

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4922664号
(P4922664)

(45) 発行日 平成24年4月25日(2012.4.25)

(24) 登録日 平成24年2月10日(2012.2.10)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 M 2/16 (2006.01) HO 1 M 2/16 F
 HO 1 M 10/0566 (2010.01) HO 1 M 2/16 M
 HO 1 M 10/00 1 1 1

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-143273 (P2006-143273)	(73) 特許権者	000004008
(22) 出願日	平成18年5月23日 (2006.5.23)		日本板硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2007-317405 (P2007-317405A)		東京都港区三田三丁目5番27号
(43) 公開日	平成19年12月6日 (2007.12.6)	(74) 代理人	100087745
審査請求日	平成20年12月17日 (2008.12.17)		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	片桐 裕治
			東京都港区海岸二丁目1番7号 日本板硝子株式会社内
		(72) 発明者	杉山 昌司
			東京都港区海岸二丁目1番7号 日本板硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池用セパレータ及び非水電解液電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均繊維径 4 μm 以下の無機繊維 60 ~ 97 質量%と、BET法による比表面積当たりの水酸基の量が 20 μmol / m²以上、レーザー散乱法による平均粒径が 2 μm 以下、アスペクト比が 10 以上のシリカ系鱗片状無機物を主体とする無機バインダー 3 ~ 40 質量%との材料より製造され、前記無機繊維が前記無機バインダーによって結着され、実質的に無機材料のみで構成され、坪量 50 g / m²以下である無機繊維紙からなることを特徴とする非水電解液電池用セパレータ。

【請求項2】

前記無機繊維紙が、前記無機繊維 75 ~ 97 質量%と、前記シリカ系鱗片状無機物を主体とする無機バインダー 3 ~ 25 質量%との材料より製造されることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池用セパレータ。

【請求項3】

前記無機繊維が、平均繊維径 1.5 μm 以下の無機繊維であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液電池用セパレータ。

【請求項4】

前記シリカ系鱗片状無機物が、鱗片状シリカであることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の非水電解液電池用セパレータ。

【請求項5】

前記無機繊維紙が、坪量 30 g / m²以下であることを特徴とする請求項1乃至4の何

10

20

れかに記載の非水電解液電池用セパレータ。

【請求項 6】

前記無機繊維が、ガラス繊維であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の非水電解液電池用セパレータ。

【請求項 7】

300、3 時間後の加熱線収縮率が 0.3% 未満であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の非水電解液電池用セパレータ。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 の何れかに記載の非水電解液電池用セパレータを用いたことを特徴とする非水電解液電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性、電解液保持性に優れ、また、250～300 付近の高温でのリフローに耐える非水電解液電池用セパレータ及びそれを用いた非水電解液電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、塩化チオニル - 金属リチウム電池、リチウムイオン二次電池等の非水電解液電池用セパレータでは、ガラス繊維不織布やポリオレフィンからなる微多孔質膜等が使用されている。

20

【0003】

近年、通信機器・ゲーム携帯機器等のポータブル電子機器の急速な普及に伴い、コンデンサ、キャパシタ及び電池の適用範囲と需要が著しく拡大している。これら機器に装着される場合、機器の小型化・軽量化につながる電子部品が要求され、それに伴い、小型で長寿命・高容量の非水電解液電池の要求も増している。また、環境面からハンダの鉛フリー化が進められており、その鉛フリーハンダは融点が高く、電子部品に高い耐熱性が要求されるようになってきた。そのため、例えばリフローに使用されるリチウムイオン二次電池自体にも耐熱性が要求され、一般的にセパレータとして使用されるシャットダウン機能のあるオレフィン系微多孔膜では高温リフローには耐えられない。

【0004】

30

例えば、特許文献 1 に記載されるように、リチウムイオン二次電池用セパレータとして、ポリフェニレンスルフィド不織布、ガラス繊維不織布、アルミナ繊維不織布、セラミック繊維不織布が提案されている。特許文献 1 にはこれら無機繊維不織布に関する詳細な記述はないが、一般的には有機バインダーが添加された不織布が使用される。ただし、ガラス繊維不織布の場合、ガラス平均繊維径が 1.5 μm 以下でシート化されている物では無機繊維 100% で市販されているが、その強度は低く取り扱いし難い。

