

(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2015-5420

(P2015-5420A)

(43) 公開日 平成27年1月8日(2015.1.8)

(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 P	4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 5/24 (2006.01)</b>	HO 1 M 2/16 M	5 H 0 2 1
	HO 1 M 2/16 L	
	B 3 2 B 5/24 1 0 1	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2013-130249 (P2013-130249)	(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
(22) 出願日	平成25年6月21日 (2013.6.21)	(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	鬼頭 昌利 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)	4F100 AA01A AK41B BA02 DE01A DG10B DG15B DJ00A DJ00B GB41 5H021 BB08 BB12 CC02 CC03 CC04 EE08 EE21 EE22 EE34 HH10

(54) 【発明の名称】 電池用セパレータ

## (57) 【要約】

【課題】本発明は、無機微粒子を含有してなる多孔質膜層及び多孔性支持体を有する電池用セパレータ及びその製造方法に関し、多孔性支持体として使用される不織布の繊維を均一に分布させることによって、電池特性を向上させることができる電池用セパレータ及びその製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】無機微粒子を含有してなる多孔質膜層及び多孔性支持体を有する電池用セパレータにおいて、多孔質支持体がポリエステル不織布であり、かつ、当該ポリエステル不織布が、少なくとも脂肪族カルボン酸金属塩とノニオン性界面活性剤とを含有する繊維分散液を用いた湿式抄造法によって製造されてなるポリエステル不織布であることを特徴とする電池用セパレータ及び該電池用セパレータの製造方法。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

無機微粒子を含有してなる多孔質膜層及び多孔性支持体を有する電池用セパレータにおいて、多孔質支持体がポリエステル不織布であり、かつ、当該ポリエステル不織布が、少なくとも脂肪族カルボン酸金属塩とノニオン性界面活性剤とを含有する繊維分散液を用いた湿式抄造法によって製造されてなるポリエステル不織布であることを特徴とする電池用セパレータ。

**【請求項 2】**

ノニオン系界面活性剤がポリプロピレングリコールである請求項 1 記載の電池用セパレータ。

**【請求項 3】**

少なくとも脂肪族カルボン酸金属塩とノニオン性界面活性剤とを含有する繊維分散液を用いた湿式抄造法によって、ポリエステル不織布を製造する工程と、該ポリエステル不織布を多孔質支持体として、無機微粒子を含有してなる塗工液を多孔質支持体に塗設して多孔質膜層を形成する工程とを含んでなる電池用セパレータの製造方法。

**【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（以下、「セパレータ」と略記する場合がある）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フィルムが用いられてきた。この電池用セパレータは、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】**

この要望に対し、特許文献 1 には、孔の開いた柔軟な多孔性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。柔軟な多孔性支持体にポリマー繊維を、多孔質セラミック（無機粒子）にジルコニウム、シリカ、アルミナが用いられている。低密度の多孔性支持体と多孔質セラミックを併用することで、セパレータ内の空隙率の向上や耐熱性の向上が図れることが記載されている。

**【0005】**

このようなセパレータは柔軟な多孔性支持体上に多孔質セラミック材料の分散体を塗設して多孔質セラミック層（多孔質膜層）が作製されている。多孔性支持体としては、ポリマー繊維を用いた不織布が挙げられている。しかし、多孔性支持体のポリマー繊維密度が低いと、多孔性支持体の強度が低下するという問題があった。また、塗設した多孔質セラミック材料の分散体が多孔性支持体から脱離してしまい、面方向に均一な多孔質セラミック層が得られず、欠点のあるセパレータとなり、内部ショートが発生するという問題が生じることがあった。反対に、ポリマー繊維密度が高すぎると、厚みが増加してしまうという問題が発生する。特許文献 2 では、適当なポリマー繊維密度を付与し、厚みの増加を抑制するために、ポリマー繊維の分散性に優れている湿式抄造法を用いて不織布を製造している。これによって、極細の繊維を用いながらも、強度と厚みのバランスをとった多孔性支持体を得られることが開示されている。

