

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-27329

(P2010-27329A)

(43) 公開日 平成22年2月4日(2010.2.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M 2/16 P	5 E 0 7 8
H O 1 M 10/0566 (2010.01)	H O 1 M 10/00 1 1 1	5 H O 2 1
H O 1 G 9/02 (2006.01)	H O 1 M 2/16 M	5 H O 2 9
	H O 1 G 9/00 3 O 1 C	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2008-185732 (P2008-185732)	(71) 出願人	000005810
(22) 出願日	平成20年7月17日 (2008.7.17)		日立マクセル株式会社
			大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
		(74) 代理人	100078064
			弁理士 三輪 鐵雄
		(74) 代理人	100115901
			弁理士 三輪 英樹
		(72) 発明者	石 橋
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	片山 秀昭
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 セパレータ形成用フィルムおよび電気化学素子

(57) 【要約】

【課題】 高温時の寸法安定性に優れ、高い信頼性を有する電気化学素子を構成でき、更に生産性も良好な電気化学素子用セパレータを形成可能なセパレータ形成用フィルムと、該フィルムにより形成されるセパレータを有する電気化学素子を提供する。

【解決手段】 電気化学素子用セパレータを形成するためのフィルムであって、非水電解液に対して安定であり且つ耐熱温度が150以上の樹脂(A)と、非水電解液に溶解し得る樹脂(B)とを有するセパレータ形成用フィルム、並びに、正極、負極、非水電解液およびセパレータを少なくとも有する電気化学素子であって、前記セパレータが、本発明のセパレータ形成用フィルムを非水電解液と接触させて形成したものである電気化学素子により、前記課題を解決する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電気化学素子用のセパレータを形成するためのフィルムであって、
非水電解液に対して安定であり且つ耐熱温度が 150 以上の樹脂 (A) と、
非水電解液に溶解し得る微粒子状の樹脂 (B) とを有することを特徴とするセパレータ
形成用フィルム。

【請求項 2】

樹脂 (A) は、非水電解液中での膨潤度が 200 % 以下である請求項 1 に記載のセパレ
ータ形成用フィルム。

【請求項 3】

樹脂 (B) は、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリエーテル、
ポリカーボネート、ポリアルキルシロキサン、またはそれらの誘導体である請求項 1 また
は 2 に記載のセパレータ形成用フィルム。

【請求項 4】

電気絶縁性の無機微粒子を更に有している請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のセパレータ
形成用フィルム。

【請求項 5】

電気絶縁性の無機微粒子が、一次粒子が凝集した二次粒子構造を有している請求項 4 に
記載のセパレータ形成用フィルム。

【請求項 6】

電気絶縁性の無機微粒子は、アルミナ、シリカまたはベーマイトである請求項 4 または
5 に記載のセパレータ形成用フィルム。

【請求項 7】

樹脂 (A) に対する樹脂 (B) の体積比率が、0.1 以上である請求項 1 ~ 6 のいずれ
かに記載のセパレータ形成用フィルム。

【請求項 8】

樹脂 (A) に対する電気絶縁性の無機微粒子の体積比率が、5 以下である請求項 1 ~ 7
のいずれかに記載のセパレータ形成用フィルム。

【請求項 9】

融点が 80 ~ 140 の樹脂、または、加熱により非水電解液を吸収して膨潤し且つ温
度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂を更に含有している請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の
セパレータ形成用フィルム。

【請求項 10】

繊維状物を更に含有する請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のセパレータ形成用フィルム。

【請求項 11】

正極、負極、非水電解液およびセパレータを有する電気化学素子であって、
前記セパレータは、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のセパレータ形成用フィルムを前
記非水電解液と接触させて形成されたことを特徴とする電気化学素子。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、安価で高温時の寸法安定性に優れた電気化学素子用セパレータを形成するた
めのフィルム、および該フィルムから形成されるセパレータを有しており、高温環境下
においても安全な電気化学素子に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

非水電解液二次電池 (リチウム二次電池) やスーパーキャパシタに代表される非水電解
液を用いた電気化学素子は、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。近年、携帯
機器の高性能化に伴って素子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

10

20

30

40

50

っている。

【 0 0 0 3 】

現行の非水電解液二次電池では、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 ~ 30 μm 程度のポリオレフィン系の微多孔膜が使用されている。しかし、このようなポリオレフィン系の微多孔膜を製造する際、微細且つ均一な孔を開けるために、二軸延伸または開孔剤の抽出などの複雑な工程が必要であり、このような工程が、セパレータの生産性、ひいてはリチウム二次電池の生産性向上の阻害要因となっている。

【 0 0 0 4 】

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所謂シャットダウン効果を確保するため、融点が 120 ~ 140 程度のポリエチレン (PE) が用いられている。しかし、シャットダウン後電池の温度が更に上昇した場合など、溶融した PE が流れやすくなり、セパレータが破膜する所謂メルトダウンが生じることがある。そのような場合には、正負極が直接接触し、更に温度が上昇して、電池内の温度が例えば 150 を超える場合もある。

【 0 0 0 5 】

このようなメルトダウンによる短絡を防ぐために、耐熱性の樹脂を用いた微多孔膜や不織布をセパレータとして用いる方法が提案されている。例えば特許文献 1 には全芳香族ポリアミドの微多孔膜を用いたセパレータが、特許文献 2 にはポリイミド多孔膜を用いたセパレータが開示されている。また、特許文献 3 にはポリアミド不織布を用いたセパレータ、特許文献 4 にはアラミド繊維を用いた不織布を基材としたセパレータに関する技術が開示されている。しかし、このような耐熱微多孔膜や不織布で構成されたセパレータは、材料の高価であったり、製造の難しさなどの問題があったりする。そのため、このような技術によっても、依然として、セパレータおよびそれを用いる電気化学素子の生産性を高めることは困難である。

【 0 0 0 6 】

一方、特許文献 5 には、ポリマー不織布基材の上および中に多孔性の無機被覆を有するセパレータに関する技術が開示されている。このようなセパレータは、耐熱性に優れるが、柔軟性のない無機被覆を採用しているため、巻回電極体を用いる電気化学素子に適用する際に折り曲げによるひび割れが生じ、短絡する虞がある。特に角形電池のような扁平状の巻回体を用いる電気化学素子に適用する場合、径の小さな折り曲げが発生するため、ひび割れによる短絡が発生する虞がある。よって、前記のセパレータを使用する電池では、その形態によっては十分な信頼性が確保できないことも予想される。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開平 5 - 335005 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 306568 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 259856 号公報

