(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2016-62689
(P2016-62689A)
(43)公開日　**平成28年4月25日(2016.4.25)**

(51)Int.Cl.			FI			テーマコード（参考）
H01M 2/16		***(2006.01)***	H01M	2/16	L	5E078
H01G 11/52		***(2013.01)***	H01M	2/16	M	5H021
H01G 9/02		***(2006.01)***	H01M	2/16	N	
			H01G	11/52		
			H01G	9/02	301	

審査請求 未請求　請求項の数１　ＯＬ　（全７頁）

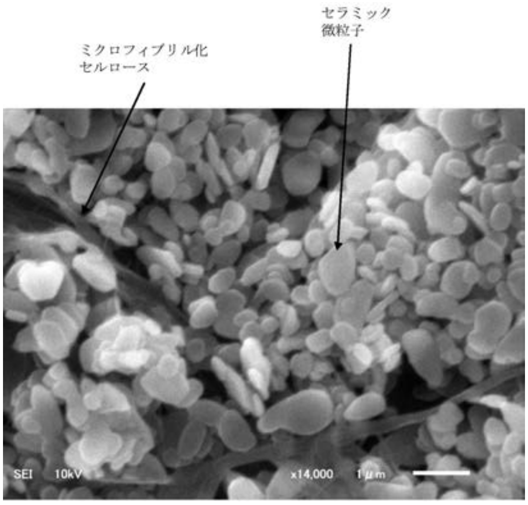
(21)出願番号　特願2014-187888(P2014-187888)
(22)出願日　平成26年9月16日(2014.9.16)

(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

Ｆターム(参考)　5E078 AA13 AB02 CA07 CA08 CA09
5H021 BB07 CC01 CC04 EE02 EE11 EE22

(54)【発明の名称】電池用セパレータ

(57)【要約】　（修正有）
【課題】薄膜化しても電池特性が安定であり、セラミック層の強度が付与された電池用セパレータを提供する。
【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を複合した電池用セパレータにおいて、多孔質セラミック層が、セラミック微粒子として板状のマグネシウム化合物を含有し、かつ、ミクロフィブリル化セルロースを含有している。前記板状のマグネシウム化合物として、塩化マグネシウムをアンモニア等の塩基成分で中和すると析出する、厚み０．２μm以下の板状の水酸化マグネシウム、これを４００～６００℃で焼結して得られる、板状の酸化マグネシウムを用いても良い。
【選択図】図１



【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、多孔質セラミック層が、セラミック微粒子として板状のマグネシウム化合物を含有し、かつ、ミクロフィブリル化セルロースを含有してい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や特異な凝集構造をつくるアルミナ、マグネシアなどは非常に有望な材料であるが（例えば、特許文献４及び５参照）、セパレータが薄膜化に移行するに従い、多孔質セラミック層が充分に成長できなくて、ピンホールが多発する、セパレータとしての多孔性の崩れによる電池特性の低下や、薄膜化した多孔質セラミック層の強度の低下など、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４５９４０９８号公報
【特許文献２】特表２００８－５０３０４９号公報
【特許文献３】特許第４４９９８５１号公報
【特許文献４】国際公開第２００８／１１４７２７号パンフレット
【特許文献５】特開２０１２－１４２２４６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、薄膜化しても電池特性が安定であり、セラミック層の強度が付与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】
【０００９】
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。
【００１０】
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、多孔質セラミック層が、セラミック微粒子として板状のマグネシウム化合物を含有し、かつ、ミクロフィブリル化セルロースを含有してい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、薄膜化しても電池特性が安定で、セラミック層の強度が付与された電池用セパレータを得ることができる。
【図面の簡単な説明】
【００１２】
【図１】実施例で作製したセパレータ（１）の多孔質セラミック層のＳＥＭ画像である。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
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不織布などの支持体を複合した電池用セパレータにおいて、多孔質セラミック層が、セラミック微粒子として板状のマグネシウム化合物を含有している。
【００１４】
板状のマグネシウム化合物としては、塩化マグネシウムをアンモニア等の塩基成分で中和すると析出する、厚み０．２μｍ以下の板状の水酸化マグネシウム、これを４００～６００℃で焼結して得られる、板状の酸化マグネシウム等が挙げられる。また、水酸化マグネシウムをより好ましく用いることができる。水酸化マグネシウムは、酸と共に水熱合成すると、より大きな板状の構造体となる。しかし、極薄の電池用セパレータ用途として用いる場合、平均粒径が大きくなると、セパレータの厚みにも反映されてしまうので、平均粒径は、０．８μｍ以下であることが好ましく、０．７μｍ以下であることがより好ましい。また、平均粒径が０．１μｍ以下のマグネシウム化合物も合成も可能であるが、このサイズでは、強い粒子間相互作用が発現し、多孔性セラミック層を形成する際の塗工プロセスに影響が出るため、好ましいとはいえない。粒子径は、セラミック微粒子を水で充分に希釈し、これをレーザー散乱タイプの粒度測定機（マイクロトラック社製、商品名：３３００ＥＸ２）によって測定し、得られた中心粒子径（Ｄ５０、体積平均）である。
【００１５】
本発明において、多孔質セラミック層はミクロフィブリル化セルロースを含有する。ミクロフィブリル化セルロースとは、高純度αセルロース体である、コットンパルプ、リンターパルプ、溶解パルプなどのパルプを、ボールミル、高圧ホモジナイザー、水中でセルロース同士を衝突させて粉砕する水中カウンターコリジョン法、湿式の臼型粉砕機などで粉砕、解繊して得られる微細セルロース（ナノセルロース）を構成要素とするセルロース繊維である。このセルロースは表面に親水的な水酸基を有して、１０～２００ｎｍ程度の細かい繊維状部分を有しており、水中や多孔性セラミック層中でも、セラミック微粒子との相関が高く、多孔質セラミック層の骨格となることができる。ミクロフィブリル化セルロースの含有量は、多すぎるとナノセルロース同士が成膜化して電解液を保持できなくなるので、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。また、ミクロフィブリル化セルロースの下限量としては、少なすぎると効果が出にくくなるので、０．１質量％以上が好ましく、更に好ましくは０．５質量％以上である。

