

(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2014-5568

(P2014-5568A)

(43) 公開日 平成26年1月16日(2014.1.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO4H 1/4382 (2012.01)	DO4H 1/4382	4L045
DO4H 1/728 (2012.01)	DO4H 1/728	4L047
HO1M 2/16 (2006.01)	HO1M 2/16 P	5E078
HO1G 11/52 (2013.01)	HO1M 2/16 N	5HO21
DO1D 5/04 (2006.01)	HO1M 2/16 L	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-142154 (P2012-142154)
 (22) 出願日 平成24年6月25日 (2012.6.25)

(71) 出願人 000003001
 帝人株式会社
 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
 (74) 代理人 100169085
 弁理士 為山 太郎
 (72) 発明者 出井 丈也
 大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内
 Fターム(参考) 4L045 AA01 AA08 BA34 BA60 CA19
 CB40 DA60
 4L047 AA14 AA16 AA17 AA21 AA23
 AA25 AA26 AB08 BA10 CA10
 CB08 CC12 EA22
 5E078 AA06 AA10 AB01 CA02 CA08
 CA09 CA17 CA19
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細繊維構造体

(57) 【要約】

【課題】低いイオン抵抗を有し、自動車や電気機器等の振動等が加わるような環境で使用しても、内部の部材が破損したり、ずれたりし難く、これをセパレータや絶縁材として用い、性能低下や故障が少ないバッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等が得られる微細繊維構造体を提供する。

【解決手段】平均直径が50~3000nmの高分子微細繊維からなる多孔性微細繊維層を含んでなる微細繊維構造体であって、該微細繊維構造体のシャルピー衝撃試験法による衝撃吸収値が300kJ/m²以上であり、多孔性微細繊維層における、平均細孔径が0.01~15μm、厚さが0.0025~0.3mm、多孔度が20~90%、坪量が1~90g/m²、フラジール通気度が46m³/分/m²未満、およびマクミラン数が2~15であることを特徴とする微細繊維構造体とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

平均直径が 50 ~ 3000 nm の高分子微細繊維からなる多孔性微細繊維層を含んでなる微細繊維構造体であって、該微細繊維構造体の下記方法により測定される衝撃吸収値が 300 kJ/m² 以上であり、多孔性微細繊維層における、平均細孔径が 0.01 ~ 15 μm、厚さが 0.0025 ~ 0.3 mm、多孔度が 20 ~ 90%、坪量が 1 ~ 90 g/m²、フラジール通気度が 46 m³/分/m² 未満、およびマクミラン数が 2 ~ 15 であることを特徴とする微細繊維構造体。

< 衝撃吸収値 >

JIS K 7111-1 (2006) (ノッチなしシャルピー衝撃強さ) に準じ測定を行う。この際、試験片は、微細繊維構造体から切り出した 100 mm x 15 mm の試験片を用い、これを振り子の打撃刃が該試験片の面にあたるようにして、該試験片に弛みが生じないように張力をかけて、試験片支持台にセロハンテープ (ニチバン株式会社製、エルパック (登録商標) エス LP-18S) で設置する。また、振り子は 2 J タイプを使用する。

10

【請求項 2】

高分子微細繊維が、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン、ポリメチルペンテン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセチル、ポリウレタン、芳香族ポリアミド、ならびにこれらのブレンド、混合物およびコポリマーよりなる群から選択されるポリマーを含んでなる請求項 1 に記載の微細繊維構造体。

20

【請求項 3】

高分子微細繊維を構成するポリマーが架橋されている請求項 1 または 2 に記載の微細繊維構造体。

【請求項 4】

微細繊維構造体が多層多孔性微細繊維層からなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の微細繊維構造体。

【請求項 5】

微細繊維構造体が、異なるポリマーからなる多孔性微細繊維層を 2 層以上積層してなる多層多孔性微細繊維層を含んでなる請求項 4 に記載の微細繊維構造体。

30

【請求項 6】

微細繊維構造体が、厚さ、坪量、平均細孔径、平均直径、多孔度、フラジール通気度、イオン抵抗、および引張強度のうち少なくとも 1 つが異なる多孔性微細繊維層を 2 層以上積層してなる多層多孔性微細繊維層を含んでなる請求項 4 に記載の微細繊維構造体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の微細繊維構造体をセパレータまたは絶縁材として含むバッテリー。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の微細繊維構造体をセパレータまたは絶縁材として含む電気二重層キャパシタ。

40

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の微細繊維構造体をセパレータまたは絶縁材として含むコンデンサ。

【請求項 10】

バッテリーが、リチウムバッテリー、リチウムイオンバッテリー、またはリチウムイオンゲルポリマーバッテリーである請求項 7 に記載のバッテリー。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

50

【0001】

本発明は、高分子微細繊維からなる多孔性微細繊維層を含んでなる微細繊維構造体に関し、詳細には、リチウムバッテリー、アルカリバッテリー等のバッテリーや、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等のセパレータや絶縁材に好適に用いることができる微細繊維構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

バッテリーは、アノードおよびカソード間の電気接続または短絡を防ぐためにアノードおよびカソードの間に位置されたセパレータを含む。短絡は、導電性粒子がセパレータを橋絡したときまたはセパレータが電極の接触を許容するまでに劣化したときに発生する。まれに、バッテリー短絡が一斉に生じることもあるが、むしろ、経時的な「ソフトショート」と呼ばれるきわめて小さい導回路の蓄積によって生じる。「デンドライトショート」は、例えば、アルカリバッテリーの場合には亜鉛酸塩、またはリチウムバッテリーの場合にはリチウム金属といった析出物を含んでなるデンドライトがバッテリーの一方の電極に形成されると共に、セパレータを介して他方の電極に成長して、アノードおよびカソード間に電気接続をもたらす状態を指す。