【特許文献 4】特開平 11 - 40130 号公報

【特許文献 5】特表 2006 - 504228 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温時の寸法安定性に優れ、高い信頼性を有する電気化学素子を構成でき、更に生産性も良好な電気化学素子用セパレータを形成することのできるセパレータ形成用フィルムと、該セパレータ形成用フィルムにより形成されるセパレータを有する電気化学素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

前記目的を達成し得た本発明のセパレータ形成用フィルム（以下、単に「フィルム」という場合がある。）は、電気化学素子用のセパレータを形成するためのフィルムであって

10

20

30

40

50

、非水電解液に対して安定であり且つ耐熱温度が150以上の樹脂(A)と、非水電解液に溶解し得る微粒子状の樹脂(B)とを有することを特徴とするものである。

【0010】

また、本発明の電気化学素子は、正極、負極、非水電解液およびセパレータを少なくとも有しており、前記セパレータが、本発明のセパレータ形成用フィルムを前記非水電解液と接触させることにより形成されたものであることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、高温時の寸法安定性に優れ、高い信頼性を有する電気化学素子を構成でき、更に生産性も良好な電気化学素子用セパレータを形成するためのフィルムと、該フィルムにより形成されるセパレータを有する電気化学素子を提供することができる。すなわち、本発明の電気化学素子は、生産性、信頼性および異常過熱時の安全性が良好である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のフィルムは、電気化学素子用のセパレータを形成するためのフィルムであって、非水電解液(電気化学素子に使用される非水電解液。詳しくは後述する。)に対して安定であり且つ耐熱温度が150の樹脂(A)と、非水電解液に溶解し得る樹脂(B)とを有している。

【0013】

20

本発明のフィルムには、樹脂(A)と樹脂(B)のみで構成される単層構造のフィルムだけでなく、樹脂(A)と樹脂(B)とを有する構成物を織布や不織布などからなる基材の空孔内部に保持したフィルム、および樹脂(A)と樹脂(B)とを有する単一または複数のフィルムと、微多孔膜、織布や不織布などからなる多孔質層とが積層された積層フィルムなども含まれる。また、フィルムの一部または全体に微細孔が形成されていてもよい。

【0014】

フィルムに係る樹脂(A)は、フィルムにより形成されるセパレータの耐熱性を高める成分であり、耐熱温度が150以上と高い耐熱性を有していることから、高温時におけるセパレータの熱収縮を抑え、寸法安定性を高めることができる。

30

【0015】

また、樹脂(B)は、本発明のフィルムを用いて構成した電気化学素子内において、非水電解液に溶解してフィルムに空孔を形成し、前記フィルムをセパレータとして機能させるための成分である。すなわち、本発明のセパレータ形成用フィルムは、空孔を有しないものであっても、電気化学素子内に組み込まれ、非水電解液中に浸漬されることで、樹脂(B)が非水電解液中に溶け出して空孔が形成されてセパレータとして機能する。そのため、通常セパレータの製造時において必要とされる空孔形成工程を省略できることから、セパレータの生産性、およびセパレータが使用される電気化学素子の生産性を高めることができる。そして、電気化学素子の組み立て工程において機能するようになるセパレータであるにも関わらず、負荷特性などの特性の良好な電気化学素子を構成できる。

40

【0016】

更に、フィルムを構成する樹脂(A)および樹脂(B)などの材料の種類および組成を、後述するように選択することで、良好な強度と柔軟性とを確保できるため、例えば、扁平状の巻回電極体を有する電気化学素子の製造段階におけるセパレータの割れなどを防止でき、これによる微小な短絡の発生を抑制できる。また、例えば不織布などを主体とするセパレータでは、空孔径を小さくすることが困難であり、リチウムデンドライトによる微短絡が生じやすく、電気化学素子の充放電特性が損なわれる虞があるが、本発明のフィルムから形成されるセパレータでは、空孔径をリチウムデンドライトによる微短絡を抑制可能な程度に調整しつつ、良好なイオン透過性を確保できるため、信頼性の高い電気化学素子を構成できる。

50

【 0 0 1 7 】

樹脂（Ａ）は、非水電解液に対して安定で、耐熱温度が１５０ 以上であり、電気絶縁性および電気化学素子内での充放電などの電気化学反応に対して安定な樹脂であれば特に制限はない。なお、樹脂（Ａ）における「耐熱温度が１５０ 以上」とは、電気化学素子の内部で非水電解液に曝された状態で、少なくとも１５０ において、熱分解、溶解、流動などがなく、形状を維持できることを意味している。樹脂（Ａ）に前記のような耐熱性のものを用いることにより、電気化学素子が高温に曝された場合でもセパレータの形状を保持できるため、高温時の短絡を防止して、安全性の良好な電気化学素子を構成することができる。

【 0 0 1 8 】

また、樹脂（Ａ）における「非水電解液に対して安定」とは、非水電解液に実質的に溶解しないことを意味している。更に、樹脂（Ａ）としては、非水電解液中での膨潤度が小さいものが好ましく、具体的には、下記式（１）により表される膨潤度Ｂ（％）が、２００％以下であることが好ましく、１００％以下であることがより好ましい。

$$B = 100 \times (b - a) / a \quad (1)$$

【 0 0 1 9 】

なお、前記（１）式中、 a は膨潤前の樹脂（Ａ）の質量（ g ）、 b は膨潤後の樹脂（Ａ）の質量（ g ）である。また、膨潤後の樹脂（Ａ）の質量 b は、樹脂（Ａ）で構成される厚みが１mmの試験片を常温の非水電解液中に７２時間浸漬し、その後非水電解液から取り出した試験片について測定した質量である。

【 0 0 2 0 】

樹脂（Ａ）の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリスルホン（PSF）などのエンジニアリング・プラスチック、フッ素樹脂〔ポリフッ化ビニリデン（PVDF）など〕、フッ素系ゴム、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ポリビニルブチラル（PVB）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリN-ビニルアセトアミド、架橋アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリイミドなどが挙げられる。樹脂（Ａ）には、前記例示の樹脂のうち、１種のみを使用してもよく、２種以上を併用してもよい。前記の各種樹脂のうち、ゴム（フッ素系ゴム、SBR）については、架橋体であることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

特に、後述する無機微粒子をフィルムに含有させる場合には、フィルムから形成されるセパレータの柔軟性を確保するために、フッ素系ゴム、SBRなどの柔軟性の高い樹脂を樹脂（Ａ）として使用することが好ましい。これらの具体例としては、ダイキン工業社製の「ダイエルラテックスシリーズ（フッ素ゴム、商品名）」、JSR社製の「TRD-2001（SBR、商品名）」、日本ゼオン社製の「EM-400B（SBR、商品名）」などが挙げられる。また、アクリル酸ブチルを主成分とし、これを架橋した構造を有する低ガラス転移温度の架橋アクリル樹脂（自己架橋型アクリル樹脂）も、樹脂（Ａ）として好ましく使用できる。