また、特許文献 2 に記載されている非水電解液電池では、セパレータにガラス繊維不織布が開示されているが、その内容からは無機繊維のみの構成と見られる。

一方、特許文献 3 にあるように、塩化チオニル - 金属リチウム電池では、その電解液の強い酸化力のため、セパレータには、ガラス繊維不織布が使用されており、有機バインダーで結着されているのが一般的である。

40

【0005】

通常、高い耐熱性や高い化学的耐性を得るには、無機繊維 100% からなる不織布が考えられるが、無機繊維は自己接着性がなく、無機繊維の絡み合いだけでは、無機繊維として 1 μm 以下の微細径繊維を使用しても、不織布として十分な機械的強度を得ることは難しい(特許文献 4)。しかも、非水電解液電池用セパレータは通常、厚さが 200 μm 以下、特にリチウムイオン二次電池用途では 60 μm 以下であり、セパレータを構成する不織布の坪量は 50 g/m² 以下の低坪量が主流となっており、このような低坪量では、やはり無機繊維の絡み合いだけで十分な機械的強度を得ることは難しい。

【0006】

50

よって、従来の無機繊維からなる不織布では、坪量が 50 g/m^2 を超える高坪量であったり多量の有機バインダーを添加していたり、つまり、有機樹脂のバインダー液（エマルジョン、樹脂溶液等）を無機繊維不織布に含浸または塗布したり（特許文献5）、あるいは、有機樹脂の繊維状物を予め添加して無機繊維不織布を作製しこれを熱処理あるいは熱カレンダーすることで、無機繊維同士を有機樹脂で結着して所定の機械的強度を得るようにしている（特許文献6、7）。

つまり、坪量が 50 g/m^2 以下の低坪量で、実質的に無機材料のみで構成され、耐熱性が高く作業性の良くなる十分な機械的強度を有した無機繊維不織布はこれまで存在していない。

【0007】

【特許文献1】特開2004-259524号公報

【特許文献2】特開平08-138686号公報

【特許文献3】特開平02-170346号公報

【特許文献4】特開昭61-16465号公報

【特許文献5】特開平03-252047号公報

【特許文献6】国際公開公報第96/30954号パンフレット

【特許文献7】特開昭59-180966号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

有機樹脂のバインダー液を含浸または塗布して無機繊維同士を結着させたり、あるいは、有機樹脂の繊維状物を加熱または加圧溶融して無機繊維同士を結着させると、無機繊維の交点のみを結着するのではなく、無機繊維の交差部分及びそれ以外の繊維表面や、更には、無機繊維間の間隙部分にまで、有機樹脂による皮膜が形成され、無機繊維の良好な濡れ性が奪われ、不織布、すなわち、セパレータの電解液保液性や電解液浸透性が低下するという問題がある。また、添加する有機物の量が多くなると耐熱性が低下し、高温リフロー時にセパレータが収縮して内部短絡を引き起こす可能性がある。さらに、有機物を多く含むセパレータを非水電解液電池に長期に使用すると、非水電解液電池内で有機物起源による分解生成物（ガスや有機化合物）を発生させ、非水電解液電池の寿命を低下させたり、電池を破裂させることが考えられる。

【0009】

本発明は、このような従来の問題点に鑑み、湿式抄造法により製造でき、無機繊維を主体とし実質的に無機材料のみで構成させることのできる、坪量 50 g/m^2 以下の低坪量でありながら十分な機械的強度を有する無機繊維紙からなり、電解液濡れ性が良好で、耐熱性が優れ不燃性であり、有機物起源による分解生成物を発生させることのない非水電解液電池用セパレータとそれを用いた非水電解液電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の非水電解液電池用セパレータは、前記目的を達成するべく、請求項1に記載の通り、平均繊維径 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下の無機繊維60～97質量%と、BET法による比表面積当たりの水酸基の量が $20\text{ }\mu\text{mol/m}^2$ 以上、レーザー散乱法による平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が10以上のシリカ系鱗片状無機物を主体とする無機バインダー3～40質量%との材料より製造され、前記無機繊維が前記無機バインダーによって結着され、実質的に無機材料のみで構成され、坪量 50 g/m^2 以下である無機繊維紙からなることを特徴とする。

また、請求項2記載の電気二重層キャパシタ用セパレータは、請求項1記載の非水電解液電池用セパレータにおいて、前記無機繊維紙が、前記無機繊維75～97質量%と、前記シリカ系鱗片状無機物を主体とする無機バインダー3～25質量%との材料より製造されることを特徴とする。