10

【0003】

一次アルカリバッテリーは、一般的にはカソード(cathode)、アノード(anode)、カソードおよびアノードの間に配設されたセパレータ、およびアルカリ性電解質溶液を有する。カソードは、典型的には、 MnO_2 、炭素粒子およびバインダから形成される。アノードは、亜鉛粒子を含むゲルから形成されることが可能である。バッテリー全体に分散された電解質溶液は、最も一般的には、30~40%水酸化カリウムを含有する水溶液である。アルカリバッテリーにおいて用いられるバッテリーセパレータは、一定の性能要求を有する。例えば、このようなセパレータは、強アルカリ性電解質(例えば30~40% KOH)の存在下において安定である必要がある。耐アルカリ薬品性の欠如は、機械的完全性の損失による電極間の内部短絡をもたらす可能性がある。良好な電解質吸収もまた必要であり、セパレータは、セルの電気化学反応のために必要な電解質溶液に十分に含浸されることを意味する。セパレータの他の要求は、セパレータを貫通して短絡を生じさせる可能性がある、セル中における電気化学反応により形成される導電性酸化亜鉛の成長するデンドライトに対するバリアであることである。セパレータはまた、電極間のイオンの移動を許容しなければならず、換言すると、セパレータは、イオン流に対して低い抵抗を示すべきである。

20

30

【0004】

二次アルカリ亜鉛-MnO₂バッテリーは、類似のアノード、カソードおよび一次アルカリバッテリーとしての電解質を有する。一定の添加剤(例えばBi₂O₃、BaSO₄、有機抑制剤等)が、度々、アノードおよびカソードに添加されて、バッテリーが放電した後に充電可能であるよう可逆性を向上すると共に、亜鉛腐食を低減させる。充電および放電中に、添加剤のいくつかは電解質中に溶解して、他の電極に移動することが可能である。良好なデンドライトバリア特性を有するセパレータの使用は、亜鉛-MnO₂二次バッテリーのサイクル寿命の延長化を助けるであろう。

40

【0005】

アルカリバッテリーのためのバッテリーセパレータは、従来、良好な(低い)イオン抵抗を有するが、成長するデンドライトに対する比較的劣ったバリア(本願明細書において「デンドライトバリア」としても称される)を有する大きな孔を有する厚い、多層化不織布、または良好なデンドライトバリアを有するが、きわめて高いイオン抵抗を有するきわめて小さい孔をその上に有する微孔質メンブランを備えた多層化不織布のいずれかである。デンドライトバリアおよびイオン抵抗の改善されたバランスを有するセパレータを備えるアルカリバッテリーを有することが望ましい。

【0006】

特許文献1は、少なくとも1つの不織層および、セロファン、ポリビニルアルコール、

50

ポリスルホン、グラフト化ポリプロピレンまたはポリアミド製の微孔質層であり得るデンドライトシートを低減させる層を含む複合体バッテリーセパレータを開示する。複合体セパレータの厚さは約8.3ミルである。バッテリーセパレータは、1kHzで、40%水酸化カリウム(KOH)電解質溶液中に計測されたときに、90ミリオーム・cm²未満のイオン抵抗を有する。微孔質層は、空気に対してきわめて高いレベルのバリアを有する混合ことが望ましいが、高いイオン抵抗、劣った電解質濡れ性、および劣った電解質吸収特性を有することは望ましくない。

【0007】

特許文献2は、厚さを低減させると共にアルカリバッテリーにおいて用いられるためのバッテリーセパレータのバリア特性を向上させるための、1.0デニール以上を有するセルロース繊維と組み合わせ、0.8デニール以下を有するPVA繊維の使用を開示する。しかし、セルロース繊維の繊維度がこれより低減されると、より高い表面積繊維は、より速い劣化速度をもたらすこととなる。

10

【0008】

リチウムバッテリーは、リチウム一次バッテリー、リチウムイオン二次バッテリーおよびリチウムイオンゲルポリマーバッテリーの3つの一般的なカテゴリーに属する。リチウム一次バッテリーは、各々リチウムをアノードとして用いるがカソード材料および電解質が異なる、多くの異なるタイプのバッテリー化学を用いる。リチウムマンガンオキサイドまたはLi-MnO₂セルにおいては、リチウムがアノードとして用いられると共にMnO₂がカソード材料として用いられ；電解質が、プロピレンカーボネートおよび1,2-ジメトキシエタンなどの混合有機溶剤中にリチウム塩を含有する。硫化鉄リチウムまたはLi/FeS₂バッテリーは、リチウムをアノードとして、二硫化鉄をカソードとして、および有機溶剤ブレンド中のヨウ化リチウムを電解質として用いる。リチウムイオン二次バッテリーは、リチウム挿入炭素をアノードとして、リチウム金属酸化物(例えばLiCoO₂)をカソードとしておよび1Mリチウムヘキサフルオロリン酸(LiPF₆)との有機溶剤のブレンドを電解質として用いる。リチウムイオンゲルポリマーバッテリーは、同様のアノードおよびカソード材料をリチウムイオン二次バッテリーとして用いる。液体有機電解質が高分子セパレータとのゲルを形成し、これが、セパレータおよび電極間の良好な結合の提供を補助する。ゲル電解質のイオン抵抗は液体電解質のものより高いが、ゲル電解質は、安全性および形成要件(すなわち、異なる形状およびサイズにバッテリーを形成する可能性)に関していくつかの利点を提供する。

