

(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2013-125731

(P2013-125731A)

(43) 公開日 平成25年6月24日(2013.6.24)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)  
 HO 1 M 2/16 (2006.01) HO 1 M 2/16 L 5HO 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-275612 (P2011-275612)                  (22) 出願日 平成23年12月16日 (2011.12.16)</p>	<p>(71) 出願人 000004008                  日本板硝子株式会社                  東京都港区三田三丁目5番27号                  (74) 代理人 100087745                  弁理士 清水 善廣                  (74) 代理人 100098545                  弁理士 阿部 伸一                  (74) 代理人 100106611                  弁理士 辻田 幸史                  (72) 発明者 猪野 寿一                  東京都港区三田三丁目5番27号 日本板硝子株式会社内                  (72) 発明者 麻田 篤志                  東京都港区三田三丁目5番27号 日本板硝子株式会社内</p>
--	--

最終頁に続く

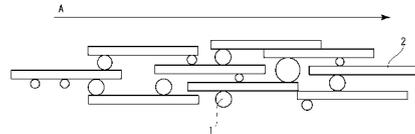
(54) 【発明の名称】 セパレータ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】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。

【解決手段】鱗片状粒子2の平面をセパレータの表面の延在する方向に配向させ、且つ、前記鱗片状粒子を前記セパレータの厚さ方向に層状に配置し、前記鱗片状粒子間に繊維状物1を介在させたセパレータ。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

鱗片状粒子の平面をセパレータの表面の延在する方向に配向させ、且つ、前記鱗片状粒子を前記セパレータの厚さ方向に層状に配置し、前記鱗片状粒子間に繊維状物を介在させたことを特徴とするセパレータ。

**【請求項 2】**

前記鱗片状粒子は、平均粒径が  $15 \mu\text{m}$  以上  $200 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のセパレータ。

**【請求項 3】**

前記セパレータの空隙率は  $70\%$  以上  $95\%$  以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のセパレータ。

**【請求項 4】**

前記セパレータ中の鱗片状粒子の量はセパレータの構成成分の全体積中の  $30$  体積以上  $90$  体積% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載のセパレータ。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【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  $20 \sim 30 \mu\text{m}$  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った問題があった。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つたり、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 dendrite 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 dendrite が発生した場合、短絡が生じ易いという問題があった。

10

20

30

40

50

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15 $\mu\text{m}$ 以下より好ましくは1 $\mu\text{m}$ 以下の無機粒子、例えば平均粒径0.5 $\mu\text{m}$ の鱗片状シリカ粒子と平均粒径3 $\mu\text{m}$ 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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0002】

【特許文献1】特開2003-123728号公報

【特許文献2】特開2007-317675号公報

【特許文献3】特開2006-19191号公報

【特許文献4】特開2003-22843号公報

【特許文献5】特表2005-536658号公報

【特許文献6】特開2005-339938号公報

【特許文献7】特開2008-66094号公報

【0003】

しかしながら、上述した従来技術には次のような問題点があった。

1) 電池セパレータとして使用した場合、短絡しやすい。

鱗片状粒子は繊維状物で構成されるシート状物の空隙内に存在する場合、粒子同士が重なるように存在し、その存在量が少ない場合、たとえばセパレータ中の鱗片状粒子の量がセパレータの構成成分の全体積中30体積%未満の場合、厚み方向の強度が弱くなるからである。

また、鱗片状粒子の平均粒径が15 $\mu\text{m}$ 未満の場合、小さな粒子が集まってシート状物の空隙内に膜状に形成されるため、膜に対して厚み方向に力が掛かった場合、それぞれの粒子が離れやすく、厚み方向の強度が弱くなるからである。

2) セパレータとしての抵抗が高くなる。

セパレータの空隙率が70%未満の場合、イオンの伝導パスが少なくなるため。但し空隙率が95%を超えるとシート状物の強度が弱くなり、セパレータとして不適となるからである。

また、鱗片状粒子が繊維状物で構成されるシート状物の空隙内に存在する場合、粒子同士が重なるように存在し、膜状に形成され、特にイオンの膜厚方向への移動が困難になるからである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【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。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するために、本願発明のセパレータは、請求項1に記載の通り、鱗片状粒子の平面をセパレータの表面の延在する方向に配向させ、且つ、前記鱗片状粒子を前記セパレータの厚さ方向に層状に配置し、前記鱗片状粒子間に繊維状物を介在させたことを特徴とする。

10

20

30

40

50

請求項 2 記載の発明は、請求項 1 において、前記鱗片状粒子は、平均粒径が  $15\ \mu\text{m}$  以上  $200\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする。