10

20

30

40

50

## 【0006】

しかし、ポリマー密度を更に下げて薄い多孔性支持体を得ようとする、水中での繊維の分散性が得られる多孔質支持体の粗密に影響を与えて、多孔性支持体の強度や繊維密度の分散性を悪化させて、電池特性にも影響を与えることが判明した。特に、特許文献2では、延伸繊維と未延伸繊維という異種の繊維を併用しており、その繊維表面は基本的に疎水性である。この場合、抄紙時に同種繊維間で凝集が発生しやすく、異種繊維間で繊維が全体として均一に分布せずに、多孔質支持体の粗密に影響を与えて、電池特性にも影響が出る場合があった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

10

## 【0007】

【特許文献1】特許第4594098号公報

【特許文献2】特開2009-230975号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明は、無機微粒子を含有してなる多孔質膜層及び多孔性支持体を有する電池用セパレータ及びその製造方法に関し、多孔性支持体として使用される不織布の繊維を均一に分布させることによって、電池特性を向上させることができる電池用セパレータ及びその製造方法を提供することを課題とする。

20

## 【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】

[1] 無機微粒子を含有してなる多孔質膜層及び多孔性支持体を有する電池用セパレータにおいて、多孔質支持体がポリエステル不織布であり、かつ、当該ポリエステル不織布が、少なくとも脂肪族カルボン酸金属塩とノニオン性界面活性剤とを含有する繊維分散液を用いた湿式抄造法によって製造されてなるポリエステル不織布であることを特徴とする電池用セパレータ。

30

[2] ノニオン系界面活性剤がポリプロピレングリコールである [1] 記載の電池用セパレータ。

[3] 少なくとも脂肪族カルボン酸金属塩とノニオン性界面活性剤とを含有する繊維分散液を用いた湿式抄造法によって、ポリエステル不織布を製造する工程と、該ポリエステル不織布を多孔質支持体として、無機微粒子を含有してなる塗工液を多孔質支持体に塗設して多孔質膜層を形成する工程とを含んでなる電池用セパレータの製造方法。

## 【発明の効果】

## 【0011】

湿式抄造法に使用されるポリエステル繊維は、長繊維を水中でカットして、短繊維化して得られる。水中でカットされる理由は、カット時に発生する熱により、繊維の再融着を防止するためであるが、この際に繊維が十分に水に浸漬するように、油剤が用いられる。この油剤は、短繊維を水中から取り出す際にも表面に残存することになり、一般的に過剰に短繊維表面に残る。また、異種のポリエステル繊維では、異なる油剤を使用している場合が多く、そのため、ポリエステル繊維を水に分散させた場合、同種のポリエステル繊維同士が凝集しやすく、更に、過剰の油剤によって再分散時に気泡を抱き込み易く、これにより、繊維凝集体が水中に分散されずに、不均一に存在するようになる。特に、これらの繊維凝集体が水に浮遊するようになると、湿式抄造の工程で、繊維の分布が不均一になる。本発明は、多孔性支持体が、少なくとも脂肪族カルボン酸金属塩とノニオン性界面活性剤とを含有する繊維分散液を用いた湿式抄造法によって製造されてなるポリエステル不織布である。少なくとも脂肪族カルボン酸金属塩とノニオン性界面活性剤とを含有する繊維

40

50

分散液を用いることによって、ポリエステル繊維製造時の油剤が再分散されて、異種のポリエステル繊維の表面状態を安定化させることができ、繊維の分布が均一な多孔性支持体が得られる。そして、無機微粒子を含有してなる多孔質膜層及び該多孔性支持体を用いた電池用セパレータでは、電池の電池特性を向上させることができる。

【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、無機微粒子を含有してなる多孔質膜層及び多孔性支持体を有する電池用セパレータであり、多孔質支持体が目付量 $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$ のポリエステル不織布であり、かつ、当該ポリエステル不織布が、少なくとも脂肪族カルボン酸金属塩とノニオン性界面活性剤とを含有する繊維分散液を用いた湿式抄造法によって製造されてなるポリエステル不織布であることを特徴とする。