また、請求項3記載の非水電解液電池用セパレータは、請求項1または2記載の非水電

10

20

30

40

50

解液電池用セパレータにおいて、前記無機繊維が、平均繊維径 $1.5 \mu\text{m}$ 以下の無機繊維であることを特徴とする。

また、請求項 4 記載の非水電解液電池用セパレータは、請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の非水電解液電池用セパレータにおいて、前記シリカ系鱗片状無機物が、鱗片状シリカであることを特徴とする。

また、請求項 5 記載の非水電解液電池用セパレータは、請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の非水電解液電池用セパレータにおいて、前記無機繊維紙が、坪量 $30 \text{g}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする。

また、請求項 6 記載の非水電解液電池用セパレータは、請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の非水電解液電池用セパレータにおいて、前記無機繊維が、ガラス繊維であることを特徴とする。

10

また、請求項 7 記載の非水電解液電池用セパレータは、請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の非水電解液電池用セパレータにおいて、 300 、3 時間後の加熱線収縮率が 0.3% 未満であることを特徴とする。

また、本発明の非水電解液電池は、前記目的を達成するべく、請求項 8 に記載の通り、請求項 1 乃至 7 の何れかに記載の非水電解液電池用セパレータを用いたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、主に湿式抄造法により製造される、無機繊維と無機バインダーを材料とし前記無機繊維を前記無機バインダーで結着してなる、実質的に無機材料のみで構成される坪量 $50 \text{g}/\text{m}^2$ 以下の無機繊維紙からなる非水電解液電池用セパレータにおいて、前記無機繊維として平均繊維径 $4 \mu\text{m}$ 以下の微細径無機繊維 $60 \sim 97$ 質量%と、前記無機バインダーとして BET 法による比表面積当たりの水酸基の量が $20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上で表面に多数の水酸基を有し、レーザー散乱法による平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下で、アスペクト比が 10 以上である自己接着性に優れたシリカ系鱗片状無機物を主体とする無機バインダー $3 \sim 40$ 質量%を使用するようにしたので、前記微細径無機繊維による絡み合いの効果と前記無機バインダーによるバインダー効果の複合効果により、 $50 \text{g}/\text{m}^2$ 以下、更には $30 \text{g}/\text{m}^2$ 以下の低坪量であっても十分な機械的強度が得られるとともに、実質的に無機材料のみで構成されるので、電解液濡れ性や電解液保持性や電解液浸透性が良好で、 300 程度の高温でも収縮・変形・破断がない優れた耐熱性を有し、非水電解液電池用セパレータの水分除去時の乾燥効率や水分除去率を向上でき、また高温リフロー対応の電池にも適用でき、化学的耐性が高く分解生成物を発生させることがなく非水電解液電池性能を劣化させる要因を生じさせることのない非水電解液電池用セパレータを提供することができる。

20

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の非水電解液電池用セパレータは、平均繊維径 $4 \mu\text{m}$ 以下の無機繊維 $60 \sim 97$ 質量%と、BET 法による比表面積当たりの水酸基の量が $20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上、レーザー散乱法による平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が 10 以上のシリカ系鱗片状無機物を主体とする無機バインダー $3 \sim 40$ 質量%との材料より製造され、前記無機繊維が前記無機バインダーによって結着され、実質的に無機材料のみで構成される坪量 $50 \text{g}/\text{m}^2$ 以下の無機繊維紙からなるものである。

40

【0013】

前記無機繊維紙は、前記無機繊維の交絡構造を基本とし、該無機繊維の繊維同士を前記無機バインダーにより結着した構造をなした紙であり、紙の骨格を形成する前記無機繊維として平均繊維径が $4 \mu\text{m}$ 以下の細径繊維を使用したことによる繊維の絡み合いの効果と、前記特徴の無機バインダーのバインダー効果により、紙の強度を得ている。

【0014】

前記無機繊維紙に使用する平均繊維径 $4 \mu\text{m}$ 以下の無機繊維としては、ガラス繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維、シリカ - アルミナ繊維、ロックウール、スラグウール等の人造

50

非晶質系繊維、チタン酸カリウムウイスカー、炭酸カルシウムウイスカー等の針状結晶質繊維等の工業的に入手が容易な無機繊維の中から、1種または2種以上を選択して使用することができるが、比較的安価であり1 μm 以下の微細径繊維も容易に得ることができるガラス繊維を主に使用するのが好ましい。

