

(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2014-160580

(P2014-160580A)

(43) 公開日 平成26年9月4日(2014.9.4)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 2/16 (2006.01)</b>	HO 1 M 2/16 L	5H021
	HO 1 M 2/16 M	
	HO 1 M 2/16 P	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2013-30644 (P2013-30644)  
 (22) 出願日 平成25年2月20日 (2013.2.20)

(71) 出願人 000005980  
 三菱製紙株式会社  
 東京都墨田区両国二丁目10番14号  
 (72) 発明者 高岡 和千代  
 東京都墨田区両国2丁目10番14号三菱  
 製紙株式会社内  
 (72) 発明者 兵頭 建二  
 東京都墨田区両国2丁目10番14号三菱  
 製紙株式会社内  
 Fターム(参考) 5H021 BB12 CC04 EE11 EE17 EE21  
 HH07

(54) 【発明の名称】 電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 低抵抗でかつ薄膜化されたセパレータを提供することである。

【解決手段】 多孔性支持体上に無機粒子を含有してなる多孔質膜層を有する電池用セパレータにおいて、無機粒子が無機塩粒子であり、多孔質膜層が水溶性セルロース誘導体を含有してなることを特徴とする電池用セパレータ。無機塩粒子の溶解度積が  $10^{-9}$  以下であることが好ましい。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多孔性支持体上に無機粒子を含有してなる多孔質膜層を有する電池用セパレータにおいて、無機粒子が無機塩粒子であり、多孔質膜層が水溶性セルローズ誘導体を含有してなることを特徴とする電池用セパレータ。

## 【請求項 2】

無機塩粒子の溶解度積が  $10^{-9}$  以下である請求項 1 記載の電池用セパレータ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電池用セパレータに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、リチウム電池に使用される電池用セパレータ（以下、「セパレータ」と略記する場合がある）としては、貫通した微細孔を有するポリオレフィンフィルムが用いられてきた。これらのセパレータは、電池が異常を起こして発熱した場合に、貫通した微細孔が溶融して閉塞し、電池の内部抵抗を高めることで、発熱を抑制し、電極剤であるコバルト酸リチウムの熱暴走による電池の爆発を抑制する仕組みを担ってきた。

## 【0003】

しかし、ハイブリッド自動車用電池や無停電電源など、大電流による充放電が必要な用途では、電極剤組成の研究によって、熱暴走爆発の抑制が可能となったことや、逆に、急激な電池内温度の上昇によって、セパレータの熱収縮による電極接触を避けるために、耐熱性の高い、かつ内部抵抗の小さなセパレータの要望が高まっている。

## 【0004】

この要望に、特許文献 1～3 には、孔の開いた柔軟な支持体と孔を塞ぐ多孔質セラミック材料からなるセパレータが提案されている。孔の開いた柔軟な支持体として多孔質フィルム、不織布を用い、耐熱性に優れたセラミック材料を多孔質膜層として用いることによって、電池が熱暴走を起こした場合でも、収縮による電極の接触を抑制できることから、注目を集めている。多孔質セラミック材料には、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどの酸化物の他、チタン酸バリウム、チタン酸鉛などのチタン酸塩などが提案されているが、基本的に酸化物であり、材料的に限定されている。

## 【0005】

一方、特許文献 4～6 では、従来のオレフィンフィルムのセパレータに無機微粒子を充填剤として熱収縮を抑制しようという提案がなされている。用いられている無機微粒子の充填剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、タルク、クレー、マイカなどのケイ酸アルミニウム或いはケイ酸マグネシウム及びこれら複合体である粘土鉱物、硫酸マグネシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、及び水酸化物や酸化物などである。特許文献 4～6 では、リチウム電池中で不活性なポリオレフィンフィルム中にこれらの無機微粒子が分散された状態で用いられている点に特徴がある。特許文献 4～6 に記載されている無機微粒子を、特許文献 1～3 に記載されている孔の開いた柔軟な支持体と組み合わせて、該支持体の表面に無機微粒子が存在している状態で用いられている態様については、十分に検討されているとは言い難かった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献 1】特許第 4594098 号公報

【特許文献 2】特表 2008-503049 号公報

【特許文献 3】特開 2011-113770 号公報

【特許文献 4】特許第 4563008 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献5】特許第4929593号公報

【特許文献6】特開2012-43629号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、低抵抗でかつ薄膜化された電池用セパレータを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、鋭意検討をした結果、下記に示す本発明により上記課題を解決できることを見出した。

【0009】

[1]多孔性支持体上に無機粒子を含有してなる多孔質膜層を有する電池用セパレータにおいて、無機粒子が無機塩粒子であり、多孔質膜層が水溶性セルロース誘導体を含有してなることを特徴とする電池用セパレータ、