10

【0013】

本発明では、湿式抄造法によって製造されてなるポリエステル不織布（以下、「湿式ポリエステル不織布」と記載する場合がある）である多孔質支持体を構成要素とする。湿式ポリエステル不織布は、延伸ポリエステル繊維を含有してなる。湿式抄造法とは、繊維を水中に低濃度で分散させて、網上に繊維ウェブを抄き上げ、乾燥及び/又は熱処理によって繊維ウェブに強度を付与して不織布を得る方法である。ポリエステル繊維は熱溶融法や析出法などによって、予め長繊維状に製造され、次に表面に油剤をコーティングしながら、熱による再融着を防ぐために、水中で所定の長さにカットされて短繊維として用いられる。延伸ポリエステル繊維の繊維長としては $1 \sim 30 \text{ mm}$ であることが好ましく、より好ましくは $3 \sim 15 \text{ mm}$ である。また、細かい繊維を用いることによって、高い多孔性を保ちながら、均一性を高めることが可能となるので、織度 $1.0 \text{ デシテックス (dt)}$ 以下の延伸ポリエステル繊維を含むことが好ましい。さらに、より薄い電池用セパレータを作製する場合には、 $0.6 \text{ dt}$ 以下の延伸ポリエステル繊維を含むことがより好ましい。

20

【0014】

ポリエステル不織布は、強度を保持させるために、未延伸ポリエステル繊維を複合させることができる。未延伸ポリエステル繊維は、結晶化処理を行っていないので、 $180$ から $220$ 程度で加熱加圧すると、未延伸ポリエステル繊維同士間や延伸ポリエステル繊維と未延伸ポリエステル間で融着されて、不織布強度を著しく増大させることができる。未延伸ポリエステル繊維も、延伸ポリエステル繊維と同様に、予め長繊維状に製造され、次に油剤をコーティングしながら、水中で所定の長さにカットされ、短繊維として用いられる。

30

【0015】

短繊維化する際の油剤としては、ノニオン系のアルキル・ポリオキシエチレンエーテル体（アルキル基は $C12$ から $C24$ 、ポリオキシエチレンユニットは $8$ 個から $15$ 個）、アニオン系のアルキル・ポリオキシエチレンエーテル硫酸塩、アルキル・ポリオキシエチレンリン酸エステル体（アルキル基は $C12$ から $C24$ 、ポリオキシエチレンユニットは $8$ 個から $15$ 個、対イオンはナトリウム、カリウムなどの金属イオン；アンモニウムイオン、トリエタノールアンモニウムイオンなど）などが用いられる。

40

【0016】

一般的な湿式抄造法では、繊維を $0.01 \sim 0.2$ 質量%程度の低濃度で水中に分散させた後、長網、短網、円網などの網で水から抄き上げて、繊維ウェブを形成する。この際、元来疎水性表面を持つポリエステル繊維に過剰の油剤が存在していると、主に気泡を抱き込んだ繊維凝集体が形成される。また、この繊維凝集体は同種の繊維で構成される場合が多い。すなわち、延伸ポリエステル繊維を主に含む繊維凝集体と未延伸ポリエステル繊維を主に含む繊維凝集体とが形成される。これらの繊維凝集体は、気泡を抱き込んでいたため、水に浮きやすく、水中に安定に分散することが難しく、湿式抄造の工程で、繊維の分布が不均一になる。そのため、過剰な油剤を水中に再分散させて、繊維表面の状態を均一化させ、抱き込む気泡の量を少なくし、異種間のポリエステル繊維同士を水中に安定に分散させる必要がある。本発明では、繊維分散液に、少なくとも脂肪族カルボン酸塩と

50

ノニオン系界面活性剤とを含有させる。

【0017】

本発明に有効な脂肪族カルボン酸塩としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸などのナトリウム塩、カリウム塩などが利用できる。しかし、カプリン酸ナトリウムでは、油剤の種類によっては、油剤の疎水性部分への浸透性が弱い場合がある。また、ミリスチン酸ナトリウム以上の炭素数を有する脂肪族カルボン酸塩では、逆に脂肪族カルボン酸塩同士の相互作用が強くなって、油剤への浸透性が低下する場合がある。そのため、好ましい脂肪族カルボン酸塩はラウリン酸塩であり、すなわち、ラウリン酸ナトリウムまたはラウリン酸カリウムである。

