

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4163894号
(P4163894)

(45) 発行日 平成20年10月8日 (2008. 10. 8)

(24) 登録日 平成20年8月1日 (2008. 8. 1)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 2/16 (2006. 01)

H O 1 M 2/16

P

H O 1 M 2/16

L

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-122003 (P2002-122003)	(73) 特許権者	000003001
(22) 出願日	平成14年4月24日 (2002. 4. 24)		帝人株式会社
(65) 公開番号	特開2003-317693 (P2003-317693A)		大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号
(43) 公開日	平成15年11月7日 (2003. 11. 7)	(74) 代理人	100099678
審査請求日	平成16年9月7日 (2004. 9. 7)		弁理士 三原 秀子
		(72) 発明者	西川 聡
			山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式
			会社 岩国研究センター内
		(72) 発明者	本元 博行
			山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式
			会社 岩国研究センター内
		(72) 発明者	大道 高弘
			山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式
			会社 岩国研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用セパレータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムのドープ・脱ドープによって起電力を得るリチウムイオン二次電池に用いるセパレータであって、

前記セパレータは、不織布表面が成分 A で覆われた多孔膜であり、

前記成分 A は、ポリフッ化ビニリデン (P V d F)、P V d F 共重合体、ポリアクリロニトリル (P A N)、ポリメチルメタクリレート (P M M A) およびポリエチレンオキサイド (P E O) から選ばれる一種類以上の成分からなり、

前記不織布は、成分 B を芯とし成分 C を鞘とする芯鞘型繊維からなる不織布、または、前記芯鞘型繊維と成分 B からなる繊維とを混合した不織布であり、

前記成分 B は、ポリエステル、芳香族ポリアミドおよびポリフェニレンスルフィド (P P S) から選ばれる一種類以上の成分からなり、

前記成分 C は、ポリオレフィンであることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項 2】

前記セパレータが、さらに前記成分 C からなるフィラーを含むことを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項 3】

前記フィラーが、前記不織布の表面に層状に付着せしめられていることを特徴とする請求項 2 記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

10

20

【請求項 4】

前記フィラーが、前記セパレータの表面に層状に設けられていることを特徴とする請求項 2 記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項 5】

リチウムのドーブ・脱ドーブによって起電力を得るリチウムイオン二次電池に用いるセパレータであって、

前記セパレータは、不織布表面が成分 A で覆われた多孔膜であり、

前記成分 A は、ポリフッ化ビニリデン (P V d F)、P V d F 共重合体、ポリアクリロニトリル (P A N)、ポリメチルメタクリレート (P M M A) およびポリエチレンオキサイド (P E O) から選ばれる一種類以上の成分からなり、

前記不織布は、成分 B からなる繊維で形成された不織布であって、その表面に成分 C からなるフィラーが付着せしめられたものであり、

前記成分 B は、ポリエステル、芳香族ポリアミドおよびポリフェニレンスルフィド (P P S) から選ばれる一種類以上の成分からなり、

前記成分 C は、ポリオレフィンであることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項 6】

前記フィラーが、さらに前記セパレータの表面に層状に設けられていることを特徴とする請求項 5 記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項 7】

リチウムのドーブ・脱ドーブによって起電力を得るリチウムイオン二次電池に用いるセパレータであって、

前記セパレータは、不織布表面が成分 A で覆われた多孔膜であり、

前記成分 A は、ポリフッ化ビニリデン (P V d F)、P V d F 共重合体、ポリアクリロニトリル (P A N)、ポリメチルメタクリレート (P M M A) およびポリエチレンオキサイド (P E O) から選ばれる一種類以上の成分からなり、

前記不織布は、成分 B からなる繊維で形成された不織布であり、

前記成分 B は、ポリエステル、芳香族ポリアミドおよびポリフェニレンスルフィド (P P S) から選ばれる一種類以上の成分からなり、

前記セパレータの表面には成分 C からなるフィラーが層状に付着せしめられており、

前記成分 C は、ポリオレフィンであることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項 8】

前記成分 C の含有量が、セパレータ重量に対して 5 ~ 45 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【請求項 9】

