【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第１区分
【発行日】平成26年8月14日(2014.8.14)

【公開番号】特開2013-125731(P2013-125731A)
【公開日】平成25年6月24日(2013.6.24)
【年通号数】公開・登録公報2013-033
【出願番号】特願2011-275612(P2011-275612)
【国際特許分類】
Ｈ０１Ｍ　2/16　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｍ　2/16　Ｌ

【手続補正書】
【提出日】平成26年7月1日(2014.7.1)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００１】
非水電池の一種であるリチウムイオン電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、携帯電話やノート型パーソナルコンピューターなどの携帯機器の電源として広く用いられている。携帯機器の高性能化に伴ってリチウムイオン電池の高容量化が更に進む傾向にあり、安全性の確保が重要となっている。
現行のリチウムイオン電池では、正極と負極の間に介在させるセパレータとして、例えば厚みが20～30μm程度のポリオレフィン系の多孔質性フィルムが使用されている。また、セパレータの素材としては、電池の熱暴走温度以下でセパレータの構成樹脂を溶融させて空孔を閉塞させ、これにより電池の内部抵抗を上昇させて短絡の際などに電池の安全性を向上させるシャットダウン効果を確保するため、融点の低いポリエチレンが適用されている。
こうしたセパレータとしては、例えば、多孔化と強度向上のために一軸延伸あるいは二軸延伸したフィルムが用いられている。これらのセパレータは延伸によってフィルムにはひずみが生じており、これが高温に曝されると、残留応力によって収縮が起こるという問題があった。このため空孔が十分に閉塞せず電流を直ちに遮断できなかったり、収縮により正負極が直接短絡したりすることで発火の危険性があった。
セパレータの熱収縮による電池の短絡を防ぐ技術としては、例えば、耐熱性の樹脂を用いた微多孔膜をセパレータに用いる方法があるが、このようなセパレータは高コストであるという欠点も有している。
一方、安価な材料で構成される不織布に種々の加工を施して、これをセパレータに用いる技術も提案されている。例えば、特許文献１および２にはポリエステル繊維を用いて湿式抄紙法で作製した不織布、特許文献３にはポリエステル系繊維に耐熱性繊維であるアラミド繊維を配合した不織布が開示されているが、孔径が大きく内部短絡が起きるため、実用的ではない。
そこで特許文献４にはPP不織布に無機微粒子や有機微粒子を混合させて用いる方法が、特許文献５にはポリエチレンテレフタレート(PET)不織布に無機微粒子を塗布して用いる方法が、それぞれ開示されている。
しかしながら、無機微粒子を不織布に混合する技術では、不織布の空隙内に無機微粒子を均一且つ緻密に充填しなければ、リチウムデンドライト発生による短絡を完全に防止することは難しい。不織布のような不均一性の大きな基材に無機微粒子を均一に充填するこ

とは困難であり、また緻密に充填した場合でも空隙率が低くなり抵抗が高くなるという問題があった。一方空隙率が確保できるよう無機粒子の充填密度を下げた場合、突き刺し強度が弱くなり、またデンドライトが発生した場合、短絡が生じ易いという問題があった。

また、特許文献６には、ポリオレフィン系の多孔質性フィルムセパレータの熱収縮の問題の解決を課題の一つとして、無機酸化物フィラーと、鱗片状シリカを含む結着剤とから構成される多孔質膜を正極または負極の表面に形成し、これを上記のような多孔質性フィルムセパレータと併用して電池を構成する技術が提案されている。

しかし、特許文献６に記載の技術では、正負極間に、セパレータと共に上記の多孔質膜が介在することになるため、正負極間の距離を小さくすることが困難であり、電池のエネルギー密度の低下を回避し難い。

そこで特許文献７には、150℃で実質的に変形しない例えばポリエステル不織布に、150℃で実質的に変形しない15μm以下より好ましくは1μm以下の無機粒子、例えば平均粒径0.5μmの鱗片状シリカ粒子と平均粒径3μmのシリカ粒子を不織布の空隙内に充填しているセパレータが開示されている。

【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００４】

本発明は、このような従来の問題点に着目してなされたもので、耐熱性に優れ、高温環境においても収縮することが無く、さらには高空隙率を維持しながら短絡の無いセパレータを安価に提供することにある。

【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００９】

本願発明で使用する「繊維状物」は、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に下記に詳述する非水電解液(以下、「電解液」と省略する場合がある。)や、セパレータ製造の際に使用する鱗片状粒子を含有する液状組成物に用いる溶媒に安定であれば、特に制限はない。なお、本明細書でいう「繊維状物」とは、アスペクト比[長尺方向の長さ/長尺方向に直交する方向の幅(直径)]が10以上のものをいうものとする。また、上記「電気化学的に安定な」とは、電池の充放電の際に、繊維状物に化学変化が生じないことを意味するものとする。