【 0 0 2 2 】

なお、樹脂（Ａ）は、後記するフィルム形成用の組成物（スラリーなど）の溶媒に溶解させるか、または分散させたエマルジョンの形態で用いればよい。

【 0 0 2 3 】

フィルムにおける樹脂（Ａ）の含有率は、非水電解液に浸漬する前のフィルムの構成成分の全体積中、１０～５０体積％であることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明のフィルムに係る樹脂（Ｂ）は、電気化学素子に係る非水電解液に溶解しやすく、これが溶解した非水電解液においてイオンの移動に支障がなく、電極で分解反応が起こらないものが好ましい。具体的には、ポリアクリル酸エステル（アクリル酸ブチル樹脂な

10

20

30

40

50

ど)、ポリメタアクリル酸エステル[メタクリル酸メチル樹脂(PMMA)、メタクリル酸エチル樹脂、メタクリル酸ブチル樹脂など]、ポリエーテル(ポリアルキレンオキサイド)[ポリエチレングリコール(PEG)など]、ポリカーボネート(ポリアルキレンカーボネート)[ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート(PPC)など]、ポリアルキルシロキサン(ポリジメチルシロキサンなど)、およびそれらの誘導体が挙げられる。樹脂(B)には、前記例示の樹脂のうち、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0025】

フィルムにおいて、樹脂(B)の体積比率は、樹脂(A)の体積に対して、0.1以上であることが好ましく、0.5以上であることがより好ましい。フィルムにおける樹脂(B)の体積比率が少なすぎると、電気化学素子内において樹脂(B)が溶解した後のセパレータにおける空孔率が低くなるため、電気化学素子の内部抵抗が高くなって、負荷特性が低下する虞がある。一方、フィルムにおける樹脂(B)の体積比率が多すぎると、形成されるセパレータの空孔率が高くなりすぎて、短絡が発生しやすくなる虞がある。また、非水電解液中に溶解した樹脂(B)の量が多くなると、電気化学素子の内部抵抗が高くなって、負荷特性が低下する虞もある。従って、フィルムにおける樹脂(B)の体積比率は、樹脂(A)の体積に対して、3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましい。

10

【0026】

フィルムにおいて、樹脂(B)は樹脂(A)と相分離して存在していることが好ましい。樹脂(B)が樹脂(A)と相分離せずに相溶している場合、樹脂(B)が非水電解液中に溶解しても、セパレータにおいて、イオンの移動に必要な連通孔が良好に形成されない虞がある。

20

【0027】

また、樹脂(B)には微粒子状のものを使用する。微粒子状の樹脂(B)を用いたフィルムでは、電気化学素子に組み込まれた際に、この樹脂(B)が非水電解液中に速やかに溶解できるようになり、また、使用する樹脂(B)の粒径を調整することで、セパレータに形成される空孔の径を容易に制御できる。

【0028】

樹脂(B)の平均粒径は、フィルムに形成される空孔の径を大きくしてイオンの移動をよりスムーズにし、前記フィルムから形成されるセパレータを有する電気化学素子の負荷特性をより高める観点から、0.01 μ m以上であることが好ましい。ただし、樹脂(B)の粒径が大きすぎると、フィルムに形成される空孔の径が大きくなりすぎて、短絡が発生しやすくなる虞がある。よって、樹脂(B)の平均粒径は、10 μ m以下であることが好ましい。

30

【0029】

なお、本明細書でいう微粒子[樹脂(B)の微粒子、後記の無機微粒子および後記のシャットダウン樹脂の微粒子]の平均粒径は、例えば、レーザー散乱粒度分布計(例えば、HORIBA社製「LA-920」)を用い、微粒子が溶解したり膨潤したりしない媒体に、これらの微粒子を分散させて測定した数平均粒子径として規定することができる。

40

【0030】

なお、樹脂(B)は、後述するフィルム形成用の組成物(スラリーなど)の溶媒に溶解させるか、または分散させたエマルジョンの形態で用いることが好ましく、フィルム中の樹脂(B)の存在形態を制御するために、粒径が適切な範囲にあるエマルジョンを用いることが特に好ましい。

【0031】

また、フィルムには、強度を高め、耐短絡性を向上させる目的や、空孔を制御する目的で、電気絶縁性の無機微粒子(以下、単に「無機微粒子」という。)を更に有していることが好ましい。無機微粒子をセパレータに用いることで、特にリチウム dendrite による短絡に対する耐性がより向上し、より信頼性の高い電気化学素子を構成できるようにな

50

る。無機微粒子としては、少なくとも 150 において反応および変形しない耐熱性を有しており、非水電解液やフィルム製造の際に使用される溶媒に対して安定であり、更に電気化学素子の作動電圧範囲において酸化還元され難い電気化学的に安定なものであれば、特に制限はない。

【0032】

無機微粒子の具体例としては、例えば、酸化鉄、シリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、 TiO_2 、 BaTiO_3 などの無機酸化物微粒子；窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの無機窒化物微粒子；フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウムなどの難溶性のイオン結晶微粒子；シリコン、ダイヤモンドなどの共有結合性結晶微粒子；モンモリロナイトなどの粘土微粒子；などが挙げられる。ここで、前記無機酸化物微粒子は、ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、マイカなどの鉱物資源由来物質またはこれらの人造物などの微粒子であってもよい。また、金属、 SnO_2 、スズ-インジウム酸化物 (ITO) などの導電性酸化物、カーボンブラック、グラファイトなどの炭素質材料などで例示される導電性材料の表面を、電気絶縁性を有する材料 (例えば、前記の無機酸化物など) で被覆することにより電気絶縁性を持たせた粒子であってもよい。無機微粒子は、前記例示のものを 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。前記例示の耐熱性微粒子の中でも、無機酸化物微粒子がより好ましく、アルミナ、シリカ、ベーマイトが更に好ましい。

10

【0033】

無機微粒子の粒径は、平均粒径で、好ましくは 0.001 μm 以上、より好ましくは 0.1 μm 以上であって、好ましくは 15 μm 以下、より好ましくは 1 μm 以下である。

20

【0034】

また、無機微粒子の形態としては、例えば、球状に近い形状を有していてもよく、板状または繊維状の形状を有していてもよいが、電気化学素子の短絡防止作用をより高める観点からは、板状の粒子や、一次粒子が凝集した二次粒子構造の粒子であることが好ましく、セパレータの空孔率をより高める観点からは、一次粒子が凝集した二次粒子構造の粒子が更に好ましい。前記の板状粒子や二次粒子の代表的なものとしては、板状のアルミナや板状のベーマイト、二次粒子状のアルミナや二次粒子状のベーマイトなどが挙げられる。より具体的には、河合石灰工業製の板状ベーマイト、大明化学工業製の粒状ベーマイトなどが挙げられる。