前記不織布が、平均膜厚 10 ~ 35 μm 、目付け 6 ~ 20 g/m^2 、透気度 (J I S P 8 1 1 7) 100 秒以下、25 におけるマクミラン数 10 以下、マクミラン数 $\times$ 平均膜厚 200 μm 以下であり、前記セパレータが平均膜厚 10 ~ 35 μm 、目付け 10 ~ 25 g/m^2 であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウムイオン二次電池に用いるセパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムのドーブ・脱ドーブによって起電力を得るリチウムイオン二次電池は高エネルギー密度を有するという特徴から、近年の携帯電子機器の進歩に伴い幅広く活用されている。このリチウムイオン二次電池の更なる高性能化を目的に、ポリエチレンオキサイド (P

10

20

30

40

50

EO)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等の電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子からなるセパレータを用いることが提案されている。この中でも耐酸化還元性を考えたときPVdFやPVdF共重合体といったPVdFを主体としたものが好適であると考えられており、一部実用化に至っている。

【0003】

一般的なセパレータであるポリオレフィン微多孔膜に比べ、上記のような有機高分子を用いたセパレータは物性が十分でなく薄膜化が困難であることが知られている。このための補強方法としてポリオレフィン微多孔膜補強や不織布補強が提案されており、現状ではポリオレフィン微多孔膜補強が主に用いられている。一方WO01/67536号明細書の記載にあるように、不織布補強ではセパレータのモロホロジーを好適に制御することで過充電防止機能を発現させ過充電時の安全性を格段に向上させることが可能となるということ

10

【0004】

該セパレータを補強する不織布としては、ポリオレフィン系材料(ポリエチレン、ポリプロピレン)や芳香族ポリアミド、ポリエステル等の耐熱性材料が提案されている。ただし薄膜化を考えたとき、オレフィン系不織布はその物性が問題となる。そのような背景から一般的に芳香族ポリアミドやポリエステルといった耐熱性繊維からなる不織布の方が実用的であると考えられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

この用途に用いる不織布はセパレータ製膜工程や電池に組み込まれたとき有機溶剤環境下に曝されることになるが、従来提案されてきた芳香族ポリアミドやポリエステルといった耐熱性繊維からなる不織布は有機溶剤環境下で物性が低下しやすく、生産性が上がらないという問題があった。

20

【0006】

また前述したように、不織布補強の場合は過充電時の安全性を格段に向上させることが可能となる。しかし何らかの要因(釘刺し・外部短絡等)で電池が異常発熱したときの安全性確保については別の素子が必要となる場合もある。また過充電においても大電流充電がなされたときはジュール発熱により電池が異常発熱することもある。

30

【0007】

そこで本発明の第一の目的は、電池が異常発熱し得る環境下においても安全性を確保できるセパレータを提供することである。また第二の目的は、有機溶剤に曝される環境下で物性の低下を防ぐことである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

異常発熱し得る環境下での安全性確保において重要なのは、セパレータをメルトダウンさせないことと熱を逃がすこと、さらにはシャットダウン機能のように更なる発熱を抑えることである。本発明者らは、セパレータに融点210以上の電解液非膨潤性有機高分子と、融点180以下の電解液非膨潤性有機高分子を組み込むことで上記第一の課題が解決できることを見出し、本発明に至った。また、セパレータに融点180以下の電解液非膨潤性有機高分子を用いることで第二の目的も達成できることを本発明者らは見出し、本発明に至った。

40

【0009】

すなわち本発明は、以下の構成を採用するものである。

1. リチウムのドーブ・脱ドーブによって起電力を得るリチウムイオン二次電池に用いるセパレータであって、前記セパレータは、不織布表面が成分Aで覆われた多孔膜であり、前記成分Aは、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、PVdF共重合体、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)およびポリエチレンオキサイド(PEO)から選ばれる一種類以上の成分からなり、前記不織布は、成分Bを芯とし

50

成分Cを鞘とする芯鞘型繊維からなる不織布、または、前記芯鞘型繊維と成分Bからなる繊維とを混合した不織布であり、前記成分Bは、ポリエステル、芳香族ポリアミドおよびポリフェニレンスルフィド（PPS）から選ばれる一種類以上の成分からなり、前記成分Cは、ポリオレフィンであることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