【0018】

ノニオン系界面活性剤は、繊維表面から引き剥がされた油剤を、水中でミセル化して安定化させるために用いられる。このような材料としては、繊維の表面への再吸着を抑制する必要があることから、水への溶解性は高いが、構造の一部が均一には溶解せず、油剤の疎水性部分とある程度の親和性を有する必要がある。油剤の疎水性部分とある程度の親和性を有し、油剤をミセル化させるユニットとしては、アルキレンオキシド基が好ましく、特にプロピレンオキシド基が優れている。本発明に有効なノニオン性界面活性剤としては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック重合体、ジオールタイプやトリオールタイプのプロプロピレングリコールなどが挙げられる。特に、ポリプロピレングリコールは、油剤をミセル化させる効果が高く、また、コスト的にも好ましいノニオン系界面活性剤である。さらに、ポリアルキレンオキシド(例えばユニット数10のポリエチレンオキシド： $EO_{10}$ 、ユニット数8のポリエチレンオキシドとユニット数2のポリプロピレンオキシド： $EO_8 + PO_2$ など)とラウリルエーテル体、ミリスチルエーテル体、ステアリルエーテル体などを併用することができる。

【0019】

ポリエステル繊維に対する脂肪族カルボン酸塩とノニオン性界面活性剤の合計添加量は、ポリエステル繊維の繊維径にもよるが、好ましくはポリエステル繊維1kgあたり0.1~10.0gであり、更に好ましくは0.4~2.0gである。合計添加量が0.1g未満であると、ポリエステル繊維の分散性を向上させる効果が発現しにくい場合がある。また、10.0gを超えると、気泡を抑制する効果が減少するだけでなく、反対に気泡が発生し易くなる場合がある。

【0020】

多孔性支持体は、熱カレンダー、カレンダー等の処理によって、強度を付与して、厚みを薄くすることや均等にすることができる。多孔性支持体は、目付量が3~25g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、厚みが5~50μmであることが好ましく、空隙率が30~80%であることが好ましい。更に好ましくは、目付量が5~15g/m<sup>2</sup>であり、厚みが8~25μmであり、空隙率が40~70%である。多孔性支持体中には、延伸ポリエステル繊維、未延伸ポリエステル繊維などのポリエステル繊維の他に、レーヨン、セルロースアセテート、リヨセル、パルプ、アクリル、アラミド、ポリオレフィンなどを併用することが可能である。本発明において、ポリエステル不織布とは、ポリエステル繊維の含有率が60質量%以上の不織布のことをいう。

【0021】

無機微粒子を含有してなる多孔質膜層を構成する無機微粒子としては、ベーマイトなどの水酸化アルミニウム；酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛などの金属酸化物；硫酸バリウムなどの難溶性塩の微粒子が用いられる。好ましくは、ベーマイトまたは酸化アルミニウムなどのアルミニウム系材料である。無機微粒子の粒子径は、好ましくは10nm~10μmであり、更に好ましくは0.1μm~5μmである。粒子径は、無機微粒子を水で十分に希釈し、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)を粒子径とした。

10

20

30

40

50

## 【0022】

無機微粒子は分散された後、多孔質膜層を形成する。製造プロセス中で有機溶剤を用いると、製造機の制約が大きくなるので、無機微粒子は水中で分散させて塗工液を調製し、この塗工液を多孔性支持体に塗設して電池用セパレータを製造するのが好ましい。

## 【0023】

無機微粒子の水への分散は、分散助剤を併用して、粘性を調整して行われる。無機微粒子は、その表面特性から、アニオンまたはカチオンに帯電して水中で安定に分散する。無機微粒子がアルミニウム系材料の場合、分散性の観点からは、特にベーマイトが好ましい材料である。分散助剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性の界面活性剤、リン酸塩などの水溶性塩が用いられる。

10

## 【0024】

塗工液の粘性の調整、塗工液の多孔性支持体へのセット性を考慮して、水溶性セルロース誘導体を用いることが好ましい。特にカルボキシメチルセルロースナトリウムやカルボキシメチルセルロースアンモニウムなどのカルボキシメチルセルロース(CMC)塩はアニオン性界面活性剤と併用するのに有効な材料である。その他、メチルセルロース、カチオン化セルロースなども利用できる。これら水溶性セルロース誘導体の添加量は、固形分換算で、好ましくは無機微粒子の0.01~5.00質量%であり、より好ましくは0.10~2.00質量%である。

