

(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2014-116131

(P2014-116131A)

(43) 公開日 平成26年6月26日(2014.6.26)

(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 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 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2012-268095 (P2012-268095)	(71) 出願人	000005980
(22) 出願日	平成24年12月7日 (2012.12.7)		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	宮津 博史
			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 CC03 CC04 EE02 EE22 EE23 EE32

(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】無機酸化物粒子を含有してなる多孔質膜層を少なくとも有する電池用セパレータにおいて、多孔質膜層がゲルキャスト法によって形成されることを特徴とする電池用セパレータであり、更に、多孔性支持体を有してもよく、無機酸化物がアルミニウム系材料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】

無機酸化物粒子を含有してなる多孔質膜層を少なくとも有する電池用セパレータにおいて、多孔質膜層がゲルキャスト法によって形成されることを特徴とする電池用セパレータ。

## 【請求項 2】

更に、多孔性支持体を有する請求項 1 記載の電池用セパレータ。

## 【請求項 3】

無機酸化物がアルミニウム系材料である請求項 1 または 2 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、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おり、柔軟な支持体にポリマー繊維が用いられ、多孔質セラミック材料を構成するセラミック粒子に酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウムが用いられている。低密度の支持体と多孔質セラミック材料を併用することで、セパレータ内の空隙率の向上や耐熱性の向上が図れる。しかし、懸濁した酸化アルミニウム粒子を用いると、酸化アルミニウム粒子の分散状態の不安定さから、細孔分布を  $1\ \mu\text{m}$  以下で安定させるには厚く塗設する必要があり、実施例では  $13\ \mu\text{m}$  の PET 不織布を用いても、セパレータの厚みが  $29\ \mu\text{m}$  と厚くなってしまふという問題があった。

## 【0005】

また、特許文献 1 では、酸化アルミニウム粒子の結合材に、シランカップリング剤やジルコニアゾルなどの無機結着剤を利用しているが、これだと、セパレータが湾曲した場合など、内部応力が緩和できないために、多孔質セラミック材料が割れる問題、支持体から剥離する問題等があった。これに対して特許文献 2、3 では、この問題を回避するために、無機結着剤の代わりに高分子結着剤を用いる方法が提案されている。しかし、この方法では、高分子結着剤が多孔質セラミック層中でフィルム化してしまうと、内部抵抗の上昇を引き起こすという問題があった。特に、多孔質セラミック材料の乾燥プロセスで、乾燥条件によっては、高分子結着剤が蒸発する水や溶剤と共に多孔質セラミック材料の表面に局在化し、内部抵抗が大きくなるという問題が発生する場合があった。

## 【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

10

20

30

40

50

## 【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] 無機酸化物粒子を含有してなる多孔質膜層を少なくとも有する電池用セパレータにおいて、多孔質膜層がゲルキャスト法によって形成されることを特徴とする電池用セパレータ。

[2] 更に、多孔性支持体を有する[1]記載の電池用セパレータ。

[3] 無機酸化物がアルミニウム系材料である[1]または[2]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、無機酸化物粒子を含有してなる多孔質膜層を少なくとも有する電池用セパレータであり、多孔質膜層がゲルキャスト法によって形成されることを特徴とする。また、多孔性支持体を有していてもよい。

## 【0012】

ゲルキャスト法とは、溶解したゲル化剤が、温度やpH、イオン種などの影響でゲル化するプロセスを利用した塗工方法であって、写真感光材料や食品加工などの分野で用いられている方法である。一旦、塗工液がゲル化すると、塗液中の物質の移動がゲル化剤によって阻害されているので、乾燥工程で塗工液中物質の偏在・局在化が抑制できる。更に、ゲル化後での塗工液自体の流動性が失われるため、液だれの防止などの効果もある。このような特性を示すゲル化剤として使用できる高分子としては、ゼラチン、寒天、ジュランガム及びこの変性体、グルコマンナン、カラギーナン、アルギン酸ナトリウム、ペクチン、キサントガム、ローカストビーンガムなどやこれらの組み合わせ材料が用いることができる。アルギン酸ナトリウムやペクチンはカルシウムイオンに反応してゲル化するが、他は高温溶解後、冷却によってゲル化する物理ゲル化剤である。物理ゲルとは、高温で溶解している高分子の一部が、冷却によって析出して、高分子間相互を形成することによってゲル化するシステムで、本発明では、ゲル化剤として物理ゲル化剤を使用することが好ましい。