2. 前記セパレータが、さらに前記成分Cからなるフィラーを含むことを特徴とする上記1記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

3. 前記フィラーが、前記不織布の表面に層状に付着せしめられていることを特徴とする上記2記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

4. 前記フィラーが、前記セパレータの表面に層状に設けられていることを特徴とする上記2記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

5. リチウムのドーブ・脱ドーブによって起電力を得るリチウムイオン二次電池に用いるセパレータであって、前記セパレータは、不織布表面が成分Aで覆われた多孔膜であり、前記成分Aは、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、PVdF共重合体、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）およびポリエチレンオキサイド（PEO）から選ばれる一種類以上の成分からなり、前記不織布は、成分Bからなる繊維で形成された不織布であって、その表面に成分Cからなるフィラーが付着せしめられたものであり、前記成分Bは、ポリエステル、芳香族ポリアミドおよびポリフェニレンスルフィド（PPS）から選ばれる一種類以上の成分からなり、前記成分Cは、ポリオレフィンであることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

6. 前記フィラーが、さらに前記セパレータの表面に層状に設けられていることを特徴とする上記5記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

7. リチウムのドーブ・脱ドーブによって起電力を得るリチウムイオン二次電池に用いるセパレータであって、前記セパレータは、不織布表面が成分Aで覆われた多孔膜であり、前記成分Aは、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、PVdF共重合体、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）およびポリエチレンオキサイド（PEO）から選ばれる一種類以上の成分からなり、前記不織布は、成分Bからなる繊維で形成された不織布であり、前記成分Bは、ポリエステル、芳香族ポリアミドおよびポリフェニレンスルフィド（PPS）から選ばれる一種類以上の成分からなり、前記セパレータの表面には成分Cからなるフィラーが層状に付着せしめられており、前記成分Cは、ポリオレフィンであることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレータ。

8. 前記成分Cの含有量が、セパレータ重量に対して5～45重量%であることを特徴とする上記1～7のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

9. 前記不織布が、平均膜厚10～35 μm 、目付け6～20 g/m^2 、透気度（JIS P 8117）100秒以下、25におけるマクミラン数10以下、マクミラン数 $\times$ 平均膜厚200 μm 以下であり、前記セパレータが平均膜厚10～35 μm 、目付け10～25 g/m^2 であることを特徴とする上記1～8のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレータ。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータは、電解液に非膨潤性の不織布を内包した電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子（成分A）からなる多孔膜であって、該多孔膜中に融点210以上の電解液非膨潤性有機高分子（成分B）と融点180以下の電解液非膨潤性有機高分子（成分C）を含み、成分Bは不織布を構成する繊維に組み込まれていることを特徴とする。

【0011】

本発明の不織布を内包した多孔膜とは、多孔膜中に不織布が含まれた状態であって、本発明の目的を達成する範囲でこの不織布表面が成分Aでほぼ覆われている状態をいう。また、本発明の電解液としては一般にリチウムイオン二次電池に用いられる非水系溶媒にリチウム塩を溶解した例えばW001/67356号明細書に記載された従来公知のものをを用いることができる。

【 0 0 1 2 】

電解液に非膨潤性とは、本発明のセパレータを製膜する工程や、リチウムイオン二次電池を製造、使用するような条件下で、上記のような電解液に本発明の不織布などが殆ど膨潤性を示さないことをいう。

【 0 0 1 3 】

成分 A は電解液に膨潤しこれを保持する成分である。この成分 A としては、ポリフッ化ビニリデン (P V d F)、ポリアクリロニトリル (P A N)、ポリメチルメタクリレート (P M M A) やポリエチレンオキサイド (P E O) を挙げることができ、これらを混合して用いてもよい。この中で特に P V d F 及び P V d F 共重合体といった P V d F を主体としたものが耐酸化還元性等の観点から特に好適である。