20

30

【0009】

特許文献3は、リチウム二次バッテリー中のバッテリーセパレータとして用いるための極微細繊維状多孔性ポリマーセパレータフィルムを開示し、このセパレータフィルムは、1~100μmの厚さを有する。セパレータフィルムは、1~3000nmの間の直径を有する、高分子溶融物または高分子溶液を電界紡糸することにより形成された微細繊維から形成される。

【0010】

近年において、電子機器の小型化により、バッテリーは、従来のバッテリー性能を犠牲にすることなく小型化されなければならない。アルカリバッテリーにおいてセパレータとして簡便に用いられる不織材料は大径繊維を有し、それ故、薄いセパレータを達成することが困難となっている。このような不織布はまた、例えば約15~約35μmの間の大きな孔を有する。アノードおよびカソードの粒子は、大きな孔を通して相互に移動して、内部短絡を生じさせ得る。大きな孔径を補うと共に、セパレータのデンドライトバリアを向上させる(すなわち、短絡からの保護)ために、より厚いセパレータが多層を用いて形成されている。しかしながら、こうした厚いセパレータは、より高いイオン抵抗をもたらすため、バッテリー性能の観点からは好ましくなく、また、電子機器において有用であるコインセルおよび他の小型バッテリー等に用いる際は、セパレータが厚いため設計上の制約を受けるか、用途が限られることになる。従って、より高いエネルギー密度を有するバッテリーや、電気二重層キャパシタ、コンデンサとするためには、より薄いセパレータを有

40

50

することが望ましいが、従来のセパレータを単に薄くした場合には、十分なデンドライトバリアが得られない。よって、薄く形成することが可能であり、バリア特性を犠牲にすることなく低いイオン抵抗を有するセパレータを有することが望ましい。

【0011】

一方で、上記のようにより薄いセパレータを使用したバッテリーを、自動車や電気機器等の振動が加わるような環境で使用した場合に、バッテリー性能低下や故障が起きることが分かった。また、電気二重層キャパシタやコンデンサでも同様の問題があることが分かった。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0012】

【特許文献1】国際公開第99/53555号パンフレット

【特許文献2】米国特許第4,746,586号明細書

【特許文献3】国際公開第01/89022号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は上記背景技術に鑑みなされたもので、その目的は、低いイオン抵抗を有し、自動車や電気機器等の振動等が加わるような環境で使用しても、内部の部材が破損したり、ずれたりし難く、これをセパレータや絶縁材として用い、性能低下や故障が少ないバッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等が得られる微細繊維構造体を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者が検討した結果、微細繊維からなる微細繊維構造体は、より薄いセパレータや絶縁材とすることができる反面、これを自動車や電気機器等のバッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサに用い、振動等が加わるような環境で使用した場合、内部の部材が破損したり、ずれたりすることがあり、これがバッテリー性能低下や故障の原因となることを究明し、さらに検討を重ねた結果、次の構成によりかかる課題を解決できることを見出した。

30

【0015】

かくして本発明によれば、平均直径が50～3000nmの高分子微細繊維からなる多孔性微細繊維層を含んでなる微細繊維構造体であって、該微細繊維構造体の下記方法により測定される衝撃吸収値が300kJ/m²以上であり、多孔性微細繊維層における、平均細孔径が0.01～15μm、厚さが0.0025～0.3mm、多孔度が20～90%、坪量が1～90g/m²、フラジール通気度が46m³/分/m²未満、およびマクミラン数が2～15であることを特徴とする微細繊維構造体が提供される。

< 衝撃吸収値 >

JIS K 7111-1(2006)(ノッチなしシャルピー衝撃強さ)に準じ測定を行う。この際、試験片は、微細繊維構造体から切り出した100mm×15mmの試験片を用い、これを振り子の打撃刃が該試験片の面にあたるようにして、該試験片に弛みが生じないように張力をかけて、試験片支持台にセロハンテープ(ニチバン株式会社製、エルパック(登録商標)エスLP-18S)で設置する。また、振り子は2Jタイプを使用する。

40

また、上記繊維構造体をセパレータまたは絶縁材として含むバッテリー、電気二重層キャパシタ、またはコンデンサが提供される。

【発明の効果】

【0016】

本発明の微細繊維構造体は、低いイオン抵抗を有し、これをセパレータや絶縁材に用いたバッテリー等とし、振動や衝撃を加えても、内部の部材が破損したり、ずれたりし難く

50

、性能低下や故障を誘発することが極めて少ない。このため、自動車や電気機器等の振動等が加わるような環境で使用するバッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等に好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の微細繊維構造体は、薄く、低いイオン抵抗および良好なデンドライトバリア特性、ソフトショートバリア特性、耐短絡性等に同時に優れており、バッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等のセパレータや絶縁材に用い優れた性能を発揮する。つまり、本発明の微細繊維構造体は、バッテリーに用いるセパレータや絶縁材としたとき、電解質を吸収する高い容量を有する一方で、電解質溶液で飽和されたときにおいても、該セパレータ等が、それらのデンドライトバリア特性を損失しないよう、実用における優れた構造維持性、化学的安定性、および寸法安定性を有している。また、電気二重層キャパシタ、コンデンサに用いるセパレータや絶縁材としたときも、電解質を吸収する高い容量を有する一方で、電解質溶液で飽和されたときにおいても、該セパレータ等が、それらのソフトショートバリア特性を損失しないよう、実用における優れた構造維持性、化学的安定性、および寸法安定性を有している。