30

【0035】

フィルムにおいて、無機微粒子の体積比率は、樹脂 (A) の体積に対して、5 以下であることが好ましく、3 以下であることがより好ましい。フィルムにおける無機微粒子の体積比率が多すぎると、形成後のセパレータの脆性が高まる傾向にあり、例えば、扁平状の巻回電極体に使用した場合に、特に内周の折り曲げ部分におけるセパレータの割れなどを防止して電気化学素子内での短絡の発生を抑制する効果が小さくなる虞がある。また、セパレータに無機微粒子を含有させることによる強度向上効果をより良好に確保する観点からは、フィルムにおける無機微粒子の体積比率は、樹脂 (A) の体積に対して、0.5 以上であることが好ましく、1 以上であることがより好ましい。

40

【0036】

また、セパレータの強度や形状安定性を高めるために、繊維状物をフィルムに含有させてもよい。繊維状物としては、耐熱温度が 150 以上であって、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に電気化学素子に使用される非水電解液や、フィルム製造の際に使用する溶媒に安定であれば、特に材質に制限はない。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 4 以上のものを意味しており、アスペクト比は 10 以上であることが好ましい。

【0037】

繊維状物の具体的な構成材料としては、例えば、セルロースおよびその変成体 (カルボキシメチルセルロース (CMC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) など)、ポリオレフィン (ポリプロピレン (PP)、プロピレンの共重合体など)、ポリエステル [

50

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）、ポリアミド、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、ジルコニア、シリカなどの無機酸化物などを挙げることができ、これらの構成材料は2種以上を含有していても構わない。また、繊維状物は、必要に応じて、公知の各種添加剤（例えば、樹脂である場合には酸化防止剤など）を含有していても構わない。

【0038】

また、繊維状物の直径は、例えば、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。径が大きすぎると、例えば織布や不織布のようなシート状物の形態でフィルムに用いる際に、繊維状物同士の絡み合いが不足し、シート状物の強度が小さくなって取り扱いが困難となること
10

【0039】

樹脂（A）および樹脂（B）を有するフィルムと繊維状物のシート状物とからなる積層フィルムの場合における繊維状物の含有量は、構成成分の全体積中、例えば、10体積%以上であることが好ましく、20体積%以上であることがより好ましく、また、90体積%以下であることが好ましく、80体積%以下であることがより好ましい。また、樹脂（A）と樹脂（B）とを有する構成物を織布や不織布などからなる基材の空孔内部に保持したフィルムのように、樹脂（A）および樹脂（B）と繊維状物とが同じ層内に存在する場合
20

【0040】

フィルム中での繊維状物の存在状態は、例えば、長軸（長尺方向の軸）の、フィルム面に対する角度が平均で 30° 以下であることが好ましく、 20° 以下であることがより好ましい。

【0041】

電気化学素子の安全性を確保するために、本発明のフィルムにはシャットダウン特性を確保するための樹脂（以下、「シャットダウン樹脂」という。）を更に含有させることが好ましい。

【0042】

シャットダウン樹脂としては、融点が $80 \sim 140$ である熱可塑性樹脂（例えば、ポリエチレンなど）、または、加熱により非水電解液を吸収して膨潤し且つ温度上昇と共に膨潤度が増大する樹脂（例えば、架橋したメタクリル酸メチル樹脂など。）（以下、「熱膨潤性樹脂」という。）が挙げられ、これらの両者を併用することもできる。なお、前記の熱可塑性樹脂における融点は、例えば、JIS K 7121の規定に準じて、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される融解温度により規定することができる。セパレータにシャットダウン樹脂を含有させることにより、電気化学素子の温度が異常に上昇した場合に、シャットダウン樹脂が溶融したり膨潤したりすることで、内部抵抗が上昇し、電流を遮断して、電気化学素子の熱暴走を防止することが可能となる。
30

【0043】

シャットダウン樹脂の形態は特に限定はされないが、微粒子の形状のものをを用いることが好ましく、その大きさは、乾燥時における粒径が、セパレータ形成用フィルムの厚みより小さければよく、セパレータ形成用フィルムの厚みの $1/100 \sim 1/3$ の平均粒径を有することが好ましく、具体的には、平均粒径が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。シャットダウン樹脂微粒子の粒径が小さすぎる場合は、微粒子同士の隙間が小さくなり、イオンの伝導パスが長くなって電池特性が低下することがある。また、シャットダウン樹脂微粒子の粒径が大きすぎると、微粒子同士の隙間が大きくなってリチウムデンドライ
40

【0044】

また、シャットダウン樹脂は、微粒子以外の形態であってもよく、他の構成要素、例え
50

ば、無機微粒子や繊維状物の表面に付着して一体化した状態で存在していてもよい。具体的には、無機微粒子をコアとし、シャットダウン樹脂をシェルとするコアシェル構造の微粒子として存在してもよく、また、芯材となる繊維状物の表面にシャットダウン樹脂を付着させた複層構造の繊維として存在してもよい。

【 0 0 4 5 】

更に、シャットダウン樹脂の繊維状物からなるシート状物（織布、不織布など）として、前記積層フィルムの一部を構成する形で導入してもよい。

【 0 0 4 6 】

フィルムの厚みは、正極と負極とをより確実に隔離する観点から、 $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、フィルムが厚すぎると、形成されるセパレータも厚くなって電気化学素子のエネルギー密度が低下してしまうことがあるため、フィルムの厚みは、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

10

【 0 0 4 7 】

フィルムから形成されるセパレータの空孔率としては、樹脂（B）を非水電解液に溶解させた後に乾燥させた状態で（セパレータの空孔率について、以下同じ。）、 30% 以上であることが好ましく、これにより、セパレータにおける非水電解液の保持量を確保してイオン透過性を良好にすることができる。また、セパレータの強度確保と電気化学素子の内部短絡防止の観点から、セパレータの空孔率は 70% 以下であることが好ましい。なお、樹脂（B）を非水電解液に溶解させた後に乾燥させた状態でのセパレータの空孔率 $P(\%)$ は、セパレータの厚み、面積あたりの質量、構成成分の密度から、下記（2）式を用いて各成分 i についての総和を求めることにより計算できる。

20

$$P = 100 - (\sum a_i / \rho_i) \times (m / t) \quad (2)$$

ここで、前記式中、 a_i ：質量%で表した成分 i の比率、 ρ_i ：成分 i の密度（ g/cm^3 ）、 m ：セパレータの単位面積あたりの質量（ g/cm^2 ）、 t ：セパレータの厚み（ cm ）である。