10

【 0 0 1 4 】

融点 2 1 0 以上の電解液非膨潤性有機高分子である成分 B としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート (P E T) やポリブチレンテレフタレート (P B T) のようなポリエステル；芳香族ポリアミド (アラミド) ；およびポリフェニレンスルフィド (P P S) など を 挙 げ る こ と が 可 能 で、これらは単独で用いることもできるし、これらを混合して用いてもよい。この中でも、電池が異常発熱した場合にセパレータの熔融 (メルトダウン) やセパレータの熱収縮による内部短絡や、内部短絡による電解液の分解等の化学反応によりさらに発熱することを十分に防止できるので、特にポリエステル、アラミドが好ましく、さらに P E T が好ましい。

20

【 0 0 1 5 】

成分 B のセパレータ中への組み込み方は、内部短絡を防止するという観点から、セパレータの熱機械物性において重要な役割をもつ不織布を構成する繊維として組み込む。

【 0 0 1 6 】

融点 1 8 0 以下の電解液非膨潤性有機高分子である成分 C としては、具体的に、ポリプロピレン (P P) やポリエチレン (P E) のオレフィン系材料を挙げることができ、これらは単独で用いることもできるし、これらを混合して用いても構わない。この中でも、電池が異常発熱した場合、融解熱により熱を奪い発熱を抑制する効果が優れていること、また、場合によってはフィルム状となることでシャットダウン機能を発現させ電池の更なる発熱を防止することができる点で、さらに融点が 1 5 0 以下の成分が好ましく、特に P E が好適である。

30

【 0 0 1 7 】

成分 C の多孔膜中への組み込み方は特に限定しないが、例えば微粒子状、繊維状のフィラーを添加する方法、繊維として不織布に組み込む方法、あるいは成分 B からなる不織布の繊維表面を覆うように組み込む方法等が考えられる。

【 0 0 1 8 】

フィラーを添加する場合、多孔膜全体に均一に分散させる方法、あるいは多孔膜表層、成分 A からなる層もしくは不織布層といった部分に偏析させる方法が考えられる。均一に分散する方法は偏析させる方法に比べフィラーによりイオン伝導が阻害され難いという長所がある。そのため、融解吸熱の寄与を大きくするために、多量に、成分 C からなる微粒子状フィラーを添加したい場合には好適である。しかし、微粒子状フィラーが融解したときフィルム状になってイオン伝導を阻害するシャットダウン機能を発現させたい場合には、この方法の場合かなり多量に微粒子状フィラーを添加させる必要が生じる。そのためかえてイオン伝導を著しく阻害し、好ましくない可能性がある。

40

【 0 0 1 9 】

これに対し、偏析させる方法は少量の微粒子状フィラーの添加でシャットダウン機能を発現させることが可能であるので、吸熱の寄与に加えシャットダウン機能も有するセパレータを作製したい場合には好ましい方法である。

【 0 0 2 0 】

該フィラーは繊維状、粒子状等さまざまな形状のものをを用いることができる。特に微粒子状のものが好適であり、微粒子の粒径は 0 . 1 ~ 5 μ m の範囲が好ましい。

50

【0021】

上記の微粒子状のものを添加する方法の場合はセパレータ物性改善の効果は小さいが、成分Cを不織布へ組み込む方法の場合はセパレータ物性改善の効果も上記の成分Cを添加する効果に加えて得られる。

【0022】

成分Cを不織布へ組み込む方法としては、例えば、成分Bからなる繊維と成分Cからなる繊維、または成分Cを成分Bの繊維表面に被覆した繊維を用いて不織布を作製するという方法が考えられる。この場合は、成分Bからなる繊維同士の結着は有機溶剤環境下において弱くなるが、成分Cと成分Bの結着はこのような環境下においても強固であるので、不織布物性が改善され、さらにパレータ物性も改善される。このような不織布を用いたセパレータは物性が改善されるだけでなく、前述してきた効果を失うことはない。

10

【0023】

上記のような不織布は単純に成分Bからなる繊維と成分Cからなる繊維を混合して作製することもできるが、成分Bからなる不織布と成分Cからなる不織布をカレンダーにより貼り合わせて作製することもできる。後者の方が成分Cを偏析させることができるのでシャットダウン機能を付与し易くなる。