[2]無機塩粒子の溶解度積が $10^{-9}$ 以下である[1]記載の電池用セパレータ。

【発明の効果】

【0010】

本発明では、本発明の電池用セパレータを用いた電池の内部抵抗が小さくなり、かつ薄膜化された電池用セパレータを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の電池用セパレータは、多孔性支持体上に無機粒子を含有してなる多孔質膜層を有する電池用セパレータであり、無機粒子が無機塩粒子であり、多孔質膜層が水溶性セルロース誘導体を含有してなることを特徴としている。

【0012】

本発明における水溶性セルロース誘導体とは、グリコシド結合によって直鎖に結合した - グルコース分子の水酸基の一部を変性し、水溶性化が可能として合成されたセルロース誘導体であって、水酸基の一部が、カルボキシメトキシ基、メトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、ヒドロキシプロキシ基に変性されている化合物を示す。カルボキシメトキシ基で置換された誘導体はカルボキシメチルセルロース(CMC)と呼ばれ、ナトリウム塩等にして水溶性化できる。メトキシ基のみを含有するメチルセルロースは、低温水にのみ溶解し、温度が上昇すると、水溶液をゲル化する熱ゲル性を有する。また、起泡性・発泡性にも優れており、ノニオン性の高分子界面活性剤的な挙動が得られる。一般的にメトキシ基に、ヒドロキシエトキシ基やヒドロキシプロキシ基を組み合わせることによって、水溶性や熱ゲル性をコントロールすることができる。その他、酢酸セルロース、エチルセルロースなどのセルロース誘導体が知られているが、酢酸セルロースやエチルセルロースは水には溶解しない。

【0013】

水溶性セルロース誘導体は、無機塩粒子と併用されて、多孔質膜層を形成する。無機塩は予め微粒子化されて分散され多孔質膜層を構成してもよいが、イオン状態で混合して、塩を析出させて、この時点で微粒子とし、多孔質膜化しても構わない。このとき、pHや温度、水溶性セルロース誘導体、界面活性剤等で、析出する無機塩の粒子のサイズをコントロールすることができる。水中における分散、析出の工程が入ること、及び、多孔質膜層が製造工程で崩壊しないことなどから、無機塩の溶解度積は小さい方がよく、25の水における溶解度積が好ましくは $10^{-9}$ 以下であり、より好ましくは $10^{-10}$ 以下である。

【0014】

また、電池中では酸性またはアルカリ性物質に晒されるために、無機塩にはある程度の耐酸性かつ耐アルカリ性が必要である。このような性質を付与できるアニオンは硫酸イオン、リン酸イオン、ピロリン酸イオンなどである。より具体的には、好ましい塩としては

10

20

30

40

50

リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸ニッケル、リン酸亜鉛等のリン酸塩、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸アルミニウム、ピロリン酸亜鉛等のピロリン酸塩、硫酸バリウム等の硫酸塩等である。特に硫酸バリウムは、絶縁性に優れ、熱酸以外には安定であり、優れた材料である。

#### 【0015】

本発明において、多孔質膜層には、無機塩粒子間の接着性、無機塩粒子と多孔性支持体との接着性を改善させるために、各種高分子結着剤を併用することができる。特に接着が難しいポリエステル繊維やポリプロピレン繊維を多孔質支持体に用いる場合は、高分子結着剤としてラテックス系の高分子結着剤を使用することが好ましい。高分子結着剤としては、ポリオレフィン系、スチレン-ブタジエン系、アクリル系などを用いることができる。高分子結着剤の含有量は多孔質膜層の0.5~20質量%が好ましく、より好ましくは1~8質量%である。

10

#### 【0016】

本発明では、電池用セパレータとしての強度を向上させるために、多孔質膜層と共に、多孔性支持体を有していてもよい。多孔性支持体としては、多孔フィルム、織布、不織布、編物等が挙げられる。多孔性支持体の材質としては、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、アラミド、セルロース等を挙げることができる。多孔性支持体としては、電池内での化学的及び熱的安定性の点から、ポリエステルを用いた多孔性支持体を用いるのが好ましく、取扱い性や強度に優れていることから、不織布を用いるのが好ましい。不織布は、湿式法、乾式、静電紡糸法等で製造することができる。多孔性支持体としては、厚み10~25 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、空隙率は30~80%であることが好ましい。より好ましくは、厚み12~18 $\mu\text{m}$ であり、空隙率40~70%である。