【００１６】

また、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。ミクロフィブリル化セルロースと水溶性セルロース誘導体を併用した場合、これらはセラミック微粒子と共に水中に分散されて、多孔質セラミック層を形成する塗液となる。塗液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。また、多孔質セラミック層及びその塗液には、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。

【００１７】

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β－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ポ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、多すぎると空隙中で成膜化して、電解液を保持できなくなるので、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。

【００１８】

また、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、多孔質セラミック層には各種高分子結着剤を含有させることができる。特に接着が難しいポリエステルやポリ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。

【００１９】

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１０～２５μｍ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１２～１８μｍであり、空隙率４０～７０％である。

【００２０】

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０．５～１５ｇ／ｍ^{2}であることが好ましく、より好ましくは１～６ｇ／ｍ^{2}である。乾燥後に、カレンダー処理や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、１０～３０μｍであり、より好ましくは１２～２５μｍである。

【００２１】

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。

【００２２】

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、チタ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）及び添加剤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。

【００２３】

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】

【００２４】

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。

【００２５】

（実施例１）

下記の材料を、２ｍｍφのジルコニアビーズを用いて、ペイントシェーカー（レッドデビル社製）で２時間分散しミクロフィブリル化セルロースの分散液（１）を作製した。

【００２６】

高圧ホモジナイザー処理セルロース

（ダイセルファインケム製、商品名：セリッシュ（登録商標）ＫＹ－１００Ｇ、濃度１０質量％）

７５質量部

イオン交換水　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　６７５質量部

【００２７】

次に、下記の材料をホモミキサー（特殊機化工業（プライミクス）製、商品名：Ｔ．Ｋ．ＨＯＭＯＭＩＸＥＲ、回転数８５００ｒｐｍ）で２０分撹拌して、分散液（２）を作製した。

【００２８】

水酸化マグネシウム（協和化学工業製、２００－０６Ｈ）　　　　　　４５０質量部

特殊カルボン酸型高分子活性剤（花王製、商品名：ポアズ５２０、濃度４０質量％）　６質量部

イオン交換水　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　１９５０質量部

【００２９】

得られた分散液（１）に、濃度０．６質量％カルボキシメチルセルロースナトリウム水溶液（日本製紙製、商品名：ＭＡＣ５００ＬＣ）３００質量部とアクリル樹脂（ＪＳＲ製、商品名：ＴＲＤ－２０２Ａ、濃度４０．２質量％）４５質量部を添加して、塗液を作製した。

【００３０】

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）７５質量部、未延伸ＰＥＴ繊維（０．２ｄｔｅｘ、長さ４ｍｍ）２５質量部の構成で、湿式法により目付量７．５ｇ／ｍ^{2}のウェッブを作製した。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ッブに施し、厚み１３μｍの不織布である支持体を作製した。得られた塗液を支持体に含浸させて、１００℃で乾燥させて、多孔質セラミック層を設け、厚み１５μｍのセパレータ（１）を作製した。図１は、セパレータ（１）の多孔質セラミック層のＳＥＭ画像である。

【００３１】

（比較例１）

実施例１で作製した分散液（２）に、濃度０．６質量％濃度０．６質量％カルボキシメチルセルロースナトリウム水溶液（日本製紙製、商品名：ＭＡＣ５００ＬＣ）１０５０質量部とアクリル樹脂（ＪＳＲ製、商品名：ＴＲＤ－２０２Ａ、濃度４０．２質量％）４５０質量部を添加して、比較塗液を作製した。これを実施例１で用いた支持体に含浸させて、１００℃で乾燥させて、厚み１５μｍの比較セパレータを作製した。

【００３２】

［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^{2}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^{2}塗工し、乾燥後プレスをかけて負極を作製した。

【００３３】

得られた両電極間にセパレータを挟み込み、９５℃、０．０１ＭＰａ以下の減圧化で１２時間加熱した後、リチウム二次電池用電解液（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０．２Ｃ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（初期比率）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。

【００３４】

【表１】

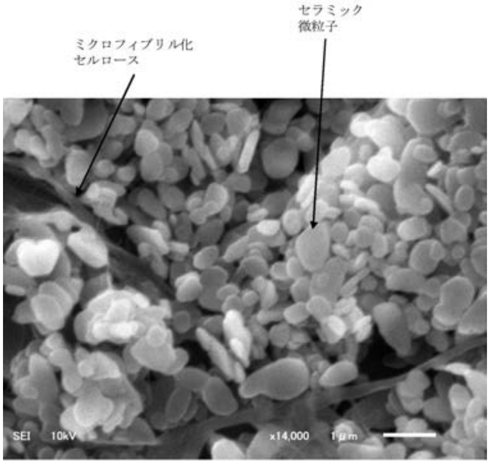
	セパレータ厚み	初期比率	内部抵抗
実施例	15μm	85%	4.1Ω
比較例	15μm	50%	4.1Ω

【００３５】

比較例では、初期特性が崩れていたが、実施例では、電池は安定に動作した。

【産業上の利用可能性】

【００３６】

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。

【図１】