## 【0025】

多孔質膜層には膜強度を付与するために、水溶性セルロース誘導体の他に、ポリオレフィン、スチレンブタジエン、アクリル、ポリエステル等の粒子間結着剤を使用することが好ましい。これらの粒子間結着剤はラテックスとして使用することが好ましい。多孔性支持体の非繊維状有機バインダーを粒子間結着剤として用いると、多孔性支持体表面と無機微粒子との接合性も向上できるので、より好ましい方法である。粒子間結着剤は、固形分換算で、無機微粒子の0.5~20.0質量%が好ましく、更に好ましくは1.0~10.0質量%である。

20

## 【0026】

無機微粒子の分散で使用する装置としては、濃度が低い場合は1000rpm以下の回転数での通常の攪拌機で充分であるが、濃度が20質量%を超えるような場合は、ホモジナイザーなど2000rpm以上の回転数を持つ、強力な攪拌機が好ましい。この他に、ビーズミルなども利用可能である。分散順序としては、まず、分散助剤を溶解させて、無機微粒子を添加して、最後に水溶性セルロース誘導体液を添加するのが好ましい。

30

## 【0027】

得られた無機微粒子の分散液は、塗工液として多孔性支持体に塗設されて、多孔質膜層が形成される。塗設方法としては、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。多孔質膜層の塗工量は、乾燥質量で1~50g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは2~30g/m<sup>2</sup>である。乾燥後、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。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10~30μmであり、より好ましくは12~25μmである。

40

## 【0028】

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

50

て正極となる。

【0029】

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。リチウム二次電池は、正極、負極間に電池用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など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。

10

【0030】

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。

20

【実施例】

【0031】

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。

【0032】

（実施例1）

[多孔性支持体の作製]

以下の構成比で繊維と粘剤を混合し、繊維分散液を調製した。

【0033】

延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）短繊維 （繊維度0.3dt、繊維長3mm）	70.0質量部	30
未延伸ポリエチレンテレフタレート短繊維 （繊維度0.2dt、繊維長3mm）	30.0質量部	
ラウリン酸ナトリウム	0.05質量部	
ポリプロピレングリコール（トリオールタイプ、分子量3000）	0.05質量部	
粘剤（第一工業製薬製、商品名：セロゲン（登録商標）BSH-12）	0.20質量部	

【0034】

この繊維分散液を用いて、円網、短網コンビネーション抄紙機で漉き上げて、ヤンキー温度160で乾燥させて、目付量8.0g/m<sup>2</sup>のウェブを作製した。次に190の熱圧ロールで強度を付与し、厚み15μmの湿式ポリエステル不織布である多孔質支持体（1）を得た。

40

【0035】

[ベーマイト塗工液の作製]

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2時間攪拌して、ベーマイト分散液を作製した。

【0036】

ベーマイト（大明化学工業製、商品名：C20）	100質量部	
メタリン酸ナトリウム	0.13質量部	
蒸留水	100質量部	50

## 【0037】

得られたペーナイト分散液に、濃度0.9質量%カルボキシメチルセルロースナトリウム水溶液(日本製紙ケミカル製、商品名:MAC500LC)100質量部とアクリルラテックス(JSR製、商品名:TRD202A、濃度40.3質量%)を7.5質量部添加して、塗工液(1)を作製した。

## 【0038】

[セパレータの作製]

多孔質支持体(1)を塗工液(1)に含浸させて、85 で乾燥させて、厚み24 $\mu$ mのセパレータを得た。

## 【0039】

(実施例2)

[多孔性支持体の作製]

以下の構成比で繊維と粘剤を混合し、繊維分散液を調製した。

## 【0040】

延伸PET短繊維(織度0.3dt、繊維長3mm)	70.0質量部
未延伸PET短繊維(織度0.2dt、繊維長3mm)	30.0質量部
ミリスチン酸ナトリウム	0.05質量部
ポリプロピレングリコール(ジオールタイプ、分子量400)	0.10質量部
粘剤(第一工業製薬製、商品名:セロゲン(登録商標)BSH-12)	0.20質量部