請求項 3 記載の発明は、請求項 1 又は 2 において、前記セパレータの空隙率は  $70\%$  以上  $95\%$  以下であることを特徴とする。

請求項 4 記載の発明は、請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項において、前記セパレータ中の鱗片状粒子の量はセパレータの構成成分の全体積中の  $30$  体積以上  $90$  体積% 以下であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、鱗片状粒子の平面（幅広な面）をセパレータの表面の延在する方向に配向させ、且つ、鱗片状粒子をセパレータの厚さ方向に層状に配置し、鱗片状粒子間に繊維状物を介在させることにより、鱗片状粒子と繊維状物が一体の構造となるため、突き刺し強度を強くしながら抵抗を低くすることができる。結果として、低抵抗を維持しつつ突き刺し強度をより向上させたセパレータを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図 1】本発明のセパレータの断面の模式図

【図 2】実施例 1 のセパレータの表面 SEM 画像

【発明を実施するための形態】

【0008】

上記解決手段で述べた通り、本発明は、層状に配置された鱗片状粒子の間に繊維状物を配置するものである。鱗片状粒子の間に繊維状物を配置することで、鱗片状粒子間の空隙を繊維で確保することができ、また鱗片状粒子と繊維状物が一体の構造となるため、突き刺し強度を強くしながら抵抗を低くすることができる。したがって低抵抗を維持しながら突き刺し強度をより強くするため、多くの鱗片状粒子を配置することができる。

尚、繊維状物で構成されているシート状物の空隙内に鱗片状粒子を充填した場合には、空隙を鱗片状粒子で塞いでしまうため、抵抗が高くなるという不具合が生じ、また鱗片状粒子が空隙に存在するため、繊維状物で構成される不織布等との結合が無く、バインダ等で補強したとしても厚み方向の破壊、すなわち突き刺し強度が弱くなるという問題がある。

【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( $1\ \mu\text{m}$  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、 $0.1\sim 5\ \mu\text{m}$  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

10

20

30

40

50

。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。

#### 【0010】

鱗片状粒子は、電気絶縁性を有しており、電気化学的に安定で、更に後述する電解液や、セパレータ製造の際に使用する液状組成物に用いる溶媒に安定であるものが好ましく、耐熱性と不燃性を考慮すると無機粒子であることが好ましい。尚、鱗片状粒子は多孔質であっても良い。

本発明では、平均粒径が15 $\mu\text{m}$ 以上200 $\mu\text{m}$ 以下の鱗片状粒子を用いることが好ましい。鱗片状粒子自体でセパレータの厚み方向に強度を付与することができ、結果として短絡を防止することができるからである。なお、平均粒径が200 $\mu\text{m}$ を超えるとセパレータの表面に凹凸が生じ、電池に組み込んだ際に電極との接触が悪くなり不具合を生じ、15 $\mu\text{m}$ を下回ると粒子が不織布で構成される空隙内に入り込み、繊維間を渡る板状フィラーとしての役割を果たさなくなり、厚み方向の破壊に対して弱くなる、すなわち短絡しやすい構造となるからである。

#### 【0011】

また、セパレータ中の鱗片状粒子の量がセパレータの構成成分の全体積中、30体積%以上90体積%以下であることが好ましい。セパレータ中の鱗片状粒子の量がセパレータの構成成分の全体積中、30体積%以上とすることで、抵抗を増加させることなく突き刺し強度を向上させることができ、さらにデンドライトの発生をより効果的に抑制できるからである。なお、セパレータ中の鱗片状粒子の量がセパレータの構成成分の全体積中、90体積%を超えると繊維状物が少なくなり、鱗片状粒子同士に空隙を空けることができなくなることで抵抗が増加する一方、全体積中、30体積%を下回ると厚さ方向に占める鱗片状粒子の量が少なくなり、厚み方向の強度が弱くなることで短絡に対する強度が弱くなるという問題がある。

#### 【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(最大長さとの厚みの比)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、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaTiO}_2$ 、 $\text{ZrO}$ 、アルミナ-シリカ複合酸化物などの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15 $\mu\text{m}$ 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0.1 $\mu\text{m}$ ~20 $\mu\text{m}$ 、平均粒径が1000 $\mu\text{m}$ 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。

#### 【0013】

次に、本発明のセパレータの構造を図1を参照して説明する。図1に示す通り、繊維状物1は、セパレータの表面又は裏面の延在する方向(矢印Aで示す方向)に幅広な面を配向させた鱗片状粒子2の間(セパレータの厚さ方向)に繊維状物1を配置している。この構造となるように製造することで、鱗片状粒子2同士が平板面の一部で重なるように配置

