

(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2010-192249

(P2010-192249A)

(43) 公開日 平成22年9月2日(2010.9.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5	5HO21
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5HO29
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-35253 (P2009-35253)	(71) 出願人	000229542 日本バイリーン株式会社 東京都千代田区外神田2丁目14番5号
(22) 出願日	平成21年2月18日 (2009.2.18)	(71) 出願人	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
		(74) 代理人	100090251 弁理士 森田 憲一
		(74) 代理人	100139594 弁理士 山口 健次郎
		(72) 発明者	趙 泰衡 茨城県古河市北利根7番地 日本バイリー ン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】高温状態での電池電圧を下げるができるリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】前記課題は、本発明による、ビニルアルコール単位を含むポリマー又はその誘導体を含む粉体、繊維又は繊維集合体を、そのビニルアルコール単位部分の表面積が電池容量1mAhあたり $0.9\text{cm}^2$ 以上の量で内蔵していることを特徴とする、リチウムイオン二次電池により解決することができる。特に、前記ポリマーがポリビニルアルコールからなる。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ビニルアルコール単位を含むポリマー又はその誘導体を含む粉体、繊維又は繊維集合体を、そのビニルアルコール単位部分の表面積が電池容量 1 mA h あたり  $0.9 \text{ cm}^2$  以上の量で内蔵していることを特徴とする、リチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年の電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型 VTR、携帯電話、ラップトップコンピューター等の小型のポータブル電子機器が開発され、それらに使用するためのポータブル電源として、小型且つ軽量で高エネルギー密度の二次電池の開発が強く要請されている。

## 【0003】

このような要請に応える二次電池としては、理論上高電圧を発生でき、且つ高エネルギー密度を有するリチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を負極活物質として用いる非水電解液二次電池が期待されている。中でも、リチウムイオンの充放電を、非水系電解液を介して行うリチウムイオン二次電池は、水溶液系電解液二次電池であるニッケル・カドミウム電池や鉛蓄電池と比較して、高出力及び高エネルギー密度を実現できるものとして活発に研究開発が進められている。

## 【0004】

このリチウムイオン二次電池においては、内在するエネルギーが大きいため、内部短絡・外部短絡などの異常時に高い安全性が求められており、この安全対策のために、ポリオレフィン系微孔膜がセパレータとして使用されている。このポリオレフィン系微孔膜が異常発熱時に無孔化して電気を流さない機能（シャットダウン機能）を有すると考えられているためである。このような安全対策を講じていても異常発熱が止まらず、ポリオレフィン系微孔膜が収縮又は溶融し、電極同士が接触してショートしてしまい、発火する場合は考えられた。

## 【0005】

他方、セパレータの耐熱性を向上させ、リチウムイオン二次電池の安全性を高めるために、ポリオレフィン系微孔膜を耐熱性多孔体と一体化することが提案されている。例えば、「ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とからな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」（特許文献 1）や、「耐熱性バリアフィルムと、保液層フィルムとが接着されてなり、突き刺し強度が  $400 \text{ gf}$  以上であることを特徴とするセパレータ」（特許文献 2）が提案されている。このようなセパレータを用いた場合には、収縮又は溶融によるショートは生じないが、更に電池反応が進行し、熱暴走の危険性がある。

## 【0006】

なお、集電体に接着された活物質層をセパレータに接着する接着剤としてポリビニルアルコールを含む有機溶媒溶液からなるもの（特許文献 3）、エチレン・ビニルアルコールが湿熱ゲル化したゲル化物によって繊維を固定した不織布で構成される有機電解液電池用セパレータ（特許文献 4）、ポリオレフィン樹脂多孔膜の少なくとも片面に、無機フィラーとケン化度 85% 以上のポリビニルアルコールからなる多孔層を備えた多層多孔膜（特許文献 5）が知られている。しかしながら、これらのものを使用したリチウムイオン二次電池も電池反応が進行し、熱暴走の危険性がある。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献 1】特開 2002 - 190291 号公報