10

【0018】

上記の、バッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサのセパレータや絶縁材はいずれもその厚みが薄いほど、バッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサにおいて用いられる材料（すなわちアノード、セパレータや絶縁材、およびカソード）の全厚が薄くなるため、高い電気化学的に活性な材料を特定容積中に内在させることが可能であり、大容量のバッテリー、電気二重層キャパシタや、コンデンサを製造できる。上記セパレータ等は、低いイオン抵抗を有し、イオンは、アノードおよびカソード間を流れやすくなる。これらの性能はマクミラン数が2～15、好ましくは2～6となることによって実証されるが、本発明は後述する、微細繊維の平均直径、微細繊維構造体の構成等を満足させることによって実現できる。

20

【0019】

本発明の微細繊維構造体は、平均直径が50～3000nm、好ましくは50～1000nm、さらに好ましくは100～800nmの高分子微細繊維のからなる多孔性微細繊維層を少なくとも1層含んでいる。こうした微細繊維は、高い表面積を有する上記のバッテリー等のセパレータや絶縁材としたとき、良好な電解質吸収性および保持性を達成できる。

30

【0020】

本発明においては、多孔性微細繊維層の平均細孔径は0.01～15 μm 、好ましくは0.01～5 μm 、より好ましくは0.01～1 μm である。平均細孔径が0.01 μm より小さいと、通気度が低く、イオン抵抗が高くなってしまふ。一方、平均細孔径が15 μm より大きいと、短絡しやすくなり好ましくない。

また、多孔性微細繊維層の多孔度は20～90%、好ましくは40～80%の多孔度を有する。上記多孔度を高くすることで、上記と同様にバッテリー等における良好な電解質の吸収性および保持性を達成できる。

40

【0021】

本発明においては、多孔性微細繊維層の厚さは0.0025～0.3mm、好ましくは0.0127～0.127mmである。バッテリー等のセパレータや絶縁材に用いた場合、アノードおよびカソード間のデンドライト誘起ショートを防止するのに十分な厚さとし、一方で、カソードおよびアノード間で良好にイオンが流れるようにするため、上記範囲とすることが好ましい。上記のような薄い多孔性微細繊維層を含む微細繊維構造体は、セパレータや絶縁材としたとき、セル中の電極にさらなる空間を作ることができ、バッテリー等として性能を改善し、長寿命化を図ることができる。

【0022】

本発明においては、多孔性微細繊維層の坪量は1～90g/m²、好ましくは5～30

50

g/m^2 である。この坪量が $90\text{g}/\text{m}^2$ を超える場合には、イオン抵抗が大きくなりすぎる可能性がある。一方、坪量が $1\text{g}/\text{m}^2$ 未満の場合には、セパレータは、アノードおよびカソード間のデンドライトショートやソフトショートバリア特性を低減することができない場合がある。

【0023】

本発明においては、多孔性微細繊維層のフラジール通気度は $46\text{m}^3/\text{分}/\text{m}^2$ 未満、好ましくは $8\text{m}^3/\text{分}/\text{m}^2$ 未満、より好ましくは $1.5\text{m}^3/\text{分}/\text{m}^2$ 未満である。一般には、フラジール通気度が高いほど、セパレータとしたときのイオン抵抗は低くなるため高いフラジール通気度を有するセパレータが望ましい。

【0024】

本発明においては、微細繊維構造体の以下方法により測定されるシャルピー衝撃試験法による衝撃吸収値が $300\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上であることが肝要である。該セパレータの衝撃吸収値が $300\text{kJ}/\text{m}^2$ より小さいと、振動や衝撃が加わった際に、セパレータや絶縁材がその衝撃を吸収することができず、内部の部材が破損したり、ずれが生じたりし、該セパレータや絶縁材を含むバッテリー等の性能低下や故障を誘発することになる。衝撃吸収値は、好ましくは $400\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上であり、より好ましくは $450\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上である。

【0025】

< 衝撃吸収値 >

JIS K 7111-1 (2006) (ノッチなしシャルピー衝撃強さ) に準じ測定を行う。この際、試験片は、微細繊維構造体から切り出した $100\text{mm} \times 15\text{mm}$ の試験片を用い、これを振り子の打撃刃が該試験片の面にあたるようにして、該試験片に弛みが生じないように張力をかけて、試験片支持台にセロハンテープ (ニチバン株式会社製、エルパック (登録商標) エス LP-18S) で設置する。また、振り子は2Jタイプを使用する。

