

(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2015-56263

(P2015-56263A)

(43) 公開日 平成27年3月23日(2015.3.23)

(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 M	5E078
HO 1 G 11/52 (2013.01)	HO 1 M 2/16 L	5H021
	HO 1 G 11/52	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2013-188441 (P2013-188441)	(71) 出願人	000005980
(22) 出願日	平成25年9月11日 (2013.9.11)		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)	5E078 AB06 CA06 CA07 CA09 5H021 CC04 EE22

(54) 【発明の名称】 電池用セパレータ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】本発明の課題は、内部抵抗の優れた電池用セパレータを提供することである。

【解決手段】セラミック微粒子を含有してなる多孔質セラミック層と支持体(多孔フィルム、織布、不織布、編物等)を複合した電池用セパレータにおいて、セラミック微粒子が異形シリカ(原料シリカとなる活性珪酸に、塩基性酸化物を形成する塩を加えて、水熱合成によって得られる棒状、屈曲状、分岐状の細長い形状のシリカ)であることを特徴とする電池用セパレータ。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

セラミック微粒子を含有してなる多孔質セラミック層と支持体を複合した電池用セパレータにおいて、セラミック微粒子が異形シリカであることを特徴とする電池用セパレータ。

## 【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、リチウム二次電池のセパレータとしては、貫通した微細孔を有するポリオレフィンの多孔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 には、不織布などの孔の開いた支持体と多孔質のセラミック微粒子を含有してなる多孔質セラミック層を複合させて、耐熱性を付与して、電池が熱暴走を起こした場合でも、セパレータの熱収縮が引き起こさずに、電極接触を抑制することができる方法が提案されている。この方法は、多孔質セラミック層がセパレータの表面及び内部に浸透することが可能で、高い電解液の保持性や耐熱性を付与することが可能であり、優れた方法である。

## 【0005】

一方、特許文献 2 及び 3 には、多孔フィルムの片面にセラミック微粒子を含有してなる多孔質セラミック層を設けて、耐熱性を付与する方法が提案されている。特に、特許文献 2 では、多孔質セラミック層にアルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、チタン酸バリウム、チタン酸鉛、チタン酸ストロンチウムなどの酸化チタン及びその複合酸化物が有効であると記載されている。

## 【0006】

特に高い絶縁性を有するシリカは安価で非常に有望な材料であるが、単純に粒状では、内部抵抗を引き下げることができずに問題を残していた。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献 1】特許第 4 5 9 4 0 9 8 号公報

【特許文献 2】特表 2 0 0 8 - 5 0 3 0 4 9 号公報

【特許文献 3】特許第 4 4 9 9 8 5 1 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、内部抵抗の優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】

## 【0009】

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

10

20

30

40

50

とを見出した。

【0010】

[1] セラミック微粒子を含有してなる多孔質セラミック層と支持体を複合した電池用セパレータにおいて、セラミック微粒子が異形シリカであることを特徴とする電池用セパレータ。

【発明の効果】

【0011】

本発明では、内部抵抗の優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】

【0012】

本発明の電池用セパレータは、セラミック微粒子を含有してなる多孔質セラミック層と支持体を複合した電池用セパレータにおいて、セラミック微粒子が異形シリカであることを特徴とする。

【0013】

気相法による乾式シリカや水ガラスや有機シリケート化合物を原料とした湿式シリカは、その多くが粒状物である。シリカ粒状物の塗工膜は、粒子の細密充填構造により形成され、無機バインダーとして利用できるが、球状物の最密充填構造の空隙率は理論的に空間容量の26%で、粒状シリカを含有してなる多孔質セラミック層では、電解液の保持能が低下するために、低い内部抵抗のセパレータを実現することは難しい。本発明では、水熱合成による異形シリカを多孔質セラミック層に含有させる。

【0014】

異形シリカとは、原料シリカとなる活性珪酸に、塩基性酸化物を形成する塩を加えて、水熱合成によって得られる棒状、屈曲状、分岐状の細長い形状のシリカである。活性珪酸とは、水ガラスに陽イオン交換処理を行い、pHを酸性雰囲気としたシリカゾルで、ここに塩基性酸化物となる塩を加える。このような塩としては、カルシウムやマグネシウムの塩化物、硝酸塩、スルファミン酸塩、ギ酸塩、酢酸塩等が好ましい材料である。添加量はCaO、MgO（塩基性酸化物）の換算量で0.15質量%から1.5質量%程度添加し、pHを中性からアルカリ性に戻して85から200程度で、0.5から20時間程度加熱して、所定の構造の異形シリカを得る。水熱合成時に、シリカ濃度を高くしすぎると、シリカゾルがゲル化する場合や、急激に粒子の結合が起きて反応が制御できなくなるなどの問題から、好ましいシリカ濃度は10~40質量%であり、さらに好ましくは15~30質量%である。このような異形シリカは、例えば、日産化学工業製、商品名スノーテックス（Snowtex、登録商標）の中で、特殊形状品であるST-UP、ST-UP-S、ST-UP-M、ST-OUP、ST-UP-SO、ST-UP-MOなどのグレードで入手できる。