10

20

30

40

50

- 【特許文献2】特開2004-363048号公報  
【特許文献3】国際公開99/31750号パンフレット  
【特許文献4】国際公開2004/038833号パンフレット  
【特許文献5】特開2008-186721号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、高温状態での電池電圧を下げるができるリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題は、本発明による、ビニルアルコール単位を含むポリマー又はその誘導体を含む粉体、繊維又は繊維集合体を、そのビニルアルコール単位部分の表面積が電池容量1mAhあたり $0.9\text{cm}^2$ 以上の量で内蔵していることを特徴とする、リチウムイオン二次電池により解決することができる。

【発明の効果】

【0010】

本発明のリチウムイオン二次電池は、通常の使用温度を大幅に上回る高温状態（例えば、120）となった場合でも、電池電圧を下げるができるため、安全性に優れている。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明のリチウムイオン二次電池は、ビニルアルコール単位を含むポリマー又はその誘導体（以下、「ビニルアルコール系ポリマー」と表現することがある）を含む粉体、繊維又は繊維集合体を、特定量内蔵していること以外は、従来のリチウムイオン二次電池と同様の構成とすることができる。例えば、正極として、リチウム含有金属化合物のペーストを集電材に担持させたもの等を使用し、負極として、リチウム金属やリチウムと合金になる材料（例えば、スズ系合金、シリコン系合金、SiOなどの材料）、及びリチウムを吸蔵、放出可能なカーボン又はグラファイトを含む炭素材料（例えば、コークス、天然黒鉛や人造黒鉛などの炭素材料）を集電材に担持させたもの等を使用し、電解質として、非水系電解液（例えば、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を溶解させた電解液）等を使用することができる。また、リチウムイオン二次電池のセル構造も特に限定するものではなく、例えば、積層形、円筒形、角形、コイン形などであることができる。

【0012】

本発明のリチウムイオン二次電池では、ビニルアルコール系ポリマーが粉体、繊維又は繊維集合体の形態を有する。このような粉体、繊維又は繊維集合体は比表面積が広く、少量で特定表面積量内蔵することができるため、従来のリチウムイオン二次電池構造を変化させることがない。

【0013】

本発明のビニルアルコール系ポリマーが粉体形態からなる場合、その形状及び平均粒径は特に限定するものではないが、少量でもビニルアルコール単位部分の表面積が広く、リチウムイオン二次電池構成材料への影響を少なくできるように、粉体の平均粒径は250 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、100 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、60 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、30 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、1 $\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。平均粒径の下限は特に限定するものではないが、100nm以上であるのが好ましい。なお、ビニルアルコール系ポリマーを含む粉体はビニルアルコール系ポリマーのみから構成することができるし、一部をビニルアルコール系ポリマーから構成することもできる。しかしながら、少量で電池内に内蔵することを考慮すると、ビニルアルコール系ポリマーのみから構成するのが好ましい。なお、「平均粒径」は走査型電子

10

20

30

40

50

顕微鏡 ( Scanning Electron Microscope、SEM ) より観測した、100個の粒子の粒径 ( 直径 ) の算術平均値であり、粒子が非球形である場合には、最も長く採ることのできる直径と最も短く採ることのできる直径の算術平均値を粒径とする。

【0014】

本発明のビニルアルコール系ポリマーが繊維形態からなる場合、その横断面形状及び平均繊維径は特に限定するものではないが、少量でもビニルアルコール単位部分の表面積が広く、リチウムイオン二次電池構成材料への影響を少なくできるように、15  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、12  $\mu\text{m}$  以下であることがより好ましく、10  $\mu\text{m}$  以下であることが更に好ましい。平均繊維径の下限は特に限定するものではないが、10 nm 以上であるのが現実的である。なお、ビニルアルコール系ポリマーを含む繊維はビニルアルコール系ポリマーのみから構成することができるし、一部をビニルアルコール系ポリマーから構成することもできる。しかしながら、少量で電池内に内蔵することを考慮すると、ビニルアルコール系ポリマーのみから構成するのが好ましい。なお、この「平均繊維径」は、走査型電子顕微鏡 ( Scanning Electron Microscope、SEM ) を用い、50本以上の繊維が観察できる倍率で、異なる繊維の10箇所における繊維直径を計測し、その10箇所の繊維直径をもとに算出した算術平均値を意味する。なお、繊維の横断面形状が非円形である場合には、最も長く採ることのできる直径と最も短く採ることのできる直径の算術平均値を繊維直径とする。