20

#### 【0017】

多孔質膜層は、多孔性支持体に塗布または流延し、ゲル化させた後、乾燥させて得ることができる。塗布または流延の方法としては、エアドクターコーター、ブレードコーター、ナイフコーター、ロッドコーター、スクイズコーター、含浸コーター、グラビアコーター、キスロールコーター、ダイコーター、リバーシロールコーター、トランスファーロールコーター、スプレーコーター等を用いた方法を使用することができる。多孔質膜層の塗工量は、乾燥質量で0.5~50 $\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは1~30 $\text{g}/\text{m}^2$ である。乾燥後、別に熱カレンダー処理を施して、得られた電池用セパレータの厚みを調整することも可能である。多孔質支持体を有する電池用セパレータの好ましい厚みは10~30 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは12~25 $\mu\text{m}$ である。

30

#### 【0018】

得られた電池用セパレータは、裁断されてリチウム電池用の電極材料間に挟み込まれて、電解液を注入し、電池を封止して、リチウム電池となる。正極を構成する材料は主に、活物質とカーボンブラック等の導電剤、ポリフッ化ビニリデンやスチレンブタジエンゴム等のバインダーであって、活物質としては、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケルマンガンコバルト酸リチウム(NMC)やアルミニウムマンガン酸リチウム(AMC)などのリチウムマンガン複合酸化物、鉄リン酸リチウムなどが用いられる。これらは、混合されて集電体であるアルミニウム箔上に塗布されて正極となる。

40

#### 【0019】

負極を構成する材料は主に、活物質と導電剤、バインダーであって、活物質としては、黒鉛、非晶質炭素材料、珪素、リチウム、リチウム合金などが用いられる。これらは混合されて、集電体である銅箔上に塗布されて負極となる。リチウム電池は、正極、負極間にセパレータを挟み込み、ここに電解液を含浸させて、イオン伝導性を持たせて、導通させる。リチウム電池では非水系電解液が用いられるが、一般的に、これは溶媒と支持電解質で構成させる。溶媒としても用いられるのは、エチレンカーボネイト(EC)、プロピレンカーボネイト(PC)、ジエチルカーボネイト(DEC)、ジメチルカーボネイト(DMC)、エチルメチルカーボネイト(EMC)及び添加剂的な働きを有するビニレンカー

50

ボネイト、ビニルエチレンカーボネイトなどのカーボネイト系である。支持電解質としては、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウムの他に、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などの有機リチウム塩なども用いられる。イオン液体も利用できる。

【0020】

外装体としては、アルミニウムやステンレススチール等の金属円筒缶や角形缶、アルミニウム箔をポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等でラミ加工したラミネートフィルムを用いたシート型の外装体ができる。また、積層化してスタッキングして用いることや、円柱状に回旋して用いることもできる。

【実施例】

【0021】

次に、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0022】

(実施例1)

下記の材料をホモジナイザー(プライミクス製、T.K.HOMODISPER Model 2.5、回転数2500rpm)で三時間攪拌して、分散液(1)を作製した。

【0023】

沈降性硫酸バリウム

(堺化学工業製、商品名：BARIACE(バリエース)(登録商標)B-54) 100質量部

メタリン酸ナトリウム 0.1質量部

特殊カルボン酸型高分子活性剤

(花王製、商品名：デモール(登録商標)P) 0.5質量部

蒸留水 80質量部

【0024】

得られた分散液(1)100質量部に、濃度0.9質量%のカルボキシメチルセルロースナトリウム水溶液(日本製紙ケミカル製、MAC500LC)100質量部とスチレン-ブタジエンゴム(SBR)ラテックス(日本エイアンドエル製、商品名：AL-2001、濃度48.3質量%)を6.2質量部添加して、塗工液(1)を作製した。

【0025】

次に、延伸レギュラーポリエチレンテレフタレート(PET)繊維(0.1dtex、長さ3mm)60質量部、未延伸PET繊維(0.2dtex、長さ4mm)40質量部の構成で、湿式抄紙法により目付量 $10\text{g}/\text{m}^2$ のウェブを作製した。この時の乾燥温度は130であった。次に、220で熱カレンダー処理を施し、厚み $15\mu\text{m}$ の多孔性支持体(1)を作製した。得られた塗工液(1)を多孔性支持体に含浸させて、100で乾燥させて、厚み $25\mu\text{m}$ のセパレータ(1)を得た。

【0026】

(実施例2)