繊維状物の具体的な構成材料としては、例えば、セルロース、セルロース変成体(カルボキシメチルセルロースなど)、ポリプロピレン(PP)、ポリエステル[ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)など]、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリアラミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどの樹脂；ガラス、アルミナ、シリカなどの無機材料(無機酸化物)；などが挙げられる。繊維状物は、これらの構成材料の１種を含有していてもよく、２種以上を含有していても構わない。耐熱性や不燃性を考慮すると繊維状物は、無機材料であることが好ましく、不織布とする場合にはアスペクト比が大きく細い(1μm以下)繊維とすることが好ましく、ガラスがもっとも好ましい。

繊維状物の直径は、目的とするセパレータの厚み以下であれば良いが、例えば、0.1～5μmであることが好ましい。直径が大きすぎると、繊維状物同士の絡み合いが不足して、構成される不織布の強度、すなわちセパレータの強度が弱くなって取り扱いが困難となる。また、直径が小さすぎると、繊維の作製が困難となり高価になる。またアスベスト同様に安全性の問題も懸念される。

繊維状物によって空隙を確保するためには、セパレータの構成成分の全体積中における繊維状物の比率を、10体積%以上70体積%以下とすることが好ましく、鱗片状粒子の効果を発揮するためには20体積%以上60体積%以下とすることがより好ましい。

【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１２】

また、鱗片状粒子は、ガラスであることが好ましい。鱗片状アルミナ等は製法上粒径を大きくすることが困難だからである。

鱗片状粒子のアスペクト比(最大長さと厚みの比)が、5以上1000以下であることが好ましい。より好ましくは15以上100以下である。

鱗片状粒子の具体例としては、ガラス、SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、$BaTiO_2$、ZrO、アルミナ－シリカ複合酸化物、酸化物マイカなどの鉱物資源由来物質あるいはそれらの人造物などが挙げられるが、製法上15μm以上の粒径の粒子を作成することのできるガラスであることがより好ましい。

鱗片状粒子をガラスから構成する場合、従来から知られていた方法により得ることができる。そのひとつは、溶融したガラス素地を、フローノズルへ送り込まれたガスにより風船状に膨らませ、中空状ガラス膜とし、それを押圧ロール等により粉砕する方法、他には、回転カップに溶融状態のガラス素地を流し込み、遠心力によって回転カップの上縁部から放射状に流出させて、これを捕集機で集める方法などがある。

これらの方法によれば、比較的大きな粒径（厚みが0.1μm～20μm、平均粒径が1000μm以上）のガラス製の鱗片状粒子を容易に作成することができる。またこの方法で得られたガラス製の鱗片状粒子はボールミル、コニカルミル、ディスクミル、ハンマーミル等によって適切な粒径に粉砕することができる。

【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１９】

ａ）厚み測定

サンプル厚みはマイクロメータにて測定した。

ｂ）空隙率

空隙率VCの値は、サンプルを20kPaで加圧してその厚みtをダイヤルゲージで測定し、セパレータの単位面積当たりの質量W、鱗片状粒子や繊維状物またはバインダ等、それぞれの密度をρM、それぞれの固形分の質量比率をcMとした場合、下記の式１により求めることができる。

[式１]

$$VC(\%)=\{1-W/t\times\Sigma\ (cM/\rho M)\}\times 100$$

ｃ）セパレータ中に占める鱗片状粒子の体積比率

本発明の構成には鱗片状粒子と他の形状の粒子または繊維状物との構成比率が重要になるため、バインダを除くセパレータ中の繊維状物、粒子状物、鱗片状粒子の総和に対する鱗片状粒子の体積比率をセパレータ中に占める鱗片状粒子の体積比率として求めた。鱗片状粒子の体積比率VFは、鱗片状粒子の密度ρF1、鱗片状粒子の固形分の質量比率cF1、繊維状物の密度をρF2、繊維状物の質量比率cF2、バインダを除くその他樹脂製繊維や粒子状物のそれぞれの真密度をρP、その質量比率をcPとした場合、下記の式２により求めることができる。

[式２]

VF(%)=(cF1/ρF1)/{cF1/ρF1＋cF2/ρF2＋Σ（cP／ρP）}×100

算出においては、例えば、ガラスの場合その密度は2.5g/cm^3、シリカの場合2.2g/cm^3、PETの場合1.38g/cm^{3}とした。

ｄ）平均粒径

平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置(マイクロトラックII、日機装製)を用いて測定し、鱗片状粒子（フレーク状ガラス）の粒径の50%粒径D50を平均粒径とした。