10

【0015】

本発明の繊維集合体は前述のようなビニルアルコール系ポリマー繊維が集合したものであり、その集合状態は特に限定するものではないが、例えば、シート状、束状であることができる。特に、シート状であると、セパレータとして使用できるなど、電極間に配置することができ、限られたスペースの中で電池に内蔵しやすいため好適である。なお、シート形態としては、不織布、織物、編物などがある。これらの中でも、不織布は繊維1本1本が分散しており、表面積が広く、繊維表面が電解液と接触しやすいため好適である。なお、シート状繊維集合体 ( 特には不織布 ) をセパレータとして使用する場合には、繊維径が太いとセパレータの体積が大きくなり、電池の体積当たりのエネルギー密度が減少することになる。また、繊維径が太いと平均孔径が大きくなり、絶縁作用つまり自己放電抑制作用が悪くなり、リチウムのデンドライトによる内部短絡が発生しやすくなる。更には、繊維径が太いと孔径分布が広くなり、電極の電圧分布が不均一になる結果、電池の劣化が早くなる。したがって、シート状繊維集合体 ( 特には不織布 ) をセパレータとして使用する場合には、平均繊維径の小さい繊維 ( 15  $\mu\text{m}$  以下 ) を用いるのが好ましい。

20

30

【0016】

なお、ビニルアルコール系ポリマー繊維を用いて繊維集合体を形成する場合には、ビニルアルコール系ポリマー繊維のみを用いて繊維集合体を形成することも、ビニルアルコール系ポリマー繊維を混合して繊維集合体を形成することもできるが、少量で電池内に内蔵することを考慮すると、ビニルアルコール系ポリマー繊維のみを用いて繊維集合体を形成するのが好ましい。このようにビニルアルコール系ポリマー繊維のみから構成することができ、また、表面積が広いことから、静電紡糸法により繊維集合体 ( 特には不織布 ) を形成するのが好ましい。なお、ビニルアルコール系ポリマー繊維を含む繊維集合体 ( 特には繊維シート ) を、補強材、微孔膜などの他の材料と複合することもできる。

40

【0017】

本明細書において、「電池内に内蔵する」とは、電解液と接触可能な状態で電池内に配置することを意味し、その位置は特に限定するものではないが、例えば、電極間、電池の内壁、蓋付近、管底などに配置することができる。ビニルアルコール系ポリマーが繊維シート ( 特には不織布 ) からなる場合、電極間に位置していると、活物質の活性を抑制することなく、効率的に電池電圧を下げるため好適である。特にセパレータとして内蔵していると、電池構成材料を増やすことなく内蔵できるため好適である。このようにセパレータとして電池内に内蔵している場合、繊維シート ( セパレータ ) の厚さはイオン

50

透過性に優れ、内部抵抗が上昇しないように、 $80\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $70\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $60\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $40\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。また、機械的強度に優れ、絶縁性能に優れるように、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上であるのがより好ましい。なお、特定表面積量となるように、繊維シート（セパレータ）の厚さが薄ければ薄いほど、平均繊維径の小さいビニルアルコール系繊維を含んでいるのが好ましい。

【0018】

また、ビニルアルコール系ポリマーが粉体又は繊維形態からなる場合、電池の蓋付近、管底などに散布して配置することができるが、限られた電池内部のスペースを考慮すると、電池構成材料（例えば、電極、セパレータ）の空隙に内在させるのが好ましい。例えば、電極、セパレータ等の電池構成材作製時にビニルアルコール系ポリマーを含む粉体又は繊維を混合したり、電極、セパレータ等の電池構成材に対してビニルアルコール系ポリマーを含む粉体又は繊維を充填することにより、電池構成材料（例えば、電極、セパレータ）の空隙に内在させることができる。

10

【0019】

本発明で用いることのできるビニルアルコール系ポリマーは、ビニルアルコール単位  $[-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-]$  を含むポリマーであるか、その誘導体である。本発明者らの実験の結果、ビニルアルコール系ポリマーは高温状態で電池電圧を下げることを見出したのである。その詳細な機構は未だ説明されていないが、ビニルアルコール系ポリマーの水酸基が何らかの形で関与していると考えている。本発明のビニルアルコール系ポリマーは、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）若しくはビニルアルコール共重合体（例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体、プロピレン-ビニルアルコール共重合体など）、或いはビニルアセタール（例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなど）を例示することができる。