【0026】

すなわち、本発明は、上記のような微細繊維構造体を、薄いセパレータや絶縁材としたとき、これを自動車や電気機器等のバッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサに用い、振動等が加わるような環境で使用した場合、内部の部材が破損したり、ずれたりすることがあり、これがバッテリー性能低下や故障の原因となること、また、微細繊維構造体のシャルピー衝撃試験法による衝撃吸収値を $300\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上とすることで上記課題を改善できること、そのためには微細繊維構造体における繊維同士の結着を強固にしすぎず、衝撃が加わった際に、結着が外れる程度にしておくことが重要であり、例えば、後述するように微細繊維層 (微細繊維ウェブ) の熱圧処理工程で、無荷重下で予備熱処理を施してから、カレンダー加工を行う方法や、カレンダー装置の熱ロール間に隙間を空けてカレンダー加工を行う方法によりかかる繊維の結着状態とすることができ、上記衝撃吸収値を満足する繊維構造体が見出され、本発明の微細繊維構造体に到達したものである。

【0027】

本発明においては、上記衝撃吸収値を測定する際、微細繊維構造体からの試験片の切り出しは、いかなる角度で行っても良く、採取した試験片のいずれかで上記衝撃吸収値の要件を満たしていればよい。

【0028】

本発明の微細繊維構造体に使用できる好適であるポリマーとしては、バッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等に用いられる電解質溶液に対して実質的に不活性であるいずれかの熱可塑性および熱硬化性ポリマーが挙げられる。セパレータの繊維の形成に用いるために好適であるポリマーとしては、限定されないが、ポリビニルアルコール、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリスルホン、セルロースアセテート、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフル

10

20

30

40

50

オロプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリメチルペンテン、ポリアクリロニトリルポリフェニレンスルフィド、ポリアセチル、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンならびにこれらのコポリマーまたは誘導体化合物、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0029】

本発明のいくつかの実施形態においては、多孔性構造を維持すると共に、構造的または機械的完全性を向上し、これによりこれから形成されるセパレータのデンドライトバリア、および熱安定性向上させるために、高分子微細繊維のポリマーを架橋することが好ましい。一定のポリマー、例えばポリビニルアルコール(PVA)、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレートは、電解質中に膨潤またはゲル化し、微細繊維構造の孔を塞ぐ傾向にある。また、電解質中において軟化または分解して、微細繊維構体の係蹄にの造的完全性をもたらすであろう。バッテリーセパレータのポリマーに依じて、種々の架橋剤および架橋条件を用いることが可能である。上述のポリマーのすべてを化学的架橋、電子ビーム架橋またはUV架橋などの公知の手段によって架橋することが可能である。

10

【0030】

PVAは、化学的架橋、電子ビーム架橋またはUV架橋のいずれかによって架橋されることが可能である。PVA微細繊維層の化学的架橋は、PVA層をジアルデヒドおよび酸で処理し、その後、酸を NaHCO_3 で中和し、および層を水で洗浄することにより行うことが可能である。PVAの架橋は、これを不水溶性として、その機械的強度およびその耐酸化および耐薬品性を増加させる。

20

【0031】

ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンセパレータは、架橋剤(PEGDMAオリゴマー)および架橋開始剤(2,2-アゾビスイソブチロニトリル)を添加すると共に、セパレータを80で12時間加熱することにより架橋することが可能である。ポリアクリロニトリルセパレータは、架橋剤(例えば、エチレングリコールジメタクリレート、またはトリエチレングリコールジメタクリレート)および開始剤(例えば、ベンゾイルパーオキシド)を添加すると共に60で加熱することにより架橋することが可能である。

30

【0032】

本発明の一実施形態はアルカリバッテリーに関する。バッテリーは、例えば、アノードが亜鉛であり、およびカソードがマンガンオキシド(MnO_2)である亜鉛-マンガンオキシドまたは Zn-MnO_2 バッテリー、またはアノードが亜鉛であり、およびカソードが空気である亜鉛空気バッテリーといったアルカリ一次バッテリーであることができ、または例えば、アノードがカドミウムであり、およびカソードがニッケルオキシ-ヒドロキシド(NiOOH)であるニッケルカドミウムバッテリー、アノードが亜鉛であり、およびカソードが NiOOH であるニッケル亜鉛または Ni-Zn バッテリー、アノードが金属水素化物(例えば LaNi_5)であり、およびカソードが NiOOH であるニッケル金属水素化物(NiMH)バッテリーまたはアノードが水素(H_2)であり、およびカソードが NiOOH であるニッケル-水素または NiH_2 バッテリーといったアルカリ二次バッテリーであることができる。アルカリバッテリーの他のタイプとしては、アノードが亜鉛であり、およびカソードが水銀オキシド(HgO)である亜鉛/水銀オキシド、アノードがカドミウムであり、およびカソードが水銀オキシドであるカドミウム/水銀オキシド、アノードが亜鉛であり、およびカソードが銀色オキシド(AgO)である亜鉛/銀色オキシド、アノードがカドミウムであり、およびカソードが銀色オキシドであるカドミウム/銀色オキシドが挙げられる。すべてのこれらのバッテリータイプは、30~40%水酸化カリウムを電解質として用いる。

40

【0033】

本発明の他の実施形態はリチウムバッテリーに関する。本発明のリチウムバッテリーは

50

、 $\text{Li} - \text{MnO}_2$ または $\text{Li} - \text{FeS}_2$ リチウム一次バッテリーなどのリチウム一次バッテリー、リチウムイオン二次バッテリーまたはリチウムイオンゲルポリマーバッテリーであることができる。