【0015】

尚、前記無機繊維は、無機繊維紙に使用する無機繊維全体の平均繊維径が規定の範囲内になるのであれば、平均繊維径の異なる2種類以上の無機繊維材料を混合使用するようにしてもよい。このようにすることで、無機繊維紙はより締まった紙となり、同じ平均繊維径の無機繊維を単独使用した場合に比べて、紙の密度が高くなりやや空隙率が低下するものの、紙の強度が向上する。また、紙を高密度化できるので、非水電解液電池の内部短絡を防止する効果が増す。

10

【0016】

また、前記無機繊維は、平均繊維径が1.5 μm 以下であれば、前述した無機繊維同士の絡み合いの効果が高まり、無機繊維紙の坪量を小さくした場合にも、バインダーを多量に用いることなく、無機繊維紙の強度を高め易くなるため、好ましい。同様の理由により、前記無機繊維の平均繊維径が1.0 μm 以下であれば更に良い。

【0017】

前記無機繊維紙に使用するバインダーは、前述の通り、BET法による比表面積当たりの水酸基の量が20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上で表面に多数の水酸基を有し、レーザー散乱法による平均粒径が2 μm 以下で、アスペクト比が10以上である自己接着性に優れたシリカ系鱗片状無機物を主体とする無機バインダーであり、このような特徴により、湿式抄造後の乾燥工程で、無機バインダー同士の水酸基による脱水縮合や無機バインダーの水酸基と無機繊維表面の水酸基による脱水縮合が多く起こり、より強固な化学結合力を得ることができる。このような特徴のシリカ系鱗片状無機物を主体とする無機バインダーを使用することにより、湿式抄造時の不純物の含有量が少なく、耐水性及び柔軟性が良好で、十分な強度と高い空隙率を有する無機繊維紙を得ることができるようになる。また、このような特徴のシリカ系鱗片状無機物を主体とする無機バインダーは、無機繊維紙に対して有効なバインダー効果を付与する本来の機能とともに、無機繊維紙の孔構造を複雑化し、非水電解液電池の内部短絡を防止する機能も発揮する。尚、前記アスペクト比とは、シリカ系鱗片状無機物の厚さに対する最長長さの比である。

20

30

【0018】

前記特徴を有するシリカ系鱗片状無機物としては、鱗片状シリカ、鱗片状シリカ-チタニア等が使用できるが、不純物が少なく表面に多数の水酸基を有し平均粒径が2 μm 以下のものが工業的に合成され入手し易い点で、鱗片状シリカの使用が好ましい。

【0019】

また、前記無機バインダーとして、前記シリカ系鱗片状無機物と共に、セピオライト、アタパルジャイト等の固結性のある鉱物微細繊維、カオリン、クレー等の固結性のある粘土鉱物、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル等から形成されるゲル状物等の無機バインダーを使用できる。ただし、前記鉱物微細繊維や前記粘土鉱物を使用する場合は、天然物であり少なからず不純物を含むので、補助材として5質量%程度以下(無機繊維紙の全配合量中)のごく少量の使用に留めるのが好ましい。また、前記ゲル状物を使用する場合も、多量に使用すると無機繊維紙の柔軟性が低下してロール状に巻き取ることができなくなる等の不都合が生じるため、補助材として5質量%程度以下(無機繊維紙の全配合量中)のごく少量の使用に留めるのが好ましい。

40

【0020】

前記無機繊維紙は、前述の通り、前記無機繊維60~97質量%と、前記シリカ系鱗片状無機物を主体とする無機バインダー3~40質量%との材料より製造されるものである。前記鱗片状無機物を主体とする無機バインダーの添加量が40質量%を超えると、湿式抄造時に水抜けが悪く(濾水性が高く)なり抄紙が困難となるため好ましくない。このため、前記無機バインダーの添加量は25質量%以下であればより好ましい。また、無機バ

50

インダーの添加量を多くし過ぎると、無機繊維紙の骨格を形成するための無機繊維の添加量が少なくなり過ぎ、無機繊維紙の強度が得られにくくなるため好ましくない。このため、前記無機繊維の添加量は75質量%以上であればより好ましい。また、前記無機バインダーの添加量が3質量%未満であると、無機バインダーによるバインダー効果が発揮されにくく無機繊維紙の強度が十分に得られないため好ましくない。実際の無機バインダーの添加量は、使用する無機繊維の平均繊維径や、使用する無機バインダー材料種等の条件により、3～40質量%の範囲で適宜設定される。また、前述の通り、前記無機繊維紙の強度は、無機繊維の絡み合いの効果と無機バインダーのバインダー効果との複合効果によって得られているため、無機繊維の平均繊維径が小さい程、無機バインダーの添加量は少なくて済む。

