

(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2010-103050

(P2010-103050A)

(43) 公開日 平成22年5月6日(2010.5.6)

|                              |               |             |
|------------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                 | F I           | テーマコード (参考) |
| <b>HO 1 M 2/16 (2006.01)</b> | HO 1 M 2/16 L | 5HO 2 1     |
|                              | HO 1 M 2/16 P |             |

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 21 頁)

|           |                              |          |                |
|-----------|------------------------------|----------|----------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-275594 (P2008-275594) | (71) 出願人 | 000001085      |
| (22) 出願日  | 平成20年10月27日 (2008.10.27)     |          | 株式会社クラレ        |
|           |                              |          | 岡山県倉敷市酒津1621番地 |
|           |                              | (74) 代理人 | 100087941      |
|           |                              |          | 弁理士 杉本 修司      |
|           |                              | (74) 代理人 | 100086793      |
|           |                              |          | 弁理士 野田 雅士      |
|           |                              | (74) 代理人 | 100112829      |
|           |                              |          | 弁理士 堤 健郎       |
|           |                              | (74) 代理人 | 100142608      |
|           |                              |          | 弁理士 小林 由佳      |
|           |                              | (74) 代理人 | 100154771      |
|           |                              |          | 弁理士 中田 健一      |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用セパレータ及びそれを用いたリチウム電池

(57) 【要約】

【課題】シャットダウン性を有するだけでなく、耐熱性および電解液保持性にも優れたリチウム電池用セパレータを提供する。

【解決手段】前記セパレータは、融点が100～200の低融点ポリマーを含む低融点ナノファイバー層と、この低融点ナノファイバー層の上に形成され、融点が200以上のポリマーおよび熱不融性ポリマーからなる群から選択された少なくとも一種の耐熱性ポリマーを含む耐熱性ナノファイバー層と、基材とが、基材層、耐熱性ナノファイバー層、低融点ナノファイバー層の順に積層一体化されている。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材と、

この基材の上に形成され、融点が 200 以上のポリマーおよび熱不融性ポリマーからなる群から選択された少なくとも一種の耐熱性ポリマーを含む耐熱性ナノファイバー層と、

この耐熱性ナノファイバー層の上に形成され、融点が 100 ~ 200 の低融点ポリマーを含む低融点ナノファイバー層とが、

基材層、耐熱性ナノファイバー層、低融点ナノファイバー層の順に積層一体化されているリチウム電池用セパレータ。

10

## 【請求項 2】

請求項 1 のセパレータにおいて、低融点ナノファイバー層を構成する繊維の平均繊維径 (DaL) と、耐熱性ナノファイバー層を構成する繊維の平均繊維径 (DaH) との比 (DaL / DaH) が、90 / 10 ~ 10 / 90 であるリチウム電池用セパレータ。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 のセパレータにおいて、低融点ナノファイバー層および耐熱性ナノファイバー層が、静電紡糸法により形成されているリチウム電池用セパレータ。

## 【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか一項のセパレータにおいて、耐熱性ナノファイバー層の目付 (WH) に対する低融点ナノファイバー層の目付 (WL) の比 (WL / WH) は、1.5 ~ 5 であるリチウム電池用セパレータ。

20

## 【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一項のセパレータにおいて、基材が、湿式不織布もしくは乾式不織布よりなるリチウム電池用セパレータ。

## 【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか一項のセパレータにおいて、低融点ナノファイバー層を構成するポリマーがポリオレフィン系またはエチレン - ビニルアルコール共重合体を少なくとも一成分とするポリマーであるリチウム電池用セパレータ。

## 【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか一項のセパレータにおいて、耐熱性ナノファイバー層を構成するポリマーが、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリビニルアルコール系、セルロース系のいずれかであるリチウム電池用セパレータ。

30

## 【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれか一項のセパレータにおいて、総目付が 5 ~ 40 g / m<sup>2</sup> であり、且つ強力が 0.3 kg / 15 mm 以上であるリチウム電池用セパレータ。

## 【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一項のセパレータにおいて、吸液量が 2 g / g 以上であり、且つ通気度が 0.1 ~ 3 cc / cm<sup>2</sup> / sec であるリチウム電池用セパレータ。

## 【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一項のセパレータにおいて、初期抵抗値が 0.5 ~ 10 であり、且つ低融点ナノファイバー層を構成する低融点ポリマーの融点 + 10 で、30 分加熱した後の抵抗値が、加熱前の初期抵抗値の 3 倍以上であるリチウム電池用セパレータ。

40

## 【請求項 11】

耐熱性ポリマーを溶融または溶媒に溶解させて紡糸原液を調製し、静電紡糸装置に設置した基材に対して、静電紡糸法により紡糸して耐熱性ナノファイバー層を積層して、耐熱性ナノファイバー層と基材層の積層体を形成する第 1 の静電紡糸工程と、

低融点ポリマーを溶融または溶媒に溶解させて紡糸原液を調製して、静電紡糸装置に設置した前記積層体に対して、静電紡糸法により紡糸して低融点ナノファイバー層を耐熱性ナノファイバー層の上に積層する第 2 の静電紡糸工程と、

50

を備えている請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載されたリチウム電池用セパレータを製造する方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載された電池用セパレータを使用したリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウム電池の構成材料として有用な電池用セパレータ及びそれを用いたリチウム電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器のコードレス化に対応するため、軽量で高起電力、高エネルギーが得られ、しかも、自己放電の少ないリチウム電池が注目を集めている。そして、例えば、円筒形リチウム二次電池が、携帯電話やノート型パソコン等に用いられるため大量に生産され、その生産量は年々増加している。さらに、次世代の電気自動車用のエネルギー源としても注目され、更なる電気抵抗抑制による高出力化の要求も高くなっている。

【0003】

このリチウム電池の負極材としては、金属リチウムをはじめリチウム合金やリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料のような層間化合物等を挙げることができ、正極材料としては  $MeO_2$ 、 $LiMeO_2$  ( $Me$  は  $Co$ 、 $Ni$ 、 $Mn$ 、 $Fe$  等の遷移金属) 等を挙げることができる。また、電解液としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に  $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$  等を電解質として溶解したものが知られている。

20

【0004】

上記材料から構成されるリチウム電池は外部短絡や正・負極の誤接続等により異常電流が流れた場合、これに伴って電池温度が著しく上昇し、これを組み込んだ機器に熱的ダメージを与えるという懸念がある。

そこで、異常電流による温度の上昇が生じた場合、正・負極の短絡防止のために組み込んだセパレータの電気抵抗を増大させることにより電池反応を遮断し、温度の過昇を防止するようにしている。

30

【0005】

このように電池の温度上昇に際し、電気抵抗の増大により電池反応を遮断し、温度の過昇を防止することにより安全を確保する機能は一般にシャットダウン特性と呼ばれ、リチウム電池用セパレータにとっては重要な特性である。

【0006】

上記特性を持たせる手段としてポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂単層による多孔質フィルムが提案されている(例えば、特許文献1~5参照)。

特許文献1~5の多孔質フィルムを電池セパレータとして用いた場合、リチウム電池に組み込まれるセパレータの重要な役割の一つである、異常時に孔閉塞して電流を遮断し、電池の発熱、発火を防ぐヒューズ機能としての効果を得ることができる。

40

【0007】

しかしながら、これらのセパレータは適当な温度域で孔閉塞して無孔化はするものの、電池の著しい温度上昇によりセパレータが収縮してしまい、その結果正負両極が短絡して熱暴走してしまう。

【0008】

その改善策として耐熱性の高いガラス繊維シートと多孔質フィルムを積層し、シャットダウン特性と耐熱収縮性とを両立させたセパレータも提案されている(例えば、特許文献6参照)。