【0024】

さらに、シャットダウン機能を付与し易くするためには成分Cからなる繊維として分割繊維を用いることも好適である。このような繊維を用いることで不織布の目開きを小さくすることができるため、熔融した際に全面に欠陥のないフィルムを形成し易くなる。

20

【0025】

また、成分Cを成分Bからなる不織布を構成する繊維表面に塗工する方法も考えられる。この場合も成分Cにより成分Bからなる繊維同士の結着を補強し有機溶剤環境下における物性の低下を防止する。このような不織布は成分Bを芯とし成分Cを鞘とした繊維を用い不織布を作製することで得ることが可能である。また、成分Bからなる不織布へ成分Cからなる微粒子を付着させこれを熔融させて成分Bからなる繊維表面を被覆するようにするという方法も考えられる。

【0026】

上記の繊維として不織布へ成分Cを組み込む方法とフィラーを添加する方法とは、別々に用いても併用して用いても構わない。

30

【0027】

上記のような成分Cの効果を得るためには、成分Cをセパレータ重量に対して5～45重量%添加することが好ましい。

【0028】

さらに、本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータのモロホロジーを適宜コントロールすることにより、WO01/67536記載の過充電防止機能を付与することができる。すなわち、該不織布が平均膜厚10～35 μm 、目付け6～20 g/m^2 、透気度(JIS P8117)100秒以下、25におけるマクミラン数10以下、マクミラン数 $\times$ 平均膜厚200 μm 以下であり、該セパレータが平均膜厚10～35 μm 、目付け10～25 g/m^2 であるようにコントロールすることができる。ここで、マクミラン数とは試料に電解液を含浸させたときのイオン伝導度で電解液のイオン伝導度を割った値である。上記のようなモロホロジーにすることで、過充電防止機能と実用的な物性及びイオン透過性を実現できる。

40

【0029】

本発明のセパレータは、上記のようにして得られる不織布に成分Aを構成する有機高分子溶液を含浸塗布後、溶媒を除去することによっても得ることができる。その際の具体的な多孔膜の製造法としては、WO01/67536に例示された水系凝固浴を用いる方法、揮発性溶剤を用いる方法などを利用できる。

【0030】

【実施例】

50

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。ただし、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0031】

<シャットダウン特性の評価方法>

不織布(φ21mm)に電解液として1M LiBF₄ EC/PC(1/1重量比)を含浸させ、これをSUS板(φ20mm)で挟み評価セルを作製した。このセルのインピーダンスを常温と200・1時間処理後常温での値を比較することで不織布のシャットダウン特性を評価した。インピーダンスは振幅10mV、周波数10kHzの条件で測定した。

【0032】

<セパレータの評価方法>

本発明セパレータの評価を以下の項目で実施した。

(1) 吸熱量評価

示唆走査熱量分析法(DSC)にて180以下の領域における吸熱量を測定した。測定は30~200までの温度範囲において昇温速度5/分で行った。本測定においてセパレータ1g当たりの吸熱量が求められるが、これを目付けより1cm²当たりの吸熱量に換算した。

(2) 耐熱性評価

φ21mmに打ち抜いたセパレータに1M LiBF₄ EC/PC(1/1重量比)を含浸させ、φ20mmのSUS電極間に挟み評価用セルを作製する。このセルのインピーダンスを室温にて振幅10mV、周波数10kHzの交流を印加することで測定する。このセルを200に昇温させた後、再び室温にて同様の条件でインピーダンスを測定する。処理前後でインピーダンスが低下した場合は熱収縮やメルトダウンといった観点で耐熱性不十分とし、インピーダンスの低下がなかった場合は耐熱性十分と評定した。

(3) 電池評価

容量600mAhのアルミラミネートセルを作製し、電池特性試験として初回充放電試験と安全性の試験として外部短絡試験及び過充電試験を行った。

▲1 ▼電極

評価に用いたセルの電極は以下のように作製した。

【0033】

「正極」

コバルト酸リチウム(LiCoO₂:日本化学工業株式会社製)粉末89.5重量部とアセチレンブラック(電気化学工業株式会社製)4.5重量部及びPVdF(クレハ化学株式会社製)の乾燥重量が6重量部となるような正極剤ペーストを溶剤にNMPを用いて作製した。このペーストをアルミ箔(厚さ20μm)上に塗工し、その後乾燥・プレスを施すことで厚さ97μmの正極を得た。