10

20

30

40

50

されるため、セパレータの片面から他面に向かう空隙(貫通孔)が、直線ではなく曲折した形で形成されると考えられ、これにより、リチウム dendrait がセパレータを貫通することを防止できることから、短絡の発生がより良好に抑制されるものと推定される。

尚、本発明において、鱗片状粒子2の平面の方向は、セパレータの表面の延在する方向(A)を基準として $\pm 5$ 度の範囲内で配向されているものとする。即ち、セパレータの表面を基準に鱗片状粒子2の平面は $\pm 5$ 度の範囲内になるように構成されている。

#### 【0014】

本発明のセパレータでは、繊維状物、鱗片状粒子を、それら同士または相互に結着する目的で、バインダを用いることが好ましい。バインダとしては、電気化学的に安定且つ電解液に対して安定で、更に繊維状物、鱗片状粒子などを良好に接着できるものであればよいが、例えば、EVA(酢酸ビニル由来の構造単位が20~35モル%のもの)、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのエチレン-アクリレート共重合体、各種ゴムおよびその誘導体[スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム、ウレタンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)など]、セルロース誘導体[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、ヒドロキシプロピルセルロースなど]、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルブチラル(PVB)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(PVDF-HFP)、アクリル樹脂などが挙げられ、これらを単独で使用することもでき、2種以上を併用することもできる。なお、これらバインダを使用する場合には、後記するセパレータ形成用の液状組成物の溶媒に溶解するか、または分散させたエマルジョンの形態で用いることができる。

本発明のセパレータにおいて、バインダを用いる場合には、セパレータの構成成分の全量中のバインダの量を、例えば、構成成分を100重量部としたときに1~20重量部とすることが好ましい。

#### 【0015】

なお、セパレータにシャットダウン機能を付与したい場合には、80~150 で溶融する熱溶融性粒子や熱溶融性繊維を、鱗片状粒子の配合比率が適切な範囲を逸脱しない限り添加しても良い。

#### 【0016】

上記のセパレータの空隙率は70%以上95%以下とすることが好ましい。セパレータの空隙率を70%以上とすることで多くの電解液を含むことができ、イオン伝導を担うリチウムイオンの量が多くなり、その結果抵抗を低くすることができるからである。空隙率が95%を超えるとセパレータを構成する鱗片状粒子および繊維状物が少なくなり必要な強度を保つことができない。なお、鱗片状粒子が多孔質であれば、鱗片状粒子中の空隙率を上げることができるため、その分全体としての空隙率を上げることができ、同じ空隙率とする場合鱗片状粒子および繊維状物の充填量を増やすことができ、強度を向上することができる。また、セパレータの空隙率が70%を下回ると、電解液量が少なくなり、すなわちイオン伝導を担うリチウムイオンの量が少なくなり抵抗が高くなるという問題が生じることになる。

#### 【0017】

セパレータの作製方法としては繊維状物と、鱗片状粒子を有機溶媒や水に均一に分散させた形でスラリー状の液状組成物とし、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公知の塗布装置を用いて、上記液状組成物を何らかの基板上に塗布し、乾燥した後剥離する等の方法でも作製できるが、アスペクト比の大きい繊維状物を分散することが困難なため湿式抄紙法を用いて、繊維状物と鱗片状粒子および場合に依りてバインダを同時に抄く方法がもっとも好ましい。湿式抄紙法を用いることで鱗片状粒子の空隙に繊維状物を適切に配置することができるからである。セパレータ強度向上のため、鱗片状粒子の空隙に繊維状物を適切に配置した後、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公知の塗布装置を用いてバインダを塗布することをしてもよい。

## 【実施例】

## 【0018】

次に、本発明の実施例を説明するが、セパレータの空隙率、鱗片状粒子の体積比率及び鱗片状粒子の平均粒径の測定方法は以下の通りとした。

## 【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M、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]

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

## 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F1、鱗片状粒子の固形分の質量比率cF1、繊維状物の密度をF2、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P、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]

$$VF(\%) = (cF1/F1) / \{cF1/F1 + cF2/F2 + (cP/P)\} \times 100$$

算出においては、例えば、ガラスの場合その密度は2.5g/cm<sup>3</sup>、シリカの場合2.2g/cm<sup>3</sup>、PETの場合1.38g/cm<sup>3</sup>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。まず正極として泉株式会社製コバルト酸リチウム、負極として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<sub>6</sub>を溶解させたものを用いた。電荷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。