50

しかしながら、特許文献6のような多孔質フィルムを遮蔽層としたセパレータでは密度が高く、電池内の抵抗が低減できないため、次世代のリチウム電池に必要とされている高出力性をもたらすことができない。

【0009】

一方で、ポリイミド重合体を繊維径が1 $\mu$ m以下のポリイミド極細繊維からなる繊維集合体を用いたセパレータ(例えば、特許文献7および8参照)が提案されている。このようなセパレータでは、耐熱性に優れるポリイミド極細繊維を用いることにより、収縮や溶融による破れを抑制して、短絡防止することができる。

しかしながら、これらのセパレータでは、リチウム電池に求められるシャットダウン特性を發揮できず、実用化に値するものではない。

10

【0010】

【特許文献1】特公昭46-040119号公報

【特許文献2】特公昭55-032531号公報

【特許文献3】特公昭59-037292号公報

【特許文献4】特開昭60-023954号公報

【特許文献5】特開平2-075151号公報

【特許文献6】特開2004-269579号公報

【特許文献7】特開2002-249966号公報

【特許文献8】特開2005-019026号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、シャットダウン性を有するだけでなく、耐熱性および電解液保持性にも優れたリチウム電池用セパレータを提供することにある。

本発明の別の目的は、電池が異常に加熱した場合、速やかに溶融膜を形成してシャットダウン特性を發揮できるリチウム電池用セパレータを提供することにある。

本発明のさらに別の目的は、ナノファイバー層との一体性に優れ、電池を成型する工程での取り扱い性に優れるリチウム電池用セパレータを提供することにある。

【0012】

本発明の他の目的は、このようなリチウム電池用セパレータを効率よく製造することができる製造方法を提供することにある。

30

本発明のさらに他の目的は、高出力であるとともに安全性にも優れているリチウム電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者等は上記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、(i)低融点ポリマーで形成したナノファイバー層(低融点ナノファイバー層)を、耐熱性ポリマーで形成したナノファイバー層(耐熱性ナノファイバー層)の上に積層すると、温度上昇により極細繊維である低融点ナノファイバーが速やかに溶融開始すること、(ii)耐熱性ナノファイバー層が低融点ナノファイバー層と同様にナノファイバー構造を有するため、溶融した低融点ポリマーは、耐熱性ナノファイバー層のナノファイバーの空隙に落ち込まずに耐熱性ナノファイバー層の表面をコーティングして、均一な膜を速やかに形成できること、(iii)低融点ナノファイバー層が溶融した後も、耐熱性ナノファイバー層は短絡を防止でき、電池の安全性を保持できること、さらに(iv)低融点ポリマーで形成したナノファイバー層(低融点ナノファイバー層)を、耐熱性ポリマーで形成したナノファイバー層(耐熱性ナノファイバー層)の上に積層すると、これらのナノファイバー層により電解液の保持性が向上することを見出し、本発明を完成した。

40

【0014】

すなわち、本発明は、基材と、この基材の上に形成され、融点が200以上のポリマーおよび熱不融性ポリマーからなる群から選択された少なくとも一種の耐熱性ポリマーを

50

含む耐熱性ナノファイバー層と、この耐熱性ナノファイバー層の上に形成され、融点が100～200の低融点ポリマーを含む低融点ナノファイバー層とが、基材層、耐熱性ナノファイバー層、低融点ナノファイバー層の順に積層一体化されているリチウム電池用セパレータである。

【0015】

前記セパレータにおいて、低融点ナノファイバー層および耐熱性ナノファイバー層は、通常、静電紡糸法により形成されているため、低融点ナノファイバー層を構成する繊維の平均繊維径(DaL)と、耐熱性ナノファイバー層を構成する繊維の平均繊維径(DaH)との比(DaL/DaH)は、90/10～10/90程度であってもよい。また、耐熱性ナノファイバー層の目付(WH)に対する低融点ナノファイバー層の目付(WL)の比(WL/WH)は、1.5～5程度であってもよい。

10

【0016】

前記セパレータにおいて、基材は、湿式不織布もしくは乾式不織布より形成されてもよく、低融点ナノファイバー層を構成するポリマーがポリオレフィン系またはエチレン-ビニルアルコール共重合体を少なくとも一成分とするポリマーであってもよく、耐熱性ナノファイバー層を構成するポリマーは、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリビニルアルコール系、セルロース系のいずれかであってもよい。

【0017】

また、セパレータにおいて、総目付が5～40g/m<sup>2</sup>程度であり、且つ強力が0.3kg/15mm以上であってもよく、吸液量が2g/g以上であり、且つ通気度が0.1～3cc/cm<sup>2</sup>/sec程度であってもよい。

20

【0018】

さらに、このようなセパレータでは、抵抗値が0.5～10程度であり、且つ低融点ナノファイバー層を構成する低融点ポリマーの融点+10で、30分加熱した後の抵抗値が、加熱前の初期抵抗値の3倍以上であってもよい。

【0019】

本発明は、このようなりチウム電池用セパレータを製造する方法も包含し、前記製造方法は、

耐熱性ポリマーを溶融または溶媒に溶解させて紡糸原液を調製し、静電紡糸装置に設置した基材に対して、静電紡糸法により紡糸して耐熱性ナノファイバー層を積層して、耐熱性ナノファイバー層と基材層の積層体を形成する第1の静電紡糸工程と、

30

低融点ポリマーを溶融または溶媒に溶解させて紡糸原液を調製して、静電紡糸装置に設置した前記積層体に対して、静電紡糸法により紡糸して低融点ナノファイバー層を耐熱性ナノファイバー層の上に積層する第2の静電紡糸工程と、を備えている。

【0020】

さらに、本発明は、前記電池用セパレータを使用したりチウム電池をも包含する。

【発明の効果】

【0021】

本発明により、初期抵抗が低く、高出力化が可能であるとともに、耐熱性および異常発熱の際の遮蔽性にも優れているリチウム電池用セパレータを得ることができる。

40

【0022】

また、低融点ナノファイバー層を構成する繊維の平均繊維径(DaL)と、耐熱性ナノファイバー層を構成する繊維の平均繊維径(DaH)、および/または低融点ナノファイバー層の目付(WL)と耐熱性ナノファイバー層の目付(WH)とが特定の関係を有する場合、低融点ナノファイバー層の皮膜形成性能を向上することができ、シャットダウン性能を向上することができる。

【0023】

また、基材が湿式不織布もしくは乾式不織布より形成される場合、セパレータの強力を向上することができ、電池を成型する工程での取り扱い性を良好にすることができる。

50

## 【0024】

また、本発明の製造方法により、このような優れたリチウム電池用セパレータを効率よく製造することができ、前記セパレータを用いることにより、高出力であるとともに安全性にも優れているリチウム電池を得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0025】

本発明の電池用セパレータは、基材と、この基材の上に形成され、融点が200以上のポリマーおよび熱不融性ポリマーからなる群から選択された少なくとも一種の耐熱性ポリマーを含む耐熱性ナノファイバー層と、この耐熱性ナノファイバー層の上に形成され、融点が100~200の低融点ポリマーを含む低融点ナノファイバー層とが、基材層、耐熱性ナノファイバー層、低融点ナノファイバー層の順に積層一体化されている。

10

## 【0026】

(低融点ナノファイバー層)

低融点ナノファイバー層は、融点100~200の低融点ポリマーを含むことが重要である。低融点ナノファイバー層が融点100~200のポリマーを含むことにより、異常電流(リチウムデンドライドによる内部短絡)による電池の温度上昇が生じた場合であっても、低融点ナノファイバー層が溶融して皮膜を形成して抵抗を高め、シャットダウン特性を与えることができる。