10

【0021】

尚、前記シリカ系鱗片状無機物は、前述の通り、本来無機繊維の交絡構造体である無機繊維紙に機械的強度を与えるために添加されるバインダー材であるが、その鱗片状（フレイク状）構造により、無機繊維紙の孔構造を複雑化して、非水電解液電池用セパレータに求められる内部短絡を防ぐ効果も与える。

【実施例】

【0022】

次に、本発明の実施例について比較例と共に詳細に説明する。

(実施例1)

無機繊維として平均繊維径0.6 μm のCガラス短繊維（日本板硝子社製CMLF306）70質量%と、無機バインダーとして平均粒径0.5 μm （レーザー散乱法）の鱗片状シリカ（旭硝子エスアイテック社製サンラプリーLFS HN-050, BET法による比表面積当たりの水酸基の量が20～70 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, アスペクト比10～200）30質量%とを水中で分散・混合し、更に高分子凝集剤を添加して、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて0.2MPaの圧力を掛けた後、150にて乾燥して、坪量11.9 g/m^2 、厚さ50 μm の無機繊維紙を得た。これを実施例1の非水電解液電池用セパレータとした。

20

【0023】

(実施例2)

無機繊維として平均繊維径0.6 μm のCガラス短繊維（日本板硝子社製CMLF306）75質量%及び繊維径6.5 μm で繊維長6mmのEガラスチョップ繊維（ユニチカ社製UPDE）5質量%と、無機バインダーとして平均粒径0.2 μm （レーザー散乱法）の鱗片状シリカ（旭硝子エスアイテック社製サンラプリーLFS HN-020, BET法による比表面積当たりの水酸基の量が20～70 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, アスペクト比10～200）20質量%とを水中で分散・混合し、更に高分子凝集剤を添加して、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて0.1MPaの圧力を掛けた後、150にて乾燥して、坪量12.7 g/m^2 、厚さ50 μm の無機繊維紙を得た。これを実施例2の非水電解液電池用セパレータとした。

30

【0024】

(実施例3)

無機繊維として平均繊維径0.4 μm のCガラス短繊維（ジョーンズマンビル社製#102）50質量%及び平均繊維径0.6 μm のCガラス短繊維（日本板硝子社製CMLF306）20質量%及び平均繊維径4.0 μm のCガラス短繊維（日本板硝子社製CMLF114）10質量%と、無機バインダーとして実施例1で使用した平均粒径0.5 μm の鱗片状シリカ20質量%とを水中で分散・混合し、更に高分子凝集剤を添加して、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて0.2MPaの圧力を掛けた後、150にて乾燥して、坪量12.2 g/m^2 、厚さ50 μm の無機繊維紙を得た。これを実施例3の非水電解液電池用セパレータとした。

40

【0025】

(実施例4)

50

無機繊維として平均繊維径 $0.4 \mu\text{m}$ の C ガラス短繊維 (ジョーンズマンビル社製 # 102) 20 質量% 及び平均繊維径 $0.6 \mu\text{m}$ の C ガラス短繊維 (日本板硝子社製 C M L F 306) 40 質量% 及び平均繊維径 $4.0 \mu\text{m}$ の C ガラス短繊維 (日本板硝子社製 C M L F 114) 10 質量% 及び繊維径 $6.5 \mu\text{m}$ で繊維長 6mm の E ガラスチョップ繊維 (ユニチカ社製 U P D E) 5 質量% と、無機バインダーとして実施例 1 で使用した平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の鱗片状シリカ 25 質量% とを水中で分散・混合し、更に高分子凝集剤を添加して、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて 0.2MPa の圧力を掛けた後、 150°C にて乾燥して、坪量 $13.3 \text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $50 \mu\text{m}$ の無機繊維紙を得た。これを実施例 4 の非水電解液電池用セパレータとした。

【0026】

10

(比較例 1)

無機繊維として平均繊維径 $4.0 \mu\text{m}$ の C ガラス短繊維 (日本板硝子社製 C M L F 114) 65 質量% 及び繊維径 $6.5 \mu\text{m}$ で繊維長 6mm の E ガラスチョップ繊維 (ユニチカ社製 U P D E) 5 質量% と、無機バインダーとして実施例 2 で使用した平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ の鱗片状シリカ 30 質量% とを水中で分散・混合し、更に高分子凝集剤を添加して、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて 0.2MPa の圧力を掛けた後、 150°C にて乾燥して、坪量 $12.9 \text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $50 \mu\text{m}$ の無機繊維紙を得た。これを比較例 1 の非水電解液電池用セパレータとした。