20

【0020】

本明細書において、「ビニルアルコール単位部分」とは、文字通り、ビニルアルコール単位部分を意味し、ビニルアルコール単位を含むポリマーの誘導体（例えば、ポリビニルアセタール）の場合、元のポリマー（例えば、ポリビニルアルコール）の残存したビニルアルコール単位部分を意味する。

【0021】

本発明で用いることのできるポリビニルアルコールとしては、例えば、重合度  $100 \sim 10,000$ 、好ましくは  $300 \sim 5,000$ 、より好ましくは  $500 \sim 3,000$  のポリビニルアルコールを用いることができる。また、ポリビニルアルコールのけん化度については、例えば、 $60 \sim 98\%$ 、好ましくは  $70 \sim 98\%$  のポリビニルアルコールを用いることができる。

30

【0022】

ビニルアルコール系ポリマーとしてビニルアルコール共重合体を用いる場合、ビニルアルコール共重合体中に含まれるビニルアルコール単位のモル比は  $10 \sim 85\%$  であることが好ましく、 $20 \sim 80\%$  であることがより好ましく、 $30 \sim 75\%$  であることが更に好ましい。

40

【0023】

これらのビニルアルコール系ポリマーの中でも、ポリビニルアルコールはビニルアルコール単位が多く、少量で電池電圧を下げるため好適である。

【0024】

ビニルアルコール系ポリマーを含む粉体、繊維又は繊維集合体の内蔵量は、通常の使用温度を大幅に上回る高温状態となった場合でも、電池電圧を下げるように、ビニルアルコール単位部分の表面積量が電池容量  $1\ \text{mAh}$  あたり  $0.9\ \text{cm}^2$  以上であり、好ましくは  $3.5\ \text{cm}^2$  以上であり、より好ましくは  $8\ \text{cm}^2$  以上であり、より好ましくは  $13\ \text{cm}^2$  以上であり、更に好ましくは  $20\ \text{cm}^2$  以上である。また、その上限は、内蔵することのできる量である限り、特に限定するものではないが、小型のポータブル電

50

子機器、ハイブリット自動車（HEV）及び電気自動車（PEV）のリチウムイオン二次電池のように、体積が限られた電池に内蔵することを考慮すると、例えば、電池容量1mAhあたり $30\text{ m}^2$ 以下である。

【0025】

本明細書において「ビニルアルコール単位部分の表面積」は、ビニルアルコール系ポリマーを含む粉体、繊維又は繊維集合体の表面積をもとに、ビニルアルコール系ポリマーにおけるビニルアルコール単位の比率から算出される値をいう。例えば、ポリビニルアルコールを含む粉体、繊維又は繊維集合体の表面積が $A(\text{cm}^2)$ で、けん化度が $S(\%)$ である場合、ポリビニルアルコールを含む粉体、繊維又は繊維集合体のビニルアルコール単位部分の表面積は $[A \times (S / 100) = AS / 100]$ である。また、ビニルアルコール共重合体を含む粉体、繊維又は繊維集合体の表面積が $A(\text{cm}^2)$ で、ビニルアルコール単位のモル比が $C(\%)$ である場合、ビニルアルコール共重合体のビニルアルコール単位部分の表面積は $[A \times (C / 100) = AC / 100]$ である。更に、ポリビニルアセタールを含む粉体、繊維又は繊維集合体の表面積が $A(\text{cm}^2)$ で、ポリビニルアセタールのビニルアルコール単位部分のモル比が $R(\%)$ である場合、ポリビニルアセタールのビニルアルコール単位部分の表面積は $[A \times (R / 100) = AR / 100]$ である。

10

【0026】

なお、ビニルアルコール系ポリマーの表面積は比表面積 $(S_s)$ とビニルアルコール系ポリマー量 $(M)$ を掛け合わせて算出される値 $(=S_s \times M)$ であり、比表面積は次の手順により測定される値をいう。