## 【0027】

低融点ナノファイバー層を構成する低融点ポリマーとしては、ポリオレフィン系(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、およびエチレン-プロピレン共重合体など)、ビニル系ポリマー(例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニルなど)、スチレン系ポリマー(例えば、ポリスチレン、ABS、ASなど)等が挙げられる。これらのポリマーは、単独で、または二種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

これらのポリマーのうち、溶融時の皮膜形成性と、電池内での化学的安定性等の点からポリオレフィン系(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン)、エチレン-ビニルアルコール共重合体が好ましい。

## 【0028】

低融点ポリマーの融点は、シャットダウン性を発揮する観点から、100~200であることが必要であり、好ましくは120~180程度、さらに好ましくは130~170程度であってもよい。なお、前記融点の測定方法については、以下の実施例に詳細に記載されている。

30

## 【0029】

このような低融点ポリマーから、通常、後述する静電紡糸法を用いて、低融点ナノファイバーの繊維集合体(すなわち、低融点ナノファイバー層)を形成することができる。

## 【0030】

(耐熱性ナノファイバー層)

耐熱性ナノファイバー層は、低融点ナノファイバー層が皮膜を形成する際の支持体として機能し、セパレータ全体の形状を保持する観点から、融点が200以上のポリマーおよび熱不融性ポリマーからなる群から選択された少なくとも一種の耐熱性ポリマーを含むことが必要である。

40

## 【0031】

耐熱性ポリマーは、所定の耐熱性を有するとともにナノファイバーを形成できるものである限り特に限定されない。例えば、融点が200以上のポリマー(または高融点ポリマー)としては、ポリエステル系ポリマー(例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート系などの芳香族ポリエステル系樹脂、ポリアリレートなどの全芳香族ポリエステル系樹脂など)、ポリアミド系ポリマー(例えば、ポリアミド6、ポリアミド6,6、ポリアミド610、ポリアミド10、ポリアミド12、ポリアミド6-12などの脂肪族ポリアミド系樹脂、ポリアミド9T、ポリアミド9MTなどの半芳香族ポリアミド系樹脂、MXD6などの芳香族ポリアミド系樹脂など)、ポリアミド系ポリマー(

50

例えば、熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルイミドなど)、ポリカーボネート系ポリマー(例えば、ビスフェノールA型ポリカーボネートなど)、ポリフェニレンサルファイド系ポリマー(例えば、ポリフェニレンサルファイドなど)、ポリフェニレンエーテル系ポリマー(例えば、ポリフェニレンエーテルなど)、ポリエーテルケトン系ポリマー(ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンなど)、ポリスルホン系ポリマー(例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなど)、ポリビニルアルコール系ポリマー(例えば、ポリビニルアルコールなど)などが挙げられる。これらの高融点ポリマーは、単独で、または二種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0032】

なお、高融点ポリマーの融点は、電池の異常発熱においてセパレータの形態を保持する観点から、200以上(例えば、200~400程度)であることが必要であり、好ましくは220~350程度であってもよい。なお、前記融点の測定方法については、以下の実施例に詳細に記載されている。

また、セパレータを形成する低融点ポリマーと高融点ポリマーとの融点の差は、例えば、50~200程度、好ましくは60~180程度であってもよい。

#### 【0033】

また、熱不融性ポリマーとしては、セルロース系ポリマー(レーヨン、リヨセルなどのセルロース類、アセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートポリオネートなどのセルロースエステル類)などが挙げられる。これらの熱不融性ポリマーは、単独で、または二種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0034】

なお、熱不融性ポリマーは、例えば、200以上(例えば、200~400程度)の熱に対して、好ましくは220~350程度の熱に対して不溶解性を示せばよい。

#### 【0035】

これらの耐熱性ポリマーのうち、紡糸性と耐熱性とを両立する観点から、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリビニルアルコール系、セルロース系ポリマーなどが好ましい。

#### 【0036】

このような耐熱性ポリマーから、通常、後述する静電紡糸法を用いて、耐熱性ナノファイバーの繊維集合体(すなわち、耐熱性ナノファイバー層)を形成することができる。

#### 【0037】

(基材)

本発明のセパレータにおいて、低融点ナノファイバー層と耐熱性ナノファイバー層とを積層できる限り、基材は特に限定されず、織編物、シート、不織布などのいずれであってもよい。これらのうち、セパレータ性、機械的性能等の点から、基材としては、不織布が好ましい。

#### 【0038】

不織布は湿式抄造法により形成される湿式不織布であっても、乾式抄造法(例えば、スパンボンド法、メルトブローン法、スパンレース法、サーマルボンド法、ケミカルボンド法、エアレイド法、ニードルパンチ法等)により形成される乾式不織布であってもいずれでもよいが、薄型かつ均一なシートが得られる点から、湿式抄造による湿式不織布が最も好ましい。

#### 【0039】

また本発明の基材に用いられる繊維を構成するポリマーの具体例としては、例えば、ポリエステル系ポリマー(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステル;ポリ乳酸、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリヒドロキシブチレート-ポリヒドロキシバリレート共重合体、ポリカプロラクトン等の脂肪族ポリエステルなど)、ポリアミド系ポリマー(例えば、ポリアミド6、ポリアミド6,6、ポリアミド610、ポリアミド10、ポリアミド12、ポリアミド6-12などの脂肪族ポリアミド系樹脂、ポリアミド9T、ポリ

10

20

30

40

50

アミド 9MT などの半芳香族ポリアミド系樹脂、MXD6 などの芳香族ポリアミド系樹脂など)、ポリオレフィン系ポリマー(例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィンおよびその共重合体など)、ビニル系ポリマー(エチレン単位を 25 モル% から 70 モル% 含有する水不溶性のエチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなど)、ポリスチレン系ポリマー、ポリジエン系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー、フッ素系ポリマー、熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。これらのポリマーは、単独で、または二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのポリマーは、公知または慣用の共重合成分により共重合されていてもよい。例えば、上記芳香族ポリアミド系樹脂では、テレフタル酸の一部やジオールの一部が他のジカルボン酸やジオールで置換されていてもよい。

10

#### 【0040】

基材の組成としては、主体繊維と熱接着繊維(またはバインダー繊維)からなり、主体繊維と熱接着繊維の配合率(質量部)は、90/10~50/50程度、好ましくは85/15~55/45程度であってもよい。熱接着繊維の割合が少なすぎると、生産工程に耐えうるシート強力とならないばかりか、ナノファイバーを構成する層との接着性も弱くなる虞がある。一方、熱接着繊維の割合が多すぎると、シート強力としては十分なものの、接着成分によりセパレータの空隙が埋ってしまい、抵抗の高いセパレータとなる虞がある。

#### 【0041】

基材は支持体としての役割を持ち、実際の電池の生産工程に耐えうる強力物性が必要なため、基材は、目付として5~40g/m<sup>2</sup>程度を有するのが好ましく、より好ましくは8~30g/m<sup>2</sup>程度であってもよい。目付が小さすぎると、生産工程に耐えうる強力を確保できない可能性がある。一方、目付が大きすぎると基材の厚みが厚くなりすぎ、電極間距離が遠くなるため、電池抵抗が上昇してしまう虞がある。

20

#### 【0042】

また、基材を構成する主体繊維は、繊維度0.01~5.0dte<sub>x</sub>程度、より好ましくは0.06~3.0dte<sub>x</sub>程度を有していてもよい。繊維度が小さすぎると、強度に耐える目付とした場合、抵抗値が高くなる可能性がある。逆に繊維度が大きすぎると、構成する繊維本数が少なくなり、生産工程に必要な強力を得ることが出来ない虞がある。