【0034】

リチウム一次バッテリーは、多くの異なるタイプのバッテリー化学を利用し、各々はリチウムをアノードとして用いるが、異なるカソード材料 (SO_2 、 SOCl_2 、 SO_2Cl_2 、 CF_n 、 CuO 、 FeS_2 、 MnO_2 等) および電解質を用いる。リチウムマンガンオキシドまたは $\text{Li} - \text{MnO}_2$ セルにおいて、リチウムがアノードとしておよび MnO_2 がカソード材料として用いられ；電解質は、リチウム塩を、プロピレンカーボネートおよび 1, 2 - ジメトキシエタンなどの混合有機溶剤中に含有する。硫化鉄リチウムまたは Li / FeS_2 バッテリーは、リチウムをアノードとして、二硫化鉄をカソードとして、および有機溶剤ブレンド (例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン等) 中のヨウ化リチウムを電解質として用いる。

10

【0035】

リチウムイオン二次バッテリーは、リチウム挿入炭素をアノードとして、リチウム金属酸化物 (例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等) をカソードとしておよび有機溶剤のブレンド (例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等) を 1 M リチウムヘキサフルオロリン酸 (LiPF_6) と共に電解質として用いる。

20

【0036】

リチウムイオンゲルポリマーバッテリーは、リチウムイオン二次バッテリーと類似のアノードおよびカソードを用いる。液体有機電解質は、高分子セパレータ (例えば、 PVdF 、 $\text{PVdF} - \text{HFP}$ 、 PMMA 、 PAN 、 PEO 等) とゲルを形成し、これが、セパレータおよび電極間の良好な接合を得るために補助する。ゲル電解質のイオン抵抗は液体電解質より高いが、安全性および形成要件の点で追加の利点を提供する。

【0037】

本発明の他の実施形態は電気二重層キャパシタであり、炭素ベースの電極を、例えば、アセトニトリルまたはプロピレンカーボネートの溶液および 1, 2 モル濃度の第 4 級テトラフルオロアンモニウムホウ酸塩といった有機または非水性電解質、または例えば、30 ~ 40 % KOH 溶液といった水性電解質と共に用いる電気二重層キャパシタとすることができる。

30

【0038】

また、本発明においては、キャパシタンスを提供する還元 - 酸化化学反応に依存する電気二重層キャパシタとすることができる。このような電気二重層キャパシタは、「擬似キャパシタ (*pseudo capacitors*)」または「レドックスキャパシタ」として称される。擬似キャパシタは、炭素、貴金属水和酸化物、変性遷移金属酸化物および導電性ポリマーベースの電極、ならびに水性および有機電解質を用いることができる。

【0039】

本発明の他の実施形態は、エッチングされたアルミニウム箔アノードと、アルミニウム箔またはフィルムカソードと、それらの間に介挿されたセパレータまたは絶縁材とを含むアルミニウム電解コンデンサである。本発明の微細繊維構造体からなるセパレータおよび絶縁材は、液体電解溶液または導電性ポリマーで含浸されている。液体電解質溶液は、極性溶媒と、無機酸、有機酸、無機酸塩および有機酸塩から選択された少なくとも 1 つの塩とを含有している。

40

【0040】

本発明のコンデンサは、2 つの導電性アルミニウム箔と、電解質に浸漬されたセパレータ等とを含み、導電性アルミニウム箔の一方は絶縁酸化物層でコートされているものを例示できる。酸化物層でコートされたアルミニウム箔はアノードである一方、液体電解質および第 2 の箔はカソードとして機能する。多層組立体が巻き上げられ、ピンコネクタで固定され、円筒アルミニウムケースに入れられる。箔は高純度アルミニウムであり、何十億

50

もの微細なトンネルが化学的にエッチングされて、電解質と接触する表面積を広げる。アノード箔は、アノード箔上に化学的に成長した酸化アルミニウム (Al_2O_3) の薄層であるコンデンサの誘電体を支える。電解質は、電圧および動作温度範囲に従って異なる処方成分のブレンドである。主な成分は、溶媒と、電気伝導する溶質としての導電性塩である。一般的な溶媒は、エチレングリコール (EG)、ジメチルホルムアミド (DMF) およびガンマブチラクトン (γ -butyrolactone) (GBL) である。一般的な溶質は、ホウ酸アンモニウムおよびその他のアンモニウム塩である。少量の水を電解質に添加して、酸化アルミニウム誘電体の完全性を維持する。セパレータは、箔電解質が互いに接触したり、短絡したりするのを防ぎ、電解質の容器を保持させることができる。

10

【0041】

本発明の微細繊維構造体層およびそれを構成する多孔性微細繊維層の形成プロセスは、公知のエレクトロスピニングプロセス、または、国際公開第2003/080905号パンフレット(米国特許出願第10/822,325号明細書)に開示されているエレクトロブローイングプロセスを採用することができる。

【0042】

本発明では、例えば、上記プロセスを通る搬送収集手段を一度通過(すなわち、スピンパック下の搬送収集手段に一度通過)することにより一層からなる多孔性微細繊維層(繊維ウェブ)が形成される。繊維ウェブは、同一の搬送手段上を配置された1つもしくはそれ以上のスピンパック下を通過させることによって多層構造とすることもできる。