20

【0027】

まず、ビニルアルコール系ポリマーを含む粉体、繊維又は繊維集合体の結晶水を除去するために、前処理として温度 $80^\circ\text{C}$ で10時間減圧乾燥を行った後、BELSORP-mini-II[日本BEL(株)製]を用いて、液体窒素の温度で相対圧0から1の範囲で窒素ガスの吸着等温線を得た後、吸着等温線中で相対圧0.1以上0.3以下の範囲における吸着等温線の傾きから単分子層の吸着ガス量を求める。そして、B.E.T式を用い、求めた吸着ガス量からビニルアルコール系ポリマーを含む粉体、繊維又は繊維集合体の比表面積 $(S_s)$ を算出する。なお、ビニルアルコール系ポリマー以外のポリマーを含む場合には、ビニルアルコール系ポリマーの表面露出比率 $[E_r(\text{単位:}\%)]$ を乗じた値 $(=S_s \times E_r / 100)$ を比表面積とする。

30

【実施例】

【0028】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0029】

《実施例1》

(1) 正極の作製

正極活物質としてコバルト酸リチウム $(\text{LiCoO}_2)$ 粉末90重量%と、アセチレンブラック5重量%と、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)5重量%をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に分散させ、スラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔上に塗工し、温度 $140^\circ\text{C}$ で30分間乾燥した後にプレスして、正極を得た。

40

【0030】

(2) 負極の作製

負極活物質として天然黒鉛粉末90重量%と、PVdF10重量%をNMP中に分散させてスラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ $15\mu\text{m}$ の銅箔上に塗工し、温度 $140^\circ\text{C}$ で30分間減圧乾燥した後にプレスして、負極を得た。

【0031】

(3) 非水電解液

50

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒 (50 : 50) に、 $\text{LiPF}_6$  を  $1.0 \text{ mol/L}$  となるように溶解させた非水電解液 [ $\text{LiPF}_6$  - EC / DEC (50 : 50) ; キシダ化学 (株) 製] を用意した。

【0032】

(4) セパレータ

ポリプロピレン製微孔膜 [Celgard (登録商標) 2400 ; セルガード製] をセパレータとして用意した。

【0033】

(5) ポリビニルアルコールナノファイバー不織布 (PVA ナノファイバー不織布) の作製

ポリビニルアルコール粉末 [けん化度 : 96%、重合度 : 1000、和光純薬工業 (株) 製] を純水に溶解させ、15重量%の紡糸溶液を調製し、この紡糸溶液を静電紡糸法により紡糸し、平均繊維径  $250 \text{ nm}$  (比表面積 :  $9.43 \text{ m}^2/\text{g}$ ) のナノファイバー不織布 (目付 :  $4.5 \text{ g/m}^2$ 、厚さ :  $22 \mu\text{m}$ ) を作製した。なお、静電紡糸は電圧  $27 \text{ kV}$ 、吐出量  $1 \text{ mL/h}$ 、噴射距離  $9 \text{ cm}$  の条件で行った。

【0034】

(6) 電池の作製

上記正極、負極、非水電解液、セパレータ及びPVAナノファイバー不織布を用いて、本発明のリチウムイオン二次電池 (2032型コインセル) を作製した。なお、PVAナノファイバー不織布は、電池容量  $1 \text{ mAh}$  あたりビニルアルコール単位部分の表面積が  $75.41 \text{ cm}^2$  になるように、セパレータに積層し、電極間に配置した。

【0035】

《実施例2》

PVAナノファイバー不織布を電極間に配置したのに替えて、PVAナノファイバー不織布を裁断した長方形の小片 (サイズ :  $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ) を、電池容量  $1 \text{ mAh}$  あたりビニルアルコール単位部分の表面積が  $23.58 \text{ cm}^2$  になるように、電池管の管底の端に複数枚配置したこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、本発明のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0036】

《実施例3》

PVAナノファイバー不織布に替えて、ポリビニルアルコール粉末 [けん化度 : 96%、重合度 : 1000、比表面積 :  $0.11 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 :  $200 \mu\text{m}$ 、和光純薬工業 (株) 製] を、電池容量  $1 \text{ mAh}$  当たりビニルアルコール単位部分の表面積が  $1.15 \text{ cm}^2$  になるように秤量し、電池管の管底の端に配置したこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、本発明のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0037】

