0029], [0056] to [0057] & US 2002/0045091 A1 paragraphs [0021] to [0023], [0033], [0046] to [0048], [0054] to [0057], [0059] to [0061], [0119], [0128]	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06 December, 2010 (06.12.10)	Date of mailing of the international search report 21 December, 2010 (21.12.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 010 / 065402

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-232560 A (FDK Corp.), 16 October 1986 (16.10.1986), entire text (Family : none)	1 - 14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M2/16 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922—1996年
日本国公開実用新案公報	1971—2010年
日本国実用新案登録公報	1996—2010年
日本国登録実用新案公報	1994—2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	JP 2010-103050 A (株式会社クラレ) 2010. 05. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2002-170540 A (東燃タピルス株式会社) 2002. 06. 14, D014], D019], D022] - D023], D025], D027] - D029], D056] - D057] & US 2002/0045091 AI, [0021] - [0023], [0033], [0046] - [0048], [0054] - [0057], [0059] - [0061], [0119], [0128]	1-14

c 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

IA」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
IE」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
Iθ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
rx」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
IY」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
I&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 12. 2010

国際調査報告の発送日

21. 12. 2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9347

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 61-232560 A (富士電気化学株式会社) 1986. 10. 16, 全文 (ファミリーなし)	1—14