

(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2014-241231

(P2014-241231A)

(43) 公開日 平成26年12月25日(2014.12.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1M 2/16 (2006.01)</b>	HO 1M 2/16 L	5E078
<b>HO 1G 11/52 (2013.01)</b>	HO 1M 2/16 P	5H021
	HO 1M 2/16 M	
	HO 1G 9/00 3O1C	

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2013-123300 (P2013-123300)	(71) 出願人	000005980
(22) 出願日	平成25年6月12日 (2013.6.12)		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	中島 敏充
			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 CA06 CA07 CA08 CA09 5H021 CC02 CC04 EE01 EE22

(54) 【発明の名称】 電池用セパレータ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】多孔性を有する支持体上に塗工層を設けるとき、塗工液の一部が支持体の裏面に浸透せずに安定的に製造できる電池用セパレータを提供する。

【解決手段】電池用セパレータは、アルミナ系材料を含有してなる多孔質膜層と不織布基材とから構成され、前記不織布基材は、アミノ基や四級アンモニウム塩を含むアクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなど；キトサン、変性キトサン、ポリジアリルジメチルアンモニウム塩などの架橋されたカチオン系の高分子によって被覆される。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルミナ系材料を含有してなる多孔質膜層と不織布基材とから構成される電池用セパレータにおいて、不織布基材が架橋されたカチオン系高分子によって被覆され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、安定的に製造できる電池用セパレータに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、リチウム電池の電池用セパレータ（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、耐熱性が高く、かつ内部抵抗が小さい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 では、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。柔軟な支持体にはポリマー繊維が用いられており、多孔質セラミックにはジルコニウム、シリカ、アルミナが用いられている。低密度の支持体と多孔質セラミックとを併用することで、セパレータ内の空隙率の向上や耐熱性の向上が図れる。

## 【0005】

しかし、このようなセパレータは、柔軟な支持体上に多孔質セラミック材料の分散体を塗設して作製されるため、柔軟な支持体のポリマー繊維密度が低いと、支持体の強度が低下するほか、塗設した多孔質セラミック材料の分散体が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、セパレータの欠点となり、内部ショートの原因となる場合があった。また、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した。適当な繊維密度を付与し、厚みの増加を抑制するために、特許文献 2 では、繊維の分散性に優れた湿式抄造法によって製造され、極細の繊維を用い、強度と厚みのバランスがとれた不織布基材からなる支持体が提案されている。

## 【0006】

一般的に、支持体上に塗工層を設ける方法としては、グラビアコート、リバーロールコート、ダイコート、ファウンテンコート法などが用いられるが、多孔性を有する支持体上にこのような方法を用いると、塗工液が支持体の裏面に浸透してしまい、安定した塗工膜が形成できないという問題を生じていた。

## 【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】特開 2 0 0 9 - 2 3 0 9 7 5 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明の目的は、安定的に製造できる電池用セパレータを提供することである。

10

20

30

40

50

## 【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。  
[1] アルミナ系材料を含有してなる多孔質膜層と不織布基材とから構成される電池用セパレータにおいて、不織布基材が架橋されたカチオン系高分子によって被覆されていることを特徴とする電池用セパレータ。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明によって、安定的に製造できる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】

アルミナ系材料とは、酸化アルミナに代表される、 $\gamma$ -アルミナや、水酸化酸化アルミナに代表されるベーマイト、擬ベーマイトなどである。特に、ベーマイトは水熱合成法によって、板状、粒状、繊維状など多種の形態が得られるので、好ましい材料である。アルミナ系材料は、好ましくは微粒子として用いられる。粒子径は、好ましくは10 nm ~ 10  $\mu$ mであり、更に好ましくは12 nm ~ 5  $\mu$ mである。粒子径は、アルミナ系材料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。

## 【0012】

不織布基材は乾式又は湿式抄造法によって製造される。乾式法とは、繊維をノズルから吹き出してウェブを作製するメルトブロー法、同じくノズルから得られる長繊維よりウェブを構成するスパンボンド法、溶解された高分子を帯電させて、微細繊維のウェブとするエレクトロスピンニング法、30 ~ 100 mmの繊維を空気中で解繊しながらウェブとする方法がある。一方、湿式抄造法では、短繊維を0.01 ~ 0.2質量%程度の低濃度で水中に分散させた後、長網、短網、丸網などの網で水から抄き上げて、繊維ウェブを形成し得ることができる。この場合、好ましい短繊維の長さは1 ~ 30 mmである。また、繊維度1.0デシテックス（dt）以下の短繊維を含むことが好ましいが、より薄い電池用セパレータを作製する場合には、0.6 dt以下の短繊維を含むことがより好ましい。