《実施例4》

PVAナノファイバー不織布に替えて、ポリビニルアルコール粉末 [けん化度 : 96%、重合度 : 1000、比表面積 :  $0.11 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 :  $200 \mu\text{m}$ 、和光純薬工業 (株) 製] を、電池容量  $1 \text{ mAh}$  当たりビニルアルコール単位部分の表面積が  $0.92 \text{ cm}^2$  になるように秤量し、電池管の管底の端に配置したこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、本発明のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0038】

《比較例1》

PVAナノファイバー不織布に替えて、ポリビニルアルコール粉末 [けん化度 : 96%、重合度 : 1000、比表面積 :  $0.11 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 :  $200 \mu\text{m}$ 、和光純薬工業 (株) 製] を、電池容量  $1 \text{ mAh}$  当たりビニルアルコール単位部分の表面積が  $0.85 \text{ cm}^2$  になるように秤量し、電池管の管底の端に配置したこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、比較用のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0039】

10

20

30

40

50

## 《比較例 2》

PVA ナノファイバー不織布に替えて、ポリビニルアルコール粉末 [けん化度：96%、重合度：1000、比表面積： $0.11 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径： $200 \mu\text{m}$ 、和光純薬工業(株)製]を、電池容量1mAh当たりビニルアルコール単位部分の表面積が $0.72 \text{ cm}^2$ になるように秤量し、電池管の管底の端に配置したこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、比較用のリチウムイオン二次電池を作製した。

## 【0040】

## 《比較例 3》

PVA ナノファイバー不織布に替えて、ポリビニルアルコール粉末 [けん化度：96%、重合度：1000、比表面積： $0.11 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径： $200 \mu\text{m}$ 、和光純薬工業(株)製]を、電池容量1mAh当たりビニルアルコール単位部分の表面積が $0.47 \text{ cm}^2$ になるように秤量し、電池管の管底の端に配置したこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、比較用のリチウムイオン二次電池を作製した。

## 【0041】

## 《実施例 5》

ポリビニルアルコール粉末 [けん化度：96%、重合度：1000、比表面積： $0.11 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径： $200 \mu\text{m}$ 、和光純薬工業(株)製]とジルコニアビーズとを、1:1の体積比で混合し、粉碎機 [ロッキングミル、セイワ技研(株)製]を用いて、50Hzの振動下で10時間粉碎した。その後、篩いにかけて、粒径 $63 \mu\text{m}$ 以下のポリビニルアルコール粉末を得た (比表面積 $0.65 \text{ m}^2/\text{g}$ )。

PVA ナノファイバー不織布に替えて、前記ポリビニルアルコール粉末を電池容量1mAh当たりビニルアルコール単位部分の表面積が $3.51 \text{ cm}^2$ になるように秤量し、電池管の管底の端に配置したこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、本発明のリチウムイオン二次電池を作製した。

## 【0042】

## 《実施例 6》

PVA ナノファイバー不織布に替えて、実施例5のポリビニルアルコール粉末 (けん化度：96%、重合度：1000、比表面積： $0.65 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粒径： $63 \mu\text{m}$ 以下)を電池容量1mAh当たりビニルアルコール単位部分の表面積が $8.23 \text{ cm}^2$ になるように秤量し、電池管の管底の端に配置したこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、本発明のリチウムイオン二次電池を作製した。

## 【0043】

## 《実施例 7》

PVA ナノファイバー不織布に替えて、実施例5のポリビニルアルコール粉末 (けん化度：96%、重合度：1000、比表面積： $0.65 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粒径： $63 \mu\text{m}$ 以下)を電池容量1mAh当たりビニルアルコール単位部分の表面積が $13.13 \text{ cm}^2$ になるように秤量し、電池管の管底の端に配置したこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、本発明のリチウムイオン二次電池を作製した。

## 【0044】

## 《実施例 8》

繊維として、芯成分がポリプロピレン、鞘部がポリエチレンからなる繊維 $0.8 \text{ dtex}$ 、繊維長5mmの芯鞘型複合繊維を用い、湿式抄造法により繊維ウェブを形成した後、温度 $130$  のホットロールプレスにより芯鞘型複合繊維を融着させ、目付 $10 \text{ g}/\text{m}^2$ の不織布を作製した。

前記の不織布に実施例5のPVA粉末 (けん化度：96%、重合度：1000、比表面積： $0.65 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粒径： $63 \mu\text{m}$ 以下)を吹き付けた後、温度 $130$  のホットロールプレスによりPVA粉末を不織布の空隙に充填し、PVA担持不織布を作製した (厚さ： $35 \mu\text{m}$ 、PVAの付加重量： $2.1 \text{ g}/\text{m}^2$ )。