#### 【0043】

(セパレータの製造方法)

次に本発明を構成するセパレータの製造方法について説明する。本発明のセパレータの製造方法は、基材を静電紡糸装置に設置する設置工程と、耐熱性ポリマーを溶融または溶媒に溶解させて紡糸原液を調製し、前記基材の上に、静電紡糸法により紡糸して耐熱性ナノファイバー層を積層する第1の静電紡糸工程と、低融点ポリマーを溶融または溶媒に溶解させて紡糸原液を調製して、前記耐熱性ナノファイバー層の上に、静電紡糸法により紡糸して低融点ナノファイバー層を積層する第2の静電紡糸工程と、を少なくとも備えている。

30

#### 【0044】

第1および第2の静電紡糸工程では、いずれも、まず、ナノファイバーの紡糸原液を調製する。この紡糸原液は、ポリマーを溶解させることのできる溶媒に溶解させた溶解液でも、ポリマーを溶融させた融解液でも、いずれも紡糸原液として静電紡糸法において用いることができる。

40

#### 【0045】

溶媒に溶解させる場合、溶質であるポリマーの種類に応じて、各種溶媒を利用することができ、溶媒としては、例えば、水、有機溶剤(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、ベンジルアルコール、フェノール、トルエンなどのアルコール類; アセトン、1,4-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、3-メチルオキサゾリジン-2-オンなどのケトン類; 1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエ

50



ーテル、1,3-ジオキサランなどのエーテル類；ベンゼンなどの芳香族炭化水素類；クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタン、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類；酢酸、ギ酸などの有機酸類；N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン(NMP)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどのアミド類；ジメチルスルホキシド(DMSO)などのスルホキシド類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ブチレンカーボネートなどのカーボネート類；アセトニトリルなどのニトリル類；ピリジンなどのアミン類；N-メチルモルホリンオキシド、N-エチルモルホリンオキシド、N-プロピルモルホリンオキシド、N-イソプロピルモルホリンオキシド、N-ブチルモルホリンオキシド、N-イソブチルモルホリンオキシド、N-ターシャリーブチルモルホリンオキシドなどのN-アルキルモルホリンオキシド類；メチルホルマート、メチルプロピオネートなどのエステル類；スルホランなどのスルホン類など)等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で、または二種以上を組み合わせ用いてもよい。

この溶媒にポリマーを溶解し、均一に粒状ゲル物を無くして溶解したものを紡糸原液とすることができる。

#### 【0046】

一方、ポリマーを溶融させる場合は、溶融ポリマーを用いて静電紡糸を行える限り特に限定されず、例えば、ポリマーを押出機や加熱媒体などで加熱溶融させてから紡糸原液として使用してもよいし、静電紡糸の前に、レーザー光線をポリマーの線状体に照射して、ポリマー線状体を加熱溶融させて紡糸原液としてもよい。

#### 【0047】

次いで、上記紡糸原液を用いて、静電紡糸法によりポリマーを紡糸して、ナノメータサイズの極細繊維の集合体、すなわちナノファイバー層を形成する。

静電紡糸の方法としては特に制限はなく、紡糸原液を供給できる導電性部材に高電圧を印加することで、接地した対極側にナノファイバーを堆積させる方法をとる。これにより、原液供給部から吐出された紡糸原液が帯電分裂され、ついで電場により液滴の一点からファイバーが連続的に引き出され、分割された繊維が多数拡散する。ポリマーの濃度が10%以下であっても、溶媒は繊維形成と細化の段階で乾燥しやすく、原液供給部より数cm~数十cm離れた設置された捕集ベルトあるいはシートに堆積する。堆積と共に半乾燥繊維は微膠着し、繊維間の移動を防止し、新たな微細繊維が逐次堆積し、緻密なシート状のナノファイバー層が得られる。

#### 【0048】

以下、図面の装置により、耐熱性ナノファイバー層を形成するための第1の静電紡糸工程を説明する。

第1図において、形成シート引取り装置7の上には、基材が取り付けられている。また、前記に記載した方法で調製された耐熱性ポリマーの紡糸原液は、定量ポンプ1により計量送液され、分配整流ブロック2により均一な圧力と液量となるように分配され口金部3に送られる。

#### 【0049】

口金部3では中空針状の1ホール毎に突出させた口金4が取り付けられ、電気絶縁部5によって電気が口金部3全体に洩れるのを防止している。導電材料で作られ、突出した口金4は、無端コンペアからなる形成シート引取り装置7の進行方向に直角方向に多数並列に垂直下向きに取り付けられており、直流高電圧発生電源6の一方の出力端子をこの突出した口金4に取り付けることによって、各突出口金4が導線により印加されるのを可能にしている。

#### 【0050】

形成シート引取り装置(または無端コンペアからなる移送装置)の無端コンペアにはアースをとった導電性部材8が取り付けられ、印加された電位が中和できるようになっている。口金部3より突出口金4に圧送された紡糸原液は帯電分裂され、次いで電場により液

10

20

30

40

50

滴の1点からファイバーが連続的に引き出され分割された繊維が多数拡散し、半乾燥の状態形成シート引取り装置7に取り付けられた基材上に堆積し、微膠着が進み、シートと引取り装置により移動され、その移動と共に次の突出口金の微細繊維の堆積を受け、次々と堆積を繰り返しながら緻密かつ均一なシート状の耐熱性ナノファイバー層が基材の上に形成される。

【0051】

次いで、低融点ナノファイバー層を形成する第2の静電紡糸工程が行われる。第2の静電紡糸工程は、形成シート引取り装置7の上に、耐熱性ナノファイバー層と基材層との積層体を、耐熱性ナノファイバー層側を上にして載置することと、紡糸原液として、低融点ポリマーの紡糸原液を用いること以外は、第1の静電紡糸工程と同様である。

10

【0052】

第2の静電紡糸工程を経て、緻密かつ均一なシート状の低融点ナノファイバー層が、耐熱性ナノファイバー層の上に形成され、基材層、耐熱性ナノファイバー層、低融点ナノファイバー層の順に積層一体化されている電池用セパレータを得ることができる。

【0053】

第2の静電紡糸工程を経た基材層、耐熱性ナノファイバー層、低融点ナノファイバー層の積層体は、必要に応じて、さらにエンボスやカレンダーによる熱圧融着工程を行って、積層体同士の接着性(または一体性)を向上させてもよい。また、基材層、耐熱性ナノファイバー層、低融点ナノファイバー層の積層体は、必要に応じて冷間プレスによって目的とする厚さに調整してもよい。

20

【0054】

このようにして得られた電池用セパレータでは、例えば、低融点ナノファイバー層を構成する繊維の平均繊維径(DaL)は、通常10~1000nm程度であってもよく、好ましくは30~800nm程度、さらに好ましくは50~600nm程度であってもよい。また、耐熱性ナノファイバー層を構成する繊維の平均繊維径(DaH)も同様に、通常10~1000nm程度であってもよく、好ましくは30~800nm程度、さらに好ましくは50~600nm程度であってもよい。なお、前記平均繊維径の測定方法については、以下の実施例に詳細に記載されている。

【0055】

したがって、耐熱性ナノファイバー層および低融点ナノファイバー層を構成する繊維に関して、低融点ナノファイバー層を構成する繊維の平均繊維径(DaL)と、耐熱性ナノファイバー層を構成する繊維の平均繊維径(DaH)との比(DaL/DaH)は、通常、90/10~10/90程度、好ましくは80/20~20/80程度、さらに好ましくは70/30~30/70程度であってもよい。