## 【0013】

不織布基材に用いられる繊維としては、セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミドなど各種あるが、特にセルロース、ポリプロピレン、ポリエステルなどが好ましい材料である。これらの繊維で構成された不織布基材は、熱圧処理を施して厚みを調整した後、繊維表面を架橋されたカチオン系高分子（以下、「架橋高分子」と略記する場合がある）によって被覆される。

## 【0014】

被覆の方法としては、予めカチオン系高分子を水、溶剤などに溶解させておき、含浸法などによって処理するのが好ましい。このとき、乾式法によって製造された不織布基材では、繊維表面が疎水性となっており、水系での含浸法による被覆は困難なので、含浸法の前にコロナ処理などの親水化処理を施すのが好ましい。高分子の被覆量としては、固形分換算（乾燥質量）で、好ましくは0.01 ~ 10.0 g/m<sup>2</sup>であり、更に好ましくは0.1 ~ 2.0 g/m<sup>2</sup>である。

## 【0015】

カチオン系高分子としては、アミノ基や四級アンモニウム塩を含むアクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなど；キトサン、変性キトサン、ポリジアリルジメチルアンモニウム塩などが挙げられる。このうち、架橋が容易なアミノ基を有するアクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール；キトサンが好ましく、特に、耐酸化性が良好なキトサンがより好ましいカチオン系高分子である。架橋方法としては、アミノ基の窒素ロンペアーへの求核付加反応が容易に進行する、

10

20

30

40

50

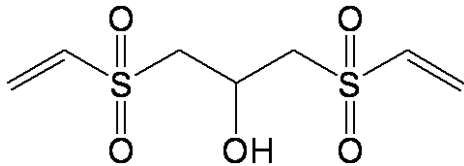
ビニルスルホン系架橋剤、トリアジン系架橋剤、ドーパミンなどのカテコール類、カルボジイミド、ハロゲン化アルキル、ウレタンなどを架橋剤とする方法が知られている。特に、室温雰囲気でも十分な反応速度を有するビニルスルホン系架橋剤、大気中の酸素で架橋を行うドーパミンは、副反応もなく、優れた架橋剤である。

【0016】

ビニルスルホン系架橋剤としては、例えば以下の化合物を使用することができる。

【0017】

【化1】

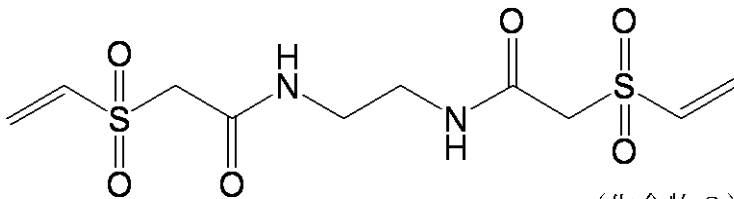


(化合物1)

10

【0018】

【化2】

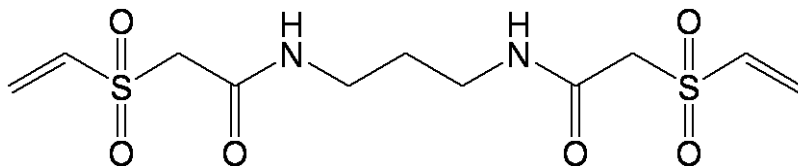


(化合物2)

20

【0019】

【化3】



(化合物3)

30

【0020】

本発明の電池用セパレータを製造するには、不織布基材としては、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。目付量は5～18 $\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、更に好ましくは8～15 $\text{g}/\text{m}^2$ である。熱圧処理時の加熱温度は、好ましくは180～250 $^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは200～245 $^{\circ}\text{C}$ である。また、平滑性を付与するためには、ロール間のニップ圧は好ましくは190～1800 $\text{N}/\text{cm}$ であり、更に好ましくは400～1500 $\text{N}/\text{cm}$ である。