【 0 0 4 8 】

また、本発明のフィルムから形成されるセパレータは、JIS P 8117に準拠した方法で行われ、 $0.879\text{g}/\text{mm}^2$ の圧力で 100mm の空気が膜を透過する秒数で示されるガーレー値が、樹脂（B）を非水電解液に溶解させた後に乾燥させた状態で、 $10\sim300\text{sec}$ であることが望ましい。ガーレー値が大きすぎると、イオン透過性が小さくなり、小さすぎると、セパレータの強度が小さくなることがある。さらに、フィルムから形成されるセパレータの強度としては、直径 1mm のニードルを用いた突き刺し強度で 50g 以上であることが望ましい。かかる突き刺し強度が小さすぎると、リチウムのデンドライト結晶が発生した場合に、セパレータの突き破れによる短絡が発生する場合がある。前記の構成のフィルムとすることにより、前記のガーレー値や突き刺し強度を有するセパレータを得ることができる。

30

【 0 0 4 9 】

なお、非水電解質電池などの電気化学素子においては、シート状の正極とシート状の負極とを前記フィルムを介して積層し、渦巻状に巻回した巻回電極体を使用する場合があるが、このような素子においては、巻回に伴ってフィルムが屈曲するため、形成されるセパレータに割れが発生する虞がある。かかる場合には、セパレータ形成用フィルムの組成が前記好適値であれば、割れがより生じ難く、リチウムデンドライトの貫通をより良好に防止することができ、より信頼性の高い電気化学素子を構成できるようになる。

40

【 0 0 5 0 】

本発明のセパレータ形成用フィルムの製造方法としては、例えば、下記の（a）または（b）の方法を採用できる。製造方法（a）は、繊維状物から構成されるシート状物の表面に、フィルムを形成するための、樹脂（A）、樹脂（B）、並びに必要なに応じて無機微粒子およびシャットダウン樹脂を含む組成物（スラリーなどの液状組成物など）を塗布した後、所定の温度で乾燥してセパレータとする方法である。

50

【 0 0 5 1 】

繊維状物から構成される不織布としては、前記例示の繊維状物から構成される不織布であるが、紙、PP不織布、ポリエステル不織布（PET不織布、PEN不織布、PBT不織布など）、PAN不織布などの不織布が好適である。

【 0 0 5 2 】

フィルム形成用の前記組成物は、樹脂（A）、樹脂（B）、並びに必要に応じて無機酸化物やシャットダウン樹脂を含有し、これらを溶媒（分散媒を含む。以下同じ。）に分散させたものである。なお、樹脂については溶媒に溶解させることもできる。フィルム形成用組成物に用いられる溶媒は、樹脂を均一に溶解または分散したり、無機酸化物を均一に分散できるものであればよいが、例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素；テトラヒドロフランなどのフラン類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ジメチルスルホキシド（DMSO）；など、一般に有機溶媒が好適に用いられる。なお、これらの溶媒に、界面張力を制御する目的で、アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコールなど）、または、モノメチルアセテートなどの各種プロピレンオキサイド系グリコールエーテルなどを適宜添加してもよい。また、樹脂が水溶性である場合、エマルジョンとして使用する場合などでは、水を溶媒としてもよく、この際にもアルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど）を適宜加えて界面張力を制御することもできる。

10

【 0 0 5 3 】

フィルム形成用組成物は、樹脂（A）、樹脂（B）、無機酸化物、シャットダウン樹脂を含む固形分含量を、例えば10～50質量%とすることが好ましい。

20

【 0 0 5 4 】

セパレータ形成用フィルムの製造方法（b）は、前記のフィルム形成用組成物に、更に必要に応じて繊維状物を含有させ、これを微多孔膜や金属箔などの基板上に塗布し、所定の温度で乾燥した後に、必要に応じて前記基板から剥離する方法である。この製造方法（b）の場合、前記基板を電気化学素子の電極（正極または負極）とすることで、セパレータ形成用フィルムと電極とを一体化した構成とすることもでき、この一体化物を用いることで、セパレータと電極との一体化物を有する電気化学素子を構成できる。製造方法（b）で使用するフィルム形成用組成物は、繊維状物などを含めた固形分含量が、例えば10～50質量%であることが好ましい。

30

【 0 0 5 5 】

フィルム形成用組成物の塗布方法としては、ブレードコーター、ロールコーター、ダイコーター、スプレーコーターなどの従来から知られている塗布装置を用いて前記基材表面に塗布する方法を採用することが望ましい。

【 0 0 5 6 】

ただし、本発明のセパレータ形成用フィルムは、前記の製造方法で製造されたものに限定される訳ではなく、他の方法で製造しても構わない。

【 0 0 5 7 】

本発明の電気化学素子は、特に限定されるものではなく、非水電解液を用いる非水電解液電池（一次電池および二次電池）の他、スーパーキャパシタなど、高温での安全性が要求される用途であれば好ましく適用できる。すなわち、本発明の電気化学素子は、本発明のセパレータ形成用フィルムより形成されたセパレータを有していれば、その他の構成、構造については特に制限はなく、従来から知られている非水電解液を有する各種電気化学素子（非水電解液二次電池、非水電解液一次電池、スーパーキャパシタなど）が備えている各種構成、構造を採用することができる。

40

【 0 0 5 8 】

以下、一例として、非水電解液二次電池への適用について詳述する。非水電解液二次電池の形態としては、スチール缶やアルミニウム缶などを外装缶として使用した筒形（角筒形や円筒形など）などが挙げられる。また、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体としたソフトパッケージ電池とすることもできる。

50

【0059】

正極としては、従来から知られている非水電解質二次電池に用いられている正極、すなわち、 Li イオンを吸蔵放出可能な活物質を含有する正極であれば特に制限はない。例えば、活物質として、 $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2$ ($-0.1 < x < 0.1$ 、 $\text{M} : \text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 Al 、 Mg など)で表される層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物、 LiMn_2O_4 やその元素の一部を他元素で置換したスピネル構造のリチウムマンガン酸化物、 LiMPO_4 ($\text{M} : \text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 Fe など)で表されるオリビン型化合物などを用いることが可能である。前記層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 や $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.1 > x > 0.3$ 、 $0.01 > y > 0.2$)などのほか、少なくとも Co 、 Ni および Mn を含む酸化物($\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{5/12}\text{Ni}_{5/12}\text{Co}_{1/6}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ など)などを例示することができる。

10

【0060】

導電助剤としては、カーボンブラックなどの炭素材料が用いられ、バインダとしては、 PVDF などのフッ素樹脂が用いられ、これらの材料と活物質とが混合された正極合剤により正極活物質含有層が、例えば集電体表面に形成される。