【0015】

本発明では、異形シリカの表面をアルカリで処理することができる。シリカの表面水酸基は酸性側であって、水中ではプロトンを解離し易い。電池中では、シリカの表面吸着水を十分に除いてから使用されるが、微量の水が残存し、表面水酸基を完全に除くことはできない。この状態で電解液に晒されると、表面水酸基がプロトンを放出してリチウムイオンを吸着する。リチウムイオンの吸着によって発生するプロトンは、電解質のカウンターイオンであるPF<sub>6</sub><sup>-</sup>などのアニオンと反応して、この場合はHF（フッ化水素）とPF<sub>5</sub>を生成する。さらに、フッ化水素は電極剤を攻撃して電池特性を劣化させる。特に、電池が加熱される環境ではこの反応は促進され、発生するフッ化水素はシリカのケイ素-酸素結合も容易に断ち切り、フッ素イオンはケイ素に直接結合するために、新たに水酸基を形成して、反応は連鎖してしまい、セパレータ自体も劣化してしまうことになる。この反応を抑制するには、解離プロトンの発生を抑制する必要がある。

【0016】

シリカ表面の解離プロトンを抑制する方法として、異形シリカ表面をアルカリ処理し、アルカリによってシリカの表面水酸基をブロックする方法が簡便で有効である。アルカリ

10

20

30

40

50

とは、アンモニアや含窒素化合物、塩基性の金属塩などが知られているが、特に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物が好ましい。いずれも、リチウム系支持電解質を含有する電解液中で、遊離プロトンの生成を抑制し、電池の化学構造の変化を生ずるフッ化水素の発生を抑制できる。

#### 【0017】

水中の異形シリカ表面は、水酸化ナトリウム等のアルカリの存在下では、プロトンを解離して、マイナスにチャージしており、この荷電により水中で安定に分散する。次に水中から取り出して多孔質膜化すると、表面にナトリウムイオンを吸着して、ブロッキング層を形成する。同様な現象は他のアルカリでも発現する。アルカリの被覆量は、シリカの0.01質量%~10質量%であることが好ましく、0.02質量%~2質量%であることがより好ましい。水酸化ナトリウムで処理された、異形シリカは、日産化学工業製の商品名スノーテックス(Snowtex、登録商標)の中で、ST-UP、ST-UP-S、ST-UP-Mとして入手できる。

10

#### 【0018】

本発明における、多孔質セラミック層は、異形シリカを含有する。異形シリカは、水が除去されるまでは、相互の電荷で最大平均距離に保たれており、水を失って、最近傍部分で凝集する。この凝集構造は、相互に反発する構造を有しており、最も理想的にはより長い棒状構造を形成する。勿論乾燥工程で、水の表面張力がこれに打ち勝つ場合や、界面活性剤が構造補完を行って、棒状シリカが平行に凝集する場合も考えられるが、いずれにせよ、球状シリカに比べて、異方性の高い凝集構造を自己形成して、内部空隙率を高めることができる。

20

#### 【0019】

本発明において、多孔質セラミック層は、水溶性セルロース誘導体を含有することができる。セラミック微粒子は、水中で分散されて多孔質セラミック層を形成する塗液となる。この際に水溶性セルロース誘導体が含有されていると、水溶性セルロース誘導体が水中で分散性助剤となるほか、塗液を増粘させて、支持体上への塗液のセット性を向上させることができる。分散時に分散剤として、ノニオン性、アニオン性、カチオン性などの各種界面活性剤や、セラミック微粒子への荷電付与のための塩類などを併用することもできる。

30

#### 【0020】

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、ナトリウム塩やアンモニ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、溶解性や熱ゲル性をコントロールすることができる。その他水溶性カチオン化セルロースも用いることができる。しかし、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は、水には溶解しない非水溶性セルロース誘導体であるので、用いることができない。水溶性セルロース誘導体は、セラミック微粒子と併用されて多孔質セラミック層を形成し、内部抵抗を低減化させることができる。水溶性セルロース誘導体の含有量は、多すぎると乾燥工程で空隙の周囲で成膜化して、独立した空隙を形成してしまうので、多孔質セラミック層の5質量%以下が好ましく、より好ましくは3質量%以下である。

40

#### 【0021】

セラミック微粒子間の接着性や、支持体とセラミック微粒子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やポリ

50

プロピレンが支持体に用いられている場合は、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、多孔質セラミック層の0.5~20質量%が好ましく、より好ましくは1~8質量%である。さらに、粒子の分散性や支持体との親和性を向上させるために、ラウリン酸ナトリウムやドデシルベンゼンスルホン酸などの各種界面活性剤を併用できる。

#### 【0022】

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、多孔質セラミック層が支持体と複合される。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。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。支持体としては、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、アラミド、セルロース等の繊維を用いた不織布であって、特に耐熱性に優れ、微細繊維の入手が容易な、ポリエステルやポリオレフィンの繊維を用いた不織布を用いるのが好ましい。不織布は、湿式法、乾式法、静電紡糸法等の各種方法で製造することができる。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。