## 【0041】

この繊維分散液を用いて、円網・短網コンビネーション抄紙機で漉き上げて、目付量8.0g/m<sup>2</sup>の繊維ウェブを作製し、乾燥後、190 での熱圧ロールで強度を付与し、15 $\mu$ m厚の湿式ポリエステル不織布である多孔性支持体(2)を得た。次に、塗工液(1)を含浸させて、85 で乾燥させ、厚み24 $\mu$ mのセパレータを得た。

## 【0042】

(実施例3)

[多孔性支持体の作製]

以下の構成比で繊維と粘剤を混合し、繊維分散液を調製した。

## 【0043】

延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)短繊維 (織度0.3dt、繊維長3mm)	70.0質量部
未延伸ポリエチレンテレフタレート短繊維 (織度0.2dt、繊維長3mm)	30.0質量部
ラウリン酸ナトリウム	0.05質量部
ポリプロピレングリコール(トリオールタイプ、分子量3000)	0.04質量部
ポリアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド(EO)8+プロピレンオキサイド(PO)2)のラウリルエーテル体	0.04質量部
粘剤(第一工業製薬製、商品名:セロゲン(登録商標)BSH-12)	0.20質量部

## 【0044】

この繊維分散液を用いて、円網・短網コンビネーション抄紙機で漉き上げて、目付量8.5g/m<sup>2</sup>の繊維ウェブを作製し、乾燥後、190 での熱圧ロールで強度を付与し、15 $\mu$ m厚の湿式ポリエステル不織布である多孔性支持体(3)を得た。次に、塗工液(1)を含浸させて、85 で乾燥させ、厚み24 $\mu$ mのセパレータを得た。

## 【0045】

(比較例1)

[多孔性支持体の作製]

以下の構成比で繊維と粘剤を混合し、繊維分散液を調製した。

## 【0046】

延伸PET短繊維(織度0.3dt、繊維長3mm)	70.0質量部
未延伸PET短繊維(織度0.2dt、繊維長3mm)	30.0質量部

10

20

30

40

50



ラウリン酸ナトリウム 0.10 質量部  
 粘剤（第一工業製薬製、商品名：セロゲン（登録商標）BSH-12） 0.20 質量部  
 【0047】

この繊維分散液を用いて、円網・短網コンビネーション抄紙機で漉き上げて、目付量 8.0 g/m<sup>2</sup> の繊維ウェブを作製し、乾燥後、190 での熱圧ロールで強度を付与し、15 μm 厚の湿式ポリエステル不織布である多孔性支持体（4）を得た。次に、塗工液（1）を含浸させて、85 で乾燥させ、厚み 25 μm の比較セパレータを得た。

【0048】

（比較例 2）

以下の構成比で繊維と粘剤を混合し、繊維分散液を調製した。

延伸 PET 短繊維（織度 0.3 dt、繊維長 3 mm） 70.0 質量部  
 未延伸 PET 短繊維（織度 0.2 dt、繊維長 3 mm） 30.0 質量部  
 ポリプロピレングリコール（トリオールタイプ、分子量 3000） 0.20 質量部  
 粘剤（第一工業製薬製、商品名：セロゲン（登録商標）BSH-12） 0.20 質量部  
 【0049】

この繊維分散液を用いて、円網・短網コンビネーション抄紙機で漉き上げて、目付量 8.0 g/m<sup>2</sup> の繊維ウェブを作製し、乾燥後、190 での熱圧ロールで強度を付与し、15 μm 厚の湿式ポリエステル不織布である多孔性支持体（5）を得た。次に、塗工液（1）を含浸させて、85 で乾燥させ、厚み 25 μm の比較セパレータを得た。

【0050】

（比較例 3）

以下の構成比で繊維と粘剤を混合し、繊維分散液を調製した。

延伸 PET 短繊維（織度 0.3 dt、繊維長 3 mm） 70.0 質量部  
 未延伸 PET 短繊維（織度 0.2 dt、繊維長 3 mm） 30.0 質量部  
 ラウリン酸グリセリル 0.05 質量部  
 ポリプロピレングリコール（トリオールタイプ、分子量 3000） 0.05 質量部  
 粘剤（第一工業製薬製、商品名：セロゲン（登録商標）BSH-12） 0.20 質量部  
 【0051】