【0061】

また、正極の集電体としては、アルミニウムなどの金属の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、厚みが $10 \sim 30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔が好適に用いられる。

20

【0062】

正極側のリード部は、通常、正極作製時に、集電体の一部に正極活物質含有層を形成せずに集電体の露出部を残し、そこをリード部とすることによって設けられる。ただし、リード部は必ずしも当初から集電体と一体化されたものであることは要求されず、集電体にアルミニウム製の箔などを後から接続することによって設けてもよい。

【0063】

負極としては、従来から知られている非水電解質二次電池に用いられている負極、すなわち、 Li イオンを吸蔵放出可能な活物質を含有する負極であれば特に制限はない。例えば、活物質として、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ(MCMCB)、炭素繊維などの、リチウムを吸蔵、放出可能な炭素系材料の1種または2種以上の混合物が用いられる。また、 Si 、 Sn 、 Ge 、 Bi 、 Sb 、 In などの元素およびその合金、リチウム含有窒化物、または酸化物などのリチウム金属に近い低電圧で充放電できる化合物、もしくはリチウム金属やリチウム/アルミニウム合金も負極活物質として用いることができる。これらの負極活物質に導電助剤(カーボンブラックなどの炭素材料など)や PVDF などのバインダなどを適宜添加した負極合剤を、集電体を芯材として成形体(負極活物質含有層)に仕上げたもの、または、前記の各種合金やリチウム金属の箔を単独、もしくは集電体表面に積層したものなどが用いられる。

30

【0064】

負極に集電体を用いる場合には、集電体としては、銅製やニッケル製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、銅箔が用いられる。この負極集電体は、高エネルギー密度の電池を得るために負極全体の厚みを薄くする場合、厚みの上限は $30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、下限は $5 \mu\text{m}$ であることが望ましい。また、負極側のリード部は、正極側のリード部と同様にして形成すればよい。

40

【0065】

電極は、前記の正極と前記の負極とを、本発明のセパレータ形成用フィルムを介して積層した積層電極体や、更にこれを巻回した巻回電極体の形態で用いることができる。なお、角形(角筒形)の外装缶や、ラミネートフィルム外装体を有する電池において、巻回電極体を使用する場合には、例えば、横断面が扁平状の巻回電極体を用いられる。

【0066】

50

非水電解液としては、リチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液が用いられる。リチウム塩としては、溶媒中で解離して Li^+ イオンを形成し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こしにくいものであれば特に制限は無い。例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 などの無機リチウム塩、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3(n \geq 2)$ 、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ 〔ここで Rf はフルオロアルキル基〕などの有機リチウム塩などを用いることができる。

【0067】

非水電解液に用いる有機溶媒としては、前記のリチウム塩を溶解し、電池として使用される電圧範囲で分解などの副反応を起こさないものであれば特に限定されない。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート；プロピオン酸メチルなどの鎖状エステル； γ -ブチロラクトンなどの環状エステル；ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1,3-ジオキソラン、ジグリム、トリグリム、テトラグリムなどの鎖状エーテル；ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル；アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリルなどのニトリル類；エチレングリコールサルファイトなどの亜硫酸エステル類；などが挙げられ、これらは2種以上混合して用いることもできる。なお、より良好な特性の電池とするためには、エチレンカーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒など、高い導電率を得ることができる組み合わせで用いることが望ましい。また、これらの非水電解液に安全性や充放電サイクル性、高温貯蔵性といった特性を向上させる目的で、ビニレンカーボネート類、1,3-プロパンサルトン、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキサン、ピフェニル、フルオロベンゼン、 t -ブチルベンゼンなどの添加剤を適宜加えることもできる。

【0068】

このリチウム塩の非水電解液中の濃度としては、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ とすることが好ましく、 $0.9 \sim 1.3 \text{ mol/L}$ とすることがより好ましい。

【0069】

本発明の電気化学素子は、各種電子機器の電源用途など、従来から知られている電気化学素子と同様の用途に用いることができる。

【実施例】

【0070】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではない。

【0071】

実施例 1

<セパレータ形成用フィルムの作製>

樹脂(A)として、架橋したSBR(耐熱温度 210°C 、膨潤度 34% 、比重 0.95 g/cm^3)のラテックス(固形分比率 40% 質量%)： 100 g と、樹脂(B)としてPMMA(比重 1.2 g/cm^3)のエマルジョン(固形分比率 30% 質量%、PMMAの平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$)： 170 g と、無機微粒子として粒状ベーマイト(一次粒子の平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ 、二次粒子の平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ 、比重 3.0 g/cm^3)： 250 g と、シャットダウン樹脂としてPE粉末の水分散液(PEの融点 125°C 、PE粉末の平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 、固形分比率 40% 質量%)： 100 g と、水： 200 g とを容器に入れ、スリーワンモーターで1時間攪拌して分散させ、均一なスラリー(フィルム形成用スラリー)とした。このスラリー中に、厚みが $16 \mu\text{m}$ のPET製不織布を通し、引き上げ塗布によりスラリーを塗布した後、所定の間隔を有するギャップの間を通し、その後乾燥して、厚みが $20 \mu\text{m}$ のセパレータ形成用フィルムを得た。なお、得られたセパレータ形成用フィルムの構成成分(PET不織布を除く)の全体積中における樹脂(A)の体積比率は、 20

体積%であった。

【0072】

< 正極の作製 >

正極活物質である LiCoO_2 : 90 質量部、導電助剤であるアセチレンブラック : 7 質量部、およびバインダである P V D F : 3 質量部を、N M P を分散媒として均一になるように混合して、正極合剤含有ペーストを調製した。このペーストを、集電体となる厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に、塗布長が表面 280 mm 、裏面 210 mm になるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、全厚が $150 \mu\text{m}$ になるように正極合剤層の厚みを調整し、幅が 43 mm になるようにスリットして正極を得た。この正極の集電体の露出部に、タブ付けを行った。

10

【0073】

< 負極の作製 >

負極活物質である黒鉛 : 95 質量部と、バインダである P V D F : 5 質量部とを、N M P を溶剤として均一になるように混合して負極合剤含有ペーストを調製した。この負極合剤含有ペーストを、銅箔からなる厚さ $10 \mu\text{m}$ の集電体の両面に、塗布長が表面 290 mm 、裏面 230 mm になるように間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って全厚が $142 \mu\text{m}$ になるように負極合剤層の厚みを調整し、幅 45 mm になるようにスリットして負極を得た。更にこの負極の銅箔の露出部にタブを溶接してリード部を形成した。