そして、ポリプロピレン製微孔膜 [Celgard (登録商標) 2400; セルガード製] に替えて、前記PVA担持複合不織布 (直径： $16 \text{ mm}$ ) を、正極と負極の間にセバ

10

20

30

40

50

レータとして配置し、PVAナノファイバー不織布を配置しなかったこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、本発明のリチウムイオン二次電池を作製した。なお、前記PVA担持不織布内のビニルアルコール単位の表面積は、電池容量1mAh当たり $2.74\text{ cm}^2$ に相当した。

【0045】

《実施例9》

実施例1のPVAナノファイバー不織布に替えて、ポリビニルアルコール粉末[けん化度：80%、重合度：1500、比表面積： $0.09\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径： $250\text{ }\mu\text{m}$ 、和光純薬工業(株)製]を、電池容量1mAh当たりビニルアルコール単位部分の表面積が $1.10\text{ cm}^2$ になるように秤量し、電池管の管底の端に配置したこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、本発明のリチウムイオン二次電池を作製した。

10

【0046】

《実施例10》

ポリプロピレン製微孔膜[Celgard(登録商標)2400;セルガード製]に替えて、PVAナノファイバー不織布をセパレータ(目付： $4.5\text{ g}/\text{m}^2$ 、厚さ： $22\text{ }\mu\text{m}$ )として使用したこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、本発明のリチウムイオン二次電池を作製した。なお、PVAナノファイバー不織布は、電池容量1mAhあたりビニルアルコール単位部分の表面積が $94.26\text{ cm}^2$ であった。

【0047】

《実施例11》

PVAナノファイバー不織布に替えて、ポリプロピレン成分とエチレン-ビニルアルコール共重成分(エチレン単位とビニルアルコール単位のモル比=4:6)がそれぞれ繊維軸から交互に伸び、16分割オレンジ状断面を有する、織度 $3.3\text{ dtex}$ (平均繊維径： $19\text{ }\mu\text{m}$ )、繊維長5mmの複合繊維(ポリプロピレン成分とエチレン-ビニルアルコール共重成分の表面露出比率=1:1、比表面積： $0.33\text{ m}^2/\text{g}$ )を、分割させずに、電池容量1mAh当たりビニルアルコール単位部分の表面積が $1.24\text{ cm}^2$ になるように、電池管の管底の端に複数本配置したこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、本発明のリチウムイオン二次電池を作製した。

20

【0048】

《実施例12》

PVAナノファイバー不織布に替えて、織度 $0.53\text{ dtex}$ (平均繊維径： $7.5\text{ }\mu\text{m}$ )、繊維長2mmのビニロン繊維(比表面積： $0.71\text{ m}^2/\text{g}$ )を、電池容量1mAh当たりビニルアルコール単位部分の表面積が $2.13\text{ cm}^2$ になるように、電池管の管底の端に複数本配置したこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、本発明のリチウムイオン二次電池を作製した。

30

【0049】

《比較例4》

PVAナノファイバー不織布に替えて、ポリビニルアルコール粉末[けん化度：80%、重合度：1500、比表面積： $0.09\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径： $250\text{ }\mu\text{m}$ 、和光純薬工業(株)製]を電池容量1mAh当たりビニルアルコール単位部分の表面積が $0.76\text{ cm}^2$ になるように秤量し、電池管の管底の端に配置したこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、比較用のリチウムイオン二次電池を作製した。

40

【0050】

《比較例5》

PVAナノファイバー不織布を添加しなかったこと以外は、実施例1(6)の操作を繰り返し、比較用のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0051】

評価

実施例1~12及び比較例1~5のリチウムイオン二次電池(2032型コインセル)を、3~4.2Vの電圧範囲で、0.2Cの定電流充放電を5サイクル実施し、電池が正

50

常に作動することを確認した後、以下の高温安全性試験を行った。

高温安全性試験は、0.2Cの定電流で4.2Vまで充電し、更に定電圧法で5時間充電を継続し、満充電状態にした後、電池を温度120℃に設定した熱風オープン中に保持し、開回路電圧(OCV)変化を測定した。その結果を表1に示す。