20

【0043】

収集された微細繊維層は、例えば繊維同士を結合することによって、その引張強度を向上させることができる。特に縦方向(長さ方向)の引張強度を高くすることによって、セルの巻回性を向上させ、かつ使用におけるセパレータとしたとき良好なデンドライトバリア性にも寄与する。微細繊維同士の結合方法は、特に限定されないが、加熱された平滑なニップロールの間での熱カレンダー加工、超音波結合、点結合、および高温雰囲気中を通過せる結合など公知の方法を採用することができる。繊維同士の結合により、微細繊維層は取り扱い性が向上し、かつバッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ用のセパレータや絶縁材への形成に必要な微細繊維層の強度を付与することもできる。また、接合方法に応じて、厚さ、密度、孔径、および形状などの物理特性を調整することができる。熱カレンダー加工を用いる場合、微細繊維が溶融し、個々の繊維形態が失われるまで過度に融着させ、完全なフィルム状としないようにする必要がある。

30

【0044】

本発明においては、例えば、先ず、エレクトロスピニングやエレクトロブローイング等により得られた微細繊維層(微細繊維ウェブ)またはそれを積層した多層微細繊維層を、熱風乾燥機により無荷重下で150~250で熱処理を行い、その後、カレンダー加工を、ロール表面温度を250~350、線圧を10~100kg/cmで行う方法を好ましく採用することができる。これにより、前述したシャルピー衝撃試験法による衝撃吸収値を満足する微細繊維構造体を製造することができる。上記加工は、ポリマー等の限定はないが、特にポリイミドや芳香族ポリアミド、半芳香族ポリアミド等からなる微細繊維構造体の衝撃吸収値の調整に効果があることがわかった。

40

【0045】

本発明の微細繊維構造体は、高分子微細繊維からなる多孔性微細繊維層の単一層または多層のいずれでもよい。繊維構造体が多層からなる場合、同一の高分子微細繊維からなる多孔性微細繊維層から構成されても、あるいは、異なる高分子微細繊維の多孔性微細繊維層から構成されていてもよい。多層の場合は、特に限定されないが、ポリマー、厚さ、坪量、孔径、繊維サイズ、多孔度、通気度、イオン抵抗および引張強度などの少なくともいずれかで異なる多孔性微細繊維層を積層するものであってもよい。また、本発明の微細繊維構造体は、少なくとも一層は本発明の要件を満たす多孔性微細繊維層を含んでいればよく、本発明の目的を阻害しない範囲で、本発明の要件を満たさない、例えば繊維直径が3

50

000 nmを超える繊維からなる湿式不織布、乾式不織布等の繊維構造体や、多孔樹脂膜等を含んでいてもよい。

【実施例】

【0046】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。しかし、以下の例によって、本発明が限定されることはない。なお、実施例中の各特性値は下記の方法で測定した。

【0047】

< 繊維の平均直径 >

ナノファイバーを任意に50本サンプリングし、走査型電子顕微鏡JSM6330F (JEO社製)にて測定し、繊維直径の平均値を求めた。なお測定は、20,000倍の倍率で行った。

【0048】

< 坪量 >

多孔性微細繊維層を、1辺が25mmの正方形に切り出し、その重量を電子天秤を用いて測定し、1辺が1mの正方形として換算し、坪量とした。

【0049】

< 厚さ >

小野測器 デジタルリニアゲージDG-925 (測定端子部の直径1cm)を用い、任意に選択した20箇所において厚さを測定し、平均値を求めた。

【0050】

< 平均細孔径 >

多孔性微細繊維層をCapillary Flow Porometer CFP-1200-AEXL (Porous Materials, Inc.社製)を用いて、平均細孔径を求めた。

【0051】

< フラジール通気度 >

多孔性微細繊維層からサンプルを切り出し、JIS L1096 (2010) 8.26 A法 (フラジール形式) に準拠し、フラジール型試験機 (TEXTTEST社製 FX3300) を用い測定範囲を5cm²として測定し、測定値を単位m³/分/m²で示した。

【0052】

< マクミラン数 >

多孔性微細繊維層を20mmに切り出し、2枚のSUS電極に挟み、10kHzでの交流インピーダンスから算出した電導度で電解液のイオン電導度を除し、算出する。電解液は0.5モル濃度のリチウムトリフルオロメタンスルホネート (LiTFS)、プロピレンカーボネート：エチレンカーボネート：ジメトキシエタン (22：8：70)を用い、測定温度は25とした。

【0053】

< 多孔度 >

多孔微細繊維層の坪量 (g/m³)、微細繊維を構成するポリマーの密度 (g/cm³)、厚さ (μm) から、次の式により算出した。

多孔度 (%) = 100 - 坪量 / (ポリマーの密度 × 厚さ) × 100

【0054】

< 衝撃吸収値 >

JIS K 7111-1 (2006) (ノッチなしシャルピー衝撃強さ) に準じ測定を行う。この際、試験片は、微細繊維構造体から切り出した100mm × 15mmの試験片を用い、これを振り子の打撃刃が該試験片の面にあたるようにして、該試験片に弛みが生じないように張力をかけて、試験片支持台にセロハンテープ (ニチバン株式会社製、エルパック (登録商標) エス LP-18S) で設置した。振り子は2Jタイプを使用した。装置は (株) 東洋精機製作所製、型式DG-CBを用いて測定した。

10

20

30

40

50

【0055】

<電池性能>

電極（正極）の作成：コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 日本化学工業株式会社製）粉末89.5質量部とアセチレンブラック4.5質量部及び、PVdFの乾燥重量が6質量部となるように、6質量%のPVdFのN-メチル-ピロリドン（NMP）溶液を用い、正極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ20 μm のアルミ箔上に塗布乾燥後プレスして厚さ97 μm の正極を得た。