【0021】

本発明では、不織布基材に、アルミナ系材料を含有してなる多孔質膜層を設ける。アルミナ系材料が不織布基材の内部にまで入り込んでもよい。アルミナ系材料は、まず、界面活性剤などを併用した分散液を作製し、これに高分子ラテックスなどの結着剤及び増粘剤を複合させて塗液を作製し、不織布基材上に塗布される。

40

【0022】

好ましい分散剤としては、ポリアクリル酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤、メタリン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウムなどのリン酸塩、酢酸、乳酸、グルコン酸などの有機酸及びこの塩類などが好ましく、特に好ましい分散剤としては、酢酸である。好ましい結着剤としては、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、スチレンブタジエンゴム(SBR)樹脂、変性ポリオレフィン樹脂及びこれらのラテックスなどである。好ましい増粘剤は、ポリカルボン酸、カルボキシメチルセルロース、その他セルロース誘導体、

50

ガム系増粘剤などであるが、特に好ましい増粘剤としては、電解液に不溶であるカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩である。

【0023】

分散方法としては、濃度が低い場合では、攪拌器による混合などで充分であるが、濃度が数%を超えると、全体の粘度などが上がるので、ホモジナイザーやビーズミルなどを利用するのが好ましい。好ましい攪拌混合時間は数分から40時間程度、更に好ましくは1時間から20時間程度である。

【0024】

多孔質膜層は、不織布基材にアルミナ系材料を含有する塗液を塗布又は流延し、乾燥させて得ることができる。塗布又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、スプレーコーターなど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 $0.5 \sim 50 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ である。乾燥後、更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。電池用セパレータの好ましい厚みは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $12 \sim 25 \mu\text{m}$ である。

【0025】

得られた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などの導電剤、ポリフッ化ビニリデンやスチレンブタジエンゴムなど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酸リチウム(AMO)などのリチウムマンガ複合酸化物、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。

【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、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。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、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 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。

【0027】

外装体としては、アルミニウムやステンレススチールなど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など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を利用できる。また、積層化してスタッキングして用いることもできるし、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、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。

【0029】

(実施例1)

10

20

30

40

50

## [ 不織布基材の製造 ]

以下の構成で、繊維を水に分散した。

延伸ポリエチレンテレフタレート ( P E T ) 短繊維 ( 織度 0 . 1 d t、繊維長 3 m m )	6 0 . 0 質量部
未延伸 P E T 短繊維 ( 織度 0 . 2 d t、繊維長 4 m m )	4 0 . 0 質量部
抄紙用粘剤 ( 第一工業製薬製、商品名：セロゲン ( 登録商標 ) B S H - 1 2 )	0 . 1 質量部

## 【 0 0 3 0 】

これを円網で漉き上げて、目付量  $9 \text{ g} / \text{m}^2$  のウェブを作製し、220 で熱カレンダー処理を施し、 $15 \mu\text{m}$ 厚とした。

10

## 【 0 0 3 1 】

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 S K - 2 0 0 ) とビニルスルホン化合物 ( 化合物 2 ) を質量部比率で 1 0 0 / 3 とした混合塗液で、乾燥質量で  $0.3 \text{ g} / \text{m}^2$  となるように含浸させて繊維を被覆し、不織布基材 ( 1 ) を得た。

## 【 0 0 3 2 】

## [ アルミナ系材料含有塗液の製造 ]

ベーマイト ( 大明化学製、商品名：C 2 0 )	8 0 . 0 質量部
純水	1 0 0 . 0 質量部
メタリン酸ナトリウム	0 . 1 質量部

20

以上の混合液を、ホモミキサーで分散して、分散液 ( 1 ) を得た。

## 【 0 0 3 3 】

次に、以下の処方で結着剤 ( ラテックス ) 及び増粘剤と分散液 ( 1 ) とを複合化して、塗液 ( 1 ) を作製した。

## 【 0 0 3 4 】

分散液 ( 1 )	1 8 0 . 0 質量部
0 . 6 質量% カルボキシメチルセルロース水溶液 ( 日本製紙ケミカル製、商品名：M A C 5 0 0 H C )	1 0 0 . 0 質量部
4 0 質量% 結着剤分散液 ( J S R 製、アクリルラテックス、商品名：T D R 2 0 2 A )	5 . 0 質量部