【0027】

20

(比較例 2)

無機繊維として平均繊維径 $0.6 \mu\text{m}$ の C ガラス短繊維 (日本板硝子社製 C M L F 306) 98 質量% と、無機バインダーとして実施例 2 で使用した平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ の鱗片状シリカ 2 質量% とを水中で分散・混合し、更に高分子凝集剤を添加して、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて 0.2MPa の圧力を掛けた後、 150°C にて乾燥して、坪量 $9.2 \text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $50 \mu\text{m}$ の無機繊維紙を得た。これを比較例 2 の非水電解液電池用セパレータとした。

【0028】

(比較例 3)

無機繊維として平均繊維径 $0.6 \mu\text{m}$ の C ガラス短繊維 (日本板硝子社製 C M L F 306) 55 質量% と、無機バインダーとして実施例 1 で使用した平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の鱗片状シリカ 45 質量% とを水中で分散・混合し、更に高分子凝集剤を添加して、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて 0.2MPa の圧力を掛けた後、 150°C にて乾燥して、坪量 $14.2 \text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $50 \mu\text{m}$ の無機繊維紙を得た。これを比較例 3 の非水電解液電池用セパレータとした。

30

【0029】

(比較例 4)

無機繊維として平均繊維径 $0.6 \mu\text{m}$ の C ガラス短繊維 (日本板硝子社製 C M L F 306) 95 質量% と、固形分で 5 質量% 付着するように水系アクリル樹脂エマルジョン (大日本インキ化学工業社製 ポンコート) を添加して、水中で分散・混合し、更に高分子凝集剤を添加して、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて 0.2MPa の圧力を掛けた後、 150°C にて乾燥して、坪量 $9.3 \text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $50 \mu\text{m}$ の無機繊維紙を得た。これを比較例 4 の非水電解液電池用セパレータとした。

40

【0030】

(比較例 5)

無機繊維として平均繊維径 $0.6 \mu\text{m}$ の C ガラス短繊維 (日本板硝子社製 C M L F 306) 80 質量% と、織度 1.1 d t e x、繊維長 5mm の 130 熱融着性ポリエステル繊維 (ユニチカ社製メルティ) 20 質量% とを水中で分散・混合し、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて 0.5MPa の圧力を掛けた後、 110°C にて乾燥してから、 160°C にて 3 分間加熱処理して、坪量 $9.8 \text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ $50 \mu\text{m}$ の不織布を得た。これを比較例 5 の非水電解液電池用セパレータとした。

50

【0031】

(比較例6)

無機繊維として平均繊維径0.6 μmのCガラス短繊維(日本板硝子社製CMLF306)100質量%を水中で分散・混合し、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて0.2 MPaの圧力を掛けた後、150℃にて乾燥して、坪量9.0 g/m²、厚さ50 μmの無機繊維紙を得た。これを比較例6の非水電解液電池用セパレータとした。

【0032】

次に、上記にて得られた実施例1~4及び比較例1~6の各セパレータについて、以下の方法によりセパレータの諸特性を評価した。また、前記各セパレータを使用して以下の方法により非水電解液電池の試験用セルを作製し、以下の方法により非水電解液電池の諸特性を評価した。その結果を表1に示す。

<セパレータ諸特性の評価方法>

[厚さ]

ダイヤルシクネスゲージを用いて、加重19.6 kPaにて測定した。

[坪量]

0.1 m²の重量(g)を測定し、これを10倍して坪量(g/m²)とした。

[密度]

坪量(g/m²)÷厚さ(μm)の計算値。

[常温引張伸度]

後述する常温引張強度試験において、引張り破断時のチャック間距離T(mm)を測定した。測定始めのチャック間距離が100 mmであるので、次式により常温引張伸度を算出した。

$$\text{常温引張伸度}(\%) = T - 100$$

[常温引張強度]

等速度引張試験機により常温での引張強度(N/25 mm幅)を測定した。測定条件は、引張速度25 mm/分、チャック間距離100 mmとした。

[300 加熱後の引張強度]