30

【0056】

また、静電紡糸法でナノファイバー層を形成すると、ナノファイバー層を形成する各ナノファイバーの繊維径は、基本的に均一となり、例えば、低融点ナノファイバー層を構成する繊維の平均繊維径(DaL)に対する繊維径の標準偏差(DdL)の比(DdL/DaL)は0.30以下であってもよく、好ましくは0.25以下、より好ましくは0.20以下であってもよい。

40

【0057】

また、耐熱性ナノファイバー層についても同様であり、例えば、耐熱性ナノファイバー層を構成する繊維の平均繊維径(DaH)に対する繊維径の標準偏差(DdH)の比(DdH/DaH)は0.30以下であってもよく、好ましくは0.25以下、より好ましくは0.20以下であってもよい。

なお、ここで繊維径の標準偏差とは、前記平均繊維径を算出するために無作為に選ばれた繊維についての標準偏差を意味する。

【0058】

保液性とシャットダウン性とを両立する観点から、低融点ナノファイバー層の積層量、すなわち目付(WL)は、0.1~10g/m<sup>2</sup>程度、好ましくは0.2~7g/m<sup>2</sup>程

50

度、さらに好ましくは  $0.3 \sim 5 \text{ g/m}^2$  程度の範囲であってもよい。

【0059】

また、保液性と耐熱性とを両立する観点から、耐熱性ナノファイバー層の積層量、すなわち目付 (WH) は、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$  程度、好ましくは  $0.2 \sim 4 \text{ g/m}^2$  程度、さらに好ましくは  $0.3 \sim 3 \text{ g/m}^2$  程度の範囲であってもよい。

【0060】

さらに、耐熱性ナノファイバー層の目付 (WH) に対する低融点ナノファイバー層の目付 (WL) の比 (WL/WH) は、 $1.5 \sim 5$  程度であってもよく、好ましくは  $2 \sim 4$  程度であってもよい。なお、前記目付の測定方法については、以下の実施例に記載されている。

10

【0061】

このようにして得られた電池用セパレータは、総目付が、例えば  $5 \sim 40 \text{ g/m}^2$  程度、好ましくは  $8 \sim 30 \text{ g/m}^2$  程度、さらに好ましくは  $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$  程度の範囲であってもよい。

【0062】

また、電池用セパレータの厚みは、例えば  $10 \sim 40 \mu\text{m}$  程度、好ましくは  $15 \sim 30 \mu\text{m}$  程度であってもよい。なお、前記厚みの測定方法については、以下の実施例に記載されている。

【0063】

さらに、電池用セパレータの密度は、例えば  $0.5 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$  程度、好ましくは  $0.5 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$  程度であってもよい。また、電池用セパレータ全体の平均ポアサイズは、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$  程度であってもよく、好ましくは  $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$  程度であってもよい。なお、前記密度は、前記目付を厚みで除することにより求めることができる。

20

【0064】

さらに、本発明の電池用セパレータは、取り扱い性の観点から、例えば、 $0.3 \text{ kg/15 mm}$  以上 (例えば  $0.3 \sim 3 \text{ kg/15 mm}$  程度) の強力を有していてもよく、好ましくは  $0.4 \sim 2 \text{ kg/15 mm}$  程度であってもよい。なお、前記強力の測定方法については、以下の実施例に記載されている。

【0065】

また、セパレータは、電解液保持性が高いため、セパレータの吸液量は、例えば、 $2 \text{ g/g}$  以上 (例えば、 $2 \sim 6 \text{ g/g}$  程度) であってもよく、好ましくは  $3 \sim 5 \text{ g/g}$  程度であってもよい。なお、前記吸液量の測定方法については、以下の実施例に記載されている。

30

【0066】

さらに、ナノファイバー層を2層積層している本発明のセパレータは、電解液を一旦保持した後の流動性をも高めることができ、本発明のセパレータの通気度は、例えば、 $0.1 \sim 3 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$  程度であってもよく、好ましくは  $0.2 \sim 2 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$  程度であってもよい。なお、前記通気度の測定方法については、以下の実施例に記載されている。

40

【0067】

本発明の電池用セパレータは、高出力型の電池に対応しており、初期抵抗値が、例えば  $0.5 \sim 10$  程度、好ましくは  $1 \sim 8$  程度であってもよい。また、シャットダウン特性に優れているため、セパレータを低融点ナノファイバー層を構成する低融点ポリマーの融点 +  $10$  で、30分加熱した後の抵抗値は、加熱前の初期抵抗値の3倍以上 (例えば、 $3 \sim 300$  倍程度)、好ましくは  $10 \sim 200$  倍程度、さらに好ましくは  $15 \sim 150$  倍程度であってもよい。なお、前記初期抵抗値および加熱後の抵抗値の測定方法については、以下の実施例に詳細に記載されている。

【0068】

次に本発明の電池用セパレータを用いた実施形態のリチウム電池の各構成要素等につい

50

て説明する。本実施形態のリチウム二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状の電池として使用できる。本実施形態では、円筒型のリチウム二次電池に基づいて説明を行う。

【0069】

本実施形態のリチウム二次電池は、正極および負極をシート形状として両者をセパレータを介して積層し渦巻き型に多数回巻回した巻回体を空隙を満たす電解液とともに所定の円筒状のケース内に収納したものである。正極と正極端子部とが、そして負極と負極端子部とが、それぞれ電氣的に接合されている。

本発明の電池用セパレータは、低抵抗かつ遮蔽性、および安全装置としての機能を発現させるために、通常、低融点ナノファイバー層が電解液側（電極側）に配置される。

10

【0070】

正極は、リチウムイオンを充電時には放出し且つ放電時には吸蔵することができる正極活物質をもつ。正極活物質としては、層状構造またはスピネル構造のリチウム-金属複合酸化物のうちの1種以上であるリチウム-金属複合酸化物含有活物質が例示できる。

【0071】

リチウム-金属複合酸化物含有活物質としては、たとえば、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{FeO}_2$ 等や、各々にLi、Al、そしてCr等の遷移金属を添加または置換した材料等である。この例示におけるXは0~1の数を示す。なお、これらのリチウム-金属複合酸化物を正極活物質として用いる場合には単独で用いるばかりでなくこれらを複数種類混合して用いることもできる。このなかでもリチウム-金属複合酸化物含有活物質としては、層状構造またはスピネル構造のリチウムマンガン含有複合酸化物、リチウムニッケル含有複合酸化物およびリチウムコバルト含有複合酸化物のうちの1種以上であることが好ましい。コスト低減の観点からはリチウム-金属複合酸化物含有活物質は、層状構造またはスピネル構造のリチウムマンガン含有複合酸化物およびリチウムニッケル含有複合酸化物のうちの1種以上であることがさらに好ましい。

20

【0072】

正極は前述の正極活物質を結着材、導電材等の公知の添加材と混合した後に金属箔等からなる集電体上に塗布され正極合材層が形成される。

【0073】

負極は、リチウムイオンを充電時には吸蔵し、かつ放電時には放出する負極活物質を用いることができれば、その材料構成で特に限定されるものではなく、公知の材料・構成のものを用いることができる。たとえば、リチウム金属、グラファイト又は非晶質炭素等の炭素材料等である。そのなかでも特に炭素材料を用いることが好ましい。炭素材料は比表面積が比較的大きくでき、リチウムの吸蔵、放出速度が速いため大電流での充放電特性、出力・回生密度に対して良好となる。特に、出力・回生密度のバランスを考慮すると、充放電に伴ない電圧変化の比較的大きい炭素材料を使用することが好ましい。また、このような炭素材料を負極活物質に用いることで、より高い充放電効率と良好なサイクル特性とが得られる。