この繊維分散液を用いて、円網・短網コンビネーション抄紙機で漉き上げて、目付量 8.0 g/m<sup>2</sup> の繊維ウェブを作製し、乾燥後、190 での熱圧ロールで強度を付与し、15 μm 厚の湿式ポリエステル不織布である多孔性支持体（6）を得た。次に、塗工液（1）を含浸させて、85 で乾燥させ、厚み 25 μm の比較セパレータを得た。

【0052】

（比較例 4）

以下の構成比で繊維と粘剤を混合し、繊維分散液を調製した。

延伸 PET 短繊維（織度 0.3 dt、繊維長 3 mm） 70.0 質量部  
 未延伸 PET 短繊維（織度 0.2 dt、繊維長 3 mm） 30.0 質量部  
 ラウリン酸グリセリル 0.10 質量部  
 粘剤（第一工業製薬製、商品名：セロゲン（登録商標）BSH-12） 0.20 質量部  
 【0053】

この繊維分散液を用いて、円網・短網コンビネーション抄紙機で漉き上げて、目付量 8.0 g/m<sup>2</sup> の繊維ウェブを作製し、乾燥後、190 での熱圧ロールで強度を付与し、15 μm 厚の湿式ポリエステル不織布である多孔性支持体（7）を得た。次に、塗工液（1）を含浸させて、85 で乾燥させ、厚み 25 μm の比較セパレータを得た。

【0054】

[平均細孔径の測定]

得られたセパレータの平均細孔径を Porous Materials Inc. 製 Capillary Flow Porometer CEP-1500A で測定した。結果を表 1 に与えた。

【0055】

10

20

30

40

50

【膜抵抗の測定】

直径3 cmと直径1.5 cmの円柱形の銅の間に電解液を含浸させたセパレータを挟み込みこんだ。電解液は、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 mol/l）を用いた。両銅を電極として、Solatron製 Electrochemical Measurement Unit SI-1280Bを用いて、電極間の抵抗値を20 kHz、10 mVのバイアス電圧で測定した。結果を表1に与えた。

【0056】

【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、約200 g/m<sup>2</sup>を塗工し、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、100 g/m<sup>2</sup>を塗工し、乾燥後プレスをかけて負極を作製した。

【0057】

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、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 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 Cで4.2 Vまで充電し、その後0.2 Cで放電を行った。この時、最初に0.2 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 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。

【0058】

【表1】

	平均細孔径	膜抵抗	放電容量／充電容量	内部抵抗
実施例1	0.98 μm	0.95 Ω	89%	3.8 Ω
実施例2	1.04 μm	0.95 Ω	87%	3.8 Ω
実施例3	0.97 μm	0.95 Ω	90%	3.8 Ω
比較例1	1.45 μm	1.04 Ω	69%	3.9 Ω
比較例2	1.68 μm	1.28 Ω	55%	3.9 Ω
比較例3	1.29 μm	1.09 Ω	70%	3.8 Ω
比較例4	1.47 μm	1.31 Ω	65%	3.8 Ω

【0059】

表1から、少なくとも脂肪族カルボン酸金属塩とノニオン性界面活性剤とを含有する繊維分散液を用いた湿式抄造法によって製造されたポリエステル不織布を多孔質支持体とした実施例1～3のセパレータでは、繊維の分散性が向上したことにより、平均細孔径が小さくなり、その結果、電池特性である初期の充放電比率（放電容量／充電容量）が向上していることが分かる。

【0060】

これに対し、脂肪族カルボン酸金属塩を含有するが、ノニオン性界面活性剤を含有しない繊維分散液を用いた湿式抄造法によって製造されたポリエステル不織布を多孔質支持体とした比較例1のセパレータ、脂肪族カルボン酸金属塩を含有していないが、ノニオン性界面活性剤を含有する繊維分散液を用いた湿式抄造法によって製造されたポリエステル不織布を多孔質支持体とした比較例2及び3のセパレータでは、平均細孔径が大きく、実施例のセパレータに比べて、電池特性である初期の充放電比率（放電容量／充電容量）が低いものであった。

【産業上の利用可能性】

**【 0 0 6 1 】**

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