空气中300℃にて3時間加熱後、常温にて等速度引張試験機により引張強度(N/25 mm幅)を測定し、加熱後の引張強度とした。引張強度の測定条件は、引張速度25 mm/分、チャック間距離100 mmとした。

[300 加熱後の加熱線収縮率]

幅25 mm、長さ200 mmの長方形の試験片を空气中300℃にて3時間加熱後、常温にて長さM(mm)を測定し、次式により加熱線収縮率を算出した。

$$\text{加熱線収縮率}(\%) = (200 - M) / 200 \times 100$$

[電解液保持率]

セパレータを100 mm×100 mmの正形状に切り取って試料とし、重量(W₀)を測定後、下記非水電解液電池の作製方法で述べる電解液面に浮かべて全体に電解液を浸透させた後、取り出して、試料の一角を持って垂直状態に保ち、2分経過後の重量(W₁)を測定し、次式により電解液保持率を算出した。

$$\text{電解液保持率} = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100$$

【0033】

<非水電解液電池の作製方法>

[正極の作製]

マンガン酸リチウムと粉末状カーボンプラックと、粉末フッ素樹脂とを、質量比で85:10:5で混合し、円盤状に鋳型成形し、真空中にて250℃で2時間乾燥して、正極を作製した。

[負極の作製]

アルミニウム-マンガン合金中のマンガンの割合が1質量%のアルミニウム-マンガン合金にリチウムを電気化学的に挿入することにより作製したリチウム-アルミニウム-マ

10

20

30

40

50

ンガン合金を円盤状に打ち抜き負極を作製した。

[非水電解液の作製]

ジエチレングリコールジメチルエーテルを溶媒とし、溶質リチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを1mol/リットルを溶解させて、非水電解液を作製した。

[電池の組み立て]

上記の正極、負極及び非水電解液を用いて、コイン形の電池(電池寸法:外径4mm、厚さ1.5mm)を組み立てた。

【0034】

<非水電解液電池の諸特性の評価方法>

[リフロー後の内部抵抗上昇率]

電池作製直後の各電池の内部抵抗(R_0)を25℃で測定し、200℃で1分間余熱させた後、最高温度が300℃、出入り口付近の最低温度が200℃になったリフロー炉内を1分間かけて通過させた後、再度25℃において、リフロー後の電池の内部抵抗(R_1)を測定した。次式によりリフロー後の内部抵抗上昇率を算出した。

$$\text{リフロー後の内部抵抗上昇率(\%)} = (R_1 - R_0) / R_0 \times 100$$

[リフロー後の電池短絡率]

また、短絡していない作製直後の電池10個に対して、リフロー後短絡した電池の数を、次式によりリフロー後の電池短絡率(%)とした。

$$\text{リフロー後の電池短絡率(\%)} = \text{リフロー後の短絡電池数} / 10 \times 100$$

【0035】

【表1】

項目		単位	実施例				比較例						
			1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	
材料配合	無機繊維	Cガラス短繊維(0.4μm)	質量%	—	—	50	20	—	—	—	—	—	—
		Cガラス短繊維(0.6μm)	質量%	70	75	20	40	—	98	55	95	80	100
		Cガラス短繊維(4.0μm)	質量%	—	—	10	10	65	—	—	—	—	—
		Eガラス長繊維(6.5μm-6mm)	質量%	—	5	—	5	5	—	—	—	—	—
		無機繊維全体の平均繊維径	μm	0.6	1.0	0.9	1.4	4.2	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	鱗片状無機物	鱗片状シリカ(0.2μm)	質量%	—	20	—	—	30	2	—	—	—	—
		鱗片状シリカ(0.5μm)	質量%	30	—	20	25	—	—	45	—	—	—
有機物	アクリル樹脂	質量%	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	
	熱融着性ポリエステル繊維(1.1dtex)	質量%	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	
セパレータ特性	厚さ	μm	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	坪量	g/m ²	11.9	12.7	12.2	13.3	12.9	9.2	14.2	9.3	9.8	9.0	
	密度	g/cm ³	0.238	0.254	0.244	0.266	0.258	0.184	0.284	0.186	0.196	0.180	
	常温引張伸度	%	1.1	1.2	1.0	0.9	1.1	1.6	0.3	1.9	4.8	1.8	
	常温引張強度	*1	4.3	5.8	4.6	6.0	1.5	0.9	3.4	1.9	1.4	0.7	
	加熱後引張強度(300℃)	*1	4.2	5.7	4.3	5.8	1.4	0.9	3.3	0.7	1.0	0.6	
	加熱線収縮率(300℃)	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.2	0.6	2.5	0.1	
	電解液保持率	%	593	584	592	576	577	603	531	427	481	676	
電池特性	リフロー後の内部抵抗上昇率	%	0.5	0.3	0.7	0.6	0.5	0.3	0.4	36.5	29.7	0.3	
	リフロー後の電池短絡率	%	0	0	0	0	0	0	0	20	40	0	