濃度1.2質量%のカルボキシメチルセルロースナトリウム水溶液(日本製紙ケミカル製、MAC500LC)100質量部を、塩化バリウム二水和物(式量244.26g/mol)24質量部、メタリン酸ナトリウム0.03質量部、特殊カルボン酸型高分子活性剤(花王製、商品名：デモール(登録商標)P)0.4質量部を添加して溶解させた。次にホモジナイザー(プライミクス製、T.K.HOMODISPER Model 2.5)でゆっくり攪拌しているところに、硫酸ナトリウム(式量142.04g/mol)14質量部を徐々に加えながら、回転数を2000rpmまで上げて、硫酸バリウムの分散液(2)を作製した。

【0027】

作製した分散液(2)100質量部に、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)ラテックス(日本エイアンドエル製、商品名：AL-2001、濃度48.3質量%)を2質量部

10

20

30

40

50

添加して、塗工液(2)を作製した。次に塗工液(2)を実施例1で作製した多孔性支持体(1)に含浸させ、80℃で乾燥後、水洗して余剰の塩化ナトリウムを除去し、厚み21μmのセパレータ(2)を得た。

【0028】

(実施例3)

実施例1における沈降性硫酸バリウムを、硫酸カルシウムに変更して、セパレータ(3)を得た。

【0029】

(比較例1)

実施例1のカルボキシメチルセルロースナトリウムを、ポリビニルアルコール(クラレ製、商品名：ポパール PVA124)に変更して比較セパレータ(1)を作製した。

【0030】

(比較例2)

実施例2のカルボキシメチルセルロースナトリウムを、ポリビニルアルコール(クラレ製、商品名：ポパール PVA217)に変更して、比較セパレータ(2)を得た。

【0031】

(比較例3)

多孔性支持体(1)を比較セパレータ(3)とした。

【0032】

[透気度と平均細孔径の測定]

得られたセパレータの透気度は東洋精機製ガーレー式デンソメーターで測定した。また、平均細孔径はPorous Materials Inc.製Capillary Flow Porometer CEP-1500Aで測定した。結果を表1に与えた。

【0033】

[電池特性の評価]

アルミニウム箔上に、マンガン酸リチウム、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを100/5/3の質量比で200g/m<sup>2</sup>塗工し、溶剤を乾燥して更にプレスをかけて正極を作製した。一方、銅箔上に、球状人造黒鉛、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを85/15/5の質量比で100g/m<sup>2</sup>塗工し、乾燥後プレスをかけて負極を作製した。

【0034】

得られた両電極間に実施例で得られたセパレータを挟み込み、キシダ化学製のリチウム電池用電解液(溶媒：EC/DEC=3/7(体積比)、支持電解質：六フッ化リン酸リチウム1mol/l)を滴下し、減圧化でアルミニウム箔ラミネートフィルム中に封止して、リチウム電池を作製した。次に作製したリチウム電池を0.2Cで4.2Vまで充電し、その後0.2Cで放電を行った。この時、最初に0.2Cの条件で行った放電容量の充電容量に対する比率を測定した。また、0.2C(300分の放電時間)の条件での放電開始から30分後の電圧時を電圧降下値として内部抵抗を測定した。結果を表1に与えた。

【0035】

【表1】

	厚み	ガーレー透気度	平均細孔径	放電容量/充電容量	内部抵抗
実施例1	23μm	240秒/100ml	0.7μm	81%	4.3Ω
実施例2	24μm	100秒/100ml	0.9μm	74%	4.2Ω
実施例3	22μm	300秒/100ml	0.2μm	51%	4.7Ω
比較例1	23μm	240秒/100ml	0.7μm	45%	4.8Ω
比較例2	24μm	100秒/100ml	0.9μm	32%	4.9Ω
比較例3	15μm	0.1秒/100ml	60μm	16%	4.0Ω

【0036】

以上の結果から、実施例 1 ~ 3 より、多孔性支持体上に無機粒子を含有してなる多孔質膜層を有する電池用セパレータであり、無機粒子が無機塩粒子であり、多孔質膜層が水溶性セルロース誘導体を含有してなる電池用セパレータでは、リチウム電池に使用される電池用セパレータとして有効に機能した。しかし、比較例 1 及び 2 から、水溶性セルロース誘導体の代わりにポリビニルアルコールを用いた場合は、その特性が大幅に低下した。

【 0 0 3 7 】

また、実施例 1 と実施例 3 の比較から、無機塩粒子が硫酸バリウム（溶解度積  $1.1 \times 10^{-10}$ ）である場合、硫酸カルシウム（溶解度積  $9.1 \times 10^{-6}$ ）である場合よりも、電池セパレータ製造工程において、多孔性に優れた多孔質膜層が得られ、良好な電池用セパレータを得ることができた。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 3 8 】

本発明の電池用セパレータは、リチウム電池やキャパシター用セパレータとして利用できる。