【0034】

「負極」

メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB:大阪瓦斯化学株式会社製)粉末87重量部とアセチレンブラック(電気化学工業株式会社製)3重量部及びPVdF(クレハ化学株式会社製)の乾燥重量が10重量部となるような負極剤ペーストを溶剤にNMPを用いて作製した。このペーストを銅箔(厚さ18μm)上に塗工し、その後乾燥・プレスを施すことで厚さ90μmの正極を得た。

▲2 ▼試験条件

各試験は周囲温度25で以下のような条件にて実施した。

【0035】

「初回充放電試験」

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所定の容量が得られることを確認し合格とする。

【0036】

10

20

30

40

50

「外部短絡試験」

0.2 C 4.2 Vの定電流・定電圧充電によりセルを満充電する。この充電したセルの正極と負極を外部で短絡させ、そのときセルの破裂・発火がないことを確認し合格とする。

【0037】

「過充電試験」

完全放電されたセルを1 Cの定電流充電にて5時間充電を行う。このときセルの破裂・発火がないことを確認し合格とする。

(4) 突刺し強度測定方法

不織布、またはセパレータの試料をφ11.3 mmの固定枠にセットし、先端部分半径が0.5 mmの針を試料の中央部に垂直に突き立て、50 mm/分の一定速度で針を押し込み、試料を突き破ったときに針にかかっている荷重を突刺し強度とした。

10

【0038】

以下、参考例では不織布の作製及びシャットダウン特性の評価を行った。

【0039】

[参考例1]

主繊維に繊維度0.33 d t e xのPET繊維(帝人株式会社製)を用い、バインダー繊維に繊維度0.22 d t e xのバインダー用PET繊維(帝人株式会社製)を用い、これら主繊維とバインダー繊維を1:1(重量比)で混合し、湿式抄造法にて平均膜厚15.1 μm、目付け10.0 g/m²の不織布を作製した。この不織布の特性は以下の通り。透気度<1秒、マクミラン数4.2、マクミラン数×膜厚63 μm。

20

【0040】

粒径0.6 μmのPE微粒子水分散スラリー(商品名:ケミパールW4005三井化学製)を純水にて75体積%にうすめて作製したスラリーを上記不織布に含浸塗布しローラーで扱いた後、80℃にて乾燥して上記不織布へPE微粒子を5.8 g/m²付着させた。この不織布のインピーダンスは約10倍となった。

【0041】

[参考例2]

主繊維に繊維度0.11 d t e xのPET繊維(帝人株式会社製)、バインダー繊維に繊維度0.77 d t e xで芯部分がPP、鞘部分がPEからなる芯鞘型繊維(大和紡株式会社製)を用い、これら主繊維とバインダー繊維を1:1(重量比)の割合で混合して、湿式抄造法にて膜厚100 μm、目付け50.0 g/m²の不織布を作製した。

30

【0042】

この不織布のインピーダンスは約45倍となった。

【0043】

[参考例3]

主繊維には繊維度0.9 d t e xのメタ型アラミド繊維(帝人株式会社製)を用いた。バインダー繊維には繊維度0.77 d t e xで芯部分がPP、鞘部分がPEからなる芯鞘型繊維(大和紡株式会社製)を用いた。これら主繊維とバインダー繊維を1:1の割合で混合し湿式抄造法にて膜厚105 μm、目付50.0 g/m²の不織布を得た。この不織布のインピーダンスは約40倍となった。

40

【0044】

[参考例4]

PP微多孔膜(セルガード社製;商品名 セルガード#2400)を用いて参考例1と同様にシャットダウン特性の評価を実施した。その結果、インピーダンスは増加せずに減少した。評価後セルを分解し観察した結果、PP微多孔膜は収縮・溶融して電極が短絡していることが分かった。

【0045】

[参考例5]