## 【0013】

ゲル化剤は、無機酸化物粒子と併用されて、多孔質膜層を形成する。無機酸化物粒子とは、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、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の粒子が用いられるが、好ましくは水酸化アルミニウムまたは酸化アルミニウム等のアルミニウム系材料である。粒子径は好ましくは10nm~10μm、更に好ましくは12nm~5μmである。粒子径は、無機酸化物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。無機酸化物粒子は、分散された後、溶解したゲル化剤と混合されて、塗工または流延時に冷却して、ゲル化させて、多孔質膜層を形成する。この場合、電極上に直接塗設することも可能であるが、フィルム等の基材上に多孔質膜層を形成し、剥離させて得ることもできる。この時、ゲル化剤の含有量は多孔

10

20

30

40

50

質膜層の0.5～10質量%が好ましく、より好ましくは1～8質量%である。得られる多孔質膜層は、薄すぎるとピンホールの形成する要因となり、また強度も低下するので、好ましい厚みとしては10～60 $\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは15～30 $\mu\text{m}$ である。

**【0014】**

ゲル化剤と無機酸化物粒子のみでは、多孔質膜層の強度が低い場合がある。その場合には、多孔質膜層に繊維状物を添加することができる。このような繊維状物としては、セルロース繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、アラミド繊維などが利用できる。特にセルロース繊維やアラミド繊維は微細化することができて、かつ多孔質膜層中において生成した微細化された繊維による微細構造体がフィルムを形成しないので、薄膜化が必要な電池用セパレータには適した材料である。このような繊維状物の含有量は多孔質膜層の1～20質量%が好ましく、より好ましくは2～15質量%である。

10

**【0015】**

本発明の多孔質膜層は、無機酸化物粒子間や繊維状物などの他の材料、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。このようにして得られた多孔質膜層はそのままでも電池用セパレータとして利用できる。

20

**【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。

30

**【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。

40

**【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(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薄上に塗布されて正極となる。

**【0019】**

50

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他に、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 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

## 【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。

20

## 【0022】

## (実施例1)

表1記載の材料をホモジナイザーで攪拌して、水酸化酸化アルミニウム分散液(1)を作製した。

## 【0023】

## 【表1】

ペーマイト粒子(大明化学製、商品名:C20)	100.0質量部
純水	159.5質量部
ラウリル酸グリセリル(太陽化学製、商品名:チラバゾール(登録商標)W-01)	0.5質量部
カルボキシメチルセルロースナトリウム(日本製紙ケミカル製、商品名:サンローズ(登録商標)MAC200HC)濃度0.5質量%水溶液	40.0質量部

30

## 【0024】

次に、90 に加熱した純水200質量部に、ラウリル酸グリセリル(太陽化学製、商品名:チラバゾール(登録商標)W-01)0.2質量部、ネイティブ型ジュランガム(三栄源エフ・エフ・アイ製、商品名:ケルコゲル(登録商標)LT100)1.5質量部を溶解させて、更に、フィブリル化セルロース(ダイセルファインケム製、商品名:セリッシュ(登録商標)KY100G、濃度10質量%)30質量部を添加して、攪拌し、繊維を分散させた。次に、先に作製した水酸化酸化アルミニウム分散液(1)100質量部をゆっくり添加し、更に、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3質量部添加して、塗工液(1)を作製した。

40

## 【0025】

得られた塗工液(1)を、親水化処理を施したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に、ペーカー式アプリケーションで塗工し、直ちに-5 の冷凍室内でゲル化させた。次に70 の乾燥機で乾燥膜を作製した。得られた乾燥膜を25 の冷純水中に浸して、膜を剥離させ、再度70 で乾燥させて、厚み25 $\mu$ mの多孔質膜よりなるセパレータ(1)を得た。

50

## 【 0 0 2 6 】

(実施例 2)

延伸レギュラーPET繊維(0.1d tex、長さ3mm)60質量部、未延伸PET繊維(0.2d tex、長さ4mm)40質量部の構成で、湿式抄紙法により目付量13g/m<sup>2</sup>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15μmの多孔性支持体(1)を作製した。

## 【 0 0 2 7 】

表2記載の材料をジルコニアビーズと共に、レッドデビル社製ペイントコンディショナーで20時間分散して、酸化アルミニウム分散液(2)を作製した。

## 【 0 0 2 8 】

【表2】

γ-アルミナ(住友化学製、商品名:AA03)	100.0質量部
純水	359.5質量部
ラウリル酸グリセリル(太陽化学製、商品名:チラバゾール(登録商標)W-01)	0.5質量部
カルボキシメチルセルロースナトリウム(日本製紙ケミカル製、商品名:サンローズ(登録商標)MAC200HC)濃度0.5質量%水溶液	40.0質量部