ｅ）突き刺し強度

突き刺し強度は以下の方法で測定した。まず正極として宝泉株式会社製コバルト酸リチウム、負極として宝泉株式会社製天然球状黒鉛を準備した。次に、サンプルとなるセパレータをこれら正極および負極の間に挟みこみ、平坦な金属板の上負極を下にして水平になるように設置した。また正極および負極に短絡したことを確認するため、テスターを取り付けた。正極の上から直径3mmのニードルをセパレータに垂直に突き刺し、テスターにて電流が流れたことを確認できたときに、ニードルに掛かる力を測定し、その力を突き刺し強度とした。

ｆ）電気抵抗測定

直径17mmに打ち抜いた厚さ30μmのNi箔を電極とした。測定用セルとして宝泉製HSセルを用い、得られたシートを2枚のNi箔に挟み込み、それをHSセルにセットした後、電解液を注入した。電解液としてはエチレンカーボネート30体積%：ジメチルカーボネート70体積%の混合溶液に、1mol/LのLiPF$_6$を溶解させたものを用いた。電解液注入後セルを密閉し、インピーダンスアナライザーを用いて電気抵抗を測定した。

【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２２】

その後平均直径0.7μm、平均長さ約3mmのガラス短繊維と先に作製した平均粒径20μm、平均厚さ0.4μmの鱗片状粒子を、ガラス繊維40体積%、鱗片状粒子60体積%となるように調合した。この繊維を解きほぐし、さらに鱗片状粒子と均一に混合するためのパルパーに投入し、硫酸でpH2.5に調製した水溶液中で充分に解離、分散させ、抄紙用のスラリー(ガラス繊維および鱗片状粒子の分散液)を作製した。このスラリーを原料として、湿式抄紙装置を用いて、ガラス繊維不織布を得た。得られたガラス繊維不織布は、厚みが20μmであり、目付量は5g/m^{2}であった。さらにバインダとして株式会社エーアンドエル製SBRラテックス(固形分濃度3質量%)10gを水1000gに分散し均一なバインダ溶液を準備した。これをリップコーターにて適量塗布し、実施例１のセパレータとした。

作製されたセパレータについて500℃にて有機成分を除去し灼熱減量を測定したところ、バインダの付着量はセパレータ全重量に対し３重量部であった。

先述の計算式に従い求めたセパレータの空隙率は90%、鱗片状粒子の比率は60体積%であった。

尚、実施例１の表面ＳＥＭ画像を図２に示す。図２に示す通り、鱗片状粒子の幅広の面が、セパレータの表面とほぼ並行であることがわかる。

【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３０】

説明した実施例及び比較例の突き刺し強度と抵抗値を表２に示す。

【表２】

	繊維状物			鱗片状粒子			バインダ	セパレータ				
	平均直径 (μm)	平均長 (mm)	体積比率 (%)	平均粒径 (μm)	厚さ (μm)	体積比率 (%)	添加量 (重量部)	目付 (g/㎡)	厚さ (μｍ)	空隙率 (%)	突き刺し強度 (kgf)	抵抗値 (Ω)
実施例1	0.7	3	40	20	0.4	60	3.0	5.0	20	90	3.1	1.5
実施例2	0.7	3	70	15	0.4	30	0.0	2.4	20	95	2.4	1.1
実施例3	0.7	3	10	15	0.4	90	0.0	15.0	20	70	3.6	1.8
実施例4	0.7	3	50	200	0.4	50	0.0	8.0	20	84	2.8	1.4
比較例1	−	−	−	0.5	0.1	2.0	8.0	15.8	20	58	0.8	7.1
比較例2	0.7	3	80	15	0.4	20	0.0	1.7	20	97	―	―
比較例3	0.7	3	5	15	0.4	95	0.0	25.0	20	50	3.8	23.3
比較例4	0.7	3	50	500	0.4	50	0.0	―	―	―	―	―

【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３２】
比較例１は、繊維状物で構成されているシート状物の空隙内に、空隙率58%として鱗片状粒子を含ませたために抵抗が高くなった。また鱗片状粒子が15μm以下の平均粒径であり、その体積含有率も30%以下であるため突き刺し強度も弱いことがわかった。
比較例２は、セパレータとしての強度が極めて弱く、取り扱いが困難で、突き刺し強度、抵抗等の測定は困難であった。また、鱗片状粒子の間に繊維状物が配置されているが、空隙率が95%以上であるため、セパレータとしての強度を保つことができず実用には適さないことがわかった。
比較例３は、鱗片状粒子の間に繊維状物が配置されており突き刺し強度は強いが、鱗片状粒子の比率が90体積%以上であるため空隙率が低くなり、さらにイオンが通る経路長も長くなるため抵抗が高いものとなった。
比較例４は、鱗片状粒子の平均粒径が200μm以上であるため、セパレータの面方向に対し角度を持って配列した鱗片状粒子の突き出しが大きく、セパレータとしては適さないことがわかった。