主繊維には繊維度0.11 d t e xのPET繊維(帝人株式会社製)を用い、バインダー繊維

50

維には織度 1 . 2 1 d t e x の P E T 繊維（帝人株式会社製）を用いて、これら主繊維とバインダー繊維を 6 : 4（重量比）の割合で混合して、湿式抄造法にて膜厚 9 7 μm 、目付け 5 0 . 0 g / m^2 の不織布を得た。

【 0 0 4 6 】

この不織布のシャットダウン特性について評価したところ、インピーダンスの有意な増加・減少がなかった。

【 0 0 4 7 】

[参考例 6]

織度 0 . 7 7 d t e x で芯部分が P P、鞘部分が P E からなる芯鞘型繊維（大和紡株式会社製）を用い、湿式抄造法にて膜厚 1 1 0 μm 、目付 5 0 g / m^2 の不織布を得た。この不織布のシャットダウン特性について評価したところ、熱処理後収縮溶融のため測定不能であった。

【 0 0 4 8 】

上記から、不織布として融点 2 1 0 以上の電解液非膨潤性高分子（成分 B）と融点 1 8 0 以下の電解液非膨潤性有機高分子（成分 C）を含むものが、シャットダウン特性に優れており、高温においてもメルトダウンしないようにできることが分かる。

【 0 0 4 9 】

< セパレータの作製とその評価 >

[実施例 1]

フッ化ビニリデン：ヘキサフルオロプロピレン：クロロトリフルオロエチレン = 9 2 . 2 : 4 . 4 : 3 . 4（重量比）、重量平均分子量 $M_w = 41$ 万である P V d F 共重合体を N , N - ジメチルアセトアミド（D M A c）とトリプロピレングリコール（T P G）の 7 / 3（重量比）混合溶媒に 6 0 で共重合体濃度 1 2 重量%になるように溶解し製膜用ドープを調整した。得られたドープを参考例 1 で得られた P E 微粒子が付着された不織布に含浸塗布後、溶媒濃度 5 0 重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗・乾燥を行ってリチウムイオン二次電池用セパレータを得た。このセパレータの平均膜厚は 2 4 . 3 μm 、目付けは 2 1 . 2 g / m^2 であった。このセパレータの評価結果は表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

[実施例 2]

実施例 1 において、P E 微粒子を不織布に塗布しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、主繊維とバインダー繊維とも P E T からなるリチウムイオン二次電池用セパレータを作製した。

【 0 0 5 1 】

次いで、実施例 1 で用いた P E 微粒子水分散スラリーを乾燥させた後、メタノールを加え P E 微粒子を再分散させ P E 微粒子メタノール分散スラリーを得た。このスラリーをリチウムイオン二次電池用セパレータ表面に塗工し乾燥させることで P E 微粒子をセパレータ表面に付着させ本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータを得た。

【 0 0 5 2 】

得られたセパレータの平均膜厚は 2 4 . 5 μm 、目付けは 2 0 . 5 g / m^2 であり、P E 微粒子の付着量は 5 . 1 g / m^2 であった。このセパレータの評価結果は表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

[実施例 3]

実施例 1 と同様の不織布を用いた。実施例 1 で用いた P E 微粒子水分散スラリーを乾燥させ P E 微粒子を得た。実施例 1 と同様の製膜用ドープにこの P E 微粒子を P V d F 共重合体と等量分散させ製膜用ドープを得た。このドープを用い実施例 1 と同様の方法でリチウムイオン二次電池用セパレータを作製した。得られたセパレータの平均膜厚は 2 5 . 6 μm 、目付けは 2 1 . 5 g / m^2 で P E 微粒子の付着量は 6 . 1 g / m^2 であった。このセパレータの評価結果は表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

[実施例 4]

10

20

30

40

50

主繊維に繊維度 0.11 d t e x の P E T 繊維（帝人株式会社製）を用い、バインダー繊維に繊維度 0.77 d t e x で芯部分が P P、鞘部分が P E からなる芯鞘型繊維（大和紡株式会社製）を用い、これら主繊維とバインダー繊維を 1 : 1（重量比）で混合し、湿式抄造法にて不織布を作製した。この不織布の特性は以下の通り。平均膜厚 20.1 μm 、目付け 12.0 g / m²、透気度 < 1 秒、マクミラン数 9.6、マクミラン数 × 膜厚 193 μm 。