【0074】

< 電池の組み立て >

20

前記のようにして得た正極と負極とを、前記のセパレータ形成用フィルムを介在させつつ重ね、渦巻状に巻回して巻回電極体を作製した。得られた巻回電極体を押しつぶして扁平状にし、厚み 4 mm 、高さ 50 mm 、幅 34 mm のアルミニウム製外装缶に入れ、電解液（エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比で 1 対 2 に混合した溶媒に LiPF_6 を濃度 1.2 mol/L で溶解したもの）を注入した後に封止を行って、図 1 に示す構造で、図 2 に示す外観の非水電解液二次電池を作製した。

【0075】

ここで図 1 および図 2 に示す電池について説明すると、図 1 の (a) は平面図、(b) はその部分断面図であって、図 1 (b) に示すように、正極 1 と負極 2 は前記のようにセパレータ [非水電解液と接触したセパレータ形成用フィルムから樹脂 (B) が非水電解液中に溶解して形成されたセパレータ] 3 を介して渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状の巻回電極体 6 として、角筒形の外装缶 4 に非水電解液と共に収容されている。ただし、図 1 では、煩雑化を避けるため、正極 1 や負極 2 の作製にあたって使用した集電体としての金属箔や電解液などは図示していない。

30

【0076】

外装缶 4 はアルミニウム製で電池の外装体を構成するものであり、この外装缶 4 は正極端子を兼ねている。そして、外装缶 4 の底部には P E シートからなる絶縁体 5 が配置され、正極 1、負極 2 およびセパレータ 3 からなる扁平状巻回電極体 6 からは、正極 1 および負極 2 のそれぞれ一端に接続された正極リード体 7 と負極リード体 8 が引き出されている。また、外装缶 4 の開口部を封口するアルミニウム合金製の封口用蓋板 9 には P P 製の絶縁パッキング 10 を介してステンレス鋼製の端子 11 が取り付けられ、この端子 11 には絶縁体 12 を介してステンレス鋼製のリード板 13 が取り付けられている。

40

【0077】

そして、この蓋板 9 は外装缶 4 の開口部に挿入され、両者の接合部を溶接することによって、外装缶 4 の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。また、図 1 の電池では、蓋板 9 に非水電解液注入口 14 が設けられており、この非水電解液注入口 14 には、封止部材が挿入された状態で、例えばレーザー溶接などにより溶接封止されて、電池の密閉性が確保されている（従って、図 1 および図 2 の電池では、実際には、非水電解液注入口 14 は、非水電解液注入口と封止部材であるが、説明を容易にするために、非水電解液注入口 14 として示している）。更に、蓋板 9 には、電池の温度が上昇した際に内部のガス

50

を外部に排出する機構として、開裂ベント 15 が設けられている。

【0078】

この実施例 1 の電池では、正極リード体 7 を蓋板 9 に直接溶接することによって外装缶 5 と蓋板 9 とが正極端子として機能し、負極リード体 8 をリード板 13 に溶接し、そのリード板 13 を介して負極リード体 8 と端子 11 とを導通させることによって端子 11 が負極端子として機能するようになっているが、外装缶 4 の材質などによっては、その正負が逆になる場合もある。

【0079】

図 2 は前記図 1 に示す電池の外観を模式的に示す斜視図であり、この図 2 は前記電池が角形電池であることを示すことを目的として図示されたものであって、この図 1 では電池を概略的に示しており、電池の構成部材のうち特定のものしか図示していない。また、図 1 においても、電極体の内周側の部分は断面にしていない。

10

【0080】

実施例 2

樹脂 (B) である PMMA のエマルジョンの量を 255 g に変更し、更に、無機微粒子を板状ペーナイト (平均粒径 $1\mu\text{m}$ 、アスペクト比 10、比重 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$) : 125 g とした以外は、実施例 1 と同様にしてセパレータ形成用フィルムを作製し、このセパレータ形成用フィルムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製した。なお、得られたセパレータ形成用フィルムの構成成分 (PET 不織布を除く) の全体積中における樹脂 (A) の体積比率は、22 体積%であった。

20

【0081】

実施例 3

無機微粒子をシリカ微粒子 (平均粒径 $1\mu\text{m}$ 、比重 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$) : 94 g とした以外は、実施例 1 と同様にしてセパレータ形成用フィルムを作製し、このセパレータ形成用フィルムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製した。なお、得られたセパレータ形成用フィルムの構成成分 (PET 不織布を除く) の全体積中における樹脂 (A) の体積比率は、25 体積%であった。

【0082】

実施例 4

樹脂 (B) を PEG (分子量 10000、比重 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$) : 42 g とした以外は、実施例 1 と同様にしてセパレータ形成用フィルムを作製し、このセパレータ形成用フィルムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製した。なお、得られたセパレータ形成用フィルムの構成成分 (PET 不織布を除く) の全体積中における樹脂 (A) の体積比率は、21 体積%であった。

30

【0083】

実施例 5

樹脂 (A) として PSF (耐熱温度 250、膨潤度 55%、比重 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$) : 100 g と、樹脂 (B) として PMMA (比重 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$) : 100 g とを、溶媒である DMSO : 1 kg と共に容器に入れ、均一になるまで室温にて攪拌した。ここに、シャットダウン樹脂として架橋した PMMA の微粒子 (熱膨潤性樹脂の微粒子、平均粒径 $1\mu\text{m}$) : 100 g とを加え、ディスパーで、2800 rpm の条件で 3 時間攪拌して分散させ、フィルム形成用の均一なスラリーを調製した。このスラリーを、厚み $100\mu\text{m}$ の PET フィルム上にギャップ $120\mu\text{m}$ のアプリケーションで塗布した後乾燥させ、得られたフィルムを PET フィルムから剥がして、厚みが $20\mu\text{m}$ のセパレータ形成用フィルムを作製した。

40

【0084】

前記のセパレータ形成用フィルムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製した。なお、得られたセパレータ形成用フィルムの構成成分の全体積中における樹脂 (A) の体積比率は、33 体積%であった。

【0085】

50

実施例 6

樹脂 (A) として、実施例 5 で使用したのと同じ P S F : 1 0 0 g と、樹脂 (B) として P P C (比重 1.3 g/cm^3 、平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$) : 1 0 5 g とを、溶媒である D M S O : 1 k g と共に容器に入れ、均一になるまで室温にて攪拌して、フィルム形成用のスラリーを調製した。このスラリーを、厚み $100 \mu\text{m}$ の P E T フィルム上にギャップ $120 \mu\text{m}$ のアプリケーターで塗布した後乾燥させ、得られたフィルムを P E T フィルムから剥がして、厚みが $20 \mu\text{m}$ のセパレータ形成用フィルムを作製した。

【 0 0 8 6 】

前記のセパレータ形成用フィルムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製した。なお、得られたセパレータ形成用フィルムの構成成分の全体積における樹脂 (A) の体積比率は、51 体積 % であった。