30

【0074】

このように負極活物質として炭素材料を用いた場合には、これに必要なに応じて導電材および結着材を混合して得られた負極合材が集電体に塗布されてなるものを用いることが好ましい。

40

【0075】

非水電解液は、有機溶媒に支持塩を溶解させたものである。

【0076】

有機溶媒は、通常リチウム二次電池の電解液の用いられる有機溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、カーボネート類、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類、ラクトン類、オキソラン化合物等を用いることができる。特に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボ

50

ネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等及びそれらの混合溶媒が適当である。

【0077】

例に挙げたこれらの有機溶媒のうち、特に、カーボネート類、エーテル類からなる群より選ばれた一種以上の非水溶媒を用いることにより、支持塩の溶解性、誘電率および粘度において優れ、電池の充放電効率も高いので、好ましい。

【0078】

支持塩は、その種類が特に限定されるものではないが、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$  および  $\text{LiAsF}_6$  から選ばれる無機塩、該無機塩の誘導体、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  および  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$  から選ばれる有機塩、並びにその有機塩の誘導体の少なくとも1種であることが好ましい。

10

【0079】

これらの支持塩の使用により、電池性能をさらに優れたものとすることができ、かつその電池性能を室温以外の温度域においてもさらに高く維持することができる。支持塩の濃度についても特に限定されるものではなく、用途に応じ、支持塩および有機溶媒の種類を考慮して適切に選択することが好ましい。

【0080】

ケースは、特に限定されるものではなく、公知の材料、形態で作製することができる。

ガasketは、ケースと正負の両端子部の間の電気的な絶縁と、ケース内の密閉性とを担保するものである。たとえば、電解液にたいして、化学的、電氣的に安定であるポリプロピレンのような高分子等から構成できる。

20

【0081】

次に本発明を具体的に実施例で説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例において、各物性値は以下のようにして測定した。なお、実施例中の部及び%はことわりのない限り質量に関するものである。

【0082】

[平均繊維径 (nm)]

顕微鏡により倍率5000倍で撮影した不織布構成繊維の断面の拡大写真から、無作為に100本の繊維を選び、それらの繊維径を測定し、その平均値を平均繊維径とした。

30

【0083】

[ポリマー融点 ( )]

試料50mgを示差走査熱量計(セイコーインスツル(株)製: DSC6200)により測定し吸熱ピーク値を融点とした。

【0084】

[目付 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) ]

JIS P 8124「紙のメートル坪量測定方法」に準じて測定した。

【0085】

[厚さ (mm) ]

JIS P 8118「紙及び板紙の厚さと密度の試験方法」に準じて測定した。

40

【0086】

[強力 ( $\text{kg}/15\text{mm}$ ) ]

JIS P 8113「紙及び板紙の引張特性の試験方法」に準じて測定した。

【0087】

[吸液量  $\text{g}/\text{g}$  ]

50mm×50mmの試料をプロピレンカーボネート液(23 )に浴比1/1000の条件で30分浸漬し、30秒間自然液切りした後の試料重量を測定し、保液された液体の重量を浸漬前の試料重量で除することによって吸液量を算出した。

【0088】

[通気度  $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$  ]

50

JIS-L1906「一般長繊維不織布試験方法」に準じて測定した。

【0089】

[ポアサイズ(μm)]

コールターエレクトロニクス社製; colter POROMETER IIにより測定した。

【0090】

[初期抵抗値( )]

試料を、プロピレンカーボネート電解液((株)富士薬品製:LIPASTE-P/TEMAF18)に30分浸漬し、保液十分な状態(30秒液切りした状態)で、測定雰囲気(20×65%RH)にてインピーダンス測定器(国洋電気工業(株)製:KC-547 LCR METER)で測定した。

抵抗値が10以下の試料ならば低抵抗となり、高出力のリチウム電池が作製可能なことからと判定した。それ以上は抵抗が高すぎ、リチウム電池として劣ったものとなってしまったため×と判定した。

【0091】

[加熱後抵抗値( )]

ステンレス製密閉容器内に電解液と試料を投入し、オイルバス中で低融点ナノファイバー層を構成する低融点ポリマーの融点+10で30分加熱し、加熱後の試料を、プロピレンカーボネート電解液((株)富士薬品製:LIPASTE-P/TEMAF18)に30分浸漬し、保液十分な状態(30秒液切りした状態)で、測定雰囲気(20×65%RH)にてインピーダンス測定器(国洋電気工業(株)製:KC-547 LCR METER)で測定した。

200以下で初期抵抗値が3倍以上に向上しているサンプルをシャットダウン特性が発現していると判定し、それ以下を×とした。

【0092】

(実施例1)

(1)不織布基材の製造

ジカルボン酸成分がテレフタル酸100モル%、ジアミン成分が1,9-ノナンジアミン50モル%、2-メチル-1,8-オクタンジアミン50モル%である9T系ポリアミドを合成し(以降PA9T、極限粘度0.73dl/g、末端封止率91%)、熔融紡糸法により繊維度0.1d texのポリアミド繊維の延伸糸を得て、これを3mmにカットした。

【0093】

次にジカルボン酸単位がテレフタル酸単位およびイソフタル酸単位からなり、ジアミン単位が1,6-ヘキサレンジアミン単位からなる6IT系ポリアミド(三井・デュボンポリケミカル株式会社、シーラーPA3426)を40重量%と前記PA9Tを60重量%の割合でドライブレンドし、熔融混練した後に熔融紡糸法で繊維度2.9d texのバインダー繊維(接着性繊維)を得た。

【0094】

このようにして得られた主体繊維70質量%及びバインダー繊維30質量%を加えて混合して原料とし、これを長網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して坪量8.2g/m<sup>2</sup>の湿式不織布基材を得た。

【0095】

(2)耐熱性ナノファイバー層の形成

まずPA9Tを5質量%となるようにヘキサフルオロイソプロパノール溶媒に投入後、25で静置溶解し、紡糸原液を得た。得られた紡糸原液を用い、図1の紡糸装置にて静電紡糸を行った。

【0096】

紡糸装置では、口金4として内径が0.9mmのニードルを使用し、口金4と形成シート引取り装置7との間の距離は8cmとした。また、形成シート引取り装置7に前記(1

10

20

30

40

50

)で得られた湿式不織布基材を巻き付けた。

【0097】

次いでコンベア速度0.1m/分、原液を所定の供給量で口金から押し出し、口金に20kV印加電圧を与えて、不織布基材上に繊維径が100nmのナノファイバーを1.1g/m<sup>2</sup>になるよう積層させ、基材層と耐熱性ナノファイバー層とが積層した積層体を得た。

【0098】

(3)低融点ナノファイバー層の形成

まずエチレン-ビニルアルコール共重合体((株)クラレ製:EVAL-G)を14質量%となるようにDMSO溶媒に投入後、25で静置溶解し、紡糸原液を得た。得られた紡糸原液を用い、図1の紡糸装置にて静電紡糸を行った。

10

【0099】

紡糸装置では、口金4として内径が0.9mmのニードルを使用し、口金4と形成シート引取り装置7との間の距離は8cmとした。また、形成シート引取り装置7に前記(2)で得られた積層体を、耐熱性ナノファイバー層を上向きにして巻き付けた。次いでコンベア速度0.1m/分、原液を所定の供給量で口金から押し出し、口金に20kV印加電圧を与えて、耐熱性ナノファイバー層上に繊維径が200nmのナノファイバーを3.2g/m<sup>2</sup>になるよう積層させた。