## 【0020】

## [実施例1]

表1に示すCガラスの組成を有するガラスペレットを熔融状態とし、回転カップに流し込み、そのカップから放射状に流出させる方法でガラスフレークを作製した。得られたガラスフレークをボールミルにて粉碎し、平均粒径20μm、平均厚さ0.4μmのガラス繊維製の鱗片状粒子を得た。

## 【0021】

10

20

30

40

50

【表 1】

成分	Cガラス組成 (質量%)	一般のCガラス組成 (質量%)
SiO <sub>2</sub>	65	63~72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	1~7
CaO	7	4~11
MgO	3	0~5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0~8
R <sub>2</sub> O	12	9~19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0~0.2
Li <sub>2</sub> O	0.5	0~1
ZnO	3.5	0~6
F <sub>2</sub>	—	0~1

10

## 【0022】

その後平均直径0.7 μm、平均長さ約3mmのガラス短繊維と先に作製した平均粒径20 μm、平均厚さ0.4 μm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十分に解離、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20 μmであり、目付量は5g/m<sup>2</sup>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。

20

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。

30

## 【0023】

## [実施例2]

実施例1で作製したガラスフレークをボールミルで粉砕する際平均粒径を15 μmとするよう粉砕して、平均粒径15 μm、平均厚さ0.4 μmのガラス繊維製の鱗片状粒子を得た。得られた鱗片状粒子と平均直径0.7 μm、平均長さ約3mmのガラス短繊維とを、ガラス繊維70体積%、鱗片状粒子30体積%となるように調合した。ガラス繊維を解きほぐし、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十分に解離、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、セパレータとした。

40

得られたセパレータは、厚みが20 μmであり、目付量は2.4g/m<sup>2</sup>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95%、鱗片状粒子の比率は30体積%であった。

## 【0024】

## [実施例3]

実施例2と同様にして得たガラス繊維製の鱗片状粒子と、平均直径0.7 μm、平均長さ約3mmのガラス短繊維とを、ガラス繊維10体積%、鱗片状粒子90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十分に解離、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

50

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 $20\mu\text{m}$ であり、目付量は $15\text{g}/\text{m}^2$ 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70%、鱗片状粒子の比率は90体積%であった。

【0025】

[実施例4]

実施例1と同様にして得たガラスフレークをボールミルで粉砕する際、平均粒径を $200\mu\text{m}$ とするよう粉砕して、平均粒径 $200\mu\text{m}$ 、平均厚さ $0.4\mu\text{m}$ のガラス繊維製の鱗片状粒子を得た。この鱗片状粒子と平均直径 $0.7\mu\text{m}$ 、平均長さ約 $3\text{mm}$ のガラス短繊維とを、ガラス繊維50体積%、鱗片状粒子50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 $\text{pH}2.5$ に調製した水溶液中で十分に解離、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、セパレータとした。

10

得られたセパレータは、厚みが $20\mu\text{m}$ であり、目付量は $8\text{g}/\text{m}^2$ 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84%、鱗片状粒子の比率は50体積%であった。

【0026】

[比較例1]

シリカ(旭硝子社製「サンラブリー」)の水スラリー(固形分濃度15質量%、含まれる鱗片状粒子のアスペクト比50、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、厚さ $0.4\mu\text{m}$ ) $200\text{g}$ 、無機粒子であるシリカ(平均粒径 $3\mu\text{m}$ ) $1000\text{g}$ 、バインダであるSBRラテックス(固形分濃度3質量%) $108\text{g}$ 、および水 $100\text{g}$ を容器に入れ、攪拌機にて1時間攪拌して分散させ、均一なスラリーを得た。このスラリー中に、厚みが $15\mu\text{m}$ のPET製不織布をディッピングすることによりスラリーを塗布した後、乾燥して、厚み $20\mu\text{m}$ の比較例1のセパレータを得た。

20

このセパレータについて、鱗片状粒子および無機粒子であるシリカの比重を $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、バインダの比重を $1\text{g}/\text{cm}^3$ 、PET製不織布に係るPETの比重を $1.38\text{g}/\text{cm}^3$ として算出した空隙率は58%、鱗片状粒子の体積含有率は2.0%となった。

【0027】

[比較例2]

実施例2で作製したガラス製の鱗片状粒子と、平均直径 $0.7\mu\text{m}$ 、平均長さ約 $3\text{mm}$ のガラス短繊維とを、ガラス繊維80体積%、鱗片状粒子20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 $\text{pH}2.5$ に調製した水溶液中で十分に解離、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、比較例2のセパレータとした。