電極（負極）の作成：負極活物質としてメゾフェーズカーボンマイクロビーズ（大阪瓦斯化学株式会社製）粉末87質量部とアセチレンブラック3質量部及びPVdFの乾燥重量が10質量部となるように、6質量%のPVdFのNMP溶液を用い、負極剤ペースト

10

を作製した。得られたペーストを厚さ18 μm の銅箔状に塗布乾燥後プレスして、厚さ90 μm の負極を得た。

非水系電解液の作成：電解液はエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを3：7の重量比で混合した混合溶媒に1Mの濃度で六フッ化リン酸リチウムを溶解して作成した。

【0056】

上述の電極、電解液、セパレータを用いて、衝撃を加えるものと、加えないものとの2種類の容量40mAhのラミネートセルを作製した。電池特性試験として、初回充放電試験を行い、初回充放電試験は0.2C、4.2Vの定電流・定電圧充電（8時間）後、0.2C、2.75Vカットオフの定電流放電を実施し、衝撃を加えないものの充放電効率

20

【0057】

[実施例1]

特公昭47-10863号公報記載の方法に準じた下記の界面重合法により目的ポリマーを製造した。

イソフタル酸ジクロライド25.13g（99mol%）と第3成分としてテレフタル酸ジクロライド0.25g（1mol%）を水分含有率2mg/100mlのテトラヒドロフラン125mlに溶解し、-25℃に冷却した。これを攪拌しながらメタフェニレンジアミン13.52g（100mol%）を、上記テトラヒドロフラン125mlに溶解した溶液を細流として約15分間にわたって添加し、白色の乳濁液（A）を作製した。これとは別に無水炭酸ナトリウム13.25gを水250mlに室温で溶かし、これを攪拌しながら5℃まで冷却して炭酸ナトリウム水和物結晶を析出させ分散液（B）を作製した。上記乳濁液（A）と分散液（B）とを激しく混合した。更に2分間混合を続けた後、200mlの水を加えて希釈し、生成重合体を白色粉末として沈殿させた。重合終了系から過、水洗、乾燥して目的とするポリマー（密度：1.38g/cm³）を得た。

30

得られた芳香族コポリアミドポリマーをN,N-ジメチルアセトアミドに、20重量%となるように溶解させエレクトロスピンニング用の紡糸溶液とした。この紡糸溶液をノズルから吐出させ、電界紡糸法により印加電圧を40kVとし微細繊維を成形し、該ノズルから20cm下の搬送ネットでこれを回収し微細繊維ウェブを得た。

40

続いて得られた微細繊維ウェブを熱圧処理する工程において、熱風乾燥機にて200℃、1分間の熱処理を行ってから、ロール表面温度300℃、線圧75kg/cmでカレンダー加工して、多孔微細繊維層一層からなる微細繊維構造体を得た。結果を表1に示す。

【0058】

[実施例2]

微細繊維ウェブを熱圧処理する工程において、熱風乾燥機にて250℃、1分間の熱処理を行ってから、ロール表面温度350℃、線圧75kg/cmでカレンダー加工した以外は、実施例1と同様にして表1に示す微細繊維構造体を得た。結果を表1に示す。

50

【 0 0 5 9 】

[実施例 3]

微細繊維ウェブを熱圧処理する工程において、熱風乾燥機により150℃、1分間の熱処理を行ってから、ロール表面温度250℃、線圧75kg/cmでカレンダー加工した以外は、実施例1と同様にして表1に示す微細繊維構造体を得た。結果を表1に示す。

【 0 0 6 0 】

[比較例 1]

微細繊維ウェブを熱圧処理する工程において、熱風乾燥機による熱処理を行わず、ロール表面温度300℃、線圧75kg/cmでカレンダー加工のみをした以外は、実施例1と同様にして表1に示す微細繊維構造体を得た。結果を表1に示す。

10

【 0 0 6 1 】

[比較例 2]

微細繊維構造体の代わりに、蓄電デバイス用セルロスセパレーター（日本高度紙工業製、ポリマー密度1.5g/cm³）を用いて評価を行った。結果を表1に示す。

【 0 0 6 2 】

【 表 1 】

評価項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
繊維の平均直径	nm	510	550	540	530	1250
衝撃吸収値	kJ/m ²	460	410	343	213	287
平均細孔径	μm	1.2	1.4	1.4	1.3	0.7
多孔度	%	71	70	71	71	72
坪量	g/m ²	10.5	10.7	11.1	10.7	20.4
厚み	μm	26	26	28	27	48
フラジール通気度	m ³ /分/m ²	2.8	3.6	3.3	2.9	0.3
マクミラン数	—	3.0	2.8	2.9	3.2	2.9
電池性能	—	合格	合格	合格	不合格	不合格

20

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 3 】

本発明の微細繊維構造体は、低いイオン抵抗を有し、これをセパレータや絶縁材に用いたバッテリー等とし、振動や衝撃を加えても、内部の部材が破損したり、ずれたりし難く、性能低下や故障を誘発することが極めて少ない。このため、自動車や電気機器等の振動等が加わるような環境で使用するバッテリー、電気二重層キャパシタ、コンデンサ等に好適に用いることができる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 G 9/00 3 0 1 C
D 0 1 D 5/04

Fターム(参考) 5H021 CC01 CC02 CC04 EE02 EE04 EE05 EE06 EE07 EE08 EE09
EE10 EE11 EE15 EE17 HH02 HH03 HH05 HH06