【0100】

このようにして得られた基材層と耐熱性ナノファイバー層と低融点ナノファイバー層との積層体を、さらに170で熱プレス処理し、基材層と耐熱性ナノファイバー層と低融点ナノファイバー層とを一体化した。得られたセパレータの性能を表1に示す。

20

【0101】

(実施例2)

実施例1の低融点ナノファイバー層を形成する低融点ポリマーを、エチレン-ビニルアルコール共重合体に代えて、ポリプロピレンとする以外は、実施例1と同様に作製した。

【0102】

具体的には、低融点ナノファイバーの製造に際し、ポリプロピレン樹脂(グラントポリマー社製:B101)を二軸押出機にて300で熔融混練して紡糸原液とし、図1の紡糸装置にて静電紡糸を行った。

30

【0103】

紡糸装置では、口金4として内径が0.3mmのニードルを使用し、口金4と形成シート引取り装置7との間の距離は6cmとした。また、形成シート引取り装置7に実施例1の(2)で得られた積層体を巻き付けた。次いでコンベア速度0.1m/分、原液を所定の供給量で口金から押し出し、口金に40kV印加電圧を与えて耐熱性ナノファイバー層上に繊維径が450nmのナノファイバーを3.4g/m<sup>2</sup>になるよう積層させた。得られたセパレータの性能を表1に示す。

【0104】

(実施例3)

実施例2の低融点ナノファイバー層を、ポリエチレン(三井化学製:5202B)に変更すること以外は、実施例2と同様に作製した。得られたセパレータの性能を表1に示す。

40

【0105】

(実施例4)

実施例1の耐熱性ナノファイバー層のポリマーをポリエステル樹脂に変更すること以外は、実施例1と同様に作製した。

【0106】

具体的には、耐熱性ナノファイバーの製造に際し、ポリエステル樹脂((株)クラレ製:クラベットKS760K)を10質量%となるようにヘキサフルオロイソプロパノール中30で静置溶解し、完全溶解したものを紡糸原液とした。得られた紡糸原液を用い、

50

図 1 の紡糸装置にて静電紡糸を行った。

【 0 1 0 7 】

紡糸装置では、口金 4 として内径が 0.9 mm のニードルを使用し、口金 4 と形成シート引取り装置 7 との間の距離は 10 cm とした。また、形成シート引取り装置 7 に前記ポリエステルスパンボンド不織布を巻き付けた。次いでコンペア速度 0.1 m / 分、原液を所定の供給量で口金から押し出し、口金に 19 kV 印加電圧を与えて前記不織布上に繊維径が 422 nm のナノファイバーを 1.2 g / m<sup>2</sup> になるよう積層させた。得られたセパレータの性能を表 1 に示す。

【 0 1 0 8 】

(実施例 5)

実施例 1 の耐熱性ナノファイバー層のポリマーを、PA9T からポリアミド樹脂に変更すること以外は、実施例 1 と同様に作製した。

【 0 1 0 9 】

具体的には、耐熱性ナノファイバーの製造としては、6,6 ポリアミド (宇部興産 (株) 製:UBE ポリアミド 6,6) を 10 質量% となるようにギ酸に投入後、25 で静置溶解し、紡糸原液とした。得られた紡糸原液を用い、図 1 の紡糸装置にて静電紡糸を行った。

【 0 1 1 0 】

紡糸装置では、口金 4 として内径が 0.9 mm のニードルを使用し、口金 4 と形成シート引取り装置 7 との間の距離は 12 cm とした。また、形成シート引取り装置 7 に実施例 1 の (1) で得られた不織布を巻き付けた。次いでコンペア速度 0.1 m / 分、原液を所定の供給量で口金から押し出し、口金に 25 kV 印加電圧を与えて不織布基材上に繊維径が 80 nm のナノファイバーを 0.9 g / m<sup>2</sup> になるよう積層させた。得られたセパレータの性能を表 1 に示す。

【 0 1 1 1 】

(実施例 6)

実施例 1 の耐熱性ナノファイバー層のポリマーを PA9T に代えてセルローズ樹脂を用いること以外は、実施例 1 と同様に作製した。

【 0 1 1 2 】

具体的には、耐熱性ナノファイバーの製造に際し、まず、溶解槽にあらかじめ開織したパルプ (ウェスタンパルプ、重合度 DP = 621、ALICELL 社製) を入れ、80 に加熱して 1 時間放置した。またこれとは別に 90 に加熱した N-メチルモルホリン-N-オキサイド水和物液に溶液安定剤として没食子酸-n-プロピルをパルプに対して 0.25 質量% 及び界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウムを 0.25 質量% となる割合で添加し、攪拌溶解した溶液を調整した。次いでその溶液を上記溶解槽内の加熱されたパルプにふりかけ、溶解槽のふたをして窒素置換を行い、30 分間放置してパルプを十分に膨潤させた後、溶解槽に設置した攪拌機で 1 時間攪拌してパルプを完全に溶解させた。その後溶解槽の温度を 100 に昇温し、攪拌を停止して 4 時間放置して十分に脱泡を行い紡糸原液とした。

【 0 1 1 3 】

得られた紡糸原液を用い、図 1 の紡糸装置にて静電紡糸を行った。口金 4 として内径が 0.9 mm のニードルを使用した。また、口金 4 と形成シート引取り装置 7 との間の距離は 8 cm とした。さらに、形成シート引取り装置 7 に実施例 1 の (1) で得られた不織布を巻き付けた。次いでコンペア速度 0.1 m / 分、原液を所定の供給量で口金から押し出し、口金に 20 kV 印加電圧を与えて不織布基材上に、繊維径が 248 nm のナノファイバーを 1.3 g / m<sup>2</sup> になるよう積層させた。得られたセパレータの性能を表 1 に示す。

【 0 1 1 4 】

(実施例 7)

実施例 1 の基材層を、ポリエステル系ポリマーで構成すること以外は実施例 1 と同様に作製した。基材の製造としては、主体繊維として PET0.5 d t e x ( (株) クラレ製

10

20

30

40

50



：EP043×3)を用い、バインダー繊維としてPET未延伸系1.1dtex((株)クラレ製：EP101×5)を用い、主体繊維60質量%およびバインダー繊維40質量%を加えて混合して原料とし、これを長網抄紙機にて抄紙し、ヤンキー型乾燥機にて乾燥して坪量7.9g/m<sup>2</sup>の湿式不織布基材を得た。得られたセパレータの性能を表1に示す。

【0115】

(比較例1)

耐熱性ナノファイバー層を省略すること以外は実施例1と同様に作製した。得られたセパレータの性能を表1に示す。

【0116】

(比較例2)

低融点ナノファイバー層を省略すること以外は実施例1と同様に作製した。得られたセパレータの性能を表1に示す。

【0117】

(比較例3)

基材層を省略すること以外は実施例1と同様に作製した。得られたセパレータの性能を表1に示す。

【0118】

(比較例4)

二軸押出機にポリエチレン(三井化学(株)製：5202B)100質量部を供給し、流動パラフィン120質量部を二軸押出機のシリンダーに設けた注入口から注入して220で十分に溶融混練を行うことによりポリエチレン溶液を調製し、二軸押出機の先端に取り付けたTダイからポリエチレン溶液をシート状に押し出し冷却した。このシートを二軸延伸機にセットし、115で7×7倍に同時二軸延伸を行い、メチルエチルケトンで流動パラフィンを抽出してポリエチレン微多孔フィルムを得た。得られた微多孔フィルムの性能を表1に示す。