【 0 0 8 7 】

比較例 1

市販の P E 製微多孔膜 (厚み $20 \mu\text{m}$) をセパレータとして用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【 0 0 8 8 】

比較例 2

樹脂 (B) を使用しなかった以外は実施例 1 と同様にしてセパレータ形成用フィルムを作製し、このセパレータ形成用フィルムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【 0 0 8 9 】

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 2 のセパレータ形成用フィルム (比較例 1 はセパレータ) の構成を表 1 にまとめている。

【 0 0 9 0 】

【 表 1 】

	セパレータの構成					
	樹脂(A) の種類	樹脂(B)		無機微粒子		シャットダウン樹脂
		種類	樹脂(A)に対する体積比率	種類	樹脂(A)に対する体積比率	
実施例1	SBR	PMMA	1	粒状ベーマイト	2	PE
実施例2	SBR	PMMA	1.5	板状ベーマイト	1	PE
実施例3	SBR	PMMA	1	シリカ	2	PE
実施例4	SBR	PEG	1	粒状ベーマイト	2	PE
実施例5	PSF	PMMA	1	—	—	架橋した PMMA
実施例6	PSF	PPC	1	—	—	—
比較例1	—	—	—	—	—	PE
比較例2	SBR	—	—	粒状ベーマイト	2	PE

【 0 0 9 1 】

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 2 の非水電解液二次電池について、下記の充放電テストおよび昇温試験を行った。これらの結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 2 】

< 充放電テスト >

実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 2 の非水電解液二次電池について、0.2 C の電流で 4.2 V まで定電流充電し、その後 4.2 V での定電圧充電を行った。なお、総充電時間は、8 時間とした。なお、定電圧充電終わった時の電流が 0.02 C 以下にならなかった電池には微短絡が発生したと判断した。微短絡が発生していないと判断した電池について、内部抵抗を測定してから、0.2 C の電流で 3 V まで定電流放電した。次に、放電後の各電池について、前記と同じ充電条件で充電し、1 C の電流で 3 V まで定電流放電した。各電池について、前記の 0.2 C での放電での放電容量に対する前記の 1 C の放電での放電容量の比を百分率で表して、各電池の負荷特性の指標とした。

【 0 0 9 3 】

10

< 昇温試験 >

前記の充電テスト終了後の各電池について、前記と同じ条件で充電した後に恒温槽に入れ、30 から 150 まで毎分 1 の割合で温度上昇させて加熱し、電池の内部抵抗の温度変化を求めた。そして、抵抗値が 30 の値の 5 倍以上に上昇した時の温度を、そのセパレータのシャットダウン温度とした。次に、電池の温度が 150 に到達した後で、恒温槽の温度を 150 で 2 時間保持し、電池の様子と最高到達温度とを記録した。

【 0 0 9 4 】

【表 2】

	微短絡 の発生	内部抵抗 (mΩ)	負荷特性 (%)	昇温試験	
				シャットダウン 温度 (°C)	最高到達 温度 (°C)
実施例1	無し	44	95.3	125	155
実施例2	無し	41	97.1	125	158
実施例3	無し	42	96.5	125	163
実施例4	無し	45	94.7	125	156
実施例5	無し	49	91.7	105	160
実施例6	無し	46	93.8	—	165
比較例1	無し	40	97.5	125	>200
比較例2	無し	57	72	125	154

20

30

【 0 0 9 5 】

表 2 に示すように、比較例 1 の電池はシャットダウンするが、150 で放置すると、セパレータのメルトダウンによる短絡が発生し、電池の温度が 200 を越えた。比較例 2 の電池は、昇温試験時の最高到達温度が低いが、負荷特性が劣っている。それは樹脂 (A) と無機微粒子とを用いて構成したセパレータ形成用フィルムを使用することで、セパレータの耐熱性は確保できたが、樹脂 (B) を使用しなかったため、セパレータの空孔率が低く、イオン導電性が低いためである。

40

【 0 0 9 6 】

一方、実施例 1 ～ 6 の電池では、耐熱性の高い樹脂 (A) と非水電解液に溶解し得る樹脂 (B) とを併用し、更に、必要に応じて無機微粒子を添加し、且つその組成を前記の好適組成にしたセパレータ形成用フィルムを使用することで、十分な耐熱性と柔軟性を有しつつ、樹脂 (B) の溶解によって良好な空孔率を確保でき、高いイオン導電性を保持し得るセパレータを形成できている。そのため、実施例 1 ～ 6 の電池では、充電時に微短絡が発生せず、信頼性が良好であり、また、優れた負荷特性を確保しながら、昇温試験時に

50

いて熱暴走が抑えられている。

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図1】本発明の電池の一例を示す模式図であり、(a)平面図、(b)断面図である。

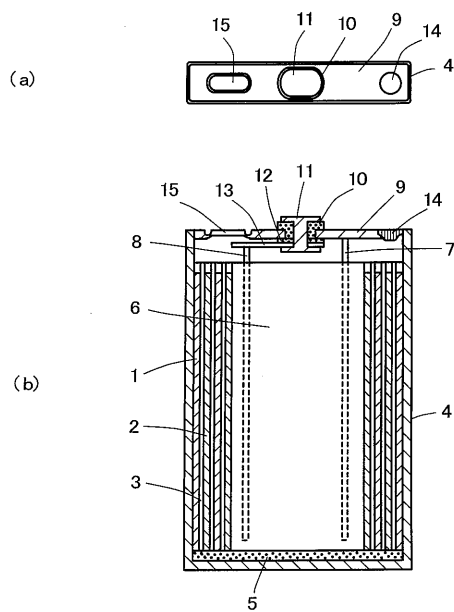
【図2】図1の斜視図である。

【符号の説明】

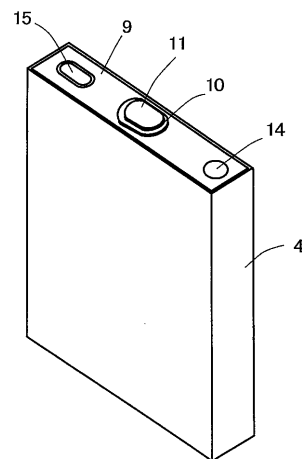
【0098】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 児島 映理

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

Fターム(参考) 5E078 CA06 CA07 CA08 CA09 CA20

5H021 CC01 CC03 EE06 EE08 EE11 EE22 EE27 HH01 HH06

5H029 AJ12 AJ14 AK03 AL02 AL07 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07

BJ02 BJ14 BJ27 CJ02 CJ03 CJ05 CJ07 DJ04 DJ15 DJ16

EJ05 EJ12 HJ07 HJ14