10

#### 【0023】

湿式抄造された不織布を支持体として用いた場合、支持体の表面は抄造時に繊維表面に残留している界面活性剤により親水化されているが、多量に残留して、電解液中に再溶解する可能性もあるため、支持体の表面は、異形シリカがセットできる表面に予め処理しておくのが好ましい。このような表面としては、親水性ポリエステルやポリビニルアルコール、ポリビニルアクリルアミド、ゼラチンやキトサンのような親水性を付与できる高分子による架橋膜が好ましい。また、繊維表面に吸着して、自己組織化する繊維状ペーメイドなども好ましい材料である。

20

#### 【0024】

多孔質セラミック層は、支持体に、セラミック微粒子を含有する塗液を塗布または流延し、場合によってはゲル化させた後、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、リバースロールコーター、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。多孔質セラミック層の塗工量は、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。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

#### 【0025】

得られた電池用セパレータは、裁断されてリチウム二次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、リチウム二次電池となる。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(AMO)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

#### 【0026】

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、ケイ素、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。リチウム二次電池は、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

50

させる。リチウム二次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。溶媒として用いられるのは、例えば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ボネイト、ビニルエチレンカーボネイト等のカーボネイト系である。ジメトキシエタン（DME）を用いることもできる。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ほかに、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 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。また、ポリエチレングリコールやその誘導体、ポリメタクリル酸誘導体、ポリシロキサンやその誘導体、ポリフッ化ビニリデンなどのゲル状ポリマーにリチウム塩を溶解させたゲル状の電解質を使用することもできる。

10

## 【0027】

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利用できる。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】

## 【0028】

次に、本発明を実施例によってさら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。

20

## 【0029】

## [支持体の作製]

延伸レギュラーポリエチレンテレフタレート（PET）繊維（0.1 d t e x、長さ3 mm）75質量部、未延伸PET繊維（0.2 d t e x、長さ4 mm）25質量部の構成で、湿式法により目付量 $8.5 g/m^2$ 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ウェブに施し、厚み $15 \mu m$ の湿式不織布である支持体を作製した。

## 【0030】

次に、カチオン系高分子として、キトサン（甲陽ケミカル製、商品名：コーヨーキトサン SK-400）とビニルスルホン化合物（富士フィルム製、特殊架橋剤 VS-B）を質量部比率で100/3とした混合塗液で、乾燥質量で $0.2 g/m^2$ となるように含浸させて繊維を被覆し、これを基材とした。

30

## 【0031】

## (実施例1)

異形シリカ（日産化学工業製、商品名：スノーテックス（登録商標）ST-UP）  
60質量部  
水 85質量部

0.6質量%濃度カルボキシメチルセルロースナトリウム

（日本製紙製、サンローズ MAC500LC） 100質量部

40質量%濃度アクリルラテックス（JSR製、TRD202A） 18質量部

40

以上の材料を混合して、塗液を作製し、基材に含浸して、100で乾燥させて、厚み $20 \mu m$ のセパレータを作製した。

## 【0032】

## (比較例1)

実施例で用いた、異形シリカの代わりに、球状シリカ（日産化学工業製、スノーテックス（登録商標）ST-ZL）を用いて塗液を作製し、基材に含浸して、厚み $21 \mu m$ の比較セパレータを作製した。

## 【0033】

## [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

50

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。

【0034】

[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  $200 \text{ g/m}^2$  塗工し、溶剤を乾燥して、さら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  $100 \text{ g/m}^2$  塗工し、乾燥後プレスをかけて負極を作製した。

【0035】

得られた両電極間にセパレータを挟み込み、 $95^\circ\text{C}$ 、 $0.01 \text{ MPa}$  以下の減圧化で 12 時間加熱した後、宇部興産製のリチウム二次電池用電解液（商品名：ピュアライト、溶媒：EC/DEC/DME = 1/1/1（体積比）、支持電解質：六フッ化リン酸リチウム  $1 \text{ mol/l}$ ）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、リチウム二次電池を作製した。次に、作製したリチウム二次電池を  $0.2 \text{ C}$  で  $4.2 \text{ V}$  まで充電し、その後  $0.2 \text{ C}$  で放電を行った。この時、最初に  $0.2 \text{ C}$  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、 $0.2 \text{ C}$ （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。次に、電池を  $90^\circ\text{C}$  で 24 時間加熱放置した後、同様に  $0.2 \text{ C}$  の条件で充放電を行い、放電容量と充電容量の比率を測定した。

【0036】

【表 1】

	ガーレー透気度	平均細孔径	放電容量/充電容量	内部抵抗	$90^\circ\text{C}$ 24時間処理後の放電容量/充電容量
実施例 1	75sec	$0.15 \mu\text{m}$	92%	$3.6 \Omega$	91%
比較例 1	180sec	$0.10 \mu\text{m}$	95%	$4.5 \Omega$	94%

【0037】

実施例 1 と比較例 1 との比較から、実施例 1 では通気性が高まり、内部抵抗が低下しているのが明確である。また、加熱経時による、特性の低下も観察されないことから、優れたセパレータを得ることができた。

【産業上の利用可能性】

【0038】

本発明の電池用セパレータは、リチウム二次電池用セパレータのほか、キャパシター用セパレータとして利用できる。