*1 引張強度の単位:N/25mm幅

【0036】

表1の結果から以下のことが分かった。

(1)本発明の実施例1~4のセパレータは、無機繊維と無機バインダーよりなる実質的に無機材料のみからなる低坪量のセパレータでありながら、前記無機繊維として微細径繊維を使用するとともに、前記無機バインダーとして粒径が小さく自己接着性に優れたシリカ系鱗片状無機物を使用したことから、常温及び300℃加熱後の引張強度が4.0N/

10

20

30

40

50

25 mm幅以上を有し、十分な機械的強度を有したセパレータとなり、バインダーを使用せず無機繊維のみで構成した比較例6のセパレータ、有機バインダーを使用した比較例4、5のセパレータに比較して、引張強度の向上が図れた。しかも、常温から300 加熱後での引張強度の強度低下が殆どなく、また、300 加熱後の加熱線収縮率も0%であり、耐熱性が高い。また、実質的に無機物100%で構成したため、従来の有機樹脂のバインダー液を含浸または塗布したり有機樹脂の繊維状物を加熱溶解して無機繊維同士を結着させたセパレータのように、有機樹脂の皮膜が無機繊維の良好な濡れ性を奪うようなことがなく、良好な電解液濡れ性を確保し、550%以上の高い電解液保持率を確保できた。

(2) 比較例1のセパレータは、無機繊維の平均繊維径が4.2 μmと太いため、無機繊維同士の絡み合いが極端に少なくなり、自己接着性に優れる無機バインダーを30質量%添加しても十分な引張強度を得ることができなかった。また、比較例2のセパレータは、無機繊維の平均繊維径を0.6 μmとし、自己接着性に優れる無機バインダーを使用したものの、無機バインダーの添加量が2質量%と少なかったため、十分な引張強度を得ることができなかった。また、比較例3のセパレータは、無機繊維の平均繊維径を0.6 μmとし、自己接着性に優れる無機バインダーを使用したものの、無機バインダーの添加量が45質量%と多かったため、引張強度はある程度確保できたが、引張伸度が低くなり無機繊維紙としてのしなやかさが失われて脆い紙となるとともに、湿式抄造時の水抜け性が悪くなり生産性が低下した。このような脆い無機繊維紙では、わずかなせん断応力がかかっただけで紙が突然に破断するので、セパレータを電池に組み込む際の作業性が極端に悪化する。

(3) 実施例1~4のセパレータは、耐熱性が高く、引張強度も有機バインダーを使用した無機繊維紙と比べても高いため、内部抵抗の上昇も少なく、リフロー後の内部短絡もないことから高温リフローにも対応できる。なお、比較例2及び比較例6は、リフロー後の電池短絡はないが、機械的な強度が低いため電池作製直後(リフロー前)、既に少なからず短絡していたので、それらを除外してリフロー試験を行っている。

(4) 尚、本実施例は、種々の条件が設定できる中で、工業的な実状に照らして、セパレータの厚さが約50 μmで坪量が約15 g/m²以下(電池の特性上)、無機繊維の平均繊維径が0.4 μm以上(材料のコスト上)、シリカ系鱗片状無機物の粒径が0.2 μm以上(材料のコスト上)といった条件下で得られるセパレータについて一例を取り上げたにすぎないものであるため、無機繊維と無機バインダーが70:30~80:20の組成比となるセパレータしか示すことができなかったが、例えば、セパレータの坪量が約50 g/m²、無機繊維の平均繊維径が約0.1 μm以下、シリカ系鱗片状無機物の粒径が約0.1 μm以下といった条件に設定すれば、上記セパレータ諸特性と電池諸特性を満足し無機繊維と無機バインダーが80:20~97:3の組成比となるセパレータを得ることができる。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 柿崎 芳信
東京都港区海岸二丁目1番7号 日本板硝子株式会社内

審査官 土橋 敬介

(56)参考文献 国際公開第2006/057240(WO, A1)
特開2001-262067(JP, A)
特開2007-81035(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/16