リチウムイオン二次電池は、高電圧(高エネルギー)を保った状態で長時間高温に曝されることで、電解液や電極活物質の分解及びそれに伴う副反応等で自己発熱し、電池の発煙や発火に至る可能性が非常に高いばかりでなく、セパレータの収縮に由来する内部短絡が起こり、電池の発火や爆発に繋がる。そのため、本安全試験では3時間以内に電池電圧が2V以下になるものが、「高温安全性を有する」と定義した。

【0052】

10

【表1】

	ビニルアルコール系ポリマー			開回路電圧(V)			
	けん化度	重合度	表面積 (cm <sup>2</sup> /mAh)	1時間後	2時間後	3時間後	5時間後
実施例1	96%	1000	75.41	1.32	1.09	1.01	0.83
実施例2	96%	1000	23.58	1.87	1.23	1.10	1.10
実施例3	96%	1000	1.15	3.91	2.94	1.10	0.96
実施例4	96%	1000	0.92	4.02	3.81	1.73	0.95
比較例1	96%	1000	0.85	3.93	3.76	2.54	0.43
比較例2	96%	1000	0.72	4.00	3.87	3.61	1.04
比較例3	96%	1000	0.47	4.08	4.02	3.95	3.79
実施例5	96%	1000	3.51	3.68	2.18	1.19	0.98
実施例6	96%	1000	8.23	3.36	1.81	1.16	1.18
実施例7	96%	1000	13.13	3.25	1.52	1.12	1.08
実施例8	96%	1000	2.74	3.98	3.57	1.15	1.12
実施例9	80%	1500	1.10	3.91	3.62	1.86	1.05
実施例10	96%	1000	94.26	0.94	0.92	0.89	0.84
実施例11	— <sup>#1</sup>	— <sup>#1</sup>	1.24	4.03	3.83	1.49	0.88
実施例12	— <sup>#2</sup>	— <sup>#2</sup>	2.13	3.97	3.65	1.25	0.92
比較例4	80%	1500	0.76	4.12	4.05	4.01	3.87
比較例5	— <sup>#3</sup>	— <sup>#3</sup>	— <sup>#3</sup>	4.12	4.09	4.07	4.01

20

30

#1：ポリプロピレン成分/エチレン-ビニルアルコール共重合成分複合繊維

40

#2：ビニロン繊維

#3：ビニルアルコール系ポリマー無添加

【0053】

表1に示す結果から、内蔵するビニルアルコール系ポリマーを含む粉体、繊維又は繊維集合体の表面積が、電池容量1mAh当たり0.9cm<sup>2</sup>以上であることによって、満充電した電池が120℃で3時間以内に2V以下になり、高温安全性を有するものであることがわかった。また、表面積が電池容量1mAh当たり8cm<sup>2</sup>以上あると、満充電した電池が120℃で2時間以内に2V以下になり、高温安全性を有するものであること、更に、表面積が電池容量1mAh当たり20cm<sup>2</sup>以上あると、満充電した電池が120℃で1時間以内に2V以下になり、高温安全性を有するものであることがわかった。

50

**【産業上の利用可能性】****【0054】**

本発明のリチウムイオン二次電池はカメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の電子機器の電源として使用することができる。

## フロントページの続き

- (72)発明者 大西 洋  
茨城県古河市北利根7番地 日本パイリーン株式会社内
- (72)発明者 宮田 義一  
茨城県古河市北利根7番地 日本パイリーン株式会社内
- (72)発明者 中村 達郎  
茨城県古河市北利根7番地 日本パイリーン株式会社内
- (72)発明者 田中 政尚  
茨城県古河市北利根7番地 日本パイリーン株式会社内
- (72)発明者 近藤 由香  
滋賀県守山市勝部四丁目1番11号 日本パイリーン株式会社内
- (72)発明者 竹崎 有由香  
茨城県古河市北利根7番地 日本パイリーン株式会社内
- (72)発明者 境 哲男  
大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内

Fターム(参考) 5H021 EE05 HH04

5H029 AJ12 AK03 AL06 AL07 AL11 AL12 AM03 AM05 AM07 BJ03  
DJ15 DJ16 EJ12 HJ07 HJ19