10

## 【 0 0 2 9 】

次に、90に加熱した純水200質量部に、ネイティブ型ジュランガム(三栄源エフ・エフ・アイ製、商品名:ケルコゲル(登録商標)LT100)1.5質量部、ラウリル酸グリセリル(太陽化学製、商品名:チラバゾール(登録商標)W-01)0.2質量部、酸化アルミニウム分散液(2)150質量部、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%)3質量部を添加して、塗工液(2)を作製した。

20

## 【 0 0 3 0 】

得られた塗工液(2)を、多孔性支持体(1)上に流延して、直ちに、-5の冷凍室内でゲル化させ、その後70で乾燥させて、厚み22μmのセパレータ(2)を得た。

## 【 0 0 3 1 】

(比較例1)

実施例1のネイティブ型ジュランガム(三栄源エフ・エフ・アイ製、商品名:ケルコゲル(登録商標)LT100)を、カルボキシメチルセルロースナトリウム(第一工業製薬製、商品名:セロゲン(登録商標)BSH-12)に変更して塗工膜を作製した。しかし、PET面上に得られた膜の剥離ができずに、比較セパレータ(1)を得ることはできなかった。

30

## 【 0 0 3 2 】

(比較例2)

実施例2のネイティブ型ジュランガム(三栄源エフ・エフ・アイ製、商品名:ケルコゲル(登録商標)LT100)を、カルボキシメチルセルロースナトリウム(第一工業製薬製、商品名:セロゲン(登録商標)BSH-12)に変更して、比較セパレータ(2)を得た。

40

## 【 0 0 3 3 】

(比較例3)

表3記載の材料をジルコニアビーズと共に、レッドデビル社製ペイントコンディショナーで20時間分散して、酸化アルミニウム分散液(3)を作製した。

## 【 0 0 3 4 】

【表 3】

γ-アルミナ(住友化学製、商品名:AA03)	100.0質量部
エタノール	399.0質量部
ポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル	1.0質量部

## 【0035】

表4記載の材料を混合して、比較塗工液(3)を作製した。この比較塗工液(3)を24時間攪拌した後、多孔性支持体(1)上に流延して、135で乾燥させて、厚み27μmの比較セパレータ(3)を得た。

## 【0036】

10

【表 4】

エタノール	20.0質量部
純水	20.0質量部
酢酸	2.0質量部
テトラエトキシシラン	3.0質量部
メチルトリエトキシシラン	1.0質量部
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	2.0質量部
酸化アルミニウム分散液(3)	100.0質量部

## 【0037】

20

## [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5に与えた。

## 【0038】

## [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

30

## 【0039】

得られた両電極間に実施例で得られたセパレータを、塗工面を負極側にして挟み込み、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5に与えた。

40

## 【0040】

【表 5】

	厚み	ガーレー透気度	平均細孔径	内部抵抗	放電容量/充電容量
実施例1	25μm	80秒/100ml	0.8μm	4.0Ω	85%
実施例2	22μm	60秒/100ml	0.8μm	4.6Ω	84%
比較例1	セパレータを作製できなかった				
比較例2	22μm	60秒/100ml	0.9μm	5.4Ω	80%
比較例3	27μm	20秒/100ml	1.8μm	4.2Ω	60%

50

## 【 0 0 4 1 】

以上の結果から、実施例 1 で得られた多孔質膜層がゲルキャスト法によって形成されたセパレータ ( 1 ) は、リチウム電池用セパレータとして機能できたが、多孔質膜層がゲルキャスト法によって形成されていない比較例 1 では、セパレータは得られなかった。また、多孔性支持体を用いた場合でも、20  $\mu$ m 台の薄い厚みのセパレータと比較した結果、比較例 2 で得られた比較セパレータ ( 2 ) では、構成材料の局在化による内部抵抗の上昇が観察された。そして、多孔質膜層がゲルキャスト法によって形成されていない比較例 3 で得られた比較セパレータ ( 3 ) は、多孔質膜層の欠点の影響が出やすく、平均細孔径の増大と、これによる充放電特性の低下が観察された。これに対し、実施例 2 で得られたセパレータ ( 2 ) では、放電容量に優れていた。以上のように、本発明の電池用セパレータによって、低抵抗で、かつ薄膜化され、放電容量も優れたセパレータが得られた。

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 4 2 】

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。