【0055】

実施例 1 と同様に製膜用ドープを上記不織布に含浸塗布後、溶媒濃度 50 重量 % の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗・乾燥を行ってリチウムイオン二次電池用セパレータを得た。このセパレータの平均膜厚は 24.7 μm 、目付けは 17.6 g / m² であった。このセパレータの評価結果は表 1 に示す。

10

【0056】

なお、上記不織布とセパレータの突刺し強度を測定した結果、不織布は 157 g でセパレータは 239 g であった。またポリオレフィン量は 6 g / m² であった。

【0057】

[実施例 5]

1.65 d t e x の芯が P E T、鞘が P E の芯鞘型繊維（帝人株式会社製）を用い、湿式抄造法にて不織布を作製した。この不織布の特性は以下の通り。平均膜厚 29.6 μm 、目付け 10 g / m²、透気度 < 1 秒、マクミラン数 3.8、マクミラン数 × 膜厚 112 μm 。

20

【0058】

この不織布を用いて実施例 4 と同様の方法にてリチウムイオン二次電池用セパレータを得た。このセパレータの平均膜厚は 34.5 μm 、目付けは 16.5 g / m² であった。このセパレータの評価結果は表 1 に示す。またポリオレフィン量は 1 g / m² であった。

【0059】

表 1 に示した実施例 1 ~ 5 の結果より本発明リチウムイオン二次電池用セパレータを用いることでリチウムイオン二次電池の安全性は格段に向上することが分かる。

【0060】

<セパレータ物性評価>

[実施例 6]

主繊維に 0.11 d t e x の P E T 繊維（帝人株式会社製）を用い、バインダー繊維に 1.65 d t e x の芯が P E T で鞘が P E の芯鞘型繊維を用いて、これら主繊維とバインダー繊維を 1 : 1（重量比）の割合で混合し、湿式抄造法にて不織布を得た。この不織布の膜厚は 16.8 μm 、目付けは 12.0 g / m² であった。

30

【0061】

この不織布を用いて実施例 4 と同様の方法でリチウムイオン二次電池用セパレータを得た。セパレータの膜厚は 27.6 μm 、目付けは 19.2 g / m² であった。またポリオレフィン量は 1.2 g / m² であった。

【0062】

上記不織布とリチウムイオン二次電池用セパレータの突刺し強度を測定した結果、不織布は 155 g、リチウムイオン二次電池用セパレータは 243 g であった。

40

【0063】

以上の結果から、本発明の構成では不織布の結着が強固であり、製膜工程といった有機溶剤に曝される環境を経ても突刺し強度の低下が小さいことが分かる。

【0064】

【発明の効果】

以上詳述してきたように本発明によれば、本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータを用いることで電池が異常発熱し得る環境下及び過充電時での安全性を確保でき、従来のものより格段に安全性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することができる。また、本発明構成のリチウムイオン二次電池用セパレータでは特に有機溶剤に曝される環境下で

50

の物性が大きく改善されるので、本発明リチウムイオン二次電池用セパレータは微短絡等の併発及びそれに伴う自己放電を防止する効果があり、信頼性の高いリチウムイオン二次電池を提供することが可能となる。

【 0 0 6 5 】

【表 1】

セパレータ	吸熱量 J / cm^2	耐熱性	電池評価		
			初回充放電試験	外部短絡試験	過充電試験
実施例 1	5.1×10^{-2}	十分	○	○	○
実施例 2	4.5×10^{-2}	十分	○	○	○
実施例 3	5.4×10^{-2}	十分	○	○	○
実施例 4	6.8×10^{-2}	十分	○	○	○
実施例 5	3.1×10^{-2}	十分	○	○	○

注) ○は合格を示す。

フロントページの続き

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 3 3 2 3 0 7 (J P , A)
国際公開第 0 1 / 0 6 7 5 3 6 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H01M 2/16