30

## 【 0 0 3 5 】

## [ 電池用セパレータの製造 ]

得られた塗液 ( 1 ) を不織布基材 ( 1 ) の片面にグラビアコート法で塗工を行った。塗布工程は安定しており、厚み  $25 \mu\text{m}$  の電池用セパレータが問題なく得られた。

## 【 0 0 3 6 】

( 実施例 2 )

## [ 不織布基材の製造 ]

以下の構成で、繊維を水に分散した。

延伸ポリエチレンテレフタレート ( P E T ) 短繊維 ( 織度 0 . 1 d t、繊維長 3 m m )	6 0 . 0 質量部
未延伸 P E T 短繊維 ( 織度 0 . 2 d t、繊維長 4 m m )	4 0 . 0 質量部
抄紙用粘剤 ( 明成化学工業製、商品名：アルコックス ( 登録商標 ) R - 4 0 0 )	0 . 1 質量部

40

## 【 0 0 3 7 】

これを円網で漉き上げて、目付量  $10 \text{ g} / \text{m}^2$  のウェブを作製し、220 で熱カレンダー処理を施し、 $15 \mu\text{m}$ 厚とした。

## 【 0 0 3 8 】

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 S K - 2 0 0 ) とドーパミンを質量部比率で 1 0 0 / 4 とした混合塗液で、乾燥質量で  $0.3 \text{ g} / \text{m}^2$  となるように含浸させて繊維を被覆し、不織布基材 ( 2 ) を得た。

50

## 【 0 0 3 9 】

[ アルミナ系材料含有塗液の製造 ]

ペーナイト (大明化学製、商品名 : C 2 0 )	8 0 . 0 質量部
純水	1 0 0 . 0 質量部
酢酸	0 . 8 質量部

以上の混合液を、ホモジナイザーで分散して、分散液 ( 2 ) を得た。

## 【 0 0 4 0 】

次に、以下の処方で結着剤 ( ラテックス ) 及び増粘剤と分散液 ( 2 ) とを複合化して、塗液 ( 2 ) を作製した。

## 【 0 0 4 1 】

分散液 ( 2 )	1 8 0 . 0 質量部
0 . 6 質量 % カルボキシメチルセルロース水溶液 ( 日本製紙ケミカル製、商品名 : M A C 5 0 0 L C )	1 0 0 . 0 質量部
4 0 質量 % 結着剤分散液 ( J S R 製、アクリルラテックス、商品名 : T D R 2 0 2 A )	5 . 0 質量部

10

## 【 0 0 4 2 】

[ 電池用セパレータの製造 ]

得られた塗液 ( 2 ) を不織布基材 ( 2 ) の片面にグラビアコート法で塗工を行った。塗布工程は安定しており、厚み 2 3  $\mu\text{m}$  の電池用セパレータが問題なく得られた。

## 【 0 0 4 3 】

( 比較例 1 )

実施例 1 における不織布基材 ( 1 ) の製造時に、架橋されたカチオン系高分子による被覆を行わずに、塗液 ( 1 ) を同様な方法で塗工した。塗工時に、塗液が裏面にしみ出し、ロール上にアルミナ系材料が蓄積して、連続塗工ができなかった。

20

## 【 0 0 4 4 】

( 比較例 2 )

実施例 2 における不織布基材 ( 2 ) の製造時に、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 S K - 2 0 0 ) を乾燥質量で 0 . 3  $\text{g} / \text{m}^2$  となるように含浸させて繊維を被覆し、比較不織布基材 ( 2 ) を得た。次に、塗液 ( 2 ) を同様な方法で塗工した。塗工時初期は良好な塗面が得られた。しかし、次第に塗液がゲル化して、塗面に多量の筋状の欠点が発生して、長時間の連続塗工が難しくなった。

30

## 【 0 0 4 5 】

以上から、アルミナ系材料を含有してなる多孔質膜層と不織布基材とから構成される電池用セパレータにおいて、不織布基材が架橋されたカチオン系高分子によって被覆されている本発明の電池用セパレータは、安定的に製造できることがわかった。

【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 4 6 】

本発明の電池用セパレータは、リチウム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。