【0119】

10

20

【表 1】

|                                | 実施例1     | 実施例2     | 実施例3     | 実施例4     | 実施例5     | 実施例6     | 実施例7         | 比較例1       | 比較例2     | 比較例3 | 比較例4          |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|------------|----------|------|---------------|
| <b>低融点ナノファイバー層</b>             |          |          |          |          |          |          |              |            |          |      |               |
| ポリマー                           | EVAL     | PP       | PE       | EVAL     | EVAL     | EVAL     | EVAL         | EVAL       |          | EVAL | PE多孔質<br>フィルム |
| 融点<br>°C                       | 158      | 160      | 135      | 158      | 158      | 158      | 158          | 160        |          | 160  | 135           |
| 繊維径<br>nm                      | 200      | 450      | 470      | 200      | 200      | 200      | 200          | 200        |          | 200  |               |
| 目付<br>g/m <sup>2</sup>         | 3.2      | 3.4      | 3.5      | 3.2      | 3.2      | 3.2      | 3.2          | 3.2        |          | 3.2  |               |
| <b>耐熱性ナノファイバー層</b>             |          |          |          |          |          |          |              |            |          |      |               |
| ポリマー                           | PA9T     | PA9T     | PA9T     | PET      | 6Ny      | セルロース    | PA9T         | PA9T       | PA9T     | PA9T |               |
| 融点<br>°C                       | 265      | 265      | 265      | 265      | 220      | —        | 265          | 275        | 275      | 275  |               |
| 繊維径<br>nm                      | 100      | 100      | 100      | 422      | 80       | 248      | 100          | 100        | 100      | 100  |               |
| 目付<br>g/m <sup>2</sup>         | 1.1      | 1.1      | 1.1      | 1.2      | 0.9      | 1.3      | 1.1          | 1.1        | 1.1      | 1.1  |               |
| <b>基材層</b>                     |          |          |          |          |          |          |              |            |          |      |               |
| 組成                             | PA9T     | PA9T     | PA9T     | PA9T     | PA9T     | PA9T     | PET延伸<br>繊維  | PA9T       | PA9T     |      |               |
| ハイター<br>繊維                     | PA9T/6IT | PA9T/6IT | PA9T/6IT | PA9T/6IT | PA9T/6IT | PA9T/6IT | PET未延<br>伸繊維 | PA9T/6IT   | PA9T/6IT |      |               |
| 目付<br>g/m <sup>2</sup>         | 8.2      | 8.2      | 8.2      | 8.2      | 8.2      | 8.2      | 7.9          | 8.2        | 8.2      |      |               |
| <b>セパレータ</b>                   |          |          |          |          |          |          |              |            |          |      |               |
| 目付<br>g/m <sup>2</sup>         | 12.5     | 12.7     | 12.8     | 12.6     | 12.3     | 12.7     | 12.2         | 11.4       | 9.3      | 4.3  | 30            |
| 厚さ<br>μm                       | 22       | 23       | 23       | 23       | 23       | 21       | 22           | 20         | 15       | 9    | 35            |
| 密度<br>g/cm <sup>3</sup>        | 0.57     | 0.55     | 0.56     | 0.55     | 0.53     | 0.60     | 0.55         | 0.58       | 0.61     | 0.48 | 0.86          |
| 強力<br>kg/15mm                  | 0.9      | 0.9      | 0.9      | 0.9      | 0.9      | 0.9      | 0.8          | 0.9        | 0.8      | 0.1  | 0.9           |
| 吸液量<br>g/g                     | 3.9      | 3.7      | 3.6      | 3.8      | 4.2      | 4.3      | 3.8          | 3.4        | 2.9      | —    | 1.4           |
| 通気度<br>cc/cm <sup>2</sup> /sec | 0.63     | 0.92     | 0.96     | 1.33     | 0.42     | 0.98     | 0.65         | 1.18       | 1.21     | —    | 0.23          |
| 平均ポアサイズ<br>μm                  | 0.24     | 0.32     | 0.34     | 0.49     | 0.19     | 0.42     | 0.25         | 0.51       | 0.37     | —    | 0.19          |
| 初期抵抗<br>判定                     | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○            | ○          | ○        | ○    | ○             |
| 高出力化<br>判定                     | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○            | ○          | ○        | ○    | ○             |
| 加熱後抵抗<br>判定                    | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○            | ○          | ○        | ○    | ○             |
| シャットダウン特性<br>判定                | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○            | ○          | ○        | ○    | ○             |
| 総合判定                           | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○            | ○          | ○        | ○    | ○             |
|                                |          |          |          |          |          |          |              | 取り扱い<br>不可 |          |      |               |

10

20

30

40

実施例 1 ~ 7 のセパレータは、いずれも初期抵抗が低いため、高出力のリチウム電池用セパレータとして申し分ない性質を示した。さらに、これらの実施例では、低融点ナノファイバー層のポリマーが異常発熱で溶融して皮膜を形成できたため、良好なシャットダウン特性をも示した。さらに、セパレータの強力も高く、製造時における取り扱い性にも優れていた。

【0121】

一方、比較例 1 のセパレータは低融点ナノファイバー層のポリマーが異常発熱での溶融時に基材層の空隙に流れ込み、効率的に皮膜が形成できず、シャットダウン特性が不十分となり、安全性が必須のリチウム電池のセパレータとしては使用できるものではなかった。

10

【0122】

比較例 2 のセパレータはポリマーが異常発熱で溶融しないため、シャットダウン特性がなく、安全性が必須のリチウム電池のセパレータとしては使用できるものではなかった。

比較例 3 のセパレータは強力が低く、セパレータの損傷が発生しやすいため、加工性が悪くリチウム電池のセパレータとしては使用できるものではなかった。

【0123】

比較例 4 の微多孔フィルムでは初期抵抗が高いため、リチウム電池のセパレータとして使用したときに電池の内部抵抗が高くなり、高出力が得られないばかりか、溶融によるシャットダウン特性はあるものの、異常発熱が進み、より高温となったときにシート形態を保っていないため極材同士が接触してさらに危険が増す場合があり、安全機能としては不十分なものとなる。

20

【0124】

以上のとおり、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態を説明したが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、種々の追加、変更または削除が可能であり、そのようなものも本発明の範囲内に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【0125】

【図 1】本発明の積層体の製造に好適に用いられる静電紡糸装置の一例を示す図である。

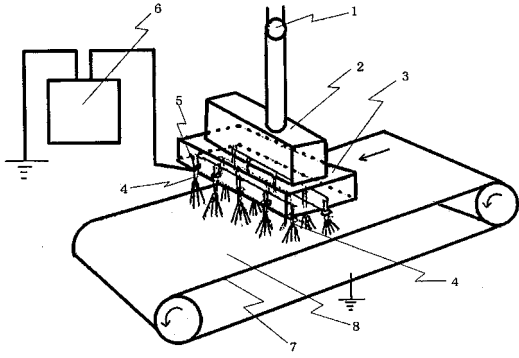
【符号の説明】

【0126】

- 1・・・定量ポンプ
- 2・・・分配整流ブロック
- 3・・・口金部
- 4・・・突出口金
- 5・・・電気絶縁部
- 6・・・直流高電圧発生電源
- 7・・・形成シート引取り装置

30

【 図 1 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 早川 友浩  
岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
- (72)発明者 林 英男  
岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
- (72)発明者 鎌田 英樹  
岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
- (72)発明者 稲田 真也  
岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
- (72)発明者 細谷 敬能  
岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
- (72)発明者 川井 弘之  
大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内
- Fターム(参考) 5H021 BB01 BB07 CC02 CC04 EE03 EE04 EE05 EE07 EE08 EE11  
EE15 HH00 HH03 HH06