30

このセパレータは、厚みが $20\mu\text{m}$ であり、目付量は $3\text{g}/\text{m}^2$ であり、先述の計算式に従い求めたセパレータの空隙率は97%、鱗片状粒子の比率は20体積%であった。

【0028】

[比較例3]

実施例2で作製したガラス製の鱗片状粒子と、平均直径 $0.7\mu\text{m}$ 、平均長さ約 $3\text{mm}$ のガラス短繊維とを、ガラス短繊維5体積%、ガラス製の鱗片状粒子95体積%となるように調合した。この繊維を解きほぐし、さらにガラスフレークと均一に混合するためのパルパーに投入し、硫酸で $\text{pH}2.5$ に調製した水溶液中で十分に解離、分散させ、抄紙用のスラリー(ガラス繊維およびガラスフレーク分散液)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、比較例3のセパレータとした。

40

このセパレータは、厚みが $20\mu\text{m}$ であり、目付量は $20\text{g}/\text{m}^2$ 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50%、鱗片状粒子の比率は95体積%であった。

【0029】

[比較例4]

50

実施例1で作製したガラスフレークを乳鉢で粉砕し、平均粒径を500 $\mu\text{m}$ 、厚さ0.4 $\mu\text{m}$ のガラス製の鱗片状粒子としたものと、平均直径0.7 $\mu\text{m}$ 、平均長さ約3mmのガラス短繊維とを、ガラス繊維50体積%、ガラスフレーク50体積%となるように調合した。この繊維を解きほぐし、さらにガラスフレークと均一に混合するための攪拌機に投入し、硫酸でpH2.5に調製した水溶液中で十分に解離、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、比較例4のセパレータとした。

このセパレータは、厚み測定が困難なほど表面に鱗片状粒子が突出し、凹凸が激しい状態であった。

【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 ( $\mu\text{m}$ )	平均長 (mm)	体積比率 (%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	体積比率 (%)	添加量 (部)	目付 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	空隙率 (%)	突き刺し強度 (kgf)	抵抗値 ( $\Omega$ )
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	-	-	-	-	-

【0031】

実施例1は、比較例1と比較して平均粒径15 $\mu\text{m}$ 以上の鱗片状粒子の間に繊維状物を配置し、空隙率も90%とすることで、高い突き刺し強度を実現すると共に低抵抗を実現できていることがわかった。

実施例2は、比較例2と比較して空隙率を95%以下とすることで、セパレータとしての強度を保ちながら高い突き刺し強度と低抵抗を実現できていることがわかった。

実施例3は、比較例3と比較して空隙率を70%以上とすることで、高い突き刺し強度を実現しながら低抵抗を維持できていることがわかった。

実施例4は、比較例4と比較して平均粒径200 $\mu\text{m}$ 以下の鱗片状粒子を用いることで表面凹凸が少なくセパレータの機能を発揮できることがわかった。

【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15 $\mu\text{m}$ 以下であり、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

10

20

30

40

50

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 $200\ \mu\text{m}$ 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。

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明のセパレータは、一次電池、二次電池を問わず、広く非水電解質電池のセパレータとして使用できる。

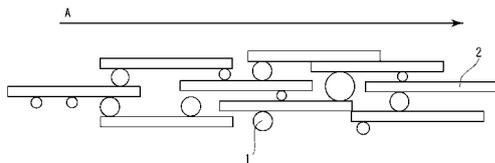
【符号の説明】

【0034】

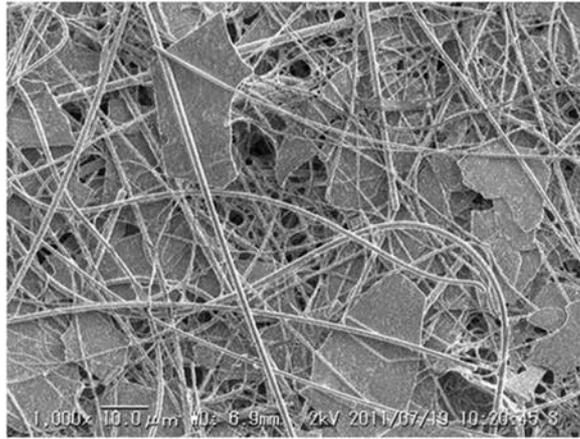
- 1 繊維状物
- 2 鱗片状粒子

10

【図 1】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 CC01 CC03 CC04 EE01 EE04 EE05 EE06 EE08 EE11 EE21  
EE22 EE28 HH01 HH02 HH03